



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0087046
 (43) 공개일자 2008년09월29일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C09J 163/00</i> (2006.01) <i>C09J 7/02</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7020764(분할)</p> <p>(22) 출원일자 2008년08월25일
 심사청구일자 2008년08월25일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2002-7010586
 원출원일자 2002년08월14일
 심사청구일자 2006년02월13일
 번역문제출일자 2008년08월25일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2001/001065
 국제출원일자 2001년02월15일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2001/60938
 국제공개일자 2001년08월23일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2000-00041346 2000년02월15일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인
 히다치 가세교교 가부시끼가이샤
 일본국 도쿄도 신주구구 니시신주구 2초오메 1반 1고</p> <p>(72) 발명자
 이나다, 테이이찌
 일본 305-0035 이바라끼켄 쓰꾸바시 마쯔시로 3-4-1 마쯔시로 하우스비-108
 스미야, 게이지
 일본 312-0063 이바라끼켄 히따찌나까시 다히꼬 1313-2
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 구영창, 장수길</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 접착제 조성물, 그 제조 방법, 이것을 이용한 접착 필름, 반도체 탑재용 기판 및 반도체 장치

(57) 요약

본 발명은 (a)에폭시 수지, (b)경화제 및 (c)에폭시 수지와 비상용성인 고분자 화합물을 포함하고, 필요에 따라 (d)필러 및/또는 (e)경화 촉진제를 포함하는 접착제 조성물;

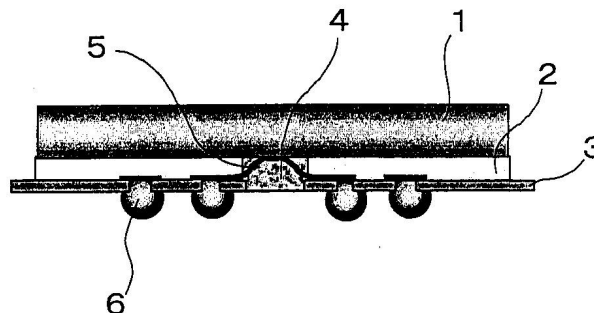
(a)에폭시 수지 및 (b)경화제와 (d)필러를 혼합한 후, 그것들의 혼합물에 (c)에폭시 수지와 비상용성인 고분자 화합물을 혼합하는 것을 포함하는 접착제 조성물의 제조 방법;

상기 접착제 조성물을 필름상으로 형성하여 이루어지는 접착 필름;

배선기판의 칩 탑재면에 상기 접착 필름을 구비하는 반도체 탑재용 기판; 및

상기 접착 필름 또는 반도체 탑재용 기판을 이용하는 반도체 장치를 개시한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

도미야마, 다케오

일본 305-0035 이바라끼켄 쓰꾸마시 마쯔시로
3-4-1 마쯔시로 하우스비-408

이와꾸라, 테즈로우

일본 300-3261 이바라끼켄 쓰꾸마시 하나바따께
1-15-18 시호료 비-408

가와카미, 히로유키

일본 300-3261 이바라끼켄 쓰꾸마시 하나바따께
1-15-18 시호료 비-407

스즈끼, 마사오

일본 305-0035 이바라끼켄 쓰꾸마시 마쯔시로
3-18-2 마쯔시로 레지덴스 아이203

마쯔자끼, 다카유키

일본 299-0125 찌바켄 이찌하라시 유슈다이니시
2-5 씨-15-205

호소카와, 요우이찌

일본 299-0127 찌바켄 이찌하라시 사꾸라다이
1-4-86

하따께야마, 게이이찌

일본 305-0035 이바라끼켄 쓰꾸마시 마쯔시로
3-4-1 마쯔시로 하우스비-209

시마다, 야수시

일본 300-2655 이바라끼켄 쓰꾸마시 시마나 664

다나까, 유우꼬

일본 304-0031 이바라끼켄 시모쯔마시 다까사이
2637-1 산히루 6-102

구리야, 히로유키

일본 308-0000 이바라끼켄 시모다테시 사이와이초
3-28-12

(30) 우선권주장

JP-P-2000-00349737 2000년11월16일 일본(JP)

JP-P-2000-00349739 2000년11월16일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

접착제 조성물과 폴리이미드 필름의 적층 경화물을 포함하고, 상기 적층 경화물의 240℃에서 측정된 박리 강도가 50 N/m 이상인 것을 특징으로 하는 접착 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 접착제 조성물이

- (a) 에폭시 수지,
- (b) 경화제, 및
- (c) 에폭시 수지와 비상용성인 고분자 화합물

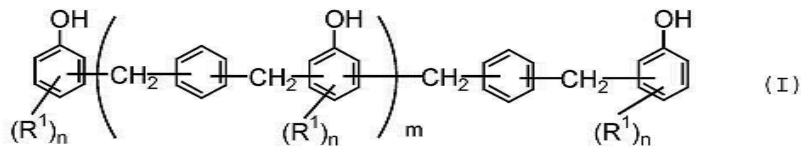
을 함유하는 것을 특징으로 하는 접착 필름.

청구항 3

제2항에 있어서, (b) 경화제가 수산기 당량 150g/eq 이상의 페놀 수지인 접착 필름.

청구항 4

제2항에 있어서, (b) 경화제가 하기 화학식 (I)로 나타내어지는 페놀 수지인 접착 필름.



(식 중, R¹은 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 환상 알킬기, 아르알킬기, 알케닐기, 수산기, 아릴기 또는 할로젠 원자를 나타내고, n은 1 내지 3의 정수를 나타내며, m은 0 내지 50의 정수를 나타낸다)

청구항 5

접착제 조성물과 폴리이미드 필름의 적층 경화물을 흡습 처리한 후 260℃에서 120초간 열처리했을 때에 적층 경화물 중에 직경 2mm 이상의 박리가 생기지 않는 것을 특징으로 하는 접착 필름.

청구항 6

제5항에 있어서, 접착제 조성물이

- (a) 에폭시 수지,
- (b) 경화제, 및
- (c) 에폭시 수지와 비상용성인 고분자 화합물

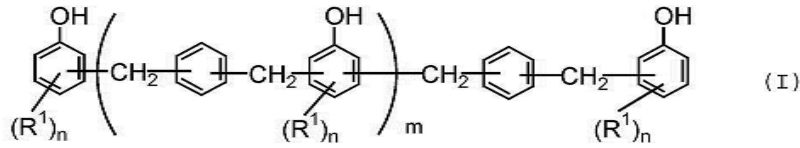
을 함유하는 것을 특징으로 하는 접착 필름.

청구항 7

제6항에 있어서, (b) 경화제가 수산기 당량 150g/eq 이상의 페놀 수지인 접착 필름.

청구항 8

제6항에 있어서, (b) 경화제가 하기 화학식 (I)로 나타내어지는 페놀 수지인 접착 필름.



(식 중, R¹은 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 환상 알킬기, 아르알킬기, 알케닐기, 수산기, 아릴기 또는 할로겐 원자를 나타내고, n은 1 내지 3의 정수를 나타내며, m은 0 내지 50의 정수를 나타낸다)

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 접착제 조성물, 그 제조 방법, 그 접착제 조성물을 이용한 접착 필름, 반도체 탑재용 기판 및 반도체 장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 반도체 탑재용 기판에 열팽창계수의 차가 큰 반도체 소자를 실장하는 경우에 필요한 내열성, 내습성을 가지며, 그 사용시의 휘발분을 억제할 수 있는 접착 필름을 형성할 수 있는 접착제 조성물, 그 제조 방법, 그 접착제 조성물을 이용한 접착 필름, 반도체 탑재용 기판 및 반도체 장치에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 최근, 전자기기의 발달에 따라 전자부품의 탑재밀도가 높아지고, 칩 스케일 패키지나 칩 사이즈 패키지(이하 CSP라고 약한다)라고 불리는, 반도체 칩 사이즈와 거의 동등한 사이즈를 갖는 반도체 패키지나 반도체의 베어 칩 실장 등 새로운 형식의 실장 방법이 채용되기 시작하고 있다.
- <3> 반도체 소자를 비롯한 각종 전자부품을 탑재한 실장기판으로서 가장 중요한 특성의 하나로서 신뢰성이 있다. 그 중에서도, 열피로에 대한 접속 신뢰성은 실장기판을 이용한 기기의 신뢰성에 직접 관계되기 때문에 대단히 중요한 항목이다.
- <4> 이 접속 신뢰성을 저하시키는 원인으로서, 열팽창계수가 다른 각종 재료를 이용하는 것 때문에 생기는 열응력을 들 수 있다. 이는, 반도체 소자의 열팽창계수는 약 4ppm/°C로 작은 것에 반해, 전자부품을 실장하는 배선판의 열팽창계수는 15ppm/°C 이상으로 크기 때문에 열충격에 대해서 열변형이 발생하고, 그 열변형에 의해서 열응력이 발생하는 것이다.
- <5> 종래의 QFP나 SOP 등의 리드 프레임을 갖는 반도체 패키지를 실장한 기판에서는 리드 프레임 부분에서 열응력을 흡수해서 신뢰성을 유지하고 있다.
- <6> 그러나, 베어 칩 실장에서는 땀납 볼을 이용해서 반도체 칩의 전극과 배선판의 배선판 패드를 접속하는 방식이나 범프라고 칭하는 소돌기를 제작해서 도전 페이스트로 접속하는 방식을 채택하고 있어 열응력이 이 접속부에 집중되어 접속 신뢰성을 저하시키고 있다. 이 열응력을 분산시키기 위해서 언더 필이라고 불리는 수지를 반도체 소자와 배선판의 사이에 주입시키는 것이 유효하다고 알려져 있지만, 이러한 방법은 실장공정을 늘리고, 비용 증가를 초래한다. 또, 종래의 와이어 본딩을 이용해서 반도체 소자의 전극과 배선판의 배선 패드를 접속하는 방식도 있지만, 와이어를 보호하기 위하여 밀봉재 수지를 피복하지 않으면 안되므로 실장공정을 증가시킨다.
- <7> CSP는 다른 전자부품과 일괄해서 설치할 수 있기 때문에, 일간공업신문사 발행 표면 실장 기술 1997-3월호 기사 「실용화에 들어간 CSP(파인 피치 BGA)의 장래」 중의 5페이지 표1에 나타내어진 바와 같은 각종 구조가 제안되어 있다. 그 중에서도, 인터포저라고 불리는 배선기판에 테이프나 캐리어 기판을 이용한 방식의 실용화가 진행되고 있다. 이것은, 상술한 표 중에서 테세라사나 TI사 등이 개발하고 있는 방식을 포함하는 것이다. 이것들은 인터포저라고 불리는 배선기판을 사이에 두기 때문에, 신학기보 CPM96-121, ICD96-160(1996-12) 「테이프 BGA

사이즈 CSP의 개발」이나 샤프 기보 제66호(1996-12) 「칩 사이즈 패키지(Chip Size Package)개발」에 발표되어 있는 바와 같이 뛰어난 접착 신뢰성을 나타내고 있다.

- <8> 이들 CSP의 반도체 소자와 인터포저라고 불리는 배선기관의 사이에는 각각의 열팽창차에서 생기는 열응력을 저감시키는 접착 필름이 사용되는 것이 바람직하다. 또한, 내습성이나 고온 내구성도 요구된다. 또한, 제조공정 관리의 용이함 때문에 필름 타입의 접착 필름이 요구되고 있다.
- <9> 필름 타입의 접착제는 플렉시블 프린트 배선판 등으로 이용되고 있고, 아크릴로니크릴 부타디엔 고무를 주성분으로 하는 계가 많이 이용되고 있다.
- <10> 프린트 배선판 재료로서 내습성을 향상시킨 것으로서는 일본국 특허공개 소60-243180호 공보에 게시되는 아크릴계 수지, 에폭시 수지, 폴리이소시아네이트 및 무기 필러를 함유하는 접착제가 있고, 또 일본국 특허공개 소61-138680호 공보에 게시되는 아크릴계 수지, 에폭시 수지, 분자 중에 우레탄 결합을 가지며 양단말이 제1급 아민인 화합물 및 무기 필러를 함유하는 접착제가 있다.
- <11> 필름 타입의 접착제는 아크릴로니크릴 부타디엔 고무를 주성분으로 하는 계가 많이 이용되고 있다. 그러나, 고온에서 장시간 처리한 후 접착력이 크게 저하되거나, 내진식성이 떨어지는 등의 결점이 있다. 특히, 반도체 관련 부품의 신뢰성 평가에서 이용되는 PCT(프레셔 쿠키 테스트)처리 등의 엄격한 조건하에서 내습성 시험을 한 경우 열화가 컸다.
- <12> 일본국 특허공개 소60-243180호 공보, 일본국 특허공개 소61-138680호 공보에 게시된 접착제는 PCT처리 등의 엄격한 조건하에서의 내습성 시험 후 열화가 컸다.
- <13> 이들 접착제를 이용해서 반도체 소자를 배선기관에 설치하는 경우 반도체 소자와 인터포저라고 불리는 배선기관의 열팽창계수의 차가 커서 리플로우(reflow)시에 크랙이 발생하기 때문에 이들 접착제는 프린트 배선판 관련 재료로서 사용될 수 없다. 또한, 온도 사이클 테스트나 PCT처리 등의 엄격한 조건하에서 내습성 시험을 한 경우 열화가 크기 때문에 사용할 수가 없다.
- <14> 본 발명자들은 특허공개 2000-154361호 공보 등에서, 접착 필름의 실온부근에서의 탄성률을 낮게 함으로써 반도체 칩과 배선기관의 열팽창차로부터 가열냉각시에 발생하는 열응력을 완화시킬 수 있고, 그 때문에 리플로우시에 크랙의 발생이 없고, 또 온도 사이클 시험 후에도 파괴가 관찰되지 않아 내열성이 뛰어나다는 것을 발견했다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <15> 그러나, 금후 내열성이나 내리플로우 크랙성에 대한 요구가 엄격해진 경우, 고온시의 박리 강도(peel strength) 및 고온시의 탄성률을 높임으로써 보다 높은 레벨의 내열성, 내습성을 부여할 필요가 있다. 또한, 접착제로부터 휘발분을 보다 적은 레벨로 할 필요가 있다. 휘발분의 양이 어느 정도 이상이 되면, 작업공정 중에 주변 기기를 오염시킬 가능성이 있다.
- <16> 본 발명의 목적은, 반도체 탑재용 기관에 열팽창계수의 차가 큰 반도체 소자를 실장하는 경우에 필요한 내열성, 내습성을 가지며, 그 사용시의 휘발분을 억제할 수 있는 접착 필름을 형성할 수 있는 접착제 조성물, 그 제조 방법, 그 접착제 조성물을 이용한 접착 필름, 반도체 탑재용 기관 및 반도체 장치를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <17> 본 발명의 접착제 조성물은 (a)에폭시 수지, (b)경화제 및 (c)에폭시 수지와 비상용성인 고분자 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하며, 또한 필요에 따라 (d)필러 및/또는 (e)경화 촉진제를 포함할 수 있다.
- <18> 또한, 본 발명의 접착제 조성물은 경화된 단계에서의 단면에 있어서 성분이 2상으로 분리되어 있는 것을 특징으로 한다.
- <19> 또한, 본 발명의 접착제 조성물은 240℃에 있어서의 저장 탄성률이 1 내지 20MPa인 경화물을 제공하는 것을 특징으로 한다.
- <20> 또한, 본 발명의 접착제 조성물은 경화된 단계에서 0.01 μ m 내지 2 μ m의 평균직경을 갖는 공극을 가지며, 공극의

체적 함유율이 0.1 내지 20체적%인 것을 특징으로 한다.

- <21> 본 발명의 접착제 조성물의 제조 방법은 (a)에폭시 수지 및 (b)경화제와 (d)필러를 혼합한 후, 그것들의 혼합물에 (c)에폭시 수지와 비상용성인 고분자 화합물을 혼합하는 것을 특징으로 한다.
- <22> 본 발명의 접착 필름은 상기의 접착제 조성물을 필름상으로 형성하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- <23> 본 발명의 접착 필름은 접착제 조성물과 폴리이미드 필름의 적층 경화물을 흡습 처리한 후, 260℃에서 120초간 열처리했을 때에 적층 경화물 중에 직경 2mm 이상의 박리가 생기지 않는 것을 특징으로 한다.
- <24> 또한, 본 발명의 접착 필름은 0.01 μ m 내지 2 μ m의 평균직경을 갖는 공극을 가지며, 공극의 체적 함유율이 0.1 내지 20체적%인 것을 특징으로 한다.
- <25> 또한, 본 발명의 접착 필름은 경화된 단계에서의 단면에 있어서 성분이 2상으로 분리되어 있는 것을 특징으로 한다.
- <26> 또한, 본 발명의 접착 필름은 플로우의 저하량이 60℃, 72시간 후에 50% 이하인 것을 특징으로 한다.
- <27> 본 발명의 기재 부착 접착 필름은 기재층의 한면 또는 양면에 직접 또는 다른 층을 통해 상기 접착 필름을 적층해서 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- <28> 또한, 본 발명의 기재 부착 접착 필름은 그 한면 또는 양면에 접착제 층을 보호하는 층을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <29> 본 발명의 반도체 탑재용 기관은 배선기관의 칩 탑재면에 상기 접착 필름을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- <30> 본 발명의 반도체 장치는 상기 접착 필름 또는 반도체 탑재용 기관을 이용하는 것을 특징으로 한다.

