



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2008-0098366  
(43) 공개일자 2008년11월07일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/>C08L 63/00 (2006.01) C08G 59/24 (2006.01)<br/>C08G 59/68 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7018591</p> <p>(22) 출원일자 2008년07월28일<br/>심사청구일자 없음<br/>번역문제출일자 2008년07월28일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/000151<br/>국제출원일자 2007년03월01일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2007/105357<br/>국제공개일자 2007년09월20일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2006-00061934 2006년03월07일 일본(JP)<br/>JP-P-2006-00345051 2006년12월21일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>스미토모 베이클리트 컴퍼니 리미티드<br/>일본국 도쿄 시나가와구 히가시시나가와 2쵸메 5-8</p> <p>(72) 발명자<br/>우카와 켄<br/>일본국 도쿄 시나가와구 히가시시나가와 2쵸메 5-8 스미토모베이클리트 컴퍼니 리미티드 내<br/>구로다 히로후미<br/>일본국 도쿄 시나가와구 히가시시나가와 2쵸메 5-8 스미토모베이클리트 컴퍼니 리미티드 내</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인태평양</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 7 항

**(54) 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물 및 반도체 장치**

**(57) 요약**

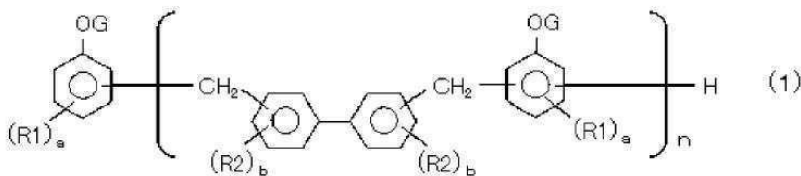
(A) 일반식 (1)로 표시되는 에폭시 수지에 있어서, 2핵체(일반식 (1)에 있어서, n=1인 성분)의 비율이 GPC 면적 비로 60% 이상, 100% 이하이며, 또한 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 35% 이상, 100% 이하인 에폭시 수지와,

(B) 1 분자 중에 2개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 경화제와,

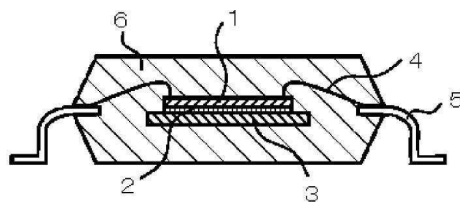
(C) 무기 충전제와,

(D) 경화촉진제를 포함하고, 또한 할로젠 화합물 및 안티몬 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물.

(단, 하기 일반식 (1)에 있어서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 탄소수 1-4의 알킬기이고, 서로 같아도 달라도 된다. a는 0-3의 정수, b는 0-4의 정수. n은 1-5의 정수. G는 글리시딜기)



대표도 - 도1



**특허청구의 범위**

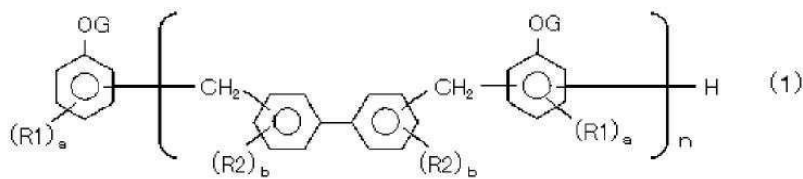
**청구항 1**

(A) 하기 일반식 (1)로 표시되는 에폭시 수지에 있어서, 2핵체(일반식 (1)에 있어서, n=1인 성분)의 비율이 GPC 면적비로 60% 이상, 100% 이하이며, 또한 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 35% 이상, 100% 이하인 에폭시 수지와,

(B) 1 분자 중에 2개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 경화제와,

(C) 무기 충전제와,

(D) 경화촉진제를 포함하고, 또한 할로겐 화합물 및 안티몬 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물:



(단, 상기 일반식 (1)에 있어서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 탄소수 1-4의 알킬기이고, 서로 같아도 달라도 된다. a는 0-3의 정수, b는 0-4의 정수. n은 1-5의 정수. G는 글리시딜기).

**청구항 2**

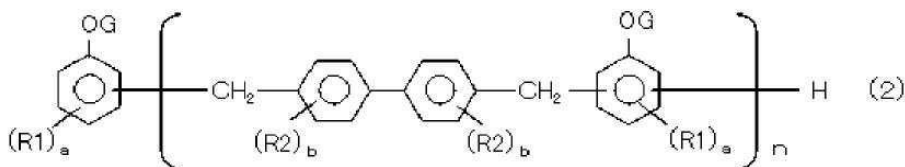
청구항 1에 있어서,

상기 (A) 성분은 150℃에서의 ICI 용융 점도가 0.05 푸와즈 이상 0.5 푸와즈 이하이며, 또한 연화점이 80℃ 이상, 110℃ 이하인 에폭시 수지인 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물.

**청구항 3**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 (A) 성분이, 하기 일반식 (2)로 표시되는 에폭시 수지에 있어서, 2핵체(일반식 (2)에 있어서, n=1인 성분)의 비율이 GPC 면적비로 60% 이상, 100% 이하이며, 또한 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 35% 이상, 100% 이하인 에폭시 수지인 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물:



(단, 상기 일반식 (2)에 있어서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 탄소수 1-4의 알킬기이고, 서로 같아도 달라도 된다. a는 0-3의 정수, b는 0-4의 정수. n은 1-5의 정수. G는 글리시딜기).

**청구항 4**

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

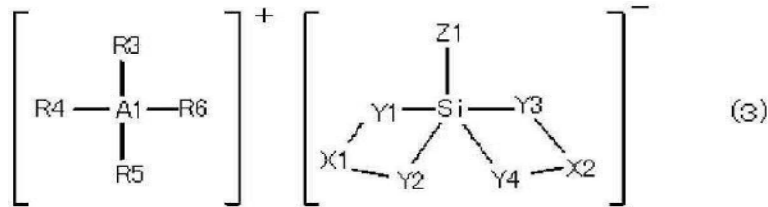
상기 (D) 경화촉진제가 에폭시 수지의 경화 반응을 촉진할 수 있는 양이온부와 상기 경화 반응을 촉진하는 양이온부의 촉매 활성을 억제하는 실리케이트 음이온부를 가지는 경화촉진제(d1)를 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물.

도체 봉지용 에폭시 수지 조성물.

**청구항 5**

청구항 4에 있어서,

상기 (d1) 성분이 하기 일반식 (3)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물:

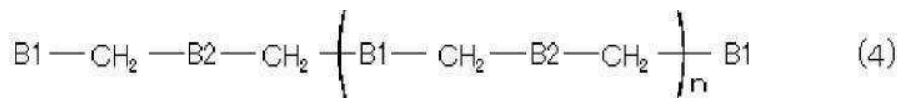


(단, 상기 일반식 (3)에 있어서, A<sub>1</sub>는 질소 원자 또는 인 원자를 나타낸다. R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>는 각각, 치환 혹은 무치환의 방향환 또는 복소환을 가지는 유기기 혹은 지방족기를 나타내고, 서로 같아도 달라도 된다. X<sub>1</sub>는 Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>기와 결합하는 유기기이다. X<sub>2</sub>는 Y<sub>3</sub> 및 Y<sub>4</sub>기와 결합하는 유기기이다. Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>는 프로톤 공여성 치환기가 프로톤을 방출해서 이루어지는 기이며, 그들은 서로 같아도 달라도 되고, 동일 분자 내의 Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>기가 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. Y<sub>3</sub> 및 Y<sub>4</sub>는 프로톤 공여성 치환기가 프로톤을 방출해서 이루어지는 기이며, 동일 분자 내의 Y<sub>3</sub> 및 Y<sub>4</sub>기가 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 서로 같아도 달라도 되고, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub> 및 Y<sub>4</sub>는 서로 같아도 달라도 된다. Z<sub>1</sub>는 치환 혹은 무치환의 방향환 또는 치환 혹은 무치환의 복소환을 가지는 유기기 혹은 치환 혹은 무치환의 지방족기를 나타낸다).

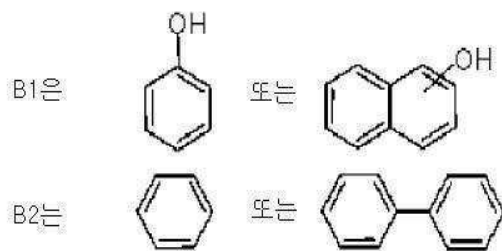
**청구항 6**

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (B) 1 분자 중에 2개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 경화제가 하기 일반식 (4)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물:



(단, 상기 일반식 (4)에 있어서,



n은 0 또는 10 이하의 정수).

**청구항 7**

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항 기재의 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물의 경화물에 의해 반도체 소자 및/또는 반도체 집적회로가 봉지되어 있는 반도체 장치.

