



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월19일
(11) 등록번호 10-1287712
(24) 등록일자 2013년07월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) C08G 59/24 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7001178
(22) 출원일자(국제) 2005년07월28일
심사청구일자 2010년03월23일
(85) 번역문제출일자 2007년01월17일
(65) 공개번호 10-2007-0046817
(43) 공개일자 2007년05월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/014249
(87) 국제공개번호 WO 2006/011662
국제공개일자 2006년02월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00221780 2004년07월29일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP10182941 A*
JP11140277 A*
JP2001122943 A
JP2003277585 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스미또모 베이클라이트 가부시카가이샤
일본 도쿄도 시나가와구 히가시시나가와 2쵸메 5
방 8고
(72) 발명자
젠부츠 신이치
일본 도치기 우즈노미야시 기요하라-고교단치
20-7 스미또모베이클라이트 가부시카가이샤 우즈
노미야 교쵸 내
(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 원용준

(54) 발명의 명칭 **에폭시 수지 조성물 및 반도체 장치**

(57) 요약

(A)에폭시 수지, (B)페놀계 수지, (C)경화 촉진제, (D)실리카 및 (E)알루미나 및/또는 수산화알루미늄을 필수 성분으로 하는 에폭시 수지 조성물로서, 알루미늄 원소 함유율이 상기 에폭시 수지 조성물 중, 0.25중량% 이상 5중량% 이하이고, 평균 입경이 25 μ m 이하인 실리카가 전체 실리카 중의 70중량% 이상을 차지한다. 해당 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물 및 이것을 이용하여 반도체 소자를 밀봉한 반도체 장치에 의하면, 고온 동작시의 신뢰성이 뛰어난 특성을 갖는다.

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 알루미늄이나 구형상 알루미늄인 것을 특징으로 하는 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 150℃를 넘는 고온 환경 하에서 사용되는 반도체 장치의 밀봉에 이용하는 것을 특징으로 하는 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 4, 청구항 6 및 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 이용하여 반도체 소자를 밀봉하는 것을 특징으로 하는 반도체 장치.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 반도체 소자는 리드 프레임 또는 기판에 금선으로 접합되어 있는 것을 특징으로 하는 반도체 장치.

청구항 10

청구항 8에 있어서, 150℃를 넘는 고온 환경 하에서 사용되는 것을 특징으로 하는 반도체 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물 및 이것을 이용한 반도체 장치에 관한 것이다. 특히, 자동차용 등의, 150℃를 넘는 고온 환경 하에서의 동작 보증이 요구되는 전자 부품에 사용되는 반도체 장치에 적합하게 이용된다.

배경기술

[0002] IC, LSI 등의 반도체 소자의 밀봉 방법으로서, 에폭시 수지 조성물의 트랜스퍼 성형이 저비용, 대량 생산에 적합하고, 채용된지 오래도록 신뢰성의 점에서도 에폭시 수지나 경화제인 페놀 수지의 개량에 의해 특성의 향상이 도모되어 왔다. 그러나, 최근의 전자 기기의 소형화, 경량화, 고성능화의 시장 동향에 있어서, 반도체 소자의 고집적화도 해마다 진행되고, 또한, 반도체 장치의 표면 실장화가 촉진되는 중에서, 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물에 대한 요구는 점점 심하게 되고 있다. 특히 자동차용 반도체에서는 엔진 룸 내, 혹은 차체 내의 가혹한 고온 환경 하에서의 동작 보증이 요구되고, 종래의 내땀납성이라는 실장 특성뿐만 아니라, 고온 보관 하에서의 신뢰성(이하, 「HTSL」(High Temperature Storage Life)이라고도 함), 혹은 고온 동작 하에서의 신뢰성(이하, 「HTOL」(high Temperature Operation life)이라고도 함)이 요구된다. HTSL은 고온 보관 하, 전류 동작이 개재하지 않은 조건 하에서의 수명을 말하고, HTOL은 고온 하, 전류를 흘려 동작시키면서 방치하는 조건 하에서의 수명을 말한다.

[0003] 일반적으로, 반도체 장치는 반도체 소자와 리드 프레임 사이는 금선으로 도통 접속된다. 특히 리드 프레임측은, 금선과 알루미늄 패드가 열 및 초음파에 의해 접합된다. 이 때, 금과 알루미늄은 공융혼합물(共晶), 혹은 금속간 화합물이라 불리는 합금을 만든다. 고온 하에서의 보존시에는 이 금속간 화합물이 성장하여, 크랙이나 부식을 생기게 하기 때문에 접속 저항이 상승된다는 문제가 있다. 한편, 고온 하에서 전류를 흘려 동작시키는 경우에는, 실전류를 흘리기 때문에 전자의 흐름이 생기는 환경 하에서의 현상이 되고, 전류의 흐름이 없는 고온 보관시와는 상이한 거동을 나타내게 된다. 특히 고온, 대전류 하에서는 전자에 의한 금속간 화합물의 이동, 즉 전기적 마이그레이션(migration)이 발생하고, 음극에서의 금속간 화합물의 이동, 접합 부분에서의 크랙이나 보이드의 발생, 저항값의 증대, 도통 불량이라는 문제가 일어난다.

