

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년06월21일
<i>C08L 83/04</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0591875
	(24) 등록일자	2006년06월14일

(21) 출원번호	10-1999-0046919	(65) 공개번호	10-2000-0029355
(22) 출원일자	1999년10월27일	(43) 공개일자	2000년05월25일

(30) 우선권주장 09/181,211 1998년10월28일 미국(US)

(73) 특허권자 다우 코닝 코포레이션
미국 미시간주 미들랜드

(72) 발명자 이영주
미국미시간48642미드랜드폴리마우스스트리트2402

리빙스톤마이클딘
미국미시간48603사기나우캔톤드라이브6177

짱홍씨
미국오레곤97330코르발리스노스웨스트실크타셀드라이브3314

슈미트랜달진
미국미시간48642미드랜드허니서클서클813

(74) 대리인 정진상
장용식
박종혁

심사관 : 홍성란

(54) 실리콘 조성물, 이의 제조방법 및 실리콘 탄성중합체

요약

(A) 분자당 평균 2개 이상의 규소-결합된 알케닐 기를 함유하는 폴리디오르가노실록산 100중량부; (B) 수평균 분자량이 2,000 내지 5,000이고 $R^3_2R^4SiO_{1/2}$ 의 단위 및 $SiO_{4/2}$ 단위를 포함하는 오르가노폴리실록산 수지(여기에서, 각각의 R^3 은 독립적으로 지방족 불포화를 갖지 않는 1가 탄화수소 및 1가 할로젠화 탄화수소 기로부터 선택되고, R^4 는 R^3 및 알케닐로부터 선택되며, $R^3_2R^4SiO_{1/2}$ 의 단위 대 $SiO_{4/2}$ 단위의 몰비는 0.6:1 내지 1.1:1이고, 수지는 평균 2.5 내지 7.5 mole%의 알케닐 기를 함유한다) 75 내지 150중량부; (C) 조합된 성분(A) 및 (B)중에서 알케닐 기당 1 내지 3개의 규소-결합된 수소 원자를 제공하는 양으로 분자당 평균 3개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 오르가노하이드로겐폴리실록산; (D) 조성물을 기관에 접착시키는 양의 접착 촉진제; 및 (E) 조성물을 경화시키는 양의 하이드로실릴화 촉매를 포함하는 실리콘 조성물.

색인어

실리콘 조성물, 폴리디오르가노실록산, 오르가노폴리실록산, 오르가노하이드로겐폴리실록산, 접착 촉진제, 하이드로실릴화 촉매, 열 팽창 계수, 저장 모듈러스

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 실리콘 조성물, 특히 분자량이 제한된 오르가노폴리실록산 수지를 임계 농도로 함유하는 부가-경화성 실리콘 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 조성물의 제조방법 및 이로부터 제조된 실리콘 탄성중합체에 관한 것이다.

실리콘은 전기 및 전자 산업에서, 낮은 알파 입자 방출률, 매우 우수한 내습성, 우수한 전기 절연성, 우수한 열 안정성 및 매우 높은 이온 순도를 포함하는 이의 독특한 특성에 기인하여 광범위하게 사용된다. 특히, 실리콘 봉입재(encapsulants)는 주변 습도, 자외선, 오존 및 기후에 대해 보호함으로써 전자 장치의 신뢰성을 개선시키는 데에 사용된다. 또한, 반도체 패키징에서의 최근의 진보, 즉 칩 규모 또는 칩 크기 패키지의 발전은 고성능 실리콘 봉입재에 대해 상당한 수요를 창출시켰다.

폴리디메틸실록산 중합체 및 오르가노폴리실록산 수지를 포함하는 경화성 실리콘 조성물은 당해 분야에 익히 공지되어 있다. 이러한 조성물은 일반적으로 중합체 100중량부당 수지를 50중량부 이하로 사용한다. 또한, 하이드로실릴화, 과산화물, 수분, 응축 및 방사선을 포함하여 많은 경화 시스템이 인정된다.

그러나 이러한 조성물로부터 제조된 실리콘 탄성중합체는 일반적으로 무정형-결정질 상 전이에 상당하는, 일반적으로 -50 내지 -40°C의 온도 범위에서 열 팽창 계수 및 모듈러스의 수배 증가를 나타내며, 이는 매우 낮은 온도에서 칩 규모 패키징 중에 이를 봉입재로서 사용하기에 적합하지 않게 한다. 무정형-결정질 전이는 열 순환 동안에 억제되므로, 실리콘 봉입재의 열 팽창 및 수축, 및 기관 및 실리콘 다이사이의 열 팽창 계수의 차이에 기인하여 칩 규모 패키징에서 응력이 나타난다. 열에 의해 유도된 응력은 땀납 결합 및 납 와이어를 포함하는 반도체 패키지의 중요한 성분을 손상시킬 수 있으므로, 신뢰성이 불량해진다.

무기 충전제(예: 실리카 및 알루미늄)는 일반적으로 실리콘 조성물에 첨가되어 경화된 생성물의 열 팽창 계수를 감소시킨다. 이러한 충전제는 실리콘 탄성중합체에 비해서 열 팽창 계수가 매우 낮으므로, 탄성중합체의 열 팽창을 전체적으로 감소시킨다. 그러나 충전제는 또한 실리콘 조성물의 점도를 증가시키고, 결국 가공성을 빈번하게 감소시킨다.

실리콘 조성물의 모듈러스를 조절하는 많은 방법이 문헌에 보고되어 있다. 예를 들어, 비관능성 실리콘 오일을 사용하여 경화성 실리콘 조성물로부터 제조된 탄성중합체의 모듈러스를 조절했다. 불행하게도, 실리콘 오일은 경화후 이동되는 경향이 있으므로, 조성물을 수축시키고 주변 물질을 오염시킨다.

반응성 실리콘 오일을 또한 실리콘 조성물에 사용하여 경화된 실리콘 고무의 모듈러스를 감소시켰다. 예를 들어, 미국 특허 제5,216,104호에는 (A) 분자당 2개 이상의 알케닐기를 함유하는 오르가노폴리실록산, (B) 분자당 평균 1개의 알케닐기를 함유하는 오르가노폴리실록산, (C) 분자당 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 함유하는 오르가노하이드로겐폴리실록산, (D) 백금 촉매, 및 임의로 오르가노폴리실록산 수지를 포함하는 부가형 경화성 실리콘 고무 조성물이 기술되어 있다. '104호 특허에는 실리콘 고무 조성물이 저모듈러스 실리콘 고무를, 물질을 접촉시에 오염시키지 않거나 수축에 의해 변형시키지 않는 경화에 의해, 조성물의 경화 단계 동안에 조성물의 접착을 방해하지 않으면서 제공할 수 있음이 교시되어 있다. '104호 특허와는 달리, 본 발명은 분자당 평균 1개의 알케닐기를 함유하는 오르가노폴리실록산을 필요로 하지 않는다. 또한, '104호 특허에는 본발명의 오르가노폴리실록산 수지에 대한 분자량 제한, 수지 대 중합체 비 및 접착 촉진제에 대해 교시되어 있지 않다.

오르가노폴리실록산 수지는 또한 경화된 물질의 모듈러스를 조절하기 위해 실리콘 조성물에 사용되어 왔다. 예를 들어, 미국 특허 제5,705,587호에는 (A) (a) 실라놀로 말단차단된 디오르가노폴리실록산 및 (b) 하나의 분자쇄 말단에서 실라놀

에 의해 및 다른 말단에서 트리알킬실록시에 의해 말단차단된 디오르가노폴리실록산으로 이루어진 디오르가노폴리실록산; (B) 알콕시 관능성 실란; (C) 오르가노폴리실록산 수지; (D) 경화 촉매; 및 (E) 2개 이상의 카복실기를 함유하는 디오르가노폴리실록산을 포함하는 실온-경화성 실리콘 탄성중합체 조성물이 교시되어 있다. '587호 특허에는 또한 상기 조성물이 우수한 경화전 작업성을 나타내고 저 모듈러스, 고 신도 실리콘 탄성중합체로 경화됨이 교시되어 있다. 그러나 '587호 특허에는 본 발명의 폴리디오르가노폴리실록산 중합체, 오르가노폴리실록산 수지, 수지 대 중합체 비, 오르가노하이드로젠폴리실록산 및 본 발명의 하이드로실릴화 촉매가 교시되어 있지 않다.