**명세서**

**기술 분야**

<1> 본 발명은 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물 및 반도체 장치에 관한 것이다.

**배경 기술**

<2> 종래부터 다이오드, 트랜지스터, 집적회로 등의 전자 부품은 주로 에폭시 수지 조성물을 이용하여 봉지되어 왔다. 특히 집적회로에는 에폭시 수지, 페놀 수지계 경화제 및 용융 실리카, 결정 실리카 등의 무기 충전제를 배합한 내열성, 내습성이 뛰어난 에폭시 수지 조성물이 이용되고 있다. 그런데 근래, 전자기기가 소형화, 경량화, 고성능화되는 시장동향에 있어서, 반도체 소자의 고집적화가 해마다 진행되고, 또 반도체 장치의 표면 실장화가 촉진되는 가운데, 반도체 소자의 봉지에 이용되는 에폭시 수지 조성물에 대한 요구는 다양화되고, 보다 더 엄격한 것이 되고 있다. 특히 반도체 장치의 표면 실장화가 일반적으로 이루어지고 있는 현상에서는 흡습한 반도체 장치가 용접 리플로우 처리(soldering reflow process)시 고온에 노출된다. 또한, 환경 부하 물질 철폐의 일환으로 납을 포함하지 않는 용접으로 대체가 진행되고 있고 납프리 용접은 종래의 용접에 비해 용접이 높기 때문에 표면 실장 시의 리플로우 온도는 종래보다도 20 ℃ 정도 높은 260 ℃가 필요하게 된다. 그 때문에 반도체 장치가 종래 이상으로 높은 온도에 노출되게 되어, 반도체 소자나 리드 프레임과 에폭시 수지 조성물의 경화물의 계면에 박리가 발생하거나 반도체 장치에 크랙을 일으키는 등, 반도체 장치의 신뢰성을 크게 손상시키는 불량률이 생기기 쉬워지고 있다.

<3> 또한, 동일하게 환경에 대한 배려로부터 종래의 반도체 봉지재에 난연제로 사용되어 온 브롬 함유 유기 화합물 등의 할로겐계 난연제 및 3산화2안티몬, 4산화2안티몬 등의 안티몬 화합물의 사용을 제한하는 움직임이 있어, 그들에 대신하는 난연화 방법이 요구되고 있다. 반도체 봉지재의 대체 난연화 방법으로, 환경에 대한 해가 적은 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘 등의 금속 수산화물을 사용하는 방법이 제안되고 있지만, 이들은 다량으로 배합하지 않으면 난연 효과가 나타나지 않고, 게다가 충분한 난연성을 얻을 수 있는 정도로 배합량을 늘리면 에폭시 수지 조성물 성형시 유동성, 경화성 및 경화물의 기계 강도가 저하하여, 상기 납프리 용접 실장 온도영역에서의 내용접 리플로우성을 저하시킨다고 하는 문제가 있었다.

<4> 이들 문제에 대해서, 저흡수성, 가요성, 난연성을 가지는 레진을 이용하여 내용접 리플로우성과 내연성을 양립시키는 방법이 제안되고 있으나(예를 들면 특허문헌 1,2 또는 3 참조) 근래에 종래 이상으로 높은 내용접 리플로우성이 요구되는 것과 동시에, 반도체 장치의 박형화, 미세 배선화도 한층 더 고도화한 것으로 되어 온 것로부터 봉지 성형시 유동성 향상도 요구되고 있어, 이들 모든 요구를 만족시키는 것은 곤란하였다.

<5> 이상과 같은 상황으로부터, 난연성 부여제를 사용하는 일 없이 높은 내연성을 가지고, 또한 유동성을 손상시키는 일 없이, 납프리 용접에도 대응가능한 높은 내용접 리플로우성을 가지는 반도체 봉지용 수지 조성물의 개발이 요망되었다.

<6> 특허문헌 1: 일본 특개평 1-275618호 공보

<7> 특허문헌 2: 일본 특개평 5-097965호 공보

<8> 특허문헌 3: 일본 특개평 5-097967호 공보

**발명의 상세한 설명**

<9> 본 발명은 난연성 부여제를 사용하는 일 없이 높은 내연성을 가지고, 또한 유동성을 손상시키는 일 없이, 납프리 용접에도 대응가능한 높은 내용접 리플로우성을 가지는 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물 및 그 경화물에 의해 반도체 소자가 봉지되는 신뢰성이 높은 반도체 장치를 제공하는 것이다.

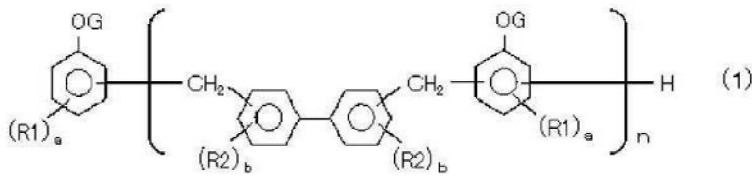
<10> 본 발명은

<11> [1] (A) 하기 일반식 (1)로 표시되는 에폭시 수지에 있어서, 2핵체(일반식 (1)에 있어서, n=1인 성분)의 비율이 GPC(Gel Permeation Chromatography) 면적비로 60% 이상, 100% 이하이며, 또한 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부(部)가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 35% 이상, 100% 이하인 에폭시 수지와

<12> (B) 1 분자 중에 2개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 경화제와,

<13> (C) 무기 충전제와,

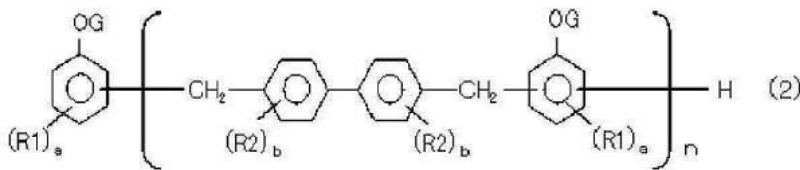
<14> (D) 경화촉진제를 포함하고, 또한 할로젠 화합물 및 안티몬 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물:



<15>  
 <16> (단, 상기 일반식 (1)에 있어서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 탄소수 1-4의 알킬기이고, 서로 같아도 달라도 된다. a는 0-3의 정수, b는 0-4의 정수. n은 1-5의 정수. G는 글리시딜기),

<17> [2] 상기 (A) 성분은 150℃에서의 ICI 용융 점도가 0.05 푸와즈(poise) 이상, 0.5 푸와즈 이하이며, 또한 연화점이 80℃ 이상, 110℃ 이하인 에폭시 수지인 것을 특징으로 하는 제[1]항 기재의 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물,

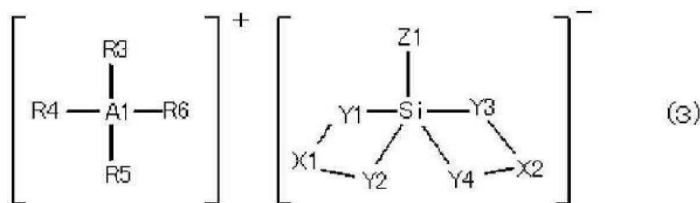
<18> [3] 상기 (A) 성분이, 하기 일반식 (2)로 표시되는 에폭시 수지에 있어서, 2핵체(일반식 (2)에 있어서, n=1인 성분)의 비율이 GPC 면적비로 60% 이상, 100% 이하이며, 또한 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 35% 이상, 100% 이하인 에폭시 수지인 것을 특징으로 하는 제[1]항 또는 제[2]항 기재의 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물:



<19>  
 <20> (단, 상기 일반식 (2)에 있어서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 탄소수 1-4의 알킬기이고, 서로 같아도 달라도 된다. a는 0-3의 정수, b는 0-4의 정수. n은 1-5의 정수. G는 글리시딜기),

<21> [4] 상기 (D) 경화촉진제가 에폭시 수지의 경화 반응을 촉진할 수 있는 양이온부와 상기 경화 반응을 촉진하는 양이온부의 촉매 활성을 억제하는 실리케이트 음이온부를 가지는 경화촉진제(d1)를 포함하는 것을 특징으로 하는 제[1]항 내지 제[3]항 중 어느 한 항 기재의 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물,

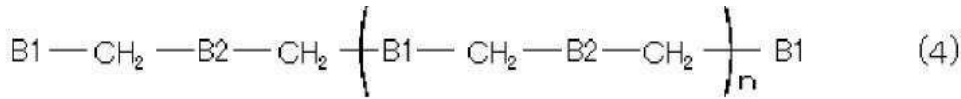
<22> [5] 상기 (d1) 성분이 하기 일반식 (3)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 제[4]항 기재의 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물:



