



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월01일
(11) 등록번호 10-1151113
(24) 등록일자 2012년05월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 4/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7013434
(22) 출원일자(국제) 2003년02월28일
심사청구일자 2008년02월25일
(85) 번역문제출일자 2004년08월27일
(65) 공개번호 10-2004-0094746
(43) 공개일자 2004년11월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/006284
(87) 국제공개번호 WO 2003/072673
국제공개일자 2003년09월04일
(30) 우선권주장
10/087,191 2002년02월28일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP11189765 A*
US05232962 A1*
US05717034 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
헨켈 코포레이션
미국 코네티컷 06067 록키 힐 원 헨켈 웨이
(72) 발명자
재거, 리차드
미국 92126 캘리포니아주 샌 디에고 피.오. 박스
26111
델로스산토스, 베네딕토
미국 92131 캘리포니아주 샌 디에고 스크립스 랜
치 블러바드 10958
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 32 항

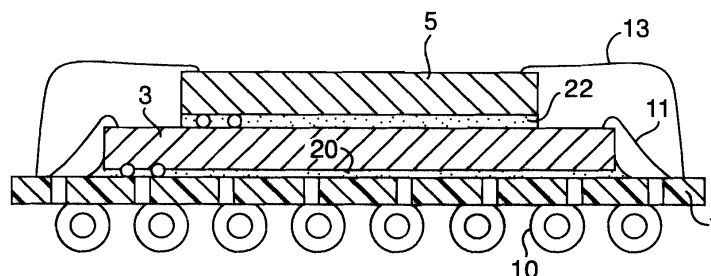
심사관 : 서상용

(54) 발명의 명칭 유기 스페이서를 함유하는 접착 조성물 및 그의 사용 방법

(57) 요약

본 발명에 따르면, 적어도 하나의 열경화성 모노머, 적어도 하나의 경화 개시제, 및 하나 이상의 유기 중합체로 제조되는 다수의 스페이서를 포함하는 접착 조성물 및 그의 사용 방법이 제공된다. 본 발명의 접착 조성물은 소자와 기관 사이의 접착선 두께 및 평면도 조절에 유용하다. 접착선 두께 및 평면도는 주로 접착 조성물 내의 스페이서 성분의 크기에 의해 결정된다. 본 발명의 접착 조성물은 또한 다수의 반도체 다이스를 적층 배열로 포함하는 적층 다이 구조체의 제조에도 유용하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

훈크, 제임스, 티

미국 92130 캘리포니아주 샌 디에고 타인보른 씨
클 4081

리우, 푸웨이

미국 92126 캘리포니아주 샌 디에고 5번 캐롤 캐
년 로드 9494

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 하나의 열경화성 모노머,
불소화 탄화수소 중합체로 제조된 무기 충전제 물질, 및
하나 이상의 유기 중합체로 제조되며, 입자 크기가 직경 75 내지 150 μm 인 다수의 스페이서
를 포함하는, 접착선에 걸쳐 평면도를 유지시키기 위한 접착 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 스페이서가 구형인 접착 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 유기 중합체가 비가교결합된 것인 접착 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 유기 중합체가 부분적으로 가교결합된 것인 접착 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 유기 중합체가 완전히 가교결합된 것인 접착 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 유기 중합체가 치환되거나 비치환된 에틸렌계 불포화 모노머의 중합 생성물인 접착 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 유기 중합체가 α -올레핀, (메트)아크릴레이트, 비닐 에스테르, 아크릴아미드 또는 아크릴로
니트릴의 중합 또는 공중합 생성물인 접착 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 유기 중합체가 (메트)아크릴레이트의 중합 또는 공중합 생성물인 접착 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 유기 중합체가 폴리메틸메타크릴레이트인 접착 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 폴리메틸메타크릴레이트의 중량 평균 분자량이 50,000 내지 1,500,000인 접착 조성물.

청구항 14

제12항에 있어서, 폴리메틸메타크릴레이트의 중량 평균 분자량이 400,000 내지 500,000인 접착 조성물.

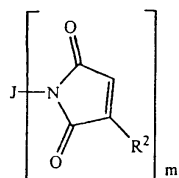
청구항 15

제1항에 있어서, 열경화성 모노머가 말레이미드-, 나디미드- 또는 이타콘아미드-함유 모노머(들), 불포화 무수물, (메트)아크릴레이트, 스티렌, 시아네이트 에스테르, 비닐 에스테르, 디비닐 화합물, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 알릴 아미드 및 에폭시로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것인 접착 조성물.

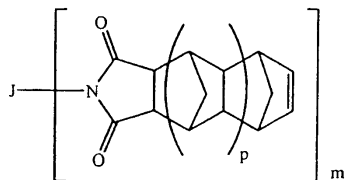
청구항 16

제15항에 있어서, 말레이미드-, 나디미드- 및 이타콘아미드-함유 모노머(들)이 각각 하기 화학식 I, II 및 III을 포함하는 것인 접착 조성물.

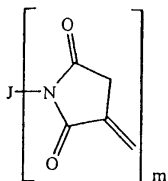
<화학식 I>



<화학식 II>



<화학식 III>



상기 식에서,

$m = 1-15$ 이고,

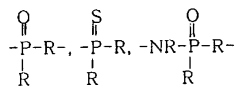
$p = 0-15$ 이고,

각각의 R^2 는 독립적으로 수소 또는 C_1-C_4 알킬로부터 선택되고,

J는 유기기 또는 오르가노실록산기, 및 이들의 조합물을 포함하는 일가 또는 다가 잔기이다.

청구항 17

제16항에 있어서, J가 공유 결합, -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-, -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-,



(여기서 각각의 R은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환된 알킬임) 및 이들의 임의의 2 이상의 조합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 하나 이상의 연결기를 함유할 수 있는, 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌, 헤테로원자 함유 히드로카르빌, 치환된 헤테로원자 함유 히드로카르빌, 히드로카르빌렌, 치환된 히드로카르빌렌, 헤테로원자 함유 히드로카르빌렌, 치환된 헤테로원자 함유 히드로카르빌렌, 폴리실록산, 폴리실록산-폴리우레탄 블록 공중합체 및 이들의 2 이상의 조합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 일가 또는 다가 기인 접착 조성물.

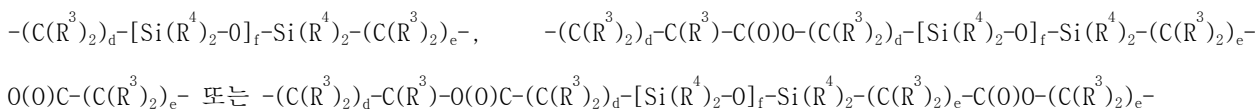
청구항 18

제16항에 있어서, m은 1-6이고, p는 0-6이고, J가 하기 (a) 내지 (j)로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것인 접착 조성물.

(a) 탄소수 20 이하의 알킬 사슬 상의 치환체로서 또는 탄소수 20 이하의 알킬 사슬의 골격 일부로서 히드록시, 알콕시, 카르복시, 니트릴, 시클로알킬 시클로알케닐, 또는 치환되거나 비치환된 아릴 잔기로부터 선택된 치환체를 함유할 수 있는 포화 직쇄 알킬 또는 분지쇄 알킬,

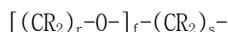
(b) 히드록시, 알콕시, 카르복시, 니트릴, 시클로알킬 또는 시클로알케닐로부터 선택된 치환체를 함유할 수 있는 알킬렌, 옥시알킬렌, 알케닐, 알케닐렌, 옥시알케닐렌, 에스테르 또는 폴리에스테르,

(c) 하기 구조의 실록산



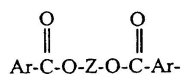
(상기 식에서, 각각의 R^3 은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환된 알킬이고, 각각의 R^4 는 독립적으로 수소, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 또는 아릴이고, d = 1-10이고, e = 1-10이며, f = 1-50임),

(d) 하기 구조의 폴리알킬렌 옥사이드



(상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환된 알킬이고, r = 1-10이고, s = 1-10이며, f는 상기 정의한 바와 같음),

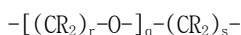
(e) 하기 구조의 방향족기



{상기 식에서,

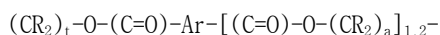
각각의 Ar은 탄소수 3 내지 10의 일치환된, 이치환된 또는 삼치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고,

Z는 (i) 알킬렌 사슬 상의 치환체로서 또는 알킬렌 사슬의 골격 일부로서 포화 시클릭 잔기를 함유할 수 있는 포화 직쇄 알킬렌 또는 분지쇄 알킬렌 또는 (ii) 하기 구조의 폴리알킬렌 옥사이드임



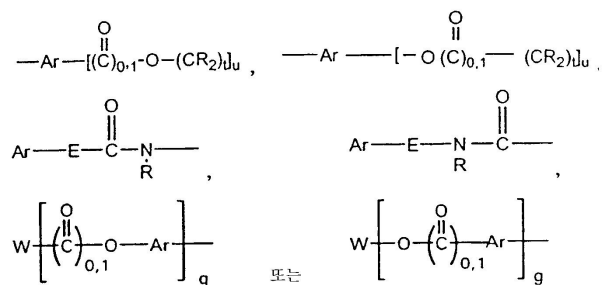
(상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 상기 정의한 바와 같고, r = 1-10이고, s = 1-10이며, q = 1-50임)},

(f) 하기 구조의 이치환 또는 삼치환된 방향족 잔기



(상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 상기 정의한 바와 같고, t = 2-10이고, a = 2-10이며, Ar은 상기 정의한 바와 같음),

(g) 하기 구조의 방향족기



{상기 식에서,

t = 2-10이고,

u = 1, 2 또는 3이고,

g = 1 내지 50이고,

각각의 R은 독립적으로 상기 정의한 바와 같고,

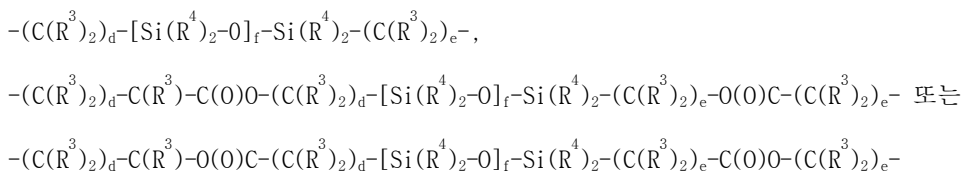
각각의 Ar은 상기 정의한 바와 같고,

E는 -O- 또는 -NR⁵-이고, 여기서 R⁵는 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이고,

W는 히드록시, 알콕시, 카르복시, 니트릴, 시클로알킬 또는 시클로알케닐로부터 선택된 치환체를 함유할 수 있는

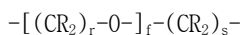
(i) 히드록시, 알콕시, 카르복시, 니트릴, 시클로알킬 또는 시클로알케닐로부터 선택되는 치환체를 함유할 수 있는 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 알킬렌, 옥시알킬렌, 알케닐, 알케닐렌, 옥시알케닐렌, 에스테르 또는 폴리에스테르,

(ii) 하기 화학식의 실록산, 또는



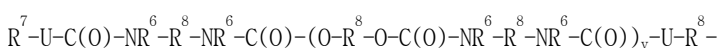
(상기 식에서, 각각의 R³은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환된 알킬이고, 각각의 R⁴는 독립적으로 수소, C₁-C₄ 알킬 또는 아릴이고, d = 1-10이고, e = 1-10이며, f = 1-50임)

(iii) 하기 구조의 폴리알킬렌 옥사이드임



{상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 상기 정의한 바와 같고, r = 1-10이고, s = 1-10이며, f는 상기 정의한 바와 같음}},

(h) 하기 화학식의 우레탄기



{상기 식에서,

각각의 R⁶은 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이고,

각각의 R⁷은 독립적으로 탄소수 1 내지 18의 알킬, 아릴 또는 아릴알킬기이고,

각각의 R^8 은 Ar로 치환될 수 있는 탄소수 100 이하의 알킬 또는 알킬옥시 사슬이고,

U는 -O-, -S-, -N(R)- 또는 -P(L)_{1,2}-이고 (여기서, R은 상기 정의한 바와 같고, 각각의 L은 독립적으로 =O, =S, -OR 또는 -R임),

v = 0-50임},

(i) 폴리시클릭 알케닐, 및

(j) 이들의 임의의 2 이상의 혼합물.