효 과

- <31> 본 발명의 접착제 조성물은 상기 구성에 의해서 뛰어난 내흡습 특성, 내리플로우 크랙특성 및 내열 특성을 갖는 접착제 조성물이다. 또, 무기필러를 더 첨가함으로써 고온 탄성률이 높고, 고온 박리 강도가 높아지며, 리플로우 크랙 방지 효과가 작용하여 내리플로우 크랙성이 뛰어난 접착제 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 접착제 조성물을 사용함으로써, 내열성, 내PCT성이 뛰어난 접착 필름을 제조할 수 있다. 본 발명의 접착 필름은 흡습 후의 내열성, 내리플로우성, 흡습 후의 접착성 등이 뛰어나다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <32> 이하에 있어서, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <33> 본 발명에 있어서 사용되는 (a)에폭시 수지는 경화되어서 접착작용을 나타내는 것이면 특별히 제한은 없다. 2관능기 이상이며, 바람직하게는 분자량이 5000미만, 보다 바람직하게는 3000미만인 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지나 비스페놀 F형 에폭시 수지 등의 2관능 에폭시 수지, 페놀 노블락형 에폭시 수지나 크레졸 노블락형 에폭시 수지 등의 노블락형 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다. 또, 다관능 에폭시 수지나 복소환 함유 에폭시 수지 등 일반적으로 알려져 있는 것을 사용할 수도 있다.
- <34> 이러한 에폭시 수지로 시판되는 것으로는 예를 들면 에피코트 807, 에피코트 815, 에피코트 825, 에피코트 827, 에피코트 828, 에피코트 834, 에피코트 1001, 에피코트 1002, 에피코트 1003, 에피코트 1055, 에피코트 1004, 에피코트 1004AF, 에피코트 1007, 에피코트 1009, 에피코트 1003F, 에피코트 1004F(이상, 재팬 에폭시 레진 주식회사제, 상품명), DER-330, DER-301, DER-361, DER-661, DER-662, DER-663U, DER-664, DER-664U, DER-667, DER-642U, DER-672U, DER-673MF, DER-668, DER-669(이상, 다우 케미칼사제, 상품명), YD 8125, YDF 8170(이상, 도토 가세이 주식회사제, 상품명) 등의 비스페놀 A형 에폭시 수지; YDF-2004(도토 가세이 주식회사제, 상품명) 등의 비스페놀 F형 에폭시 수지; 에피코트 152, 에피코트 154(이상, 재팬 에폭시 레진 주식회사제, 상품명), EPPN-201(니혼 가야꾸 주식회사제, 상품명), DEN-438(다우 케미칼사제, 상품명) 등의 페놀 노블락형 에폭시 수지, 에피코트 180S65(재팬 에폭시 레진 주식회사제, 상품명), 애럴다이트 ECN 1273, 애럴다이트 ECN 1280, 애럴다이트 ECN 1299(이상, 시바 스페셜리티 케미칼사제, 상품명), YDCN-701, YDCN-702, YDCN-703, YDCN-704(이상, 도토 가세이 주식회사제, 상품명), EOCN-102S, EOCN-103S, EOCN-104S, EOCN-1012, EOCN-1020, EOCN-1025, EOCN-1027(이상, 니혼 가야꾸 주식회사제, 상품명), ESCN-195X, ESCN-200L, ESCN-220(이상, 스미토모 화학공업 주식회사제, 상품명) 등의 크레졸 노블락형 에폭시 수지; 에폰 1031S, 에피코트 1032H60, 에피코트

157S70(이상, 재팬 에폭시 레진 주식회사제, 상품명), 애럴다이트 0163(시바 스페셜리티 케미칼스사제, 상품명), 테나콜 EX-611, 테나콜 EX-614, 테나콜 EX-614B, 테나콜 EX-622, 테나콜 EX-512, 테나콜 EX-521, 테나콜 EX-421, 테나콜 EX-411, 테나콜 EX-321(이상, 나가세 가세이 주식회사제, 상품명), EPPN501H, EPPN502H(이상, 니혼 가야꾸 주식회사제, 상품명) 등의 다관능 에폭시 수지; 에피코트 604(재팬 에폭시 레진 주식회사제, 상품명), YH-434(도토 가세이 주식회사제, 상품명), TETRAD-X, TETRAD-C(이상, 미쓰비시 가스화학 주식회사제, 상품명), ELM-120(스미토모 화학 주식회사제, 상품명) 등의 아민형 에폭시 수지; 애럴다이트 PT810(시바 스페셜리티 케미칼스사제, 상품명) 등의 복소환 함유 에폭시 수지; ERL 4234, ERL 4299, ERL 4221, ERL 4206(이상, UCC사제, 상품명) 등의 지환식 에폭시 수지 등을 사용할 수 있고, 이들 1종을 사용하거나 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.

<35> 본 발명에 있어서는, 내열성의 관점에서 실온에서 고체이고 환공식(ring and ball method)으로 측정된 연화점이 50℃ 이상인 에폭시 수지가 바람직하게는 에폭시 수지 전체의 20중량% 이상, 보다 바람직하게는 40중량% 이상, 더욱 바람직하게는 60중량% 이상 사용된다. 이러한 에폭시 수지로서는 예를 들면 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 지방족 쇠상 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 비페놀의 디글리시딜 에테르화물, 나프탈렌디올의 디글리시딜 에테르화물, 페놀류의 디글리시딜 에테르화물, 알코올류의 디글리시딜 에테르화물, 및 이들의 알킬 치환체, 할로겐화물, 수소 첨가물 등을 들 수 있다. 이것들은 병용해도 좋고, 에폭시 수지 이외의 성분이 불순물로서 포함되어 있어도 좋다.

<36> 에폭시 수지의 분자량이 크고 연화점이 50℃ 이상인 에폭시 수지, 및 에폭시 수지와 극성의 차가 큰 고무를 조합해서 사용하는 것이 상용하기 어렵다는 점에서 바람직하다.

<37> 또한, 에폭시 수지는 고분자 화합물과 비상용일 필요가 있지만, 에폭시 수지로서 2종류 이상의 에폭시 수지를 병용한 경우에는 그것들의 혼합물과 고분자 화합물이 비상용이면 되며, 각각이 비상용일 필요는 없다. 예를 들면, 연화점이 50℃ 이상인 단독으로 비상용성인 에폭시 수지 YDCN703과 연화점이 50℃ 미만인 단독으로 상용성인 에폭시 수지 에피코트 828을 조합한 경우, 그것들을 1:0 내지 1:10의 중량비로 혼합한 에폭시 수지 혼합물은 비상용성이 된다.

<38> 본 발명에 있어서 사용하는 (b)경화제는 에폭시 수지를 경화시키는 것이 가능한 것이라면 특별히 한정되지 않고 사용가능하다. 이러한 경화제로서는 예를 들면 다관능 페놀류, 아민류, 이미다졸 화합물, 산무수물, 유기 인 화합물 및 이들의 할로겐화물, 폴리아미드, 폴리술퍼드, 삼불화 붕소 등을 들 수 있다.

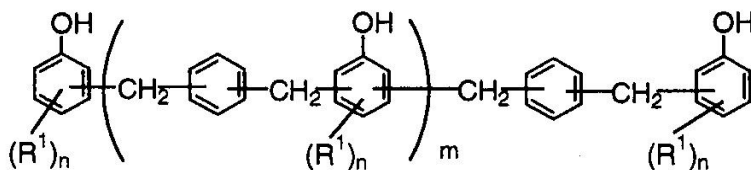
<39> 다관능 페놀류의 예로서는 단환 2관능 페놀인 히드로퀴논, 레조르시놀, 카테콜; 다환 2관능 페놀인 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 나프탈렌 디올류, 비페놀류; 및 이들의 할로겐화물, 알킬기 치환체 등을 들 수 있다. 또한, 이들 페놀류와 알데히드류의 중축합물인 페놀 노볼락 수지, 레졸 수지, 비스페놀 A 노볼락 수지 및 크레졸 노볼락 수지 등의 페놀 수지 등을 들 수 있다.

<40> 시판되고 있는 바람직한 페놀 수지 경화제로서는 예를 들면 페놀라이트 LF2882, 페놀라이트 LF2822, 페놀라이트 TD-2090, 페놀라이트 TD-2149, 페놀라이트 VH4150, 페놀라이트 VH4170(이상, 다이닛폰 잉크 화학공업 주식회사제, 상품명) 등을 들 수 있다.

<41> 또한, 본 발명에 있어서는 수산기 당량 150g/eq 이상의 페놀 수지가 바람직하게 사용된다. 이러한 페놀 수지로서는 상기 값을 갖는 한 특별히 제한은 없지만, 흡습시의 내전식성이 뛰어나다는 점에서 노볼락형 또는 레졸형의 수지를 이용하는 것이 바람직하다.

<42> 상기한 페놀 수지의 구체예로서, 예를 들면 하기 화학식(I)로 나타내어지는 페놀 수지를 들 수 있다.

화학식 1



<43>

- <44> (식 중, R¹은 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 환상 알킬기, 아르알킬기, 알케닐기, 수산기, 아릴기 또는 할로젠 원자를 나타내고, n은 1 내지 3의 정수를 나타내며, m은 0 내지 50의 정수를 나타낸다.)
- <45> 이러한 페놀 수지로서는 화학식(I)에 관한 한 특별히 제한은 없지만, 내습성의 관점에서 85℃, 85% RH의 항온 항습조에 48시간 투입 후의 흡수율이 2중량% 이하인 것이 바람직하다. 또, 열 중량 분석계(TGA)로 측정시 350℃에서의 가열 중량 감소율(승온 속도:5℃/min, 분위기:질소)이 5중량% 미만인 것을 사용하는 것은 가열 가공시 등에 있어서 휘발분이 억제됨으로써 내열성, 내습성 등의 각종 특성의 신뢰성이 높아지고, 가열 가공 등의 작업시 휘발분에 의한 기기의 오염을 저감시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- <46> 화학식(I)로 나타내어지는 본 발명의 페놀 수지는 예를 들면 페놀 화합물과 2가의 연결기인 크실릴렌 화합물을 무축매 또는 산축매의 존재하에 반응시켜서 얻을 수 있다.
- <47> 상기한 바와 같은 페놀 수지로서는 예를 들면 미렉스 XLC-시리즈, 동 XL시리즈(이상, 미쯔이 화학 주식회사제, 상품명) 등을 들 수 있다.
- <48> 상기 페놀 수지를 에폭시 수지와 조합해서 사용하는 경우의 배합량은 각각 에폭시 당량과 수산기 당량의 당량비로 0.70/0.30 내지 0.30/0.70이 되는 것이 바람직하고, 0.65/0.35 내지 0.35/0.65가 되는 것이 보다 바람직하고, 0.60/0.40 내지 0.40/0.60이 되는 것이 더욱 바람직하고, 0.55/0.45 내지 0.45/0.55가 되는 것이 특히 바람직하다. 배합비가 상기 범위를 초과하면, 접착제로 만들었을 때 경화성이 떨어질 가능성이 있다.
- <49> 화학식(I)의 페놀 수지의 제조에 이용되는 페놀 화합물로서는 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, o-에틸페놀, p-에틸페놀, o-n-프로필페놀, m-n-프로필페놀, p-n-프로필페놀, o-이소프로필페놀, m-이소프로필페놀, p-이소프로필페놀, o-n-부틸페놀, m-n-부틸페놀, p-n-부틸페놀, o-이소부틸페놀, m-이소부틸페놀, p-이소부틸페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀, 2,4-크실레놀, 2,6-크실레놀, 3,5-크실레놀, 2,4,6-트리메틸페놀, 레조르신, 카테콜, 하이드로퀴논, 4-메톡시페놀, o-페닐페놀, m-페닐페놀, p-페닐페놀, p-시클로헥실페놀, o-알틸페놀, p-알틸페놀, o-벤질페놀, p-벤질페놀, o-클로로페놀, p-클로로페놀, o-브로모페놀, p-브로모페놀, o-요오드페놀, p-요오드페놀, o-플루오로페놀, m-플루오로페놀, p-플루오로페놀 등이 예시된다. 이들 페놀 화합물은 단독으로 이용해도 좋고, 2종류 이상을 혼합해서 이용해도 좋다. 특히 바람직하게는 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸 등을 들 수 있다.
- <50> 화학식(I)의 페놀 수지의 제조에 이용되는 2가 연결기인 크실릴렌 화합물로서는 다음에 나타내는 크실릴렌 디할라이드, 크실릴렌 디글리콜 및 그 유도체를 사용할 수 있다. 즉, a, a'-디클로로-p-크실렌, a, a'-디클로로-m-크실렌, a, a'-디클로로-o-크실렌, a, a'-디브로모-p-크실렌, a, a'-디브로모-m-크실렌, a, a'-디브로모-o-크실렌, a, a'-디요오드-p-크실렌, a, a'-디요오드-m-크실렌, a, a'-디요오드-o-크실렌, a, a'-디히드록시-p-크실렌, a, a'-디히드록시-m-크실렌, a, a'-디히드록시-o-크실렌, a, a'-디메톡시-p-크실렌, a, a'-디메톡시-m-크실렌, a, a'-디메톡시-o-크실렌, a, a'-디에톡시-p-크실렌, a, a'-디에톡시-m-크실렌, a, a'-디에톡시-o-크실렌, a, a'-디-n-프로폭시-p-크실렌, a, a'-n-프로폭시-m-크실렌, a, a'-디-n-프로폭시-o-크실렌, a, a'-디이소프로폭시-p-크실렌, a, a'-디이소프로폭시-m-크실렌, a, a'-디이소프로폭시-o-크실렌, a, a'-디-n-부톡시-p-크실렌, a, a'-디-n-부톡시-m-크실렌, a, a'-디-n-부톡시-o-크실렌, a, a'-디이소부톡시-p-크실렌, a, a'-디이소부톡시-m-크실렌, a, a'-디이소부톡시-o-크실렌, a, a'-디-tert-부톡시-p-크실렌, a, a'-디-tert-부톡시-m-크실렌, a, a'-디-tert-부톡시-o-크실렌을 들 수 있다. 이들 중의 1종류를 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다. 그 중에서도 바람직한 것은 a, a'-디클로로-p-크실렌, a, a'-디클로로-m-크실렌, a, a'-디클로로-o-크실렌, a, a'-디히드록시-p-크실렌, a, a'-디히드록시-m-크실렌, a, a'-디히드록시-o-크실렌, a, a'-디메톡시-p-크실렌, a, a'-디메톡시-m-크실렌, a, a'-디메톡시-o-크실렌이다.
- <51> 상기한 페놀 화합물과 크실릴렌 화합물을 반응시킬 때에는 염산, 황산, 인산, 폴리인산 등의 광산류; 디메틸황산, 디에틸황산, p-톨루엔술폰산, 메탄술폰산, 에탄술폰산 등의 유기 카르복실산류; 트리플루오로메탄술폰산 등의 초강산류; 알칸술폰산형 이온교환 수지와 같은 강산성 이온교환 수지류; 퍼플루오로 알칸술폰산형 이온교환 수지와 같은 초강산성 이온교환 수지류(상품명:나피온, Nafion, Du Pont사제); 천연 및 합성 제올라이트류; 활성 백토(산성 백토)류 등의 산성 촉매를 이용하여, 50 내지 250℃에 있어서 실질적으로 원료인 크실릴렌 화합물을 소실시키고, 또한 반응조성이 일정해질 때까지 반응시킨다. 반응시간은 원료나 반응온도에도 좌우되지만 대략 1시간 내지 15시간 정도이고, 실제로는 GPC(겔 투과 크로마토그래피) 등에 의해서 반응조성을 추적하면서 결

정하면 된다. 또한, 예외적으로 α, α' -디클로로-p-크실렌과 같은 할로게노크실렌 유도체를 사용할 경우는 대응하는 할로겐화 수소 가스를 발생시키면서 무촉매로 반응이 진행되기 때문에, 산촉매는 필요로 하지 않는다. 그 밖의 경우는 산촉매의 존재하에서 반응이 진행되고, 대응하는 물 또는 알코올이 생긴다. 또, 페놀 화합물과 크실릴렌 화합물의 반응 몰비는 통상 페놀 화합물을 과잉으로 이용하고, 반응 후 미반응 페놀 화합물을 회수한다. 이 때, 페놀 화합물의 양에 따라 평균 분자량이 결정되고, 페놀 화합물이 보다 많이 과잉으로 있을수록 평균 분자량이 낮은 페놀 수지를 얻을 수 있다. 또한, 페놀 화합물 부분이 알릴 페놀인 페놀 수지는 예를 들면 알릴화되어 있지 않은 페놀 수지를 제조하여, 이것에 알릴할라이드를 반응시키고, 알릴에테르를 거쳐서, 클라이젠 전이에 의해서 알릴화하는 방법에 의해서 얻을 수 있다.

- <52> 아민류의 예로서는 지방족 또는 방향족의 제1급 아민, 제2급 아민, 제3급 아민, 제4급 암모늄염 및 지방족 환상 아민류, 구아니딘류, 요소 유도체 등을 들 수 있다.
- <53> 이들 화합물의 일례로서는 N,N-벤질디메틸아민, 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 테트라메틸구아니딘, 트리에탄올아민, N,N'-디메틸피페라딘, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로[4.4.0]-5-노넨, 헥사메틸렌테트라민, 피리딘, 피콜린, 피페리딘, 피롤리딘, 디메틸시클로헥실아민, 디메틸헥실아민, 시클로헥실아민, 디이소부틸아민, 디-n-부틸아민, 디페닐아민, N-메틸아닐린, 트리-n-프로필아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-n-부틸아민, 트리페닐아민, 테트라메틸암모늄 클로라이드, 테트라메틸암모늄 브로마이드, 테트라메틸암모늄 요오다이드, 트리에틸렌테트라민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐에테르, 디시안디아미드, 툴릴비구아니드, 구아닐 요소, 디메틸 요소 등을 들 수 있다.
- <54> 이미다졸 화합물의 예로서는 이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-운데실이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-헥타데실이미다졸, 4,5-디페닐이미다졸, 2-메틸이미다졸린, 2-페닐이미다졸린, 2-운데실이미다졸린, 2-헥타데실이미다졸린, 2-이소프로필이미다졸, 2,4-디메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸린, 2-페닐-4-메틸이미다졸린, 벤즈이미다졸, 1-시아노에틸이미다졸 등을 들 수 있다.
- <55> 산무수물의 예로서는 무수프탈산, 헥사히드로 무수프탈산, 피로멜리트산 2무수물, 벤조페논 테트라카르복실산 2무수물 등이 있다.
- <56> 유기 인 화합물로서는 유기기를 갖는 인 화합물이면 특별히 한정되지 않고 사용할 수 있고, 예를 들면 헥사메틸인산 트리아미드, 인산 트리(디클로로프로필), 인산 트리(클로로프로필), 아인산 트리페닐, 인산 트리메틸, 페닐포스폰산, 트리페닐포스핀, 트리-n-부틸포스핀, 디페닐포스핀 등을 들 수 있다.
- <57> 이들 경화제는 단독으로 또는 조합해서 사용할 수도 있다.
- <58> 이들 경화제의 배합량은 에폭시기의 경화반응을 진행시킬 수 있으면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있지만, 바람직하게는 에폭시기 1몰에 대해서 0.01 내지 5.0당량의 범위에서, 특히 바람직하게는 0.8 내지 1.2당량의 범위에서 사용한다.
- <59> 또한, 에폭시 수지 및 경화제로 변이원성을 가지지 않는 화합물, 예를 들면 비스페놀 A를 사용하지 않는 것이 환경이나 인체에의 영향이 작으므로 바람직하다.
- <60> 본 발명에 있어서 사용되는 (c)에폭시 수지와 비상용성인 고분자 화합물로서는 에폭시 수지와 비상용인 한 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 아크릴계 공중합체, 아크릴 고무 등의 고무, 실리콘 수지, 실리콘 변성 폴리아미드이미드 등의 실리콘 변성수지 등을 들 수 있다. 또한, 에폭시 수지와 비상용이라고 하는 것은 에폭시 수지와 분리해서 둘 이상의 상으로 분리되는 성질을 말한다. 수지의 상용성은 그 에폭시 수지와 그 아크릴 공중합체를 함유하는 바니시(성분비=1:1)로 제조한 필름(50 μ m)의 가시광(600nm) 투과율로 정의한다. 투과율이 50% 이상인 것을 「상용」이라고 하고, 50% 미만인 것을 「비상용(상용하지 않는다)」이라고 한다. 본 발명의 고분자 화합물은 그 투과율이 30% 미만인 것이 더욱 바람직하다.
- <61> 본 발명의 (c)고분자 화합물은 반응성기(관능기)를 가지며, 중량 평균 분자량이 10만 이상인 것이 바람직하다. 본 발명의 반응성기로서는 예를 들면 카르복실산기, 아미노기, 수산기 및 에폭시기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 관능기 모노머가 카르복실산 타입의 아크릴산이면, 가교 반응이 진행되기 쉬워서 바니시 상태에서의 겔화, B스테이지 상태에서의 경화도의 상승에 의해서 접착력이 저하하는 경우가 있다. 그 때문에, 이러한 현상이 생기지 않거나, 또는 생기는 경우라도 오랜 시간이 걸리는 에폭시기를 갖는 글리시딜 아크릴레이트 또는 글리시딜 메타크릴레이트를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 (c)고분자 화합물로서는 중량 평균 분자

량이 10만 이상인 에폭시기 함유 아크릴 공중합체를 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 (c)성분은 고분자 화합물을 얻는 중합반응에 있어서 미반응 모노머가 잔존하도록 중합해서 얻거나, 또는 고분자 화합물을 얻은 후 반응성기 함유 모노머를 첨가하는 것에 의해서도 얻을 수 있다.

