



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월17일
 (11) 등록번호 10-1375297
 (24) 등록일자 2014년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 7/02 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01) *H01L 21/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0140386
 (22) 출원일자 2011년12월22일
 심사청구일자 2012년12월28일
 (65) 공개번호 10-2013-0072800
 (43) 공개일자 2013년07월02일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP11343476 A*
 JP2006131690 A*
 WO2011004706 A1*
 KR1020100077792 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제일모직주식회사
 경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)
 (72) 발명자
이준우
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)
김성민
 경기도 의왕시 고산로 56, 전자재료부문 필름소재
 연구소 DAF (고천동, 제일모직)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인에이아이피

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김한성

(54) 발명의 명칭 **반도체용 접착 조성물 및 이를 포함하는 접착 필름**

(57) 요약

본 발명은 125℃에서 10분의 제1 단계, 150℃에서 5분의 제2 단계, 175℃에서 1분의 제3 단계, 및 175℃에서 1시간의 제4 단계의 경화 공정 중, 상기 제1 단계에서의 DSC 경화율이 전체 경화율 100% 대비 40% 이하이며, 제4 단계의 DSC 경화율은 상기 제3 단계의 경화율 대비 30% ~ 60%의 상승률을 갖으며, 제2 단계 및 제3 단계는 전 단계의 DSC 경화율 대비 5% 이상의 상승률을 갖는 것을 특징으로 하는, 반도체 접착 필름에 관한 것이다.

(72) 발명자

김인환

경기도 의왕시 고산로 56, R&D센터 7층 디바이스
소재 GROUP (고천동, 제일모직)

박백성

경기도 의왕시 고산로 56, R&D센터 7층 디바이스
소재 GROUP (고천동, 제일모직)

임수미

경기도 의왕시 고산로 56, R&D센터 10층 DAF
GROUP (고천동, 제일모직)

최재원

경기도 의왕시 고산로 56, R&D센터 10층 기능성
개발팀 DAF (고천동, 제일모직)

특허청구의 범위

청구항 1

열가소성 수지;

에폭시 수지;

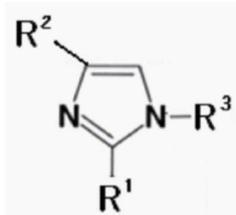
페놀 경화 수지 및 아민 경화 수지로부터 1종 이상 선택된 경화 수지;

화학식 1 또는 화학식 2로 정의되는 이미다졸계 경화촉진제; 및

충진제를 포함하며,

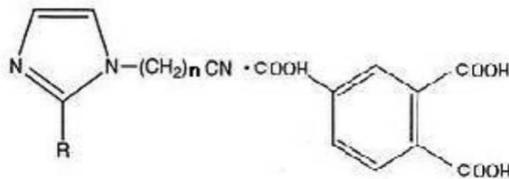
125℃에서 10분의 제1 단계, 150℃에서 5분의 제2 단계, 175℃에서 1분의 제3 단계, 및 175℃에서 1시간의 제4 단계의 경화 공정 중, 상기 제1 단계에서의 DSC 경화율이 전체 경화율 100% 대비 40% 이하이며, 상기 제4 단계의 DSC 경화율은 제3 단계의 경화율 대비 30% ~ 60%의 상승률을 가지며, 상기 제2 단계 및 제3 단계의 DSC 경화율은 각각 전 단계의 DSC 경화율 대비 5% 이상의 상승률을 갖는 것을 특징으로 하는, 반도체 접착 필름.

[화학식 1]



상기 식에서, R¹은 수소이거나 C₁₋₁₂ 알킬이고, R²은 수소이거나 C₁₋₆ 알킬이고, R³은 아릴 또는 헤테로아릴기와 연결된 C₁₋₆ 알킬이고, 상기 아릴 또는 헤테로아릴은 비치환되거나 COOH 또는 NH₂로 1회 내지 3회 치환될 수 있다.

[화학식 2]



상기 식에서, R은 탄소수 1 내지 14의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, n은 1 내지 6의 정수이다.

청구항 2

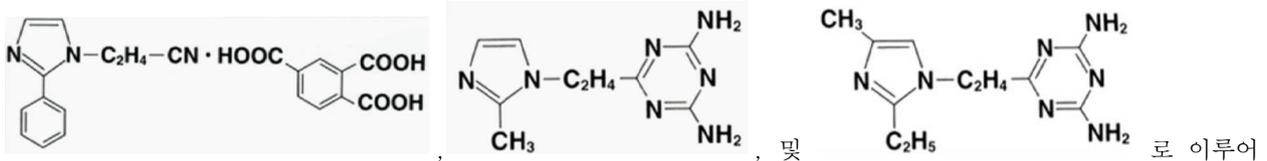
제1항에 있어서, 상기 제2 단계의 DSC 경화율이 상기 제1 단계의 경화율 대비 5% 내지 50%의 상승률을 가지며, 상기 제3 단계의 DSC 경화율이 상기 제2 단계의 경화율 대비 5% 내지 25%의 상승률을 갖는 것을 특징으로 하는, 반도체 접착 필름.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 이미다졸계 경화촉진제가



진 군으로부터 선택되는, 반도체 접착 필름.

청구항 5

제1항에 있어서, 125℃에서 10분 경화 및 150℃에서 5분 경화후 보이드가 10% 미만이고, 125℃에서 10분 경화 및 150℃에서 5분 경화 및 175℃에서 1분 경화 후 보이드가 20% 미만인, 반도체 접착 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 120℃에서 1초 동안 칩 접착하고 125℃에서 10분 및 150℃에서 5분 경화 후의 다이웨어 강도가 1 kgf/칩 이상인, 반도체 접착 필름.

청구항 7

제1항에 있어서, 120℃에서 1초 동안 칩 접착하고 125℃에서 10분, 150℃에서 5분, 및 175℃에서 1시간 동안 경화하고 260℃에서의 리플로우를 3회 실시한 후의 다이웨어 강도가 10.0 kgf/칩 이상인, 반도체 접착 필름.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서, 반도체 접착 필름 형성 조성물의 고형분 총 100 중량부에 대해,

- (a) 열가소성 수지 10 내지 60 중량부,
- (b) 에폭시 수지 15 내지 40 중량부,
- (c) 페놀형 경화 수지 및 아민 경화 수지로부터 1종 이상 선택된 경화 수지 5 내지 25 중량부,
- (d) 화학식 1 또는 화학식 2의 이미다졸계 경화촉진제가 0.05 내지 10 중량부; 및
- (e) 충전제가 1 내지 30 중량부로 포함되는, 반도체 접착 필름.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 열가소성 수지의 고형 중량이 상기 에폭시 수지 및 상기 경화 수지의 고형 중량 합보다 작거나 같은, 반도체 접착 필름.

청구항 11

제1항, 제2항, 제4항 내지 제7항, 제9항 및 제10항 중 어느 하나의 항에 따른 반도체 접착 필름으로 접속된 반도체 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 반도체용 접착 조성물 및 이를 포함하는 접착 필름에 관한 것이다. 보다 구체적으로 125℃에서 10분의 제1 단계, 150℃에서 5분의 제2 단계, 175℃에서 1분의 제3 단계, 및 175℃에서 1시간의 제4 단계의 경화 공정 중, 상기 제1 단계에서의 DSC 경화율이 전체 경화율 100% 대비 40% 이하이며, 상기 제4 단계의 DSC 경화율이 제3 단계의 경화율 대비 30% ~ 60%의 상승률을 가지며, 상기 제2 단계 및 제3 단계의 DSC 경화율은 각각 전 단계의 DSC 경화율 대비 5% 이상의 상승률을 갖는 것을 특징으로 하는, 반도체 접착 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재 일반 MCP(Multi-chip packaging)용 DAF(Die attach film)의 Die bonding 공정조건은 100~120℃의 온도에서 실시하고 125℃~150℃ 수준에서 1시간 정도의 Die attach cure를 기본적으로 실시하고 있다. 하지만 최근 기존의 경화 조건이 아닌 경화시간을 단축시키는 공정으로의 시도가 이루어지고 있으며 이는 기존 125℃~150℃ 수준에서 1시간 정도의 경화를 1시간 미만의 조건으로 경화시간을 단축시키면서 동등한 수준의 신뢰성을 확보해야 하는 과제를 남기고 있다.

