

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08L 63/00
C08L 71/00

(45) 공고일자 1994년03월05일
(11) 공고번호 특1994-0001716

(21) 출원번호	특1987-0001666	(65) 공개번호	특1987-0008949
(22) 출원일자	1987년02월26일	(43) 공개일자	1987년10월22일
(30) 우선권주장	61-48348 1986년03월07일 일본(JP)		
(71) 출원인	가부시기가이샤 히다찌 세이사꾸쇼 미다 가쓰시게 일본국 도쿄도 지요다구 간다 스루가다이 4쵸메 6반찌		

(72) 발명자	니시카와 아끼오 일본국 이바라기켄 319-12 히다찌시 오오미까쵸 6쵸메 13-21 고야마 도오루 일본국 이바라기켄 316 히다찌시 수와쵸 1쵸메 6-6 간노 지카시 일본국 이바라기켄 319-12 히다찌시 이시나자까쵸 1쵸메 17-13 시바다 노부오 일본국 이바라기켄 316 히다찌시 모리야마쵸 2쵸메 13-20 와지마 모토타 일본국 이바라기켄 316 히다찌시 히가시 오오누마쵸 1쵸메 8-8 디다 리쯔로 일본국 이바라기켄 310 미토시 센바쵸 604-26 나라하라 도시가즈 일본국 이바라기켄 319-11 나까군 도우까이무라 무라마쯔 409-5 한규환
(74) 대리인	한규환

심사관 : 정순성 (책자공보 제3554호)

(54) 경화성 수지조성물 및 이 조성물로 피복 및 밀봉한 반도체장치

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

경화성 수지조성물 및 이 조성물로 피복 및 밀봉한 반도체장치

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 따른 반도체 장치 일부분의 단면도를 나타낸 것이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- | | |
|-----------------|---------------------------|
| 10 : 실리콘 반도체 | 12 : SiO ₂ 절연층 |
| 14 : 제1알루미늄 배선층 | 16 : 제1보호피막 |
| 18 : 제2알루미늄 배선층 | 20 : 제2보호피막 |

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 내열성, 내습성 및 성형가공성이 뛰어나고 이온성 불순물의 함량이 감소된 열 및/또는 광 경화성 수지 조성물과 이 수지조성물로 피복 및 밀봉한 반도체장치에 관한 것이다.

오늘날 전기기기, 전자부품 등의 분야에 있어서, 소형 경량화, 성능 및 신뢰도의 향상과 다기능화가 요구되고 있다. 따라서, 내열성, 내습성, 전기절연특성, 접착특성, 내후성, 성형 가공성이 우수하고 이온성 불순물의 함량이 감소된 수지계가 상기한 기기 또는 부품의 절연재료, 적층재료, 밀봉재료, 피복재료, 접착제 또는 바니쉬로서 크게 요구되고 있다.

특히, 수지-밀봉형 반도체장치의 사용환경은 이의 작용분야가 확대됨에 따라 더욱 심각해지고 있으며, 반도체장치의 성능 및 신뢰성은 반도체 소자의 보호 및 절연에 사용된 피복 또는 밀봉재료의 특성에 따라 크게 좌우된다.

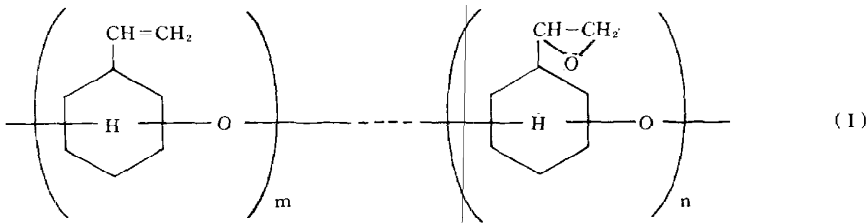
현재까지, 에폭시 수지 조성물은 절연재료, 적층재료, 피복 또는 밀봉재료로서 사용되어 왔다. 현재 일반적으로 사용되고 있는 에폭시 수지는 비스페놀 A 또는 페놀성 노보락과 에피클로로히드린을 반응시켜 제조한다. 그러나 전자는 내열성 및 전기특성어문제가 있는 반면, 후자는 이온성 염소를 수십 ppm 함유하고 있기 때문에, LSI 소자상의 금속배선을 부식하여 단선시키는 문제가 있다.

지환식 에폭시 수지는 내열성 및 전기특성이 우수하고 이온성 염소가 함유되어 있지 않으며 일반적으로 가열 조건하에 카복실산 무수물로 경화하는 에폭시 수지로 알려져 있으나, 이는 독성이 강하고 반응성이 낮기 때문에 단지 바니쉬와 같은 제안된 분야에만 적용되고 있을 뿐이다.