미국 특허 제5,373,078호에는 (A) 분자당 평균 2개 이상의 알케닐기를 함유하는 액상 폴리오르가노실록산, (B) 분자당 3개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 함유하는 액상 오르가노하이드로젠폴리실록산, (C) 하이드로실릴화 촉매, 및 (D) 액상 MQ 오르가노실록산 수지를 포함하는 경화성 오르가노실록산 조성물이 기술되어 있다. '078호 특허에는 또한 액상 MQ 수지가 경화성 조성물의 점도와 조성물로부터 제조된 경화된 탄성중합체의 모듈러스를, 경화된 탄성중합체의 물리적 성질에 실질적으로 역효과를 주지 않으면서 감소시키는 것이 교시되어 있다. 그러나 '078호 특허에는 본 발명의 오르가노폴리실록산 수지, 수지 대 중합체 비 및 접착 촉진제가 교시되어 있지 않다.

EP 제0767216호에는 소정의 사용 온도 범위에 걸쳐 고 강도 및 인성을 나타내고, (A) 오르가노실리콘 수지, (B) 주로 선형인 실리콘 유체, 및 (C) 분자당 3개 이상의 관능성기를 함유하는 가교결합체 소정량을 포함하는 수분 경화 및 부가 경화 실리콘 수지/유체 알로이 조성물이 기술되어 있다. EP 제0767216호 특허에는 (A) 및 (B)의 가교결합 생성물이, 무기 충전제를 함유하지 않는 경우, 10^6 Pa 이상의 전단 손실 모듈러스(G') 및 0.10 이상의 손실 탄젠트를 나타낸다고 교시되어 있다. 그러나 EP 제0767216호 출원에는 또한 이러한 조성물이 성형되고 압출된 제품의 제조시에 유용성을 나타낸다고 기술되어 있으며, 따라서 접착 촉진제가 교시되어 있지 않다.

미국 특허 제5,756,598호에는 (A) 분자당 평균 2개 이상의 규소-결합된 알케닐기를 함유하는 폴리디오르가노실록산; (B) 분자당 평균 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 함유하는 오르가노하이드로젠폴리실록산; (C) 백금족 촉매; 및 (D) 분자당 평균 2개 이상의 알케닐기를 함유하는 수지상 오르가노실록산 공중합체를 포함하는, 실리콘 탄성중합체로 경화가능한 오르가노실록산 조성물이 기술되어 있다. '598호 특허에는 또한 상기 조성물이 하수(下垂:weep)성이 개선된 실리콘 탄성중합체로 경화될 수 있음이 교시되어 있다. 그러나 '598호 특허에는 본 발명의 수지 대 중합체 비가 교시되어 있지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명자들은 수평균 분자량이 특정한 범위내인 오르가노폴리실록산을 임계 농도로 포함하는 실리콘 조성물이 경화되어 각종 기관에 대한 접착성이 우수하고 넓은 온도 범위에 걸쳐 매우 낮은 열 팽창 계수 및 저장 모듈러스를 나타내는 탄성중합체를 형성한다는 사실을 밝혀냈다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은

(A) 분자당 평균 2개 이상의 규소-결합된 알케닐기를 함유하는 폴리디오르가노실록산 100중량부;

(B) 수평균 분자량이 2,000 내지 5,000이고 $R^3_2R^4SiO_{1/2}$ 의 단위 및 $SiO_{4/2}$ 단위를 포함하는 오르가노폴리실록산 수지(여기에서, 각각의 R^3 은 독립적으로 지방족 불포화를 갖지 않는 1가 탄화수소 및 1가 할로젠화 탄화수소 기로부터 선택되고, R^4 는 R^3 및 알케닐로부터 선택되며, $R^3_2R^4SiO_{1/2}$ 의 단위 대 $SiO_{4/2}$ 단위의 몰비는 0.6:1 내지 1.1:1이고, 수지는 평균 2.5 내지 7.5 mole%의 알케닐기를 함유한다) 75 내지 150중량부;

(C) 조합된 성분(A) 및 (B)중에서 알케닐기당 1 내지 3개의 규소-결합된 수소 원자를 제공하는 양으로 분자당 평균 3개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산;

(D) 조성물을 기관에 접착시키는 양의 접착 촉진제; 및

(E) 조성물을 경화시키는 양의 하이드로실릴화 촉매를 포함하는 실리콘 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 상기 조성물의 반응 생성물을 포함하는 실리콘 탄성중합체에 관한 것이다.

본 발명은 또한 상기 특정한 성분(A) 내지 (E)를 포함하는 다중부(multi-part)의 실리콘 조성물에 관한 것이며, 단 폴리디 오르가노실록산 또는 오르가노폴리실록산 수지는 오르가노하이드로겐폴리실록산 및 하이드로실릴화 촉매와 동일한 부로 함께 존재하지 않는다.

본 발명의 실리콘 조성물을 제조하는 방법은 성분(A) 내지 (E)를 혼합하는 단계를 포함한다.

본 발명은 여전히 또한 반도체 칩, 지지 기판, 반도체 칩을 기판에 연결시키는 하나 이상의 부재 및 상기한 실리콘 조성물을 포함하는 칩 규모 패키지에 관한 것이다.

본 발명의 실리콘 조성물은 많은 용도에 필요한 유동학적 특성을 갖는다. 예를 들어, 본 발명의 조성물은 실리콘 칩 또는 다이 주변 및/또는 아래에서 급속한 유동을 나타내며, 높은 처리량 봉입 과정에 사용하기에 특히 적합하다. 특히, 조성물의 점도는 반도체 장치의 급속하고 완전한 충전 및 이행 기포의 배출을 보장하기에 충분히 낮다. 본 발명의 조성물을 유기 용매로 희석시켜 가공성 점도를 획득하는 것은 필수적이지 않다. 결국, 본 발명의 무용매 조성물은 용매 사용 실리콘과 연관된 건강 및 환경 위험을 방지한다. 또한, 경화 동안에 무용매 조성물은 일반적으로 용매 사용 실리콘 조성물보다 수축률이 낮다.

본 발명의 경화된 실리콘 조성물은 또한 칩 규모 패키지에 통상적으로 사용되는 것(예: 금속, 유리, 규소, 이산화규소, 세라믹, 고무 및 플라스틱)을 포함하여 광범위한 물질에 대해 우수한 접착성을 나타낸다. 특히, 경화된 조성물은 칩 규모 패키지, 특히 폴리이미드 테이프에 사용된 가요성 지지 물질에 대해 우수한 접착성을 나타낸다.

또한, 본 발명의 실리콘 조성물은 경화되어, 낮은 열 팽창률 및 낮은 모듈러스로 입증되는 바와 같이, -65 내지 150°C의 온도 범위에서 열 안정성 및 가요성이 우수한 탄성중합체를 형성한다. 특히, 본 발명의 경화된 조성물은 -50 내지 -40°C의 온도 범위에서 일반적으로 300 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 미만의 열 팽창 계수를 갖는다. 또한, -65°C에서의 저장 모듈러스 대 20°C에서의 저장 모듈러스의 비는 일반적으로 5 미만이다. 낮은 열 팽창률 및 낮은 모듈러스의 결과로서, 본 발명의 탄성중합체는 저온에서 최소 치수 변화 및 우수한 가요성을 나타낸다. 가요성 실리콘 탄성중합체는 반도체 패키지의 세밀한 납 및 땀납 연결부에 대해 열 유도된 응력을, 실리콘 다이 및 기판 사이에서 열 팽창 계수의 차이에 기인하여 완화시킨다.

또한, 본 발명의 실리콘 조성물은 RAM 용도에 필요한 높은 방사선학적 순도(낮은 알파 입자 방출률); 저농도의 이온 불순물(예: 나트륨, 칼륨, 클로라이드); 및 우수한 전기적 성질(예: 낮은 유전 상수 및 소산 인자)을 갖는다. 본 발명의 조성물은 칩 규모 또는 칩 크기 반도체 패키지에서 봉입재로서 특히 유용하다.

