

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C08L 63/00

C08L 83/04

(45) 공고일자 1996년08월23일

(11) 공고번호 특 1996-0011552

(21) 출원번호 특 1996-0024750  
 (22) 출원일자 1996년06월27일  
 (62) 원출원 특허 특 1991-0005152  
 원출원일자 : 1991년03월30일

제일모직 주식회사 유현식  
 대구광역시 북구 침산동 105

(72) 발명자 김진모

서울특별시 동작구 신대방동 펭귄아파트 1동 112호

김환건

서울특별시 서초구 반포1동 주공아파트 310동 407호

유재홍

경기도 수원시 장안구 우만동 주공아파트 207동 1103호

안혁준

인천광역시 남구 주안 1동 106-1 13동 3반

(74) 대리인 김학제

**심사관 : 황여현 (책자공보 제4613호)****(54) 반도체소자 밀봉용 에폭시수지 조성물****요약**

내용없음.

**영세서**

[발명의 명칭]

반도체소자 밀봉용 에폭시수지 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 반도체소자 밀봉용 에폭시수지 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 크레졸노볼락형 에폭시수지, 경화제, 경화촉진제, 무기충전제 등으로 구성된 에폭시수지 조성물에 있어서, 에폭사이드-실록산 변경 폴리아믹산을 첨가시킴으로써, 우수한 내열성과 내크랙성을 갖게 되어 증기납땜 공정시 크랙발생률을 현저히 저하시킬 수 있는 반도체소자 밀봉용 에폭시수지 조성물에 관한 것이다.

최근 집적회로가 고집적화, 대용량화 그리고 박형화되어감에 따라 종래의 반도체소자 밀봉용 에폭시수지 조성물을 사용하는 경우 반도체소자와 에폭시수지 조성물과의 특성 차이에 의하여 내부응력이 발생되며, 이로 인해 봉지재의 크랙, 반도체소자의 납틀과의 접합선 변형등 반도체의 손상원인이 되어 왔다. 특히 최근 제조공정중 납땜방식이 증기납땜방식으로 전환됨에 따라 기존의 봉지재가 갖는 내열성으로는 증기납땜공정시 다수의 크랙이 발생됨으로 고내열성의 봉지재에 대한 요구가 증가되었다.

한편 봉지재의 내열성을 증가시키기 위하여 일본특허공개 소59-109519호에서는 이미다졸계화합물을 사용하여 내열성을 향상시키는 방법이 시도되어 왔으나, 이미다졸계화합물을 사용할 경우 불순물의 함량 증가와 내습성의 저하로 인하여 내습성시험(Pressure Cooker Test)에서의 크랙이 다수 발생되었으며, 또한 일본특허공개 소61-174220호에서는 하이드라진계 화합물을 경화제로 사용하는 방법을 이용함으로써 내열성은 약간 향상되었으나, 역시 증기납땜공정시 크랙이 발생하는 문제가 있었다.

또한, 경화제로 폴리아미드계 화합물(일본특허공개 소57-114257)이나  $\alpha$ -아미노산 아미노아미드계 화합물(일본특허공개 소54-38400)을 사용하는 방법이 알려져 있으나, 이 경우에는 성형특성이 저하되었다.

또한 고내열성 화합물을 얻기 위하여 폴리아미드계 화합물을 사용하는 방법이 일본특허공개 소60-97646호에 개시되어 있으나, 이 경우 내열성은 향상되나 유동특성과 곡률값의 증가로 인한 내부응력으로 크랙이 발생되었다.

이에, 본 발명은 기존의 에폭시수지 조성물에 에폭사이드-실록산변경 폴리아믹산을 함유시킴으로써 내열성 향상과 저응력화를 특징으로 하여 초고집적용 반도체소자 밀봉용에 사용할 때의 증기납땜공