- <62> 또한, 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피법(GPC)으로 표준 폴리스티렌에 의한 검량선을 이용한 폴리스티렌 환산치이다.
- <63> 아크릴 공중합체로서는 예를 들면 아크릴산 에스테르나 메타크릴산 에스테르 및 아크릴로니트릴 등의 공중합체인 아크릴 고무를 들 수 있다. 또, 접착성 및 내열성이 높다는 점에서 관능기로서 글리시딜 아크릴레이트 또는 글리시딜 메타크릴레이트를 0.5 내지 6중량%를 함유하고, 유리 전이 온도(이하, 「Tg」라고 약한다)가 -50℃ 이상 30℃이하, 나아가서는 -10℃ 이상 30℃ 이하이고, 중량 평균 분자량이 10만 이상인 아크릴 공중합체가 특히 바람직하다. 글리시딜 아크릴레이트 또는 글리시딜 메타크릴레이트를 0.5 내지 6중량% 함유하고, Tg가 -10℃ 이상이고, 중량 평균 분자량이 10만 이상인 아크릴 공중합체로서는 예를 들면 HTR-860P-3(데이코쿠 화학산업 주식회사제, 상품명)을 들 수 있다. 관능기 모노머로서 이용하는 글리시딜 아크릴레이트 또는 글리시딜 메타크릴레이트의 양은 2 내지 6중량%의 공중합체비인 것이 보다 바람직하다. 보다 높은 접착력을 얻기 위해서는 2중량% 이상이 바람직하고, 6중량%를 초과하면 겔화할 가능성이 있다. 잔부는 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트 등의 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 알킬아크릴레이트 또는 알킬메타크릴레이트와 스티렌 또는 아크릴로니트릴 등의 혼합물을 사용할 수 있다. 이것들 중에서도 에틸(메트)아크릴레이트 및/또는 부틸(메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다. 혼합비율은 공중합체의 Tg를 고려해서 조정하는 것이 바람직하다. Tg가 -10℃ 미만이면 B스테이지 상태에서의 접착제층 또는 접착 필름의 접착성이 커지는 경향이 있고, 취급성이 악화되는 경우가 있다. 중합방법은 특별히 제한이 없고, 예를 들면 펄 중합, 용액 중합 등을 들 수 있고, 이들 방법에 의해서 공중합체를 얻을 수 있다.
- <64> 에폭시기 함유 아크릴 공중합체의 중량 평균 분자량은 30만 내지 300만인 것이 바람직하고, 50만 내지 200만인 것이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량이 30만 미만이면, 시트상, 필름상에서의 강도나 가요성이 저하하거나 점착성이 증대할 가능성이 있고, 300만을 초과하면, 플로우성이 작아져 배선의 회로 충전성이 저하할 가능성이 있다.
- <65> 상기 (c)에폭시 수지와 비상용성인 고분자 화합물의 첨가량은 탄성률 저감이나 성형시의 플로우성 억제 측면에서, (a)에폭시 수지와 (b)경화제의 합계 중량을 A라고 하고, (c)에폭시 수지와 비상용성인 고분자 화합물의 중량을 B라고 했을 때, 그 비율 A/B가 0.24 내지 1.0인 것이 바람직하다. 고분자 화합물의 배합비율이 0.24미만이면, 고온에서의 취급성이 저하하는 경향이 있고, 한편 1.0을 초과하면, 탄성률의 저감 및 성형시의 플로우성 억제효과가 적어지는 경향이 있다.
- <66> 본 발명의 접착제 조성물에는 필요에 따라 (d)필러 및/또는 (e)경화 촉진제를 추가로 첨가할 수 있다.
- <67> 본 발명에 있어서 사용되는 (d)필러로서는 무기필러 및 유기 필러를 들 수 있지만, 그 취급성 향상, 열 전도성 향상, 용융 점도의 조정 및 텍스트로픽성 부여등을 위해서 무기 필러를 첨가하는 것이 바람직하다.
- <68> 무기 필러로서는 특별히 제한이 없고, 예를 들면 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 규산 칼슘, 규산 마그네슘, 산화 칼슘, 산화 마그네슘, 산화 알루미늄, 질화 알루미늄, 붕산 알루미늄 위스커, 질화 붕소, 결정질 실리카, 비정질 실리카 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다. 열 전도성 향상을 위해서는 산화 알루미늄, 질화 알루미늄, 질화 붕소, 결정성 실리카, 비정성 실리카 등이 바람직하다. 용융 점도의 조정이나 텍스트로픽성 부여의 목적으로는 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 규산 칼슘, 규산 마그네슘, 산화 칼슘, 산화 마그네슘, 산화 알루미늄, 결정질 실리카, 비정질 실리카 등이 바람직하다.
- <69> 유기 필러로서는 각종 고무 필러 등이 있고, 예를 들면 아크릴로니트릴 부타디엔 고무 필러, 실리콘 고무 필러 등을 들 수 있다. 이것들은 저온에 있어서의 가요성의 향상 및 저탄성률화에 효과가 있다.
- <70> 본 발명에 있어서 사용하는 필러는 물과의 접촉각이 100° 이하인 것이 보다 바람직하다. 물과의 접촉각이 100° 초과일 경우, 필러의 첨가효과가 감소하는 경향이 있다. 물과의 접촉각이 60° 이하인 경우는 특히 내리플로우성 향상의 효과가 높아 바람직하다. 필러의 평균입경은 0.005 μ m 이상, 0.1 μ m 이하인 것이 바람직하다. 평균 입경이 0.005 μ m 미만인 경우, 분산성, 유동성이 저하하는 경향이 있고, 0.1 μ m를 초과할 경우, 접착성의 향상효과가 감소하는 경향이 있다.
- <71> 또한, 필러의 물과의 접촉각은 이하의 방법으로 측정된다. 필러를 압축성형하여 평판을 제작하고, 그 위에 물

방울을 적하하여, 그 물방울이 평판과 접촉하는 각도를 접촉각계로 측정한다. 이 측정을 10회 행하고, 그 평균치를 접촉각의 값으로 사용한다.

<72> 이러한 필러로서는 실리카, 알루미늄, 안티몬 산화물 등을 들 수 있다. 실리카는 씨아이 가세이 주식회사에서 나노텍 SiO₂(접촉각:43도, 평균입경:0.012 μ m)라고 하는 상품명으로, 또는 니혼 아에로질 주식회사에서 아에로질 R972(평균입경:0.016 μ m)라고 하는 상품명으로 시판되고 있다. 알루미늄은 씨아이 가세이 주식회사에서 나노텍 Al₂O₃(접촉각:55도, 평균입경:0.033 μ m)라고 하는 상품명으로 시판되고 있다. 삼산화 디안티몬은 니혼 세이코 주식회사에서 PATOX-U(접촉각:43도, 평균입경:0.02 μ m)라고 하는 상품명으로 시판되고 있다.

<73> 필러의 첨가량은 에폭시 수지 및 그 경화제 100중량부에 대해서 0중량부 이상 50중량부 이하인 것이 바람직하다. 사용량이 50중량부를 초과하면, 접착제의 저장 탄성률의 상승, 접착성의 저하 등의 문제가 생기기 쉬워지는 경향이 있다. 더욱 바람직하게는 5중량부 이상 40중량부 미만이고, 특히 바람직하게는 10중량부 이상 30중량부 미만이다.

<74> 본 발명의 접착제 조성물에 사용되는 (e)경화 촉진제로서는 특별히 제한이 없고, 예를 들면 제3급 아민, 이미다졸류, 제4급 암모늄염 등을 사용할 수 있다. 이미다졸류로서는 예를 들면 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸류 트리멜리테이트 등을 들 수 있고, 이것들은 1종 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이미다졸류는 예를 들면 시코쿠 가세이 공업(주)에서 2E4MZ, 2PZ-CN, 2PZ-CNS라고 하는 상품명으로 시판되고 있다.

<75> 또, 필름의 사용기간이 길어진다는 점에서 잠재성을 갖는 경화 촉진제가 바람직하다. 그 대표예로서는 디시안 디아미드, 아디프산 디히드라지드 등의 디히드라지드 화합물, 구아나민산, 멜라민산, 에폭시 화합물과 이미다졸 화합물의 부가 화합물, 에폭시 화합물과 디알킬아민류의 부가 화합물, 아민과 티오 요소의 부가 화합물, 아민과 이소시아네이트의 부가 화합물 등을 들 수 있다. 또, 실온에서의 활성을 저감시킬 수 있다는 점에서 어덕트형의 구조를 취하고 있는 것이 바람직하다.

<76> (e)경화 촉진제의 배합량은 에폭시 수지 및 경화제와의 총량에 대해서 0 내지 5.0중량%로 하는 것이 바람직하고, 0.05 내지 3.0중량%로 하는 것이 보다 바람직하고, 나아가서는 0.2 내지 3.0중량%로 하는 것이 보다 바람직하다. 경화 촉진제의 배합량이 5.0중량%를 초과하면, 보존 안정성이 저하하고, 포트 라이프가 불충분해지는 경향이 있다.

<77> 본 발명에 있어서는 240℃에서 측정시 이 접착제 조성물의 경화물의 인장 탄성률이 1 내지 20MPa인 것이 바람직하다. 인장 탄성률이 20MPa를 초과하는 경우에는 응력 완화성이 저하하여 휘어짐 등이 발생하기 쉬워지고, 1MPa미만인 경우에는 리플로우 크랙이 발생하기 쉬워진다.

<78> 또한, 240℃에서의 인장 탄성률의 측정은 다음과 같이 행하여진다. 우선, 초기 길이 20mm(L), 두께 약 50 μ m의 접착제 조성물을 170℃에서 1시간 경화시켜 경화 필름을 제작한다. 이 경화 필름에 일정 하중 1 내지 10kg(W)을 인가한 상태로 240℃의 항온조에 투입한다. 투입 후, 경화 필름의 온도가 240℃에 이른 후, 경화 필름의 신장량(Δ L)과 단면적(S)을 구해서 하기의 식으로 인장 탄성률(E')을 산출한다.

수학적 1a

<79> $E' = L \cdot W / (\Delta L \cdot S)$

<80> 본 발명의 접착제 조성물을 270℃로 가열했을 때의 중량 감소율은 2중량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.5중량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 1중량% 이하이다. 가열시의 중량 감소율이 이것보다 크면, 그 사용시에 주변기기를 오염시키는 경향이 있다.

<81> 본 발명의 접착제 조성물에는 그 가요성이나 내리플로우 크랙성 향상을 위해서, 에폭시 수지와 상용성이 있는 고분자량 수지를 첨가할 수 있다. 에폭시 수지와 상용성이 있는 고분자량 수지로서는 특별히 제한이 없고, 예를 들면 페녹시 수지, 고분자량 에폭시 수지, 초고분자량 에폭시 수지, 극성이 큰 관능기 함유 고무, 극성이 큰 관능기 함유 반응성 고무 등을 사용할 수 있다.

<82> 페녹시 수지는 도토 가세이(주)에서 페노토티 YP-40, 페노토티 YP-50이라고 하는 상품명으로 시판되고 있다. 또, 페녹시 어소시에이트사에서 PKHC, PKHH, PKHJ라고 하는 상품명으로도 시판되고 있다.

<83> 고분자량 에폭시 수지로서는 분자량이 3만 내지 8만인 고분자량 에폭시 수지, 나아가서는 분자량이 8만을 초과

하는 초고분자량 에폭시 수지(일본국 특허공고 평7-59617호 공보, 일본국 특허공고 평7-59618호 공보, 일본국 특허공고 평7-59619호 공보, 일본국 특허공고 평7-59620호 공보, 일본국 특허공고 평7-64911호 공보, 일본국 특허공고 평7-68327호 공보 등 참조)를 들 수 있다. 극성이 큰 관능기 함유 반응성 고무로서, 카르복실기 함유 아크릴로니트릴 부타디엔 고무는 JSR(주)에서 PNR-1이라고 하는 상품명으로 시판되고 있다.

<84> 에폭시 수지와 상용성이 있는 고분자량 수지의 사용량은 에폭시 수지 100중량부에 대해서 40중량부 이하로 하는 것이 바람직하다. 40중량부를 초과하면, 에폭시 수지층의 Tg를 저하시킬 가능성이 있다.

<85> 또, 본 발명의 접착제 조성물에는 이종 재료간의 계면결합을 좋게 하기 위해서 각종 커플링제를 첨가할 수도 있다. 커플링제로서는 실란계, 티탄계, 알루미늄계 등을 들 수 있지만, 실란계 커플링제가 가장 바람직하다.

<86> 실란계 커플링제로서는 특별히 제한은 없고, 예를 들면 비닐트리클로로실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필메틸 디메톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필 트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸 디메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸 디에톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필 트리메톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필메틸 디메톡시실란, γ -아미노프로필 트리에톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필 트리메톡시실란, γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란, γ -메르캅토프로필 트리에톡시실란, 3-아미노프로필메틸 디에톡시실란, 3-우레이도프로필 트리에톡시실란, 3-우레이도프로필 트리메톡시실란, 3-아미노프로필 트리메톡시실란, 3-아미노프로필-트리스(2-메톡시-에톡시-에톡시)실란, N-메틸-3-아미노프로필 트리메톡시실란, 트리아미노프로필-트리메톡시실란, 3-(4,5-디히드로)이미다졸-1-일-프로필 트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필-트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필-메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필-메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필-디메톡시실란, 3-시아노프로필-트리에톡시실란, 헥사메틸디실라잔, N,O-비스(트리메틸실릴)아세트아미드, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리클로로실란, n-프로필 트리메톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 아밀트리클로로실란, 옥틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 메틸트리(메타크릴로일옥시에톡시)실란, 메틸트리(글리시딜옥시)실란, N- β -(N-비닐벤질아미노에틸)- γ -아미노프로필 트리메톡시실란, 옥타데실디메틸 [3-(트리메톡시실릴)프로필] 암모늄 클로라이드, γ -클로로프로필메틸 디클로로실란, γ -클로로프로필메틸 디메톡시실란, γ -클로로프로필메틸 디에톡시실란, 트리메틸실릴 이소시아네이트, 디메틸실릴 이소시아네이트, 메틸실릴 트리아이소시아네이트, 비닐실릴 트리아이소시아네이트, 페닐실릴 트리아이소시아네이트, 테트라이소시아네이트실란, 에톡시실란이소시아네이트 등을 사용할 수 있고, 이들 1종을 사용하거나 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.

<87> 티탄계 커플링제로서는 특별히 제한은 없고, 예를 들면 이소프로필트리옥타노일 티타네이트, 이소프로필디메타크릴이소스테아로일 티타네이트, 이소프로필트리도데실벤젠술폰 티타네이트, 이소프로필이소스테아로일디아크릴 티타네이트, 이소프로필트리(디옥틸포스페이트) 티타네이트, 이소프로필트리쿠밀페닐 티타네이트, 이소프로필트리스(디옥틸파이로포스페이트) 티타네이트, 이소프로필트리스(n-아미노에틸) 티타네이트, 테트라이소프로필비스(디옥틸포스파이트) 티타네이트, 테트라옥틸비스(디트리데실포스파이트) 티타네이트, 테트라(2,2-디알틸옥시메틸-1-부틸)비스(디트리데실)포스파이트 티타네이트, 디쿠밀페닐옥시아세테이트 티타네이트, 비스(디옥틸파이로포스페이트)옥시아세테이트 티타네이트, 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라노르말부틸 티타네이트, 부틸 티타네이트 다이머, 테트라(2-에틸헥실) 티타네이트, 티탄 아세틸아세토네이트, 폴리티탄 아세틸아세토네이트, 티탄옥틸렌 글리콜레이트, 티탄 락테이트 암모늄염, 티탄 락테이트, 티탄 락테이트 에틸에스테르, 폴리히드록시 티탄 스테아레이트, 테트라메틸 오르토티타네이트, 테트라에틸 오르토티타네이트, 테트라프로필 오르토티타네이트, 테트라이소부틸 오르토티타네이트, 스테아릴티타네이트, 크레실 티타네이트 모노머, 크레실 티타네이트 폴리머, 디이소프로폭시-비스(2,4-펜타디오네이트) 티타늄(IV), 디이소프로필-비스-트리에탄올아미노 티타네이트, 옥틸렌글리콜 티타네이트, 테트라-n-부톡시 티탄 폴리머, 트리-n-부톡시티탄 모노스테아레이트 폴리머, 트리-n-부톡시티탄 모노스테아레이트 등을 사용할 수 있고, 이들 1종을 사용하거나 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.

