



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08L 63/00 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0032697
(43) 공개일자 2007년03월22일

(21) 출원번호 10-2006-7026632
(22) 출원일자 2006년12월18일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2006년12월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/009753
국제출원일자 2005년05월27일

(87) 국제공개번호 WO 2005/116104
국제공개일자 2005년12월08일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00158372 2004년05월27일 일본(JP)

(71) 출원인 스미토모 베이클라이트 가부시카가이샤
일본 도쿄도 시나가와쿠 히가시시나가와 2초메 5반 8고

(72) 발명자 구로다 히로후미
일본국 도치기 우즈노미야시 기요하라코교단치 20-7 스미토모베이클라이트 가부시카가이샤 우즈노미야 공장 내

(74) 대리인 서종완

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 반도체 봉지용 수지 조성물 및 반도체장치

(57) 요약

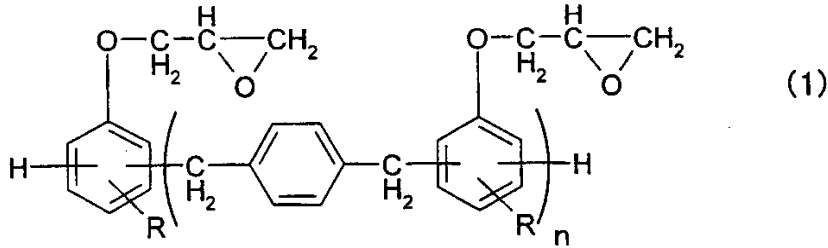
내납땜 크랙성, 내연성을 손상시키지 않고 유동성·성형성이 우수한 특성을 갖는 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 소정의 구조를 갖는 에폭시 수지(A), 소정의 구조를 갖는 페놀계 수지(B), 무기 충전제(C), 경화 촉진제(D), 실란 커플링제(E), 방향환을 구성하는 2개 이상의 인접하는 탄소원자에 각각 수산기가 결합된 화합물(F)를 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 수지 조성물이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

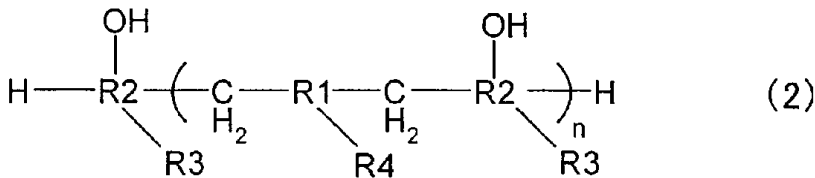
하기 화학식 1로 나타내어지는 에폭시 수지(A), 하기 화학식 2로 나타내어지는 페놀계 수지(B), 무기 충전제(C), 경화 촉진제(D), 실란 커플링제(E), 방향환을 구성하는 2개 이상의 인접하는 탄소원자에 각각 수산기가 결합된 화합물(F)를 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 수지 조성물.

[화학식 1]



(단, 상기 화학식 1에 있어서, R은 각각 동일해도 상이해도 되고, 수소 또는 탄소수 4 이하의 탄화수소이며, n은 평균값으로 1 이상 5 이하의 양수이다.)

[화학식 2]



(단, 상기 화학식 2에 있어서, R1은 페닐렌기, 비페닐렌기 또는 나프틸렌기이고; R2는 OH기와 함께 페놀, α-나프톨 또는 β-나프톨 골격을 형성하며; R3, R4는 각각 R2, R1에 도입되는 기로, 수소 또는 탄소수 10 이하의 탄화수소기이며, 이들은 서로 동일해도 상이해도 되고; n은 평균값으로 1 이상 10 이하의 양수이다.)

청구항 2.

제1항의 반도체 봉지용 수지 조성물에 있어서, 상기 화합물(F)를 해당 수지 조성물 전체의 0.01 중량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 수지 조성물.

청구항 3.

제1항의 반도체 봉지용 수지 조성물에 있어서, 실란 커플링제(E)를 해당 수지 조성물 전체의 0.01 중량% 이상 1 중량% 이하 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 수지 조성물.

청구항 4.

제1항의 반도체 봉지용 수지 조성물에 있어서, 상기 화합물(F)는 상기 방향환을 구성하는 2개의 인접하는 탄소원자에 각각 수산기가 결합된 화합물인 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 수지 조성물.

청구항 5.

제1항의 반도체 봉지용 수지 조성물에 있어서, 상기 화합물(F)의 방향환이 나프탈렌고리인 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 수지 조성물.

청구항 6.

제5항의 반도체 봉지용 수지 조성물에 있어서, 상기 화합물(F)는 상기 나프탈렌고리를 구성하는 2개의 인접하는 탄소원자에 각각 수산기가 결합된 화합물인 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 수지 조성물.

청구항 7.

제1항의 반도체 봉지용 수지 조성물에 있어서, 무기 충전제(C)의 함유량이 80 중량% 이상 92 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 수지 조성물.

청구항 8.

제1항의 반도체 봉지용 수지 조성물을 사용하여 반도체 소자를 봉지해서 되는 것을 특징으로 하는 반도체장치.

명세서

기술분야

본 발명은 반도체 봉지용 수지 조성물 및 그것을 사용한 반도체장치에 관한 것이다.

배경기술

최근, 반도체장치는 생산성, 비용, 신뢰성 등의 밸런스가 우수하다는 이유로 에폭시 수지 조성물을 사용하여 봉지(encapsulating)되는 것이 주류로 되어 있다. 반도체장치의 소형화, 박형화(薄型化)에 수반하여, 봉지용 에폭시 수지 조성물에 대해서는, 보다 한층의 저점도화, 고강도화가 요구되고 있다. 또한, 환경문제로부터 Br 화합물이나 산화안티몬 등의 난연제(flame retardant)를 사용하지 않고 난연화(flame retardance)하는 요구가 높아지고 있다. 이러한 배경으로부터, 최근의 에폭시 수지 조성물의 동향은, 보다 저점도의 수지를 적용하여, 보다 많은 무기 충전제(inorganic filler)를 배합하는 경향이 강해지고 있다. 또한 새로운 움직임으로서, 반도체장치를 실장(mounting)할 때, 종래보다도 용점이 높은 무연 납땜(unleaded solder)의 사용이 높아지고 있다. 이 납땜의 적용에 의해 실장온도(mounting temperature)를 종래에 비해 약 20℃ 높게 할 필요가 있어, 실장 후의 반도체장치의 신뢰성이 현재 상황에 비해 현저히 저하되는 문제가 발생하고 있다. 이러한 사실로부터 에폭시 수지 조성물의 레벨 업에 의한 반도체장치의 신뢰성 향상요구가 가속적으로 강해지고 있어, 수지의 저점도화와 무기 충전제의 고충전화에 박차가 가해지고 있다.