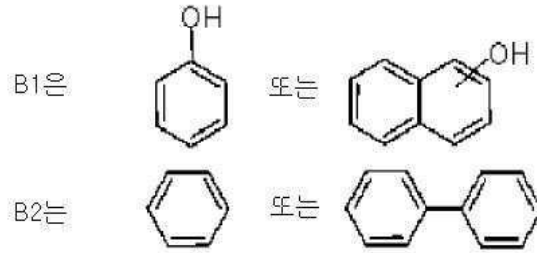
<23>  
 <24> (단, 상기 일반식 (3)에 있어서, A<sub>1</sub>는 질소 원자 또는 인 원자를 나타낸다. R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>는 각각 치환 혹은 무치환의 방향환 또는 복소환을 가지는 유기기 혹은 지방족기를 나타내고, 서로 같아도 달라도 된다. X<sub>1</sub>는 Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>기와 결합하는 유기기이다. X<sub>2</sub>는 Y<sub>3</sub> 및 Y<sub>4</sub>기와 결합하는 유기기이다. Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>는 프로톤 공여성 치환기가 프로톤을 방출해서 이루어지는 기이며, 그들은 서로 같아도 달라도 되고, 동일 분자 내의 Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>기가 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. Y<sub>3</sub> 및 Y<sub>4</sub>는 프로톤 공여성 치환기가 프로톤을 방출해서 이루어지는 기이며, 동일 분자 내의 Y<sub>3</sub> 및 Y<sub>4</sub>기가 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. X<sub>1</sub> 및

X<sub>2</sub>는 서로 같아도 달라도 되고, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub> 및 Y<sub>4</sub>는 서로 같아도 달라도 된다. Z<sub>1</sub>는 치환 혹은 무치환의 방향환 또는 치환 혹은 무치환의 복소환을 가지는 유기기 혹은 치환 혹은 무치환의 지방족기를 나타낸다),

<25> [6] 상기 (B) 1 분자 중에 2개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 경화제가 하기 일반식 (4)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 제[1]항 내지 제[5]항 중 어느 한 항 기재의 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물:



(단, 상기 일반식 (4)에 있어서,



n은 0 또는 10 이하의 정수)

<26>  
<27> [7] 제[1]항 내지 제[6]항 중 어느 한 항 기재의 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물의 경화물에 의해 반도체 소자 및/또는 반도체 집적회로가 봉지되고 있는 반도체 장치이다.

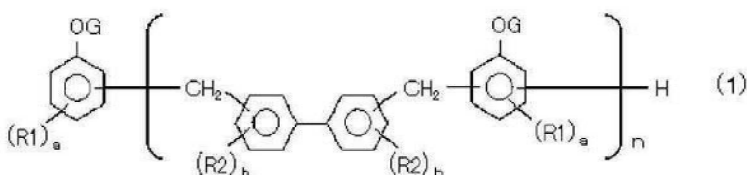
<28> 본 발명은 난연성 부여제를 사용하는 일 없이 높은 내연성을 가지고, 또한 유동성을 손상시키는 일 없이, 납프 리 용접에도 대응가능한 높은 내용접 리플로우성을 가지는 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물 및 그 경화물에 의해 반도체 소자가 봉지되고 있는 신뢰성이 높은 반도체 장치를 얻을 수 있는 것이다.

<29> **발명을 실시하기 위한 바람직한 형태**

<30> 본 발명은 (A) 일반식 (1)로 표시되는 에폭시 수지에 있어서, 2핵체(일반식 (1)에 있어서, n=1인 성분)의 비율이 GPC 면적비로 60% 이상, 100% 이하이며, 또한 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 35% 이상, 100% 이하인 에폭시 수지와, (B) 1 분자 중에 2개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과, (C) 무기 충전제와, (D) 경화촉진제를 포함하는 것에 의해, 난연성 부여제를 사용하는 일 없이 높은 내연성을 가지고, 또한 유동성을 손상시키는 일 없이, 납프 리 용접에도 대응가능한 높은 내용접 리플로우성을 가지는 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물을 얻을 수 있는 것이다.

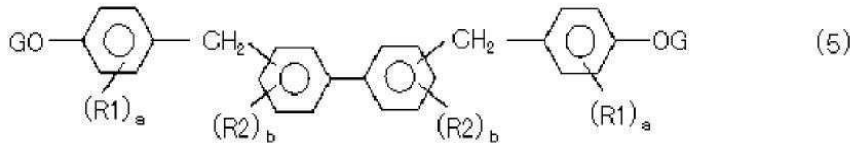
<31> 이하, 본 발명에 대해 상세하게 설명한다.

<32> 본 발명에서 이용되는 (A) 에폭시 수지는 하기 일반식 (1)로 표시되는 에폭시 수지에 있어서, 2핵체(일반식 (1)에 있어서, n=1인 성분)의 비율이 GPC 면적비로 60% 이상, 100% 이하이며, 또한 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 35% 이상, 100% 이하인 에폭시 수지이다. 여기서, 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것이란, 하기 일반식 (5)로 표시되는 구조인 것을 말하고, 보다 구체적으로는 하기 일반식 (6)으로 표시되는 구조인 것, 하기 식 (7)로 표시되는 구조인 것 등을 들 수 있다.



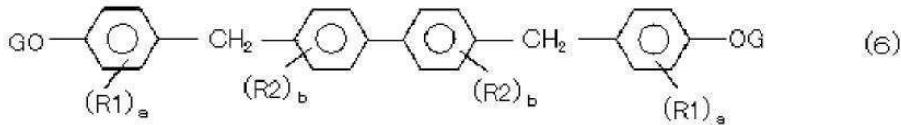
<33>

<34> (단, 상기 일반식 (1)에 있어서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 탄소수 1-4의 알킬기이고, 서로 같아도 달라도 된다. a는 0-3의 정수, b는 0-4의 정수. n은 1-5의 정수. G는 글리시딜기)



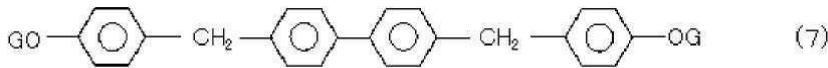
<35>

<36> (단, 상기 일반식 (5)에 있어서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 탄소수 1-4의 알킬기이고, 서로 같아도 달라도 된다. a는 0-3의 정수, b는 0-4의 정수. G는 글리시딜기)



<37>

<38> (단, 상기 일반식 (6)에 있어서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 탄소수 1-4의 알킬기이고, 서로 같아도 달라도 된다. a는 0-3의 정수, b는 0-4의 정수. G는 글리시딜기)



<39>

<40> (단, 상기 식 (7)에 있어서, G는 글리시딜기)

<41> 상기 일반식 (1)로 표시되는 비페닐렌 골격을 가지는 페놀 아랄킬형 에폭시 수지 자체는 이미 공지이다. 그러나, 종래 시판되고 있는 것은 2핵체 함유율이 낮고(예를 들면 일본화약(주)제, NC-3000은 일반식 (1)에 있어서 치환기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>를 가지지 않는 것이고, 2핵체 함유율은 GPC 면적비로 약 30%), 뛰어난 유동성을 얻는 것이 곤란할 뿐만 아니라, 예를 들면 내용집 리플로우성의 향상을 위해서 무기 충전제를 고충전화하는 것이 어렵기 때문에 뛰어난 유동성과 내용집 리플로우성을 양립시키려면 한계가 있었다. 이 문제에 대해 종래의 비페닐렌 골격을 가지는 페놀 아랄킬형 에폭시 수지보다 저점도의 결정성 에폭시 수지(예를 들면 비페닐형 에폭시 수지인 제팬에폭시레진(주)제의 YX-4000K 등)을 병용했을 경우, 내연성이 악화된다고 하는 문제가 있었다. 또 비페닐렌 골격을 가지는 페놀 아랄킬형 에폭시 수지의 2핵체 비율을 올렸을 경우, 뛰어난 내연성을 유지하면서 고유동화하는 것은 가능하지만, 에폭시 수지의 연화점이 낮아지기 때문에 실온 부근에서 고형을 유지하지 못하고, 취급성이 현저하게 악화된다고 하는 문제가 있어, 2핵체 함유율은 45% 정도가 한계였다.