본 발명의 성분(A)는 분자당 2개 이상의 규소-결합된 알케닐 기를 함유하는 폴리디오르가노실록산이다. 적합한 알케닐 기는 탄소 원자를 2 내지 6개 함유하며, 비닐, 알릴 및 헥세닐로 예시되지만, 이로 제한되지는 않는다. 성분(A)중의 알케닐 기는 말단 위치에, 측 위치에 또는 말단 및 측 위치 둘다에 배치될 수 있다. 성분(A)에 잔류하는 규소-결합된 유기 기는 지방족 불포화를 갖지 않는 1가 탄화수소 및 1가 할로젠화 탄화수소 기로부터 독립적으로 선택된다. 이들 기는 일반적으로 탄소 원자를 1 내지 8개, 바람직하게는 1 내지 4개 함유하며, 알킬(예: 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸); 아릴(예: 페닐); 및 할로젠화 알킬(예: 3,3,3,-트리플루오로프로필)로 예시되지만, 이로 제한되지는 않는다. 일반적으로, 성분(A)중의 50% 이상의 유기 기는 메틸이다.

성분(A)의 구조는 일반적으로 선형이지만, 3관능성 실록산 단위의 존재에 기인하여 약간의 분지를 함유할 수 있다. 25°C에서 성분(A)의 점도는 분자량 및 구조에 따라 변하고, 일반적으로 0.5 내지 100 Pa.s, 바람직하게는 1 내지 50 Pa.s, 더욱 바람직하게는 2 내지 30 Pa.s이다.

바람직하게는, 성분(A)는 $\text{R}^2\text{R}^1_2\text{SiO}(\text{R}^1_2\text{SiO})_n\text{SiR}^1_2\text{R}^2$ 의 폴리디오르가노실록산(여기에서, 각각의 R^1 은 상기한 바와 같이, 지방족 불포화를 갖지 않는 1가 탄화수소 및 1가 할로젠화 탄화수소 기로부터 독립적으로 선택되고; R^2 는 상기한 바와 같이, 알케닐이며; n 은 성분(A)의 25°C에서의 점도가 상기한 범위중의 하나가 되도록 하는 값이다)이다. 바람직하게는, R^1 은 메틸이고 R^2 는 비닐이다.

성분(A)는 단일 폴리디오르가노실록산 또는 점도가 상이한 둘 이상의 폴리디오르가노실록산의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 성분(A)는 25°C에서의 점도가 40 내지 100 Pa.s인 제1 폴리디오르가노실록산 및 25°C에서의 점도가 1 내지 10 Pa.s인 제2 폴리디오르가노실록산의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직한 양태에 있어서, 성분(A)는 25°C에서의 점도

가 45 내지 65 Pa.s인 제1 폴리디오르가노실록산 및 25℃에서의 점도가 1.8 내지 2.4 Pa.s인 폴리디오르가노실록산 10 내지 50중량%, 바람직하게는 25 내지 35중량%를 포함한다. 이 양태에서, 저점도 폴리디오르가노실록산은 액상 조성물의 유동 및 경화된 실리콘 생성물의 내용매성을 둘다 개선시킨다.

본 발명에 유용한 폴리디오르가노실록산의 구체적인 예는 다음을 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다: $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{SiMe}_2\text{Vi}$, $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{0.92n}(\text{MePhSiO})_{0.08n}\text{SiMe}_2\text{Vi}$, $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{0.98n}(\text{MeViSiO})_{0.02n}\text{SiMe}_2\text{Vi}$, $\text{ViMePhSiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{0.92n}(\text{MePhSiO})_{0.08n}\text{SiMePhVi}$, $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{0.95n}(\text{MeViSiO})_{0.05n}\text{SiMe}_3$, $\text{PhMeViSiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{SiPhMeVi}$ 등(여기에서, Me, Vi 및 Ph는 각각 메틸, 비닐 및 페닐이고, n은 상기한 바와 같다). 바람직한 폴리디오르가노실록산은 디메틸비닐실록시-말단화된 폴리디메틸실록산이다.

본 발명 조성물의 성분(A)를 제조하는 방법, 예를 들어 상응하는 할로실란의 가수분해 및 축합 또는 환식 폴리디오르가노실록산의 평형화는 당해 분야에 익히 공지되어 있다.

본 발명의 성분(B)는 본질적으로 $\text{R}^3_2\text{R}^4\text{SiO}_{1/2}$ 의 실록산 단위 및 $\text{SiO}_{4/2}$ 실록산 단위로 이루어진 오르가노폴리실록산이며, 여기서 각각의 R^3 은 지방족 불포화를 갖지 않는 1가 탄화수소 및 1가 할로젠화 탄화수소 기로부터 선택되고, R^4 는 R^3 및 알케닐로부터 선택된다. 성분(B)에서 지방족 불포화 및 알케닐 기를 갖지 않는 1가 탄화수소 및 1가 할로젠화 탄화수소 기는 성분(A)에 대해 상기한 것과 동일하다. 일반적으로 R^3 기의 50% 이상, 바람직하게는 전부가 메틸이다. R^4 에 대해 바람직한 알케닐 기는 비닐이다.

$\text{R}^3_2\text{R}^4\text{SiO}_{1/2}$ 단위 대 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위의 몰비는, ^{29}Si 핵 자기 공명($^{29}\text{SiNMR}$) 분광계법에 의해 측정되는 바와 같이, 0.6 내지 1.1, 바람직하게는 0.9 내지 1.1이다. M/Q 비는 성분(B)중의 M 단위의 총수 대 Q 단위의 총수를 나타내며, 하기한, 존재하는 네오펜타머로부터의 기여를 포함한다.

성분(B)는 $\text{HOSiO}_{3/2}$ 단위(TOH 단위)를 함유하며, 이는 오르가노폴리실록산 수지의 규소-결합된 하이드록실 함량을 설명한다. 성분(B)의 규소-결합된 하이드록실 함량은, $^{29}\text{SiNMR}$ 분광계법에 의해 측정되는 바와 같이, 수지의 전체 중량을 기준으로 하여 일반적으로 2중량% 미만, 바람직하게는 1중량% 미만이다.

성분(B)는 2.5 내지 7.5 mole%, 더욱 바람직하게는 4.0 내지 6.5 mole%의 알케닐 기를 함유한다. 수지중의 알케닐 기의 mole%는 수지중의 알케닐 함유 실록산 단위의 mole수 대 수지중의 실록산 단위의 전체 mole수의 비를 100배한 것으로 여기에서 정의된다. 수지중의 실록산 단위의 전체 mole수는 상기한 M, Q 및 TOH 단위를 포함한다. 수지의 알케닐 함량이 2.5 mole% 미만인 경우, 경화된 조성물은 연질 및 점착성으로 되고, -65℃에서의 저장 모듈러스 대 20℃에서의 저장 모듈러스의 비는 증가한다. 수지의 알케닐 함량이 7.5 mole%를 초과하는 경우, 경화된 조성물은, 저장 모듈러스(G')의 증가로 입증되는 바와 같이 경질 및 취약성으로 된다.

성분(B)는 단일 오르가노폴리실록산 수지 또는 둘 이상의 오르가노폴리실록산 수지의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 성분(B)는 비닐 기 6.0 mole% 및 비닐 기가 없는 수지 50중량%를 함유하는 제1 수지의 혼합물을 포함할 수 있다. 이러한 오르가노폴리실록산은 평균 3.0 mole%의 비닐 기를 함유하므로, 성분(A)에 필요한 알케닐 함량을 충족시킨다.

성분(B)는 또한 식 $(\text{R}_3\text{SiO})_4\text{Si}$ 의 네오펜타머 오르가노폴리실록산으로 실질적으로 이루어진 저분자량 물질을 소량 함유할 수 있고, 후자 물질은 하기하는 다우(Daudt) 등의 방법에 따르는 수지의 제조시의 부산물이다. 또한, 성분(B)는 소량의 디오르가노실록산을 함유할 수 있다.

성분(B)의 수평균 분자량(M_n)은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 경우, 2,000 내지 5,000, 바람직하게는 2,000 내지 4,000, 더욱 바람직하게는 2,000 내지 3,000이며, 네오펜타머 피이크는 측정으로부터 배제된다. 이러한 분자량 측정에 있어서, MQ 수지의 좁은 분획을 사용하여 GPC 장치를 검정하고, 분획의 절대 분자량은 증기상 삼투압측정법과 같은 기술에 의해 먼저 확인된다.

바람직한 오르가노폴리실록산 수지의 수평균 분자량은 2,500이고, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1/2}$ 실록산 단위, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 실록산 단위 및 $\text{SiO}_{4/2}$ 실록산 단위를 포함하고(여기에서, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1/2}$ 단위 및 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 단위 대 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위의 조합 몰비는 1.0이다), 수지는 6.0 mole%의 비닐 기를 함유한다.