<88> 알루미늄계 커플링제로서는 특별히 제한은 없고, 예를 들면 에틸아세토아세테이트 알루미늄 디이소프로필레이트, 알루미늄 트리스(에틸아세토아세테이트), 알킬아세토아세테이트 알루미늄 디이소프로필레이트, 알루미늄 모노아세틸아세테이트 비스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄 트리스(아세틸아세토네이트), 알루미늄 모노이소프로폭시 모노올레옥시에틸 아세토아세테이트, 알루미늄-디-n-부톡시드-모노-에틸아세토아세테이트, 알루미늄-디-이소-프로폭시드-모노-에틸아세토아세테이트 등의 알루미늄 킬레이트 화합물, 및 알루미늄 이소프로필레이트, 모노-sec-부톡시알루미늄 디이소프로필레이트, 알루미늄-sec-부틸레이트, 알루미늄 에틸레이트 등의 알루미늄

미늄 알코올레이트 등을 사용할 수 있고, 이들 1종을 사용하거나 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.

- <89> 커플링제의 첨가량은 그 효과나 내열성 및 비용면에서 수지의 합계 100중량부에 대해서 0 내지 10중량부로 하는 것이 바람직하다.
- <90> 또한, 본 발명의 접착제 조성물에는 이온성 불순물을 흡착해서 흡습시의 절연 신뢰성을 좋게 하기 위해서 이온 포착제를 첨가할 수도 있다. 이온 포착제로서는 특별히 제한이 없고, 구리가 이온화해서 용출되는 것을 방지하기 위해서 구리 손상 방지제로서 알려진 화합물, 예를 들면 트리아진티올 화합물, 비스 페놀계 환원제 등을 사용할 수 있고, 지르코늄계, 안티몬 비스무스계 마그네슘 알루미늄 화합물 등의 무기 이온 흡착제를 사용할 수도 있다.
- <91> 이온 포착제의 첨가량은 첨가에 의한 효과나 내열성, 비용 등에서 접착제 조성물 100중량부에 대해서 0 내지 10중량부로 하는 것이 바람직하다.
- <92> 본 발명의 접착제 조성물 및 접착 필름은 상기한 바와 같이 (a)에폭시 수지, (b)경화제 및 (c)에폭시 수지와 비상용성인 고분자 화합물, 및 필요에 따라 (d)필러 및/또는 (e)경화 촉진제를 함유하는 조성물을 포함하며, 경화된 단계에 있어서의 경화물의 단면에 있어서 성분이 2상으로 분리되어 있다. 여기에서 말하는 2상이란, 경화물이 해/도(islands-in-sea) 구조를 갖는 것을 말한다. 본 발명에 있어서의 해/도 구조란, 접착제 조성물이 경화된 상태의 단면을 연마하여 주사형 전자 현미경 등을 사용해서 관찰한 경우에, 예를 들면 코리쯔 출판 간 「고분자 신소재 원 포인트 폴리머 알로이」 16페이지에 기재되어 있는 바와 같이, 관찰상이 연속상(「해」라고 한다)과 분산상(「도」라고 한다)으로 이루어지는 불균일한 구조를 갖는 것을 의미한다.
- <93> 본 발명에 있어서, 경화된 단계에서의 단면에 있어서 성분이 2상으로 분리되어 있는 것을 특징으로 하는 접착제 조성물 및 접착 필름은 예를 들면 에폭시 수지, 시아네이트 수지, 페놀 수지 및 그 경화제, 및 그것들과 비상용성인 고분자 화합물, 예를 들면 아크릴 고무, 아크릴로니크릴 부타디엔 고무, 실리콘 고무, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리아미드이미드 등, 및 그것들의 공중합물 또는 혼합물, 및 필요에 따라 필러 및/또는 경화 촉진제를 포함하는 조성물 또는 그 필름상물(접착 필름)에 의해서 달성된다.
- <94> 본 발명에 있어서는, 상기 2상이 해상(sea phase)과 도상(island phase)으로 이루어지고, 도상의 외주 길이S가 단면적V에 대해서 하기 수학적(1)의 관계를 갖는 것이 해상과 도상 사이의 밀착성이 높고, 접착성이 높다는 점에서 바람직하다.

수학적 1

$$\frac{S}{\sqrt{V}} > 3.6$$

- <95>
- <96> 또한, 상기 수학적(1)에서 $S/(V^{1/2}) > 4.0$ 인 것이 해상과 도상 사이의 밀착성이 보다 높다는 점에서 더욱 바람직하다.
- <97> 본 발명에 있어서, 2상이 해상과 도상으로 이루어지고, 도상의 외주 길이S가 단면적V에 대해서 $S/(V^{1/2}) > 3.6$ 으로 나타내어지는 관계를 갖는 접착제 조성물 및 접착 필름은 예를 들면 에폭시 수지 및 그 경화제, 및 그것들과 비상용성인 고분자 화합물, 예를 들면 페놀 수지 등, 및 필러 및 경화 촉진제를 포함하는 조성물 또는 그 필름상물(접착 필름)에 의해서 달성된다. 특히 필러를 함유하는 것이 바람직하고, 0.005 내지 0.1 μ m의 평균입경을 갖는 필러를 함유하는 것이 특히 바람직하다. 또, 필러가 실리카이고, 표면이 유기물로 코팅된 것이 바람직하다.
- <98> 본 발명에 있어서는 240℃에 있어서의 저장 탄성률이 1 내지 20MPa인 경화물을 제공하는 접착제 조성물이 제공된다.
- <99> 이러한 특성을 갖는 접착제 조성물은 예를 들면 에폭시 수지, 시아네이트 수지, 페놀 수지 및 그 경화제, 및 그것들과 비상용성인 고분자 화합물, 및 필러 및 경화 촉진제를 포함하는 조성물에 의해서 달성된다. 특히 필러를 함유하는 것이 바람직하고, 0.005 내지 0.1 μ m의 평균입경을 갖는 필러를 함유하는 것이 특히 바람직하다.
- <100> 또한, 본 발명에 있어서는 경화된 단계에서 0.01 μ m 내지 2 μ m의 평균직경을 갖는 공극을 가지며, 공극의 체적 함유율이 0.1 내지 20체적%인 접착제 조성물 또는 그 필름상물(접착 필름)이 제공된다.

- <101> 본 발명의 접착 필름은 평균직경 0.01 내지 2.0 μ m의 공극을 가지고, 0.03 내지 0.1 μ m인 것이 보다 바람직하다.
- <102> 본 발명에 있어서, 접착 필름이 갖는 공극이란, 빈 구멍, 공간, 틈 등을 나타내고, 공극의 평균직경이란 그 공극의 체적을 대략 공으로 환산한 경우의 직경을 의미한다.
- <103> 공극의 평균직경이 0.01 μ m 미만, 또는 2.0 μ m를 초과할 경우, 내PCT성(접착 강도 저하 저감)이 떨어지는 경우가 있다.
- <104> 공극의 체적 함유율은 접착 필름의 0.1 내지 20체적%이다. 0.1체적% 미만인 경우, 공극의 존재효과가 작아지고, 내PCT성이 떨어진다. 20체적%를 초과할 경우, 내리플로우성, 내PCT성이 저하한다. 공극은 균일하게 분산되어 있는 것이 보다 바람직하다.
- <105> 공극의 체적 함유율 측정은 이하의 방법으로 산출한다.
- <106> (1)주사형 전자 현미경(SEM)을 이용하여 필러의 평균입径의 100배의 길이를 한변으로 하는 정방형 면적을 가지며, 공극수가 50개 존재하는 장소를 설정한다.
- <107> (2)그 정방형 면적과 50개의 공극의 면적을 다음 방법으로 구한다. 밀도 및 막 두께가 균일한 투명 필름을 SEM 사진 위에 놓고, 50개 모든 공극의 형태에 따라 펜으로 트레이스한 후, 그 트레이스 부분을 떼어놓는다.
- <108> (3)일정한 면적 부분(50개의 공극 부분을 포함한다)을 (2)와 같이 펜으로 트레이스한 후, 그 트레이스 부분을 떼어놓는다.
- <109> (4)떼어놓은 (2)와 (3)의 중량을 측정하여, (2)/(3)을 구한다.
- <110> (5) $V=[(2)/(3)]^{3/2}$ 를 구한다.
- <111> (6)(1) 내지 (5)를 5회 반복하여, 얻어진 V의 평균치를 체적 함유율로 한다.
- <112> 본 발명의 접착제 조성물 및 접착 필름으로서는 (a)에폭시 수지, (b)경화제 및 (c)에폭시 수지와 비상용성인 고분자 화합물, 및 필요에 따라 (d)필러 및 (e)경화 촉진제를 포함하는 조성물의 경화물을 포함하고, 평균직경 0.01 내지 2.0 μ m의 공극을 가지며, 공극의 체적 함유율이 0.1 내지 20체적%인 것이 특히 바람직하다.
- <113> 또한, 본 발명에 있어서는 플로우의 저하량이 60 $^{\circ}$ C, 72시간 후에 있어서 50% 이하인 것을 특징으로 하는 접착 필름이 제공된다.
- <114> 접착 필름의 플로우의 저하량이 50% 이하인 경우, 접착 필름의 25 $^{\circ}$ C 또는 5 $^{\circ}$ C에서의 보존기간이 길어져 장기보관이 가능하기 때문에 바람직하다. 또한, 플로우의 저하량은 이하의 순서로 측정할 수 있다.
- <115> 우선, 1cm \times 2cm의 사이즈로 구멍을 뚫은 접착 필름을 160 $^{\circ}$ C, 1MPa, 18초의 조건으로 프레스한다. 4개의 시료에 대해서 단부에서 빠져 나온 시료의 길이를 광학 현미경으로 각 시료에 대해서 각각 2점 측정하여 평균길이를 구하고, 이것을 플로우량으로 했다. 초기의 플로우량 $F_{(0)}$ 과 60 $^{\circ}$ C, 72시간 후의 플로우량 $F_{(72)}$ 으로부터 60 $^{\circ}$ C, 72시간 후의 플로우의 저하량을 이하의 식에 의해서 구한다.

수학식 2

$$\text{플로우의 저하량}(\%) = (F_{(0)} - F_{(72)}) / F_{(0)} \times 100$$

- <116>
- <117> 또, 본 발명의 접착 필름은 (a)에폭시 수지, (b)경화제, (c)에폭시 수지와 비상용성인 고분자 화합물, (d)필러 및 (e)경화 촉진제를 포함하는 조성물의 경화물을 포함하고, 상기 (a) 내지 (e)의 성분이 하기 식의 관계를 충족시키는 것이 바람직하다.

수학식 3

- <118> $0.75 > a/b$
- <119> (여기에서, a는 (d)필러의 물과의 접촉각을 나타내고, b는 (a), (b), (c) 및 (e)의 배합물을 도포, 건조시킨 것과 물의 접촉각을 나타낸다)

- <120> 상기 특성을 갖는 접착 필름은 예를 들면 에폭시 수지, 시아네이트 수지, 페놀 수지 및 그 경화제, 및 그것들과 비상용인 고분자 화합물, 예를 들면 아크릴 고무, 아크릴로니트릴 부타디엔 고무, 실리콘 고무, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리이미드이미드 등, 및 그것들의 공중합물 또는 혼합물, 및 필요에 따라 필러 및/또는 경화 촉진제를 포함하는 조성물 또는 그 필름상물에 의해서 달성된다. 특히 에폭시 수지 및 그 경화제, 및 그것들과 비상용인 글리시딜 아크릴레이트 또는 글리시딜 메타크릴레이트를 1.5 내지 2.0중량% 함유하는 중량 평균 분자량이 10만 이상인 에폭시기 함유 아크릴 공중합체, 및 필러 및 경화 촉진제를 포함하는 접착 필름에 의해서 달성된다. 특히, 에폭시 수지의 연화점이 50℃ 이상인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 경화제가 상기 화학식(I)로 나타내어지는 페놀 수지인 것이 바람직하다.
- <121> 본 발명의 접착 필름은 상기 (a) 내지 (e)를 포함하는 접착제 조성물을 도포, 건조시켜서 이루어지고, 상기 (a) 내지 (e)의 성분이 $0.75 > a/b$ (여기에서, a 및 b는 상기한 바와 같다)의 관계를 충족시키도록 선택된 것이 바람직하다.
- <122> $0.75 > a/b$, 즉 a/b가 0.75미만인 것이 바람직하고, 0.66미만인 것이 보다 바람직하고, 0.50미만인 것이 특히 바람직하다. a/b의 하한은 0.25정도이다.
- <123> a/b가 0.75이상이면, 흡습 후의 접착성이 떨어지는 경우가 있다.
- <124> 또, 필러와 물의 접촉각a는 상기한 방법으로 측정된다. (a), (b), (c) 및 (e)의 배합물을 도포, 건조시킨 것과 물의 접촉각b도 마찬가지로 측정된다.
- <125> 또한, 본 발명의 접착제 조성물 및 접착 필름은 (a) 내지 (e)의 성분의 배합비율이
- <126> (a)에폭시 수지와 (b)경화제의 합계 49.5 내지 17.0중량%,
- <127> (c)고분자 화합물 50.0 내지 70.0중량%,
- <128> (d)필러 0.45 내지 10.0중량% 및
- <129> (e)경화 촉진제 0.05 내지 3.0중량%
- <130> 를 포함하는 것이 바람직하다.
- <131> (a)에폭시 수지 및 (b)경화제의 합계의 배합량은 17.0 내지 49.5중량%인 것이 바람직하다. 17.0중량% 미만에서는 접착성, 성형성(플로우성) 등이 불충분해지는 경향이 있고, 49.5중량%를 초과하면 탄성률이 지나치게 높아지는 경향이 있다.
- <132> 여기에서, (a)에폭시 수지와 (b)경화제의 비율 [(a):(b)] 은 33:67 내지 75:25인 것이 바람직하다. 이 비율에서, (a)에폭시 수지가 지나치게 많으면 내열성, 성형성(플로우성) 등이 불충분해지는 경향이 있고, (b)경화제가 지나치게 많으면 성형성(플로우성) 등이 불충분해지는 경향이 있다.
- <133> 상기한 배합으로 이루어지는 조성물을 사용함으로써, 흡습 후의 내열성, 내리플로우성, 흡습 후의 접착성 등이 뛰어난 접착 필름을 얻을 수 있다.
- <134> 본 발명의 접착 필름은 (a)에폭시 수지와 (b)상기 화학식(I)로 나타내어지는 페놀 수지의 합계 중량을 A라고 하고, (c) 0.5 내지 6중량%의 반응성기 함유 모노머를 함유하는 중량 평균 분자량이 10만 이상인 아크릴 공중합체의 중량을 B라고 했을 때, 그 비율A/B가 0.24 내지 1.0인 접착제 조성물을 포함하는 것이 바람직하다.
- <135> 본 발명이 있어서는 상기 접착제 조성물과 폴리이미드 필름의 적층 경화물을 포함하고, 그 적층 경화물의 240℃에서 측정된 박리 강도가 50N/m 이상인 접착 필름이 제공된다. 본 발명에 있어서는 그 적층 경화물이 흡습 처리 후 260℃, 120초간의 열처리에 있어서 그 적층 경화물 중에 직경이 2mm 이상인 박리가 생기지 않는 접착 필름이 제공된다. 본 발명에 있어서는 또한, 85℃, 85% 상대습도, 168시간의 흡습 처리 후에, 260℃의 리플로우로를 120초간 통과시켰을 때, 접착제 층과 반도체 칩 사이에 직경 1mm 이상의 박리가 생기지 않는 반도체 장치가 제공된다.
- <136> 상기한 접착 필름 및 반도체 장치는 예를 들면 에폭시 수지, 시아네이트 수지, 페놀 수지 및 그 경화제, 및 그것들과 비상용이고, 가교성의 관능기를 갖는 고분자 화합물, 및 필요에 따라 필러 및/또는 경화 촉진제를 포함하는 조성물 또는 그 필름상물 및 그것들을 적용한 반도체 장치에 의해서 달성된다. 특히 에폭시 수지, 및 그 경화제, 및 그것들과 비상용인 글리시딜 아크릴레이트 또는 글리시딜 메타크릴레이트를 1.5 내지 6.0중량% 함유하는 중량 평균 분자량이 10만 이상인 에폭시기 함유 아크릴 공중합체, 및 필러 및 경화 촉진제를 포함하는 접

착 필름에 의해서 달성된다. 특히, 에폭시 수지의 연화점이 50℃ 이상인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 경화제가 상기 화학식(I)로 나타내어지는 페놀 수지인 것이 바람직하다. 특히 0.005 내지 0.1 μm 의 평균입경을 갖는 필러를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 필러가 실리카이고, 표면이 유기물로 코팅된 것이 바람직하다.