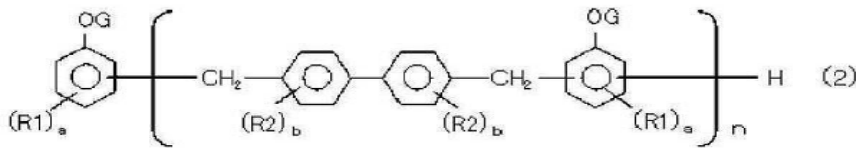
<42> 본 발명에서 이용되는 (A) 에폭시 수지는 일반식 (1)로 표시되는 비페닐렌 골격을 가지는 페놀 아랄킬형 에폭시 수지에 있어서, 2핵체를 GPC 면적비로 60% 이상, 100% 이하 포함하는 것이나, 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율은 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 35% 이상, 100% 이하로 하고 있기 때문에 결정성이 발현하는 양호한 유동성을 부여할 수 있고, 또한 블로킹 등을 일으키지 않고 실온 부근에서도 문제없이 취급할 수 있다. 또 (A) 에폭시 수지는 일반식 (1)로 표시되는 비페닐렌 골격을 가지는 페놀 아랄킬형 에폭시 수지에서, 2핵체 함유율을 GPC 면적비로 60% 이상, 100% 이하로 하고 있기 때문에 내연성을 유지하면서 뛰어난 유동성을 얻을 수 있고, 또한 경화물의 가요성이 높아지기 때문에 내용집 리플로우성에 대해서도 유리하다. 또한 상술과 같이 무기 충전제의 고충전화가 가능하게 되고, 또 유동성을 저하시키는 경향이 있었기 때문에 종래 다량으로 배합하는 것이 곤란했던 실란 커플링제 등의 밀착조제의 적용 또는 증량도 가능하게 이루어지는 등, 설계의 자유도가 비약적으로 넓어진다.

<43> 본 발명에서 이용되는 (A) 에폭시 수지의 제조 방법에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 비스(메톡시메틸)비페닐의 각 이성체 또는 그러한 혼합물과 페놀 화합물을 반응시켜 얻을 수 있는 페놀노볼락 축합체를 에폭시화하는 등의 방법에 의해 얻을 수 있다. 또 일반식 (1)로 표시되는 비페닐렌 골격을 가지는 페놀 아랄킬형 에폭시 수지에 있어서, 2핵체(식 (1)에 있어서, n=1인 성분)의 비율을 GPC 면적비로 60% 이상, 100% 이하 포함하는 것으로 하는 방법 및 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율을 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해

35% 이상, 100% 이하 포함하는 것으로 하는 방법에는 특별히 곤란성은 없고, 원료, 촉매 및 반응 조건을 적당히 선택하는 것 등에 의해 얻을 수 있다.

<44> 본 발명에서 이용되는 (A) 에폭시 수지는 150℃에서의 ICI 용융 점도가 0.05 푸와즈 이상, 0.5 푸와즈 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05 푸와즈 이상, 0.3 푸와즈 이하이며, 또한 연화점이 80℃ 이상, 110℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 90℃ 이상, 105℃ 이하이다. ICI 용융 점도가 상기 범위내이면, 양호한 유동성을 부여하는 것이 가능하다. 또 연화점이 상기 범위내이면, 블로킹 등을 일으키지 않고 실온 부근에서도 문제없이 취급할 수 있다.

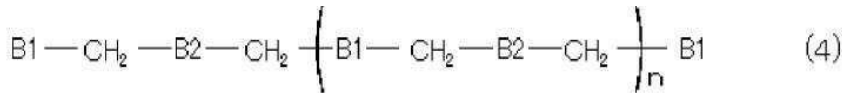
<45> 본 발명에서 이용되는 (A) 에폭시 수지로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 유동성과 내용접 리플로우성의 양립 및 양산성의 관점에서, 하기 일반식 (2)로 표시되는 에폭시 수지에 있어서, 2핵체(일반식 (2)에 있어서, n=1 인 성분)의 비율이 GPC 면적비로 60% 이상, 100% 이하이며, 또한 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 35% 이상, 100% 이하인 에폭시 수지가 바람직하다.



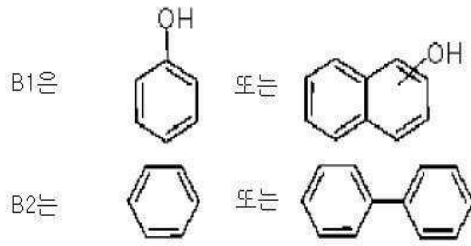
<46>  
 <47> (단, 상기 일반식 (2)에 있어서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 탄소수 1-4의 알킬기이고, 서로 같아도 달라도 된다. a는 0-3의 정수, b는 0-4의 정수. n은 1-5의 정수. G는 글리시딜기)

<48> 또 본 발명에서는 (A) 에폭시 수지를 이용하는 것에 의한 특징을 손상시키지 않는 범위에서, 다른 에폭시 수지와 병용할 수 있다. 병용할 수 있는 에폭시 수지로는 1 분자 내에 에폭시기를 2개 이상 가지는 모노머, 올리고머, 폴리머 전반이며, 그 분자량, 분자 구조가 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 페놀노블락형 에폭시 수지, 오르소크레졸노블락형 에폭시 수지, 나프톨노블락형 에폭시 수지, 비페닐렌 골격을 가지는 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 페닐렌 골격, 비페닐렌 골격 등을 가지는 나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 변성 페놀형 에폭시 수지, 스틸벤형 에폭시 수지, 트리페놀메탄형 에폭시 수지, 알킬 변성 트리페놀메탄형 에폭시 수지, 트리아진 핵 함유 에폭시 수지 등을 들 수 있고, 이들은 1 종류를 단독으로 이용해도 2 종류 이상을 병용해도 된다. 다른 에폭시 수지를 병용하는 경우의 배합량으로는 전체 에폭시 수지에 대해서, (A) 에폭시 수지가 70 중량% 이상, 100 중량% 이하인 것이 바람직하다. (A) 에폭시 수지의 배합량이 상기 범위내이면, 양호한 유동성, 내연성, 내용접 리플로우성 모두를 만족하는 것이 가능해진다.

<49> 본 발명에서 이용되는 (B) 1 분자 중에 2개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 경화제로는 그 분자량, 분자 구조가 특별히 한정되는 것은 아니지만, 구체적인 예로는 페놀노블락 수지, 크레졸노블락 수지, 디시클로펜타디엔 변성 페놀 수지, 테르펜 변성 페놀 수지, 트리페놀메탄형 수지, 페닐렌 골격, 비페닐렌 골격 등을 가지는 페놀아랄킬 수지, 유황 원자 함유형 페놀 수지, 나프톨노블락 수지, 페닐렌 골격, 비페닐렌 골격 등을 가지는 나프톨아랄킬 수지 등을 들 수 있고, 그 중에서도 조성물의 경화 후의 저흡습성이나 난연성 등의 관점에서, 일반식 (4)로 표시되는 화합물이 바람직하다. 이들 경화제는 1 종류를 단독으로 이용해도 2 종류 이상을 병용해도 된다. 이들 경화제의 각 성분은 미리 혼합하여 혼합 경화제를 조제하고 나서 사용해도 되고, 에폭시 수지 조성물의 제조시에 각종 성분을 혼합할 때 에폭시 수지용 경화제의 각 성분을 각각 따로따로 첨가하여 동시에 혼합해도 된다. 사용되는 (B) 경화제의 사용량은 전체 에폭시 수지 성분 중 에폭시기 1 몰에 대해서, 전체 경화제 중 페놀성 수산기가 0.5 몰 이상, 2.0 몰 이하가 되는 양이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8 몰 이상, 1.2 몰 이하이다. 또 경화성의 점으로부터 수산기 당량은 90 g/eq 이상, 250 g/eq 이하가 바람직하다.



(단, 상기 일반식 (4)에 있어서,



n은 0 또는 10 이하의 정수

<50>

<51>

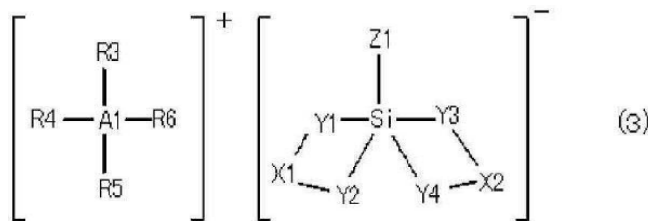
본 발명의 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물에는 (C) 무기 충전제가 배합된다. 상기 무기 충전제의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 용융 실리카, 결정성 실리카, 유리 분말, 알루미늄, 탄산칼슘 등을 들 수 있다. 그 형상으로는 파쇄형 또는 구상이다. 각종 무기 충전제는 1 종류를 단독으로 이용해도 되고 2종 이상 병용해도 되지만, 그 중에는 용융 실리카 또는 결정성 실리카가 바람직하다. 그 사용량은 조성물 전체의 85 중량% 이상, 95 중량% 이하인 것이 바람직하다. (C) 무기 충전제의 사용량을 상기 범위내로 함으로써 양호한 유동성, 내연성, 내용접 리플로우성을 얻을 수 있다.