본 발명의 조성물에서 성분(B)의 농도는 비 경화전 점도 및 경화 후에 획득되는 성질, 특히 열 팽창률 및 모듈러스에 대하여 중요하다. 성분(B)의 농도는 성분(A) 100중량부당 75 내지 150중량부, 바람직하게는 90 내지 125중량부이다. 성분(B)의 농도가 75중량부 미만인 경우, -50 내지 -40℃ 범위에서의 열 팽창계수 및 -65℃에서의 실리콘 탄성중합체의 저장 모듈러스는 20℃에서의 그 값에 비하여 상당히 증가한다. 150중량부를 초과하는 농도에서, 비경화 조성물의 점도는 상업적 붓입 방법에 유용한 속도에서 유동하지 않는 정도로 증가한다.

본 발명의 성분(B)는 미국 특허 제3,627,851호 및 제3,772,247호에 의해 개질되는 바와 같이, 미국 특허 제2,676,182호의 실리카 하이드로졸 캡핑 방법에 의해 생성된 수지 공중합체를 알케닐 함유 말단차단제로 처리하여 제조할 수 있다.

간단하게는, 본 발명의 오르가노폴리실록산 수지의 제조에 사용되는 다우 등의 개질된 방법은 규산나트륨 용액의 농도 및/또는 규산나트륨중의 규소 대 나트륨 비 및/또는 중화된 규산나트륨 용액을 캡핑시키기 전의 시간을 다우 등에 의해 기술된 것보다 일반적으로 낮은 값들로 제한하여, 실리카 입자의 과도한 성장을 방지하고 바람직한 M_n 의 오르가노폴리실록산을 수득하는 것으로 이루어진다. 따라서, 바람직한 실리카이트 농도는 일반적으로 40 내지 120 g/l, 바람직하게는 60 내지 100 g/l, 가장 바람직하게는 75 g/l의 값으로 제한된다. 중화된 실리카 하이드로졸은 바람직하게는 알콜(예: 이소프로판올)로 안정화되고, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 실록산 단위로 가능하면 빨리, 바람직하게는 중화된 후 30초 이내에 캡핑된다. 사용된 규산나트륨은 바람직하게는 $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ (여기에서, x는 2 내지 3.5의 값이다)이다. 생성된 공중합체는 2 내지 3중량%의 하이드록실 기를 함유한다.

본 발명의 수지는 2중량% 미만의 규소-결합된 하이드록실 기를 함유하며, 다우 등의 개질된 방법의 생성물을, 최종 생성물에 2.5 내지 7.5 mole%의 알케닐 기를 제공하는 양의 알케닐 함유 실라잔, 실록산 또는 실란과 반응시켜 제조할 수 있다. 알케닐 함유 말단차단제는 당해 분야에 공지되어 있고, 미국 특허 제4,584,355호, 제4,591,622호 및 제4,585,836호에 예시되어 있다.

성분(A)의 점도가 5 내지 100 Pa.s 범위로 증가하면서, 오르가노폴리실록산 수지의 농도를 상기한 범위내로 감소시켜 가공성 조성물을 수득하는 것이 필요할 수도 있음이 이해된다. 또한, 오르가노폴리실록산 수지의 알케닐 함량이 2.5 내지 7.5mole% 범위로 증가하면서, 수지의 농도를 감소시켜 접착성이 만족스러운 실리콘 탄성중합체를 수득하는 것이 필요할 수도 있다.

본 발명의 성분(C)는 분자당 평균 3개 이상의 규소-결합된 수소 원자 및 규소 원자당 평균 1개 이하의 규소-결합된 수소 원자를 함유하는 오르가노하이드로젠폴리실록산이다. 규소-결합된 수소 원자는 오르가노하이드로젠폴리실록산에서 말단 위치, 측 위치 또는 말단 및 측 위치 둘다에 배치될 수 있다. 성분(C)는 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. 오르가노하이드로젠폴리실록산의 구조는 직쇄, 측쇄 또는 환식일 수 있다. 성분(C)에 존재하는 실록산 단위는 $\text{HR}^5_2\text{SiO}_{1/2}$, $\text{R}^5_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{HR}^5\text{SiO}_{2/2}$, $\text{R}^5_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{HSiO}_{3/2}$, $\text{R}^5\text{SiO}_{3/2}$ 및 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위를 포함할 수 있다(이 식들에서, 각각의 R^5 는 성분(A)에 대해 앞서 정의된 바와 같이, 지방족 불포화를 갖지 않는 1가 탄화수소 및 1가 할로겐화 탄화수소 기로부터 독립적으로 선택된다)를 포함할 수 있다. 일반적으로 성분(C)중의 유기 기의 50% 이상, 더욱 바람직하게는 실질적으로 전량이 메틸이다. 성분(C)는 단일 오르가노하이드로젠폴리실록산이거나 둘 이상의 상이한 오르가노하이드로젠폴리실록산의 혼합물일 수 있다.

바람직한 오르가노하이드로젠폴리실록산은 (i) 분자당 평균 5개의 메틸하이드로젠실록산 단위 및 3개의 디메틸실록산 단위 및 0.7 내지 0.8중량%의 규소-결합된 수소 원자 함량을 갖는 트리메틸실록시-말단화된 디메틸실록산-메틸하이드로젠실록산 및 (ii) 규소-결합된 수소 함량이 1.4 내지 1.75중량%이고 점도가 0.02 내지 0.04 Pa.s인 트리메틸실록시-말단화된 폴리메틸하이드로젠실록산을, 성분(C)의 전체 중량을 기준으로 하여 10.4중량%로 포함한다.

본 발명의 조성물에서 성분(C)의 농도는 조합된 성분(A) 및 (B)에서 알케닐 기당 1 내지 3개의 규소-결합된 수소 원자를 제공한다.

본 발명의 조성물 및 이의 제조방법에 사용하기에 적합한 오르가노하이드로젠폴리실록산은 당해 분야에 익히 공지되어 있다.

상기한 성분(A), (B) 및 (C)의 상용성을 보장하기 위해서, 각각의 성분에서 주요 유기 기는 동일한 것이 바람직하다. 바람직하게는 이 기는 메틸이다.

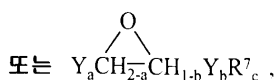
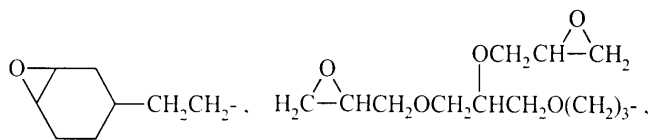
본 발명의 성분(D)는 전자 장치의 구성에 통상적으로 사용되는 기판에 실리콘 조성물을 강력하게 비하도 접착시키는 접착 촉진제이며, 예를 들어 규소; 패시베이션 도료(예: 이산화규소 및 질화규소); 유리; 금속(예: 구리 및 금); 세라믹; 및 유기 수지(예: 폴리이미드)이다. 성분(D)는, 이것이 존재하는 조성물에 가용성이고 경화된 생성물의 물리적 성질, 특히 열 팽창 계수 및 저장 모듈러스에 역효과를 주지 않는 한, 실리콘 조성물에 일반적으로 사용되는 접착 촉진제일 수 있다. 성분(D)는 단일 접착 촉진제이거나 둘 이상의 상이한 접착 촉진제의 혼합물일 수 있다.

본 발명의 조성물에서 성분(D)의 농도는 접착 촉진제 및 기판 재료의 특성에 따라서 광범위하게 변할 수 있다. 바람직하게는, 성분(D)의 농도는 폴리이미드에 대한 경화된 조성물의 박리 접착성을, 접착 촉진제의 부재하에 동일한 조성물의 박리 접착성에 비해서 50% 이상 증가시키는 양으로 존재한다. 일반적으로, 접착 촉진제는 본 발명의 조성물의 0.01 내지 10중량%로 포함된다. 그러나 성분(D)의 최적 농도는 통상적인 실험에 의해 용이하게 측정할 수 있다.

본 발명에 따르는 바람직한 접착 촉진제는 다음을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다: (i) 분자당 평균 1개 이상의 규소-결합된 알케닐 기 및 평균 1개 이상의 규소-결합된 히이드록시 기를 함유하는 폴리실록산 및 (ii) 에폭시-함유 알콕시실란을 포함하는 접착 촉진제. 폴리실록산(i)은 분자당 평균 15개 미만의 규소 원자, 바람직하게는 3 내지 15개의 규소 원자를 함유한다. 성분(i)에서 규소-결합된 유기 기는 탄소수 7 미만의 1가 알킬 기, 페닐 및 탄소수 2 내지 6의 알케닐로부터 독립적으로 선택된다. 적합한 1가 알킬 기는 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸로 예시된다. 바람직하게는, 1가 알킬 기는 메틸이다. 알케닐 기의 예는 비닐, 알릴, 2-프로페닐 및 6-헥세닐을 포함한다. 바람직하게는, 알케닐 기는 비닐이다.