청구항 19

제18항에 있어서, 말레이미드-, 나디미드-, 이타콘아미드-함유 모노머 또는 이들의 임의의 2 이상의 조합물이 실온에서 액체인 접착 조성물.

청구항 20

제18항에 있어서, J가 생성되는 모노머를 실온에서 액체로 만들기 위해 충분한 길이와 분지도를 갖는 것인 접착 조성물.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

제1항에 있어서, 1 wt% 내지 95 wt%의 적어도 하나의 열경화성 모노머, 0.2 wt% 내지 2.0 wt%의 적어도 하나의 경화 개시제 및 0.05 wt% 내지 95 wt%의 적어도 하나의 유기 스페이서를 포함하는 접착 조성물.

청구항 24

제1항에 있어서, 적어도 하나의 커플링제를 추가로 포함하는 접착 조성물.

청구항 25

삭제

청구항 26

제1항에 있어서, 무기 충전제 물질이 전기 전도성인 접착 조성물.

청구항 27

제1항에 있어서, 무기 충전제 물질이 열 전도성인 접착 조성물.

청구항 28

제1항에 있어서, 무기 충전제 물질이 전기- 또는 열-비전도성인 접착 조성물.

청구항 29

삭제

청구항 30

제1항에 있어서, 무기 충전제 물질이 1 wt% 내지 95 wt%의 양으로 존재하는 것인 접착 조성물.

청구항 31

1 wt% 내지 95 wt%의 적어도 하나의 말레이미드-, 나디미드- 또는 이타콘아미드-함유 모노머,

0.2 wt% 내지 2.0 wt%의 적어도 하나의 경화 개시제,

0.5 wt% 내지 5 wt%의 적어도 하나의 커플링제,

1 wt% 내지 95 wt%의 적어도 하나의 충전제, 및

하나 이상의 유기 중합체로 제조되며, 입자 크기가 직경 75 내지 150 μm 인, 0.05 wt% 내지 50 wt%의 스페이서를 포함하는, 접착선에 걸쳐 평면도를 유지시키기 위한 접착 조성물.

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

기관과 소자 사이에 위치한 제1항 기재의 접착 조성물의 충분량을 접착 조성물 경화에 적합한 조건에 적용시키는 것을 포함하고, 스페이서가 소자와 기관 사이의 접착선에 걸쳐 평면도를 유지시키는, 접착제 접착선에 걸쳐 평면도를 유지시키는 방법.

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

제1항에 있어서, 스페이서가 적어도 하나의 반응성 잔기를 포함하는 것인 접착 조성물.

청구항 47

제1항 기재의 접착 조성물을 포함하는 다이 부착 페이스트.

청구항 48

삭제

청구항 49

(a) 제1항 기재의 접착 조성물 및 (b) 화학식 (A-B) 또는 (A-B-A) (여기서 A는 비엘라스토머 중합체 블록이고, B는 치환되거나 비치환된 올레핀 모노머 및(또는) 치환되거나 비치환된 공액 디엔 모노머의 중합 생성물인 엘라스토머 중합체 블록임)의 적어도 하나의 유닛을 갖는 블록 공중합체인 열가소성 엘라스토머를 포함하는 접착 필름 제제.

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

제1항에 있어서, 적어도 하나의 경화 개시제를 더 포함하는 접착 조성물.

청구항 54

제47항에 있어서, 하나 이상의 유기 중합체로 제조된 스페이서와 상이한 충전제를 더 포함하는 다이 부착 페이스트.

청구항 55

제53항에 있어서, 경화 개시제가 유리 라디칼 경화 개시제인 접착 조성물.

청구항 56

제55항에 있어서, 유리 라디칼 경화 개시제가 퍼옥시 에스테르, 퍼옥시 카르보네이트, 히드رو퍼옥사이드, 알킬퍼옥사이드, 아릴퍼옥사이드 및 아조 화합물로 이루어지는 군 중에서 선택된 화합물인 접착 조성물.

명세서

[0001] 관련 출원

[0002] 본 출원은 그 전체가 본원에 참고로 포함된, 현재 출원 계류중인 미국 특허 출원 제10/087,191호 (2002년 2월 28일)의 일부 계속출원이다

기술분야

[0003] 본 발명은 접착 결합, 보다 구체적으로는 예를 들어 반도체 소자의 패키징시에 접착선 두께 및 균일도의 조절

이 바람직한 표면의 결합에 관한 것이다.

배경 기술

- [0004] 전자 소자의 신뢰할 수 있는 성능은 그 내부에 포함된 마이크로전자 부품의 보전도 (integrity)에 의해 주로 결정된다. 대부분의 전자 소자는 다양한 보호 패키지에 수용되는 여러 개의 마이크로칩을 포함한다. 상기 보호 패키지는 패키지의 보전도 유지 및 이에 의해 그 내부에 수용된 마이크로칩의 성능 유지시에 중요한 기능을 수행하는 다양한 접착 페이스트를 종종 포함한다.
- [0005] 다른 칩의 상부에 적층되는 마이크로칩을 포함하는 부품 (통상 "적층 (stacked) 다이"로 칭함)의 최근 제조는 마이크로전자 패키징 산업에 문제를 제기하고 있다. 예를 들어, 각각이 다이 사이의 공간은 다이 사이의 신뢰할 수 있는 와이어 결합 (wire bonding)을 허용하도록 효과적으로 조절되어야 한다. 또한, 보다 얇은 다이에 대한 최근 경향은 다이를 얇게 감싸는 정도를 증가시키고, 이것은 다이의 표면에 걸친 비평면도 (이는 신뢰할 수 없는 와이어 결합의 요인임)를 발생시킨다. 따라서, 적층 다이 적용에 사용되는 접착제는 전체 접착선에 걸친 균일한 평면도와 함께 재현가능한 접착선 두께를 제공하는 것이 이상적이다.
- [0006] 많은 구조체 및 그의 제조 방법은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제5,140,404호에는 패들 다이가 없는 리드 프레임에 반도체 다이가 장착된 반도체 집적 회로 소자가 기재되어 있다. 상기 특허의 소자는
- [0007] (a) 약 100℃로 가열될 때 연화되어 유동하고 가열전 온도로 냉각시에 그의 가열전 상태로 회복하는 물리적 특성을 갖는 열가소성 물질을 캐리어 물질의 제1 면에 도포하는 단계,
- [0008] (b) 접착제를 캐리어 물질의 제2 면에 도포하는 단계,
- [0009] (c) 캐리어 물질의 제2 면을 리드 프레임의 리드에 접촉시키는 단계,
- [0010] (d) 반도체 다이를 캐리어 물질의 제1 면 상에 배치하는 단계,
- [0011] (e) 열가소성 물질을 그의 연질 상태로 가열하는 단계 및
- [0012] (f) 열가소성 물질을 그의 가열전 상태로 냉각시켜 다이 및 리드를 다이 및 리드를 지지하는 캐리어 물질에 결합시키는 단계
- [0013] 에 의해 제조된다. 에폭시 페이스트 및 필름은 열가소성 물질로서 기재되어 있다.
- [0014] 미국 특허 제5,286,679호에는 다수의 접착 패드로 형성된 반도체 다이를, 미세 결합 와이어를 사용하여 접착 패드에 부착시키기 위해 다이의 표면을 가로질러 신장하도록 적용된 다수의 연속적인 금속 리드 핑거를 갖는 리드 프레임에 부착시키는 방법이 기재되어 있다. 상기 특허의 방법은
- [0015] 열가소성 접착제 또는 열경화성 접착제로 이루어진 균으로부터 선택되는 접착제를 다이 상에 침적시키고, 접착제가 없는 다이의 접착 패드로 다이의 표면 상에 예비적용된 패턴화된 접착제층을 형성하기 위해 접착제를 패턴형성시키는 단계,
- [0016] 패키징 공정 동안 접착제층을 가열하는 단계 및
- [0017] 패키징 공정 동안 다이, 가열된 접착제층 및 리드 프레임의 리드 핑거를 압축하여 접착제층과 리드 핑거를 결합시키고 리드 핑거를 다이에 부착시키는 단계
- [0018] 를 수반한다.
- [0019] 미국 특허 제5,323,060호에는
- [0020] 멀티칩 모듈 기관,
- [0021] 멀티칩 모듈 기관에 접착된 베이스면과, 중앙 영역 및 중앙 영역의 측면 주변의 다수의 접착 패드를 포함하는 결합면이 서로 마주보는 제1 칩,
- [0022] 베이스면과, 중앙 영역 및 다수의 주변 접착 패드를 포함하는 결합면이 서로 마주보는 제2 칩,
- [0023] 제1 칩 결합면과 제2 칩 베이스면 사이에 배치되어 이들 면을 연결시키는, 주변 접착 패드의 내부의 중앙 영역 내에 완전히 배치된 측면 주변 길이 및 두께를 갖는 접착제층,
- [0024] 각각의 제1 칩 접착 패드와 멀티칩 모듈 기관 사이에서 이들에 결합된, 제1 칩 결합면과 제1 루프 결합 와이어

어 (loop bonding wire)의 외부 돌출 루프의 최고점 사이의 거리에 의해 규정되는 루프 높이의 외부 돌출 루프를 갖는 다수의 제1 루프 결합 와이어 (여기서, 접착제층의 두께는 제1 와이어에 대해 비접촉 관계로 제2 칩 베이스면을 대체하기 위해 루프 높이보다 더 크다) 및

[0025] 각각의 제2 칩 접촉 패드와 멀티칩 모듈 기관 사이에서 이들에 결합된 다수의 제2 루프 결합 와이어

[0026] 를 포함하는 멀티칩 모듈이 기재되어 있다.

[0027] 미국 특허 제6,465,893호에는

[0028] (a) 전면, 후면 및 전면 상의 접촉부를 갖는 제1 반도체 칩

[0029] (b) 전면, 제1 반도체 칩의 전면과 병치되는 후면 및 전면 상의 접촉부를 갖는 제2 반도체 칩

[0030] (c) 적어도 터미날의 일부가 제1 반도체 칩의 후면 상에 위치하도록 제1 반도체 칩의 후면에 병치되는, 전기 전도성 제1 터미날을 갖는 제1 배킹 부재 (여기서 제1 및 제2 반도체 칩 상의 적어도 일부의 접촉부는 적어도 일부의 터미날에 전기적으로 연결됨) 및

[0031] (d) 접촉 패드가 그 위에 존재하는 기관 (여기서 제1 터미날이 기관의 접촉 패드에 연결되고 기관은 어셈블리를 회로의 다른 부재와 연결시키도록 적용되고, 제1 터미날의 적어도 일부가 제1 반도체 칩의 후면 위에 존재함)

[0032] 을 포함하는 반도체 칩 어셈블리가 기재되어 있다.

[0033] 또한, 다이와 기관 사이의 열 mismatch에 의해 발생하는 계면 응력은 결합 접착제의 부착 면적 및 탄성을 모두에 정비례한다. 상기 응력은 또한 접착선 두께에 반비례한다. 소정의 다이 부착 접착제에 대한 탄성율은 실질적으로 고정되기 때문에, 계면 응력을 저하시키기 위한 다른 방법, 예를 들어 제시된 부품 세트 사이의 접착선 조절을 사용하여야 한다. 접착선 두께가 충분할 경우, 생성되는 결합은 각각의 반도체 다이와 기관 사이의 차등 열팽창율에 대한 우수한 저항성을 보일 것이고, 높은 인장 강도를 갖는 결합을 생성시킬 것이다.

[0034] 스페이서 성분의 사용은 은-유리 접착 물질의 측면에서 문헌에 기재되었다 (미국 특허 제5,232,962호 참조). 그러나, 스페이서 성분의 사용을 열경화성 접착제의 측면에서 설명한 바는 없다.

[0035] 따라서, 반도체 소자의 패키징시에 접착선 및 평면도 조절에 효과적인 방법에 대한 필요성이 존재한다.

[0036] <발명의 개요>

[0037] 본 발명에 따르면, 접착선 두께 및 평면도의 효과적인 조절에 유용한 접착 조성물이 제공된다. 본 발명의 접착 조성물은 적어도 하나의 열경화성 모노머, 임의로 적어도 하나의 경화 개시제, 및 하나 이상의 유기 중합체로 제조되는 다수의 스페이서를 포함한다. 본 발명의 접착 조성물은 소자와 기관 사이 또는 적층 다이 패키지에서 반도체 다이들 사이의 접착선 두께 및 평면도 조절에 특히 유용하다. 접착선 두께 및 평면도는 주로 접착 조성물의 스페이서 크기에 의해 결정된다.