[0003] 일반적으로 125~150℃ 다이 어택치 큐어(die attach cure) 진행시 DAF의 유동성은 증가하게 되며 다이 어택치시 발생한 어택치 보이드를 채우며 경화가 진행되게 되는데 이때 유동성이 증가하면서도 충분한 경화가 진행되지 못하면 경화밀도가 충분히 안정적으로 증가되기 전에 후속 열공정(와이어본딩, EMC(Epoxy-Mold Cure 등)에서의 고온 노출로 인해 발포성 보이드가 발생하게 된다. 이러한 발포성 보이드는 열 공정시 확장 또는 증가하게 되며 EMC 몰드이후의 Reflow등의 열공정에서 thermal shock 등으로 이 보이드가 팽창하여 DAF의 pop corn crack 및 swelling 불량등의 신뢰성 문제를 야기시키게 된다. 이러한 발포성 보이드의 특성을 억제하기 위해 Fast cure의 특성을 지닌 경화촉진제를 사용하여 단축된 경화시간에서의 경화율 상승을 높이게 되면 첫째로 DAF 제조시의 건조단계에서의 온도에 대한 반응안정성이 낮아지고 둘째로 초기의 빠른 반응성에 의해 모듈러스의 증가가 커져 다이 어택치 큐어 단계에서의 Gap fill 특성 및 void 제거 특성 등이 감소하게 된다. 또한 셋째로 초기의 높은 경화율은 경화의 발열반응을 DAF 내부에서 격렬하게 일으켜 DAF 내부의 온도를 상승시키고 이러한 thermal shock에 의해 오히려 발포성 보이드의 발생 및 확장이 커지는 문제를 가지게 된다.

[0004] 이를 방지하기 위하여 첫째로 125~150℃의 1시간 미만의 경화시간 중 충분한 경화율을 확보할 수 있는 경화속도의 경화촉진제를 선택하는 것, 즉 이 경화촉진제에 의한 초기 다이 어택치 큐어시의 경화율이 10~40% 수준으로 후속 열공정을 통해 DAF의 신뢰성 확보가 가능한 최소한의 경화율 확보가 가능하고 또한 후속 열공정을 통해 경화율의 계단식 상승이 가능한 범위의 경화율을 가지는 것을 특징으로 하는 것과, 둘째로 이 경화 촉진제에 의한 경화 반응이 125℃ 20분 이하의 경화/와이어 본딩시 150℃ 5분 경화/EMC 몰드시 175℃ 1분의 열공정에서 각 공정별 DSC 경화율 상승이 계단식이어서 125℃에서 10분 경화시의 경화율이 전체 경화율(100%) 대비 40% 이하이며, 이후 와이어 본딩 공정 및 EMC 공정에서 각각 경화율 상승폭이 작아지는 단계적 상승을 가짐으로써 급격한 경화 발열 반응에 의한 DAF 내부의 온도 상승으로 인한 보이드 확장 및 발생이 억제될 수 있는 것을 특징으로 하는 경화부를 설계할 필요가 있다.

[0005] 한편, 대한민국 특허 등록 제1019754호에서는 반응 온도 범위가 서로 다른 2종류의 경화 촉진제를 사용함으로써 다이 접착 후 실시하는 경화 후에도 잔존 경화율을 부여하여 EMC 몰드시 보이드 제거가 가능한 반도체용 접착 필름을 제공한다. 또한, 대한민국 특허 등록 제0980383호에서는 상대적으로 낮은 경화 온도를 가진 조성물과 상대적으로 높은 경화 온도를 가진 조성물을 포함함으로써 경화 반응 속도를 조절하는 접착제를 제공한다. 그러나, 상기 특허 문헌에 개시된 접착 필름은 다이 어택치 후 오븐 큐어 공정에서 경화가 너무 많이 진행되거나 PMC 공정에서 잔존 경화율이 불충분하여 보이드의 발생 및 확장을 억제하기에는 부족하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 특허 등록 제1019754호

(특허문헌 0002) 대한민국 특허 등록 제0980383호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 없음

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 경화율을 계단식으로 상승시켜, 급격한 경화 발열 반응에 의해 DAF 내부의 온도 상승으로 인한 보이드 확장 및 발생이 억제될 수 있는 반도체용 접착 조성물 및 이를 포함하는 접착 필름을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 경화가 단계에 따라 서서히 진행됨에 따라 보이드가 발생하지 않으며 접착력 및 내리플로우 테스트에서 우수한 결과를 보이는 반도체용 접착 조성물 및 이를 포함하는 접착 필름을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 175℃에서 1분의 EMC 몰드 공정에서 보이드가 20% 미만이 되도록 하는 반도체용 접착 조성물 및 이를 포함하는 접착 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 양태는, 125℃에서 10분의 제1 단계, 150℃에서 5분의 제2 단계, 175℃에서 1분의 제3 단계, 및 175℃에서 1시간의 제4 단계의 경화 공정 중, 상기 제1 단계에서의 DSC 경화율이 전체 경화율 100% 대비 40% 이하이며, 상기 제4 단계의 DSC 경화율이 상기 제3 단계의 경화율 대비 30% ~ 60%의 상승률을 가지며, 상기 제2 단계 및 제3 단계의 DSC 경화율은 각각 전 단계의 DSC 경화율 대비 5% 이상의 상승률을 갖는 것을 특징으로 하는, 반도체 접착 필름에 관한 것이다.

[0012] 또한, 본 발명은 125℃에서 10분의 제1 단계, 150℃에서 5분의 제2 단계, 175℃에서 1분의 제3 단계, 및 175℃에서 1시간의 제4 단계의 경화 공정 중, 상기 제1 단계에서의 DSC 경화율이 전체 경화율 100% 대비 40% 이하이며, 상기 제2 단계의 DSC 경화율이 상기 제1 단계의 경화율 대비 5% 내지 50%의 상승률을 가지며, 상기 제3 단계의 DSC 경화율이 상기 제2 단계의 경화율 대비 5% 내지 25%의 상승률을 가지며, 제4 단계의 DSC 경화율은 상기 제3 단계의 경화율 대비 30% 내지 60%의 상승률을 갖는 것을 특징으로 하는, 반도체 접착 필름에 관한 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 양태는, 125℃에서 10분 경화 및 150℃에서 5분 경화후 보이드가 10% 미만이고, 125℃에서 10분 경화 및 150℃에서 5분 경화 및 175℃에서 1분 경화 후 보이드가 20% 미만인, 반도체용 접착 필름에 관한 것이다. 상기 125℃에서 10분 경화 및 150℃에서 5분 경화후 보이드는, 반도체 접착 조성물을 잔류 solvent 1% 미만으로 두께 50~60um로 제작하여 슬라이드 glass와 슬라이드 glass 사이에 60도 조건에서 라미네이션(Lamination)하고 125℃ Oven에서 10분 및 150℃ hot plate 에서 5분간 경화 후 현미경(배율 : x25)으로 촬영후 이미지 분석을 통해 측정 면적 대비 보이드의 면적을 수치화 한 것이다.

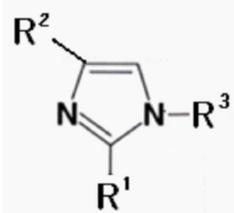
[0014] void = 보이드 면적 / 전체면적 x 100.

[0015] 또한, 상기 125℃에서 10분 경화 및 150℃에서 5분 경화 및 175℃에서 1분 경화 후 보이드는, 반도체 접착 조성물을 잔류 solvent 1% 미만으로 두께 50~60um로 제작하여 슬라이드 glass와 슬라이드 glass 사이에 60도 조건에서 라미네이션(Lamination)하고 125℃ Oven에서 10분 및 150℃ hot plate 에서 5분간 경화하고 170℃에서 1분 경화 후 현미경(배율 : x25)으로 촬영후 이미지 분석을 통해 측정 면적 대비 보이드의 면적을 수치화 한 것이다.

[0016] void = 보이드 면적 / 전체면적 x 100.

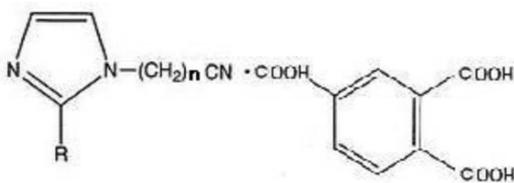
- [0017] 본 발명의 또 다른 양태는 열가소성 수지;
- [0018] 에폭시 수지;
- [0019] 페놀 경화 수지 및 아민 경화 수지로부터 1종 이상 선택된 경화 수지;
- [0020] 화학식 1 또는 화학식 2로 정의되는 이미다졸계 경화촉진제; 및
- [0021] 충진제를 포함하는, 반도체 접착 조성물에 관한 것이다.