[0004] 종래, 고온 보관 하에서의 신뢰성(HTSL)의 저하를 개선하기 위해서, 에폭시 수지 조성물 중의 불순물을 최대한 저감시키거나, 이온 캐처(catcher)를 첨가, 혹은 브롬, 산화안티몬류와 같은 난연제를 근본적으로 함유하지 않는 수지계의 채용 등에 의해서, 고온 보관 하에서의 신뢰성을 유지시키는 수법이 일반적으로 행해지고 있다. 이 수법으로는 이온성 불순물의 저감화와 HTSL의 향상은 가능하지만, 소자의 실제 움직임 상태, 즉, 고온 동작시의 신뢰성(HTOL)의 향상이라는 점에서는 반드시 만족할 수 있는 수법은 아니었다(예컨대, 일본 공개특허공보 2004-035781호(제2~20페이지), 일본 공개특허공보 2000-230111호(제2~6페이지) 등).

[0005] 따라서, 본 발명은, 종래의 이러한 문제점을 해결하기 위해서 이루어진 것으로, 그 목적으로 하는 것은 고온 동작시의 신뢰성(HTOL)의 향상, 특히, 자동차용 등의 150℃를 넘는 고온 환경 하에서의 동작시의 신뢰성이 뛰어난 특성을 갖는 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물 및 반도체 장치를 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

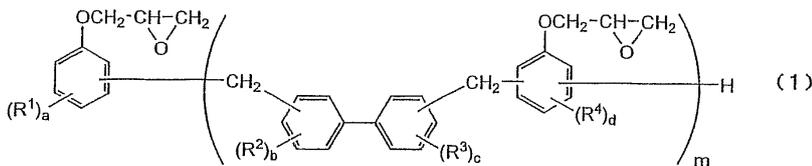
[0006] 즉, 본 발명은, (A)에폭시 수지, (B)페놀계 수지, (C)경화 촉진제, (D)실리카, 및 (E)알루미나 및/또는 수산화알루미늄을 필수 성분으로 하는 에폭시 수지 조성물로서, 알루미늄 원소 함유율이 상기 에폭시 수지 조성물 중, 0.25중량% 이상 5중량% 이하이고, 평균 입경이 25 μ m 이하인 실리카가 전체 실리카 중의 70중량% 이상을 차지하는 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명은 상기 에폭시 수지 조성물을 이용하여 반도체 소자를 밀봉하여 이루어지는 반도체 장치를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명에 의하면, 고온 동작시의 신뢰성, 특히, 150℃를 넘는 고온 환경 하에서의 동작시의 신뢰성에 뛰어난 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물 및 반도체 장치가 얻어지기 때문에, 자동차용 등의 전자 부품에 이용하는 반도체 장치에 바람직하다.

[0009] 본 발명의 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물에 이용되는 에폭시 수지(A)로서는, 1분자 내에 에폭시기를 2개 이상 갖는 모노머, 올리고머 또는 폴리머이고, 그 분자량 및 분자 구조는 특별히 한정하는 것은 아니지만, 예컨대, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 오르토크레졸노볼락형 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 변성 페놀형 에폭시 수지, 스틸벤형 에폭시 수지, 트리페놀메탄형 에폭시 수지, 알킬 변성 트리페놀메탄형 에폭시 수지 및 트리아진핵 함유 에폭시 수지 등을 들 수 있고, 이들은 1종 단독 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0010] 상기 에폭시 수지 중, 하기 일반식(1);

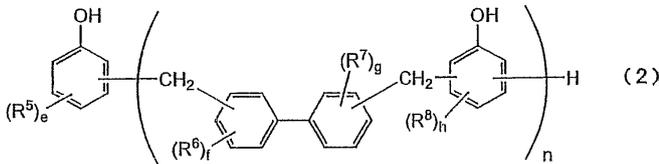


[0011] (식 중, R¹, R², R³, R⁴는 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기로, 서로 동일 또는 상이해도 좋고, a 및 d는 각각 0~3의 정수, b 및 c는 각각 0~4의 정수, m은 평균값으로 정수를 나타낸다)로 나타내는 에폭시 수지를 전체 에폭시 수지(A) 중, 40~100중량%, 바람직하게는 50~100중량%, 특히 바람직하게는 70~100중량% 이용하면, 저탄성을 및 저흡수율의 조성물이 얻어지고 땀납 내열성의 향상이 예상되는 동시에, HTOL이 향상되는 점에서 바람직하다. 일반식 (1) 중, R¹, R², R³, R⁴는 수소 원자가 바람직하고, m은 통상 1~3이다. 또한, 일반식 (1)로 나타내는 에폭시 수지의 에폭시 당량은 265~285이고, 연화점은 50~63℃이다. 에폭시 수지로서 일반식 (1)로 나타내는 에폭시 수지를 소정량 이상 이용하면, HTOL이 향상되는 이유는 다음과 같다. 고온 하, 전류를 흘려 동작시키는 경우, 금과 Al의 공융혼합물(共晶)이 접합부로부터 접합부의 밖으로 이동하는, 소위 마이그레이션이 시작된다. 마이그레이션이 시작되면 접합부에 빈틈이 생기고, 전기 저항값이 상승되어 접합부는 발열한다. 접합부 주위는 발열에 의해 반도체 장치의 분위기 온도인 150~200℃보다도 고온에 노출되어 팽창된다. 한편, 접합 부분을 밀봉하는 수지 조성물의 경화물은 분위기 온도의 영향을 받기 때문에 팽창하지 않고, 그 결과, 접합부에는 압축 응력이 가해진다. 이 압축 응력에 의해, 금과 Al의 공융혼합물의 마이그레이션이 한층 더 촉진된다. 이러한 정황 하, 고온 하에서 보다 탄성율이 낮은 일반식 (1)로 나타내는 에폭시 수지를 이용하기 때문에, 수지 조성물의 경화 성분은 접합 부분에서 변형하기 쉬워지고, 접합부에서의 저응력화가 도모되며, 금과 Al의