[0038] 본 발명의 다른 특징에서, 소자와 기관 사이에 실질적으로 균일한 접착선을 제조하는 방법, 소자와 기관 사이의 접착 갭 두께를 조절하는 방법, 접착제 접착선에 걸쳐 평면도를 조절하는 방법, 적층 배열로 기관에 부착된 적어도 하나의 반도체 다이 사이에 실질적으로 균일한 접착선을 제조하는 방법 및 스페이서 다이의 필요성 없이 적어도 두개의 반도체 다이를 기관에 적층 배열로 부착시키는 방법이 제공된다.

[0039] 본 발명의 또다른 특징에서, 본 발명의 접착 조성물의 경화 분취액에 의해 제2 물품에 접착된 제1 물품을 포함하는 어셈블리가 제공된다.

발명의 상세한 설명

[0043] 본 발명에 따르면, 적어도 하나의 열경화성 모노머, 임의로 적어도 하나의 경화 개시제, 및 하나 이상의 유기 중합체로 제조된 다수의 스페이서를 포함하는 접착 조성물이 제공된다.

[0044] 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 스페이서는 임의의 다양한 형태, 예를 들어 구형, 불완전 구체, 비구형, 고체, 중공형 등일 수 있다. 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 현재 바람직한 스페이서는 실질적으로 구형이고, 일반적으로 그의 입자 크기는 약 0.02 mil 내지 약 25 mil이다. 바람직하게는, 스페이서의 입자 크기는 약 0.1 mil 내지 약 15 mil이다. 본원에서 사용되는 "mil"은 인치의 1/1000에 대응하는 측정 단위이다. 본 발명의 접착 제제의 경화 전, 동안 및 후에 스페이서의 보존도는 유지된다. 즉, 스페이서

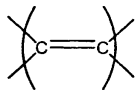
의 크기 및 형태는 경화 전, 동안 및 후에 실질적으로 일정하게 유지된다. 예를 들어, 스페이서는 접착 조성물에 도입시에 팽창, 연화 또는 용해되지 않는 것이 바람직하다. 추가로, 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 스페이서는 소수성이 바람직하다.

[0045] 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 스페이서는 스페이서가 접착 조성물 내의 다른 성분과 가교결합하도록 허용하는 반응성 잔기를 임의로 포함할 수 있는 유기 입자 물질을 포함한다. 본원에서 사용되는 "반응성 잔기"는 조성물 내의 적어도 하나의 다른 성분과 반응하는 관능기를 의미한다.

[0046] 많은 열경화성 조성물이 경화시에 수축한다 (즉, 3차원 중합체 망상 구조가 형성됨)는 것이 잘 확립되었기 때문에, 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 스페이서는 또한 부착되는 물품 또는 기관의 표면을 손상시키지 않도록 경화 동안 일정 정도로 수축하는 능력을 보유할 수도 있다. 실제로, 스페이서의 탄성율은 물품의 표면을 손상시키지 않도록 부착되는 물품 또는 기관의 탄성율보다 작은 것이 바람직하다. 예를 들어, 스페이서는 다이 표면 상에 분배되는 접착 조성물에 존재하는 스페이서가 다이 표면을 손상시키지 않도록 급소 다이 상의 패시베이션보다 더 연질인 것이 바람직하다.

[0047] 다양한 유기 중합체가 본원에서 사용하기 적합한 스페이서 제조를 위해 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 예를 들어, 본원에서 사용하기 위해 고려되는 스페이서는 실질적으로 비가교결합된 중합체, 부분적으로 가교결합된 중합체 또는 실질적으로 완전히 가교결합된 중합체일 수 있다. 당업계의 숙련인은 "비가교결합된 중합체"가 개별 중합체 사슬 사이에 공유결합이 실질적으로 존재하지 않는 중합체를 의미하고, "실질적으로 완전히 가교결합된 중합체"는 생성 중합체를 비교적 비가교성으로 만들기 위해 개별 중합체 사슬 사이에 광범위한 공유 결합을 갖는 중합체를 의미하고, "부분적으로 가교결합된 중합체"는 개별 중합체 사슬 사이에 완전히가 아니라 일부의 가교결합을 갖는 중합체를 의미함을 쉽게 이해할 것이다.

[0048] 본원에서 사용하기 위해 고려되는 중합체는 일반적으로 임의로 치환된 에틸렌계 불포화 모노머의 중합 생성물이다. 본원에서 사용되는 "에틸렌계 불포화 모노머"는 아래에 나타낸 바와 같이 적어도 하나의 편제된 (즉, 비방향족) 탄소-탄소 이중결합을 갖는 모노머를 의미한다.



[0049]

[0050] 본 발명의 실시에 유용한 유기 스페이서의 제조에 사용하기 위해 고려되는 중합체는 예를 들어 α -올레핀, (메트)아크릴레이트, 비닐 에스테르, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴 등의 중합 생성물 및 이들의 임의의 2 이상의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 유기 중합체는 (메트)아크릴레이트의 중합 또는 공중합 생성물이다. 가장 바람직하게는, 유기 중합체는 폴리메틸메타크릴레이트이다. 스페이서로서 사용하기 위해 고려되는 유기 중합체의 분자량은 일반적으로 약 50,000 내지 약 1,500,000이다. 바람직하게는, 유기 중합체의 분자량은 약 400,000 내지 약 500,000이다.

[0051] 접착 제제에 도입하기 전에, 스페이서는 각각의 세트가 잘 규정된 범위 내의 입자 크기를 포함하는 입자 세트를 제조하기 위해 일반적으로 체로 거른다. 접착 조성물에 도입하기 위해 선택된 입자 크기 범위는 소정의 패키지를 위해 요구되는 접착선 두께에 따라 결정될 것이다. 예를 들어, 입자 크기가 약 5 mil보다 큰 스페이서가 실질적으로 체질 후에 존재하지 않도록 -120, +140 메시의 체를 선택할 수 있다.

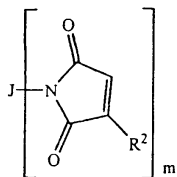
[0052] 본 발명의 조성물에 의해 제공되는 특히 뛰어난 잇점은 접착 조성물의 성분으로서 스페이서의 적절한 선택에 의해 접착선 두께 및 평면도를 조절할 수 있다는 것이다. 따라서, 접착선 두께는 접착 조성물의 적절한 선택에 의해 미리 결정되고, 이것은 다이 성분 배치 기기 상의 접착선 두께를 조절하는, 노동력이 많이 소요되고 비경제적인 종래의 방법의 바람직한 대안이 될 수 있다.

[0053] 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 열경화성 모노머는 예를 들어 말레이미드-, 나디미드- 또는 이타콘아미드-함유 모노머(들), 불포화 무수물, (메트)아크릴레이트, 스티렌, 시아네이트 에스테르, 비닐 에스테르, 디비닐 화합물, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 알릴 아미드, 에폭시 등을 포함한다. 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 현재 바람직한 열경화성 모노머는 임의로 하나 이상의 불포화 무수물, (메트)아크릴레이트, 스티렌, 시아네이트 에스테르, 비닐 에스테르, 디비닐 화합물, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 알릴 아미드, 에폭시 등과 조합된 하나 이상의 상기 말레이미드, 나디미드 또는 이타콘아미드의 혼합물이다.

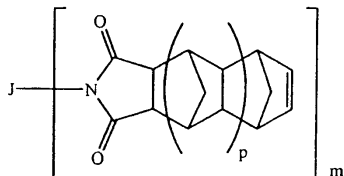
[0054] 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 말레이미드-, 나디미드- 및 이타콘아미드-함유 모노머는 각각 하

기 화학식 I, II 및 III을 갖는다:

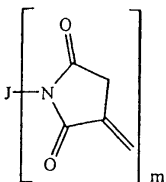
화학식 I



화학식 II



화학식 III



여기서, $m = 1-15$,

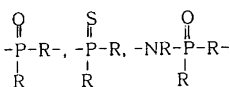
$p = 0-15$,

각각의 R^2 는 독립적으로 수소 또는 저급 알킬로부터 선택되고,

J는 유기기 또는 오르가노실록산기, 및 이들의 임의의 2 이상의 조합물을 포함하는 일가 또는 다가 잔기이다.

본 발명의 한 특징에서, J는 말레이미드, 나디미드 또는 이타콘이미드를 각각 실온에서 액체 상태로 만들기 위해 충분한 길이와 분지도를 갖는다.

일가 잔기 또는 다가 잔기는 공유 결합, -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-, -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-



(여기서 각각의 R은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환된 알킬임) 및 이들의 임의의 2 이상의 조합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 하나 이상의 연결기를 임의로 함유하는, 히드록카르빌, 치환된 히드록카르빌, 헤테로원자 함유 히드록카르빌, 치환된 헤테로원자 함유 히드록카르빌, 히드록카르빌렌, 치환된 히드록카르빌렌, 헤테로원자 함유 히드록카르빌렌, 치환된 헤테로원자 함유 히드록카르빌렌, 폴리실록산, 폴리실록산-폴리우레탄 블록 공중합체, 또는 이들의 2 이상의 조합물로부터 일반적으로 선택된다.

본원에서 언급되는 임의의 물질종과 관련하여 사용될 때, 본원에서 사용되는 용어 "치환된"은 치환체, 예를

들어 히드록시, 알킬, 알콕시 (저급 알킬기의), 메르캅토 (저급 알킬기의), 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로시클릭, 치환된 헤테로시클릭, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 할로젠, 트리플루오로메틸, 시아노, 니트로, 니트론, 옥소, 아미노, 아미도, 말레이미도, 숙신이미도, 이타콘이미도, $-C(O)H$, 아실, 옥시아실, 카르복실, 카르바메이트, 술폰, 술폰아미드, 술푸릴 등을 포함한다.

- [0065] 본원에서 사용되는 "히드로카르빌"은 그의 골격이 탄소와 수소만을 포함하는 임의의 유기기를 포함한다. 따라서, 히드로카르빌은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 아릴, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴알케닐, 알케닐아릴, 아릴알키닐, 알키닐아릴 등을 포함한다. "치환된 히드로카르빌"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 히드로카르빌기를 의미한다.
- [0066] 본원에서 사용되는 "알킬"는 일반적으로 탄소수 1 내지 약 500의 포화 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소기를 의미한다. "저급 알킬"은 탄소수 1 내지 약 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기를 의미한다. "치환된 알킬"는 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 알킬기를 의미한다.
- [0067] 본원에서 사용되는 용어 "시클로알킬"은 탄소수 3 내지 약 20의 시클릭 고리 함유기를 의미하고, "치환된 시클로알킬"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 시클로알킬기를 의미한다.
- [0068] 본원에서 사용되는 "알케닐"은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 갖는, 일반적으로 탄소수 약 2 내지 500의 직쇄 또는 분지쇄 히드로카르빌기를 의미하고, "치환된 알케닐"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 알케닐기를 의미한다.
- [0069] 본원에서 사용되는 "시클로알케닐"은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 갖는, 탄소수 약 3 내지 20의 시클릭 고리 함유기를 의미하고, "치환된 시클로알케닐"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 시클로알케닐기를 의미한다.
- [0070] 본원에서 사용되는 "알키닐"은 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는, 일반적으로 탄소수 약 2 내지 500의 직쇄 또는 분지쇄 히드로카르빌기를 의미하고, "치환된 알키닐"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 알키닐기를 의미한다.
- [0071] 본원에서 사용되는 "아릴"은 탄소수 6 내지 14의 방향족기를 의미하고, "치환된 아릴"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 아릴기를 의미한다.
- [0072] 본원에서 사용되는 "알킬아릴"은 알킬-치환된 아릴기를 의미하고, "치환된 알킬아릴"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 알킬아릴기를 의미한다.
- [0073] 본원에서 사용되는 "아릴알킬"은 아릴-치환된 알킬기를 의미하고, "치환된 아릴알킬"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 아릴알킬기를 의미한다.
- [0074] 본원에서 사용되는 "아릴알케닐"은 아릴-치환된 알케닐기를 의미하고, "치환된 아릴알케닐"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 아릴알케닐기를 의미한다.
- [0075] 본원에서 사용되는 "알케닐아릴"은 알케닐-치환된 아릴기를 의미하고, "치환된 알케닐아릴"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 알케닐아릴기를 의미한다.
- [0076] 본원에서 사용되는 "아릴알키닐"은 아릴-치환된 알키닐기를 의미하고, "치환된 아릴알키닐"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 아릴알키닐기를 의미한다.
- [0077] 본원에서 사용되는 "알키닐아릴"은 알키닐-치환된 아릴기를 의미하고, "치환된 알키닐아릴"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 알키닐아릴기를 의미한다.
- [0078] 본원에서 사용되는 "히드로카르빌렌"은 이가의 직쇄 또는 분지쇄 히드로카르빌기, 예를 들어 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 시클로알킬렌기, 헤테로시클로알킬렌기, 아릴렌기, 알킬아릴렌기, 아릴알킬렌기, 아릴알케닐렌기, 아릴알키닐렌기, 알케닐아릴렌기, 알키닐아릴렌기 등을 의미하고; "치환된 히드로카르빌렌"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 히드로카르빌렌기를 의미한다.
- [0079] 본원에서 사용되는 "알킬렌"은 일반적으로 탄소수 1 내지 약 500의 이가의 포화 직쇄 또는 분지쇄 히드로카르빌기를 의미하고, "치환된 알킬렌"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 알킬렌기를 의미한다.
- [0080] 본원에서 사용되는 "알케닐렌"은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 갖는, 일반적으로 탄소수 약 2 내지 500의 이가의 직쇄 또는 분지쇄 히드로카르빌기를 의미하고, "치환된 알케닐렌"은 상기한 하나 이상의 치환체

를 추가로 포함하는 알케닐렌기를 의미한다.