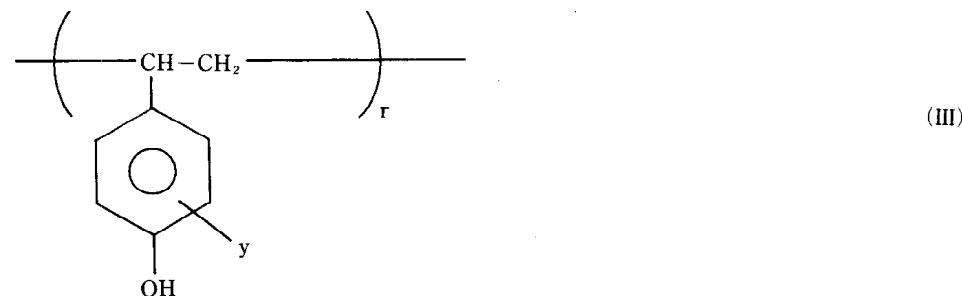
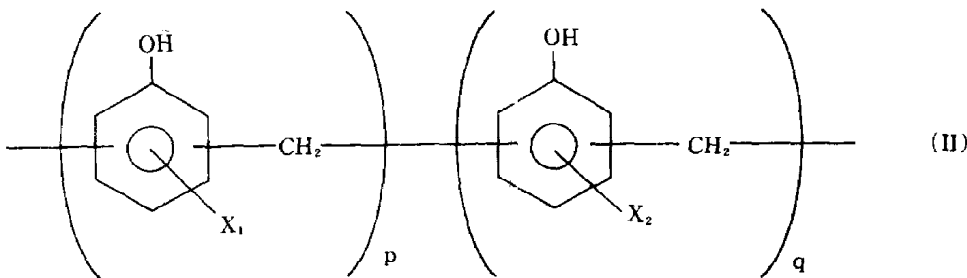
상기한 선행기술에 의한 에폭시 수지 조성물은 이점 및 단점을 모두 지니고 있어서, 상기한 바와 같이 내열성, 전기 절연특성, 접착특성, 내후성 및 성형가공성이 모두 우수하고 이온성 불순물의 함량이 낮아야 하는 요구조건을 충분히 만족하지 못하고 있다.

본 발명은 이러한 사항을 감안하여 이룩한 것으로서, 본 발명의 목적은 내열성, 내습성, 전기절연특성, 접착특성, 내후성, 성형가공성 및 내이행성이 우수하고, 이온성 불순물의 함량이 감소된 경화성 수지 조성물을 제공하는 데 있다. 본 발명의 또다른 목적은 상기한 수지 조성물로 밀봉한 반도체장치를 제공하는데 있다.

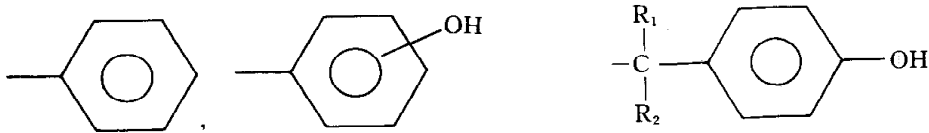
본 발명의 제1의 요지는 다음 일반식(I)로 표시되는 지환족 에테르 올리고머와 가교제를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물에 있으며,



(상기 식에서, m 및 n은 0 내지 300이고, 또한 $2 < m+n \leq 300$ 이다); 여기에서 가교제는 다음 일반식(II)으로 표시되는 페놀성 수지, 다음 일반식(III)으로 표시되는 p-히드록실스티렌 폴리머 또는 코폴리머, 적어도 하나의 N-치환된 말레이미드 결합을 갖는 화합물 또는 이의 디일스-알더(Diels-Alder) 부가물, 적어도 하나의 알릴 또는 프로페닐 그룹과 적어도 하나의 히드록실 그룹을 갖는 화합물 또는 2,4-디아미노-6-비닐-s-트리아진으로 구성된 그룹에서 선택된다.



상기 식에서, X₁ 및 X₂는 같거나 서로 다를 수 있으며, 각기 H, CH₃, C(CH₃)₃, OH, NH₂, COOH, SH, SO₃H, CH₂OH, Br, Cl,



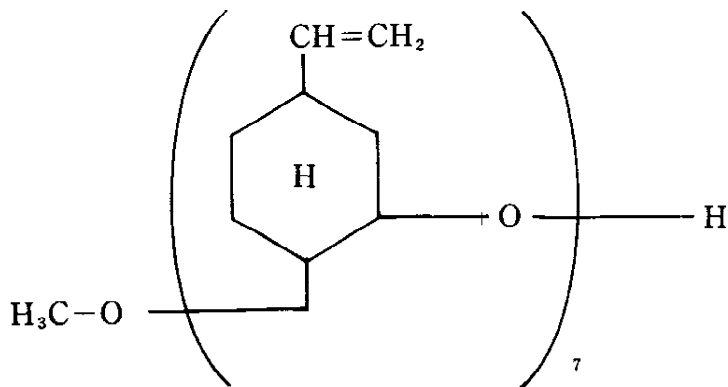
(여기에서, R₁ 및 R₂는 H, CH₃ 또는 CF₃ 이다)이고, p 및 q는 각기 0 내지 100이고, 1 < p+q ≤ 100이며, y는 H, NH₂, SO₃H, Br 또는 Cl이고, r은 5 내지 300이다.

이때, 상기 일반식(1)으로 표시되는 지환족 에테르 올리고머와 가교제의 배합비율은 중량비로 10 : 15 내지 100 : 19의 범위로 하는 것이 바람직하다.