공용혼합물의 마이그레이션의 촉진을 억제하여 HTOL 특성을 향상시킬 수 있다.

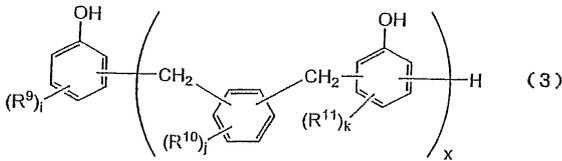
[0013] 본 발명의 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물에 이용되는 페놀계 수지(B)로서는, 1분자 내에 페놀성 수산기를 2개 이상 갖는 모노머, 올리고머 또는 폴리머 전반이고, 그 분자량, 분자 구조는 특별히 한정할 만한 것이 아니지만, 예컨대, 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지, 디시클로펜타디엔 변성 페놀 수지, 테르펜 변성 페놀 수지, 페놀아랄킬 수지, 나프톨아랄킬 수지 등을 들 수 있다. 페놀아랄킬 수지 및 나프톨아랄킬 수지는 페닐렌 골격 또는 비페닐렌 골격을 각각 갖는 수지가 바람직하다.

[0014] 상기 페놀계 수지 중, 하기 일반식 (2);



[0015]

[0016] (식 중, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기로, 서로 동일 또는 상이해도 좋고, e 및 h는 각각 0~3의 정수, f 및 g는 각각 0~4의 정수, n은 평균값으로 정수를 나타낸다)로 나타내는 페놀 수지 또는 하기 일반식 (3);



[0017]

[0018] (식 중, R⁹, R¹⁰, R¹¹은 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기로, 서로 동일 또는 상이해도 좋고, i 및 k는 각각 0~3의 정수, j는 0~4의 정수, x는 평균값으로 정수를 나타낸다)로 나타내는 페놀 수지를 전체 페놀계 수지(B) 중, 40~100중량%, 바람직하게는 50~100중량%, 특히 바람직하게는 70~100중량% 이용하면, 저탄성을 및 저흡수율의 조성물이 얻어지고, 땀납 내열성의 향상이 예상되는 동시에, HTOL이 향상되는 점에서 바람직하다. 일반식 (2) 중, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸은 수소 원자가 바람직하고, n은 통상 1~3이다. 또한, 일반식 (2)로 나타내는 페놀 수지의 수산기 당량은 190~210이고, 연화점은 63~70℃ 이다. 또한, 일반식 (3) 중, R⁹, R¹⁰, R¹¹은 수소 원자가 바람직하고, x는 통상 1~5이다. 또한, 일반식 (3)으로 나타내는 페놀 수지의 수산기 당량은 165~190이고, 연화점은 75~90℃이다. 페놀 수지로서 일반식 (2) 및/또는 일반식 (3)으로 나타내는 페놀 수지를 소정량 이상 이용하면, HTOL이 향상하는 이유는, 일반식 (1)로 나타내는 에폭시 수지를 소정량 이상이용하는 경우와 동일한 이유이다. 한편, 상기 일반식 (2) 또는 상기 일반식 (3)은 병용해도 좋고, 이 경우 양자의 합계 배합량도 상기 범위 내이다.

[0019] 본 발명의 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물에 이용하는 경화 촉진제 (C)로서는, 에폭시기와 페놀성 수산기와 의 경화 반응을 촉진시키는 것이면 특별히 제한되지 않고, 일반적으로 밀봉 재료에 사용되고 있는 것을 널리 사용할 수 있다. 예컨대, 1,8-디아자비스클로(5,4,0)운데센-7 등의 아민계 화합물, 2-메틸이미다졸 등의 이미다졸 화합물, 트리페닐포스핀 등의 유기인계 화합물 등을 들 수 있고, 이들은 1종 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0020] 본 발명의 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물에 이용하는 실리카(D)로서는 특별히 제한되지 않고, 구형상 용융 실리카, 파쇄형상 용융 실리카를 들 수 있다. 이 중, 구형상 용융 실리카가 가장 적합하게 사용된다. 이들의 실리카는 1종 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한 이들 실리카는 커플링제에 의해 표면 처리되어 있어도 좋다. 실리카의 형상으로서, 유동성 개선을 위해 가능한 한 진구(眞球) 형상이고, 또한 입도 분포가 넓은 것이 바람직하다.