[0022] [화학식 1]



- [0023]
- [0024] 상기 식에서, R¹은 수소이거나 C₁₋₁₂ 알킬이고, R²은 수소이거나 C₁₋₆ 알킬이고, R³은 아릴 또는 헤테로아릴기와 연결된 C₁₋₆ 알킬이고, 상기 아릴 또는 헤테로아릴은 비치환되거나 COOH 또는 NH₂로 1회 내지 3회 치환될 수 있다.

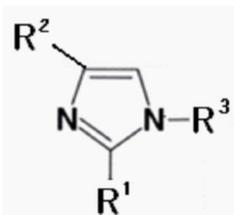
[0025] [화학식 2]



- [0026]
- [0027] 상기 식에서, R은 탄소수 1 내지 14의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, n은 1 내지 6의 정수이다.

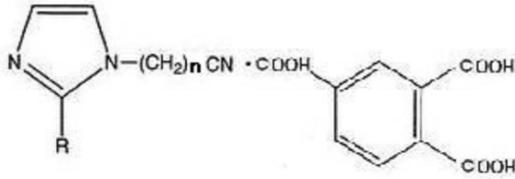
- [0028] 본 발명의 또 다른 양태는 열가소성 수지, 에폭시 수지, 경화제 및 경화촉진제를 포함하며,
- [0029] 상기 열가소성 수지의 고형 중량이 상기 에폭시 수지 및 상기 경화제의 고형 중량 합보다 작거나 같으며, 상기 경화촉진제가, 화학식 1 또는 화학식 2의 이미다졸계 경화촉진제인, 반도체 접착 조성물에 관한 것이다.

[0030] [화학식 1]



- [0031]
- [0032] 상기 식에서, R¹은 수소이거나 C₁₋₁₂ 알킬이고, R²은 수소이거나 C₁₋₆ 알킬이고, R³은 아릴 또는 헤테로아릴기와 연결된 C₁₋₆ 알킬이고, 상기 아릴 또는 헤테로아릴은 비치환되거나 COOH 또는 NH₂로 1회 내지 3회 치환될 수 있다.

[0033] [화학식 2]



[0034]

[0035] 상기 식에서, R은 탄소수 1 내지 14의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, n은 1 내지 6의 정수이다.

발명의 효과

[0036] 본 발명에 따른 반도체용 접착 필름은 경화율이 계단식으로 상승하여 급격한 경화 발열 반응에 의해 DAF 내부의 온도 상승으로 인한 보이드 확장 및 발생이 억제될 수 있다.

[0037] 본 발명에 따른 반도체용 접착 필름은 경화가 단계에 따라 서서히 진행됨에 따라 접착력 및 내리플로이 테스트에서 우수한 결과를 보인다.

[0038] 본 발명에 따른 반도체용 접착 조성물 및 필름은 계단식으로 상승하는 경화 패턴을 보임으로서 175℃에서 1분의 EMC 몰드 공정에서 보이드의 면적이 20% 미만이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명의 구체적 양태를 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 각 함량은 고형분 기준이다.

[0040] 본 발명의 일 양태는, 125℃에서 10분의 제1 단계, 150℃에서 5분의 제2 단계, 175℃에서 1분의 제3 단계, 및 175℃에서 1시간의 제4 단계의 경화 공정 중, 상기 제1 단계에서의 DSC 경화율이 전체 경화율 100% 대비 40% 이하이며, 제4 단계의 DSC 경화율은 상기 제3 단계의 경화율 대비 30% ~ 60%의 상승률을 가지며, 제2 단계 및 제3 단계는 각각 전 단계의 DSC 경화율 대비 5% 이상의 상승률을 갖는 것을 특징으로 하는, 반도체 접착 필름에 관한 것이다.

[0041] 또한, 본 발명은 125℃에서 10분의 제1 단계, 150℃에서 5분의 제2 단계, 175℃에서 1분의 제3 단계, 및 175℃에서 1시간의 제4 단계의 경화 공정 중, 상기 제1 단계에서의 DSC 경화율이 전체 경화율 100% 대비 40% 이하이며, 상기 제2 단계의 DSC 경화율이 상기 제1 단계의 경화율 대비 5% 내지 50%의 상승률을 가지며, 상기 제3 단계의 DSC 경화율이 상기 제2 단계의 경화율 대비 5% 내지 25%의 상승률을 가지며, 상기 제4 단계의 DSC 경화율은 상기 제3 단계의 경화율 대비 30% 내지 60%의 상승률을 갖는 것을 특징으로 하는, 반도체 접착 필름에 관한 것이다.

[0042] 상기 제1 단계 내지 제4 단계는 반도체 제조 공정 중 칩 접착 공정, 와이어 본딩 공정, 에폭시 몰드 큐어(Epoxy Mold Cure) 공정 및 포스트 몰드 큐어(Post Mold Cure) 공정을 각각 모사한 것으로, 보다 구체적으로 125℃에서 10분의 제1 단계는 다이 어택치 후 오븐 큐어 공정, 150℃에서 5분의 제2 단계는 핫 플레이트 상에서의 와이어 본딩 공정, 175℃에서 1분의 제3 단계는 에폭시 몰드 큐어(EMC) 공정 및 175℃에서 1시간의 제4 단계는 포스트 몰드 큐어(PMC) 공정을 각각 모사한 것이다.

[0043] 본 발명에 따른 반도체 접착 필름은 상기 제1 단계 내지 제4 단계별 DSC 경화율 상승이 계단식이어서 각 단계별로 필요한 최소한의 경화율을 확보하고 또한 후속 열공정에서 필요한 경화율을 남겨두어 급격한 경화 발열 반응에 의한 DAF 내부의 온도 상승으로 인한 보이드 확장 및 발생을 억제할 수 있다.

[0044] 구체적으로 본 발명에 따른 반도체 접착 필름의 각 단계별 DSC 경화율 패턴은 제1 단계에서의 DSC 경화율이 전체 경화율 100% 대비 40% 이하이며, 제4 단계의 DSC 경화율은 상기 제3 단계의 경화율 대비 30% ~ 60%의 상승률을 가지며, 제2 단계 및 제3 단계는 각각 전 단계의 DSC 경화율 대비 5% 이상의 상승률을 갖는 것을 특징으로 한다. 보다 바람직하게는, 제1 단계에서의 DSC 경화율이 전체 경화율 100% 대비 40% 이하이며, 상기 제2 단계

의 DSC 경화율이 상기 제1 단계의 경화율 대비 5% 내지 50%의 상승률을 가지며, 상기 제3 단계의 DSC 경화율이 상기 제2 단계의 경화율 대비 5% 내지 25%의 상승률을 가지며, 제4 단계의 DSC 경화율은 상기 제3 단계의 경화율 대비 30% 내지 60%의 상승률을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0045] 상기 제1 단계에서의 DSC 경화율은 전체 경화율 100% 대비 40% 이하일 수 있다.

[0046] 더욱 바람직하게는 제1 단계의 DSC 경화율은 전체 경화율 100% 대비 10 내지 40%일 수 있다. 상기 경화율은 후속 열공정에서 반도체 접착 필름의 신뢰성 확보를 위해 필요한 최소한의 경화율이다.

[0047] 제2 단계에서의 DSC 경화율은 상기 제1 단계의 경화율 대비 5% 이상의 상승률, 바람직하게는 5% 내지 50%의 상승률을 가질 수 있다. 일반적으로 제1 단계의 다이 어택치 큐어 진행시 반도체 접착 필름의 유동성은 증가하게 되며, 다이 어택치시 발생한 보이드를 채우며 경화가 진행되게 되는데 이때 유동성이 증가하면서도 충분한 경화가 진행되지 못하면 경화밀도가 충분히 안정적으로 증가되기 전에 후속 열공정(와이어본딩, EMC 몰드 등)에서의 고온 노출로 인해 보이드가 발생하게 된다. 본 발명은 제2 단계의 DSC 경화율을 상기 제1 단계의 경화율 대비 5% 내지 50%의 상승률을 갖는 것으로 제한함으로써 상기 발포성 보이드를 포함한 보이드의 발생 및 확장을 최소화시킬 수 있다.

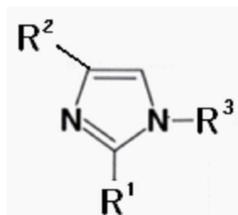
[0048] 제3 단계의 DSC 경화율은 상기 제2 단계의 경화율 대비 5% 이상의 상승률, 바람직하게는 5% 내지 25%의 상승률을 가질 수 있다. 바람직하게는 제3 단계의 DSC 경화율은 상기 제2 단계의 경화율 대비 18% 이하의 상승률을 가질 수 있다.