- [0081] 본원에서 사용되는 "알키닐렌"은 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중결합을 갖는, 일반적으로 탄소수 약 2 내지 500의 이가의 직쇄 또는 분지쇄 히드로카르빌기를 의미하고, "치환된 알키닐렌"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 알키닐렌기를 의미한다.
- [0082] 본원에서 사용되는 "시클로알킬렌"은 탄소수 약 3 내지 약 20의 이가의 고리 함유기를 의미하고, "치환된 시클로알킬렌"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 시클로알킬렌기를 의미한다.
- [0083] 본원에서 사용되는 "헤테로시클로알킬렌"은 고리 구조의 일부로서 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, N, O, S 등)를 포함하는, 탄소수 1 내지 약 14의 이가의 시클릭 (즉, 고리 함유) 기를 의미하고, "치환된 헤테로시클로알킬렌"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 헤테로시클로알킬렌기를 의미한다.
- [0084] 본원에서 사용되는 "시클로알케닐렌"은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 탄소수 3 내지 약 20의 이가의 고리 함유기를 의미하고, "치환된 시클로알케닐렌"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 시클로알케닐렌기를 의미한다.
- [0085] 본원에서 사용되는 "아릴렌"은 일반적으로 탄소수 6 내지 14의 이가의 방향족기를 의미하고, "치환된 아릴렌"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 아릴렌기를 의미한다.
- [0086] 본원에서 사용되는 "알킬아릴렌"은 일반적으로 탄소수 약 7 내지 16의 알킬-치환된 이가의 아릴기를 의미하고, "치환된 알킬아릴렌"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 알킬아릴렌기를 의미한다.
- [0087] 본원에서 사용되는 "아릴알킬렌"은 일반적으로 탄소수 약 7 내지 16의 아릴-치환된 이가의 알킬기를 의미하고, "치환된 아릴알킬렌"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 아릴알킬렌기를 의미한다.
- [0088] 본원에서 사용되는 "아릴알케닐렌"은 일반적으로 탄소수 약 8 내지 16의 아릴-치환된 이가의 알케닐기를 의미하고, "치환된 아릴알케닐렌"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 아릴알케닐렌기를 의미한다.
- [0089] 본원에서 사용되는 "아릴알키닐렌"은 일반적으로 탄소수 약 8 내지 16의 아릴-치환된 이가의 알키닐기를 의미하고, "치환된 아릴알키닐렌"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 아릴알키닐렌기를 의미한다.
- [0090] 본원에서 사용되는 "알케닐아릴렌"은 일반적으로 탄소수 약 7 내지 16의 알케닐-치환된 이가의 아릴기를 의미하고, "치환된 알케닐아릴렌"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 알케닐아릴렌기를 의미한다.
- [0091] 본원에서 사용되는 "알키닐아릴렌"은 일반적으로 탄소수 약 7 내지 16의 알키닐-치환된 이가의 아릴기를 의미하고, "치환된 알키닐아릴렌"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 알키닐아릴렌기를 의미한다.
- [0092] 본원에서 사용되는 "폴리실록산-폴리우레탄 블록 공중합체"는 적어도 하나의 폴리실록산 (연질) 블록 및 적어도 하나의 폴리우레탄 (경질) 블록 모두를 포함하는 중합체를 의미한다
- [0093] 상기한 하나 이상의 일가 또는 다가기가 하나 이상의 상기한 연결기를 포함하여 당업계의 숙련인에 의해 쉽게 인식될 수 있는 바와 같이 말레이미드, 나디미드 또는 이타콘이미드기의 "J" 부가물을 형성할 때, 매우 다양한 유기 사슬, 예를 들어, 옥시알킬, 티오알킬, 아미노알킬, 카르복실알킬, 옥시알케닐, 티오알케닐, 아미노알케닐, 카르복시알케닐, 옥시알키닐, 티오알키닐, 아미노알키닐, 카르복시알키닐, 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, 옥시아릴알키닐, 티오아릴알키닐, 아미노아릴알키닐, 카르복시아릴알키닐, 옥시알키닐아릴, 티오알키닐아릴, 아미노알키닐아릴 또는 카르복시알키닐아릴. 옥시알킬렌, 티오알킬렌, 아미노알킬렌, 카르복시알킬렌, 옥시알케닐렌, 티오알케닐렌, 아미노알케닐렌, 알릴아미도, 카르복시알케닐렌, 옥시알키닐렌, 티오알키닐렌, 아미노알키닐렌, 카르복시알키닐렌, 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, 아미노알

케닐아릴렌, 카르복시알케닐아릴렌, 옥시아릴알킬닐렌, 티오아릴알킬닐렌, 아미노아릴알킬닐렌, 카르복시 아릴알킬닐렌, 옥시아릴알킬아릴렌, 티오아릴알킬아릴렌, 아미노아릴알킬아릴렌, 카르복시알킬아릴렌, 헤테로아릴렌, 옥시헤테로아릴렌, 티오헤테로아릴렌, 아미노헤테로아릴렌, 카르복시헤테로아릴렌, 헤테로원자 함유 디- 또는 다가 시클릭 잔기, 옥시헤테로원자 함유 디- 또는 다가 시클릭 잔기, 티오헤테로원자 함유 디- 또는 다가 시클릭 잔기, 아미노헤테로원자 함유 디- 또는 다가 시클릭 잔기, 카르복시헤테로원자 함유 디- 또는 다가 시클릭 잔기 등이 생성될 수 있다.

[0094] 본원에서 사용되는 "헤테로아릴렌"은 방향족 고리의 일부로서 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, N, O, S 등)를 포함하는, 일반적으로 탄소수 3 내지 약 14의 이가의 방향족기를 의미하고, "치환된 헤테로아릴렌"은 상기한 하나 이상의 치환체를 추가로 포함하는 헤테로아릴렌기를 의미한다.

[0095] 본 발명의 또다른 실시태양에서, 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 말레이미드-, 나디미드- 및 이타콘이미드-함유 모노머는 m이 1-6이고, p가 0-6이고, J가 하기 (a) 내지 (j)로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것인 화학식 I, II 또는 III을 갖는다:

[0096] (a) 탄소수 약 20 이하의 알킬 사슬 상의 치환체로서 또는 탄소수 약 20 이하의 알킬 사슬의 골격 일부로서 히드록시, 알콕시, 카르복시, 니트릴, 시클로알킬 시클로알케닐, 또는 임의로 치환된 아릴 잔기로부터 선택되는 치환체를 임의로 함유하는 포화 직쇄 알킬 또는 분지쇄 알킬,

[0097] (b) 히드록시, 알콕시, 카르복시, 니트릴, 시클로알킬 또는 시클로알케닐로부터 선택되는 치환체를 임의로 함유하는 알킬렌, 옥시아킬렌, 알케닐, 알케닐렌, 옥시아케닐렌, 에스테르 또는 폴리에스테르,

[0098] (c) 하기 구조의 실록산

[0099] $-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-$, $-(C(R^3)_2)_d-C(R^3)-C(O)O-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-O(O)C-(C(R^3)_2)_e-$ 또는 $-(C(R^3)_2)_d-C(R^3)-O(O)C-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-C(O)O-(C(R^3)_2)_e-$

[0100] (상기 식에서, 각각의 R^3 은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환된 알킬이고, 각각의 R^4 는 독립적으로 수소, 저급 알킬 또는 아릴이고, d = 1-10이고, e = 1-10이며, f = 1-50임),

[0101] (d) 하기 구조의 폴리알킬렌 옥사이드

[0102] $[(CR_2)_r-O]_f-(CR_2)_s-$

[0103] (상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환된 알킬이고, r = 1-10이고, s = 1-10이며, f는 상기 정의한 바와 같음),

[0104] (e) 하기 구조의 방향족기

[0105]
$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{Ar}-\text{C}-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-\text{C}-\text{Ar} \end{array}$$

[0106] {상기 식에서,

[0107] 각각의 Ar은 탄소수 3 내지 10의 일치환된, 이치환된 또는 삼치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고,

[0108] Z는 (i) 알킬렌 사슬 상의 치환체로서 또는 알킬렌 사슬의 골격 일부로서 포화 시클릭 잔기를 임의로 함유하는 포화 직쇄 알킬렌 또는 분지쇄 알킬렌 또는 (ii) 하기 구조의 폴리알킬렌 옥사이드임

[0109] $-(CR_2)_r-O]_q-(CR_2)_s-$

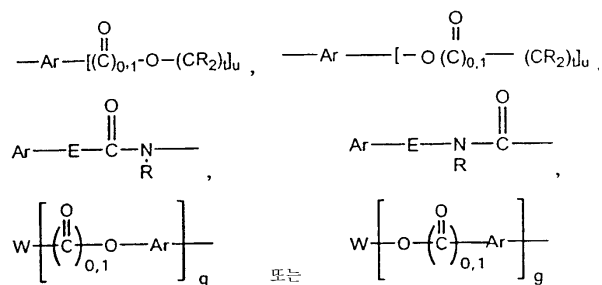
[0110] (상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 상기 정의한 바와 같고, r = 1-10이고, s = 1-10이며, q = 1-50임)},

[0111] (f) 하기 구조의 이치환 또는 삼치환된 방향족 잔기

[0112] $(CR_2)_t-O-(C=O)-Ar-[(C=O)-O-(CR_2)_a]_{1,2}-$

[0113] (상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 상기 정의한 바와 같고, t = 2-10이고, a = 2-10이며, Ar은 상기 정의한 바와 같음),

[0114] (g) 하기 구조의 방향족기



[0115]

[0116] {상기 식에서,

[0117] t는 상기 정의한 바와 같고,

[0118] u = 1, 2 또는 3이고,

[0119] g = 1 내지 약 50이고,

[0120] 각각의 R은 독립적으로 상기 정의한 바와 같고,

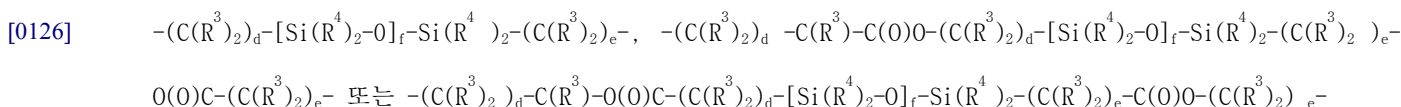
[0121] 각각의 Ar은 상기 정의한 바와 같고,

[0122] E는 -O- 또는 -NR⁵-이고, 여기서 R⁵는 수소 또는 저급 알킬이고,

[0123] W는 히드록시, 알콕시, 카르복시, 니트릴, 시클로알킬 또는 시클로알케닐로부터 선택되는 치환체를 임의로 함유하는

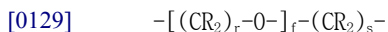
[0124] (i) 히드록시, 알콕시, 카르복시, 니트릴, 시클로알킬 또는 시클로알케닐로부터 선택되는 치환체를 임의로 함유하는 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 알킬렌, 옥시알킬렌, 알케닐, 알케닐렌, 옥시알케닐렌, 에스테르 또는 폴리에스테르,

[0125] (ii) 하기 화학식의 실록산, 또는



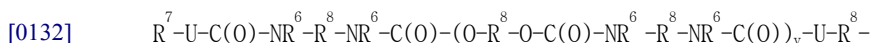
[0127] (상기 식에서, 각각의 R³은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환된 알킬이고, 각각의 R⁴는 독립적으로 수소, 저급 알킬 또는 아릴이고, d = 1-10이고, e = 1-10이며, f = 1-50임)

[0128] (iii) 하기 구조의 폴리알킬렌 옥사이드임



[0130] (상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 상기 정의한 바와 같고, r = 1-10이고, s = 1-10이며, f는 상기 정의한 바와 같음)}.