[0021] 본 발명에 있어서는, 평균 입경이 25 μ m 이하인 실리카가 전체 실리카(D) 중, 70중량% 이상을 차지한다. 이에 따라 HTOL이 향상된다. 전술한 바와 같이, 고온 하, 전류를 흘려 동작시키면, 전기적 마이그레이션에 의해 금선과 본딩 패드의 접합 부분에는 보이드나 미소 크랙이 발생한다. 이 때 본딩 패드 부근에 스트레스가 발생하

면 크랙의 확대가 생기고, 보다 단시간에 도통 불량에 일어나기 쉬워진다. 평균 입경이 25 μ m 이하인 실리카를 전체 실리카 중, 70중량% 이상 배합하면, 본딩 패드 부근의 스트레스 발생을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0022] 상기 평균 입경이 25 μ m 이하인 실리카는, 평균 입경이 15 μ m 이하인 것이 바람직하다. 또한, 최대 입경으로서는 75 μ m 이상의 입도가 2중량% 이하가 바람직하고, 나아가서 1중량% 이하가 바람직하다. 이 최대 입경은 습식 체의 체 위에 포착된 것을 말한다. 또한, 대직경 입자로서는 64 μ m 이상의 입자가 20중량% 이하가 바람직하고, 나아가서 10중량% 이하가 바람직하다. 이 대직경 입자는 통상 레이저식 입도 분포로 측정되는 것이다. 평균 입경이 25 μ m를 넘는 것, 입자 직경 75 μ m 이상의 비율이 2중량%를 넘는 것, 또는 입자 직경 64 μ m 이상의 비율이 20중량%를 넘는 것을 이용하면, 접합부 근방에 존재하는 수지 조성물의 경화물 중의 대직경 입자와 접합부와의 선펡창차에 의해 스트레스가 발생하고, 접합부의 도통 불량을 촉진한다. 또한, 평균 입경이 25 μ m 이하인 실리카의 함유량은 전체 실리카 중, 70중량% 이상이고, 바람직하게는 80중량% 이상이며, 특히 바람직하게는 100중량%이다. 해당 실리카의 함유량이 70중량% 미만에서는, 큰 입자가 차지하는 비율이 늘어나고, 금선 접합부 근방에 있어서 큰입자와 접합부의 선펡창차에 의해 스트레스가 발생하여 접합부의 도통 불량을 촉진한다. 실리카의 평균 입경의 하한값으로서는, 수지 조성물의 점도 상승, 비용 등을 감안하여 5 μ m 이상인 것이 바람직하다.

[0023] 본 발명의 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물에 이용하는 알루미늄 및/또는 수산화알루미늄(E)은, 알루미늄 원소 함유율이 에폭시 수지 조성물 중, 0.25중량% 이상 5중량% 이하, 바람직하게는 1중량% 이상 4중량% 이하가 되도록 배합된다. 0.25중량% 미만에서는 충분한 HTOL 특성을 부여할 수 없다. 또한 5중량%를 넘어서 대량 첨가해도 HTOL 개선의 효과는 변하지 않지만, 성형품 강도, 유동성 저하 등의 문제가 발생하기 때문에 바람직하지 않다. 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물에 알루미늄이나 수산화알루미늄을 배합시키는 것은 일본 공개특허공보 평10-182941호 등에 개시되어 있다. 그러나, 종래의 알루미늄이나 수산화알루미늄의 배합은 반도체 소자로부터의 발열을 발산시키는 목적이거나, 혹은 난연성 부여를 목적으로 한 것으로, HTOL 특성의 향상을 목적으로 한 것이 아니다.

[0024] 알루미늄 원소를 소정량 배합시킴으로써 HTOL이 향상되는 이유는 다음과 같다. 금과 Al의 공용혼합물이 음극으로부터 그 외측으로 이동할 때, 음극을 밀봉하는 수지 조성물의 경화물은 Al 원소를 포함하기 때문에, 이 Al 원소 농도의 영향을 받아 금과 Al의 공용혼합물의 이동이 일어나기 어려워진다. 또한, 수지 조성물 중에 Al 원소를 포함하면 고온 보존 하(HTSL)에 있어서, 금과 Al의 공용혼합물의 성장을 억제함으로써, 전류가 흐르는 HTOL 조건 하에 있어서도 공용혼합물의 성장을 억제하여 전기적 이동을 지연시킨다. 이와 같이, 알루미늄 원소의 함유량을 에폭시 수지 조성물 중, 0.25중량% 이상 5중량% 이하로 함으로써 전기적 마이그레이션을 대폭 억제하는 것이 가능해지는 것이다.