[0049] 제4 단계의 DSC 경화율은 상기 제3 단계의 경화율 대비 30% 내지 60%의 상승률을 가질 수 있다. 바람직하게는, 상기 제4 단계의 DSC 경화율이 상기 제3 단계의 경화율 대비 40% 내지 60%의 상승률을 가질 수 있다.

[0050] 상기 제4 단계에서의 DSC 경화율이 상기 제3 단계의 경화율 대비 30% 내지 60%의 상승률을 갖는 것은 PMC 공정에서 잔존 경화율을 부여함으로써 보이드를 효과적으로 제거하는 효과가 있다.

[0051] 본 발명에 따른 반도체 접착 필름은 아래 화학식 1 또는 화학식 2로 정의되는 이미다졸계 경화촉진제를 포함한다.

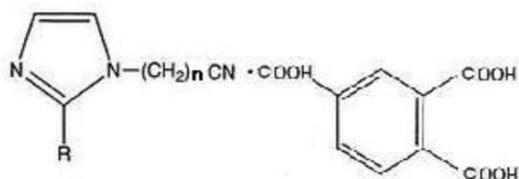
[0052] [화학식 1]



[0053]

[0054] 상기 식에서, R¹은 수소이거나 C₁₋₁₂ 알킬이고, R²은 수소이거나 C₁₋₆ 알킬이고, R³은 아릴 또는 헤테로아릴기와 연결된 C₁₋₆ 알킬이고, 상기 아릴 또는 헤테로아릴은 비치환되거나 COOH 또는 NH₂로 1회 내지 3회 치환될 수 있다.

[0055] [화학식 2]



[0056]

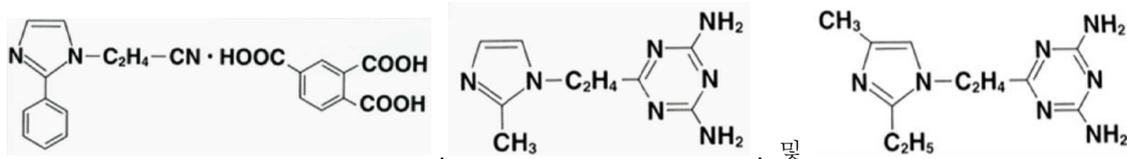
[0057] 상기 식에서, R은 탄소수 1 내지 14의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, n은 1 내지 6의 정수이다.

[0058] 바람직하게는 상기 화학식 1에서 R¹은 C₁₋₁₂ 알킬이고, R²는 수소이거나 C₁₋₄ 알킬이고, R³이 NH₂로 1회 내지 3회 치환된 헤테로아릴과 연결된 C₁₋₄ 알킬일 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 화학식 1에서 R¹은 수소, 메틸 또는

에틸이고, R²는 수소, 메틸, 또는 에틸이고, R³은 NH₂로 2회 치환된 헤테로아릴과 연결된 에틸일 수 있다. 더욱 특히 바람직하게는 상기 헤테로아릴은 트리아졸일 수 있다. 바람직하게는 상기 화학식 2에서 R은 페닐이거나 탄소수 8 내지 10의 알킬일 수 있다.

[0059] 특히 바람직하게 본 발명에서 사용될 수 있는 이미다졸계 경화촉진제는 아래 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다:

[0060]



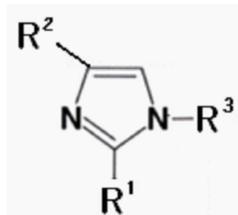
[0061] 본원에 사용된 용어 "아릴"은 하나의 고리 또는 다중 접합 고리 모두의 호모시클릭(homocyclic) 방향족 라디칼을 의미한다. "아릴" 고리의 예는 임의 치환된, 페닐, 바이페닐, 나프탈레닐, 펜안트레닐, 안트라세닐, 테트라리닐, 플루오레닐, 인데닐, 및 인다닐을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0062] 본원에 사용된 용어 "헤테로아릴"은 하나의 고리이든지 다중 접합 고리이든지 간에 방향족 헤테로시클릭 기를 의미한다. 접합 고리계에서, 하나 이상의 헤테로원자는 고리들 중 단 하나에만 존재하거나 2개 이상의 고리에 존재할 수 있다. 헤테로아릴 기의 예는 벤조티아질, 벤족사질, 퀴나졸리닐, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 퀴녹살리닐, 피리딜, 피롤릴, 옥사졸릴, 인돌릴, 티에닐, 트리아졸, 테트라졸 등을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 상기 헤테로원자는 독립적으로 산소, 황, 및 질소로부터 선택된다.

[0063] 본 발명은 또한 열가소성 수지; 에폭시 수지; 페놀 경화 수지 및 아민 경화 수지로부터 1종 이상 선택된 경화 수지; 화학식 1 또는 화학식 2로 정의되는 이미다졸계 경화촉진제; 및 충진제를 포함하는, 반도체 접착 조성물에 관한 것이다.

[0064] [화학식 1]

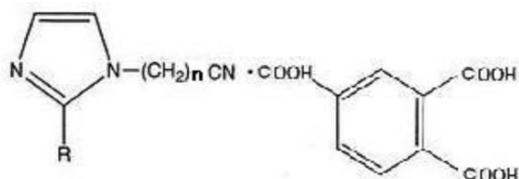
[0065]



[0066] 상기 식에서, R¹은 수소이거나 C₁₋₁₂ 알킬이고, R²은 수소이거나 C₁₋₆ 알킬이고, R³은 아릴 또는 헤테로아릴기와 연결된 C₁₋₆ 알킬이고, 상기 아릴 또는 헤테로아릴은 비치환되거나 COOH 또는 NH₂로 1회 내지 3회 치환될 수 있다.

[0067] [화학식 2]

[0068]



[0069] 상기 식에서, R은 탄소수 1 내지 14의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, n은 1 내지 6의 정수이다.

- [0070] 일 양태에서, 본원의 반도체 접착 조성물은 이의 고형분 총 100 중량부에 대해,
- [0071] (a) 열가소성 수지 10 내지 60 중량부,
- [0072] (b) 에폭시 수지 15 내지 40 중량부,
- [0073] (c) 페놀형 경화 수지 및 아민 경화 수지로부터 1종 이상 선택된 경화 수지 5 내지 25 중량부,
- [0074] (d) 화학식 1 또는 화학식 2의 이미다졸계 경화촉진제가 0.05 내지 10 중량부; 및
- [0075] (e) 충전제가 1 내지 30 중량부로 포함될 수 있다.
- [0076] 또한, 본 발명은 열가소성 수지, 에폭시 수지, 경화제 및 경화촉진제를 포함하며, 상기 열가소성 수지의 고형 중량이 상기 에폭시 수지 및 상기 경화제의 고형 중량 합보다 작거나 같으며, 상기 경화촉진제가 화학식 1 또는 화학식 2의 이미다졸계 경화촉진제인, 반도체 접착 조성물에 관한 것이다.
- [0077] 또한, 본 발명은 125℃에서 10분 경화 및 150℃에서 5분 경화후 보이드가 10% 미만이고, 125℃에서 10분 경화 및 150℃에서 5분 경화 및 175℃에서 1분 경화 후 보이드가 20% 미만인, 반도체용 접착 필름에 관한 것이다. 바람직하게는 125℃에서 10분 경화 및 150℃에서 5분 경화후 보이드가 5% 미만이고, 125℃에서 10분 경화 및 150℃에서 5분 경화 및 175℃에서 1분 경화 후 보이드가 10% 미만일 수 있다.
- [0078] 일반적으로 150℃에서 5분 경화 및 175℃에서 1분 경화시 경화 밀도가 충분하지 않은 경우 접착 필름 내 수분 및 저분자 물질이 열공정에서의 온도 상승으로 인해 증발하여 끊게 되며, 이로 인해 발포성 보이드가 발생하게 된다. 본원에서는 경화율의 계단식 상승에 의해 각 단계별에서 필요한 경화 밀도를 개선시켜 발포성 보이드를 포함한 보이드의 발생을 최소화시킨 특징이 있으며, 이로써 본원에서 발포성 보이드를 포함한 보이드가 20% 미만 범위, 바람직하게는 10% 미만 범위일 수 있다.
- [0079] 즉, 본 발명은 경화율을 계단식으로 상승시켜, 와이어 본딩 및 EMC 공정에서 보이드가 발생하거나 확산되는 것을 저지할 수 있다.
- [0080] 본 발명에 따른 반도체 접착 필름은 120℃에서 1초 동안 칩 접촉하고 125℃에서 10분 및 150℃에서 5분 경화 후의 다이웨어 강도가 1 kgf/칩 이상일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 반도체 접착 필름은 칩 접촉을 위해 125℃에서 10분, 150℃에서 5분, 및 175℃에서 1시간 동안 경화하고 260℃에서의 리플로우를 3회 실시한 후의 다이웨어 강도가 10.0 kgf/칩 이상일 수 있다.
- [0081] 이하, 본 발명에 따른 반도체용 접착 조성물의 고분자 수지, 에폭시 수지, 경화제 및 경화촉진제 등의 각 구성에 대해 상술한다.
- [0082]
- [0083] 열가소성 수지
- [0084] 상기 열가소성 수지의 종류로는 폴리이미드 수지, 폴리스타이렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 부타디엔 고무, 아크릴 고무, (메타)아크릴레이트 수지, 우레탄 수지, 폴리페닐렌 에테르 수지, 폴리 에테르 이미드 수지, 페녹시 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리페닐렌 에테르 수지, 변성 폴리페닐렌 에테르 수지 및 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 바람직하게는 상기 열가소성 수지는 에폭시기를 함유할 수 있다. 구체예에서는 에폭시기 함유 (메타)아크릴 공중합체가 바람직하게 적용될 수 있다.
- [0085] 상기 열가소성 수지는 유리전이온도가 -30 ~ 80℃, 바람직하게는 5 ~ 60℃, 보다 바람직하게는 5 ~ 35℃일 수 있다. 상기 범위에서 고유동을 확보할 수 있어 보이드 제거 능력이 우수하고, 접착력 및 신뢰성을 얻을 수 있다.
- [0086] 구체예에서 상기 열가소성 수지로는 중량평균분자량이 50,000 내지 5,000,000 g/mol 인 것을 사용될 수 있다.
- [0087] 상기 열가소성 수지는 전체 조성물의 고형분 총 100 중량부에 대해 10 내지 40 중량부, 바람직하게는 15-35 중량부, 더욱 바람직하게는 20-30 중량부로 포함될 수 있다. 특히 열가소성 수지의 함량이 10 중량부 미만인 경