[0131] (h) 하기 화학식의 우레탄기



[0133] {상기 식에서,

[0134] 각각의 R⁶은 독립적으로 수소 또는 저급 알킬이고,

[0135] 각각의 R⁷은 독립적으로 탄소수 1 내지 18의 알킬, 아릴 또는 아릴알킬기이고,

[0136] 각각의 R⁸은 Ar로 임의 치환된 탄소수 약 100 이하의 알킬 또는 알킬옥시 사슬이고,

[0137] U는 -O-, -S-, -N(R)- 또는 -P(L)_{1,2}-이고 (여기서, R은 상기 정의한 바와 같고, 각각의 L은 독립적으로 =O,

=S, -OR 또는 -R임),

v = 0-50임},

(i) 폴리시클릭 알케닐, 및

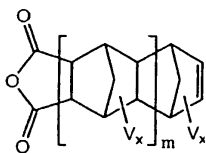
(j) 이들의 임의의 2 이상의 혼합물.

J 잔기의 말레이미드(들), 나디미드(들) 또는 이타콘이미드(들)에 대한 부착 지점(들)은 상기 부착을 수용하기에 충분한 원자수를 갖는 J 잔기의 임의의 원자(들)에 존재하는 것으로 이해된다. 따라서, 예를 들어 임의의 C-H, N-H, O-H 또는 S-H 결합이 비수소 원자와 말레이미드, 나디미드 또는 이타콘이미드 사이의 결합에 의해 대체될 수 있다.

본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 바람직한 말레이미드-, 나디미드- 및 이타콘이미드-함유 모노머는 상기한 바와 같이 실온에서 액체로서 존재하는 것이다. 현재 바람직한 말레이미드-, 나디미드- 및 이타콘이미드-함유 모노머는 J가 12-500개의 탄소원자 및 생성되는 모노머를 실온 또는 실온 부근에서 액체로 유지하기에 충분한 분지쇄를 포함하는 화합물을 포함한다. 가장 바람직한 말레이미드-, 나디미드- 및 이타콘이미드-함유 모노머는 J가 20-100개의 탄소원자 및 생성되는 모노머를 액체로 유지하기에 충분한 분지쇄를 포함하는 화합물을 포함한다.

본 발명에 따른 접착 조성물은 본원에서 설명되는 다수의 공모노머, 즉 일부 실시태양에서 말레이미드-, 나디미드- 및(또는) 이타콘이미드-함유 모노머(들)을 하나 이상의 불포화 무수물, (메트)아크릴레이트, 스티렌, 시아네이트 에스테르, 비닐 에스테르, 디비닐 화합물, 에폭시 등과 조합하여 임의로 포함한다.

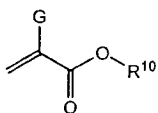
바람직한 실시태양에서, 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 무수물은 말레산 무수물, 시트라콘산 무수물, 이타콘산 무수물 등, 또는 말레산 무수물, 시트라콘산 무수물, 이타콘산 무수물 등, 및 시클로펜타디엔의 Diels-Alder 애덕트를 포함한다. 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 Diels-Alder 애덕트는 하기 구조를 갖는다.



여기서, 각각의 V는 독립적으로 알킬 또는 치환된 알킬이고, 각각의 x는 독립적으로 0, 1 또는 2이고, m은 0-9이다.

본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 (메트)아크릴레이트의 예는 상이한 일군의 화합물로 제조될 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 (메트)아크릴릭 및 (메트)아크릴레이트는 모노머 및 모노머 함유 성분에 대해 같은 의미로 사용된다. 용어 (메트)아크릴릭 및 (메트)아크릴레이트는 아크릴릭, 메타크릴릭, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포함한다. (메트)아크릴레이트는 하기 화학식 (a), (b) 또는 (c)로 표시되는 모노머로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함할 수 있다:

(a) 화학식

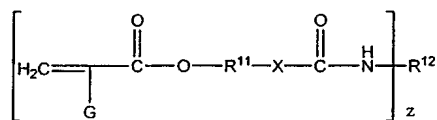


상기 식에서,

G는 수소, 할로젠 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R¹⁰은 1 내지 16개의 탄소원자를 갖고, 실란, 규소, 산소, 할로젠, 카르보닐, 히드록실, 에스테르, 카르복실산, 우레아, 우레탄, 카르바메이트, 아민, 아마이드, 황, 술포네이트 또는 술폰으로 임의 치환되거나 개재된 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알카릴, 아랄킬 또는 아릴기이고,

[0153] (b) 하기 화학식으로 표시되는 우레탄 아크릴레이트 또는 우레이드 아크릴레이트



[0154]

[0155] 상기 식에서,

[0156] G는 수소, 할로젠 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

[0157] R¹¹은 -O- 원자 및 -X- 원자 또는 기에 나타낸 그의 탄소 원자(들)을 통해 결합된 이가의 알킬, 시클로알킬, 방향족 또는 아릴알킬기이고,

[0158] X는 -O-, -NH- 또는 -N(알킬)-이고, 여기서 알킬기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고,

[0159] z는 2 내지 6이고;

[0160] R¹²는 그의 탄소 원자(들)을 통해 하나 이상의 NH기에 결합된 z가의 시클로알킬, 방향족 또는 아릴알킬기이다.

[0161] (c) 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀-A 디(메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸란 디(메트)아크릴레이트, 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리(메트)아크릴레이트 등, 및 이들의 임의의 2 이상의 조합물로부터 선택된 디- 또는 트리-(메트)아크릴레이트.

[0162] 적합한 중합가능 (메트)아크릴레이트 모노머는 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트, 디-펜타에리트리톨 모노히드록시펜타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 비스페놀-A-에톡실레이트 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 비스페놀-A-디에폭시드 디메타크릴레이트 등, 및 이들의 임의의 2 이상의 조합물을 포함한다.

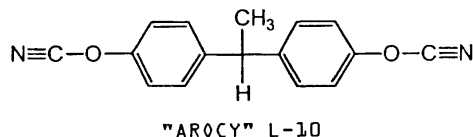
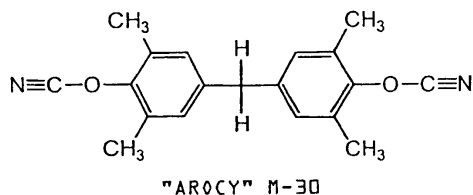
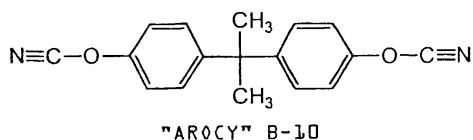
[0163] 추가로, 본원에 사용하기 위해 고려되는 (메트)아크릴레이트 모노머는 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀-A 디(메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸란 (메트)아크릴레이트 및 디(메트)아크릴레이트, 시트로넬릴 아크릴레이트 및 시트로넬릴 메타크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리(메트)아크릴레이트, 테트라히드로디시클로펜타디에닐 (메트)아크릴레이트, 에톡실화 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 등, 및 이들의 임의의 2 이상의 조합물을 포함한다.

[0164] 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 시아네이트 에스테르의 예는 그 전부가 본원에 참고로 포함된 미국 특허 제5,358,992호, 제5,447,988호, 제5,489,641호, 제5,646,241호, 제5,718,941호 및 제5,753,748호에 기재된 것과 같은 화합물을 포함한다. 예를 들어, 본 발명의 조성물의 성분으로서 유용한 시아네이트 에스테르는 디시아나토벤젠, 트리스시아나토벤젠, 디시아나토나프탈렌, 트리스시아나토나프탈렌, 디시아나토-비페닐, 비스(시아나토펜일)메탄 및 이들의 알킬 유도체, 비스(디할로시아나토펜일)프로판, 비스(시아나토펜일)에테르, 비스(시아나토펜일)설피드, 비스(시아나토펜일)프로판, 트리스(시아나토펜일)포스파이트, 트리스(시아나토펜일)포스페이트, 비스(할로시아나토펜일)메탄, 시안염화 (cyanated) 노볼락, 비스[시아나토펜일(메틸에틸리덴)]벤젠, 시안염화 비스페놀-말단 열가소성 올리고머 등, 및 이들의 임의의 2 이상의 조합물로부터 선택될 수 있다.

[0165] 보다 구체적으로, 각 분자 상에 적어도 하나의 시아네이트 에스테르기를 갖는 아릴 화합물이 본원에 사용하기 위해 고려된다. 상기 화합물은 일반적으로 화학식 Ar(OCN)_m으로 표시될 수 있고, 여기서, Ar 방향족기이고, m은 2 내지 5의 정수이다. 방향족기 Ar은 적어도 6개의 탄소원자를 포함하여야 하고, 예를 들어 방향족 탄화수소, 예를 들어 페닐, 비페닐, 나프탈렌, 안트라센 등으로부터 유도될 수 있다. 또한, 방향족기 Ar은 적어도 2개의 방향족 고리가 가교기를 통해 서로 부착된 다핵 방향족 탄화수소로부터 유도될 수 있다. 또한, 노볼락-타입 페놀 수지로부터 유도된 방향족기, 즉, 상기 페놀 수지의 시아네이트 에스테르도 포함된다. Ar은 또한 고리에 부착된 비반응성 치환체를 추가로 포함할 수 있다.

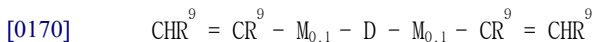
[0166] 상기 시아네이트 에스테르의 예는 예를 들어 1,3-디시아나토벤젠; 1,4-디시아나토벤젠; 1,3,5-트리시아나토벤젠; 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-, 2,6- 또는 2,7-디시아나토나프탈렌; 1,3,6-트리시아나토나프탈렌; 4,4'-디시아나토-비페닐; 비스(4-시아나토펜일)메탄 및 3,3',5,5'-테트라메틸 비스(4-시아나토펜일)메탄; 2,2-비스(3,5-디클로로-4-시아나토펜일)프로판; 2,2-비스(3,5-디브로모-4-시아나토펜일)프로판; 비스(4-시아나토펜일)에테르; 비스(4-시아나토펜일)술폰아이드; 2,2-비스(4-시아나토펜일)프로판; 트리스(4-시아나토펜일)-포스파이트; 트리스(4-시아나토펜일) 포스페이트; 비스(3-클로로-4-시아나토펜일)메탄; 시안염화 노볼락; 1,3-비스[4-시아나토펜일-1-(메틸에틸리덴)]벤젠, 시안염화 비스페놀-말단 폴리카르보네이트 또는 다른 열가소성 올리고머 등, 및 이들의 임의의 2 이상의 조합물을 포함한다.

[0167] 본원에서 사용하기 위해 고려되는 특히 바람직한 시아네이트 에스테르는 미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바스페셜티 케미칼스 (Ciba Specialty Chemicals)에서 상표명 "AROXY" [1,1-디(4-시아나토펜일에탄)]으로 시판하고 있다. 3개의 "AROXY" 시아네이트 에스테르의 구조는 아래와 같다:



[0168]

[0169] 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 디비닐 화합물은 비스말레이미드 1당량당 디비닐 화합물 + 폴리시클릭 올레핀 1당량 이하가 존재하도록 존재한다. 디비닐 화합물의 구조는 다음과 같다:



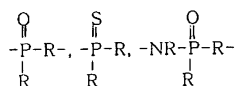
[0171] 상기 식에서,

[0172] 각각의 R^9 는 독립적으로 수소, 저급 알킬 또는 아릴이고,

[0173] 각각의 M은 독립적으로 -O-, -O-C(O)-, -C(O)- 또는 -C(O)O-이고,

[0174] D는 유기기 또는 오르가노실록산기 및 이들의 임의의 2 이상의 조합물을 포함하는 일가 또는 다가 잔기이다.