[0025] 상기 알루미늄은 평균 입경이 25 μ m 이하가 바람직하고, 나아가서 평균 입경이 15 μ m 이하인 것이 바람직하다. 또한, 너무 큰 입자는 포함하지 않는 것이 바람직하고, 최대 입경으로서는 75 μ m 이상의 입도가 2중량% 이하, 나아가서 1중량% 이하가 바람직하다. 이 최대 입경은 습식 체의 체 위에 포착된 것을 말한다. 또한, 대직경 입자로서는 64 μ m 이상의 입자가 20중량% 이하가 바람직하고, 나아가서 10중량% 이하가 바람직하다. 소직경 입자로서는 1 μ m 이하의 입자가 20중량% 이하가 바람직하고, 나아가서 10중량% 이하가 바람직하다. 이 대직경 입자 및 소직경 입자는 레이저식 입도 분포로 측정되는 것이다. 또한, 알루미늄은 통상 육각평면형상의 결정을 가지고, 결정에 방향성이 나오기 때문에 조성물에 첨가한 경우, 약간의 영향이기는 하지만 열시(熱時), 접합부에 응력이 발생하기 쉬워진다. 이 때문에, 알루미늄으로서 구형상 알루미늄을 이용하는 것이, 열시에 접합부의 응력을 저감시킬 수 있기 때문에 더욱 HTOL 특성의 향상을 도모할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0026] 또한, 상기 수산화알루미늄은 평균 입경이 25 μ m이하, 특히 20 μ m이하, 나아가서 10 μ m 이하의 것이 바람직하다. 또한, 최대 입경으로서는 75 μ m 이상의 입도가 2중량% 이하가 바람직하고, 나아가서 1중량% 이하가 바람직하다. 이 최대 입경은 습식 체의 체 위에 포착된 것을 말한다. 또한, 대직경 입자로서는 64 μ m 이상의 입자가 20중량% 이하가 바람직하고, 나아가서 10중량% 이하가 바람직하다. 소직경 입자로서는 0.5 μ m 이하의 입자가 30중량% 이하가 바람직하고, 나아가서 15중량% 이하가 바람직하다. 이 대직경 입자 및 소직경 입자는 레이저식 입도 분포로 측정되는 것이다. 수산화알루미늄은 그 평균 입경이 실리카 및 알루미늄의 평균 입경에 비교하여 작은 것을 사용하면, 난연성을 한층 더 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다.

[0027] 알루미늄 및 수산화알루미늄의 평균 입경 및 입도 분포를 상기 범위로 하면 HTOL이 향상되는 이유는 다음과 같다. 전술한 바와 같이, 알루미늄 원소의 배합에 의해 전기적 마이그레이션을 억제할 수 있지만, 일단 전기적 마이그레이션이 일어나면 접합 부분의 강도가 저하되게 된다. 한편, 반도체 장치가 고온에 노출됨으로써 접합 부분에는 응력이 발생한다. 접합 부분의 응력이 접합 부분의 강도를 상회하면, 접합 부분의 박리, 즉 본드 리

프트(bond lift)가 일어나고 접촉 저항이 상승한다. 그 때문에, HTOL의 향상에는 전기적 마이그레이션을 대폭 억제함에 더하여, 더욱 응력을 저하시키는 것이 중요해진다.

[0028] 접합 부분의 주위에는 수지 조성물 중의 실리카 및 알루미늄 및/또는 수산화알루미늄 등의 입자형상의 무기 충전재가 존재하지만, 무기 충전재의 열시의 탄성율은 수지에 비교하면 커지기 때문에, 접합 부분에 생기는 응력의 원인이 된다. 무기 충전재 기인의 응력을 낮추기 위해서는, 무기 충전재의 입자의 크기를 조정해야 한다. 본 수지 조성물에 있어서, 알루미늄 및/또는 수산화알루미늄을 함유함으로써 전기적 마이그레이션을 대폭 억제할 수 있지만, 알루미늄 및 수산화알루미늄의 선펡창 계수는 용융 실리카에 비해 크기 때문에, 용융 실리카보다도 알루미늄 및 수산화알루미늄이 열시에 접합부로 응력을 발생시키는 요인이 된다. 따라서, 알루미늄 및 수산화알루미늄의 평균 입경을 25 μ m 이하로 함으로써, 알루미늄 및 수산화알루미늄에 기인하는 응력의 발생을 최대한 억제할 수 있다. 알루미늄 및 수산화알루미늄의 평균 입경이 25 μ m을 넘으면, 본드 리프트의 원인이 되어 충분한 HTOL 특성을 발휘하지 않을 가능성이 있다. 알루미늄 및 수산화알루미늄의 평균 입경의 하한값은 1 μ m 인 것이 수지 조성물의 점도 상승, 비용 등의 점에서 바람직하다.

[0029] 또한, 본 발명에 이용하는 알루미늄 및 수산화알루미늄은 반도체 밀봉용 수지 조성물에 이용하는 것을 고려하면, 내열성, 저불순물, 내약품성이 뛰어난 것이 바람직하다.

[0030] 본 발명의 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물에는, 또한, (F) 25 $^{\circ}$ C에서 고흥의 실리콘 고무 및/또는 25 $^{\circ}$ C에서 액상의 실리콘 오일을 전체 에폭시 수지 조성물 중, 0.5중량% 이상 5% 중량 이하 함유시키는 것이 HTOL 특성을 한층 더 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다. 배합량이 0.5% 미만에서는 열시의 접합부에 대한 응력 저감 효과를 충분히 발휘할 수 없고, 또한 5중량%를 넘어서는 응력을 저감시키는 것은 가능하지만, 유동성의 저하, 기계 강도의 저하가 일어나 바람직하지 않다. 25 $^{\circ}$ C에서 고흥의 실리콘 고무는 유기폴리실록산을 삼차원 가교한 구조를 기본 골격으로 한 것이다. 이 고흥의 실리콘 고무에는 각종 관능기를 도입하는 것이 가능하고, 도입할 수 있는 관능기로서는 특별히 제한되지 않고, 예컨대 에폭시기, 아미노기, 메톡시기, 페닐기, 카르복실기, 수산기, 알킬기, 비닐기, 머캅토기 등을 들 수 있다. 유기폴리실록산을 얻는 방법으로서는 특별히 제한되지 않지만, 통상, 메틸클로로실란, 트리메틸트리클로로실란, 디메틸디클로로실란 등의 유기 클로로실란을 중합시킴으로써 얻어진다. 또한, 이 실리콘 고무에 각종 관능기를 도입하는 방법으로서는 특별히 제한되지 않고, 통상, 각종 관능기를 갖는 알릴(allyl) 화합물을 부가 반응시키는 방법을 들 수 있다. 이 경우, 유기폴리실록산을 얻고 나서 부가 반응시키는 방법이라도, 유기클로로실란에 각종 관능기를 갖는 알릴 화합물을 부가 반응시키고 그 후 중합하는 방법이라도 좋다.