<52>

보다 더 충분한 경화물 강도를 얻기 위해서, 무기 충전제로서 미리 실란 커플링제로 표면 처리한 무기 충전제도 사용할 수 있다. 처리에 이용되는 실란 커플링제는 에폭시기 함유 실란 커플링제, 아미노기 함유 실란 커플링제, 우레이도(ureido)기 함유 실란 커플링제, 메르캅토기 함유 실란 커플링제 등 특별히 한정되지 않고, 에폭시 수지와 무기 충전제의 계면강도를 향상시키는 것이면 된다. 이 중에서도, 아미노기 함유 실란 커플링제가 바람직하고, 구체적으로는  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N,N-디에틸- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란, p-아미노페닐트리메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)  $\gamma$ -아미노프로필메틸디에톡시실란 등을 예시할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

<53>

본 발명에서 이용되는 (D) 경화촉진제는 에폭시 수지 중 에폭시기와 경화제 중 페놀성 수산기의 경화 반응을 촉진하는 화합물이다. 그 구체적인 예로는 유기 포스핀 화합물, 포스포늄염, 이미다졸 화합물, 제3급 아민 화합물, 디아자비시클로 화합물 등을 들 수 있다. 특히 바람직한 경화촉진제는 하기 일반식 (3)으로 표시되는 화합물 등의 실리케이트염을 들 수 있고 상기 (A) 에폭시 수지와 병용함으로써, 보다 고도의 유동성, 내연성, 내용접 리플로우성을 얻을 수 있다.



<54>

<55>

(단, 상기 일반식 (3)에 있어서, A<sub>1</sub>는 질소 원자 또는 인 원자를 나타낸다. R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>는 각각 치환 혹은 무치환의 방향환 또는 복소환을 가지는 유기기 혹은 지방족기를 나타내고, 서로 같아도 달라도 된다. X<sub>1</sub>는 Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>기와 결합하는 유기기이다. X<sub>2</sub>는 Y<sub>3</sub> 및 Y<sub>4</sub>기와 결합하는 유기기이다. Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>는 프로톤 공여성 치환기가 프로톤을 방출해서 이루어지는 기이며, 그들은 서로 같아도 달라도 되고, 동일 분자 내의 Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>기가 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. Y<sub>3</sub> 및 Y<sub>4</sub>는 프로톤 공여성 치환기가 프로톤을 방출해서 이루어지는 기이며, 동일 분자 내의 Y<sub>3</sub> 및 Y<sub>4</sub>기가 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 서로 같아도 달라도 되고, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub> 및 Y<sub>4</sub>는 서로 같아도 달라도 된다. Z<sub>1</sub>는 치환 혹은 무치환의 방향환

또는 치환 혹은 무치환의 복소환을 가지는 유기기 혹은 치환 혹은 무치환의 지방족기를 나타낸다.)

- <56> 다음에 실리케이트염에 대해 설명한다.
- <57> 상기 실리케이트염은 에폭시 수지의 경화 반응을 촉진할 수 있는 양이온부와 상기 양이온부의 경화 반응을 촉진하는 촉매 활성을 억제하는 효과가 있는 실리케이트 음이온부를 가지는 것이고, 에폭시 수지 조성물의 경화 반응 온도영역(150-200℃ 정도)보다 저온영역에서 상기 실리케이트 음이온부는 해리하지 않고, 상기 양이온부에 의한 경화 반응의 촉진을 억제시키는 것이 가능해지는 것이다.
- <58> 또 상기 실리케이트 음이온부는 매우 친핵성(nucleophilicity)이 낮고, 상기 실리케이트염은 저온영역에서는 에폭시 수지와 경화제의 경화 반응을 용이하게 개시, 촉진하지 않기 때문에 에폭시 수지 조성물의 유동성이나 보존 안정성이 뛰어난 특성을 동시에 부여할 수 있다.
- <59> 또 상기 실리케이트 음이온부는 경화 반응 도중에, 예를 들면 가열에 의해 킬레이트 결합을 절단하고 해리하여 실리케이트 부위가 수지 중에 받아들여지고, 양이온부의 경화 촉진 활성을 억제하는 기능을 잃고 유리(遊離)한 양이온부가 경화 반응을 촉진하기 때문에 뛰어난 유동성과 경화성을 동시에 부여할 수 있다. 종래 기술인 통상의 오늄보레이트염과 같이, 오늄 양이온과 보레이트 음이온의 분자내 염 또는 분자의 염에서는 매우 낮은 구핵성인 보레이트 음이온이 경화 과정에 있어서 계속 존재하여 경화성은 보다 낮은 것이 된다.
- <60> 상기 실리케이트염의 구조(형태)로는 음이온부와 양이온부가 이온 결합을 형성한 단순염 외에, 잉여인 음이온부 또는 양이온부가 배위함으로써 형성되는 착체, 착염이나 분자 화합물 등의 비공유성 결합으로 형성된 화합물 등도, 경화성 수지의 경화 반응을 촉진할 수 있는 양이온부와, 상기 경화 반응을 촉진하는 촉매 활성을 억제하는 음이온부로부터 구성되는 것이면 본 발명에 포함된다.
- <61> 상기 실리케이트염에서, 상기 양이온부로는 질소 원자, 인 원자, 유황 원자, 요오드 원자를 포함하는 것을 들 수 있고, 촉매 활성의 점으로부터, 질소 양이온 또는 인 양이온을 포함하는 것이 바람직하다. 이들 양이온부로는 경화성 수지의 경화촉진제로서 이용되는 제3포스핀, 포스포늄염, 제3아민 및 암모늄염 등을 원료로서 이용할 수 있지만, 포스포늄염, 암모늄염 등의 오늄염을 이용하는 것이 바람직하다.
- <62> 다음에 상기 일반식 (3)으로 표시되는 화합물에 대해 설명한다.
- <63> 상기 일반식 (3)으로 표시되는 화합물에 있어서, 원자 A<sub>1</sub>는 인 원자 또는 질소 원자이며, 원자 A<sub>1</sub>에 결합하는 치환기 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>는 각각, 치환 혹은 무치환의 방향환 또는 복소환을 가지는 유기기 혹은 지방족기를 나타내고, 이들은 서로 같아도 달라도 된다.
- <64> 이들 치환기 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>로는 예를 들면 페닐기, 메틸페닐기, 메톡시 페닐기, 히드록시페닐기, 벤질기, 메틸기, 에틸기, n-부틸기, n-옥틸기 및 시클로헥실기 등을 들 수 있고 반응 활성이나 안정성의 점으로부터, 페닐기, 메틸페닐기, 메톡시페닐기, 히드록시페닐기가 보다 바람직하다.
- <65> 또 상기 일반식 (3)으로 표시되는 화합물에 있어서, 식 중 X<sub>1</sub>는 Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>기와 결합하는 유기기이다. 마찬가지로 식 중 X<sub>2</sub>는 Y<sub>3</sub> 및 Y<sub>4</sub>기와 결합하는 유기기이다. Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>는 프로톤 공여성 치환기가 프로톤을 방출해서 이루어지는 기이며, 그들은 서로 같아도 달라도 되고, 동일 분자 내의 Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>기가 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. 마찬가지로 Y<sub>3</sub> 및 Y<sub>4</sub>는 프로톤 공여성 치환기가 프로톤을 방출해서 이루어지는 기이며, 동일 분자 내의 Y<sub>3</sub> 및 Y<sub>4</sub>기가 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. 유기기 X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 서로 같아도 달라도 되고, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub> 및 Y<sub>4</sub>기는 서로 같아도 달라도 된다.
- <66> 이와 같은 일반식 (3)으로 표시되는 화합물 중 -Y<sub>1</sub>-X<sub>1</sub>-Y<sub>2</sub>- 및 -Y<sub>3</sub>-X<sub>2</sub>-Y<sub>4</sub>-로 표시되는 기는 2가 이상의 프로톤 공여체가 프로톤을 2개 방출해서 이루어지는 기로 구성되는 것이고, 2가 이상의 프로톤 공여체로는 예를 들면 카테콜, 피로갈롤, 1,2-디히드록시나프탈렌, 2,3-디히드록시나프탈렌, 2,2'-비페놀, 2,2'-비나프톨, 살리실산, 1-히드록시-2-나프토산(naphthoic acid), 3-히드록시-2-나프토산, 클로라닐산(chloranilic acid), 탄닌산, 2-히드록시벤질알코올, 1,2-시클로헥산디올, 1,2-프로판디올 및 글리세롤 등을 들고 있지만, 이 중에서도, 카테콜, 2,3-디히드록시나프탈렌, 2,2'-비페놀 및 3-히드록시-2-나프토산이 보존 안정성이나 내습 신뢰성의 면에서 보다 바람직하다.
- <67> 또 일반식 (3)으로 표시되는 화합물 중 Z<sub>1</sub>는 치환 혹은 무치환의 방향환 또는 치환 혹은 무치환의 복소환을 가

는 유기기 혹은 치환 혹은 무치환의 지방족기를 나타내고, 이들 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 옥틸기 등의 지방족 탄화수소기나, 페닐기, 벤질기, 나프틸기 및 비페닐기 등의 방향족 탄화수소기, 글리시딜옥시프로필기, 메르캅토프로필기, 아미노프로필기, 비닐기 등의 반응성 치환기를 들 수 있지만, 이들 중에서도, 메틸기, 페닐기, 나프틸기 및 비페닐기가 열안정성의 면에서 보다 바람직하다.