[0175] 한 실시태양에서, D는 공유 결합, -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-, -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-,



(여기서 각각의 R은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환된 알킬, 또는 이들의 임의의 2 이상의 조합물임)로 이루어지는 군 중에서 선택되는 하나 이상의 연결기를 임의로 함유하는, 히드로카르빌,

치환된 히드로카르빌, 헤테로원자 함유 히드로카르빌, 치환된 헤테로원자 함유 히드로카르빌, 히드로카르빌렌, 치환된 히드로카르빌렌, 헤테로원자 함유 히드로카르빌렌, 치환된 헤테로원자 함유 히드로카르빌렌, 폴리실록산, 폴리실록산-폴리우레탄 블록 공중합체, 및 이들의 임의의 2 이상의 조합물로 이루어지는 군 중에서 선택된 일가 또는 다가 기이다.

[0176] 다른 실시태양에서, 상기 디비닐 화합물은 D가 하기 (a) 내지 (j)로 이루어지는 군 중에서 선택되는 화합물을 포함한다:

[0177] (a) 탄소수 약 20 이하의 알킬 사슬 상의 치환체로서 또는 탄소수 약 20 이하의 알킬 사슬의 골격 일부로서 임의 치환된 아릴 잔기를 임의로 함유하는 포화 직쇄 알킬 또는 분지쇄 알킬,

[0178] (b) 하기 구조의 실록산

[0179] $-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-$, $-(C(R^3)_2)_d-C(R^3)-C(O)O-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-O(O)C-(C(R^3)_2)_e$ 또는 $-(C(R^3)_2)_d-C(R^3)-O(O)C-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-C(O)O-(C(R^3)_2)_e-$

[0180] (상기 식에서, 각각의 R^3 은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환된 알킬이고, 각각의 R^4 는 독립적으로 수소, 저급 알킬 또는 아릴이고, $d = 1-10$ 이고, $e = 1-10$ 이며, $f = 1-50$ 임),

[0181] (c) 하기 구조의 폴리알킬렌 옥사이드

[0182] $[(CR_2)_r-O]_f-(CR_2)_s-$

[0183] (상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환된 알킬이고, $r = 1-10$ 이고, $s = 1-10$ 이며, f 는 상기 정의한 바와 같음),

[0184] (d) 하기 구조의 방향족기

[0185]
$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{Ar}-\text{C}-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-\text{C}-\text{Ar}- \end{array}$$

[0186] {상기 식에서,

[0187] 각각의 Ar은 탄소수 3 내지 10의 일치환된, 이치환된 또는 삼치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고,

[0188] Z는 (i) 알킬렌 사슬 상의 치환체로서 또는 알킬렌 사슬의 골격 일부로서 포화 시클릭 잔기를 임의로 함유하는 포화 직쇄 알킬렌 또는 분지쇄 알킬렌 또는 (ii) 하기 구조의 폴리알킬렌 옥사이드임

[0189] $-[(CR_2)_r-O]_q-(CR_2)_s-$

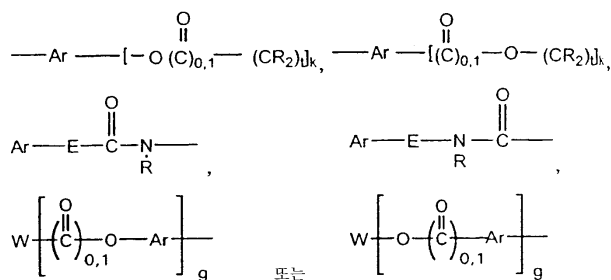
[0190] (상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 상기 정의한 바와 같고, r 및 s 는 상기 정의한 바와 같고, q 는 1 내지 50임)},

[0191] (e) 하기 구조의 이치환 또는 삼치환된 방향족 잔기

[0192]
$$-(CR_2)_t-O-C(=O)-Ar-\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-O-(CR_2)_u \end{array} \right]_{1,2}-$$

[0193] (상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 상기 정의한 바와 같고, t 는 2 내지 10이고, u 는 2내지 10이며, Ar은 상기 정의한 바와 같음),

[0194] (f) 하기 구조의 방향족기



[0195]

[0196] {상기 식에서,

[0197] R은 독립적으로 상기 정의한 바와 같고,

[0198] t = 2-10이고,

[0199] k = 1, 2 또는 3이고,

[0200] g = 1 내지 약 50이고,

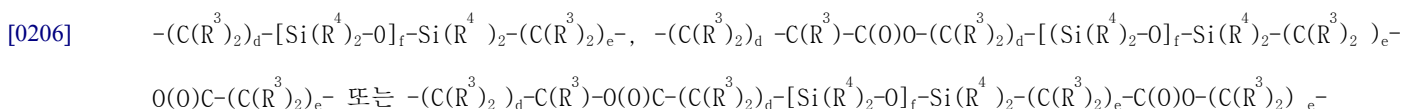
[0201] 각각의 Ar은 상기 정의한 바와 같고,

[0202] E는 -O- 또는 -NR⁵-이고, 여기서 R⁵는 수소 또는 저급 알킬이고,

[0203] W는 히드록시, 알콕시, 카르복시, 니트릴, 시클로알킬 또는 시클로알케닐로부터 선택되는 치환체를 임의로 함유하는

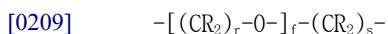
[0204] (i) 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 알킬렌, 옥시알킬렌, 알케닐, 알케닐렌, 옥시알케닐렌, 에스테르 또는 폴리에스테르,

[0205] (ii) 하기 화학식의 실록산, 또는



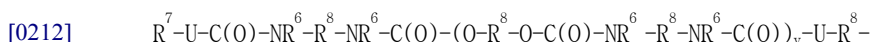
[0207] (상기 식에서, 각각의 R³은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환된 알킬이고, 각각의 R⁴는 독립적으로 수소, 저급 알킬 또는 아릴이고, d = 1-10이고, e = 1-10이며, f = 1-50임).

[0208] (iii) 하기 구조의 폴리알킬렌 옥사이드임



[0210] (상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 수소, 알킬 또는 치환된 알킬이고, r = 1-10이고, s = 1-10이며, f는 상기 정의한 바와 같음)},

[0211] (g) 하기 화학식의 우레탄기



[0213] {상기 식에서,

[0214] 각각의 R⁶은 독립적으로 수소 또는 저급 알킬이고,

[0215] 각각의 R⁷은 독립적으로 탄소수 1 내지 18의 알킬, 아릴 또는 아릴알킬기이고,

[0216] 각각의 R⁸은 Ar로 임의 치환된 탄소수 약 100 이하의 알킬 또는 알킬옥시 사슬이고,

[0217] U는 -O-, -S-, -N(R)- 또는 -P(L)_{1,2}-이고 (여기서, R은 상기 정의한 바와 같고, 각각의 L은 독립적으로 =O,

=S, -OR 또는 -R임),

[0218]

v = 0-50임},

[0219]

(h) 폴리시클릭 알케닐, 및

[0220]

(i) 이들의 임의의 2 이상의 혼합물.

[0221]

본원에 사용하기 위해 고려되는 에폭시 수지는 C4-C28 알킬 글리시딜 에테르; C2-C28 알킬- 및 알케닐-글리시딜 에스테르; C1-C28 알킬-, 모노- 및 폴리-페놀 글리시딜 에테르; 피로카테콜의 폴리글리시딜 에테르, 레소르시놀, 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시디페닐 메탄 (또는 비스페놀 F, 예를 들어 일본 소재의 니폰 가유꾸 (Nippon Kayaku)에서 시판하는 RE-404-S 또는 RE-410-S), 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐 메탄, 4,4'-디히드록시디페닐 디메틸 메탄 (또는 비스페놀 A), 4,4'-디히드록시디페닐 메틸 메탄, 4,4'-디히드록시디페닐 시클로헥산, 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐 프로판, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰 및 트리스(4-히드록시페닐)메탄; 상기 디페놀의 전이금속 착체 염소화 및 브롬화 생성물의 폴리글리시딜 에테르; 노볼락의 폴리글리시딜 에테르; 방향족 히드록카르복실산과 디할로알칸 또는 디할로젠 디알킬 에테르의 염의 에스테르화에 의해 얻은 디페놀의 에테르의 에스테르화에 의해 얻은 디페놀의 폴리글리시딜 에테르; 적어도 2개의 할로젠 원자를 포함하는 페놀 및 장쇄 할로젠 파라핀의 축합에 의해 얻은 폴리페놀의 폴리글리시딜 에테르; N,N'-디글리시딜-아닐린; N,N'-디메틸-N,N'-디글리시딜-4,4'-디아미노디페닐 메탄; N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐 메탄; N,N'-디글리시딜-4-아미노페닐 글리시딜 에테르; N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,3-프로필렌 비스-4-아미노벤조에이트; 페놀 노볼락 에폭시 수지; 크레졸 노볼락 에폭시 수지; 및 이들의 조합물을 포함한다.

[0222]

본 발명에 사용하기 적합한 시판되는 에폭시 수지 중에는 페놀 화합물의 폴리글리시딜 유도체, 예를 들어 셸 케미칼 컴퍼니 (Shell Chemical Co.)에서 시판하는 상표명 EPON 828, EPON 1001, EPON 1009 및 EPON 1031; 다우 케미칼 컴퍼니 (Dow Chemical Co.)에서 시판하는 DER 331, DER 332, DER 334 및 DER 542; 시바 스페셜티 케미칼스에서 시판하는 GY285; 및 니폰 가야꾸에서 시판하는 BREN-S가 있다. 다른 적합한 에폭시 수지는 폴리에폭시 등으로 제조된 폴리에폭시드 및 페놀-포름알데히드 노볼락의 폴리글리시딜 유도체를 포함한다. 상기 폴리글리시딜 유도체는 다우 케미칼 컴퍼니에서 상표명 DEN 431, DEN 438 및 DEN 439 하에 시판하고 있다. 또한, 크레졸 유사체는 시바 스페셜티 케미칼스에서 ECN 1235, ECN 1273 및 ECN 1299로 시판하고 있다. SU-8은 셸 케미칼즈 (Shell Chemicals, 이전의 인테레즈, 인크.(Interez, Inc.)임)에서 시판하는 비스페놀 A-타입 에폭시 노볼락이다. 아민, 아미노알콜 및 폴리카르복실산의 폴리글리시딜 애덕트도 본 발명에 유용하고, 그의 시판되는 수지는 에프.아이.씨. 코포레이션 (F.I.C. Corporation)에서 시판하는 GLYAMINE 135, GLYAMINE 125 및 GLYAMINE 115; 시바 스페셜티 케미칼스에서 시판하는 ARALDITE MY-720, ARALDITE MY-721, ARALDITE 0500 및 ARALDITE0510, 및 셔윈-윌리엄스 컴퍼니 (Sherwin-Williams Co.)에서 시판하는 PGA-X 및 PGA-C를 포함한다. 물론, 상이한 에폭시 수지의 조합물도 본원에서 사용하는 것으로 고려된다.

[0223]

본 발명의 접착 조성물은 적어도 하나의 유리 라디칼 개시제를 임의로 포함한다. 본원에서 사용되는 용어 "유리 라디칼 개시제"는 충분한 에너지 (예를 들어, 광, 열 등)에 노출시에 하전되지 않은 두 부분으로 분해되지만 각각의 부분이 적어도 하나의 쌍을 형성하지 않은 전자를 보유하는 임의의 화학 물질종을 의미한다. 본 발명의 실시에서 사용하기 위한 바람직한 유리 라디칼 개시제는 약 70 내지 180℃의 온도에서 분해 (즉, 반감기가 약 10 시간임)되는 화합물이다.

[0224]

본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 유리 라디칼 경화 개시제는 예를 들어, 퍼옥사이드 (예를 들어, 퍼옥시 에스테르, 퍼옥시 카르보네이트, 히드로퍼옥사이드, 알킬퍼옥사이드, 아릴퍼옥사이드 등), 아조 화합물 등을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 유리 라디칼 개시제는 퍼옥사이드 (예를 들어, 디쿠밀 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 2-부탄논 퍼옥사이드, tert-부틸 퍼벤조에이트, 디-tert-부틸 퍼옥사이드, 2,5-비스(tert-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸헥산, 비스(tert-부틸 퍼옥시)소프로필벤젠, 및 tert-부틸 히드로퍼옥사이드, 아조 화합물 (예를 들어, 2,2'-아조비스(2-메틸프로판니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부탄니트릴), 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴)) 등을 포함한다.

[0225]

별법으로, 본 발명의 조성물은 경화 개시제를 사용할 필요없이 경화된다. 예를 들어, 본 발명의 조성물은 전자기 방사선 (예를 들어, 가시광, 자외광)에 노출시에 경화될 수 있다.