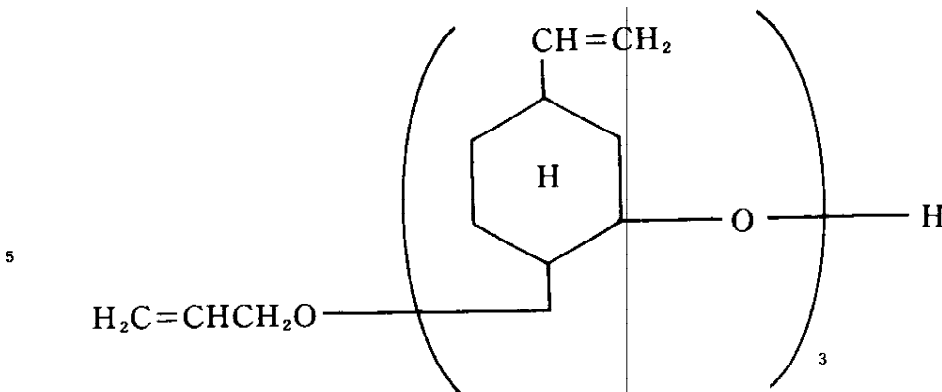
본 발명의 제2의 요지는 상기한 경화성 수지 조성물로, 바람직하게는 상기 일반식(1)으로 표시되는 적어도 지환족 에테르 올리고머와 2,6-디아미노-6-비닐-s-트리아진 가교제로 이루어진 경화성수지 조성물로 반도체 소자 및 리드선의 적어도 일부를 피복 및 밀봉하여 얻는 반도체 장치에 있다.

본 발명에서 사용되는 일반식(1)으로 표시되는 지환족 에테르 올리고머는 일본국 특허 공개공보 제 161939/1985호, 동 제166675/1985호, 동 제170620/1985호 및 미합중국 특허 제4,565,859호에 기술된 방법으로 제조한다.

예를들면, 다음식으로 표시되는 지환족 에테르 올리고머는 1몰의 메탄올을 7몰의 비닐시클로hex산 모노에폭시드와 BF₃O(C₂H₅) 촉매 존재하에 60°C에서 12시간 동안 반응시켜 제조한다.

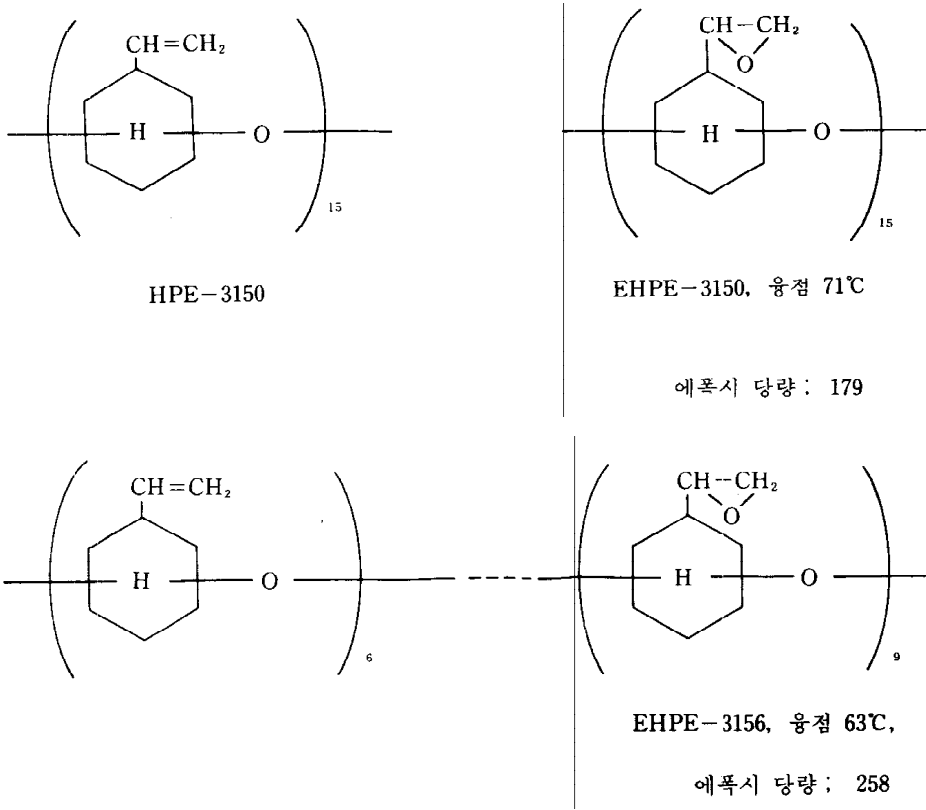


이와 달리, 다음 식으로 표시되는 지환족 알릴 비닐에테르 올리고머는 1몰의 알릴알콜을 3몰의 비닐시클로hex산 모노옥사이드와 상기에서와 실제적으로 동일한 조건하에 반응시켜 제조한다.