우 보이드 발생 및 신뢰성 측면에서 바람직하지 않다.

[0088] 또한 상기 열가소성 수지(A)는 경화부인 에폭시수지(B), 경화제(C)의 혼합물과의 중량비가 $(A) \leq (B)+(C)$ 인 관계일 수 있다. 상기 범위는 보이드 발생을 낮출 수 있으므로 바람직하다.

[0089] 에폭시 수지

[0090] 상기 에폭시 수지는 경화 및 접착 작용을 하는 것으로서, 액상 에폭시 수지, 고상 에폭시 수지 혹은 이들의 혼합이 모두 적용될 수 있다.

[0091] 상기 액상 에폭시 수지는 예를 들면 비스페놀A형 액상 에폭시 수지, 비스페놀F형 액상 에폭시 수지, 3관능성 이상의 다관능성 액상 에폭시 수지, 고무변성 액상 에폭시 수지, 우레탄 변성 액상 에폭시 수지, 아크릴 변성 액상 에폭시 수지 및 감광성 액상 에폭시 수지를 단독 또는 혼합하여 이용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 비스페놀A형 액상 에폭시 수지이다.

[0092] 상기 액상 에폭시 수지는 에폭시 당량이 약 100 내지 약 1500g/eq 이 사용될 수 있다. 바람직하게는 약 150 내지 약 800g/eq이고, 약 150 내지 약 400g/eq이다. 상기 범위에서 경화물의 접착성이 우수하고, 유리전이온도를 유지하며, 우수한 내열성을 가질 수 있다.

[0093] 또한 상기 액상 에폭시 수지의 중량평균분자량은 100 내지 1,000 g/mol 인 것이 사용될 수 있다. 상기 범위에서 흐름성이 뛰어난 장점이 있다.

[0094] 상기 고상 에폭시 수지는 상온에서 고상 또는 고상에 근접한 에폭시로서 하나 이상의 관능기를 가지고 있는 에폭시 수지를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 연화점(Sp)이 30 ~ 100℃인 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 비스페놀계 에폭시, 페놀 노볼락(Phenol novolac)계 에폭시, o-크레졸 노볼락(Cresol novolac)계 에폭시, 다관능 에폭시, 아민계 에폭시, 복소환 함유 에폭시, 치환형 에폭시, 나프톨계 에폭시, 비페놀계(Biphenyl) 에폭시 및 이들의 유도체를 사용할 수 있다.

[0095] 이러한 고상 에폭시 수지로서 현재 시판되고 있는 제품에는 비스페놀계 고상 에폭시로 국도화학의 YD-017H, YD-020, YD020-L, YD-014, YD-014ER, YD-013K, YD-019K, YD-019, YD-017R, YD-017, YD-012, YD-011H, YD-011S, YD-011, YDF-2004, YDF-2001 등이 있고, 페놀 노볼락(Phenol novolac)계로서는 유카 쉘 에폭시 주식회사의 에피코트 152, 에피코트 154, 일본화학주식회사의 EPPN-201, EPPN-501H, 다우케미컬의 DN-483, 국도화학의 YDPN-641, YDPN-638A80, YDPN-638, YDPN-637, YDPN-644, YDPN-631 등이 있고, o-크레졸 노볼락(Cresol novolac)계로서는 국도화학의 YDCN-500-1P, YDCN-500-2P, YDCN-500-4P, YDCN-500-5P, YDCN-500-7P, YDCN-500-8P, YDCN-500-10P, YDCN-500-80P, YDCN-500-80PCA60, YDCN-500-80PBC60, YDCN-500-90P, YDCN-500-90PA75 등이 있고 일본화학주식회사의 EOCN-102S, EOCN-103S, EOCN-104S, EOCN-1012, EOCN-1025, EOCN-1027, 독도화학주식회사의 YDCN-701, YDCN-702, YDCN-703, YDCN-704, 대일본 잉크화학의 에피클론 N-665-EXP 등이 있고, 비스페놀계 노볼락 에폭시로는 국도화학의 KBPN-110, KBPN-120, KBPN-115 등이 있고, 다관능 에폭시 수지로서는 유카 쉘 에폭시 주식회사 Epon 1031S, 시바스페살리티케미칼주식회사의 아랄다이토 0163, 나가섬씨온도화학 주식회사의 데타콜 EX-611, 데타콜 EX-614, 데타콜 EX-614B, 데타콜 EX-622, 데타콜 EX-512, 데타콜 EX-521, 데타콜 EX-421, 데타콜 EX-411, 데타콜 EX-321, 국도화학의 EP-5200R, KD-1012, EP-5100R, KD-1011, KDT-4400A70, KDT-4400, YH-434L, YH-434, YH-300 등이 있으며, 아민계 에폭시 수지로서는 유카 쉘 에폭시 주식회사 에피코트 604, 독도화학주식회사의 YH-434, 미쓰비시가스화학 주식회사의 TETRAD-X, TETRAD-C, 스미토모화학주식회사의 ELM-120 등이 있고, 복소환 함유 에폭시 수지로는 시바스페살리티케미칼주식회사의 PT-810, 치환형 에폭시 수지로는 UCC사의 ERL-4234, ERL-4299, ERL-4221, ERL-4206, 나프톨계 에폭시로는 대일본 잉크화학의 에피클론 HP-4032, 에피클론 HP-4032D, 에피클론 HP-4700, 에피클론 4701, 비페놀계 에폭시로는 Japan epoxy resin의 YX-4000H, 신일철 화학의 YSLV-120TE, GK-3207, Nippon Kayaku의 NC-3000 등이 있고, 이것들은 단독으로 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0096] 상기 에폭시 수지는 접착 필름 조성물의 고형분 총 100 중량부에 대해 15 내지 40 중량부, 바람직하게는 20 내지 35 중량부이다. 상기 범위에서 우수한 신뢰성 및 기계적 물성을 얻을 수 있다.

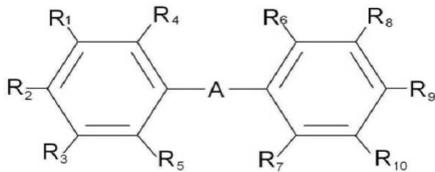
[0097] 경화제

[0098] 본 발명의 경화제는 페놀 경화제 및 아민 경화제 중 1종 이상이 사용될 수 있다.