성형시에 저점도, 고유동성을 유지하기 위해서는, 용융점도가 낮은 수지를 사용하거나(예를 들면, 특허문헌 1 참조), 또한 무기 충전제의 배합량을 높이기 위해 무기 충전제를 실란 커플링제(silane coupling agent)로 표면처리하는 방법이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조). 그러나, 이들 방법만으로는 실장시의 내납땜 크랙성, 유동성, 및 난연성 전부를 만족하는 수법은 아직 발견되지 않았다.

따라서 본 출원인은, 내납땜 크랙성, 난연성이 우수한 비페닐렌 골격 함유 페놀 아랄킬형 에폭시 수지, 비페닐렌 골격 함유 페놀 아랄킬형 경화제를 사용한 에폭시 수지 조성물을 제안하고 있다(예를 들면, 특허문헌 3 참조). 이 에폭시 수지 조성물은 분자 골격에 방향족환(aromatic ring)을 많이 포함하기 때문에 연소시, 성형물 표층에 탄화층을 형성함으로써, 추가적인 연소를 억제하여, 우수한 내연성(flame retardance)을 나타낸다. 또한, 방향족환 구조 함유에 의한 소수성(hydrophobicity)의 향상, 가교점(cross-linking point)간 거리증대에 의한 열시(熱時) 저탄성율화가 내납땜 크랙성 향상에 기여하고 있다.

특허문헌 1 : 일본국 특허공개 제(평)7-130919호 공보

특허문헌 2 : 일본국 특허공개 제(평)8-20673호 공보

특허문헌 3 : 일본국 특허공개 제(평)11-140277호 공보

발명의 상세한 설명

발명의 개시

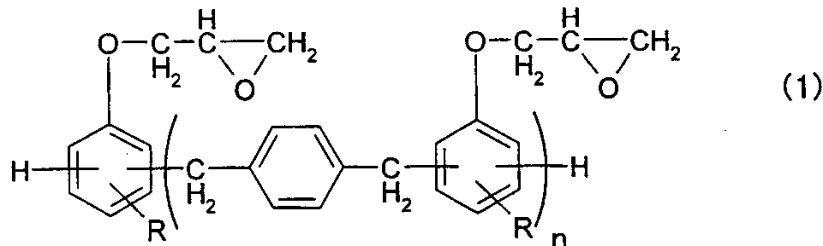
그러나, 난연제 프리(flame retardant-free)이고 또한 반도체장치의 신뢰성 향상에 대한 요구가 고도화되어, 추가적인 내납땜 크랙성, 내연성의 향상이 요망되고 있다. 그 대책으로서는 무기 충전제의 배합량을 높임으로써 해결할 수 있을 것으로 생각되지만, 비페닐렌 골격 함유 에폭시 수지, 경화제는 용융점도가 낮지 않아, 유동성, 경화성이 손상될 가능성이 높다. 유동성과 경화성도 함께 만족하는 기술이 요구되고 있었다.

본 발명은 상기 사정에 비추어 이루어진 것으로, 그 목적은 내납땜 크랙성, 내연성이 우수하고, 또한 유동성, 경화성이 우수한 반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물 및 그것을 사용한 반도체장치를 제공하는 것에 있다.

본 발명은,

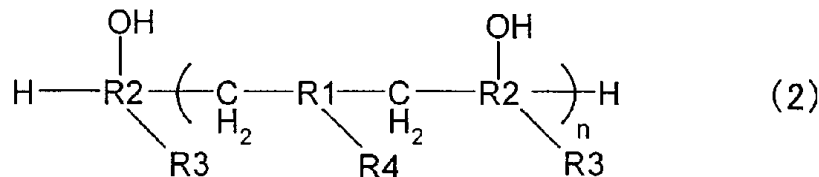
[1] 하기 화학식 1로 나타내어지는 에폭시 수지(A), 하기 화학식 2로 나타내어지는 페놀계 수지(B), 무기 충전제(C), 경화 촉진제(D), 실란 커플링제(E), 방향환(aromatic ring)을 구성하는 2개 이상의 인접하는 탄소원자에 각각 수산기가 결합된 화합물(F)를 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 수지 조성물.

화학식 1



(단, 상기 화학식 1에 있어서, R은 각각 동일해도 상이해도 되고, 수소 또는 탄소수 4 이하의 탄화수소이며, n은 평균값으로 1 이상 5 이하의 양수(positive number)이다.)

화학식 2



(단, 상기 화학식 2에 있어서, R1은 페닐렌기, 비페닐렌기 또는 나프틸렌기이고; R2는 OH기와 함께 페놀, α-나프톨 또는 β-나프톨 골격을 형성하며; R3, R4는 각각 R2, R1에 도입되는 기로, 수소 또는 탄소수 10 이하의 탄화수소기이며, 이들은 서로 동일해도 상이해도 되고; n은 평균값으로 1 이상 10 이하의 양수이다.)