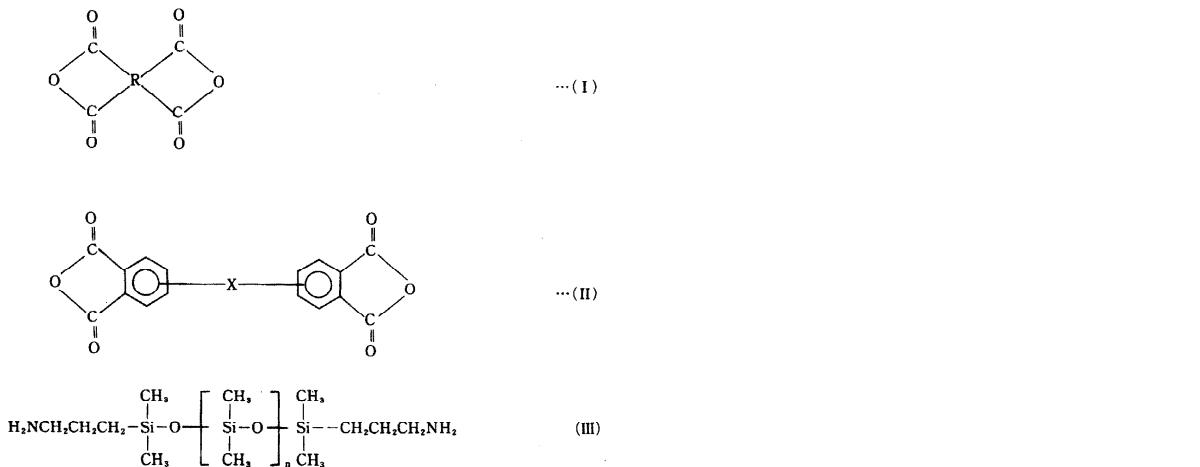
정시 발생하는 크랙의 수를 현저히 저하시킬 수 있는 반도체소자 밀봉용 에폭시수지 조성물을 제공하는데 그 목적이 있다.

이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명의 반도체소자 밀봉용 에폭시수지 조성물의 구성은 올소-크레졸 노볼락형 에폭시수지와 페놀 노볼락형 경화제, 그리고 반응 촉진제등으로 구성된 유기물과 무기물로 용융 실리카를 충전제로 사용한 기본조성에 착색제, 표면처리제등의 첨가제를 혼합하고 금형과의 이형성을 위한 이형제를 첨가하여 구성한다.

본 발명에서 사용하는 에폭시수지로서는 당량이 180~220인 올소-크레졸 노볼락형 에폭시수지, 경화제로는 하이드록실 당량이 100~120인 페놀 노볼락형 수지를 사용하였다. 또한 이형성 향상 및 금형 오염 제어를 위하여 이형제로는 천연 이형제인 카르나우바왁스를 0.1~0.4중량부 사용하였으며, 그외에 착색제로서 카본블랙, 난연제 및 난연조제로 당량이 250~300인 브롬화 에폭시수지 및 삼산화안티몬을 각각 사용하였다. 유기물과 무기물의 상용성 증가를 목표로 사용하는 실리카 표면처리제로는 감마-글리시독시프로필실란을 사용하였다.

본 발명의 목표인 우수한 내열성을 갖는 봉지제 조제를 위하여는 상기와 같은 에폭시 조성물에 에폭 사이드-실록산변경 폴리아믹산을 첨가하는 것으로 상기 에폭사이드-실록산변경 폴리아믹산은 다음 일반식(I) 또는 (II)의 테트라카르복실산 이무수물과 다음 일반식(III)의 실록산 디아민을 질소 분위기의 무수조건하에서 유기극성용매에 0~100°C의 온도하에서 같은 물비로 반응시켜 제조한 실록산 변경 폴리아믹산에 0-크레졸노볼락형 에폭시수지 또는 노볼락형 에폭시수지를 디아민과의 당량비가 0.05~0.20가 되도록 첨가하여 같은 조건으로 반응시켜 수득하며 전체 조성물에 대하여 3.0~20.0중량%로 첨가하는 것을 특징으로 한다.



상기 식에서, R은 벤젠고리 또는 축합형 벤젠고리이고, X는  $-CO-$ ,  $-O-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-S-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(CF_3)_2-$ 중하나이고, n은 0~10의 정수이다.

본 발명의 에폭시수지 조성물의 조성은 다음과 같다.