[0099] 상기 페놀 경화제는 당업계에서 통상 사용되는 것이면 그 종류가 특별히 제한되지 않으나, 페놀성 수산기를 1 분자 중에 2개 이상 가지는 화합물로서 흡습시의 내전해부식성이 우수한 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S 등의 비스페놀계 수지; 페놀 노볼락계 수지; 비스페놀 A계 노볼락 수지; 자일록계, 크레졸계 노볼락, 비페닐계 등의 페놀계 수지 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 페놀 노볼락 수지 또는 비스페놀 A계 노볼락 수지가 사용될 수 있다. 이러한 페놀 경화제로서 현재 시판되고 있는 제품의 예로는, 단순 페놀계의 경화제로 메이화플라스틱산업주식회사의 H-1, H-4, HF-1M, HF-3M, HF-4M, HF-45 등이 있고, 파라 자일렌계열의 메이화플라스틱산업주식회사의 MEH-78004S, MEH-7800SS, MEH-7800S, MEH-7800M, MEH-7800H, MEH-7800HH, MEH-78003H, 코오롱유화주식회사의 KPH-F3065, 비페닐 계열의 메이화플라스틱산업주식회사의 MEH-7851SS, MEH-7851S, MEH-7851M, MEH-7851H, MEH-78513H, MEH-78514H, 코오롱 유화주식회사의 KPH-F4500, 트리페닐메틸계의 메이화플라스틱산업주식회사의 MEH-7500, MEH-75003S, MEH-7500SS, MEH-7500S, MEH-7500H 등이 있고, 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0100] 본 발명에서 아민 경화제는 경화 속도 조절의 측면에서 방향족 아민계 경화제가 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 방향족 아민계 경화제로 특별히 제한되는 것은 아니지만 아민기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 방향족 화합물이 바람직하며, 예를 들면 하기 화학식 3 내지 7로 표시되는 것을 사용할 수 있다.

[0101] <화학식 3>

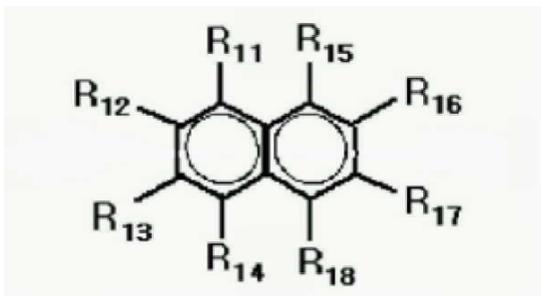


[0102]

[0103] 상기 식에서,

[0104] A는 단일 결합이거나, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-SO_2-$, $-NHCO-$, $-C(CH_3)_2-$, 또는 $-O-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이고, R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 4인 알킬기, 탄소수 1 내지 4인 알콕시기, 또는 아민기로부터 선택되고, 단 R_1 내지 R_{10} 중 아민기를 적어도 2개 이상 포함한다.

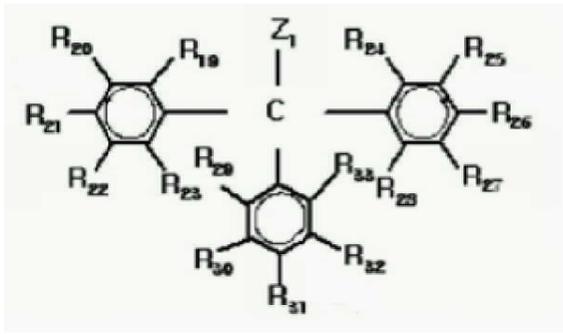
[0105] <화학식 4>



[0106]

[0107] 상기 식에서 R_{11} 내지 R_{18} 은 아민기를 적어도 1개 이상 포함하고, 탄소수 1 내지 4인 알킬기 또는 알콕시기, 수산기, 시아니드기 또는 할로젠이다.

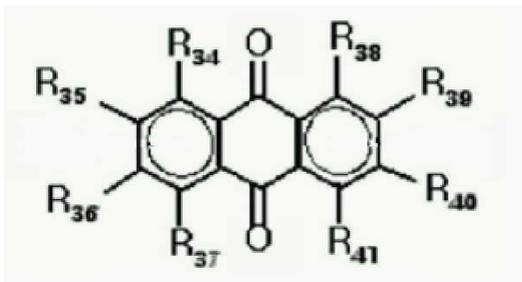
[0108] <화학식 5>



[0109]

[0110] 상기 식에서, Z1은 수소, 탄소수 1 내지 4인 알킬기, 알콕시기 또는 수산기이고, R19 내지 R33은 아민기를 적어도 1개 이상 포함하고, 수소, 탄소수 1 내지 4인 알킬기 또는 알콕시기, 수산기, 시아니드기 또는 할로젠이다.

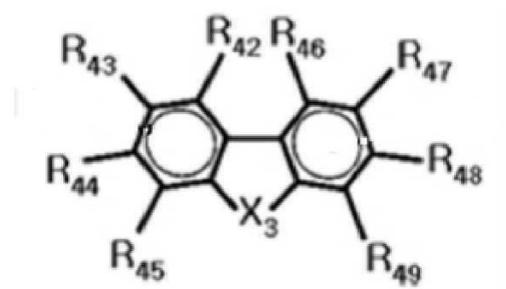
[0111] <화학식 6>



[0112]

[0113] 상기 식에서 R34 내지 R41은 아민기를 적어도 1개 이상 포함하고, 수소, 탄소수 1 내지 4인 알킬기 또는 알콕시기, 수산기, 시아니드기 또는 할로젠이다.

[0114] <화학식 7>



[0115]

[0116] 상기 식에서 X3은 -CH2-, -NH-, -SO2-, -S-, 또는 -O-로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이고, R42 내지 R49는 아민기를 적어도 1개 이상 포함하고 수소, 탄소수 1 내지 4인 알킬기 또는 알콕시기, 수산기, 시아니드기 또는 할로젠이다.

[0117] 화학식 3의 경화제의 예로는 3,3'-디아미노벤지딘, 4,4'-디아미노디페닐 메탄, 4,4' 또는 3,3'-디아미노디페닐 설펜, 4,4'-디아미노벤조페논, 파라페닐렌 디아민, 메타페닐렌, 디아민, 메타톨루엔 디아민, 4,4'-디아미노디페닐 에테르, 4,4' 또는 3,3'-디아미노벤조페논, 1,4' 또는 1,3'-비스(4 또는 3-아미노큐밀)벤젠, 1,4'비스(4 또는 3-아미노페녹시)벤젠, 2,2'-비스[4-(4 또는 3-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(4 또는 3-아미노페녹시)페닐]설펜, 2,2'-비스[4-(4 또는 3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로설펜, 2,2'-비스[4-(4 또는 3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라부틸디페닐케톤, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라에틸디페닐케톤, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라-n-프로필디페닐케톤, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라메틸디페닐케톤, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라-n-프로필디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라메틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라이소프로필디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라에틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸-5,5'-디에틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸-5,5'-디이소프로필디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디에틸-5,5'-디에틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,5'-디메틸-3',5'-디에틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,5'-디메틸-3',5'-디이소프로필디페닐메탄, 4,4'-디

아미노-3,5-디에틸-3',5'-디부틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,5-디이소프로필-3',5'-디부틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디이소프로필-5,5'-디부틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸-5,5'-디부틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디에틸-5,5'-디부틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디에틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디-n-프로필디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디이소프로필디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디부틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3',5-트리메틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3',5-트리에틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3',5-트리-n-프로필디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3',5-트라이소프로필디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3',5-트리부틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3-메틸-3'-에틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3-메틸-3'-이소프로필디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3-메틸-3'-부틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3-이소프로필-3'-부틸디페닐메탄, 2,2-비스(4-아미노-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노-3,5-디에틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노-3,5-디-n-프로필페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노-3,5-디이소프로필페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노-3,5-디부틸페닐)프로판, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라메틸디페닐벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라에틸디페닐벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라-n-프로필디페닐벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라이소프로필디페닐벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라부틸디페닐벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라메틸디페닐설펜, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라에틸디페닐설펜, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라-n-프로필디페닐설펜, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라이소프로필디페닐설펜, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라메틸디페닐에테르, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라에틸디페닐에테르, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라-n-프로필디페닐에테르, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라이소프로필디페닐에테르, 4,4'-디아미노-3,3',5,5'-테트라부틸디페닐에테르, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2'-디아미노-1,2-디페닐에탄 또는 4,4'-디아미노-1,2-디페닐에탄, 2,4-디아미노디페닐아민, 4,4'-디아미노옥타플루오로바이페닐, o-디아니시딘 등이 있다.