[0226]

본 발명에 따른 접착 조성물은 일반적으로 약 1 wt% 내지 약 95 wt%의 열경화성 모노머, 약 0.2 wt% 내지 약 2.0 wt%의 경화 개시제 및 약 0.05 wt% 내지 약 95 wt%의 스페이서를 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 접

착 조성물은 약 5 wt% 내지 약 85 wt%의 열경화성 모노머 및 0.05 wt% 내지 약 50 wt%의 스페이서를 포함한다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 접착 조성물은 약 10 wt% 내지 약 75 wt% 열경화성 모노머 및 0.05 wt% 내지 약 10 wt% 스페이서를 포함한다.

[0227] 당업계의 숙련인이 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 접착 조성물은 미국 특허 제5,323,060호 (그 전부가 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 멀티칩 모듈의 제조, 미국 특허 제5,286,679호 (그 전부가 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 방법, 미국 특허 제5,140,404호 (그 전부가 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 것과 같은 반도체 집적회로 소자의 제조, 미국 특허 제6,465,893호 (그 전부가 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 것과 같은 반도체 칩 어셈블리의 제조 등을 포함하여 매우 다양한 용도에서 유용하다.

[0228] 이제 여러 적층 다이 구조체가 도시된 도면을 참고로 하여 설명한다. 예를 들어, 도 1은 (20) 및 (22)에 도시된 본 발명의 접착제를 사용하여 기관 (1)에 소자 (3) 및 (5)가 장착된 적층 구조를 도시한 것이다. 본 발명의 접착체에 유기 스페이서가 존재하면 어셈블리의 전체 치수에 걸쳐서 실질적으로 일정한 접착선이 유지됨을 알 수 있다. 와이어 결합 (11)은 소자 (3)을 기관 (1)에 전기적으로 연결시키며, 와이어 결합 (13)은 소자 (5)를 기관 (1)에 전기적으로 연결시킨다. 도 1에 도시된 실시태양에서, 소자 (5)는 소자 (3)보다 치수가 작다. 땀납 범프 (solder bump) (10)은 기관 (1) 아래에 배치된 것으로 도시되어 있다. 당업계의 숙련인이 쉽게 이해할 수 있는 바와 같이, 추가의 소자가 소자 (5) 위에 장치될 수 있고, 이에 의해 훨씬 밀도가 더 큰 제품을 제공할 수 있다.

[0229] 다른 예로서, 도 2는 기관 상에 적층된 다중 소자의 크기가 실질적으로 동일한 적층 어셈블리를 도시한 것이다. 따라서, 소자 (3) 및 (5') 사이에 사용된 본 발명의 접착제는 와이어 결합 (15)를 포함하지 않고 단지 장착된 2개의 소자 사이의 공간만을 충전하거나, 또는 본 발명의 접착제는 와이어 결합 (15)를 포함하여 두개의 소자 사이의 공간을 완전히 충전할 수 있다. 이러한 방식으로, 추가의 보호를 와이어 결합 구조체에 제공할 수 있다.

[0230] 또다른 예로서, 도 3은 플립 (flipped) 칩이 땀납 범프 (10)을 통해 소자의 나머지와 전기적으로 접촉하는 기관 (1)로서 기능하는 적층 어셈블리를 도시한 것이다. 어셈블리의 나머지는 다양한 방식, 예를 들어 도 1 및 2에 도시한 바와 같이 제조할 수 있다. 단순화를 위해, 소자 (3) 및 (5)의 동일한 포맷은 도 1에 도시된 바와 같이 표시한다.

[0231] 본 발명에 따른 접착 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 10 wt%의 적어도 하나의 커플링제를 임의로 포함한다. 바람직하게는, 사용시에 커플링제는 약 0.2 wt% 내지 약 5 wt%의 범위로 존재한다. 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 커플링제는 실록산, 실리케이트 에스테르, 금속 아크릴레이트 염, 티타네이트 등을 포함한다.

[0232] 본 발명의 접착 조성물은 적어도 하나의 충전제를 임의로 포함할 수 있다. 본 발명의 실시에서 임의로 사용하기 위해 고려되는 충전제는 스페이서와 다르고, 임의로 전도성 (전기 및(또는) 열)일 수 있다. 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 전기 전도성 충전제는 예를 들어, 은, 니켈, 금, 코발트, 구리, 알루미늄, 흑연, 은 코팅 흑연, 니켈 코팅 흑연, 상기 금속의 알로이 등, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 충전제의 분말과 플레이크 형태는 모두 본 발명의 접착 조성물에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 플레이크의 두께는 약 2 마이크로 미만이요, 평면 치수는 약 20 내지 약 25 마이크로이다. 본원에서 사용되는 플레이크는 바람직하게는 약 0.15 내지 5.0 m^2/g 의 표면적 및 약 0.4 내지 약 5.5 g/cc 의 탭 (tap) 밀도를 갖는다. 본 발명의 실시에서 사용되는 분말의 직경은 약 0.5 내지 15 마이크로이 바람직하다. 존재할 경우, 충전제는 일반적으로 약 1 wt% 내지 약 95 wt%의 접착 조성물을 구성한다.

[0233] 본 발명의 실시에서 임의로 사용하기 위해 고려되는 열 전도성 충전제는 예를 들어 질화붕소, 탄화규소, 다이아몬드, 흑연, 산화베릴륨, 마그네시아, 실리카, 알루미늄 등을 포함한다. 충전제의 입자 크기는 약 0.5 마이크로 내지 약 25 마이크로일 것이다. 바람직하게는, 입자 크기는 약 20 마이크로이다.

[0234] 전기 및(또는) 열 전도성 충전제는 임의로 (및 바람직하게는) 킬레이팅제, 환원제, 비이온계 윤활제 또는 이들의 혼합물로 처리함으로써 촉매 활성 금속 이온이 실질적으로 존재하지 않게 된다. 상기 처리는 그 전부가 본원에 참고로 포함된 미국 특허 제5,447,988호에 기재되어 있다.

[0235] 임의로, 전기 전도제 또는 열 전도제가 아닌 충전제를 사용할 수 있다. 상기 충전제는 접착 체제에 다른 일부 특성, 예를 들어, 경화된 접착제의 열 팽창 감소, 유전율 감소, 인성의 개선, 소수성의 증가 등을 부여하기 위해 바람직할 수 있다. 상기 충전제의 예는 불소화 탄화수소 중합체 (예를 들어, 테플론 (TEFLON)TM), 열

가소성 중합체, 열가소성 엘라스토머, 미카, 융합 (fused) 실리카, 유리 분말 등을 포함한다.

[0236] 적어도 하나의 커플링제 및 적어도 하나의 충전제를 포함하는 본 발명의 접착 조성물은 일반적으로 약 1 wt% 내지 약 95 wt%의 적어도 하나의 열경화성 모노머, 약 0.2 wt% 내지 약 2.0 wt%의 적어도 하나의 경화 개시제, 약 0.5 wt% 내지 약 5 wt%의 적어도 하나의 커플링제, 약 1 wt% 내지 약 95 wt%의 적어도 하나의 충전제 및 약 0.05 wt% 내지 약 50 wt%의 스페이서를 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 접착 조성물은 약 5 wt% 내지 약 85 wt%의 열경화성 모노머, 약 10 wt% 내지 약 85 wt%의 적어도 하나의 충전제 및 약 0.05 wt% 내지 약 50 wt%의 스페이서를 포함한다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 접착 조성물은 약 10 wt% 내지 약 75 wt%의 열경화성 모노머, 약 30 wt% 내지 약 80 wt%의 적어도 하나의 충전제 및 0.05 wt% 내지 약 10 wt%의 스페이서를 포함한다.

[0237] 본 발명의 다른 특징에서, 본 발명의 접착 조성물 및 임의로 하나 이상의 유기 중합체로 제조된 스페이서와 상이한 충전제를 포함하는 다이 부착 페이스트가 제공된다. 본 발명의 다이 부착 페이스트에 존재할 경우, 충전제는 일반적으로 전체 다이 부착 페이스트의 약 10 내지 90 wt%를 구성하고, 본 발명의 접착 조성물 은 전체 다이 부착 페이스트의 약 10 내지 80 wt%를 구성한다.

[0238] 본 발명의 또다른 특징에서, 기관과 소자 사이에 위치한 본 발명의 접착 조성물의 충분량을 접착 조성물 경화에 적합한 조건에 적용시키는 것을 포함하는, 스페이서가 소자와 기관 사이의 접착선 두께를 조절하는, 소자와 기관 사이에 실질적으로 균일한 접착선을 생성시키는 방법이 제공된다. 특히, 접착선 두께는 스페이서의 크기에 의해 결정된다. 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 소자는 임의의 표면 장각 부재, 예를 들어, 반도체 다이 (예를 들어, 와이어 결합된 플립 칩 등), 레지스터, 축전기 등을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 방법 실시에 사용하기 위해 고려되는 소자는 반도체 다이이다. 사용하기 위해 고려되는 기관은 금속 기관 (예를 들어, 리드 프레임) 및 유기 기관 (예를 들어, 라미네이트, 볼 그리드 어레이, 폴리아미드 필름 등)을 포함한다.

[0239] 본 발명의 다이 부착 조성물 경화에 적합한 조건은 상기 어셈블리를 약 300℃ 미만의 온도에 약 0.5 내지 약 2분 동안 적용시키는 것을 포함한다. 상기 신속하고 짧은 시간의 가열은 다양한 방법, 예를 들어 직렬 가열 레일, 벨트 퍼너스 등으로 수행할 수 있다.

[0240] 별법으로, 본 발명의 다이 부착 조성물 경화에 적합한 조건은 상기 어셈블리를 약 120℃ 내지 약 200℃의 온도에 약 15분 내지 약 60분 동안 적용시키는 것을 포함한다. 상기 조건은 다양한 방법, 예를 들어 상기 어셈블리를 경화 오븐에 도입하여 용이하게 생성시킬 수 있다.

[0241] 본 발명의 다른 특징에서, 기관과 소자 사이에 위치한 본 발명의 접착 조성물의 충분량을 접착 조성물 경화에 적합한 조건에 적용시키는 것을 포함하는, 스페이서가 소자와 기관 사이의 접착 갭 두께를 조절하는, 소자와 기관 사이의 접착 갭 두께를 조절하는 방법이 제공된다.

[0242] 본 발명의 또다른 특징에서, 기관과 소자 사이에 위치한 본 발명의 접착 조성물의 충분량을 접착 조성물 경화에 적합한 조건에 적용시키는 것을 포함하는, 스페이서가 소자와 기관 사이의 접착선에 걸쳐 평면도를 유지시키는, 접착선에 걸쳐 평면도를 유지시키는 방법이 제공된다.

[0243] 본 발명의 또다른 특징에서, 기관과 각각의 다이스 사이에 위치한 본 발명의 접착 조성물의 충분량을 접착 조성물 경화에 적합한 조건에 적용시키는 것을 포함하는, 기관에 적층 배열로 부착된 적어도 2개의 반도체 다이스 사이에 실질적으로 균일한 접착선을 생성시키는 방법이 제공된다. 당업계의 숙련인이 용이하게 이해할 수 있는 바와 같이, 일부 경우에 본 발명의 접착 제제가 접착 부착되는 표면 사이의 갭을 실질적으로 완전히 충전하는 것이 바람직할 수 있다. 다른 용도에서, 본 발명의 접착 제제가 접착 부착되는 표면 사이의 갭을 완전히 충전하지 않는 것이 바람직할 수 있다. 당업계의 숙련인이 용이하게 이해할 수 있는 바와 같이, 결합된 다이스는 동일하거나 상이한 크기일 수 있다.

[0244] 본 발명의 또다른 특징에서, 기관과 각각의 다이스 사이에 위치한 본 발명의 접착 조성물의 충분량을 접착 조성물 경화에 적합한 조건에 적용시키는 것을 포함하는, 스페이서 다이를 사용할 필요없이 적어도 2개의 반도체 다이스를 적층 배열로 기관에 접착 부착시키는 방법이 제공된다. 당업계의 숙련인이 용이하게 이해할 수 있는 바와 같이, 일부 경우에 본 발명의 접착 제제가 접착 부착되는 표면 사이의 갭을 실질적으로 완전히 충전하는 것이 바람직할 수 있다. 다른 용도에서, 본 발명의 접착 제제가 접착 부착되는 표면 사이의 갭을 완전히 충전하지 않는 것이 바람직할 수 있다. 당업계의 숙련인이 용이하게 이해할 수 있는 바와 같이, 결합된 다이스는 동일하거나 상이한 크기일 수 있다.