- <137> 본 발명의 접착제 조성물은 화학식(I)로 나타내어지는 저흡습성 페놀 수지를 이용하는 것에 의해 뛰어난 내흡습 특성이, 반응성기 함유 모노머를 함유하는 아크릴 공중합체를 이용하여 적절한 가교구조를 형성시키는 것에 의해 뛰어난 내리플로우 크랙 특성이, 및 에폭시 수지와 비상용성의 아크릴 공중합체를 이용함으로써 경화 후에 명확한 해도구조를 형성시키는 것에 의해 뛰어난 내리플로우 크랙 특성 및 내열 특성을 얻을 수 있는 것이다. 또한, 무기필러의 첨가에 의해서 고온 탄성률이 높고, 고온 박리 강도가 높아지며, 리플로우 크랙 방지효과와 작용에 의해 내리플로우 크랙성이 뛰어난 접착제 조성물을 얻을 수 있다.
- <138> 본 발명의 접착 필름은 본 발명의 접착제 조성물을 메틸에틸케톤, 톨루엔, 시클로헥산 등의 용제에 용해 또는 분산시켜서 바니시를 만들어 폴리테트라플루오로에틸렌 필름, 표면을 이형 처리한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 등의 지지체 필름 위에 도포, 가열, 건조시키고, 용제를 제거함으로써, 지지체 필름 위에 형성된 접착제 층으로서 얻을 수 있다.
- <139> 이 때의 가열조건으로는 예를 들면 80 내지 250℃에서, 10분간 내지 20시간 정도인 것이 바람직하다.
- <140> 상기 지지체 필름으로는 폴리테트라플루오로에틸렌 필름, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리메틸펜텐 필름, 폴리이미드 필름 등의 플라스틱 필름을 사용할 수 있고, 이들 플라스틱 필름은 표면을 이형 처리해서 사용할 수도 있다.
- <141> 사용시에 지지체 필름을 박리시켜서 접착제 층(즉, 접착 필름)만을 사용할 수도 있고, 지지체 필름과 함께 사용하고, 나중에 제거할 수도 있다.
- <142> 지지체 필름에 대한 바니시의 도포방법으로는 공지의 방법을 이용할 수 있고, 예를 들면 나이프 코트법, 롤 코트법, 스프레이 코트법, 그라비아 코트법, 마 코트법, 커튼 코트법 등을 들 수 있다.
- <143> 접착제 층(즉 접착 필름)의 두께는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 3 내지 300 μm 인 것이 바람직하고, 25 내지 250 μm 인 것이 보다 바람직하고, 10 내지 200 μm 인 것이 더욱 바람직하고, 20 내지 100 μm 인 것이 특히 바람직하다. 3 μm 보다 얇으면 응력완화효과가 부족해지는 경향이 있고, 300 μm 보다 두꺼우면 비경제적이다.
- <144> 상기 바니시화의 용제로서는 특별히 제한은 없지만, 필름 제작시의 휘발성등을 고려하여 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 2-에톡시에탄올, 톨루엔, 크실렌, 부틸셀로솔브, 메탄올, 에탄올, 2-메톡시에탄올 등 비교적 저비점의 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 도막성을 향상시키는 등의 목적으로, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 시클로헥산 등 비교적 고비점의 용매를 가할 수도 있다.
- <145> 본 발명의 접착제 조성물에 필러를 첨가했을 때의 바니시의 제조에는 필러의 분산성을 고려하여, 분쇄기, 삼물 밀, 볼 밀 및 비즈 밀 등을 사용하는 것이 바람직하고, 이것들을 조합해서 사용할 수도 있다. 또, 필러와 저분자 화합물을 미리 혼합한 후, 고분자 화합물을 배합함으로써, 혼합하는 시간을 단축하는 것도 가능해진다. 또한, 바니시로 만든 후, 진공 탈기 등에 의해서 바니시 중의 기포를 제거하는 것이 바람직하다.
- <146> 또한, 본 발명에 있어서 필러를 접착제 조성물에 첨가할 경우, 에폭시 수지 및 경화제와 필러를 혼합한 후, 그것들의 혼합물에 에폭시 수지와 비상용성의 고분자 화합물을 혼합함으로써 접착제 조성물을 제조하는 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 이 제조법을 채용함으로써, 필러의 계면에 에폭시 수지의 막이 형성되기 때문에, 고무와 에폭시 수지가 상분리해서 경화된 후에도, 에폭시 수지상 중에 많은 필러가 잔존하고 있고, 에폭시 수지와 필러의 계면의 보강경화가 커지고, 따라서 내열성이 향상한다. 경화 후의 에폭시 수지상에 함유되어 있는 필러의 체적VA와, 고무 성분의 상에 함유되어 있는 필러의 체적VB의 비율VA/VB가 1.2이상인 것이 바람직하다. VA/VB가 1.2미만이면, A, B계면의 보강효과가 부족하여 내열성이 불충분해지는 경향이 있다. VA/VB는 2이상인 것이 특히 바람직하고, 더욱 바람직하게는 4이상이다. 또한, VA/VB는 이하의 순서로 측정할 수 있다. 필름의 과단면을 주사형 전자 현미경으로 관찰하고, A, B를 주성분으로 하는 영역에 대해서 각각 XMA로 필러를 형성하는 원자의 피크를 측정한다. 이 피크의 높이의 비로 VA/VB가 결정된다.
- <147> 또, 본 발명의 접착 필름에 있어서의 접착제 층은 원하는 두께를 얻기 위해서 2매 이상을 접합시킬 수도 있다. 이 경우에는 접착제 층끼리의 박리가 발생하지 않도록 하는 접합 조건이 필요하다.
- <148> 본 발명의 접착 필름은 코어재가 되는 필름의 양면에 형성된 접착부재 형태로 사용할 수 있다. 이 접착부재는

필름의 취급성 및 금형에 의한 편칭성이 향상된다고 하는 이점을 가진다. 코어재의 두께는 5 내지 200 μ m의 범위 내인 것이 바람직하지만, 이것으로 제한되는 것은 아니다.

- <149> 코어재로 이용되는 필름으로서는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 내열성 열가소 필름이고, 더욱 바람직하게는 연화점 온도가 260℃ 이상인 내열성 열가소 필름이다. 연화점 온도가 260℃ 미만인 내열성 열가소 필름을 코어재로 이용하면, 땀납 리플로우 등의 고온시에 접착 필름이 박리할 가능성이 있다. 나아가서는 액정 폴리머를 이용한 내열성 열가소 필름, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 전방향족 폴리에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 코폴리머, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 테트라플루오로에틸렌-피플루오로알킬 비닐에테르 코폴리머 등이 바람직하게 사용된다. 또, 내열성 열가소 필름은 접착제 층의 탄성을 저감을 위해 다공질 필름을 사용할 수도 있다.
- <150> 코어재의 양면에 형성되는 접착제 층은 접착제 조성물을 용제에 용해 내지 분산시켜서 바니시로 만들 수 있다. 이 바니시를 코어재가 되는 내열성 열가소 필름 위에 도포, 가열해서 용제를 제거함으로써 접착 필름을 내열성 열가소 필름 위에 형성할 수 있다. 도포방법으로서는 상술의 방법 등을 사용할 수 있다. 이 공정을 내열성 열가소 필름의 양면에 대해서 행함으로써, 코어재의 양면에 접착제 층을 형성한 접착 필름을 제작할 수 있다. 이 경우에는 양면의 접착제층끼리 블록킹하지 않도록 커버필름으로 표면을 보호하는 것이 바람직하다. 그러나, 블록킹이 일어나지 않을 경우에는 경제적인 이유에서 커버필름을 이용하지 않는 것이 바람직하며, 이것이 제한을 더하는 것은 아니다.
- <151> 또, 접착제 조성물을 용제에 용해 내지 분산시켜서 바니시로 만든 것을 상술의 지지체 필름 위에 도포, 가열하여 용제를 제거함으로써 접착제 층을 지지체 필름 위에 형성하고, 이 접착제 층을 코어재의 양면에 접합시켜 코어재의 양면에 접착제 층을 형성한 접착 필름을 제작할 수도 있다. 이 경우에는 지지체 필름을 커버필름으로서 사용할 수도 있다.
- <152> 본 발명의 반도체 탑재용 기관으로서는 다이 패드를 갖는 리드 프레임, 세라믹 기관이나 유기 기관 등 기관재질에 한정되지 않고서 사용할 수 있다. 세라믹 기관으로서는 알루미늄 기관, 질화 알루미늄 기관 등을 사용할 수 있다. 유기기관으로서는 유리 직물에 에폭시 수지를 함침시킨 FR-4기관, 비스말레이미드-트리아진 수지를 함침시킨 BT기관, 나아가서는 폴리이미드 필름을 기재로서 이용한 폴리이미드 필름 기관 등을 사용할 수 있다.
- <153> 배선의 형상으로는 한면 배선, 양면 배선, 다층 배선 어느 구조라도 좋고, 필요에 따라 전기적으로 접속된 관통 구멍, 비관통 구멍을 만들어도 좋다.
- <154> 또한, 배선이 반도체 장치의 외부표면에 나타나는 경우에는 보호 수지층을 만드는 것이 바람직하다.
- <155> 접착 필름을 지지부재에 적층시키는 방법으로는 접착 필름을 소정의 형상으로 절단하고, 그 절단된 접착 필름을 지지부재의 원하는 위치에 열압착하는 방법이 일반적이지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- <156> 반도체 칩과 배선기관을 접착한 반도체 장치는 반도체 칩과 배선기관 사이에 접착 필름을 제1의 접착제 층이 반도체 칩측의 면이 되도록 배치하고, 열압착 함으로써 제조할 수 있다. 또, 상기의 접착 필름을 구비한 반도체 탑재용 배선기관에 반도체 칩을 놓고, 열 압착해도 좋다. 반도체 웨이퍼에 접착 필름 및 다이싱 테이프를 라미네이트한 후, 웨이퍼 및 접착 필름을 칩으로 절단하고, 그 후 회로 부착 기관 또는 회로 부착 필름과 칩을 접착 필름을 통해 접착하는 반도체 장치의 제조공정은 칩 각각에 접착 필름을 부착시키는 공정을 생략할 수 있는 점에서 바람직하다.
- <157> 본 발명의 반도체 장치의 구조로서는 반도체 소자의 전극과 지지부재가 와이어 본딩으로 접속되어 있는 구조, 반도체 소자의 전극과 지지부재가 테이프 오토메이티드 본딩(TAB)의 이너 리드 본딩(inner lead bonding)으로 접속되어 있는 구조 등이 있지만, 이들로 한정되는 것이 아니고, 어느 경우라도 효과가 있다.
- <158> 반도체 칩과 회로 부착 기관 또는 회로 부착 필름을 접착 필름을 통해 접착하는 반도체 장치의 제조공정에 있어서, 열압착의 조건은 배선판의 회로를 빈틈 없이 배워넣고, 충분한 접착성을 발현할 정도의 온도, 하중, 시간을 선택하면 된다. 칩의 파손이 일어나기 어렵다는 점에서 하중이 196kPa 이하인 것이 바람직하고, 특히 98kPa 이하가 바람직하다.
- <159> 반도체 소자로서는 IC, LSI, VLSI 등 일반적인 반도체 소자를 사용할 수 있다.
- <160> 반도체 소자와 지지부재 사이에 발생하는 열응력은 반도체 소자와 지지부재의 면적차가 작은 경우에 현저하지만, 본 발명의 반도체 장치는 저탄성률의 접착 필름을 이용함으로써 그 열응력을 완화시켜서 신뢰성을 확보한다. 이들 효과는 반도체 소자의 면적이 지지부재의 면적의 70% 이상인 경우에 대단히 유효하게 나타나는 것이

다. 또, 이렇게 반도체 소자와 지지부재의 면적차가 작은 반도체 장치에 있어서는 외부접속단자는 에어리어상(area form)으로 설치되는 경우가 많다.

- <161> 또한, 본 발명의 접착 필름의 특성으로서, 상기 접착 필름을 지지부재의 원하는 위치에 열압착하는 공정이나, 와이어 본딩으로 접속하는 공정 등, 가열되는 공정에 있어서 접착제 층으로부터의 휘발분을 억제할 수 있다.
- <162> 본 발명의 접착 필름을 구비한 반도체 탑재용 배선기판에 이용하는 배선기판으로서는 세라믹 기판이나 유기기판 등 기판재질에 한정되지 않고서 사용할 수 있다. 예를 들면 세라믹 기판으로서는 알루미늄 기판, 질화 알루미늄 기판 등을 사용할 수 있다. 또, 유기기판으로서는 유리 직물에 에폭시 수지를 함침시킨 FR-4 기판, 비스말 레이드-트리아진 수지를 함침시킨 BT기판, 나아가서는 폴리이미드 필름을 기재로서 이용한 폴리이미드 필름 기판 등을 사용할 수 있다.
- <163> 배선의 형상으로서서는 한면 배선, 양면 배선, 다층 배선 어느 구조라도 좋고, 필요에 따라 전기적으로 접속된 관통 구멍, 비관통 구멍을 만들어도 좋다.
- <164> 또한, 배선이 반도체 장치의 외부표면에 나타나는 경우에는 보호 수지층을 만드는 것이 바람직하다.
- <165> 접착 필름을 배선기판에 적층시키는 방법으로서서는 접착 필름을 소정의 형상으로 절단하고, 그 절단된 접착 필름을 배선기판의 원하는 위치에 열압착하는 방법이 일반적이지만, 이것으로 한정하는 것은 아니다.

실시예

- <166> 이하에 있어서 본 발명을 실시예에 근거하여 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이것들로 한정되는 것이 아니다.
- <167> 실시예 1
- <168> (시료1)
- <169> 0-크레졸 노볼락형 에폭시 수지:YDCN-703(도토 가세이 주식회사제, 상품명, 에폭시 당량 210) 61중량부, 비스페놀 A 노볼락 수지:플라이오펜 LF2882(다이닛폰 잉크화학공업 주식회사제, 상품명) 39중량부, 에폭시기 함유 아크릴 고무:HTR-860P-3(데이코쿠 화학산업 주식회사제, 상품명, 분자량 100만, Tg -7℃) 150중량부, 경화제로서 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸:큐어졸 2PZ-CN(시코쿠 가세이 공업 주식회사제, 상품명) 0.5중량부 및 γ -글리시독시프로필 트리메톡시실란:NUC A-187(일본 유니카 주식회사제, 상품명) 0.7중량부를 포함하는 접착제 조성물1에 메틸에틸케톤을 가해서 교반 혼합하고, 진공 탈기했다.
- <170> 이 접착제 바니시를 두께 75 μ m의 이형 처리한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에 도포하고, 140℃에서 5분간 가열 건조시켜, 막 두께가 75 μ m인 B스테이지 상태의 도막을 형성하여 지지체 필름을 구비한 접착 필름(접착 필름1)을 제작했다.
- <171> 이 접착 필름을 25℃, 50% RH(상대습도)의 분위기에서 보관한 바, 1일 후에 플로우량 390 μ m, 접착 강도 620N/m, 30일 후에 플로우량 170 μ m, 접착 강도 550N/m, 90일 후에 플로우량 35 μ m, 접착 강도 280N/m이었다. 플로우량은 75 μ m 두께의 필름상 접착제를 ϕ 10mm의 펀치로 구멍을 뚫고, 25mm \times 25mm로 절단한 2매의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 중앙부에 끼워, 100℃, 3MPa, 5분의 조건으로 프레스한 후 샘플의 크기를 측정하고, 프레스 전후의 반경의 차를 측정했다. 또, 접착 강도는 필름상 접착제의 양면에 50 μ m의 폴리이미드 필름(우베홍산(주)제 상품명 유필렉스 S(Tg:500℃ 이상)을 사용)을 핫 롤 라미네이트를 이용해서 온도 100℃, 압력 0.3MPa, 속도 0.3m/min의 조건으로 접합시키고, 그 후 170℃의 온도에서 1시간 경화시켜, 10mm 폭으로 자른 샘플의 양면의 폴리이미드 필름을 지지하고, 실온의 분위기 중에서 180도 방향으로 50mm/min의 속도로 T자 박리 강도를 측정했다.
- <172> 또한, 접착 필름을 170℃, 1시간 경화시킨 접착제 조성물의 저장 탄성률을 동적 점탄성 측정장치(레올로지사제, DVE-V4)를 이용해서 측정(샘플 사이즈:길이 20mm, 폭 4mm, 막 두께 80 μ m, 승온 속도 5℃/min, 인장 모드, 10Hz, 자동 정하중)한 결과, 25℃에서 380MPa, 260℃에서 5MPa였다.
- <173> 상기 접착 필름1을 소정의 온도로 가열한 열판 위에 2분간 방치하고, 가열 전후의 질량 변화에서 하기 식에 의해서 휘발분량을 산출했다.

$$\text{취발분량(질량\%)} = \frac{\text{가열전의 접착 필름 중량(g)} - \text{가열후의 접착 필름 중량(g)}}{\text{가열전의 접착 필름 중량(g)}} \times 100$$

<174>

<175> 상기 접착 필름1을 온도 110℃, 압력 0.3MPa, 속도 0.3m/min의 조건으로 핫 롤 라미네이트를 이용해서 접합시켜 두께 150μm의 단층 접착부재를 제작했다.

<176> 얻어진 접착부재를 이용하여, 반도체 칩과 두께 25μm의 폴리이미드 필름을 기재로 이용한 배선기판을 접합시킨 반도체 장치 샘플(한면에 땀납 볼을 형성:시료1)을 제작하고, 해도구조, 내열성, 난연성 및 내습성을 조사했다.

<177> 반도체 장치 샘플은 이하의 방법으로 제작했다. 즉, 얻어진 접착 필름을 두께 50μm의 폴리이미드 필름을 기재로 사용하여 배선기판에 열압착하고, 다시 이 위에 15×7mm의 크기의 반도체 칩을 열압착하고, 이어서, 접착 필름을 경화시켰다. 접착 필름의 단면은 다시 밀봉재(히타찌 가세이 공업 주식회사제, CEL-C-4100, 상품명)로 부분적으로 봉하여 막고, 제1도에 도시하는 바와 같은 반도체 장치 샘플을 제작했다.

<178> 해도구조는 경화물의 단면을 주사형 전자 현미경으로 관찰하여, 도상의 외주 길이S와 단면적V의 관계식(S/V^{1/2})의 값을 측정했다. 내열성의 평가방법에서는 내리플로우 크랙성과 온도 사이클 시험을 적용했다. 내리플로우 크랙성의 평가는 샘플 표면의 최고온도가 240℃이고 이 온도를 20초간 유지하도록 온도 설정한 IR리플로우로 샘플을 통과시키고, 실온에서 방치함으로써 냉각하는 처리를 2회 반복한 후, 샘플 중의 크랙을 눈으로 살피고 초음파 현미경으로 관찰했다. 크랙이 발생하지 않은 것을 O로 하고, 발생되어 있는 것을 X로 했다. 내온도 사이클성은 샘플을 -55℃ 분위기에 30분간 방치하고, 그 후 125℃의 분위기에 30분간 방치하는 공정을 1사이클로 하여, 1000사이클 후 초음파 현미경을 이용해서 박리나 크랙 등의 파괴가 발생하지 않은 것을 O, 발생한 것을 X로 했다. 또, 내습성 평가는 온도 121℃, 습도 100%, 2.03×10⁵ pa의 분위기(프레셔 쿠키 테스트:PCT처리)에서 72시간 처리 후에 박리를 관찰함으로써 했다. 접착부재의 박리가 인지되지 않은 것을 O로 하고, 박리가 있는 것을 X로 했다. 평가 결과를 표1에 나타낸다.

<179> (시료2)

<180> 비스페놀 A형 에폭시 수지:에피코트1001(재팬 에폭시 레진 주식회사제, 상품명, 에폭시 당량 475) 32.5중량부, o-크레졸 노볼락형 에폭시 수지:YDCN-703(도토 가세이 주식회사제, 상품명, 에폭시 당량 210) 35.8중량부, 비스페놀 A 노볼락 수지:플라이오펜 LF2882(다이닛폰 인크화학공업 주식회사제, 상품명) 31.7중량부, 에폭시기 함유 아크릴 고무:HTR-860P-3(데이코쿠 화학산업 주식회사제, 상품명, 분자량 100만, Tg -7℃) 150중량부, 경화제로서 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸:큐어졸 2PZ-CN(시코쿠 가세이 공업 주식회사제, 상품명) 0.5중량부 및 γ-글리시독시프로필 트리메톡시실란:NUC A-187(일본 유니카 주식회사제, 상품명) 0.7중량부를 포함하는 접착제 조성물 2에 메틸에틸케톤을 가해서 교반 혼합하고, 진공 탈기했다.