[2] [1]의 반도체 봉지용 수지 조성물에 있어서, 상기 화합물(F)를 해당 수지 조성물 전체의 0.01 중량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 수지 조성물,

[3] [1]의 반도체 봉지용 수지 조성물에 있어서, 실란 커플링제(E)를 해당 수지 조성물 전체의 0.01 중량% 이상 1 중량% 이하 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 수지 조성물,

[4] [1]의 반도체 봉지용 수지 조성물에 있어서, 상기 화합물(F)는 상기 방향환을 구성하는 2개의 인접하는 탄소원자에 각각 수산기가 결합된 화합물인 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 수지 조성물,

[5] [1]의 반도체 봉지용 수지 조성물에 있어서, 상기 화합물(F)의 방향환이 나프탈렌고리인 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 수지 조성물,

[6] [5]의 반도체 봉지용 수지 조성물에 있어서, 상기 화합물(F)는 상기 나프탈렌고리를 구성하는 2개의 인접하는 탄소원자에 각각 수산기가 결합된 화합물인 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 수지 조성물,

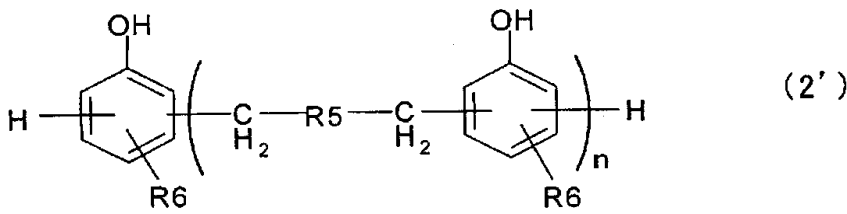
[7] [1]의 반도체 봉지용 수지 조성물에 있어서, 무기 충전제(C)의 함유량이 80 중량% 이상 92 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 반도체 봉지용 수지 조성물,

[8] [1]의 반도체 봉지용 수지 조성물을 사용하여 반도체 소자를 봉지해서 되는 것을 특징으로 하는 반도체장치,

이다.

또한, 상기 화학식 2의 화합물에는, 하기 화학식 2'와 같은 태양이 포함된다.

[화학식 2']



(단, 상기 화학식 2'에 있어서, R5는 페닐렌기 또는 비페닐렌기이고, R6는 각각 동일해도 상이해도 되며, 수소 또는 탄소수 4 이하의 탄화수소이고, n은 평균값으로 1 이상 5 이하의 양수이다.)

본 발명에 의하면, 종래기술에서는 얻기가 곤란했던 내납땜 크랙성, 내연성을 손상시키지 않고 성형시의 유동성·성형성이 우수하여, 표면 실장형 반도체장치 패키징용으로서 적합한 에폭시 수지 조성물을 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

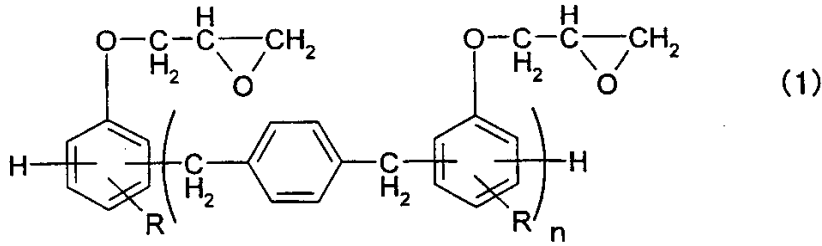
이하, 본 발명의 반도체 봉지용 수지 조성물의 실시형태에 대해서 상세하게 설명한다.

상기 반도체 봉지용 수지 조성물의 실시형태인 에폭시 수지 조성물은, 하기의 화학식 1로 나타내어지는 에폭시 수지(A), 하기의 화학식 2로 나타내어지는 페놀계 수지(B), 무기 충전제(C), 경화 촉진제(D), 실란 커플링제(E), 방향환을 구성하는 2개 이상의 인접하는 탄소원자에 각각 수산기가 결합된 화합물(F)를 포함하고, 이것에 의해 내납땜 크랙성, 내연성이 우수하고, 또한 유동성, 경화성이 우수한 반도체 봉지용 수지 조성물이 얻어지는 것이다.

이하, 각 성분에 대해서 상세하게 설명한다.

본 실시형태에서 사용되는 에폭시 수지(A)는 화학식 1로 나타내어지는 구조를 갖는다.

[화학식 1]

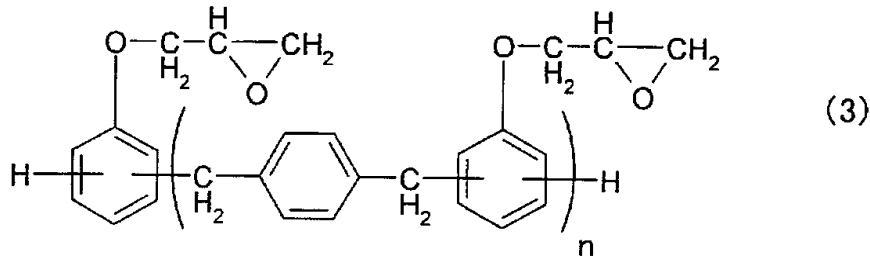


화학식 1에 있어서, R은 각각 동일해도 상이해도 되고, 수소 또는 탄소수 4 이하의 탄화수소이며, 예를 들면 메틸기, 에틸기, t-부틸기이다. 또한, n은 분자쇄(molecular chain) 중의 페닐렌 골격부분 및 옥시페닐렌 골격부분으로 되는 유닛 수의 평균값으로 1 이상 5 이하, 바람직하게는 1 이상 3 이하의 양수이다.

이와 같은 에폭시 수지(A)를 사용한 반도체 봉지용 수지 조성물은, 종래부터 사용되고 있는 비페닐렌 골격구조와 비교하면 방향족환의 함유율이 낮아지기 때문에, 약간의 내연성의 저하가 보이지만, 분자구조가 작아지는 것에 의한 저점도성, 높은 경화성, 높은 유리전이온도 Tg, 가열시 굽힘강도(bending strength)가 우수한 특성을 갖는다. 저점도화에 의해, 무기 충전제의 배합량을 높일 수 있기 때문에, 수지 자체의 내연성의 저하를 커버하면서, 저수흡수화에 의한 우수한 내납땜 크랙성을 갖는 것이다. 또한, 높은 유리전이온도 Tg를 가짐으로써, 반도체장치의 장기 신뢰성의 하나인 고온 보관특성이 양호해진다.

여기에서 화학식 1로 나타내어지는 에폭시 수지(A)의 구체예를 하기 화학식 3에 나타내는데, 에폭시 수지(A)는 이들에 한정되는 것은 아니다.

화학식 3



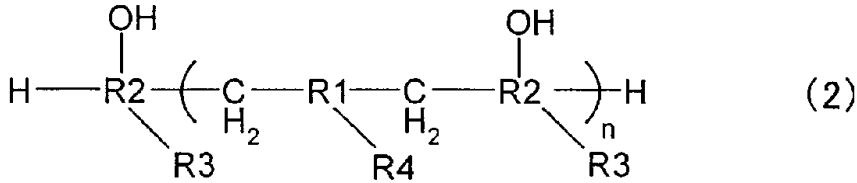
(단, 상기 화학식 3에 있어서, n은 평균값으로 1 이상 5 이하의 양수이다.)