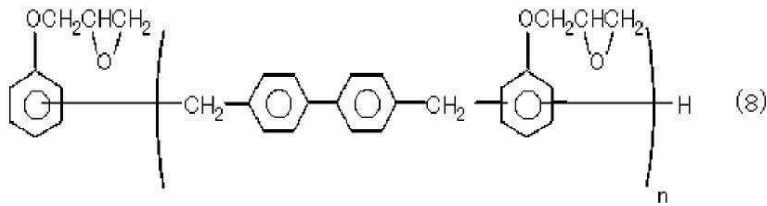
- <68> 상기 실리케이트염은 종래의 경화촉진제와 비교하여, 경화촉진제로서의 특성, 특히 경화성 및 유동성이 매우 뛰어난 것이고, 상술의 2핵체 함유율을 높은 비페닐렌 골격을 가지는 페놀 아랄킬형 에폭시 수지와 병용함으로써, 보다 고도의 조성물의 설계를 가능하게 한다.
- <69> 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 (A)~(D) 성분을 주성분으로 하지만, 필요에 따라서 카르나우바 왁스 등의 천연 왁스, 폴리에틸렌 왁스 등의 합성 왁스, 스테아린산이나 스테아린산 아연 등의 고급 지방산 및 그 금속염류 혹은 파라핀 등의 이형체; 카본 블랙, 철단(colcothar) 등의 착색제; 히드로탈사이트류나 마그네슘, 알루미늄, 비스무스, 티탄, 지르코늄으로부터 선택되는 원소의 함유산화물 등의 이온 트랩제; 실리콘 오일, 고무 등의 저응력 첨가제; 티아졸린, 디아졸, 트리아졸, 트리아진, 피리미딘 등의 밀착 부여제; 브롬화 에폭시 수지나 3산화안티몬, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 붕산 아연, 몰리브덴산 아연, 포스파젠 등의 난연제 등의 첨가제를 적당히 배합해도 지장이 없다.
- <70> 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 (A)~(D) 성분 및 그 외의 첨가제 등을 믹서 등에 의해 실온에서 균일하게 혼합한 것, 추가로 그 후, 가열 물, 니더, 압출기 등의 혼련기로 용융혼련하여, 냉각 후 분쇄한 것 등, 필요에 따라서 적당히 분산도나 유동성 등을 조정할 것을 이용할 수 있다.
- <71> 본 발명의 에폭시 수지 조성물의 경화물에 의해 반도체 소자를 봉지하여 반도체 장치를 제조하려면, 상기 에폭시 수지 조성물을 이용하고, 트랜스퍼 몰드, 컴프레션 몰드, 인젝션 몰드 등의 성형 방법으로 봉지 성형하면 된다.
- <72> 봉지를 실시하는 반도체 칩으로는 예를 들면, 집적회로, 대규모 집적회로, 트랜지스터, 사이리스터, 다이오드, 고체 촬상 소자 등으로 특별히 한정되는 것이 아니고, 반도체 장치의 형태도 특별히 한정되지 않는다. 저압 트랜스퍼 성형 등의 방법으로 봉지된 반도체 장치는 그대로, 혹은 80-200℃의 온도에서 15초-10시간에 걸쳐 완전 경화시킨 후, 전자기기 등에 탑재된다.
- <73> 본 발명의 반도체 장치의 형태는 특별히 한정되는 않지만, 예를 들면 듀얼 인라인 패키지(DIP), 플라스틱 리드 부착 칩 캐리어(PLCC), 쿼드 플랫 패키지(QFP), 스몰 아웃라인 패키지(SOP), 스몰 아웃라인 J-리드 패키지(SOJ), 박형 스몰 아웃라인 패키지(TSOP), 박형 쿼드 플랫 패키지(TQFP), 테이프 캐리어 패키지(TCP), 볼 그리드 어레이(BGA), 칩 사이즈 패키지(CSP) 등을 들 수 있다.

### 실시예

- <77> 이하에 본 발명의 실시예를 나타내지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다. 배합 비율은 중량부로 한다.
- <78> 여기서 일례로서, 경화촉진제 1의 합성 방법에 대해 나타내지만, 이에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- <79> [경화촉진제 1의 합성 방법]
- <80> 메탄올 1800 g을 넣은 플라스크에, 페닐트리메톡시실란 249.5g, 2,3-디히드록시나프탈렌 384.0 g을 가해 녹이고, 다음에 실온교반하에서 28% 나트륨 메톡시드-메탄올 용액 231.5 g을 적하하였다. 또한 미리 준비한 테트라페닐포스포늄 브로마이드 503.0 g를 메탄올 600 g에 녹인 용액을 거기에 실온교반하에서 적하하면 결정이 석출했다. 석출한 결정을 여과, 수세, 진공건조하여, 도백색(挑白色) 결정의 경화촉진제 1을 얻었다.

### 실시예 1

- <82> · 에폭시 수지 1: 하기 식 (8)로 표시되는 에폭시 수지에 있어서, 2핵체(n=1)의 비율이 GPC 면적비로 70%, 또한 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 40%, 같이 오르소 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 15%, 한쪽이 파라 위치로 배향하고, 다른 쪽이 오르소 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 45%인 비페닐렌 골격을 가지는 페놀아랄킬형 에폭시 수지(150℃에서의 ICI 용융 점도 0.2 푸와즈, 연화점 95℃, 에폭시 당량 259): 6.70 중량부



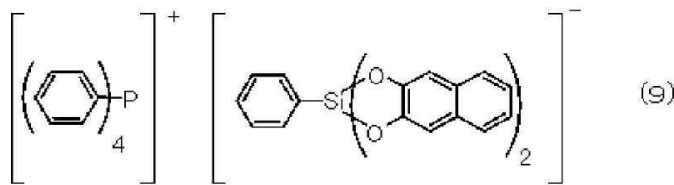
<83>

<84> · 경화제 1: 비페닐렌 골격을 가지는 페놀 아랄킬형 수지(메이와화성(주)제, 상품명 MEH-7851SS, 연화점 107℃, 수산기 당량 204): 4.80 중량부

<85> · 용융 구상 실리카 1: (평균 입경 22 μm, 비표면적 3.0 m<sup>2</sup>/g): 72.00 중량부

<86> · 용융 구상 실리카 2: (평균 입경 0.5 μm, 비표면적 6.0 m<sup>2</sup>/g): 15.00 중량부

<87> · 경화촉진제 1: 하기 식 (9)로 표시되는 경화촉진제: 0.50 중량부



<88>

<89> · 실란 커플링제: γ-메르카프토프로필트리메톡시실란: 0.30 중량부

<90> · 카르나우바 왁스: 0.30 중량부

<91> · 카본 블랙: 0.40 중량부를 믹서를 이용하여 혼합한 후, 표면 온도가 95℃와 25℃의 2개 물을 이용하여 혼련하고, 냉각 후 분쇄하여 에폭시 수지 조성물을 얻었다. 혼련 전의 에폭시 수지 및 상기 방법에 의해 얻어진 에폭시 수지 조성물의 특성을 이하의 방법으로 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

<92> **평가방법**

<93> **에폭시 수지 취급성:** 분쇄 후의 에폭시 수지 분말을 25℃에서 24시간 방치하여, 블로킹하고 있는 것은 ×, 그렇지 않은 것은 ○로 했다. 블로킹을 볼 수 있는 에폭시 수지는 생산성을 떨어뜨릴 뿐 아니라, 불균일 분산에 의한 특성이 불규칙해지기 때문에 공업화할 수 없다.

<94> **스파이럴 플로우:** 저압 트랜스퍼 성형기(코타키정밀기계 주식회사제, KTS-15)를 이용하고, EMMI-1-66에 준한 스파이럴 플로우 측정용 금형에 금형 온도 175℃, 주입 압력 6.9MPa, 경화 시간 120초의 조건에서 상기 에폭시 수지 조성물을 주입하여 유동 길이(flow length)를 측정했다. 단위는 cm.

<95> **쇼어 D 경도:** 저압 트랜스퍼 성형기(후지와정밀기계 주식회사제, TEP-50-30)를 이용하고, 금형 온도 175℃, 주입 압력 9.8MPa, 경화 시간 120초의 조건에서, 시험편(20mm X 6mm X 4mm 두께)을 상기 에폭시 수지 조성물로 성형하고 형(型)을 열어 10초 후에 측정한 쇼어 D 경도의 값을 경화성으로 했다. 쇼어 D 경도는 경화성의 지표이며, 수치가 80 이상이면 성형 불량을 방지할 수 있다.