<181> 이 접착제 바니시를 두께 75μm의 이형 처리한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에 도포하고, 140℃에서 5분간 가열 건조시켜, 막 두께가 75μm인 B스테이지 상태의 도막을 형성하여 지지체 필름을 구비한 접착 필름(접착 필름2)을 제작했다.

<182> 이 접착 필름을 25℃, 50% RH(상대습도)의 분위기에서 보관한 바, 1일 후에 플로우량 480μm, 접착 강도 600N/m, 30일 후에 플로우량 220μm, 접착 강도 540N/m, 90일 후에 플로우량 35μm, 접착 강도 260N/m이었다. 플로우량은 75μm 두께의 필름상 접착제를 φ10mm의 펀치로 구멍을 뚫고, 25mm×25mm로 절단한 2매의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 중앙부에 끼워, 100℃, 3MPa, 5분의 조건으로 프레스한 후 샘플의 크기를 측정하고, 프레스 전후의 반경의 차를 측정했다. 또한, 접착 강도는 필름상 접착제의 양면에 50μm의 폴리이미드 필름인 유필렉스S(우베홍산 주식회사제, 상품명)를 핫 롤 라미네이트를 이용해서 온도 100℃, 압력 0.3MPa, 속도 0.3m/min의 조건으로 접합시키고, 그 후 170℃의 온도에서 1시간 경화시켜, 10mm 폭으로 자른 샘플의 양면의 폴리이미드 필름을 지지하고, 실온의 분위기 중에서 180도 방향으로 50mm/min의 속도로 T자 박리 강도를 측정했다.

<183> 또한, 접착 필름을 170℃, 1시간 경화시킨 접착제 조성물의 저장 탄성률을 동적 점탄성 측정장치 DVE-V4(레올로지사제, 상품명)를 이용해서 측정(샘플 사이즈:길이 20mm, 폭 4mm, 막 두께 80μm, 승온 속도 5℃/min, 인장 모드, 10Hz, 자동 정하중)한 결과, 25℃에서 370MPa, 260℃에서 5MPa였다.

<184> 그 다음에, 시료1의 조제에 있어서, 접착 필름1을 접착 필름2로 변경한 것 이외에는 완전히 동일한 조작을 행하여, 반도체 장치 샘플(시료2)을 제작하고, 동일한 평가를 했다. 평가 결과를 표1에 나타낸다.

- <185> (시료3)
- <186> 비스페놀 A형 에폭시 수지:에피코트 828(재팬 에폭시 레진 주식회사제, 상품명, 에폭시 당량 190) 45중량부, o-크레졸 노볼락형 에폭시 수지:ESCN195(스미토모 화학공업 주식회사제, 상품명, 에폭시 당량 195) 15중량부, 비스페놀 A 노볼락 수지:플라이오퀘 LF2882(다이닛폰 잉크화학공업 주식회사제, 상품명) 40중량부, 에폭시기 함유 아크릴 고무:HTR-860P-3(데이코쿠 화학산업 주식회사제, 상품명, 분자량 100만, Tg -7℃) 150중량부, 경화제로서 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸:큐어졸 2PZ-CN(시코쿠 가세이 공업 주식회사제, 상품명) 0.5중량부 및 γ-글리시디시프로필 트리메톡시실란:NUC A-187(일본 유니카 주식회사제, 상품명) 0.7중량부를 포함하는 접착제 조성물 3에 메틸에틸케톤을 가해서 교반 혼합하고, 진공 탈기했다.
- <187> *이 접착제 바니시를 두께 75μm의 이형 처리한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에 도포하고, 140℃에서 5분간 가열 건조시켜서, 막 두께가 75μm인 B스테이지 상태의 도막을 형성하여 지지체 필름을 구비한 접착 필름(접착 필름3)을 제작했다.
- <188> 이 접착 필름을 25℃, 50% RH(상대습도)의 분위기에서 보관한 바, 1일 후에 플로우량 400μm, 접착 강도 600N/m, 30일 후에 플로우량 180μm, 접착 강도 500N/m, 90일 후에 플로우량 30μm, 접착 강도 250N/m이었다. 플로우량은 75μm 두께의 필름상 접착제를 φ10mm의 펀치로 구멍을 뚫고, 25mm×25mm로 절단한 2매의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 중앙부에 끼워, 100℃, 3MPa, 5분의 조건으로 프레스한 후 샘플의 크기를 측정하고, 프레스 전후의 반경의 차를 측정했다. 또, 접착 강도는 필름상 접착제의 양면에 50μm의 폴리이미드 필름 유필렉스S(우베흥산 주식회사제, 상품명)를 핫 롤 라미네이트를 이용해서 온도 100℃, 압력 0.3MPa, 속도 0.3m/min의 조건으로 접합시키고, 그 후 170℃의 온도에서 1시간 경화시켜, 10mm 폭으로 자른 샘플의 양면의 폴리이미드 필름을 지지하여, 실온의 분위기 중에서 180도 방향으로 50mm/min의 속도로 T자 박리 강도를 측정했다.
- <189> 또한, 접착 필름을 170℃, 1시간 경화시킨 접착제 조성물의 저장 탄성률을 동적 점탄성 측정장치 DVE-V4(레올로지사제, 상품명)를 이용해서 측정(샘플 사이즈:길이 20mm, 폭 4mm, 막 두께 80μm, 승온 속도 5℃/min, 인장 모드, 10Hz, 자동 정하중)한 결과, 25℃에서 360MPa, 260℃에서 4MPa였다.
- <190> 그 다음에, 시료1의 조제에 있어서, 접착 필름1을 접착 필름3으로 변경한 것 이외에는 완전히 동일한 조작을 하여, 반도체 장치 샘플(시료3)을 제작하고, 동일한 평가를 했다. 평가 결과를 표1에 나타낸다.
- <191> (시료4)
- <192> 비스페놀 A형 에폭시 수지:에피코트 828(재팬 에폭시 레진 주식회사제, 상품명, 에폭시 당량 190) 45중량부, o-크레졸 노볼락형 에폭시 수지:ESCN195(스미토모 화학공업 주식회사제, 상품명, 에폭시 당량 195) 15중량부, 비스페놀 A 노볼락 수지:플라이오퀘 LF2882(다이닛폰 잉크화학공업 주식회사제, 상품명) 40중량부, 에폭시기를 함유하지 않는 아크릴 고무:HTR-860-3DR(A)(데이코쿠 화학산업 주식회사제, 상품명, 분자량 100만, Tg -7℃) 150중량부, 경화제로서 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸:큐어졸 2PZ-CN(시코쿠 가세이 공업 주식회사제, 상품명) 0.5중량부 및 γ-글리시디시프로필 트리메톡시실란:NUC A-187(일본 유니카 주식회사제, 상품명) 0.7중량부를 포함하는 접착제 조성물4에 메틸에틸케톤을 가해서 교반 혼합하고, 진공 탈기했다.
- <193> 이 접착제 바니시를 두께 75μm의 이형 처리한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에 도포하고, 140℃에서 5분간 가열 건조시켜서, 막 두께가 75μm인 B스테이지 상태의 도막을 형성하여 지지체 필름을 구비한 접착 필름(접착 필름4)을 제작했다. 이 접착 필름을, 25℃, 50% RH(상대습도)의 분위기에서 보관한 바, 1일 후에 플로우량 400μm, 접착 강도 600N/m, 30일 후에 플로우량 180μm, 접착 강도 500N/m, 90일 후에 플로우량 30μm, 접착 강도 250N/m이었다.
- <194> 또한, 접착 필름을 170℃, 1시간 경화시킨 접착제 조성물의 저장 탄성률을 동적 점탄성 측정장치 DVE-V4(레올로지사제, 상품명)를 이용해서 측정(샘플 사이즈:길이 20mm, 폭 4mm, 막 두께 80μm, 승온 속도 5℃/min, 인장 모드, 10Hz, 자동 정하중)한 결과, 25℃에서 400MPa, 260℃에서 1MPa였다.
- <195> 그 다음에, 시료1의 조제에 있어서, 접착 필름1을 접착 필름4로 한 것 이외에는 완전히 동일한 조작을 하여, 반도체 장치 샘플(시료4)을 제작하고, 동일한 평가를 했다. 평가 결과를 표1에 나타낸다.

표 1

항목	시료1	시료2	시료3	시료4
상용성	비상용	비상용	비상용	비상용

접착 필름		1	2	3	4
S/(V ^{1/2})		3.55	3.55	3.55	3.55
휘발 분량 (중량%)	열판:140℃	0	0	0.55	0.48
	열판:160℃	0.02	0.05	0.64	0.59
	열판:180℃	0.07	0.09	0.90	0.84
	열판:230℃	0.30	0.42	1.34	1.29
	열판:250℃	0.52	0.56	1.85	1.77
	열판:270℃	0.80	0.90	2.60	2.51
내열성	내리플로우 크랙	0	0	0	X
	내온도 사이클	0	0	0	X
내습성		0	0	0	0

<197> 표1에서, 본 발명의 접착제 조성물은 B스테이지 상태에서의 휘발분량이 적고, 내열성 및 내습성이 뛰어나다는 것을 알 수 있다. 또 연화점이 50℃ 이상인 고휘 에폭시 수지를 사용함으로써, 보다 뛰어난 성능을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 고분자 화합물로서 에폭시기를 함유하는 화합물을 사용함으로써, 보다 뛰어난 내열성을 갖는 접착 부재, 반도체 탑재용 기판 및 반도체 장치를 제공할 수 있다는 것을 알 수 있다.

<198> 실시예 2

<199> (시료5)

<200> 에피코트 828(재팬 에폭시 레진(주)제 상품명, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 에폭시 당량 190) 45중량부, ESCN 195(스미토모 화학공업(주) 상품명, 크레졸 노블락형 에폭시 수지, 에폭시 당량 195) 15중량부, 미렉스 XLC-LL(미쯔이 화학(주)제 상품명, 자일록 수지, 수산기 당량 174) 54.6중량부, 페이에노트 YP-50(도토 가세이(주) 상품명, 페녹시 수지, 분자량 5만) 15중량부, HTR-860P-3(데이코쿠 화학산업(주) 상품명, 에폭시기 함유 아크릴 고무, 분자량 100만, Tg -7℃) 150중량부, 큐어졸 2PZ-CN(시코쿠 가세이 공업(주)제 상품명, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸) 0.5중량부, NUC A-187(일본 유니카(주) 상품명, γ-글리시독시프로필 트리메톡시실란) 0.7중량부를 포함하는 조성물에 메틸에틸케톤을 가해서 교반 혼합하고, 진공 탈기했다. 이 접착제 바니시를 두께 75μm의 이형 처리한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에 도포하여, 140℃에서 5분간 가열 건조시켜, 막 두께가 75μm인 B스테이지 상태의 접착 필름(F-1)을 얻었다. 이 접착 필름을 25℃, 50% RH(상대습도)의 분위기에서 보관한 바, 1일 후에 플로우량 380μm, 접착 강도 600N/m, 30일 후에 플로우량 170μm, 접착 강도 500N/m, 90일 후에 플로우량 25μm, 접착 강도 250N/m이었다. 플로우량은 75μm 두께의 필름상 접착제를 φ10mm의 펀치로 구멍을 뚫고, 25mm×25mm로 절단한 2매의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 중앙부에 끼워, 100℃, 3MPa, 5분의 조건으로 프레스한 후 샘플의 크기를 측정하고, 프레스 전후의 반경의 차를 측정했다. 또, 접착 강도는 필름상 접착제의 양면에 50μm의 폴리이미드 필름(우베홍산(주)제, 상품명: 유필렉스S)을 핫 롤 라미네이트를 이용해서, 온도 100℃, 압력 0.3MPa, 속도 0.3m/min의 조건으로 접합시키고, 그 후 170℃의 온도에서 1시간 경화시켜, 10mm 폭으로 자른 샘플의 양면의 폴리이미드 필름(유필렉스)을 지지하고, 실온의 분위기 중에서 180도 방향으로 50mm/min의 속도로 T자 박리 강도를 측정했다. 또한, 접착 필름을 170℃에서 1시간 경화시킨 접착제 경화물의 저장 탄성률을 동적 점탄성 측정장치(레올로지사제, DVE-V4)를 이용해서 측정(샘플 사이즈:길이 20mm, 폭 4mm, 막 두께 80μm, 승온 속도 5℃/min, 인장 모드, 10Hz, 자동 정하중)한 결과, 25℃에서 400MPa, 260℃에서 8MPa였다.

<201> 또, 이 시료의 단면을 주사형 전자 현미경에서 관찰한 바, 도상의 외주 길이S와 단면적V의 관계식(S/V^{1/2})의 값은 4.5였다.

<202> (시료6)

<203> YD8125(도토 가세이(주)제 상품명, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 에폭시 당량 175) 15중량부, YDCN703(도토 가세이(주) 상품명, 크레졸 노블락형 에폭시 수지, 에폭시 당량 210) 45중량부, 미렉스 XLC-LL(미쯔이 화학(주)제 상품명, 자일록 수지, 수산기 당량 174) 52중량부, 페이에노트YP-50(도토 가세이(주) 상품명, 페녹시 수지, 분자량 5만) 15중량부, HTR-860P-3(데이코쿠 화학산업(주) 상품명, 에폭시기 함유 아크릴 고무, 분자량 100만, Tg -7℃) 150중량부, 큐어졸 2PZ-CN(시코쿠 가세이 공업(주)제 상품명, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸) 0.5중량부, NUC A-187(일본 유니카(주) 상품명, γ-글리시독시프로필 트리메톡시실란) 0.7중량부를 포함하는 조성물에 메틸에틸케톤을 가해서 교반 혼합하고, 진공 탈기했다. 이 접착제 바니시를 두께 75μm의 이형 처리한 폴리에틸렌

테레프탈레이트 필름 위에 도포하고, 140℃에서 5분간 가열 건조시켜, 막 두께가 75 μ m인 B스테이지 상태의 접착 필름(F-2)을 얻었다. 이 접착 필름을 25℃, 50% RH(상대습도)의 분위기에서 보관한 바, 1일 후에 플로우량 400 μ m, 접착 강도 620N/m, 30일 후에 플로우량 180 μ m, 접착 강도 510N/m, 90일 후에 플로우량 30 μ m, 접착 강도 280N/m이었다. 플로우량은 75 μ m 두께의 필름상 접착제를 ϕ 10mm의 펀치로 구멍을 뚫고, 25mm \times 25mm로 절단한 2매의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 중앙부에 끼워, 100℃, 3MPa, 5분의 조건으로 프레스한 후 샘플의 크기를 측정하고, 프레스 전후의 반경의 차를 측정했다. 또, 접착 강도는 필름상 접착제의 양면에 50 μ m의 폴리이미드 필름(우베홍산(주)제, 상품명:유필렉스S)을 핫 롤 라미네이트를 이용하여, 온도 100℃, 압력 0.3MPa, 속도 0.3m/min의 조건으로 접합시키고, 그 후 170℃의 온도에서 1시간 경화시켜, 10mm 폭으로 자른 샘플의 양면의 폴리이미드 필름(유필렉스)을 지지하고, 실온의 분위기 중에서 180도 방향으로 50mm/min의 속도로 T자 박리 강도를 측정했다. 또한, 접착 필름을 170℃에서 1시간 경화시킨 접착제 경화물의 저장 탄성률을 동적 점탄성 측정장치(레올로지사제, DVE-V4)를 이용해서 측정(샘플 사이즈:길이 20mm, 폭 4mm, 막 두께 80 μ m, 승온 속도 5℃/min, 인장 모드, 10Hz, 자동 정하중)한 결과, 25℃에서 420MPa, 260℃에서 10MPa였다.

<204> (시료7)

<205> YD8125(도토 가세이(주)제 상품명, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 에폭시 당량 175) 15중량부, YDCN703(도토 가세이(주) 상품명, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 에폭시 당량 210) 45중량부, 미렉스 XLC-4L(미쯔이 화학(주)제 상품명, 자일록 수지, 수산기 당량 169) 50중량부, 페이노트 YP-50(도토 가세이(주) 상품명, 페녹시 수지, 분자량 5만) 15중량부, HTR-860P-3(테이코쿠 화학산업(주) 상품명, 에폭시기 함유 아크릴 고무, 분자량 100만, Tg -7℃) 150중량부, 큐어졸 2PZ-CN(시코쿠 가세이 공업(주)제 상품명, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸) 0.5중량부, NUC A-187(일본 유니카(주) 상품명, γ -글리시독시프로필 트리메톡시실란) 0.7중량부를 포함하는 조성물에 메틸 에틸케톤을 가해서 교반 혼합하고, 진공 탈기했다. 이 접착제 바니시를 두께 75 μ m의 이형 처리한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에 도포하고, 140℃에서 5분간 가열 건조시켜, 막 두께가 75 μ m인 B스테이지 상태의 접착 필름(F-3)을 얻었다. 이 접착 필름을 25℃, 50% RH(상대습도)의 분위기에서 보관한 바, 1일 후에 플로우량 3700 μ m, 접착 강도 580N/m, 30일 후에 플로우량 150 μ m, 접착 강도 480N/m, 90일 후에 플로우량 23 μ m, 접착 강도 250N/m이었다. 플로우량은 75 μ m 두께의 필름상 접착제를 ϕ 10mm의 펀치로 구멍을 뚫고, 25mm \times 25mm로 절단한 2매의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 중앙부에 끼워, 100℃, 3MPa, 5분의 조건으로 프레스한 후 샘플의 크기를 측정하고, 프레스 전후의 반경의 차를 측정했다. 또, 접착 강도는 필름상 접착제의 양면에 50 μ m의 폴리이미드 필름(우베홍산(주)제, 상품명:유필렉스S)을 핫 롤 라미네이트를 이용하여, 온도 100℃, 압력 0.3MPa, 속도 0.3m/min의 조건으로 접합시키고, 그 후 170℃의 온도에서 1시간 경화시켜, 10mm 폭으로 자른 샘플의 양면의 폴리이미드 필름(유필렉스)을 지지하고, 실온의 분위기 중에서 180도 방향으로 50mm/min의 속도로 T자 박리 강도를 측정했다. 또한, 접착 필름을 170℃에서 1시간 경화시킨 접착제 경화물의 저장 탄성률을 동적 점탄성 측정장치(레올로지사제, DVE-V4)를 이용해서 측정(샘플 사이즈:길이 20mm, 폭 4mm, 막 두께 80 μ m, 승온 속도 5℃/min, 인장 모드, 10Hz, 자동 정하중)한 결과, 25℃에서 360MPa, 260℃에서 7MPa였다.