또한, 화학식 1로 나타내어지는 에폭시 수지를 사용하는 것에 의한 효과가 손상되지 않는 범위에서, 다른 에폭시 수지와 병용할 수 있다. 병용할 수 있는 에폭시 수지로서는, 에폭시기를 갖는 모노머, 올리고머, 폴리머 전반을 가리키고, 예를 들면 페놀 비페닐 아랄킬형 에폭시 수지; 비페닐형 에폭시 수지, 스티벤형 에폭시 수지, 하이드로퀴논형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지 등의 결정성 에폭시 수지(crystalline epoxy resin); 오르토크레졸 노볼락형 에폭시 수지(ortho-cresol novolak epoxy resin), 디시클로펜타디엔 변성 페놀형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 또한 이들의 에폭시 수지는, 단독 또는 혼합해서 사용해도 지장 없다.

반도체 봉지용 에폭시 수지 조성물로서의 내습 신뢰성(reliability on resistance to humidity)을 고려하면, 에폭시 수지(A)에는 이온성 불순물인 Na 이온이나 Cl 이온이 최대한 적은 쪽이 바람직한 한편으로, 경화성 면에서 에폭시 당량은 100 g/eq 이상 500 g/eq 이하인 것이 바람직하다.

본 실시형태에서 사용되는 페놀계 수지(B)는 화학식 2로 나타내어지는 구조를 갖는다.

[화학식 2]



화학식 2에 있어서, R1은 페닐렌기, 비페닐렌기 또는 나프탈렌기이다. 또한, R2는 OH기와 함께 페놀, α-나프톨 또는 β-나프톨 골격을 형성하고, 각 R2는 서로 동일해도 상이해도 된다. R3, R4는 각각 R2, R1에 도입되는 기로, 이들은 각각 동일해도 상이해도 되며, 수소 또는 탄소수 10 이하의 탄화수소로, 예를 들면 메틸기, 에틸기, t-부틸기이다. 또한, n은 분자쇄 중의 페닐렌, 비페닐렌 또는 나프틸렌 골격부분 및 옥시페닐렌, 옥시나프틸렌 골격부분으로 되는 유닛 수의 평균값으로 1 이상 10 이하, 바람직하게는 1 이상 5 이하의 양수이다.

이러한 페놀계 수지(B)는, 옥시페닐렌 골격, 또는 옥시나프틸렌 골격 사이에 소수성의 페닐렌기 또는 소수성이며 또한 강직한(rigid) 비페닐렌 골격, 나프틸렌 골격을 갖는다. 이 때문에, 이것을 사용한 에폭시 수지 조성물의 경화물은 노볼락형 페놀 수지를 사용한 경우와 비교하여, 가교점간 거리가 길기 때문에, 고온하에 있어서 저탄성율화 되어, 반도체 소자, 유기 기관 및 금속 기관과의 밀착성이 우수하다. 또한, 방향족 골격이 소수성이고, 또한, 페놀성 수산기가 적기 때문에, 저수흡수화를 실현할 수 있다. 이들 특성의 발현에 의해, 내납땜성 향상이 가능해진다. 더욱이 나프틸렌 골격을 함유하는 화합물에 있어서는, 나프탈렌고리에 기인하는 강직성(rigidity)에 의한 유리전이온도 Tg의 상승이나 그 평면구조에 기인하는 분자간 상호작용에 의한 선팽창계수(coefficient of linear expansion)의 저하에 의해, 에어리어 표면실장형(area-surface-mount type) 반도체 패키지에 있어서의 저휨성(low warpage property)을 향상시킬 수 있다. 또한, 페놀성 수산기를 함유하는 방향족기(-R2(OH)-)로서는, 페놀, 또는 α-나프톨, β-나프톨 중 어느 것이어도 되지만, 특히 나프톨인 경우는 상술한 나프틸렌 골격을 함유하는 화합물과 마찬가지로, 유리전이온도 Tg의 상승이나 선팽창계수의 저하에 의해, 저휨성을 향상시키는 효과가 얻어질 뿐 아니라, 추가로 분자 중에 방향족 탄소를 많이 존재시키기 때문에 내연성의 향상도 실현할 수 있다.

화학식 2로 표시되는 페놀계 수지(B)로서는, 예를 들면 페닐렌 골격을 함유하는 페놀 아랄킬 수지, 비페닐렌 골격을 함유하는 페놀 아랄킬 수지, 페닐렌 골격을 함유하는 나프톨 아랄킬 수지를 들 수 있지만, 화학식 2의 구조를 갖는 범위라면 특별히 한정되는 것은 아니다.

또한, 화학식 2로 표시되는 페놀계 수지(B)에 의한 효과가 손상되지 않는 범위에서, 다른 페놀 수지와 병용할 수 있다. 병용할 수 있는 페놀 수지로서는, 예를 들면 페놀 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 트리페놀 메탄형 페놀 수지, 테르펜 변성 페놀 수지, 디시클로펜타디엔 변성 페놀 수지 등을 들 수 있다. 병용되는 페놀 수지에 있어서, 경화성 면에서 수산기 당량은 90~250 g/eq인 것이 바람직하다.

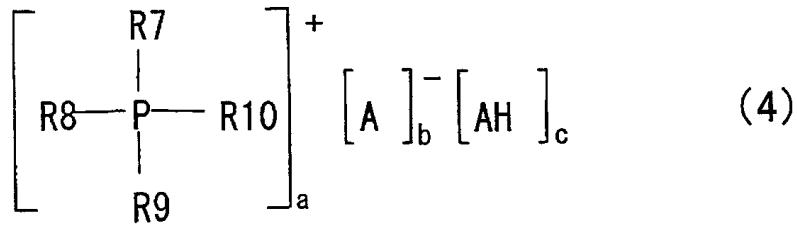
본 실시형태에서 사용되는 무기 충전제(C)로서는, 일반적으로 봉지재료(encapsulating material)에 사용되고 있는 용융 실리카, 구상 실리카, 결정 실리카, 알루미늄, 질화규소, 질화알루미늄 등을 들 수 있다. 무기 충전제의 입경(particle size)으로서, 금형(mold)으로의 충전성(filling property)을 고려하면 0.01 μm 이상 150 μm 이하인 것이 바람직하다. 또한 무기 충전제(C)의 충전량으로서, 에폭시 수지 조성물 전체의 80 중량% 이상 92 중량% 이하가 바람직하다. 무기 충전제의 충전량이 지나치게 작으면, 에폭시 수지 조성물의 경화물의 휨이 증가하고, 또한 수흡수량이 증가되어, 강도가 저하되기 때문에 내납땜성(solder resistance)이 불만족스러워지는 한편으로, 지나치게 크면, 에폭시 수지 조성물의 유동성이 손상되기 때문에 성형성에 문제를 발생시켜, 무기 충전제의 충전량을 상기의 범위로 함으로써, 양자의 밸런스가 우수한 에폭시 수지 조성물을 얻을 수 있다.