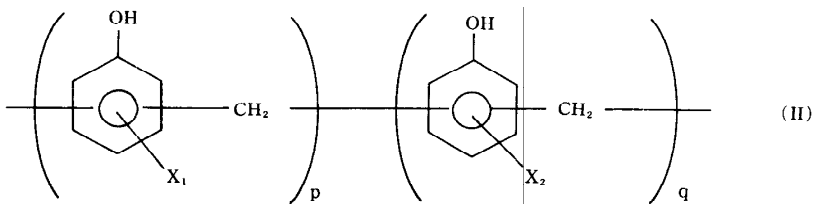
상기 지환족 에테르 올리고머, 즉 펜던트 비닐 그룹을 갖는 시클로 hex산 옥사이드 폴리머는 알칼리 또는 산 촉매 존재하에 과산 또는 히드로퍼옥사이드를 사용하는 과아세트산법에 의해 에폭시 수지를 형성한다.

올리고머중 어떤 것을 시판되고 있다(Daicel Chemical Industries Ltd의 제품). 이의 예를들면 다음과 같다 :

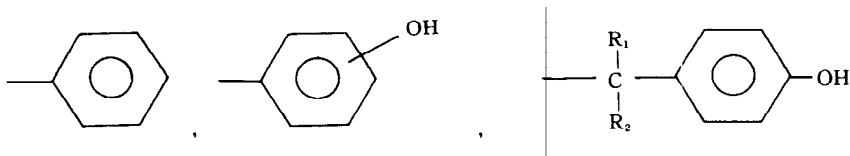


EHPE-3150 및 EHPE-3156 그룹 에폭시 화합물은 이온성 염소가 함유되어 있지 않으며, 선행기술의 지환족 에폭시 화합물에 비해 반응성 및 내열성이 매우 우수하다.

일반식(II)으로 표시되는 페놀성 수지 가교제의 예를 들면, 페놀, *o*-크레졸, 비페놀, 비스페놀 F, 비스페놀 A 또는 트리플루오로메틸비스페놀 A를 포름알데히드와 염산 또는 옥살산과 같은 산촉매 존재 하에 축합시켜 제조한 축합물이다.



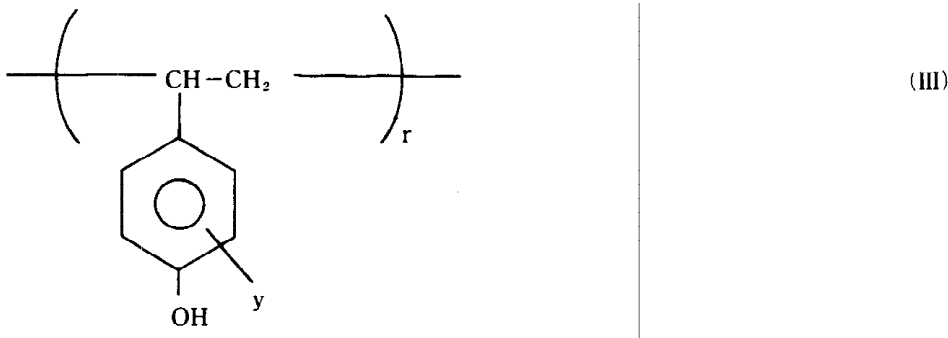
상기식에서, X₁ 및 X₂는 같거나 서로 다를 수 있으며, 각기 H, CH₃, C(CH₃)₃, OH, NH₂, COOH, SH, SO₃H, CH₂OH, Br, Cl,



(여기에서, R₁ 및 R₂는 H, CH₃ 또는 CF₃이다)이고, p 및 q는 0 내지 100이고, 1 < p+q ≤ 100이다.

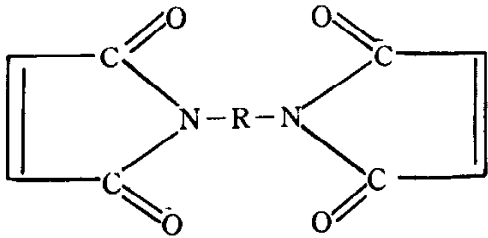
상기 페놀성 수지는 멜라민, 우레아, 레솔시놀, 카테콜 또는 히드로퀴논으로 변형시킬 수 있다. 특히 비페놀과 포름알데히드와의 축합물이 내열성을 부여하는데 효과적이다.

일반식(III)으로 표시되는 *p*-히드록실스티렌 폴리머 또는 코폴리머 가교제의 예를 들면, *p*-히드록실스티렌 폴리머(예로서, 수평균 분자량 800 내지 20,000의 폴리머는 일본국, Maruzen Petrochemical Co. Ltd. 제품으로 M-Resin 또는 MB-Resin이란 상품명으로 시판되고 있다), 4-히드록시-4'-비페닐비닐 폴리머; 와 *p*-히드록실스티렌 또는 4-히드록시-4'-비페닐비닐과 스티렌, 말레산, 부타디엔 또는 말레이미드와의 코폴리머가 있다.



상기 식에서, y는 H, NH₂, SO₃H, Br 또는 Cl이고, r은 5 내지 300이다.