<206> (시료8)

<207> 시료5의 조제에 있어서, 미렉스 XLC-LL 54.6중량부를 플라이오펜 LF2882(다이넛폰 잉크공업(주)제 상품명, 비스페놀 A 노볼락 수지, 수산기 당량 118) 37중량부로 한 것 이외에는 완전히 동일한 조작용 하여, 막 두께가 75 μ m인 B스테이지화 상태의 접착 필름(F-4)을 얻었다. 이 접착 필름의 특성을 실시예1과 동일한 조건으로 평가한 바, 1일 후에 플로우량 380 μ m, 접착 강도 600N/m, 30일 후에 플로우량 180 μ m, 접착 강도 500N/m, 90일 후에 플로우량 30 μ m, 접착 강도 250N/m이었다. 또, 이 접착제 경화물의 저장 탄성률은 25℃에서 360MPa, 260℃에서 4MPa였다.

<208> (시료9)

<209> 시료6의 조제에 있어서, 미렉스 XLC-LL 52중량부를 플라이오펜 LF2882(다이넛폰 잉크공업(주)제 상품명, 비스페놀 A 노볼락 수지, 수산기 당량 118) 35중량부로 한 것 이외에는 완전히 동일한 조작용 하여, 막 두께가 75 μ m인 B스테이지화 상태의 접착 필름(F-5)을 얻었다. 이 접착 필름의 특성을 실시예 1과 동일한 조건으로 평가한 바, 1일 후에 플로우량 500 μ m, 접착 강도 750N/m, 30일 후에 플로우량 250 μ m, 접착 강도 600N/m, 90일 후에 플로우량 40 μ m, 접착 강도 450N/m이었다. 또, 이 접착제 경화물의 저장 탄성률은 25℃에서 350MPa, 260℃에서 4MPa였다.

<210> (시료10)

<211> 시료5의 조제에 있어서, 데이코쿠 화학산업(주)제의 에폭시기 함유 아크릴 고무 HTR-860P-3을 HTR-860P-3에서 글리시딜 메타크릴레이트를 제외한 조성의 에폭시기를 함유하지 않는 아크릴 고무(분자량 100만)로 한 것 이외에는 완전히 동일한 조작을 하여, 막 두께가 75 μ m인 B스테이지화 상태의 접착 필름(F-6)을 얻었다. 이 접착 필름의 특성을 실시예 1과 동일한 조건으로 평가한 바, 1일 후에 플로우량 400 μ m, 접착 강도 600N/m, 30일 후에 플로우량 180 μ m, 접착 강도 500N/m, 90일 후에 플로우량 30 μ m, 접착 강도 250N/m이었다. 또, 이 접착제 경화물의 저장 탄성률은 25 $^{\circ}$ C에서 400MPa, 260 $^{\circ}$ C에서 1MPa였다.

<212> 시료5 내지 10의 조제에 의해서 얻어진 B스테이지화 상태의 접착 필름(F-1) 내지 (F-6)을 소정의 온도로 가열한 열판 위에 2분간 방치하고, 가열 전후의 질량변화에서 실시예 1에 있어서 기재한 식에 의해서 휘발분량을 산출했다. 결과를 표2에 나타낸다.

표 2

<213>

항목		시료5	시료6	시료7	시료8	시료9	시료10
상용성		비상용	비상용	비상용	비상용	비상용	비상용
접착 필름		F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6
휘발 분량 (중량%)	열판:140 $^{\circ}$ C	0	0	0	0.55	0.48	0
	열판:160 $^{\circ}$ C	0	0	0	0.64	0.59	0
	열판:180 $^{\circ}$ C	0.01	0	0	0.90	0.84	0.08
	열판:230 $^{\circ}$ C	0.05	0.01	0.02	1.34	1.29	0.09
	열판:250 $^{\circ}$ C	0.09	0.04	0.10	1.85	1.77	0.13
	열판:270 $^{\circ}$ C	0.27	0.24	0.25	2.60	2.51	0.30

<214> 또, 시료5 내지 10의 조제에 의해서 얻어진 B스테이지화 상태의 접착 필름(F-1) 내지 (F-6)을 온도 110 $^{\circ}$ C, 압력 0.3MPa, 속도 0.3m/min의 조건으로 핫 롤 라미네이트를 이용해서 접합시켜 두께 150 μ m의 단층 필름상의 접착부재를 제작했다.

<215> 얻어진 접착부재를 이용하여, 반도체 칩과 두께 25 μ m의 폴리이미드 필름을 기재로 이용한 배선기판을 접합시킨 반도체 장치 샘플(한면에 땀납 볼을 형성)을 제작하고, 내열성, 난연성 및 내습성을 조사했다. 내열성의 평가 방법에는 내리플로우 크랙성과 온도 사이클 시험을 적용했다. 내리플로우 크랙성의 평가는 일정 조건(85 $^{\circ}$ C/85%/168시간)으로 흡습시킨 샘플을, 그 표면의 최고온도가 240 $^{\circ}$ C이고 이 온도를 20초간 유지하도록 온도 설정한 IR 리플로우로 샘플을 통과시키고, 실온에서 방치함으로써 냉각하는 처리를 3회 반복하여, 샘플 중의 크랙이나 이종 재료 표면의 박리를 초음파 현미경으로 관찰했다. 크랙이나 박리가 발생하지 않은 것을 O로 하고, 발생되어 있는 것을 X로 했다. 내온도 사이클성은 샘플을 -55 $^{\circ}$ C 분위기에 30분간 방치하고, 그 후 125 $^{\circ}$ C의 분위기에 30분간 방치하는 공정을 1사이클로 하여, 1000사이클 후에 있어서 초음파 현미경을 이용해서 박리나 크랙 등의 파괴가 발생하지 않은 것을 O, 발생한 것을 X로 했다. 또, 내습성 평가는 온도 121 $^{\circ}$ C, 습도 100%, 2.03 $\times 10^5$ Pa의 분위기(프레셔 쿠키 테스트:PCT처리)에서 72시간 처리 후에 박리를 관찰함으로써 행했다. 접착부재의 박리가 인지되지 않은 것을 O로 하고, 박리가 있는 것을 X로 했다. 결과를 표3에 나타낸다.

표 3

<216>

항목		시료5	시료6	시료7	시료8	시료9	시료10
접착 필름		F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6
내열성	내리플로우 크랙	O	O	O	O	O	X
	내온도 사이클	O	O	O	O	O	X
내습성		O	O	O	O	O	O

<217> 표2 및 표3의 결과에서 명백한 바와 같이, 경화제로서 수산기 당량이 150g/eq 이상인 페놀 수지를 사용함으로써, 사용시의 휘발분을 더욱 억제할 수 있는 접착부재를 형성할 수 있다는 것을 알았다. 또한, 고분자 화합물로서 에폭시기를 함유하는 화합물을 사용함으로써, 보다 뛰어난 내열성을 갖는 접착부재, 반도체 탑재용 기관 및 반도체 장치를 제공할 수 있다는 것을 알았다.

<218> 실시예 3

- <219> (시료11)
- <220> 에폭시 수지로서 YDCN-703(도토 가세이(주)제 상품명, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 에폭시 당량 210) 55중량부, 페놀 수지로서 미렉스 XLC-LL(미쯔이 화학(주)제 상품명, 페놀 수지, 수산기 당량 175, 흡수율 1.8%, 350℃에 있어서의 가열 중량 감소율 4%) 45중량부, 실란 커플링제로서 NUC A-189(일본 유니카(주)제 상품명, γ-메르카프도프로필 트리메톡시실란) 1.7중량부와 NUC A-1160(일본 유니카(주)제 상품명, γ-우레이도프로필 트리에톡시실란) 3.2중량부, 필러로서 아에로질 R972(실리카 표면에 디메틸 디클로로실란을 피복하고, 400℃의 반응기 중에서 가수분해시킨, 메틸기 등의 유기기를 표면에 갖는 필러, 니혼 아에로질(주)제 상품명, 실리카, 평균입경 0.016μm) 32중량부를 포함하는 조성물에 시클로헥사논을 가하여 교반 혼합하고, 다시 비즈 밀을 이용해서 90분 혼련했다. 이것에 글리시딜 아크릴레이트 또는 글리시딜 메타크릴레이트 3중량%를 함유하는 아크릴 고무 HTR-860P-3(데이코쿠 화학산업(주)제 상품명, 중량 평균 분자량 80만)을 280중량부, 및 경화 촉진제로서 큐어졸 2PZ-CN(시코쿠 가세이(주)제 상품명, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸) 0.5중량부 가하여, 교반 혼합하고, 진공 탈기했다. 바니시를 두께 75μm의 이형 처리한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에 도포하고, 140℃에서 5분간 가열 건조시켜, 막 두께가 75μm인 B스테이지 상태의 도막을 형성하고, 캐리어 필름을 구비한 접착 필름을 제작했다.
- <221> (시료12)
- <222> 시료11의 조제에 있어서, YDCN-703 55중량부 대신에 에폰 1031S(재팬 에폭시 레진(주)제 상품명, 다관능 에폭시 수지, 에폭시 당량 200) 51중량부 사용한 것 이외에는 완전히 동일한 조작을 하여, 접착 필름을 제작했다.
- <223> (시료13)
- <224> 시료11의 조제에 있어서, 미렉스 XLC-LL 45중량부 대신에 미렉스 XLC-4L(미쯔이 화학(주)제 상품명, 페놀 수지, 수산기 당량 169, 흡수율 1.6%, 350℃에 있어서의 가열 중량 감소율 4%) 43중량부 사용한 것 이외에는 완전히 동일한 조작을 하여, 접착 필름을 제작했다.
- <225> (시료14)
- <226> 시료11의 조제에 있어서, 미렉스 XLC-LL 45중량부 대신에 플라이오펜 LF2882(다이닛폰 잉크화학(주)제 상품명, 비스페놀A 노볼락 수지, 수산기 당량 118, 흡수율 4.4%, 350℃에 있어서의 가열 중량 감소율 18%) 37중량부 사용한 것 이외에는 완전히 동일한 조작을 하여, 접착 필름을 제작했다.
- <227> (비교 시료1)
- <228> 에폭시 수지로서 비스페놀 A형 2관능 에폭시 수지(도토 가세이 공업(주)제, YD8125)를 이용한 것 외에는 시료11의 조제와 동일한 조작을 하여, 접착 필름을 제작했다. 또한, 에폭시 수지와 고무의 혼합물 바니시를 보호 필름 위에 캐스트하고, 90℃에서 30분간 건조시켜, 필름(50μm 두께)을 제작했다. 가시광(600nm)의 투과율은 60%이고, 상용성이었다.
- <229> 얻어진 접착 필름에 대해서 이하의 시험을 했다. 결과를 표4에 나타낸다.
- <230> (박리 강도 측정방법)
- <231> 핫 롤 라미네이트(80℃, 0.3m/분, 0.3MPa)로 접착 필름의 양면에 50μm의 폴리이미드 필름을 접합시키고, 170℃에서 1시간 경화시켰다. 그 적층 경화물을 폭 10mm로 절단하여 평가 샘플로 제작했다. TOYO BALWIN제 UTM-4-100형 텐실론을 이용하여 180도의 각도로 50mm/분의 인장속도로 박리시켰을 때의 값을 구했다. 값은 3개의 샘플의 단순 평균치이다.
- <232> (탄성률의 측정방법)
- <233> 초기길이(L)의 접착 필름을 제조하고, 거기에 일정 하중(W)을 인가한 상태로 240℃의 항온조에 투입했다. 투입 후의 접착 필름의 신장량(ΔL)과 단면적(S)을 구하고, 하기 식으로 인장 탄성률(E')을 산출했다.

수학식 4

- <234> $E' = L \cdot W / (\Delta L \cdot S)$
- <235> (내리플로우 시험)
- <236> 접착 필름에, 반도체 칩과 두께 25μm의 폴리이미드 필름을 기제로 이용한 배선기판을 적층시키고, 경화시켜서

반도체 장치 샘플을 제작했다. JEDEC 규격 J-STD-020A에 준하여, 샘플 표면의 최고 온도가 245℃, 260℃ 또는 265℃로 온도 설정된 IR리플로우로에 상기 반도체 장치 샘플을 3회 통과시켰다. 샘플 중의 박리를 눈으로 살펴 고 초음파 현미경으로 관찰했다. 직경 1mm 이상의 박리가 발생하지 않은 것을 O로 하고, 발생한 것을 X로서 평가했다.

<237> (땀납 내열성 시험)

<238> 얻어진 접착 필름의 양면에 두께 50μm의 폴리이미드 필름을, 온도 80℃, 압력 0.3MPa, 속도 0.3mm/분의 조건으로 핫 롤 라미네이트를 이용해서 접합시키고, 그 후 170℃에서 1시간 경화시켰다. 이 샘플의 30mm×30mm 시험편을 몇 개 준비하여, 내열성을 조사했다. 내열성의 평가방법은 흡습 땀납 내열 시험으로 85℃/상대습도 85%의 환경하에 48시간 방치한 샘플을 240℃ 내지 280℃의 땀납조 중에 띄우고, 120초까지에서의 팽창 등의 이상발생을 조사했다. 모든 샘플에서 이상이 관측된 것을 X, 이상이 발생한 샘플과 발생하지 않은 샘플이 관측된 것을 △, 모든 샘플에서 이상이 관측되지 않은 것을 O로서 평가했다.

<239> (내PCT성 시험)

<240> 내PCT성 평가는 온도 121℃, 습도 100%, 2기압의 분위기(프레셔 쿠키 테스트:PCT처리)에서 168시간 후의 접착부재의 박리를 관찰하는 것에 의해 행했다.

<241> (해도구조의 분석)

<242> 경화 후의 에폭시 수지상에 함유되어 있는 필러의 체적VA와, 고무 성분의 상에 함유되어 있는 필러의 체적VB의 비를 구하기 위해서, 필름의 파단면을 주사형 전자 현미경으로 관찰하고, A, B를 주성분으로 하는 영역에 대해서 각각 XMA로 필러를 형성하는 원자의 피크를 측정한다. 이 피크의 높이의 비로부터 VA/VB를 구한다.

<243> 또, 해도 구조는 경화물의 단면을 주사형 전자 현미경으로 관찰하여 도상의 외주 길이S와 단면적V의 관계식 ($S/V^{1/2}$)의 값을 측정했다.

표 4

평가 항목		시료11	시료12	시료13	시료14	비교 시료1
박리 강도(N/m)	240℃	108	74	110	42	11
탄성률(MPa)	240℃	2.9	3.6	2.8	2.4	3.8
땀납 내열성	240℃	O	O	O	O	X
	260℃	O	O	O	△	X
	280℃	O	△	O	△	X
내PCT성		O	O	O	X	X
상용성		비상용	비상용	비상용	비상용	상용
VA/VB		1.1	1.0	1.1	1.1	1.1
$S/V^{1/2}$		3.7	3.8	3.8	3.8	3.7
에폭시 수지의 연화점(℃)		80	90	80	80	20 내지 40
페놀 수지 흡수율(%)		1.8	1.8	1.6	4.4	1.8
중량 감소율(350℃)%		4	4	4	18	4
내리플로우성	245℃	O	O	O	O	X
	260℃	O	O	O	X	X
	265℃	O	O	O	X	X

<245> 상기 표4에서, 본 발명의 화학식(I)의 페놀 수지를 이용해서 제작한 시료11 내지 13의 접착 필름은 비교 시료1의 필름과 비교해서 특히 뛰어난 박리 강도를 가지며, 이들 접착 필름을 이용하여 제작한 반도체 장치는 흡습 땀납 내열성, 내PCT성 모두 양호한 것이 분명하다 .

<246> 실시예 4

<247> (시료15)

<248> 에폭시 수지로서 비스페놀 A형 에폭시 수지(에폭시 당량 190, 재팬 에폭시 레진 주식회사제의 에피코트 828을 사용) 45중량부, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(에폭시 당량 195, 스미토모 화학공업 주식회사제의 ESCN195를 사

용) 15중량부, 에폭시 수지의 경화제로서 비스페놀 A 노볼락 수지(다이넛폰 잉크화학공업 주식회사제의 플라이오펜 LF2882를 사용) 40중량부, 실란 커플링제로서 γ -글리시독시프로필 트리메톡시실란(일본 유니카 주식회사제의 NUC A-187을 사용) 0.7중량부, 실리카 필러(씨아이 가세이 주식회사의 나노텍 SiO₂를 사용:물과의 접촉각 43도, 평균입경 0.012 μ m) 10중량부를 포함하는 조성물에 메틸에틸케톤을 가해서 교반 혼합하고, 다시 비즈 밀을 이용해서 90분간 혼련했다. 이것에 글리시딜 아크릴레이트 또는 글리시딜 메타크릴레이트 2 내지 6중량%를 함유하는 중량 평균 분자량이 10만 이상인 아크릴 고무(분자량 100만, 데이코쿠 화학산업 주식회사제의 HTR-860P-3을 사용) 150중량부, 경화 촉진제로서 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸(시코쿠 가세이 공업 주식회사제의 큐어졸 2PZ-CN을 사용) 0.5중량부를 첨가하고, 교반 모터로 30분 혼합하여, 바니시를 얻었다. 바니시를 두께 75 μ m의 이형 처리한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에 도포하고, 140℃에서 5분간 가열 건조시켜, 막 두께가 75 μ m인 B스테이지 상태의 도막을 형성하여, 캐리어 필름을 구비한 접착 필름을 제작했다.

<249> (시료16)

*에폭시 수지로서 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(에폭시 당량 210, 도토 가세이 주식회사제의 YDCN-703을 사용) 60중량부, 에폭시 수지의 경화제로서 비스페놀 A 노볼락 수지(다이넛폰 잉크 화학 주식회사제의 플라이오펜 LF2882를 사용) 40중량부, 글리시딜 아크릴레이트 또는 글리시딜 메타크릴레이트 2 내지 6중량%를 함유하는 아크릴 고무(중량 평균 분자량 100만, 데이코쿠 화학산업 주식회사제의 HTR-860P-3을 사용) 200중량부, 경화 촉진제로서 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸(큐어졸 2PZ-CN을 사용) 0.5중량부, 실란 커플링제로서 γ -우레이도프로필 트리에톡시실란(일본 유니카 주식회사제의 NUC A-1160을 사용) 0.7중량부, 실리카 필러(씨아이 가세이 주식회사의 나노텍 SiO₂를 사용:물과의 접촉각 43도, 평균입경 0.012 μ m) 10중량부를 포함하는 조성물에 메틸에틸케톤을 가해서 교반 혼합하고, 다시 비즈 밀을 이용해서 혼련하고, 진공 탈기했다. 바니시를 두께 75 μ m의 이형 처리한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에 도포하고, 140℃에서 5분간 가열 건조시켜, 막 두께가 75 μ m인 B스테이지 상태의 도막을 형성하고, 캐리어 필름을 구비한 접착 필름을 제작했다.