본 실시형태에서 사용되는 경화 촉진제(D)는 에폭시 수지의 에폭시기와 페놀계 수지의 수산기와의 반응을 촉진시키는 것이면 되고, 일반적으로 반도체 소자의 봉지에 사용되는 에폭시 수지 조성물에 사용되고 있는 것을 이용할 수 있다. 구체예로서 유기 포스핀, 테트라 치환 포스포늄화합물, 포스포베타인화합물 등의 인원자 함유 화합물, 1,8-디아자비시클로(5,4,0)운데센-7, 벤질디메틸아민, 2-메틸이미다졸 등의 질소원자 함유 화합물을 들 수 있다.

유기 포스핀으로서, 예를 들면 에틸포스핀, 페닐포스핀 등의 제1 포스핀, 디메틸포스핀, 디페닐포스핀 등의 제2 포스핀, 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리부틸포스핀, 트리페닐포스핀 등의 제3 포스핀을 들 수 있다.

테트라 치환 포스포늄화합물로서는, 화학식 4에 나타내는 화합물을 들 수 있다.

화학식 4

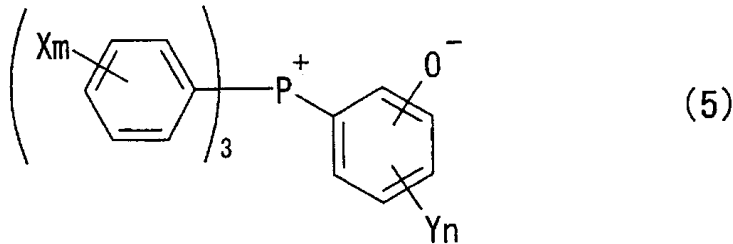


화학식 4에 있어서, P는 인원자를 나타낸다. R7, R8, R9 및 R10은 치환 또는 무치환의 방향족기, 예를 들면 모노메틸 치환 페닐기, 모노에틸 치환 페닐기 등, 또는 알킬기, 예를 들면 에틸기, 부틸기, 헥실기 등을 나타낸다. A는 히드록실기, 카르복실기, 티올기로부터 선택되는 관능기 중 어느 하나를 방향환에 적어도 하나 갖는 방향족 유기산의 음이온을 나타낸다. AH는 히드록실기, 카르복실기, 티올기로부터 선택되는 관능기 중 어느 하나를 방향환에 적어도 하나 갖는 방향족 유기산을 나타낸다. a, b는 1 이상 3 이하의 정수, c는 0 이상 3 이하의 정수이고, 또한 a=b이다.

이 화학식 4에 나타내는 화합물은, 예를 들면 이하와 같이 하여 얻어진다. 먼저, 테트라 치환 포스포늄 브로마이드와 방향족 유기산과 염기를 유기 용제에 섞어 균일하게 혼합하고, 그 용액계 내에 방향족 유기산 음이온을 발생시킨다. 이어서 물을 첨가한다. 그러면, 상기 화학식 4에 나타내는 화합물을 침전시킬 수 있다. 또한, 화학식 4에 나타내는 화합물의 사용시에, 인원자에 결합하는 R7, R8, R9 및 R10이 페닐기이고, 또한 AH는 히드록실기를 방향환에 갖는 화합물, 즉 페놀류이며, 또한 A는 상기 페놀류의 음이온에 상당하는 것인 것이 바람직하다.

포스포베타인화합물로서는, 하기 화학식 5에 나타내는 화합물을 들 수 있다.

화학식 5



화학식 5에 있어서, X는 수소 또는 탄소수 1 이상 3 이하의 알킬기이고, Y는 수소 또는 히드록실기를 나타낸다. m, n은 1 이상 3 이하의 정수이다.

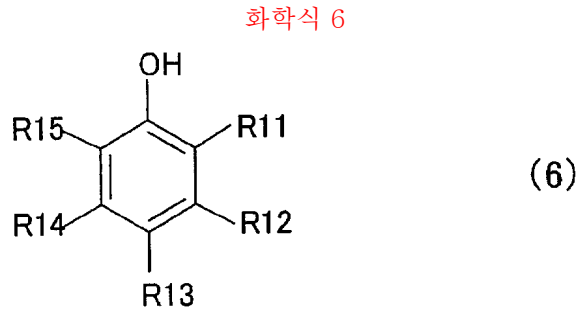
이 화학식 5에 나타내는 화합물은, 예를 들면 이하와 같이 하여 얻어진다. 먼저, 제3 포스핀인 트리방향족 치환 포스핀과 디아조늄염을 접촉시키고, 상기 트리방향족 치환 포스핀과 상기 디아조늄염이 갖는 디아조늄기와의 디아조 반응을 행하는 공정을 거쳐 얻어진다. 그러나 이것에 한정되는 것은 아니다.

본 실시형태에서 사용되는 경화 촉진제(D)의 함유량은, 전체 에폭시 수지 조성물 중 0.1 중량% 이상 1 중량% 이하가 바람직하다. 경화 촉진제(D)의 함유량이 지나치게 작으면, 에폭시 수지 조성물에 대해 목적으로 하는 경화성이 얻어지지 않는 경우가 있는 한편으로, 지나치게 크면, 에폭시 수지 조성물의 유동성이 손상되는 경우가 있는 바, 경화 촉진제의 함유량을 상기의 범위로 함으로써, 양자의 밸러스가 우수한 에폭시 수지 조성물을 얻을 수 있다.