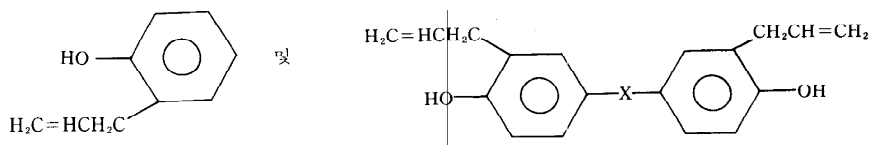
적어도 하나의 N-치환된 말레이미드 결합을 갖는 화합물 또는 이의 디일스-알더 부가물인 가교제의 예로는 N-치환된 페닐말레이미드와 다음식으로 표시되는 화합물이 있다 :



상기 식에서, R은 알킬렌 또는 아릴렌 그룹 또는 이들로 치환된 2가 유기그룹이다.

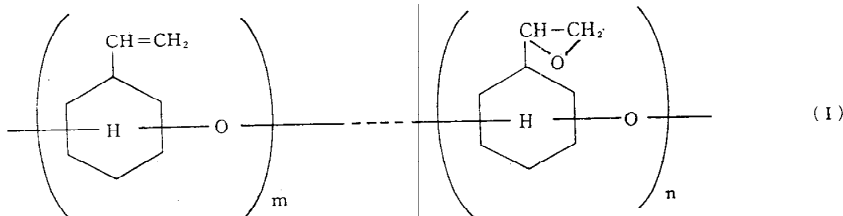
후자의 화합물의 예를들면 N,N'-에틸렌 비스말레이미드, N,N'-헥사메틸렌비스말레이미드, N,N'-도데카메틸렌비스말레이미드, N,N'-m-페닐렌비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐 에테르 비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐 메탄 비스말레이미드, N,N'-4,4'-디시클로헥실메탄 비스말레이미드, N,N'-4,4'-m-크실렌비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐시클로헥산 비스말레이미드 및 N,N'-2,2'-비스[4-(4-아미노펜옥시)페닐]프로판 비스말레이미드가 있다. 이들 화합물 2종 또는 그 이상의 혼합물도 사용할 수 있다. 더욱이 상기 N,N'-치환된 비스말레이미드와 일치한, 삼치환-또는 사치환된 말레이미드와의 혼합물도 사용할 수 있으며, 또한 상기 말레이미드와 시클로펜타디엔, 푸란, 아민, 히드록실 또는 티오키올 화합물과의 부가물도 사용할 수 있다.

가교제로서 적어도 하나의 알릴 또는 프로필렌 그룹 및 적어도 하나의 히드록실 그룹을 함유하는 화합물의 예를들면 다음과 같은 것이 있다 :



상기 식에서, -X-는 이소프로필렌 또는 메틸렌 그룹, -O-를 나타내거나 또는 아무것도 아닌 것을 나타낸다.

특히, 일반식 (1)로 표시되는 치환족 에테르 올리고머와 함께 반도체 소자 및 리드선 적어도 일부를 피복 및 밀봉하기 위한 경화성 수지 조성물을 구성하는 가교제로는 2,4-디아미노-6-비닐-s-트리아진이 바람직하는데, 그 이유는 LSI 소자상의 알루미늄 배선이 부식과, Cu, Ag 또는 Au의 이해를 억제하는데 효과적 이어서 반도체 장치의 신뢰성 향상에 기여하기 때문이다.



상기 식에서, m 및 n은 각기 0 내지 300이고, 2 < m+n ≤ 300이다.

본 발명에 따른 경화성 수지 조성물은 공지된 에폭시 수지를 추가로 함유될 수 있다. 이러한 에폭시 수지의 예로는 2개의 작용성 그룹을 가진 화합물, 즉 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 부타디엔 디에폭사이드, 3,4-에폭시 시클로헥실메틸-(3,4-에폭시)시클로헥산카복실레이트, 비닐시클로헥산 디옥사이드, 4,4'-디(1,2-에폭시에틸)디페닐 에테르, 4,4'-(1,2-에폭시에틸)-비페닐, 2,2'-비스(3,4-에폭시시클로헥실)프로판, 레솔시놀의 글리시딜 에테르, 플로로글루시놀의 디글리시딜 에테르, 메틸플로로글루시놀의 디글리시딜 에테르, 비스(2,3-에폭시시클로펜틸)에테르, 2-(3,4-에폭시)시클로헥산-5,5-스피로(3,4-에폭시)시클로헥산-m-디옥산, 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실)아디페이트 및 N,N'-m-페닐렌비스(4,5-에폭시-1,2-시클로헥산)디카복시이미드와, 3개 또는 그 이상의 작용성 그룹을 가진 화합물, 즉 p-아미노페놀의 트리글리시딜 에테르, 폴리알릴 글리시딜 에테르, 1,3,5-트리

(1,2-에폭시에틸)벤젠, 2,2',4,4'-테트라글리시드옥시벤조페논, 테트라글리시드옥시테트라페닐에탄, 페놀성 포름알데히드 노보락의 폴리글리시딜 에테르, 글리세린의 트리글리시딜 에테르 및 트리메틸 올프로판의 트리글리시딜 에테르가 있다. 상기 에폭시 화합물은 용도 또는 목적에 따라 단독으로 또는 혼합물로 사용할 수 있다.