폴리실록산(i)중의 규소-결합된 히이드록실 및 규소-결합된 알케닐 기는 폴리실록산의 말단 위치, 측 위치 또는 말단 및 측 위치 둘다에 배치될 수 있다. 폴리실록산(i)은 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. 폴리실록산의 구조는 직쇄, 측쇄 또는 환식일 수 있다. 성분(i)중의 실록산 단위는 $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1.5}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5}$, $\text{HOSiO}_{1.5}$, $\text{R}^6(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$, $\text{R}^6(\text{HO})\text{SiO}_{1.5}$, $\text{R}^6(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{HO})\text{SiO}$, $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{HO})\text{SiO}$, $(\text{HO})\text{R}^6_2\text{SiO}_{0.5}$, $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{R}^6_2\text{SiO}_{0.5}$, $(\text{HO})(\text{CH}_2=\text{CH})\text{R}^6\text{SiO}_{0.5}$ 및 $(\text{HO})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{R}^6\text{SiO}_{0.5}$ (여기에서, R^6 은 상기한 바와 같이 탄소수 7 미만의 1가 알킬 기이다)을 포함할 수 있다. 폴리실록산(i)은 단일 폴리실록산 또는 둘 이상의 상이한 폴리실록산의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 폴리실록산(i)은 히이드록실-말단화된 폴리디오르가노실록산이고, 여기에서 디오르가노실록산 단위는 메틸비닐실록산 및 디메틸실록산 단위이다. 이러한 폴리실록산 및 이의 제조방법은 당해 분야에 익히 공지되어 있다.

에폭시-함유 알콕시실란(ii)은 1개 이상의 에폭시-함유 유기 기 및 1개 이상의 규소-결합된 알콕시 기를 함유한다. 에폭시-함유 알콕시실란(ii)중의 알콕시 기는 일반적으로 5개 미만의 탄소 원자를 함유하며, 메톡시, 에톡시, 프로폭시 및 부톡시에 의해 예시된다. 메톡시는 바람직한 알콕시 기이다. 바람직하게는, 에폭시-함유 유기 기는 다음식을 갖는다.



상기식에서,

각각의 Y는 독립적으로 탄소수 1 또는 2의 알킬 기이고;

a는 0, 1 또는 2이며;

b 및 c는 각각 0 또는 1이고;

R^7 은 탄소수 12 이하의 2가 탄화수소 기이다.

바람직하게는, R_7 은 포화 지방족 탄화수소 기, 아릴렌 기 및 $-R^8(OR^8)_dOR^8-$ 의 2가 기(여기에서, R^8 은 탄소수 2 내지 6의 2가 포화 지방족 탄화수소 기이고, d는 0 내지 8의 값이다)으로부터 선택된다.

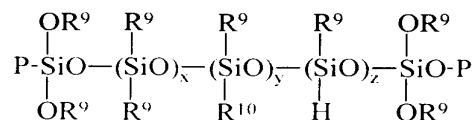
에폭시-함유 알콕시실란에 잔류하는 규소-결합된 유기 기는 탄소수 7 미만의 1가 탄화수소 기 및 탄소수 7 미만의 1가 불소화 알킬 기로부터 독립적으로 선택된다. 1가 탄화수소 기는 알킬(예: 메틸, 에틸, 프로필, 헥실); 알케닐(예: 비닐); 및 아릴(예: 페닐)에 의해 예시된다. 적합한 불소화 알킬 기의 예에는 퍼플루오로알킬[예: 3,3,3-트리플루오로프로필, β -(퍼플루오로에틸)에틸 및 β -(퍼플루오로프로필)에틸]이 포함된다.

에폭시-함유 알콕시실란(ii)의 구조는 직쇄, 측쇄 또는 환식일 수 있다. 실란(ii)은 단일 실란 또는 둘 이상의 상이한 실란의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 에폭시-함유 알콕시실란(ii)은 모노(에폭시오르가노)트리알콕시실란이다. 특히 바람직한 에폭시-함유 알콕시실란은 글리시독시프로필트리메톡시실란이다. 이러한 실란의 제조방법은 당해 분야에 익히 공지되어 있다.

상기 접착 촉진제의 두가지 성분은 별도로 또는 배합물로서 본 발명의 조성물에 가할 수 있다. 이러한 조성물은 또한 일반적으로, 저장 동안에 주위 조건하에 일반적으로 생성되는 하이드록시 함유 폴리실록산 및 알콕시실란의 반응 생성물 하나 이상을 10중량%까지 함유한다.

본 발명에 따르는 바람직한 접착 촉진제의 특정한 예는 규소-결합된 하이드록실 기 2.25 내지 4중량% 및 비닐 기 27.5중량%를 함유하는 하이드록시-말단화된 폴리메틸비닐실록산 43.5중량%, 글리시독시프로필트리메톡시실란 50중량%, 및 하이드록시-말단화된 폴리메틸비닐실록산 및 글리시독시프로필트리메톡시실란의 반응 생성물 6.5중량%를 포함하는 배합물이다.

본 발명에 따르는 바람직한 접착 촉진제는 또한 다음식의 오르가노실리콘 화합물을 포함한다.



상기식에서,

R^9 은 지방족 불포화를 갖지 않는 1가 탄화수소 기이고,

R^{10} 은 알케닐이며,

x는 0 내지 10의 값이고,

y는 0 내지 10의 값이며,

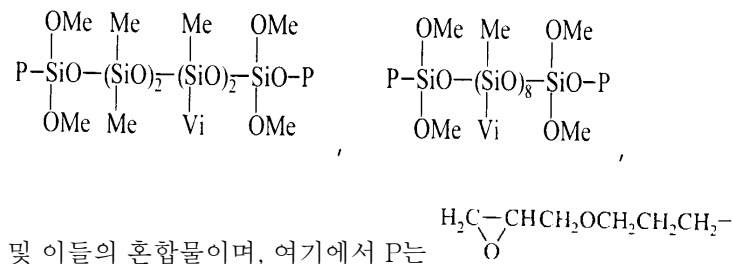
z는 0 내지 10의 값이고,

y + z의 합은 1 이상이며,

P는 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CHR}^{11} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ (여기에서, R^{11} 은 2가 유기 기이다)이다.

적합한 R⁹ 기는 일반적으로 탄소 원자를 1 내지 6개 함유하며, 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸에 의해 예시된다. 바람직하게는, R⁹는 메틸이다. R¹⁰ 기는 일반적으로 탄소 원자를 2 내지 6개 함유하며, 비닐, 알릴, 1-프로페닐 및 이소프로페닐을 포함한다. 바람직하게는, R¹⁰은 비닐이다. R¹¹의 예에는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 페닐렌, 클로로에틸렌, 플루오로에틸렌, -CH₂OCH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂OCH₂CH₂-, -CH₂CH₂OCH(CH₃)CH₂- 및 -CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂-를 포함한다. 바람직하게는, R¹¹은 -CH₂OCH₂CH₂CH₂-이다. 접착 촉진제의 상기 종류는 특히 미국 특허 제4,082,726호에 예시되어 있다. 하이드록시-말단화된 디오르가노실록산 및 에폭시-함유 알콕시실란으로부터 이러한 오르가노실리콘 화합물을 제조하는 방법은 당해 분야에 익히 공지되어 있다.

본 발명에 따르는 바람직한 접착 촉진제의 특정한 예는



본 발명의 성분(E)는 백금족 금속 및 성분(A) 및 (B)와 성분(C)의 부가 반응을 촉진시키는 금속을 함유하는 화합물을 포함하는 하이드로실릴화 촉매이다. 이러한 금속은 백금, 로듐, 루테튬, 팔라듐, 오스뮴 및 이리듐을 포함한다. 백금 및 백금 화합물은 하이드로실릴화 반응에서 이러한 촉매의 고 활성 수준을 근거로 하여 바람직하다. 백금 촉매의 바람직한 부류는 염화제2백금산과 윌링(Willing)에 의해 미국 특허 제3,419,593호에 기술된 특정한 비닐 함유 오르가노실록산 화합물의 착체이다. 이러한 종류의 특히 바람직한 촉매는 염화제2백금산과 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 반응 생성물이다.