[0031] 25 $^{\circ}$ C에서 액상의 실리콘 오일은 유기폴리실록산을 주성분으로 하는 화합물이다. 25 $^{\circ}$ C에서 액상의 실리콘 오일의 말단 또는 측쇄에는 각종 관능기를 도입하는 것이 가능하다. 도입할 수 있는 관능기로서는 특별히 한정되지 않지만, 에폭시기, 아미노기, 메톡시기, 페닐기, 카르복실기, 수산기, 알킬기, 비닐기, 머캅토기 등을 들 수 있다. 이들 관능기 중, 카르복실기, 에폭시기, 폴리에테르기가 에폭시 수지와와의 상용성이 양호하고 바람직하다. 유기폴리실록산을 얻는 방법으로서는 특별히 제한되지 않지만, 통상, 메틸클로로실란, 디메틸디클로로실란 등의 3차원 가교성이 없는 유기클로로실란을 중합시킴으로써 선형상의 유기폴리실록산을 얻는 방법을 들 수 있다. 또한 이 선형상의 유기폴리실록산에 각종 관능기를 도입하는 방법으로서는 특별히 제한되지 않고, 통상, 각종 관능기를 갖는 알릴 화합물을 부가 반응시킴으로써 얻어지지만, 유기폴리실록산을 얻고 나서 부가 반응시키는 방법이라도, 또한 유기클로로실란에 각종 관능기를 갖는 알릴 화합물을 부가 반응시켜 그 후 중합하는 방법이라도 좋다.

[0032] 25 $^{\circ}$ C에서 고흥의 실리콘 고무와 25 $^{\circ}$ C에서 액상의 실리콘 오일 중 어느 한 쪽 또는 양쪽을 함유함으로써, 더욱 무기 충전재 기인의 응력을 낮추는 것이 가능해진다. 또한, 본 발명에 있어서는, 25 $^{\circ}$ C에서 고흥의 실리콘 고무와 25 $^{\circ}$ C에서 액상의 실리콘 오일을 병용함으로써, 보다 저탄성이고 또한 고유동, 고강도인 특성을 얻는 동시에, HTOL 특성을 향상시킬 수 있기 때문에 더욱 바람직하다.

[0033] 본 조성물에는 또한 필요에 따라서, 종래부터 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물에 사용되고 있는 충전재, 예컨대 티탄화이트, 질화규소 등을 이용하는 것도 가능하지만, 전술과 같은 이유로부터 평균 입경은 25 μ m 이하의 것을 이용하는 것이 바람직하다.

[0034] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, (A)~(E) 또는 (A)~(F)성분을 필수 성분으로 하지만, 필요에 따라서 브롬화 에폭시 수지, 3산화안티몬, 인화합물, 수산화마그네슘, 붕산화합물 등의 난연제류, 산화비스무트 수화물 등의 무기 이온 교환체, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란이나 γ -아미노프로필트리메톡시실란 등의 커플링제, 카본블랙, 벵갈라(Bengala) 등의 착색제, 폴리부타디엔계 고무, NBR 고무 등의 저응력화 성분, 천연 왁스, 합성

길이 80mm, 폭 10mm, 두께 4mm의 시험편을 성형하고, 포스트 큐어로서 175℃에서 8시간 가열 처리한 후, 260℃에서의 굽힘 강도, 굽힘 탄성률을 JIS K 6911에 준하여 측정하였다. 단위는 모두 MPa이다.

[0057] 보일링 흡수율 : 저압 트랜스퍼 성형기를 이용하여 금형 온도 175℃, 주입 압력 9.8MPa, 경화 시간 120s에서 직경 50mm, 두께 3mm의 원반형상 시험편을 성형하고, 포스트 큐어로서 175℃에서 8시간 처리하였다. 시험편의 흡수 처리 전과, 24Hr 순수 중에서 보일링 처리 후의 중량 변화를 측정하여 시험편의 흡수율을 백분율로 나타내었다. 단위는 %이다.