상기 에폭시 수지는 가교제와 함께 사용된다. 가교제로서 유효한 화합물은 다음과 같은 문헌에 기술되어 있는 것들이다[Hiroshi Kakiuchi, "Epoxy Resins" Pages 109 내지 149(September, 1970); Lee, Neville, "Epoxy Resins"(Mcgraw-Hill Book Company Inc, New-York), Pages 63 내지 140(1957)and P.E.Brunls, "Epoxy Resins Technology"(Inter Science Publishers, New York), Pages 45 내지 109(1968)].

이러한 가교제의 예를들면 지방족 폴리아민, 방향족 폴리아민, 2급 또는 3급 아민과 같은 아민; 카복실산 및 이의 무수물; 지방족 또는 방향족 폴리아미드의 올리고머 및 폴리머; 3플루오로화 붕소와 아민과의 착화합물; 페놀성, 멜라민, 우레아 또는 우레탄 수지와 같은 합성수지의 초기축합물; 디시아미드; 벤조가나민; 카복실산 히드라지드 및 폴리아미노말레이미드가 있다. 상기 가교제는 용도 또는 목적에 따라 단독으로 또는 혼합물로 사용할 수 있다.

본 발명의 경화성 수지 조성물은 일반식(1)로 표시되는 지환족 에테르 올리고머와 가교제 간의 반응을 촉진하는 공지의 촉매를 추가로 함유할 수 있다. 이러한 촉매의 예로는 트리에탄올아민, 테트라메틸부탄디아민, 테트라메틸펜탄디아민, 테트라메틸헥산디아민, 트리에틸렌디아민 및 디메틸아닐린과 같은 3급 아민; 디메틸아미노에탄올 및 디메틸아미노펜탄올과 같은 히드록실알킬아민 및 트리소(디메틸아미노에틸)페놀 및 메틸모르폴린과 같은 아민; 세틸트리메틸암모늄 브로마이드, 세틸트리메틸암모늄 클로라이드, 도데실트리메틸암모늄 요다이드, 트리메틸도데실암모늄 클로라이드, 벤질디메틸테트라데실암모늄 클로라이드, 벤질메틸팔미틸암모늄 클로라이드, 알릴도데실트리메틸암모늄 브로마이드, 벤질디메틸스테아릴암모늄 브로마이드, 스테아릴트리메틸암모늄 클로라이드, 및 벤질디메틸테트라데실암모늄 아세테이트와 같은 4급 암모늄염; 2-운데실이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-메틸-4-에틸이미다졸, 1-부틸이미다졸, 1-프로필-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-아진-2-메틸이미다졸 및 1-아진-2-운데실이미다졸과 같은 이미다졸 화합물; 트리페닐포스핀 테트라페닐보레이트, 트리에틸아민 테트라페닐보레이트, N-메틸모르폴린 테트라페닐보레이트, 피리딘 테트라페닐보레이트, 2-에틸-4-메틸이미다졸 테트라페닐보레이트 및 2-에틸-1,4-디메틸이미다졸 테트라페닐보레이트와 같은 테트라페닐보레이트 등을 들 수 있다.

상기 촉매는 단독으로 또는 혼합물로 사용할 수 있으며, 이의 첨가량은 일반식(1)로 표시되는 지환족 에테르 올리고머 양을 기준으로 하여 0.01 내지 20중량%로 사용할 수 있다.

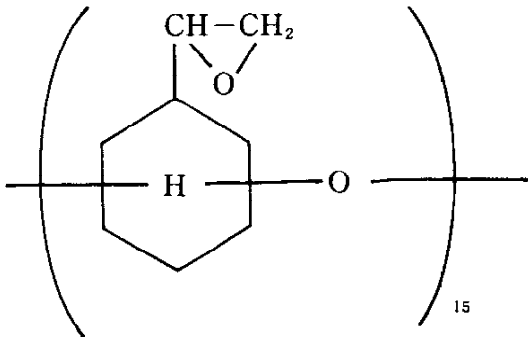
본 발명에 따른 경화성 수지 조성물은 용도 및 목적에 따라 에틸렌성 불포화 결합을 가진 중합성 모노머를 추가로 함유할 수 있다. 이러한 모노머의 예로는 스티렌, 비닐톨루엔, α -메틸스티렌, 디비닐벤젠, 디알릴 프탈레이트, 디알릴 프탈레이트 프레폴리머, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 브로모스티렌, 디브로모스티렌, 디알릴 벤젠포스포네이트, 디알릴아릴포스포네이트, 아크릴산, 아크릴레이트, 메타아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리브로모페놀 알릴 에테르, 불포화 폴리에스테르 및 폴리부타디엔 등을 들 수 있다.