하이드로실릴화 촉매는 본 발명의 조성물을 경화시키기 위해 충분한 양으로 존재한다. 일반적으로, 성분(E)의 농도는 성분(A), (B) 및 (C)를 합친 중량의 1백만중량부당 0.1 내지 1000중량부, 바람직하게는 1 내지 500중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 50중량부의 백금족 금속을 제공할 만큼이다. 경화 속도는 백금족 금속 0.1ppm 이하로 매우 느리다. 백금족 금속을 1000ppm을 초과하여 사용하는 경우, 경화 속도가 감지가능하게 증가하지 않으므로 비경제적이다.

성분(A), (B), (C), (D) 및 (E)의 혼합물은 주위 온도에서 경화를 개시할 수 있다. 작업 시간 또는 "저장 수명"을 연장하기 위해서, 주위 조건하에 촉매의 활성은 적합한 억제제를 본 발명의 조성물에 첨가함으로써 지연시키거나 억제시킬 수 있다. 백금 촉매 억제제는 본 발명 조성물의 경화를 주위 온도에서 지연시키지만, 조성물의 승온에서의 경화를 방지하지 못한다. 본 발명에서 유효하려면, 백금 촉매 억제제는 조성물에 가용성이어야 한다. 적합한 백금 촉매 억제제는 많은 "엔-인(ene-yne)" 시스템을 포함하며, 예를 들어 3-메틸-3-펜텐-1-인 및 3,5-디메틸-3-헥센-1-인; 아세틸렌계 알콜(예: 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 1-에티닐-1-사이클로헥산을 및 2-페닐-3-부틴-2-올); 말리에이트 및 푸마레이트(예: 익히 공지된 디알킬, 디알케닐 및 디알콕시알킬 푸마레이트 및 말리에이트); 사이클로비닐실록산; 및 벤질 알콜이다.

아세틸렌계 알콜은 하이드로실릴화 반응에서 이의 높은 활성에 기인하여 바람직한 부류의 억제제이다. 3,5-디메틸-1-헥신-3-올은 본 발명의 조성물에 특히 바람직한 억제제이다. 이러한 억제제를 함유하는 조성물은 일반적으로 70℃ 이상에서 가열하여 실제적인 속도로 경화시키는 것이 요구된다.

본 발명 조성물중의 백금 촉매 억제제의 농도는, 승온에서의 경화를 방지하거나 과도하게 연장하지 않으면서, 조성물의 경화를 주위 온도에서 지연시키기 위해 충분하다. 이 농도는 사용되는 특정 억제제, 하이드로실릴화 촉매의 특성 및 농도 및 오르가노하이드로젠폴리실록산의 특성에 따라서 광범위하게 변한다.

백금족 금속 1mole당 억제제 1mole의 낮은 억제제 농도에 의해 특정한 경우에 만족스러운 저장 안정성 및 경화 속도가 초래된다. 다른 경우에, 백금족 금속 1 mole당 억제제 500 mole 이상까지의 억제제 농도가 필요할 수 있다. 일반적으로, 억제제는 백금족 금속 1 mole당 1 내지 100 mole의 양으로 존재한다. 제공된 조성물에서 특정한 억제제에 최적의 농도는 통상적인 실험에 의해 용이하게 측정할 수 있다.

본 발명의 조성물은 또한 무기 충전제를 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 충전제는 높은 방사선허적 순도, 낮은 열 팽창 계수, 낮은 농도의 이온 불순물(예: 나트륨, 칼륨 및 클로라이드) 및 낮은 수분 함량을 갖는다. 바람직한 충전제의 예에는 용융 실리카(용융 석영), 알루미나, 질화붕소 및 질화알루미나가 포함된다. 용융 실리카는 알파 입자 방출물에 매우 민감한 등속 추출 기억(RAM) 장치를 봉입시키는 데에 사용되는 조성물에 특히 바람직한 충전제이다.

충전제의 평균 입자 크기는 일반적으로 2 내지 25 μm , 바람직하게는 2 내지 10 μm 이다. 평균 입자 크기가 2 μm 미만인 경우, 조성물의 점도는 통상적인 봉입 방법에 사용하기에 너무 높을 수 있다. 평균 입자 크기가 25 μm 를 초과하는 경우, 입자는 비교적 적은 치수의 반도체 장치에 의해 배제될 수 있다. 또한, 충전제 입자가 큰 경우, 현탁액에 잔류하기보다는 조성물에 침전되는 경향이 있다.

충전제 입자의 형상은 중요하지 않지만, 구형 입자는 일반적으로 다른 형상의 입자보다 조성물의 점도를 적게 증가시키므로 바람직하다.

본 발명의 조성물에서 충전제의 농도는 일반적으로 성분(A) 100중량부당 10 내지 300중량부이다. 그러나 충전제는 조성물의 점도를 25°C에서 경화시키기 전에 60 Pa.s 이상 증가시키는 양으로 사용해서는 안되며, 여기에서 점도는 제어된 응력 점도계를 사용하여 0.1 sec^{-1} 의 시어 속도에서 측정한다. 특정한 점도 이상에서, 조성물은 통상적인 봉입 방법에 실제로 사용하기에 너무 점성이다. 무기 충전제의 농도가 성분(A) 100중량부당 10 내지 300중량부의 범위로 증가하면서, 성분(B)의 농도를 상기한 범위내로 감소시켜 가공성 조성물을 획득하는 것이 필수적일 수 있음이 이해된다.

본 발명의 조성물은 일반적으로 성분(A) 내지 (E), 및 임의로 충전제 및/또는 억제제를 기술된 비율로 합침으로써 제조한다. 혼합은 밀링, 배합 및 교반과 같은 당해 분야에 공지된 기술에 의해 배치식으로 또는 연속식으로 수행할 수 있다. 성분의 점도 및 최종 조성물에 의해 특정한 장치가 결정된다. 바람직하게는, 하이드로실릴화 촉매는 30°C 이하의 온도에서 마지막에 가하여 조성물의 조기 경화를 방지하므로 적합한 작업 시간을 보장한다.

또는, 본 발명의 조성물은 성분(A) 내지 (E)를 두가지 이상의 부로 포함하는 다중부(multi-part) 조성물일 수 있다. 다중부 조성물은, 폴리디오르가노실록산 또는 오르가노폴리실록산 수지가 동일한 부의 오르가노하이드로젠폴리실록산 및 하이드로실릴화 촉매와 함께 존재하지 않는다면, 어떠한 부수라도 함유할 수 있다. 이러한 조성물을 제조하는 대표적인 방법에 있어서, 폴리디오르가노실록산의 일부, 오르가노폴리실록산 수지의 일부, 접착 촉진제, 하이드로실릴화 촉매, 및 어떠한 충전제 또는 첨가제를 함께 혼합하여 A부를 생성시키고, 폴리디오르가노실록산 및 수지, 오르가노하이드로젠폴리실록산 및 백금 촉매 억제제의 남은 부분을 함께 혼합하여 B부를 생성시킨다. 바람직하게는, 성분들을 동일한 중량의 각 충전물을 혼합하여 본 발명의 1부 조성물을 생성시킬 수 있는 방식으로 충전한다.

본 발명의 조성물은 밀봉된 용기에 저장하여 공기 및 수분에의 노출을 방지해야 한다. 본 발명의 1부 조성물은 실온에서 수주동안, 경화된 봉입재 생성물의 특성을 변화시키지 않으면서 저장할 수 있다. 그러나 본 발명 조성물의 저장 수명은 혼합물을 0°C 이하, 바람직하게는 -30 내지 -20°C의 온도에서 저장함으로써 수개월간 연장시킬 수 있다. 상기 다중부 조성물의 개별 밀봉 패키지는 6개월 넘게 주위 조건에서, 이들의 혼합시에 생성된 조성물의 성능을 열화시키지 않으면서 저장할 수 있다.

본 발명의 조성물은 70 내지 200°C, 바람직하게는 100 내지 150°C의 온도에서 적합한 시간동안 가열하여 경화시킬 수 있다. 예를 들어, 조성물은 일반적으로 150°C에서 1시간 이내에 경화된다.