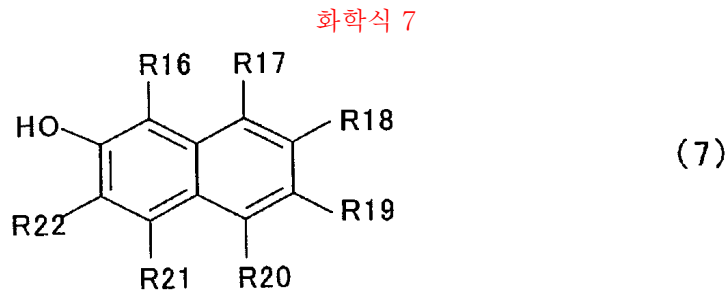
본 실시형태에서 사용되는 실란 커플링제(E)는, 에폭시실란, 아미노실란, 우레이도실란, 메르캅토실란 등으로, 특별히 한정되는 것은 없고, 에폭시 수지 조성물과 무기 충전제와의 사이에서 반응하여, 에폭시 수지 조성물과 무기 충전제와의 계면 강도를 향상시키는 것이면 된다. 또한, 후술하는 화합물(F)는 실란 커플링제(E)와 함께 사용했을 때의 상승효과에 의해, 점도 특성 및 유동 특성을 현저히 개선시킬 수 있기 때문에, 화합물(F)의 이용에 의한 효과를 충분히 얻기 위해서라도, 실란 커플링제(E)의 사용은 필수이다. 이들 실란 커플링제(E)는 단독이어도 병용해도 된다. 본 실시형태에 있어서의 실란 커플링제(E)의 함유량은, 전체 에폭시 수지 조성물 중 0.01 중량% 이상 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.05 중량% 이상 0.8 중량% 이하, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 이상 0.6 중량% 이하이다. 여기에서, 실란 커플링제(E)의 함유량이 지나치게 작으면, 화합물(F)와의 상승효과가 충분히 얻어지지 않는 한편으로, 지나치게 크면, 에폭시 수지 조성물의 수축수성이 커

저, 어느 경우에 있어서도 에폭시 수지 조성물의 반도체의 패키징에 있어서의 내납땜성이 저하되는 경우가 있는 바, 실란 커플링제(E)의 함유량을 상기의 범위로 함으로써, 반도체의 패키징에 있어서의 내납땜성이 양호한 에폭시 수지 조성물을 얻을 수 있다.

본 실시형태에서 사용되는 방향환을 구성하는 2개 이상의 인접하는 탄소원자에 각각 수산기가 결합된 화합물(F)(이하 화합물(F)라 칭한다)는, 수산기 이외의 치환기를 가지고 있어도 된다. 화합물(F)로서는, 하기 화학식 6으로 나타내어지는 단환식 화합물(monocyclic compound) 또는 하기 화학식 7로 나타내어지는 다환식 화합물(polycyclic compound)을 사용할 수 있다.



화학식 6에 있어서, R11, R15은 어느 한쪽이 수산기이다. 즉, 한쪽이 수산기일 때 다른 쪽은 수소, 수산기 또는 수산기 이외의 치환기이고, 수산기 이외의 치환기로서는 예를 들면 알킬기를 들 수 있다. R12, R13, R14은 수소, 수산기 또는 수산기 이외의 치환기이다.



화학식 7에 있어서, R16, R22는 어느 한쪽이 수산기이다. 즉, 한쪽이 수산기일 때 다른 쪽은 수소, 수산기 또는 수산기 이외의 치환기이고, 수산기 이외의 치환기로서는 예를 들면 알킬기를 들 수 있다. R17, R18, R19, R20, R21은 수소, 수산기 또는 수산기 이외의 치환기이다.

여기에서, 화학식 6으로 나타내어지는 단환식 화합물의 구체예로서, 예를 들면, 카테콜(catechol), 피로갈롤(pyrogallol), 몰식자산(gallic acid), 몰식자산 에스테르 또는 이들의 유도체를 들 수 있다. 또한, 화학식 7로 나타내어지는 다환식 화합물의 구체예로서, 예를 들면, 1,2-디히드록시나프탈렌, 2,3-디히드록시나프탈렌 및 이들의 유도체를 들 수 있다. 그 중, 유동성 및 경화성의 제어 용이함으로부터, 방향환을 구성하는 2개의 인접하는 탄소원자에 각각 수산기가 결합된 화합물이 바람직하다. 또한, 혼련고정에서의 휘발을 고려한 경우, 모핵(母核)은 저휘발성이고 칭량 안정성(weighing stability)이 높은 나프탈렌고리인 화합물로 하는 것이 보다 바람직하다. 이 관점에서는, 화합물(F)로서는, 예를 들면 1,2-디히드록시나프탈렌, 2,3-디히드록시나프탈렌 및 그의 유도체 등의 나프탈렌고리를 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 이들 화합물(F)는 2종류 이상 병용해도 된다.

화합물(F)의 함유량은 전체 에폭시 수지 조성물 중 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.01 중량% 이상 1 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.03 중량% 이상 0.8 중량% 이하, 특히 바람직하게는 0.05 중량% 이상 0.5 중량% 이하이다. 화합물(F)의 함유량이 지나치게 작으면, 실란 커플링제(E)와의 상승효과에 의해 기대되는 바와 같은 점도 특성 및 유동 특성이 얻어지지 않는 한편으로, 지나치게 크면, 에폭시 수지 조성물의 경화반응이 저해되고, 또한 얻어지는 경화물의 물성이 떨어지기 때문에, 반도체 봉지 수지로서의 성능이 저하되는 경우가 있는 바, 화합물(F)의 함유량을 상기의 범위로 함으로써, 양자의 밸러스가 우수한 에폭시 수지 조성물을 얻을 수 있다.

본 실시형태의 에폭시 수지 조성물은, (A)~(F) 성분을 필수성분으로 하는데, 이것 이외에 필요에 따라 카나우바 왁스(carnauba wax) 등의 천연 왁스, 폴리에틸렌 왁스 등의 합성 왁스, 스테아린산이나 스테아린산 아연 등의 고급 지방산 및

그의 금속염류 또는 파라핀 등의 이형제(mold-releasing agent); 카본블랙, 벵갈라(red iron oxide) 등의 착색제(coloring agent); 실리콘 오일, 실리콘 고무 등의 저응력 첨가제; 산화 비스무트 수화물 등의 무기 이온 교환체(inorganic ion exchanger); 등, 각종 첨가제를 적절히 배합해도 된다.