- [0245] 본 발명의 또다른 특징에서, 각각의 다이스 사이에 위치한 접착 조성물을 접착 조성물 경화에 적합한 조건에 적용시키는 것을 포함하는, 다수의 반도체 다이스를 적층 배열로 포함하는 어셈블리에서 반도체 다이스 사이의 접착선 두께를 조절하는 방법이 제공된다. 당업계의 숙련인이 용이하게 이해할 수 있는 바와 같이, 일부 경우에 본 발명의 접착 제제가 접착 부착되는 표면 사이의 갭을 실질적으로 완전히 충전하는 것이 바람직할 수 있다. 다른 용도에서, 본 발명의 접착 제제가 접착 부착되는 표면 사이의 갭을 완전히 충전하지 않는 것이 바람직할 수 있다. 당업계의 숙련인이 용이하게 이해할 수 있는 바와 같이, 결합된 다이스는 동일하거나 상이한 크기일 수 있다.
- [0246] 본 발명의 또다른 특징에 따르면, 본 발명의 접착 조성물을 사용하여 함께 접착된 부품의 어셈블리가 제공된다. 따라서, 예를 들어 본 발명의 접착 조성물의 경화 분취액에 의해 제2 물품에 영구적으로 접착된 제1 물품을 포함하는 어셈블리가 제공된다. 본 발명의 조성물을 사용하는 어셈블리를 위한 물품은 메모리 소자, ASIC 소자, 마이크로프로세서, 플래시 메모리 소자 등을 포함한다.
- [0247] 본 발명의 또다른 특징에서, 기관 및 적층 배열로 기관 상에 위치한 다수의 반도체 다이스를 포함하는, 각각의 반도체 다이가 본 발명의 접착 조성물의 경화 분취액에 의해 기관 또는 다른 다이에 접착된 어셈블리가 제공된다.
- [0248] 본 발명의 또다른 특징에서, 적어도 하나의 반도체 다이, 적어도 하나의 기관 및 이들 사이에 위치하는 접착 조성물을 포함하는 어셈블리에 접착선이 제공되고, 여기서 접착선의 두께는 접착 제제 내의 다수의 스페이서에 의해 결정된다. 바람직하게는, 어셈블리는 두께가 약 1 mil 내지 약 8 mil인 접착선을 포함한다.
- [0249] 본 발명의 또다른 특징에서, 다이 부착 및 다른 용도에 사용하기 적합한 접착 필름 조성물이 제공된다. 상기 조성물은 상기한 바와 같은 접착 조성물 및 열가소성 엘라스토머를 포함한다. 상기 엘라스토머는 화학식 (A-B) 또는 (A-B-A) (여기서 A는 비엘라스토머 중합체 블록이고, B는 임의로 치환된 올레핀 모노머 및(또는) 임의로 치환된 공액 디엔 모노머의 중합 생성물인 엘라스토머 중합체 블록임)의 적어도 하나의 유닛을 갖는 블록 공중합체이다.
- [0250] 본원에서 사용되는 용어 "블록 공중합체"는 함께 연결된 2 이상의 상이한 중합체 서브유닛으로 구성되는 중합체를 의미한다. 엘라스토머 중합체 블록은 고무상 특성을 보이는 중합체 서브유닛이다. 즉, 실온에서 연질이고, 응력 하에서 변형되나 응력 제거시에 회복한다. 비엘라스토머 중합체 블록은 실온에서 경질이고 연신되지 않는 중합체 서브유닛이다. 폴리부타디엔은 엘라스토머 중합체 블록의 예이고, 폴리스티렌은 비엘라스토머 블록의 예이다.
- [0251] 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 열가소성 엘라스토머는 예를 들어, 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.
- [0252] 본 발명의 다른 특징에서, 상기 접착 필름 제제를 사용하는 어셈블리 및 그의 제조 방법이 제공된다. 따라서, 본 발명은 기관과 소자 사이에 위치한 본 발명의 접착 조성물의 충분량을 접착 제제의 경화에 적합한 조건에 적용시키는 것을 포함하는, 소자를 기관에 접착 부착시키는 방법을 제공한다. 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 소자는 임의의 표면 장착 부재, 예를 들어, 반도체 다이, 레지스터, 축전기 등을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 실시에서 사용하기 위해 고려되는 소자는 반도체 다이이다. 사용하기 위해 고려되는 기관은 금속 기관 (예를 들어, 리드 프레임) 및 유기 기관 (예를 들어, 라미네이트, 볼 그리드 어레이, 폴리아미드 필름 등)을 포함한다.
- [0253] 상이한 조건이 본 발명의 접착 필름 조성물의 경화에 적합하다. 예를 들어, 일부 실시태양은 본 발명의 접착 조성물을 적어도 약 150℃ 이상, 약 300℃ 미만의 온도에 약 0.5 내지 약 2분 동안 적용시키는 것을 포함한다. 상기 신속하고 짧은 시간의 가열은 다양한 방법, 예를 들어 직렬 가열 레일, 벨트 퍼너스 등으로 수행할 수 있다. 다른 실시태양은 본 발명의 필름 접착 조성물을 약 120℃ 내지 약 200℃의 온도에 약 15 내지 약 60분 동안 적용시키는 것을 포함한다. 상기 조건은 다양한 방법, 예를 들어 상기 본 발명의 필름 접착 조성물을 경화 오븐에 도입하여 용이하게 생성시킬 수 있다. 또다른 실시태양에서, 본 발명의 필름 접착 조성물 경화에 적합한 조건은 본 발명의 필름 접착 조성물을 액체 접착제의 점도를 증가시키고 점착성을 감소시키기 위해 충분히 높지만 완전한 경화를 방지하도록 충분히 낮은 온도에서 예비경화시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 예비경화된 접착 필름 조성물이 적용된 물품은 이어서 일정 시간 후에 충분히 경화된 접착을 제공하기

위해 상기한 바와 같이 최종 경화 처리될 수 있다.

[0254] 본 발명을 이하의 비제한적인 실시예를 참고로 하여 보다 상세하게 설명한다.

[0255] 실시예

[0256] 본 실시예는 3가지 상이한 본 발명의 접착 조성물, 즉 DR48, DR51 및 DR50에 대한 접착선 데이터를 제시한다. 본 발명의 각각의 조성물은 다음 성분을 함유하는 동일한 베이스 조성물로부터 제조하였다.

[0257] X-비스말레이미드 (미국 특허 제6,034,194호와 동 제6,034,195호) 34.75%

[0258] Ricon 130 (사르토머 (Sartomer)) 13.38%

[0259] Ricon 130 MA (사르토머) 5.06%

[0260] (글리시독시프로필) 트리메톡시실란 (알드리치 (Aldrich)) 2.0%

[0261] 테플론™ (듀퐁 (DuPont)) 42%

[0262] 페르카독스 (Perkadox) 16 (악조 케미칼스 (Akzo Chemicals)) 1.12%

[0263] 트리가녹스 (Triganox) 141 (악조 케미칼스) 1.69%

[0264] 상기 나열된 성분에 추가로, 본 발명의 조성물 DR48은 3 내지 4 mil 스페이서를 함유하였고, 본 발명의 조성물 DR51은 4 내지 5 mil 스페이서를 함유하였으며, 본 발명의 조성물 DR50은 5 내지 6 mil 스페이서를 함유하였다.

[0265] 표 1에 제시된 접착선 데이터는 배치력 (placement force)이 10N이고 Hot-Block 상에서 150℃에서 1분 동안 경화된 500 × 500 × 14 mil 다이의 상부에 300 × 300 × 14 mil 다이를 포함하는 부품에 대해 얻었다.

표 1

[0266]

	평균 접착선 (4개 모서리로부터)			최대 접착선 경사 (최대 모서리-최소 모서리)		
	DR48	DR51	DR50	DR48	DR51	DR50
	3.3	4.6	5.5	0.1	0.1	0.4
	3.2	4.5	5.3	0.4	0.2	0.3
	3.2	4.5	5.3	0.3	0.6	0.1
	3.8	4.3	5.3	0.2	0.4	0.1
	3.2	4.5	5.4	0.3	0.4	0.4
	3.3	4.2	4.1	0.4	0.2	0.3
	3.3	4.4	5.6	0.1	0.1	0.2
	3.3	4.4	5.3	0.5	0.1	0.3
	3.4	4.4	5.4	0.2	0.6	0.3
	3.6	4.3	5.3	0.5	0.3	0.3
X-바	3.36	4.41	5.25	0.30	0.30	0.27
(상기 모든 값은 mil 단위이다)						

[0267] 표 1에 제시된 접착선 데이터로부터 쉽게 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 각 조성물은 각 제제에 대해 선택된 스페이서의 크기에 대응하는 접착선 두께를 제공한다. 예를 들어, 4 내지 5 mil 스페이서를 포함하는 본 발명의 조성물 DR51은 4.41 mil의 접착선 두께를 제공한다. 추가로, 표 1에 나타낸 데이터는 본 발명의 각 조성물이 전체 접착선을 가로질러 실질적으로 균일한 평면도를 제공한다는 것을 분명히 보여준다.

[0268] 표 2에 나타낸 데이터는 접착선을 > 1 mil로 조절하기 위해 1.5 mil 스페이서를 사용하여 전기 전도성 접착제에 대해 얻었다. 따라서, 접착제 (1.5 mil 스페이서를 첨가하거나 첨가하지 않은)를 78 × 71 mil 다이에 도포하고 급속 경화시켰다 (240℃에서 23초, 이어서 290℃에서 추가로 27초).

표 2

[0269]

특성	비교예	본 발명 (0.1 wt% 1.5 mil 스페이서)
경화 평균 BLT	~0.4 mil	1.4 mil
RT 다이 전단	15.1+/-2.5 kg-f	13.8+/-2.7 kg-f
245℃ 다이 전단	3.6+/-0.5 kg-f	3.4+/-0.8 kg-f
MSL L1 260℃ 후 RT 다이 전단	17.4+/-1.5 kg-f	17.6+/-2.5 kg-f
MSL L1 260℃ 후 245℃ 다이 전단	3.7+/-0.5	4.4+/-0.9
와이어 결합에서 전기 시험, 실패수	0/1200	0/420

[0270]

표 2에 제시된 데이터로부터 쉽게 알 수 있는 바와 같이, 스페이서의 존재는 개질된 접착제의 다이 전단 강도 또는 전기적 특성과 같은 특성에 유의한 영향을 끼치지 않으면서 일정한 접착선을 유지시킨다. 유사하게, 본원에서 고려된 스페이서의 존재는 스페이서가 첨가되는 하부 접착제의 파괴 인성에 실질적으로 영향을 끼치지 않는 것이 관찰되었다.

도면의 간단한 설명

[0040]

도 1은 본 발명의 접착제를 사용하여 제조된 적층 다이 어셈블리의 일 실시태양의 단면도이다.

[0041]

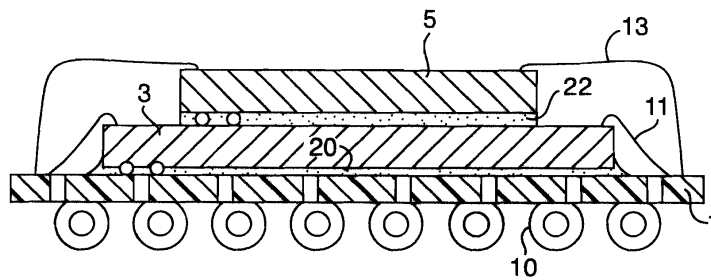
도 2는 본 발명의 접착제를 사용하여 제조된 적층 다이 어셈블리의 다른 실시태양의 단면도이다.

[0042]

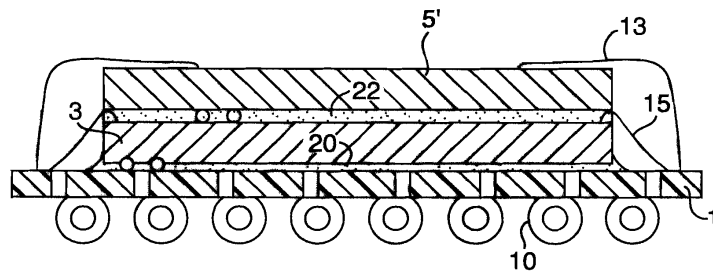
도 3은 본 발명의 접착제를 사용하여 제조된 적층 다이 어셈블리의 또다른 실시태양의 단면도이다.

도면

도면1



도면2



도면3