<251> (시료17)

<252> 필러로 실리카(니혼 아에로질 주식회사의 아에로질 50:접촉각 95도, 평균입경 0.03 μ m) 15중량부를 사용한 것 외에는 시료15의 제조와 동일하게 해서 제작했다.

<253> (시료18)

<254> 필러로 삼산화 디안티몬(니혼 세이코 주식회사제의 PATOX-U:물과의 접촉각 43도, 평균입경 0.02 μ m) 15중량부를 사용한 것 이외에는 시료15의 제조와 동일하게 해서 제작했다.

<255> 이 시료의 VA/VB를 실시예 3과 동일하게 해서 주사형 전자 현미경으로 관찰한 바 2.5였다.

<256> (시료19)

<257> 필러로 삼산화 디안티몬(니혼 세이코 주식회사제의 PATOX-HS:물과의 접촉각 43도, 평균입경 5 μ m) 15중량부를 사용한 것 이외에는 시료15의 제조와 동일하게 해서 제작했다.

<258> 이 시료의 S/V^{1/2}를 실시예 3과 동일하게 해서 주사형 전자 현미경으로 관찰한 바 4.0이었다.

<259> (시료20)

<260> 필러로 실리카 필러인 아에로질 주식회사제의 아에로질 R972(실리카 표면에 디메틸 디클로로실란을 피복하여, 400℃의 반응기 중에서 가수분해시킨, 메틸기 등의 유기기를 표면에 갖는 필러, 물과의 접촉각 160도, 평균입경 0.02 μ m)를 사용한 것 외에는 시료15의 제조와 동일하게 해서 제작했다.

<261> 얻어진 접착 필름의 양면에 두께 50 μ m의 폴리이미드 필름을, 온도 80℃, 압력 0.3MPa, 속도 0.3m/분의 조건으로 핫 롤 라미네이트를 이용해서 접합시키고, 그 후 170℃에서 1시간 경화시켰다. 이 샘플에 대해서, 내열성, 내 PCT를 조사했다. 내열성의 평가방법에 대해서는 흡습 땀납 내열 시험(85℃/상대습도 85%의 환경하에 48시간 방치한 샘플을 240℃의 땀납조 중에 띄우고, 40초 미만에서 팽창이 발생한 것을 X, 40초 이상 120초 미만에서 팽창이 발생한 것을 O, 120초 이상 팽창이 발생하지 않은 것을 ◎로 했다.

<262> 또, 내습성 평가는 온도 121℃, 습도 100%, 2기압의 분위기(프레셔 쿠키 테스트:PCT처리)에서 100시간마다 접착부재의 박리를 관찰하는 것에 의해 행했다. 접착부재의 박리가 인지되지 않은 것을 O로 하고, 박리가 있는 것을 X로 했다. 결과를 표5에 나타낸다.

표 5

<263>

	시료15	시료16	시료17	시료18	시료19	시료20
상용성	비상용	비상용	비상용	비상용	비상용	비상용
흡습 땀납 내열 시험	◎	◎	◎	◎	◎	○
PCT 100hr	○	○	○	○	○	○
PCT 200hr	○	○	○	○	○	○
PCT 300hr	○	○	○	○	○	○
PCT 400hr	○	○	X	X	X	X

<264>

시료15 내지 19는 물과의 접촉각이 100도 이하인 무기필러를 사용한 접착 필름이고, 이들 접착 필름을 이용한 반도체 장치는 흡습 땀납 내열성, 내PCT성 모두 양호했다. 평균입경이 0.02 μ m인 필러를 사용한 시료18은 필러의 평균입경이 5 μ m인 시료19에 비해서 내PCT성이 좋다. 시료20은 물과의 접촉각이 큰 필러를 이용한 것이다.

<265>

실시에 5

<266>

(시료21)

<267>

에폭시 수지로서 비스페놀 A형 에폭시 수지(에폭시 당량 190, 재팬 에폭시 레진 주식회사제의 에피코트828을 사용) 45중량부, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(에폭시 당량 195, 스미토모 화학공업 주식회사제의 ESCN195를 사용) 151중량부, 에폭시 수지의 경화제로서 비스페놀 A 노볼락 수지(다이닛폰 잉크화학공업 주식회사제의 플라이오펜 LF2882를 사용) 40중량부를 포함하는 수지에 평균입경 0.02 μ m의 산화 안티몬 필러(니혼 세이렌 주식회사제의 PATOX-U를 사용)을 10중량부 첨가하고, 실란 커플링제로서 γ -글리시독시프로필 트리메톡시실란(일본 유니카 주식회사제의 NUC A-187을 사용) 0.7중량부에 메틸에틸케톤을 가해서 교반 혼합하고, 다시 비즈 밀을 이용해서 90분간 혼련했다. 이것에 글리시딜 아크릴레이트 또는 글리시딜 메타크릴레이트 2 내지 6중량%를 함유하는 중량 평균 분자량이 10만 이상인 아크릴 고무(분자량 100만, 데이코쿠 화학산업 주식회사제의 HTR-860P-3을 사용) 150중량부, 경화 촉진제로서 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸(시코쿠 가세이 공업 주식회사제의 큐어졸 2PZ-CN을 사용) 0.5중량부를 첨가하고, 교반 모터로 30분 혼합하여, 바니시를 얻었다. 바니시를 두께 75 μ m의 이형 처리한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에 도포하고, 140 $^{\circ}$ C에서 5분간 가열건조시켜, 막 두께가 75 μ m인 B스테이지 상태의 도막을 형성하여 캐리어 필름을 구비한 접착 필름을 제작했다. 이 필름의 파단면을 주사형 전자 현미경으로 관찰한 바, 직경이 1 μ m인 에폭시 수지로 이루어지는 도와 고무로 이루어지는 해가 보이고, 도부의 안티몬 원자의 양 VA와 해부의 안티몬 원자의 양 VB의 비율(VA/VB)은 XMA로 분석한 바 3이었다. 또한, 이 시료의 $S/V^{1/2}$ 를 실시에 3과 동일하게 해서 주사형 전자 현미경으로 관찰한 바 4.1이었다.

<268>

(시료22)

<269>

에폭시 수지, 고무를 혼합한 후, 필러를 첨가한 것 외에는 시료21의 제조와 동일하게 필름을 제작했다. 또한, VA/VB는 XMA로 분석한 바, 1.1이었다. 또, 이 시료의 $S/V^{1/2}$ 를 실시에 3과 동일하게 해서 주사형 전자 현미경으로 관찰한 바, 4.0이었다.

<270>

시료21 및 시료22의 접착 필름의 양면에 두께 50 μ m의 폴리이미드 필름을, 온도 80 $^{\circ}$ C, 압력 0.3MPa, 속도 0.3m/분의 조건으로 핫 롤 라미네이트를 이용해서 접합시키고, 그 후 170 $^{\circ}$ C에서 1시간 경화시켰다. 이 샘플에 대해서, 내열성, 내PCT성을 조사했다. 내열성의 평가방법에 대해서는, 흡습 땀납 내열 시험은 85 $^{\circ}$ C/상대습도 85%의 환경하에 48시간 방치한 샘플을 240 $^{\circ}$ C의 땀납조 중에 띄우고, 40초 미만에서 팽창이 발생한 것을 X, 40초 이상 120초 미만에서 팽창이 발생한 것을 O, 120초 이상 팽창이 발생하지 않은 것을 ◎로 했다. 또, 내습성 평가는 온도 121 $^{\circ}$ C, 습도 100%, 2기압의 분위기(프레셔 쿠키 테스트:PCT처리)에서 100시간마다 접착부재의 박리를 관찰하는 것에 의해 행했다. 접착부재의 박리가 인지되지 않은 것을 O로 하고, 박리가 있는 것을 X로 했다. 결과를 이하의 표6에 나타낸다.

표 6

<271>

	시료21	시료22
상용성	비상용	비상용
흡습 땀납 내열 시험	◎	○
PCT 100hr	○	○
PCT 200hr	○	○
PCT 300hr	○	X
PCT 400hr	X	X

<272>

이상과 같이, 에폭시 수지와 필러를 먼저 혼합함으로써, 에폭시 수지상쪽에 보다 많은 필러를 함유시킬 수 있고, 이것에 의해서 내열성, 내습성 및 신뢰성이 향상한다는 것을 알 수 있다.

<273>

실시예 6

<274>

(시료23)

<275>

에폭시 수지로서 비스페놀 A형 에폭시 수지(에폭시 당량 190, 유카 에폭시 셀(주)제의 에피코트828을 사용) 17.2g, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(에폭시 당량 195, 스킴토모 화학공업(주)제의 ESCN195를 사용) 5.8g, 에폭시 수지의 경화제로서 비스페놀 A 노볼락 수지(다이닛폰 잉크화학공업(주)제의 플라이오펜 LF2882를 사용) 15.3g, 실란 커플링제로서 γ -글리시도시프로필 트리메톡시실란(일본 유니카(주)제의 NUC A-187을 사용) 0.2g 및 실리카 필러(씨아이 가세이(주)제의 나노텍 SiO₂(평균입경 0.012 μ m)를 사용) 3.8g를 포함하는 조성물에 메틸 에틸케톤을 가해서 교반 혼합하고, 다시 비즈 밀을 이용해서 90분간 혼련했다.

<276>

이것에 에폭시 함유 아크릴 고무(중량 평균 분자량 약 70만, 데이코쿠 화학산업(주)제의 HTR-860P-3을 사용) 57.5g, 경화 촉진제로서 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸(시코쿠 가세이 공업(주)제의 큐어졸 2PZ-CN을 사용) 0.2g을 첨가하고, 교반 모터로 30분 혼합하여, 바니시를 두께 75 μ m의 이형 처리한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에 도포하고, 140°C에서 5분간 가열 건조시켜, 막 두께가 75 μ m인 B스테이지 상태의 도막을 형성하고, 캐리어 필름을 구비한 접착 필름을 형성했다.

<277>

또한, 중량 평균 분자량은 이하의 장치, 컬럼으로 GPC법에 의해서 표준 폴리스티렌에 의한 검량선을 이용해서 측정했다.

<278>

<GPC측정>

<279>

장치:(주)히타찌 제작소제 HPLC635형

<280>

컬럼:히타찌 가세이 공업(주)제 겔팩 R-440, R-450 및 R-400M

<281>

(시료24)

<282>

에폭시 수지로서 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(에폭시 당량 210, 도토 가세이(주)제의 YDCN703을 사용) 19.3g, 에폭시 수지의 경화제로서 비스페놀 A 노볼락 수지(다이닛폰 잉크화학공업(주)제의 플라이오펜 LF2882를 사용) 12.9g, 에폭시기 함유의 아크릴 공중합체로서 에폭시 함유 아크릴 고무(중량 평균 분자량 약 70만, 데이코쿠 화학산업(주)제의 HTR-860P-3을 사용) 64.3g, 경화 촉진제로서 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸(시코쿠 가세이 공업(주)제의 큐어졸 2PZ-CN을 사용) 0.2g을 첨가하고, 실란 커플링제로서 γ -우레이도프로필 트리에톡시실란(일본 유니카(주)제의 NUC A-1160을 사용) 0.3g 및 실리카 필러(씨아이 가세이(주)제의 나노텍 SiO₂(평균입경 0.012 μ m)를 사용) 3.0g를 포함하는 조성물에 메틸에틸케톤을 가해서 교반 혼합하고, 다시 비즈 밀을 이용해서 90분간 혼련했다.

<283>

바니시를 두께 75 μ m의 이형 처리한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에 도포하고, 140°C에서 5분간 가열 건조시켜, 막 두께가 75 μ m인 B스테이지 상태의 도막을 형성하고, 캐리어 필름을 구비한 접착 필름을 형성했다. 또한, 중량 평균 분자량은 시료23의 조제와 동일한 방법으로 측정했다.

<284>

(시료25)

<285>

필러로 실리카(니혼 아에로질(주)의 아에로질 50(평균입경은 0.03 μ m)) 3.8g을 사용한 것 외에는 시료23의 제조

와 동일하게 제작했다.

<286> (시료26)

<287> 필터로 삼산화 디안티몬(니혼 세이코(주)제 PATOX-U(평균입경은 0.02 μ m)) 3.8g을 사용한 것 외에는 시료23의 제조와 동일하게 제작했다.

<288> (비교 시료2)

<289> 필터로 삼산화 디안티몬(니혼 세이코(주)제 PATOX-HS(평균입경은 0.02 μ m)) 0.05g을 사용한 것 외에는 시료23의 제조와 동일하게 제작했다.

<290> 각각의 조건하에서 얻어진 접착 필름의 공극 체적율의 측정은 이하의 방법으로 산출했다.

<291> (1)SEM; 히타치 제작소제 S-4500을 이용하여 필터의 평균입경의 100배의 길이를 1변으로 하는 정방형 면적을 가지며, 공극수가 50개 존재하는 장소의 SEM 사진을 촬영.

<292> (2)그 SEM 사진의 정방형 면적과 50개의 공극의 면적을 밀도 및 막 두께가 균일한 투명한 필름을 SEM 사진 위에 놓고, 50개 모든 공극의 형태에 따라 펜으로 트레이스한 후, 그 트레이스 부분을 떼어놓는다.

<293> (3)일정한 면적 부분(50개의 공극 부분을 포함한다)을 (2)와 마찬가지로 펜으로 트레이스한 후, 그 트레이스 부분을 떼어놓는다.

<294> (4)떼어놓은 (2)와 (3)의 중량을 측정하고, (2)/(3)을 구한다.

<295> (5) $V=[(2)/(3)]^{3/2}$ 를 구한다.

<296> (6)(1) 내지 (5)를 5회 반복하여, 얻어진 V의 평균치를 체적 함유율로 하고, 그 결과를 표7에 나타냈다.

<297> *또한, 각각의 접착 필름의 양면에 두께 50 μ m의 폴리이미드 필름을 온도 80 $^{\circ}$ C, 압력 0.3MPa, 반송속도 0.3m/min의 조건으로 핫 롤 라미네이트를 이용해서 접합시키고, 그 후 170 $^{\circ}$ C에서 1시간 경화시켰다. 이 샘플에 대해서, 내열성, 내PCT성(프레셔 쿠키 테스트)을 조사했다.

<298> 내열성의 평가방법으로, 흡습 땀납 내열 시험은 85 $^{\circ}$ C/상대습도 85%의 환경하에 48시간 방치한 샘플을 240 $^{\circ}$ C의 땀납조 중에 띄우고, 40초 미만에서 팽창이 발생한 것을 X, 40초 이상 120초 미만 팽창이 발생하지 않은 것을 O로 했다. 또한 120초 이상 팽창이 발생하지 않은 것을 \odot 로 했다.

<299> 내PCT성 시험은 121 $^{\circ}$ C, 2기압, 습도 100%의 환경하에서 소정시간 처리한 것의 외관을 관찰하고, 팽창 등의 이상이 없는 것을 O, 이상한 것을 X로 했다.

<300> 또한, 필터와 물의 접촉각a는 필터를 압축성형하여, 평판을 제작하고, 그 위에 물방울을 적하하여 그 물방울이 평판과 접촉하는 각도를 접촉각계로 측정했다. 접촉각의 값은 10회 측정하여 평균치를 채용했다. 배합물을 도포, 건조시킨 것과 물의 접촉각b도 마찬가지로 측정했다.

표 7

<301>	시료23	시료24	시료25	시료26	비교시료2
상용성	비상용	비상용	비상용	비상용	비상용
필터와 물의 접촉각($^{\circ}$):a	43.2	43.2	96.5	41.7	128.0
수지계 경화물과 물의 접촉각($^{\circ}$):b	144.0	128.0	144.0	144.0	144.0
접촉각 비(a/b)	0.30	0.33	0.67	0.29	0.88
0.01 내지 2.0 μ m의 공극의 존재	있음	있음	있음	있음	있음
공극의 체적 함유율(vol%)	2.8	1.9	2.4	3.6	0.01
흡습 땀납 내열 시험	\odot	\odot	O	O	X
PCT 100hr	O	O	O	O	O
PCT 200hr	O	O	O	O	X
PCT 300hr	O	O	O	O	X
PCT 400hr	O	O	O	O	X
PCT 500hr	O	O	X	X	X

- <302> 시료23 내지 26은 0.01 내지 2.0 μ m의 공극이 0.1 내지 20체적%의 범위내에서 존재하는 접착 필름이고, 이들 접착 필름을 이용한 반도체용 접합체는 흡습 땀납 내열성이 뛰어나고, 내PCT성이 300 내지 400시간이었다.
- <303> 또한, 시료24는 필러로서 실리카를 사용하여 변이원성을 갖는 비스페놀 A형 에폭시 수지를 사용하고 있지 않기 때문에, 취급이 용이한 것 이외에, 환경이나 인체에 대한 악영향도 작다는 특징을 가지면서, 시료23와 마찬가지로 흡습 땀납 내열성이 뛰어나고, 내PCT성이 좋다.
- <304> 비교 시료2는 공극이 0.1 내지 20체적%의 범위 외의 것이고, 흡습시의 땀납 내열성이 부족하며, 내PCT성도 100시간으로 시료23 내지 26에 비해서 현저하게 단시간이다.
- <305> 또, 시료23 내지 26은 접착각 비(a/b)가 3/4 미만, 즉 0.75미만의 접착 필름이고, 이들 접착 필름을 이용한 반도체 장치는 흡습 땀납 내열성이 좋으며, 내PCT성이 400시간 이상으로 양호했다.
- <306> 비교 시료2는 접착각 비가 0.75 이상이 되어 범위 외의 것이고, 흡습 땀납 내열성이 불충분하며, 내PCT성도 100시간으로 시료23 내지 26에 비해서 단시간이었다.

산업이용 가능성

- <307> 본 발명의 접착제 조성물로 제조되는 접착 필름, 반도체 탑재용 배선기판 및 이들을 이용한 반도체 장치는 높은 내열성과 내PCT성을 가진다. 본 발명에 의해, 반도체 탑재용 기판에 열팽창계수의 차가 큰 반도체 소자를 실장할 경우라도 필요한 내열성, 내습성을 가질 수 있으며, 그 사용시의 휘발분을 억제할 수 있는 접착부재를 형성할 수 있는 접착제 조성물, 그 접착제 조성물을 이용한 접착부재, 반도체 탑재용 기판 및 반도체 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <308> 제1도는 본 발명의 반도체 장치를 도시하는 도이고, 도면에서 (1)은 반도체 칩을, (2)는 접착 필름을, (3)은 배선기판을, (4)는 밀봉재를, (5)는 빔 리드를, (6)은 땀납 볼을 각각 도시한다.

도면

도면1