본 실시형태의 에폭시 수지 조성물은, (A)~(F) 성분 및 그 밖의 첨가제 등을 믹서 등을 사용하여 상온에서 균일하게 혼합한 후, 가열 롤(heating roller) 또는 니더(kneader), 압출기(extruder) 등으로 용융 혼련하고, 냉각 후 분쇄하여 제조할 수 있다.

본 실시형태의 에폭시 수지 조성물을 사용하여, 반도체 소자를 봉지하여 반도체장치를 제조할 때에는, 이 에폭시 수지 조성물을 트랜스퍼 몰드(transfer molding), 컴프레션 몰드(compression molding), 인젝션 몰드(injection molding) 등의 성형방법으로 성형 경화한다.

실시에

(실시에 1)

이하, 본 발명을 실험예에서 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실험예에 의해 조금도 한정되는 것은 아니다. 또한, 배합비율은 중량부로 한다.

(실험예 1)

페놀 페닐 아랄킬형 에폭시 수지(에폭시 당량 235, 화학식 1의 「n」=4.0, 용점 52℃) 6.8 중량부

페놀 비페닐 아랄킬 수지(메이와 가세이(주)제, MEH-7851SS, 수산기 당량 203, 화학식 2의 「n」=2.5, 연화점(softening point) 66℃, 화학식 2에 있어서 R1: 비페닐렌기, R2(OH): 페놀, R3: 수소원자, R4: 수소원자) 5.9 중량부

구상 용융 실리카(평균입경 30 μm) 86.0 중량부

트리페닐 포스핀 0.2 중량부

γ-글리시딜프로필 트리메톡시실란 0.6 중량부

2,3-디히드록시나프탈렌 0.05 중량부

카나우바 왁스 0.2 중량부

카본블랙 0.3 중량부

를 믹서로 상온 혼합하여, 80~100℃의 가열 롤로 용융 혼련하고, 냉각 후 분쇄하여 에폭시 수지 조성물을 얻었다. 평가결과를 표 1에 나타낸다.

· 스파이럴 플로(spiral flow): EMMI-1-66에 준한 금형을 사용하여, 실험예 1의 에폭시 수지 조성물을 저압 트랜스퍼 성형기(low-pressure transfer molding machine)로 175℃, 성형압 6.9 MPa, 보압시간(pressure keeping time) 120초의 조건으로 성형하여 측정. 스파이럴 플로는 유동성 파라미터(parameter for flowability)로, 수치가 큰 쪽이 유동성이 양호하다. 단위는 cm.

· 경화 토크비(curing torque ratio): 큐라스토미터(curastometer)(오리엔테크(주)제, JSR 큐라스토미터 IVPS형)를 사용하여, 금형온도 175℃, 가열개시 90초 후, 300초 후의 토크를 구하여, 경화 토크비: (90초 후의 토크)/(300초 후의 토크)를 계산하였다. 큐라스토미터에 있어서의 토크는 열강성 파라미터(parameter for thermal rigidity)로, 경화 토크비가 큰 쪽이 경화성이 양호하다. 단위는 %.

· 수흡수율(water absorption coefficient): 트랜스퍼 성형기를 사용하여, 금형온도 175℃, 주입압력 7.4 MPa, 경화시간 2분으로, 직경 50 mm, 두께 3 mm의 성형품을 성형하고, 175℃, 8시간에 후경화(post-cure)하고, 얻어진 성형품을 85℃, 상대습도 85%의 환경하에서 168시간 가습처리하고, 중량변화를 측정하여 수흡수율을 구하였다. 단위는 중량%.

· 난연성(flame retardance): 금형온도 175℃, 주입시간 15 sec, 경화시간 120 sec, 주입압 9.8 MPa로 3.2 mm 두께의 난연 시험편을 성형하고, UL94의 규격에 따라 난연시험을 행하였다.

· 내납땜 크랙성(crack resistance during soldering): 저압 트랜스퍼 성형기를 사용하여, 보디 사이즈(body size) 14×14×1.4 mm의 100 pQFP(Cu 프레임)에 6×6×0.30 mm의 Si 칩을 접착한 프레임을, 금형온도 175℃, 주입시간 10 sec, 경화시간 90 sec, 주입압 9.8 MPa로 성형하고, 175℃ 8 hr의 조건에서 후경화 후, 얻어진 성형품을 85℃, 상대습도 85%의 환경하에서 48 hr 가습처리하고, 피크온도 260℃의 IR 리플로(IR reflow)에 연속 3회(255℃ 이상이 10초×3회) 통과시키고, 초음파탐상기(Scanning Accoustic Tomograph)를 사용하여 내부 크랙, 박리 유무를 측정하여, 10 패키지 중의 칩 박리와 내부 크랙 수로 판정하였다.

(실험예 2~29)

표 1 및 표 2의 배합에 따라, 실험예 1과 동일하게 하여 에폭시 수지 조성물을 제조하고, 실험예 1과 동일하게 하여 평가하였다. 평가결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.

실험예 1 이외에서 사용한 성분에 대해서, 이하에 나타낸다.

비페닐형 에폭시 수지(재팬 에폭시 레진(주)제, YX-4000H, 용점 105℃, 에폭시 당량 191)

페놀 페닐 아랄킬 수지(미쯔이 가가쿠(주)제, XLC-4L, 연화점 65℃, 수산기 당량 165, 화학식 2의 「n」=3.4, 화학식 2에 있어서 R1: 페닐렌기, R2(OH): 페놀, R3: 수소원자, R4: 수소원자)

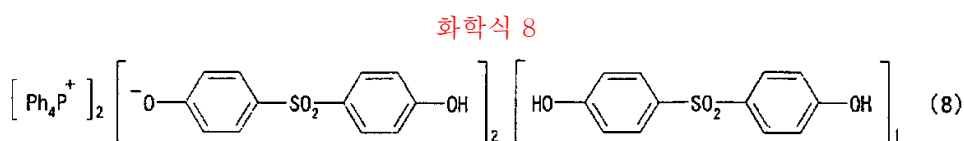
나프톨 페닐 아랄킬 수지(닛폰 스틸 케미칼(주)제, SN-485, 연화점 85℃, 수산기 당량 210, 화학식 2의 「n」=1.6, 화학식 2에 있어서 R1: 페닐렌기, R2(OH): β-나프톨, R3: 수소원자, R4: 수소원자)