<96> **금선 흐름율(Gold-wire sweeping ratio):** 저압 트랜스퍼 성형기(주식회사 사이넥스사제, YKC)를 이용하고, 금형 온도 175℃, 주입 압력 9.8MPa, 경화 시간 90초의 조건에서, 208 핀 QFP(구리 프레임 : 28mm X 28mm X 3.2 mm 두께, 패드 크기 : 11mm X 11mm, 칩 크기 7mm X 7mm X 0.35 mm 두께)를 상기 에폭시 수지 조성물로 봉지 성형하여, 175℃, 2시간으로 후경화했다. 실온까지 냉각한 후, 연 X선(soft X-ray) 투시 장치로 관찰하여, 금선의 흐름율을 (흐름량)/(금선 길이)의 비율로 나타내고, 이 값이 가장 커지는 금선부의 값을 기재하였다. 단위는 %. 이 값이 5%를 넘으면 인접하는 금선끼리 접촉할 가능성이 높다.

<97> **내연성:** 저압 트랜스퍼 성형기(코타키세이키 주식회사제, KTS-30)를 이용하고, 성형 온도 175℃, 주입 압력 9.8MPa, 경화 시간 120초의 조건에서, 시험편(127mm X 12.7mm, 3.2 mm 두께 및 1.6 mm 두께)을 상기 에폭시 수지 조성물로 성형하고, 애프터-베이킹(after-baking)으로서 175℃, 8시간 처리한 후, UL-94 수직법에 준해 ΣF 및 F<sub>MAX</sub>를 측정하고 내연성을 판정했다.

<98> **내용집 리플로우성(solder-reflow resistance):** 저압 트랜스퍼 자동 성형기(다이이치정공 주식회사제, GP-ELF)를 이용하고, 금형 온도 175℃, 주입 압력 9.8MPa, 경화 시간 90초의 조건에서, 176pLQFP(구리 프레임 : 24mm X 24mm X 1.4 mm 두께, 패드 크기: 9.5mm X 9.5mm, 칩 크기 : 7mm X 7mm X 0.35 mm 두께)를 상기 에폭시 수지 조성물로 봉지 성형한 후, 175℃, 4시간, 후경화하여, 각 16개의 샘플을 85℃, 상대습도 85%의 환경하에서 168시간 처리하고, 그 후 IR 리플로우(260℃)에서 10초간 처리했다. 초음파 탐상장치를 이용, 관찰하여 내부 크랙 및 각종 계면박리의 유무를 조사했다. 내부 크랙 또는 각종 계면의 박리가 1개라도 발견된 것은 불량으로 하여, 불량 패키지의 개수가 n개일 때, n/16으로 표시했다.

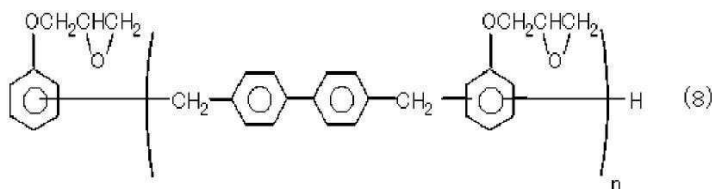
<99> **실시예 2-11, 비교예 1-8**

<100> 표 1, 2의 배합에 따라, 실시예 1과 마찬가지로 하여 에폭시 수지 조성물을 얻고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 평가했다. 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

<101> 실시예 1 이외에 이용한 원재료를 이하에 나타낸다.

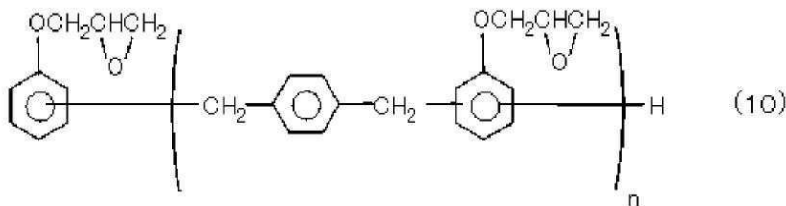
<102> · 에폭시 수지 2: 하기 식 (8)로 표시되는 에폭시 수지에 있어서, 2핵체(n=1)의 비율이 GPC 면적비로 85%이며, 또한 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 50%, 같이 오르소 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 5%, 한쪽이 파라 위치로 배향하고, 다른 한쪽이 오르소 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 45%인 비페닐렌 골격을 가지는 페놀 아랄킬형 에폭시 수지(150℃에서의 ICI 용융 점도 0.1 푸와즈, 연화점 98℃, 에폭시 당량 250)

<103> · 에폭시 수지 3: 하기 식 (8)로 표시되는 에폭시 수지에 있어서, 2핵체(n=1)의 비율이 GPC 면적비로 30%이며, 또한 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 25%, 같이 오르소 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 30%, 한쪽이 파라 위치로 배향하고, 다른 한쪽이 오르소 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 45%인 비페닐렌 골격을 가지는 페놀 아랄킬형 에폭시 수지(일본화약(주)제, NC3000, 150℃에서의 ICI 용융 점도 1.1 푸와즈, 연화점 58℃, 에폭시 당량 274)



<104>

<105> · 에폭시 수지 4: 하기 식 (10)으로 표시되는 에폭시 수지(연화점 53℃, 에폭시 당량 236)



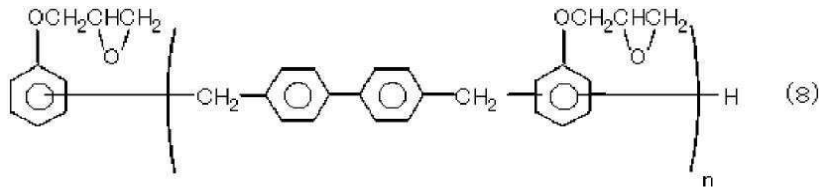
<106>

<107> · 에폭시 수지 5: 비스페놀 A형 결정성 에폭시 수지(재팬에폭시레진(주)제, YL6810, 에폭시 당량 171, 용점 45℃)

<108> · 에폭시 수지 6: 비페닐형 결정성 에폭시 수지(재팬에폭시레진(주)제, YX-4000K, 에폭시 당량 185, 용점 105℃)

<109> · 에폭시 수지 7: 하기 식 (8)로 표시되는 에폭시 수지에 있어서, 2핵체(n=1)의 비율이 GPC 면적비로 70%이며, 또한 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 25%, 같이 오르소 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 30%, 한쪽이 파라 위치로 배향하고, 다른 한쪽이 오르소 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 45%인 비페닐렌 골격을 가지는 페놀 아랄킬

형 에폭시 수지(150℃에서의 ICI 용융 점도 0.2 푸와즈, 연화점 81℃, 에폭시 당량 255)



<110>

<111>

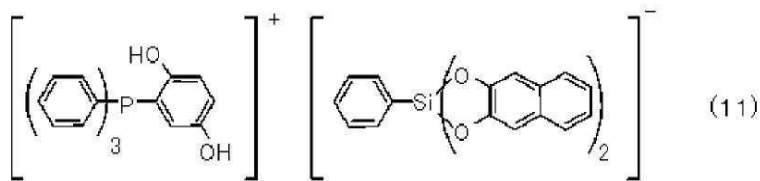
· 경화제 2: 파라크실렌 변성 노볼락형 페놀 수지(미츠이화학(주)제, XLC-4L, 수산기 당량 168, 연화점 62℃)

<112>

· 경화제 3: 페닐렌 골격을 가지는 β-나프톨·아탈킬 수지(토토화성(주)제, SN-160L, 수산기 당량 178, 연화점 62℃)

<113>

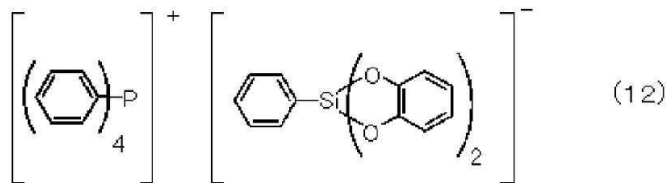
· 경화촉진제 2: 하기 식 (11)로 표시되는 경화촉진제



<114>

<115>

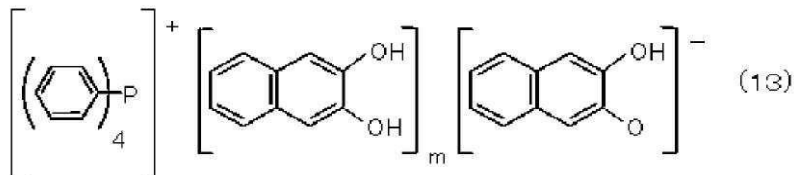
· 경화촉진제 3: 하기 식 (12)로 표시되는 경화촉진제



<116>

<117>

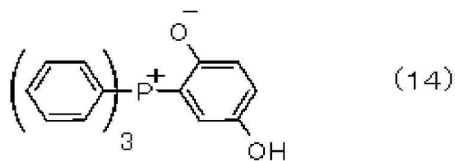
· 경화촉진제 4: 하기 식 (13)으로 표시되는 경화촉진제(식 (13)에 있어서, m=1)