상기 모노머의 가교결합을 완수하는데 효과적인 촉매를 본 경화성 수지 조성물에 추가로 함유시킬 수 있다. 하나 이상의 유기 퍼옥사이드를 이런 촉매로 사용할 수 있다. 이러한 유기퍼옥사이드의 예로는 벤조일퍼옥사이드, P-클로로벤조일 퍼옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드, 카프릴 퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 메틸에틸케톤 퍼옥사이드, 시클로헥산 퍼옥사이드, 비스(1-히드록시시클로헥실 퍼옥사이드), 히드록시헥틸 퍼옥사이드, t-부틸 히드록시퍼옥사이드, p-메탄 히드로퍼옥사이드, 큐멘 히드로퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥실-2,5-디히드록사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 디큐밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸헥실-2,5-디(퍼옥시벤조에이트), t-부틸 퍼벤조에이트, t-부틸 퍼아세테이트, t-부틸 퍼옥도에이트, t-부틸퍼옥시이소부티레이트 및 디-t-부틸 디-퍼프탈레이트 등을 들 수 있다.

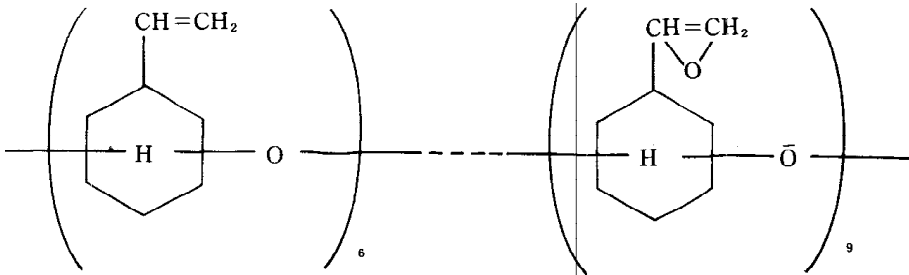
본 발명에 따른 경화성 수지 조성물은 칼슘 스테아레이트, 실리카, 알루미늄, 티타니아, 수산화 알루미늄, 규산알루미늄, 규산 지르코늄, 지르콘, 유리, 탈크, 운모, 알미늄, 구리 또는 철과 같은 분말상 또는 단성유단 충전제; 지방산 또는 왁스와 같은 이형제; 에폭시실산, 비닐실란, 붕소, 알킬 티탄에이트 또는 금속 킬레이트와 같은 커플링제 또는 안티몬, 인 화합물 또는 할로겐-함유 화합물과 같은 난연제를 추가로 함유할 수 있다.

[실시에 1 내지 6]

다음 식으로 표시되는 EHPE-3150(DaiceI Chemical Industries Ltd., 제품, 융점 : 71°C, 에폭시 당량 : 179) 또는 이의 혼합물 100중량부 및/또는

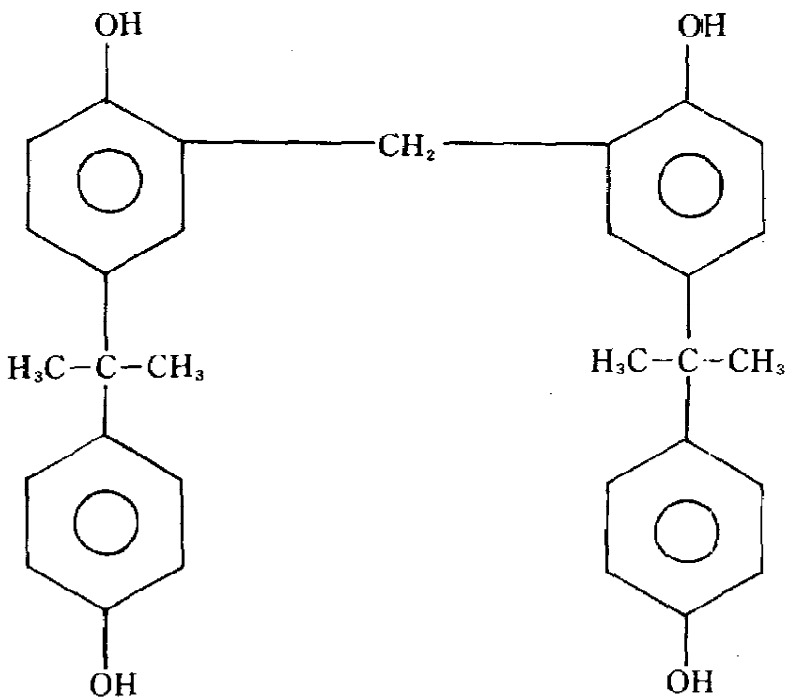


다음식으로 표시되는 EHPE-3156(DaiceI Chemical Industries Ltd., 제품, 용점 : 63°C, 에폭시당량 : 258, 요드가 : 72) 100중량부를 지환족 에테르 올리고머로 사용하고, 표 1에 기술한 바와 같이 가교제 및 첨가제를 가하였다.



가교제 및 첨가제의 양은 중량부로 표시한 것이다.

사용된 가교제는 비스페놀 A와 다음식으로 표시되는 포르말린과의 축합물;



플루오로화 비스페놀 A와 포르말린과의 축합물(이들 양자 모두 Dainippon Ink & Chemical, Inc. 제품이다); p-히드록실스티렌 폴리머(Maruzen M Resin, 분자량 : 4800); N-지환된 말레이미드 결합을 가진 화합물인 N,N-4,4'-디페닐메탄 비스말레이미드(Mitsui Toatsu Chemical, Inc. 제품) 및 페놀성 노볼락 HP-607 N(Hitachi Chemical Co., Ltd. 제품)이다.