페놀 노볼락 수지(스미토모 베이클라이트(주)제, PR-HF-3, 연화점 80℃, 수산기 당량 105)

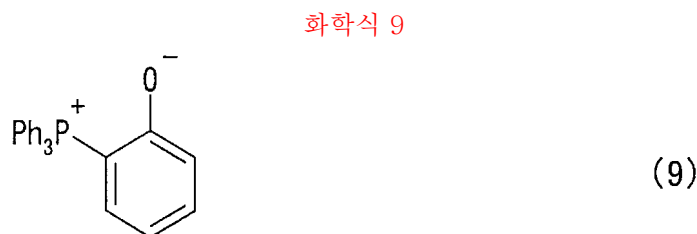
γ-메르캅토프로필트리메톡시실란

1,8-디아자비시클로(5,4,0)운데센-7(이하, DBU라 약칭한다)

화학식 8로 나타내어지는 경화 촉진제



화학식 9로 나타내어지는 경화 촉진제



1,2-디히드록시나프탈렌

카테콜

피로가롤

1,6-디히드록시나프탈렌

레조르시놀(resorcinol)

[표 1]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
페놀 페닐 아민결합 에폭시 수지	6.8	6.9	6.8	6.6	7.0	7.5	6.8	3.3	6.9	9.0	5.8	6.9	6.9	6.9	6.9	6.8	5.9
비페닐링 에폭시 수지								3.3									
페놀 비페닐 아민결합 수지	5.9	5.9	5.9	5.7	6.0			6.3	5.9	7.8	5.0	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
페놀 페닐 아민결합 수지						5.3											
나프톨 페닐 아민결합 수지							6.1										
용융 구상 실리콘	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	82.0	88.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0
브리페닐 포스핀	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
DBU																	
화학적 8의 경화 촉진제																	0.3
화학적 9의 경화 촉진제																	0.2
V-클로리시린포르필 트리메톡시실란	0.6	0.3	0.1	0.9	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
8-메트릭스포르필트리메톡시실란									0.3								
2,3-디히드록시나프톨렌	0.05	0.2	0.5	0.2	0.02	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2				0.2	0.2
1,2-디히드록시나프톨렌																	
카테콜													0.2				
페르가놀																	
카나우마 왁스	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
카본블랙	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
스파이럴 플로	95	90	85	92	95	98	92	123	98	155	80	90	91	92	86	93	91
경화 도크비	63	62	61	63	62	69	88	61	64	59	67	62	63	62	62	62	87
수용수율	0.16	0.16	0.16	0.17	0.16	0.18	0.15	0.20	0.16	0.25	0.14	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
내연성	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
내담백 크랙성	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	n/10																

[표 2]

	실 험 예											
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
폐놀 제닌 아말킨형 에폭시 수지	70		89		70	71	70	69	69	70	69	70
비페닐형 에폭시 수지		6.2		8.3								
폐놀 비페닐 아말킨 수지		6.6			6.0	6.2	6.1	5.9	5.9	6.0	6.0	6.0
폐놀 노볼락 수지			4.0	4.5								
용융 구상 실리카	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0
트리메닐 포스핀 DBU	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
화학식 8의 경화 촉진제										0.2	0.3	
화학식 9의 경화 촉진제												0.2
γ-글리시딜프로필 트리메톡시실란	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
2,3-디히드록시나프탈렌		0.2	0.2	0.2	0.008			0.2				
1,6-디히드록시나프탈렌									0.2			
페로트시논												
카나우바 왁스	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
기판불해	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
스파이럴 플로	59	140	78	102	65	74	92	77	78	62	73	69
경화 토크비 (%)	69	55	73	64	64	68	62	52	53	69	82	80
수축수율 (%)	0.16	0.19	0.24	0.27	0.16	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.17	0.15
내연성	V-0	V-1	V-1	최소	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
내납땜 크랙성	0	5	6	8	0	3	3	0	0	0	0	0
n/10												

실험예 1~17의 에폭시 수지 조성물은, 모두 양호한 유동성, 경화성, 저수축수성, 내연성 및 내납땜 크랙성을 가지고 있다. 화학식 1로 나타내어지는 에폭시 수지(A)를 사용하지 않은 실험예 19는, 유동성은 신장되어 있지만, 경화성이 낮고, 내연성이 불충분해져 있다. 또한, 수축수성이 높기 때문에, 내납땜성이 떨어지는 결과로 되어 있다. 또한, 화학식 2로 나타내어지는 페놀계 수지(B)를 사용하지 않은 실험예 20은, 경화성은 좋지만, 유동성이 낮고, 내연성도 떨어지는 결과로 되어 있다. 또한, 수축수성이 높기 때문에, 내납땜성이 떨어지는 결과로 되어 있었다. 더욱이, 화학식 1로 나타내어지는 에폭시 수지(A), 및 화학식 2로 나타내어지는 페놀계 수지(B)를 사용하지 않은 실험예 21은, 저수축수성, 내연성, 내납땜 크랙성 면에서 더욱 떨어지는 결과로 되어 있다. 또한, 실란 커플링제(E)를 사용하지 않은 실험예 23 및 24는, 유기 기관 또는 금속 기관과의 밀착성이 저하됨으로써, 내납땜 크랙성이 떨어지는 결과로 되어 있다. 또한, 방향환을 구성하는 2개 이상의 인접하는 탄소원자에 각각 수산기가 결합된 화합물(F)를 사용하고 있지 않거나, 또는 그 배합량이 부족한 실험예 18, 22, 23, 25, 26, 27, 28 및 29는, 유동성이 떨어지는 결과로 되어 있고, 금선변형(deformation of wiring)이나 충전불량 등, 반도체 봉지 성형시에 문제를 발생시킬 가능성이 높은 것으로 되어 있다. 이상으로부터, 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 사용함으로써, 경화성, 유동성, 내연성, 내납땜성의 밸런스가 우수한 반도체장치 패키지를 제공할 수 있다.