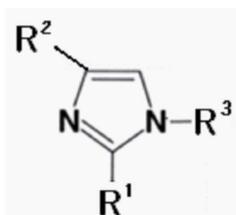
[0118] 화학식 4의 경화제의 예로는 1,5-디아미노나프탈렌, 1,8-디아미노나프탈렌, 2,3-디아미노나프탈렌 등이 있다. 화학식 5의 경화제의 예로는 과라오사닐린 등이 있고, 화학식 6의 경화제의 예로는 1,2-디아미노안트라퀴논, 1,4-디아미노안트라퀴논, 1,5-디아미노안트라퀴논, 2,6-디아미노안트라퀴논, 1,4-디아미노-2,3-디클로로안트라퀴논, 1,4-디아미노-2,3-디시아노-9,10-안트라퀴논, 1,4-디아미노-4,8-디히드록시-9,10-안트라퀴논 등이 있고, 화학식 7의 경화제의 예로는 3,7-디아미노-2,8-디메틸디벤조티오펜설펜, 2,7-디아미노플루오렌, 3,6-디아미노카바졸 등이 있다.

[0119] 상기 페놀 및/또는 아민 경화수지는 접착 필름 조성물의 고형분 총 100 중량부에 대해 5 내지 25 중량부로 포함되는 것이 좋다.

[0120] 경화촉진제

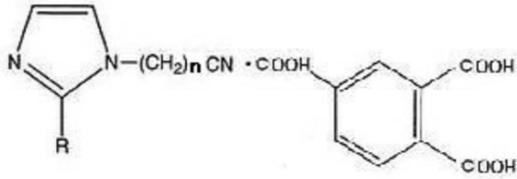
[0121] 상기 반도체용 접착 조성물은 화학식 1 또는 화학식 2로 정의되는 경화촉진제를 포함할 수 있다.

[0122] [화학식 1]



[0123] 상기 식에서, R¹은 수소이거나 C₁₋₁₂ 알킬이고, R²은 수소이거나 C₁₋₆ 알킬이고, R³은 아릴 또는 헤테로아릴기와 연결된 C₁₋₆ 알킬이고, 상기 아릴 또는 헤테로아릴은 비치환되거나 COOH 또는 NH₂로 1회 내지 3회 치환될 수 있다.

[0125] [화학식 2]



[0126]

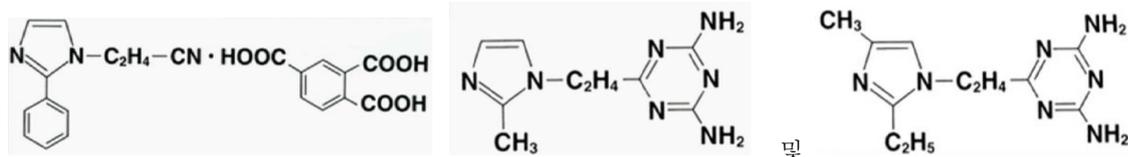
[0127] 상기 식에서, R은 탄소수 1 내지 14의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, n은 1 내지 6의 정수이다.

[0128]

바람직하게는 상기 화학식 1에서 R¹은 수소이거나, C₁₋₁₂ 알킬이고, R²는 수소이거나 C₁₋₆ 알킬이고, R³은 아틸 또는 헤테로아틸기와 연결된 에틸이고, 상기 아틸 또는 헤테로아틸은 비치환되거나 COOH 또는 NH₂로 1회 내지 2회 치환될 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 화학식 1에서 R¹은 수소, 메틸 또는 에틸이고, R²는 수소, 메틸, 또는 에틸이고, R³은 NH₂로 2회 치환된 헤테로아틸과 연결된 에틸일 수 있다. 더욱 특히 바람직하게는 상기 헤테로아틸은 트리아졸일 수 있다. 바람직하게는 상기 화학식 2에서 R은 페닐이거나 탄소수 8 내지 10의 알킬일 수 있다.

[0129]

특히 바람직하게 본 발명에서 사용될 수 있는 이미다졸계 경화촉진제는 아래 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다:



[0130]

[0131]

본 발명에 따른 화학식 1 또는 화학식 2의 이미다졸계 경화촉진제는 종래 알려진 경화촉진제와 혼합되어 사용될 수 있다. 본원 발명의 경화촉진제와 혼용될 수 있는 경화촉진제는 예를 들어, 멜라민계, 마이크로캡슐형 잠재성 경화제, 트리페닐포스핀계 촉매가 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0132]

현재 시판되고 있는 화학식 1 또는 화학식 2의 이미다졸계 경화촉진제 제품으로는 아사이화학주식회사의 2MZ-A, 2E4MZ-A 및 2PZCNS-PW 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0133]

상기 경화촉진제는 반도체 접착 조성물의 고형분 총 100 중량부에 대해 0.05 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.3 ~ 7 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 내열성이 우수하고, 에폭시 수지의 급격한 반응이 일어나지 않으며, 우수한 유동성 및 접착성을 가질 수 있다.

[0134] 실란커플링제

[0135]

상기 반도체용 접착 조성물은 실란커플링제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 실란 커플링제는 조성물 배합시 충전제와 같은 무기물질의 표면과 유기물질간의 화학적 결합으로 인한 접착력을 증진시키기 위한 접착증진제의 작용을 한다.

[0136]

상기 커플링제는 통상적으로 사용되는 실란 커플링제를 사용할 수 있으며, 예를 들어 에폭시가 함유된 2-(3,4-에폭시 사이클로 헥실)-에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 아민기가 함유된 N-2(아미노에틸)3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2(아미노에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2(아미노에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-트리메톡시실리-N-(1,3-디메틸뷰틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 머캅토가 함유된 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 이소시아네이트가 함유된 3-이소시아

네이트프로필트리에톡시실란 등이 있으며, 이들을 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0137] 상기 커플링제는 전체 접착 조성물(고형분 기준)중 0.01 내지 5중량부, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2 중량부이다. 상기 범위에서 접착신뢰성이 우수하고 기포발생 문제를 줄일 수 있다.

[0138] 충진제

[0139] 본 발명의 조성물은 충진제를 더 포함할 수 있다.

[0140] 상기 충진제는 금속성분인 금분, 은분, 동분, 니켈을 사용할 수 있고, 비금속성분인 알루미늄, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 규산칼슘, 규산마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화알루미늄, 질화알루미늄, 실리카, 질화붕소, 이산화티타늄, 유리, 산화철, 세라믹 등을 사용할 수 있다. 이중 바람직하게는 실리카이다.

[0141] 상기 충진제의 형상과 크기는 특별히 제한되지 않으나, 통상적으로 충진제 중에서는 구형 실리카와 무정형 실리카가 주로 사용되고, 그 크기는 5nm 내지 20 μ m인 것이 바람직하다.

[0142] 상기 충진제는 전체 접착 조성물(고형분 기준) 100 중량부 기준 1 내지 30 중량부, 바람직하게는 5~25 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 우수한 유동성과 필름형성성 및 접착성을 가질 수 있다.

[0143] 용매

[0144] 상기 접착 조성물은 용매를 추가로 포함할 수 있다. 상기 용매는 반도체용 접착 조성물의 점도를 낮게 하여 필름의 제조가 용이하도록 한다. 구체적으로 톨루엔, 자일렌, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 벤젠, 아세톤, 메틸에틸케톤, 테트라히드로 퓨란, 디메틸포름알데히드, 시클로헥산 등의 유기용매를 사용할 수 있으며, 반드시 이에 제한되지 않는다.

[0145] 본 발명의 다른 관점은 상기 접착 조성물로 형성된 반도체용 접착 필름에 관한 것이다. 본 발명의 조성물을 사용하여 반도체 조립용 접착필름을 형성하는 데에는 특별한 장치나, 설비가 필요치 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 종래 알려져 있는 통상의 제조방법을 제한없이 사용하여 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 각 성분을 용매에 용해시킨 후 비즈밀을 이용하여 충분히 혼련시킨 후, 어플리케이터를 이용하여 이형처리된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름상에 도포하고 100도 오븐에서 10~30분 가열 건조하여 적당한 도막 두께를 가지는 접착필름을 얻을 수 있다.

[0146] 다른 구체예에서는 상기 반도체용 접착 필름은 기재 필름, 점착층, 점착층 및 보호 필름을 포함하여 구성될 수 있으며, 기재 필름-점착층-점착층-보호 필름의 순서로 적층시켜 이용할 수 있다.

[0147] 상기 접착필름의 두께는 5 내지 200 μ m인 것이 바람직하고, 10 내지 100 μ m인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위에서 충분한 접착력과 경제성의 발란스를 갖는다. 더욱 바람직하게는 15 내지 60 μ m 이다.

[0148] 본 발명의 또 다른 관점은 본원에 기재된 반도체 접착 필름 또는 본원에 기재된 반도체 접착 조성물로 접속된 반도체 장치에 관한 것이다.