[0058] 내땀납성 : 저압 트랜스퍼 성형기를 이용하여 금형 온도 175℃, 주입 압력 8.3MPa, 경화 시간 120초에서 160 핀 LQFP를 성형하고, 175℃, 8시간으로 후경화시켰다. 160 핀 LQFP는 패키지 사이즈 24×24mm, 두께 1.4mm, 실리콘 칩 사이즈 7.0×7.0mm, 리드 프레임은 구리 소재에 구리의 플래시 도금을 실시한 것을 이용하여 성형하였다. 얻어진 패키지를 85℃, 상대 습도 85%의 환경 하에서 72시간(10개), 및 168시간(10개) 가습 처리하고, 그 후 260℃의 땀납조에 10초간 침지하였다. 현미경으로 외부 크랙을 관찰하고, 크랙 발생율[(크랙 발생율)/(크랙 발생 패키지수)/(전체 패키지수)×100]를 %로 표시하였다.

[0059] 고온 보관 특성 : 트랜스퍼 성형기를 이용하여 금형 온도 175℃, 압력 9.8MPa, 경화 시간 2분으로, 칩 사이즈 3.5mm×3.5mm의 16pSOP를 성형하고, 175℃, 8시간으로 후경화한 후, 185℃에서의 고온 보관 시험을 행하였다. 배선간 전기 저항값이 초기값에 대하여 20% 증가한 패키지를 불량이라고 판정하고, 불량이 되기까지의 시간을 측정하였다. 불량 시간은 n=4개의 평균값. 단위는 시간이다.

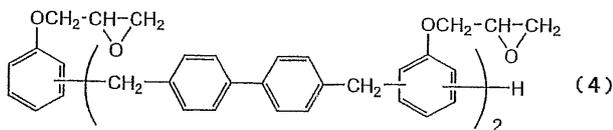
[0060] 고온 동작 특성 : 트랜스퍼 성형기를 이용하여 금형 온도 175℃, 압력 9.8MPa, 경화 시간 2분으로, 칩 사이즈 3.5mm×3.5mm의 16pSOP를 성형하고, 175℃, 8시간으로 후경화한 후, 테이지 체인(daisy chain)에 연결한 양단에 0.5A의 직류 전류를 흘리고, 이 상태로 185℃에서의 고온 보관을 행하였다. 배선간의 전기 저항값이 초기값에 대하여 20% 증가한 패키지를 불량이라고 판정하고, 불량이 되기까지의 시간을 측정하였다. 불량 시간은 n=4개의 평균값으로 나타내고, 단위는 시간이다.

[0061] 실시예 2~11, 비교예 1~7

[0062] 표 1 및 표 2에 나타내는 배합으로 하는 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 얻는 동시에, 동일한 평가 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다. 한편, 실시예 1 이외에 이용한 성분에 관해서 이하에 나타낸다.

[0063] 오르토크레졸노볼락형 에폭시 수지 : 니혼카야쿠(주)제, EOCN-1020-62, 연화점 62℃, 수산기 당량 198

[0064] 아랄킬형 에폭시 수지 : 식 (4)에 나타내는 에폭시 수지, 연화점 58℃, 에폭시 당량 272



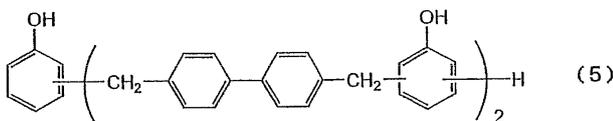
[0065]

[0066] 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 : 다이닛폰 잉크 고교(주)제, HP-7200, 연화점 60℃, 수산기 당량 263

[0067] Br 화 에폭시 수지 : 니혼카야쿠(주)제, BREN-S, 연화점 84℃, 수산기 당량 273

[0068] 페놀노볼락형 수지 : 연화점 80℃, 수산기 당량 104

[0069] 페놀아랄킬 수지 1 : 식 (5)에 나타내는 페놀 수지, 연화점 73℃, 수산기 당량 200



[0070]

[0071] DBU : 1,8-디아자비시클로(5,4,0)운데센-7

[0072] 구형상 용융 실리카 A : 평균 입경 8μm, 입경 75μm 이상의 입자의 비율 0.5중량%, 입경 64μm 이상의 입자의 비

율 1중량%, 비표면적 5.4m²/g

- [0073] 구형상 용융 실리카 C : 평균 입경 18 μ m, 입경 75 μ m 이상의 입자의 비율 0.1중량%, 입경 64 μ m 이상의 입자의 비율 4중량%, 비표면적 3.0m²/g
- [0074] 구형상 용융 실리카 D : 평균 입경 30 μ m, 입경 75 μ m 이상의 입자의 비율 0.8중량%, 입경 64 μ m 이상의 입자의 비율 12중량%, 비표면적 1.3m²/g
- [0075] 알루미늄 : 평균 입경 20 μ m, 입경 75 μ m 이상의 입자의 비율 0.5중량%, 입경 64 μ m 이상의 입자의 비율 5중량%, 육각 평면형상 결정품
- [0076] 수산화알루미늄 : 평균 입경 3 μ m, 입경 75 μ m 이상의 입자의 비율 0중량%, 입경 64 μ m 이상의 입자의 비율 0.1중량%
- [0077] 고휘 실리콘 고무 : 디메틸실릴기를 주성분으로 한 유기실리콘 고무 가교물(평균 입경 12 μ m)
- [0078] 액상 실리콘 오일 : 메틸실릴기 측쇄에 폴리에틸렌에테르 및 폴리프로필렌에테르의 중합체가 그래프트되고, 또한 폴리에틸렌에테르 및 폴리프로필렌에테르의 중합체의 메틸실릴기가 아닌 말단이 메틸기 또는 에폭시기를 갖고, 또한 디메틸 실리콘 함량이 20%인 실리콘 오일
- [0079] 저응력화제 : 아크릴로니트릴, 부타디엔변성고무(아크릴로니트릴과 부타디엔의 변성 비율 ; 50 : 50, 평균 입경 3 μ m)
- [0080] 산화 아연 : 평균 입경 0.5 μ m
- [0081] 수산화마그네슘 : Mg(OH)₂, 평균 입경 3 μ m