<118>

<119>

경화촉진제 5: 하기 식 (14)로 표시되는 경화촉진제



<120>

**표 1**

<121>

	실시예										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
에폭시 수지 1	6.70	6.85	5.53	5.68	3.83	5.98	5.85	5.54	5.54		6.85
에폭시 수지 2										6.61	
에폭시 수지 4					1.64						
경화제 1	4.80	4.90	3.97	4.07	4.03			3.96	3.96	4.89	4.90
경화제 2						3.52					
경화제 3							3.65				

용융 구상 실리카 1	72.00	72.00	74.00	74.00	74.00	74.00	74.00	74.00	74.00	72.00	72.00
용융 구상 실리카 2	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
경화촉진제 1	0.50		0.50		0.50	0.50	0.50			0.50	
경화촉진제 2								0.50			
경화촉진제 3									0.50		
경화촉진제 4		0.25		0.25							
경화촉진제 5											0.25
실란 커플링제	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
카르나우바 왁스	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
카본블랙	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
에폭시 수지의 취급성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
스파이럴 플로우[cm]	152	131	133	110	135	149	133	143	141	164	115
쇼어 D 경도	83	81	87	83	89	89	86	81	88	80	75
금선변형률[%]	2.1	3.0	2.9	4.7	3.0	2.7	2.8	2.6	2.7	1.9	4.1
내연성(3.2 mm 두께)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
내연성(1.6 mm 두께)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
내용접 리플로우성	크랙 불량	0/16	0/16	0/16	0/16	0/16	0/16	0/16	0/16	0/16	0/16
	박리 불량	0/16	0/16	0/16	0/16	0/16	0/16	0/16	0/16	0/16	0/16

표 2

<122>

	비교예								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
에폭시 수지 3	6.85	7.00	5.67	7.00	3.06	3.12	2.59		
에폭시 수지 5					3.06				
에폭시 수지 6						3.12	2.59		
에폭시 수지 7								6.67	
경화제 1	4.65	4.75	3.83	4.75	5.38	5.26	4.32	4.83	
용융 구상 실리카 1	72.00	72.00	74.00	72.00	72.00	72.00	74.00	72.00	
용융 구상 실리카 2	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	
경화촉진제 1	0.50		0.50		0.50	0.50	0.50	0.50	
경화촉진제 4		0.25							
경화촉진제 5				0.25					
실란 커플링제	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
카르나우바 왁스	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
카본블랙	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	
에폭시 수지의 취급성	○	○	○	○	○	○	○	X	
스파이럴 플로우[cm]	122	98	111	84	143	139	124	재료화 불가	
쇼어 D 경도	86	85	88	84	82	81	83		
금선변형률[%]	3.9	5.6	4.9	6.3	2.8	3.0	3.5		
내연성(3.2 mm 두께)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0		
내연성(1.6 mm 두께)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1		
내용접 리플로우성	크랙 불량	9/16	8/16	0/16	0/16	16/16	16/16		0/16
	박리 불량	16/16	16/16	16/16	0/16	16/16	16/16		16/16

<123> 실시예 1-11은 (A) 일반식 (1)로 표시되는 에폭시 수지에 있어서, 2핵체(일반식 (1)에 있어서, n=1인 성분)의 비율이 GPC 면적비로 60% 이상, 100% 이하이며, 또한 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2 핵체 전체에 대해 35% 이상, 100% 이하인 에폭시 수지를 포함하는 것이고, 상기 (A) 에폭시 수지의 종류와 배합 비율 및, (B) 경화제의 종류, (C) 무기 충전제의 배합 비율 및 (D) 경화촉진제의 종류 등을 바꾼 것을 포함하는 것이지만, 그 중 어느 하나에 있어서도, 양호한 유동성(스파이럴 플로우), 금선 흐름율, 내연성 및 내용접 리플로우성을 얻을 수 있었다. 또 (D) 경화촉진제로서 일반식 (3)으로 표시되는 화합물 또는 식 (13)으로 표시되는

경화촉진제를 이용한 실시예 1-10은 경화성(쇼어 경도 D)도 양호했다.

<124> 또한, 본 발명의 (A) 에폭시 수지 대신에, 일반식 (1)로 표시되는 에폭시 수지이지만, 2핵체(일반식 (1)에 있어서, n=1인 성분)의 비율이 GPC 면적비로 60% 미만이며, 또한 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 35% 미만인 에폭시 수지 3을 이용한 비교예 1-3은 모두, 각각의 대응하는 실시예와 비교하여(비교예 1과 실시예 1, 비교예 2와 실시예 2, 비교예 3과 실시예 3), 유동성, 금선 흐름율 및 내용접 리플로우성이 뒤떨어지는 결과가 되었다. 또 추가로, 경화촉진제로서 경화촉진제 5를 이용한 비교예 4에서는 저탄성률화 효과에 의해 내용접 리플로우성은 양호해졌지만, 유동성, 금선 흐름율이 현저하게 뒤떨어지는 결과가 되었다. 또 에폭시 수지로서 에폭시 수지 5(비스페놀 A형 에폭시 수지)나 에폭시 수지 6(비페닐형 에폭시 수지) 등의 결정성 에폭시 수지를 병용한 비교예 5, 6에서는 유동성, 금선 흐름율은 양호해졌지만, 내용접 리플로우성이 현저하게 뒤떨어져, 내연성도 뒤떨어지는 결과가 되었다. 또한, (C) 무기 충전제의 배합 비율을 2% 증가시킨 비교예 7에서도, 여전히 내용접 리플로우성이 뒤떨어지는 결과가 되고 있어 내연성에 대해서도 불충분한 결과가 되었다. 또 본 발명의 (A) 에폭시 수지 대신에, 일반식 (1)로 표시되는 에폭시 수지이며, 2핵체(일반식 (1)에 있어서, n=1인 성분)의 비율이 GPC 면적비로 60% 이상(70%)이지만, 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 35% 미만(20%)인 에폭시 수지 7은 분쇄시에 있어서 분쇄기 내에서 용착이 발생하고, 또한 분쇄 후의 분말은 곧바로 블로킹을 일으키는 등, 매우 취급성이 뒤떨어졌기 때문에 에폭시 수지 조성물로 할 수 없었다.

<125> 이상과 같이, 일반식 (1)로 표시되는 에폭시 수지여도, 2핵체의 비율 및 2핵체 내에서의 특정 위치에 배향하는 성분의 비율이 본 발명에 규정하는 수치 범위를 만족시키지 않는 에폭시 수지를 이용했을 경우에는 경화촉진제의 종류를 변경하거나 다른 에폭시 수지와 병용하거나 하는 등을 구사해도, 유동성, 금선 흐름율, 내연성 및 내용접 리플로우성을 동시에 만족할 수 있는 것은 곤란하고, 본 발명의 (A) 일반식 (1)로 표시되는 에폭시 수지에 있어서, 2핵체(일반식 (1)에 있어서, n=1인 성분)의 비율이 GPC 면적비로 60% 이상, 100% 이하이며, 또한 2핵체 중의 비스(페닐메틸)부가 2개의 페닐글리시딜 에테르에서의 글리시딜 에테르기의 결합 위치에 대해, 같이 파라 위치로 배향하고 있는 것의 비율이 NMR 면적비로 2핵체 전체에 대해 35% 이상, 100% 이하인 에폭시 수지를 이용하는 것의 유효성이 분명해졌다.

**도면의 간단한 설명**

<74> 상술한 목적 및 그 외의 목적, 특징 및 이점은 이하에 기술하는 바람직한 실시형태 및 그에 부수하는 이하의 도면에 의해서 더욱 명확하게 된다.

<75> 도 1은 본 발명에 관한 에폭시 수지 조성물을 이용한 반도체 장치의 일례에 대해서, 단면 구조를 나타낸 도면이다.

<76> 다이패드 (3) 위에, 다이본드재(die-bond material) 경화체 (2)를 통하여 반도체 소자 (1)가 고정되고 있다. 반도체 소자 (1)의 전극 패드와 리드 프레임 (5) 사이는 금선(gold wire) (4)에 의해서 접속되고 있다. 반도체 소자 (1)는 봉지용 수지 조성물의 경화체 (6)에 의해서 봉지되고 있다.

도면

도면1