일반적으로, 본 발명의 조성물은 실리콘 조성물의 제형에 일반적으로 사용되는 소량의 추가 성분(예: 산화방지제, 안료, 안정화제 및 충전제)을, 성분이 경화된 생성물의 물리적 성질, 특히 열 팽창 계수 및 저장 모듈러스에 역효과를 주지 않는 한, 추가로 포함할 수 있다. 카본 블랙은 본 발명의 조성물에 바람직한 안료이다.

본 발명의 조성물은 칩 규모 패키지에서의 봉입재로서 특히 유용하다. 본원에서 사용된 "칩 규모"라는 용어는 문헌에 의해 제안된 정의에 부합하는 것이다[참고: the Electronic Industries Association and the Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits in standard J-Std-012, "Implementation of Flip Chip and Chip Scale Technology", January 1996, p. 1]. 문헌의 1.2절에서 칩 규모 기술을 다음과 같이 정의하고 있다: "칩 규모 기술은 강건하게 되어 용이한 칩 취급, 시험 및 칩 조립을 촉진하는 반도체 칩 구조로서 분류된다. 칩 규모 기술은 최소 크기, 원래 다이 크기 면적의 1.2배 이하라는 통상적인 특성을 갖고, 장치가능한 직접 표면이다."

본 발명의 칩 규모 패키지는 반도체 칩, 지지 기판, 반도체 칩을 기판에 연결하는 하나 이상의 부재 및 상기 실리콘 조성물을 포함한다. 본 발명의 칩 규모 패키지에 사용되는 반도체 칩에 대한 제한은 없다. 지지 기판은 실질적으로 경질, 반경질 또는 연질일 수 있다. 그러나 일반적으로 지지 기판은 연질 유전성 필름으로 이루어진다. 바람직하게는, 유전성 필름은 중합체 물질(예: 폴리이미드)이다. 칩을 기판에 연결하는 부재는 일반적으로 와이어 납 및 땀납 연결부를 포함한다.

본 발명에 따르는 칩 규모 패키지는 티. 청(T. Chung)에 의해 기술된 가요성 삽입형 칩 규모 패키지로 예시되지만, 이로 제한되지는 않는다[참고: "Updates on Worldwide Chip Scale Packaging(II)"]. 미국 특허 제5,659,952호 및 제5,663,106호에는 봉입 물질을 포함하는 바람직한 칩 규모 패키지가 기술되어 있다.

다음 실시예는 본 발명의 조성물을 추가로 예시하기 위해 나타내지만, 첨부된 특허청구범위에 기술된 본 발명을 제한하는 것으로 간주해서는 안된다. 실시예에 보고된 모든 부 및 비율은 중량에 의한 것이다. 다음 방법 및 물질이 실시예에서 사용된다:

두께가 1.9 mm인 경화된 실리콘 조성물은 경화성 조성물을 2개의 테프론 내장 알루미늄판 사이에서 10,000 kg의 압력하에 실온에서 2분동안 압축성형시켜 제조한다. 판을 가열 프레스로 옮기고 10,000 kg의 압력하에 150℃에서 15분간 유지시킨다. 판을 가열 프레스로부터 즉시 제거하고 150℃ 오븐내에서 1시간 둔다. 판을 실온으로 냉각시킨 후, 경화된 조성물을 다이 어셈블리로부터 조심해서 제거한다.

오르가노폴리실록산 수지의 수평균 분자량(Mn)은 35℃에서 Varian TSK 4000+ 2500 컬럼, 1 mL/min에서 클로로포름 이동상 및 굴절률 검출기를 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정한다. 좁은 분획의 MQ 수지를 사용하여 GPC 장치를 검정한다.

중합체 또는 경화성 조성물의 점도는 직경이 25 mm인 평행판 시험 설비가 장치된 Rheometrics SR-5000 제어된 응력 전류계를 사용하여 측정한다. 샘플의 두께는 1 mm이고, 기기는 25±1℃에서 지속적인 시어형으로 작동한다. 응력은 5분에 걸쳐 0 내지 100 Pa로 선형 증가하고, 100 Pa에서 1분간 유지된 다음, 5분 동안에 0으로 선형 감소한다. 조성물의 최대 점도는 0.1 sec⁻¹ 및 1 sec⁻¹의 시어 속도에서 측정한다.

경화된 조성물의 열 팽창 계수는 TA Instruments TMA 2940 열기계 분석기를 사용하여 측정한다. 직경이 8 mm이고 두께가 1.9 mm인 샘플을 -155℃에서 평형시킨 후, 온도를 5℃/min의 속도로 200℃까지 증가시킨다. 열 팽창 계수는 -50℃ 내지 -40℃의 온도 범위에서 온도 대 치수 변화 커브까지의 할선을 샘플 두께로 나누어 계산한다.

경화된 조성물의 저장 모듈러스(G')는 Rheometrics Dynamic Analyzer RDA II를 사용하여 측정한다. 기기는 인열 장방향 막대형으로 10 radians/s의 진동수로 작동한다. 길이가 36 mm이고 폭이 12.7 mm이며 두께가 1.9 mm인 샘플을 -85℃에서 20분간 유지시킨 후, 3℃/min의 속도로 50℃까지 증가시킨다. 저장 모듈러스는 -65℃ 및 20℃에서 측정한다.

경화된 샘플의 인장 강도 및 신도는 C형 다이가 장치된 Monsanto T2000 장력계를 사용하여 ASTM D 412C에 따라서 측정한다. 인장 강도 및 신도 측정은 샘플을 궁극적으로는 파단시켜 수행한다.

경화된 샘플의 경도는 듀로미터 A형 기기를 사용하여 측정한다. 각각 두께가 1.9 mm인 3개의 경화된 샘플을 수직으로 겹쳐 놓고 상부의 노출된 표면의 경도를 측정한다.

폴리이미드 기판상에서 경화된 조성물의 박리 접착성은 Monsanto T2000 장력계를 사용하여 측정한다. 경화성 조성물을 각각 두께가 0.05 mm이고 폭이 12.7 mm인 2개의 정방형 폴리이미드 필름 사이에 0.20 mm 간격으로 삽입한다. 적층물을 150℃ 오븐내에서 1시간동안 경화시킨 다음, 실온으로 냉각시킨다. 폴리이미드 필름을 경화된 조성물로부터 제거하는데 필요한 힘은 180. 의 박리각 및 5.1cm/min의 박리 속도에서 측정한다. 1개의 샘플에 대한 박리 접착성은 박리 과정 동안에 취한 다수 기록치의 평균이다. 기록치는 3개의 동일하게 제조된 샘플의 평균 박리 접착성이다.

중합체 배합물: 평균 DP가 830이고 25℃에서의 점도가 55 Pa.s인 디메틸비닐실록시-말단화된 폴리디메틸실록산 75중량% 및 평균 DP가 434이고 25℃에서의 점도가 2 Pa.s인 디메틸비닐실록시-말단화된 폴리디메틸실록산 25중량%로 이루어진 혼합물.

수지: Mn이 2,500이고, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1/2}$ 실록산 단위, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 실록산 단위 및 $\text{SiO}_{4/2}$ 실록산 단위로 이루어지고, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1/2}$ 단위 및 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 단위 대 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위의 배합 몰비가 1.0이며, 수지가 비닐 기를 6.0 mole% 함유하는 오르가노폴리실록산.

가교결합제 A: 분자당 평균 5개의 메틸하이드로젠실록산 단위 및 3개의 디메틸실록산 단위를 함유하고 규소-결합된 수소 함량이 0.7 내지 0.8중량%인 트리메틸실록시-말단화된 디메틸실록산-메틸하이드로젠실록산.

가교결합제 B: 규소-결합된 수소 함량이 1.4 내지 1.75중량%이고 점도가 0.02 내지 0.04 Pa.s인 트리메틸실록시-말단화된 폴리메틸하이드로젠실록산.

접착 촉진제: 규소-결합된 하이드록시 기 2.25 내지 4중량% 및 비닐 기 27.5중량%를 함유하는 하이드록시-말단화된 디메틸메틸비닐실록산 43.5중량%, 글리시독시프로필트리메톡시실란 50중량%, 및 하이드록시-말단화된 폴리메틸비닐실록산 및 글리시독시프로필트리메톡시실란의 반응 생성물 6.5중량%로 이루어진 배합물.