크레졸 노볼락형 에폭시수지	4.0~17.0중량%
유기난연제	1.0~5.0중량%
페놀 노볼락형 수지	3.0~10.0중량%
경화촉진제	0.1~0.5중량%
표면처리제	0.5~2.0중량%
가소성부여제	0.2~6.0중량%
이형제	0.1~0.5중량%
착색제	0.1~0.5중량%
무기난연제	0.5~3.0중량%
무기충진제	65.0~85.0중량%
에폭사이드-실록산변성 폴리아믹산	3.0~20.0중량%

상기 조성성분중 본 발명에서 특징적으로 사용되는 에폭사이드-실록산변성 폴리아믹산은 조성물의 상용성 증대 및 내열성을 향상시키는 역할을 하게 되어 증기납땜공정시 크랙발생을 억제시키는 효과를 나타내는 것인바, 이를 0.3중량% 보다 적게 사용하면 내열성 및 굽힘탄성을 향상시키는 효과가 적어 크랙을 발생시키는 문제가 있고, 20.0중량%보다 많이 사용하면 굽힌강도의 저하와 내습성에 문제가 있어 바람직하지 않다.

상기와 같은 본 발명의 조성물을 제조하기 위하여, 상기 각각의 조성의 조성물을 헨셀 또는 뢰디게 혼합기를 사용하여 균일혼합한 후, 니이더나 르밀을 이용하여 80~130°C에서 약 10분간 가열혼합한 후 냉각하고, 분쇄기를 이용하여 분말상의 입자를 얻는다.

이때 경화촉진제로는 유기포스핀계 화합물인 트리페닐포스핀을 총진제로는 고순도의 용융실리카를 사용하였다.

이러한 분말조성물을 이용하여 반도체소자를 밀봉작업할 시에는 분말상태로 타정기에 넣어 타정한다. 이렇게 하여 제조된 타블렛 형태의 수지조성물을 고주파예열기를 이용하여 예열시킨 후 170~180°C에서 90~120초간 트랜스퍼 롤링 프레스로 성형시키면 반도체소자를 밀봉시킬 수 있게 된다.

이와 같은 본 발명의 방법에 의해서 내열성 및 굽힘탄성을 면에서 우수한 봉지재를 얻을 수 있고, 특히 증기납땜공정시 크랙발생률을 현저히 저하시킨 봉지재를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 따라 더욱 상세히 설명하겠는바, 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

실시예 및 비교예에서 얻어진 수지조성물의 물성평가 방법은 다음과 같다.

- (1) 굽힘강도( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ ) : ASTM D790에 의거하여 시편을 제작하고 UTM을 이용해서 측정함.
- (2) 굽힘 탄성을( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ ) : ASTM D790에 의거하여 시편을 제작하고 UTM을 이용해서 측정함.
- (3) 유리전이온도( $T_g, ^\circ\text{C}$ ) : TMA(Stanton 사제)측정설비를 이용해서 측정함.
- (4) 선팽창계수( $\alpha, \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ) : TMA(Stanton 사제)측정설비를 이용해서 측정함.
- (5) 내트랙성(Temperature Cycle Test) : 온도 175°C, 압력  $70\text{kgf}/\text{cm}^2$  하에서 2분간 성형시켜 얻은 VLSI소자를 -55°C에서 30분, 150°C에서 30분을 1회로한 시험조간에서 2000회 시험한 결과 크랙 발생빈도를 측정함.
- (6) VPS 공정시의 크랙발생수 : 증기납땜(Vapor Pressure Soldering) 공정(215°C, 5분)을 거친 후의 크랙발생 빈도를 측정함.

#### [실시예 1~3, 비교예 1]

각 조성물의 조성비를 다음 표 1에 나타내었다.

(에폭사이드-실록산변경 폴리아미산의 합성방법)

$\text{N}_2$  분위기하에서 용매 NMP중에서 크레졸 노불락형 에폭시수지(에폭시당량 203, 점도 580P(52°C), 일본 화약사의 EOCN-100) 5당량을 녹인후 아민 테르미네이티드 폴리(디메틸실록산)(Shinetsu사의 X-22-161 AS) 20몰을 10분간 서서히 넣으면서 교반한다. 위의 반응을 90°C에서 4시간 반응시킨 후 40°C로 냉각시키고, 디안하이드라이드 20몰을 30분간 투입하고 40°C에서 4시간 반응시켜 에폭사이드-실록산변성 폴리아미산을 합성한다. 이 반응물을 중류수를 이용하여 석출, 세척한다.