표 1

	실시예										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
비페닐렌 에폭시 수지	5.65		4.71	3.60	4.27						
오르토크레졸 노블락형 에폭시 수지											
이랑킬렌 에폭시 수지		9.28	2.02		2.85	7.13	1.80				
디시클로 펜타디엔형 에폭시 수지				3.60							
Ba형 에폭시 수지						0.50					
페놀 노블락형 수지			2.54	3.80		1.63	1.20				
페놀 아랄킬 수지1		2.86	1.69		5.83		4.80	6.83	6.08	6.83	6.08
페놀 아랄킬 수지2	5.35	2.86				3.80					
TPP	0.20	0.20	0.25		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
DBU				0.15		0.15					
구형상 용융 질리카 A			50.00		60.00						
구형상 용융 질리카 B	86.50		20.00			77.50	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
구형상 용융 질리카 C		57.00		86.05		70.00		50.00	50.00	50.00	50.00
구형상 용융 질리카 D		23.00	16.00		16.05	8.50	5.00				
하루미나				2.00	7.50						
구형상 알루미나	1.50	4.00				5.00		5.00	5.00	5.00	5.00
수산화 알루미늄					2.50	2.50	1.50	4.00	4.00	4.00	4.00
고형 질리콘 고무								2.00	2.00	2.00	2.00
엑상 질리콘 오일											
저응력화제											
T-클리시딜 프로필 트리메톡시실란	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
카르나바 왁스	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
카본 블랙	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
시황유물	0.75	2.12	0.72	1.06	4.87	3.55	0.54	4.09	4.09	4.09	4.09
스파이럴 플로우	115	125	130	120	120	100	130	125	145	135	140
양리 젤리 온도 (T _{gel})	125	125	130	130	125	145	135	125	125	125	125
압력 강도 (260°C)	20.0	17.0	18.5	18.0	17.5	17.5	17.0	16.5	17.5	16.0	17.0
공칭 탄성률 (260°C)	700	600	750	800	800	900	700	550	450	500	450
모일링 흡수율	0.16	0.16	0.17	0.16	0.16	0.16	0.17	0.17	0.18	0.17	0.18
내땀남성	%	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0
	%	20	0	30	40	10	100	0	10	0	10
고온 보관 특성 (HTSL)	185°C	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	720	>1000	>1000	>1000	>1000
고온 동작 특성 (HTOL)	185°C 0.5A	60	72	54	48	72	56	108	96	108	96

[0082]

표 2

	비교예						
	1	2	3	4	5	6	7
비페닐형 에폭시 수지	5.65						
오르토크레졸 노블락형 에폭시 수지			4.71	3.60	4.27		
아릴칼형 에폭시 수지		9.28	2.02		2.85	7.20	11.17
디시클로벤타디엔형 에폭시 수지				3.60			
Br화 에폭시 수지							
페놀 노블락형 수지			2.54	3.80		1.20	
페놀 이랄킬 수지 1	5.35	2.86	1.69		5.83	4.80	6.83
페놀 이랄킬 수지 2	0.20	0.20	0.25		0.20	0.20	0.20
TPP							
DBU				0.15			
구형상 응용 실리카 A			50.00		70.00		
구형상 응용 실리카 B	88.00		20.00			77.50	20.00
구형상 응용 실리카 C		57.00					61.00
구형상 응용 실리카 D		23.00	16.00	86.05	16.05	5.00	
알루미늄							
산화 아연			2.00			1.50	
수산화 마그네슘		4.00					
γ-글리시딜 프로필 트리메톡시실란	0.80	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
카리나바 왁스	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
카본블랙	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
시 함유율	0	0	0	1.06	0	0	0
스파이럴 플로우	cm	115	105	120	100	100	120
유리 전이 온도(Tg)	°C	120	110	130	140	120	130
균형 강도(260°C)	MPa	200	160	18.5	18.0	17.5	17.0
균형 탄성률(260°C)	MPa	700	650	750	950	800	700
모일장 흡수율	wt%	0.16	0.17	0.18	0.18	0.16	0.18
내열안정성	%	0	0	0	0	0	0
	%	10	10	30	30	20	100
고온 보관 특성(HTSL) 185°C	시간	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
고온 동작 특성(HTOL) 185°C 0.5A	시간	18	18	6	12	12	24

[0083]

산업상 이용 가능성

[0084]

본 발명에 의하면, 고온 보관 특성, 고온 동작시의 신뢰성이 모두 뛰어난 에폭시 수지 조성물이 얻어지기 때문에, 고온의 환경 하에서 사용되는 반도체 장치, 예컨대 자동차의 엔진 룸 내 혹은 차체 내의 반도체 장치 등에 적합하게 이용할 수 있다.