억제제: 3,5-디메틸-1-헥신-3-올

촉매: 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 백금 착체

안료: 카본 블랙

실시예 1

본 발명에 따르는 실리콘 조성물은 중합체 배합물 100부, 수지 100부, 가교결합제 A 19.0부, 가교결합제 B 2.2부, 접착 촉진제 4.8부, 안료 2.4부 및 억제제 0.2부를 혼합하여 제조한다. 촉매(0.01부)를 혼합물에 가하고 추가로 2분동안 교반을 계속한다. 조성물의 점도는 0.1 sec^{-1} 의 변형 속도에서 18.1 Pa.s이고 1.0 sec^{-1} 의 변형 속도에서 12.7 Pa.s이다. 경화된 조성물의 물리적 성질은 표 1에 나타나 있다.

비교실시예 1

실리콘 조성물은 실시예 1에 기술된 방법 및 다음 농도의 성분을 사용하여 제조한다: 중합체 배합물 100부, 수지 33.3부, 가교결합제 A 8.2부, 가교결합제 B 0.95부, 접착 촉진제 3.2부, 안료 1.6부, 억제제 0.16부 및 촉매 0.01부. 조성물의 점도는 0.1 sec^{-1} 의 시어 속도에서 25.9 Pa.s이고 1.0 sec^{-1} 의 시어 속도에서 20.3 Pa.s이다. 경화된 조성물의 물리적 성질은 표 1에 나타나 있다.

비교실시예 2

실리콘 조성물은 실시예 1에 기술된 방법 및 다음 농도의 성분을 사용하여 제조한다: 중합체 배합물 100부, 수지 66.7부, 가교결합제 A 13.6부, 가교결합제 B 1.6부, 접착 촉진제 4.0부, 안료 2.0부, 억제제 0.20부 및 촉매 0.01부. 조성물의 점도는 0.1 sec^{-1} 의 시어 속도에서 17.2 Pa.s이고 1.0 sec^{-1} 의 시어 속도에서 12.9 Pa.s이다. 경화된 조성물의 물리적 성질은 표 1에 나타나 있다.

비교실시예 3

접착 촉진제가 부재하는 실리콘 조성물은 실시예 1에 기술된 방법 및 다음 농도의 성분을 사용하여 제조한다: 중합체 배합물 100부, 수지 100부, 가교결합제 A 15.1부, 가교결합제 B 1.8부, 안료 2.4부, 억제제 0.24부 및 촉매 0.01부. 조성물의 점도는 0.1 sec^{-1} 의 시어 속도에서 15.6 Pa.s이고 1.0 sec^{-1} 의 시어 속도에서 14.7 Pa.s이다. 경화된 조성물의 물리적 성질은 표 1에 나타나 있다.

실시예 2

실시에 1의 조성물과 동일한 실리콘 조성물을 제조하되, 단 평균 입자 크기가 $4.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 인 용융 실리카 119중량부를, 억제제를 혼합한 후에 조성물에 가한다. 조성물의 점도는 0.1 sec^{-1} 의 시어 속도에서 64.6 Pa.s 이고 1.0 sec^{-1} 의 시어 속도에서 27.0 Pa.s 이다. 경화된 조성물의 물리적 성질은 표 1에 나타나 있다.

비교실시예 4

실시에 2의 조성물과 동일한 실리콘 조성물을 제조하되, 단 용융 실리카의 농도는 238중량부이다. 조성물의 점도는 0.1 sec^{-1} 의 시어 속도에서 379.3 Pa.s 이고 1.0 sec^{-1} 의 시어 속도에서 91.0 Pa.s 이다. 경화된 조성물의 물리적 성질은 표 1에 나타나 있다.

[표 1]

물리적성질	실시예		비교실시예			
	1	2	1	2	3	4
듀로미터 경도 (쇼어 A 스케일)	75	83	41	61	73	89
인장강도(MPa)	8.1	5.5	4.5	6.7	6.6	5.0
신도(%)	69	36	189	143	69	22
CTE ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$) -50 에서 -40 $^\circ\text{C}$	246	214	750	326	247	144
G' (MPa) -65 $^\circ\text{C}$ 20 $^\circ\text{C}$	40.1	91.8	98.1	60	33.3	203
	8.7	20.4	0.74	2.6	7.8	36.3
180 $^\circ$ 박리접착성 (N/m)	149 ^c	121 ^c	897 ^c	658 ^c	79 ^c	103 ^c

CTE = 열 팽창 계수, G' = 저장 모듈러스, a = 접착 실패, 및 c = 응집 실패.

발명의 효과

본 발명의 실리콘 조성물은 많은 적용에 필요한 유동학적 특성을 갖는다. 특히, 조성물의 점도는 반도체 장치의 급속하고 완전한 충전 및 이행 기포의 배출을 보장하기에 충분히 낮다. 또한, 경화 동안에 본 발명의 무용매 조성물은 일반적으로 용매 사용 실리콘 조성물보다 수축률이 낮다.

본 발명의 경화된 실리콘 조성물은 또한 광범위한 물질에 대해 우수한 접착성을 나타낸다. 특히, 본 발명의 경화된 조성물은 낮은 열 팽창률 및 낮은 모듈러스의 결과로서, 본 발명의 탄성중합체는 저온에서 최소 치수 변화 및 우수한 가요성을 나타낸다. 또한, 본 발명의 실리콘 조성물은 RAM 적용에 필요한 높은 방사선학적 순도(낮은 알파 입자 방출률); 저농도의 이온 불순물(예: 나트륨, 칼륨, 클로라이드); 및 우수한 전기 특성(예: 낮은 유전 상수 및 소산 인자)을 갖는다. 본 발명의 조성물은 칩 규모 또는 칩 크기 반도체 패키지에서 봉입재로서 특히 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(A) 분자당 평균 2개 이상의 규소-결합된 알케닐 기를 함유하는 폴리디오르가노실록산 100중량부;

(B) 수평균 분자량이 2,000 내지 5,000이고 $R^3_2R^4SiO_{1/2}$ 의 단위 및 $SiO_{4/2}$ 단위를 포함하는 오르가노폴리실록산 수지(여기에서, 각각의 R^3 은 독립적으로 지방족 불포화를 갖지 않는 1가 탄화수소 및 1가 할로젠화 탄화수소 기로부터 선택되고, R^4 는 R^3 및 알케닐로부터 선택되며, $R^3_2R^4SiO_{1/2}$ 의 단위 대 $SiO_{4/2}$ 단위의 몰비는 0.6:1 내지 1.1:1이고, 수지는 평균 2.5 내지 7.5 mole%의 알케닐 기를 함유한다) 75 내지 150중량부;

(C) 조합된 성분(A) 및 (B)중에서 알케닐 기당 1 내지 3개의 규소-결합된 수소 원자를 제공하는 양으로 분자당 평균 3개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산;

(D) 조성물의 0.01 내지 10중량%의 접착 촉진제; 및

(E) 성분(A), (B) 및 (C)를 합친 중량의 1백만 중량부당 0.1 내지 1000중량부의 백금족 금속을 제공하는 양의 하이드로실릴화 촉매

를 포함하는 실리콘 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 알루미늄, 질화붕소, 질화알루미늄 및 용융 실리카로부터 선택된 무기 충전제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3.

(A) 분자당 평균 2개 이상의 규소-결합된 알케닐 기를 함유하는 폴리디오르가노실록산 100중량부;

(B) 수평균 분자량이 2,000 내지 5,000이고 $R^3_2R^4SiO_{1/2}$ 의 단위 및 $SiO_{4/2}$ 단위를 포함하는 오르가노폴리실록산 수지(여기에서, 각각의 R^3 은 독립적으로 지방족 불포화를 갖지 않는 1가 탄화수소 및 1가 할로젠화 탄화수소 기로부터 선택되고, R^4 는 R^3 및 알케닐로부터 선택되며, $R^3_2R^4SiO_{1/2}$ 의 단위 대 $SiO_{4/2}$ 단위의 몰비는 0.6:1 내지 1.1:1이고, 수지는 평균 2.5 내지 7.5 mole%의 알케닐 기를 함유한다) 75 내지 150중량부;

(C) 조합된 성분(A) 및 (B)중에서 알케닐 기당 1 내지 3개의 규소-결합된 수소 원자를 제공하는 양으로 분자당 평균 3개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산;

(D) 조성물의 0.01 내지 10중량%의 접착 촉진제; 및

(E) 성분(A), (B) 및 (C)를 합친 중량의 1백만 중량부당 0.1 내지 1000중량부의 백금족 금속을 제공하는 양의 하이드로실릴화 촉매

를 혼합함을 특징으로 하는 실리콘 조성물의 제조방법.