[0149] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해 될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시목적에 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0150] 실시예

[0151] 실시예 1-3: 반도체용 접착 조성물의 제조

[0152] 하기 표 1에 기재된 조성의 엘라스토머 수지, 에폭시 수지, 페놀형 경화 수지, 경화촉진제, 충전제 및 실란 커플링제에 용매, 시클로헥사논을 전체 조액의 고형분이 40%가 되도록 투입한 다음, 비즈밀을 이용하여 충분히 혼련시켜 반도체용 접착 조성물을 제조하였다.

[0153] **비교예 1-3: 반도체용 접착 조성물의 제조**

[0154] 상기 실시예 1 내지 3에서 하기 표 1에 기재된 성분을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법을 실시하여 반도체용 접착 조성물을 제조하였다.

[0155] 상기 실시예 및 비교예에서 사용된 각 성분의 함량 및 사양은 다음 표 1과 같다:

표 1

	고형분(%)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
A	15	22.68	21.88	22.08	22.98	22.58	22.58
B1	49.9	7.0	28.51	29.60	2.0	7.4	29.51
B2	80.4	28.51	2.1		26.51	28.51	
C1	58.9	10.71	16.41	16.41	16.41	10.41	16.81
D1	100	0.1					
D2	100		0.1				
D3	100			0.1			
D4	100				0.1		
D5	100					0.1	
D6	100						0.1
E	100	1	1	1	1	1	1
F	100	30	30	31	31	30	30
		100	100	100	100	100	100

[0157] (A) 열가소성 수지: SG- P3 (제조원: Nagase Chemtex)

[0158] (B1) 에폭시 수지: YDCN-500-1P (제조원: 국도화학)

[0159] (B2) 에폭시 수지: EPPN-501H (제조원 : Nippon Kayaku)

[0160] (C1) 페놀 경화 수지 : HF-1M (제조원: Meiwa 화성, 당량 106)

[0161] (D1) 경화촉진제: 2E4MZ-A (제조원: shikoku chemicals)

[0162] (D2) 경화촉진제: 2PZCNS-PW (제조원: shikoku chemicals)

[0163] (D3) 경화촉진제: 2MZ-A (제조원: shikoku chemicals)

[0164] (D4) 경화촉진제: TBZ (제조원: Shikoku chemicals)

[0165] (D5) 경화촉진제: 2P4MZ (제조원: shikoku chemicals)

[0166] (D6) 경화촉진제: 2E4MZ (제조원: shikoku chemicals)

[0167] (E) 실란커플링제 : KBM-403 (제조원: Shinetsu)

[0168] (F) 구형실리카: SO-25H, (제조원: ADMATECH)

[0169] **접착 필름 제조**

[0170] 상기 실시예 1, 2, 3 및 비교예 1, 2, 3에서 제조된 반도체용 접착 조성물을 어플리케이션을 이용하여 이형처리된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름상에 도포하고 100℃ 오븐에서 10-30분 가열 건조하여 60um 도막 두께를 가지는 접착필름을 얻었다.

[0171] 실험예: 실시예 및 비교예에서 제조된 접착 조성물 필름의 물성 평가

[0172] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 접착 필름 조성물 또는 이의 접착 필름의 물성에 대해 다음 방법으로 평가하고 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

Test	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2	비교예3
void 1 (%)	0.75	1.20	1.00	17.25	25.00	12.5
void 2 (%)	0.75	1.30	1.00	19.20	28.30	17.3
1단계 DSC 경화율 (%)	37.0	35.2	36.4	58.9	51.2	67.2
2단계 DSC 경화율 (%)	53.2	49.7	51.1	77.3	74.3	81.6
3단계 DSC 경화율 (%)	58.3	56.2	57.2	82.1	79.3	85.4
4단계 DSC 경화율 (%)	100	100	100	100	100	100
다이쉐어 강도1	2.5	2.72	3.1	1.43	1.35	1.02
다이쉐어 강도2	14.5	15.1	16.2	6.3	7.8	5.2
Mold후 Die 밀림	미발생	미발생	미발생	미발생	미발생	미발생
내리플로우	0/35	0/35	0/35	3/35	8/35	33/35
Test						

[0174] (1) 보이드 1: 반도체 접착 조성물을 잔류 solvent 1% 미만으로 두께 50~60um로 제작하여 슬라이드 glass와 슬라이드 glass 사이에 60도 조건에서 라미네이션(Lamination)하고 125℃ Oven에서 10분 및 150℃ hot plate 에서 5분간 경화 후 현미경(배율 : x25)으로 촬영후 이미지 분석을 통해 측정 면적 대비 보이드의 면적을 수치화 한 것이다.

[0175] void = 보이드 면적 / 전체면적 x 100.

[0176] (2) 보이드 2: 반도체 접착 조성물을 잔류 solvent 1% 미만으로 두께 50~60um로 제작하여 슬라이드 glass와 슬라이드 glass 사이에 60도 조건에서 라미네이션(Lamination)하고 125℃ Oven에서 10분 및 150℃ hot plate 에서 5분간 경화하고 170℃에서 1분 경화 후 현미경(배율 : x25)으로 촬영후 이미지 분석을 통해 측정 면적 대비 보이드의 면적을 수치화 한 것이다.

[0177] void = 보이드 면적 / 전체면적 x 100.

[0178] (3) 각 단계별 DSC 경화율:

[0179] 제조된 필름을 이용, DSC pan의 무게를 측정 후 pan 안에 무게 약 0.4~1.0mg을

[0180] 채취하여 넣는다. 무게를 기록 후 DSC pan을 lid로 막고 DSC 장치를 이용하여 온도 50℃~300℃구간에서 측정한다. 측정은 필름 코팅 후 초기, 125℃에서 10분의 제1 단계, 150℃에서 5분의 제2 단계, 175℃에서 1분의 제3 단계, 및 175℃에서 1시간의 제4 단계의 열처리 후 위의 동일 방법으로 채취하여 샘플링 후 DSC 경화율을 측정한다.

[0181] (4) 다이쉐어 강도(Die Shear Strength) 1: 두께 530um 웨이퍼를 사용하여 5mm X 5mm 크기로 자른 후 접착필름과 함께 60℃ 조건에서 라미네이션(Lamination)하고 접착부분만 남기고 절단하였다. 10mm X 10mm 크기의 웨이퍼에 5mm X 5mm 크기인 상부칩을 올려놓은 후 온도가 125℃ oven 10min + 150℃ hot plate 5min cure 실시한 후 175℃에서 측정하고 그 결과를 [표 2]에 나타내었다.

[0182] (5) 다이쉐어 강도(Die Shear Strength) 2: 두께 530um 웨이퍼를 사용하여 5mm X 5mm 크기로 자른 후 접착필름

과 함께 60℃ 조건에서 라미네이션(Lamination)하고 접착부분만 남기고 절단하였다. 10mm X 10mm 크기의 웨이퍼에 5mm X 5mm 크기인 상부칩을 올려놓은 후 온도가 120℃인 핫플레이트 위에서 1kgf의 힘으로 1초 동안 눌러서 붙인 뒤에 125℃ oven 10min + 150℃ hot plate 5min cure 실시하여 175℃에서 1hr 동안 경화하였다. 상기와 같이 제작된 시험편은 85℃/85RH% 조건 하에서 168시간 흡습 시킨 후 최고온도 260℃의 리플로우를 3회 실시한 후의 다이웨어 값을 250℃에서 측정하고 그 결과를 [표 2]에 나타내었다.

[0183] (6) Mold 후 Die 밀림 발생여부 : 제조된 필름을 이산화막으로 코팅되어 있는 두께 100um 웨이퍼에 마운팅한 후에 각각 8mm X 8mm 크기와 10mm X 10mm 크기로 자른 후 QDP 패키지에 2층으로 부착한 후에 각각 125℃ oven 10min + 150℃ hot plate 5min cure를 진행한 다음 제일모직 EMC(제품명 SG-8500B)를 이용하여 175℃에서 60초간 몰딩한 후에 SAT를 이용하여 밀림유무를 검사하여 attach 시 위치에서 10% 이상 이탈시 밀림으로 판정하였다.

[0184] (7) 내리플로우 test: 제조된 필름을 두께 100um 웨이퍼에 마운팅한 후에 각각 8mm X 8mm 크기와 10mm X 10mm 크기로 자른 후 QDP Package에 2층으로 부착한 후에 제일모직 EMC(제품명 SG-8500B)를 이용하여 175℃에서 60초간 몰딩한 후에 175℃에서 1시간 동안 후경화하였다. 상기와 같이 제작된 시험편은 85℃/85RH% 조건 하에서 168시간 흡습 시킨 후 최고온도 260℃의 리플로우를 3회 실시한 후 시험편의 크랙유무를 관찰하여 표시하였다.