[표 1]

구 번	(총량%)			
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
크레졸 노불락형에폭시수지	13.2	12.2	11.2	15.2
유기 난연제(브롬화에폭시수지)	1.2	1.2	1.2	1.2
페놀 노불락형 수지	9.0	8.0	7.0	10.0
경화촉진제(트리페닐포스핀)	0.3	0.3	0.3	0.3
표면처리제	1.0	1.0	1.0	1.0
(감마글리지독시프로필트리메틸실란)				
가소성부여제(디에틸실록산)	0.9	0.9	0.9	0.9
이형제(카르나우마왁스)	0.3	0.3	0.3	0.3
착색제(카본블랙)	0.2	0.2	0.2	0.2
무기난연제(삼산화안티몬)	0.9	0.9	0.9	0.9
무기충전제(용융실리카)	70.0	70.0	70.0	70.0
실록산변성 폴리아미산	3.0	5.0	7.0	...

상기 실시예 및 비교예의 조성물 구성에 따라 에폭시수지 성형재료를 제조함에 있어, 각각의 조성물을 뢰디게 혼합기에서 균일하게 혼합하여 분말상태의 1차 조성물을 얻은 후, 률밀을 사용하여 80~130°C에서 10분간 혼련후 냉각공정을 거쳐 분쇄기에서 분쇄하여 에폭시수지 성형재료를 제조하였다.

상기 각각의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 각각의 조성물에 대하여 굽힘강도, 굽힘탄성을, 유리전이온도, 선팽창계수, 내크랙성 그리고 증기납땜 공정시의 크랙발생수 등을 시험하였다. 시험결과를 다음의 표 2에 나타내었다.

## [표 2]

측정 항목	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
굽힘 강도 (Kgf/mm <sup>2</sup> )	13.5	14.2	14.4	12.5
굽힘 탄성율 (Kgf/mm <sup>2</sup> )	1280	1130	1050	1180
유리전이온도 (°C)	182	196	202	163
선팽창계수 ( $\mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ )	2.1	2.0	2.0	2.1
내크랙 성(크랙 발생수/시료수)	0/500	0/500	0/500	5/500
중기남不满크랙(크랙 발생수/시료수)	0/500	0/500	2/500	25/500

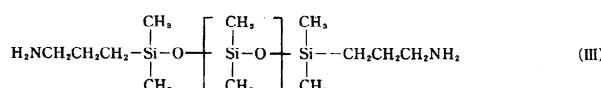
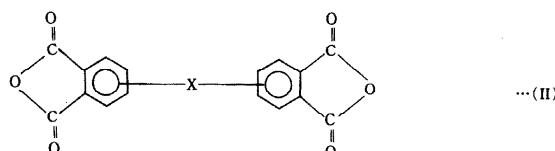
## (57) 청구의 범위

## 청구항 1

크레졸 노볼락형 에폭시수지 4.0~17.0종량%, 유기난연제 1.0~5.0종량%, 페놀 노볼락형 수지 3.0~10.0종량%, 경화촉진제 0.1~0.5종량%, 표면처리제 0.5~2.0종량%, 가소성부여제 0.2~6.0종량%, 이형제 0.1~0.5종량%, 착색제 0.1~0.5종량%, 무기난연제 0.5~3.0종량%, 무기총진제 65.0~85.0종량%로 이루어진 에폭시수지 조성물에 있어서, 에폭사이드-실록산 변성 폴리아믹산을 0.5~6.0종량% 함유하는 것을 특징으로 하는 반도체소자 밀봉용 에폭시수지 조성물.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 에폭사이드-실록산 변성 폴리아믹산이 다음 일반식(I) 또는 일반식(II)의 테트라카르복실산 이무수율과 다음 일반식(III)의 실록산 디아민을 질소분위기의 무수조건하 유기극성 용매 중에서 같은 몰비로 반응시켜 실록산 변성 폴리아믹산을 제조한후, 상기 실록산변성 폴리아믹산에 0-크레졸 노볼락형 에폭시수지 또는 노볼락형 에폭시수지를 디아민과의 당량비가 0.05~0.2가 되도록 첨가반응시켜 제조됨을 특징으로 하는 반도체소자 밀봉용 에폭시 수지조성물.



상기 식에서, R은 벤젠고리 또는 축합형 벤젠고리이고, X는  $-CO-$ ,  $-O-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-S-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(CF_3)_2-$ 중하나이고, n은 0~10의 정수이다.