이들 가교제는 표 1에 기재된 바와 같은 첨가량으로 상기 올리고머에 각기 가하여 6종류의 조성물을 제조하였다. 또 경화 촉진제로서 트레틸아민 테트라페닐-보레이트 2중량부, 커플링제로서 에폭시-실란 KBM-303(Shin-etsu Chemical Co., Ltd. 제품) 2중량부, 이형제로서 핵스트 왁스 E(Hoechst Japan Co., Ltd 제품) 2중량부, 난연제로서 부가형 이미드로 피복한 적린 4중량부, 충전재로서 용융 석영 유리 분말 소정량(표 1 참조) 및 착색제로서 카본 블랙(Cabot Corporation 제품)2중량부를 올 상기 6종류의 조성물에 각각 가하였다.

상기 조성물을 직경 8인치, 트윈 로울로 70 내지 80°C에서 8분간 반죽한 후, 거친 상태로 분말화하여 LSI 밀봉용 조성물을 얻었다.

각 조성물에 있어서 내열성(유리 전이온도), 고온강도(180°C에서의 휘임강도, kgf/cm²) 및 실온에서

의 저장 안정성에 대한 시험을 하였다.

256Kbit 메모리를 가진 LSI(D-RAM) 50개를 트랜스의 성형(180℃, 70kgf/cm² 및 2분)에 의해 각각의 조성물로 밀봉하여 얻은 수지밀봉형 반도체 장치의 내습성에 의해 시험을 행하였다.

내습성에 대한 평가는 수지-밀봉형 LSI를 121℃ 및 2기압의 과포화 수증기중에 소정기간 동안 둔후, LSI에 있어서의 알루미늄 배선의 단선에 대해 전기적으로 조사하였다.

[표 1]

항 목		실시예					
		1	2	3	4	5	6
에폭시	EHPE 3150	100	100	100	100	100	100
수 지	EHPE 3156					100	100
기크제	비스페놀 A와 포르말린과의 축합물	56					
	폴우모르와 비스페놀 A와 포르말린과의 축합물		58				
	M 수지			60			
	N, N'-4,4'-디페닐메탄디아민이드				65	40	55
	비활성 노복약 HPE607N					39	
종조제	용융 식염유리 분말	468	474	480	455	537	464
	유리전이온도(℃)	236	257	310	312	266	284
	취 인 강 도(kgf/cm ²)	510	557	590	650	580	530
내 습 성	실온에서의 저장안정성, 25℃	3개월 이상 3개월 이상 3개월 이상 3개월 이상 3개월 이상 3개월 이상					
	내습성, 알루미늄 배선의 단선(%)	0	0	0	0	0	0
	1000h	0	0	0	0	0	0
	1500h	0	0	0	0	0	0
	2000h	0	0	0	0	0	0
	2500h	0	0	3	0	7	11
	3000h	5	1	17	6	20	45
내이행성	G	G	G	G	G	G	

[실시예 7]

트리스(히드록시페닐)-메탄으로부터 유도된 다작용성 에폭시 XD-9053(Dow Chemical Co., 제품, 에폭시 당량 : 225) 50중량부, EHPE 3150 50중량부, 2,4-디아미노-6-비닐-s-트리아진 가교제 18중량부, 트리페닐포스핀 경화촉진제 2중량부, 에폭시실란 KBM303 커플링제(Shin-etsu Chemical Co., Ltd의 제품) 2중량부, 부가형 이미드로 피복한 적린 난연제 4중량부, 칼슘 스테아레이트 1중량부 및 헥스 트 왁스 E(Hoechst Japan Co., Ltd. 제품) 1중량부 이루어진 이형제, 용융석영 유리분말 충전제 75 중량% 및 카본블랙 착색물질(Cabot Corporation) 2중량부로 된 혼합물을 직경 8인치의 트윈 로울로 70 내지 80℃에서 7분간 혼합하고 거친 상태로 분말화하여 반도체의 밀봉용 수지 조성물을 얻었다.

수득한 수지 조성물을 256Kbit 메모리 D-RAM의 LSI 소자가 있는 금형을 설치한 트랜스퍼 성형기로 180℃에서 70kgf/cm²으로 1.5분간 공급하였다.

수득된 수지-밀봉형 반도체 장치를 121℃ 및 2atm(PCT)의 수증기로 과포화된 대기에 놓고 매소정 시간마다 전기적으로 체크하였다.

3000시간 경과후에도 부식에 의한 알루미늄 배선의 단선은 나타나지 않았으며, 내이행성도 극히 우수하였다.

[실시예 8 내지 10]

500ml용 코니칼 플라스크에 250ml의 메틸에틸 케톤을 넣고, 이어서 EHPE 3150, EHPE 3156 또는 HPE 3150(Daicel Chemical Industries Ltd. 제품) 10중량부를 가한다.

또, 플라스크에 케리미드 K601(비스말레이미드와 아민과의 부가체, Rhone-Poulenc Corp. 제품)과, 필요시 알루미늄 칼레이트 커플링제 ALCH-TR(Kawaken Fine Chemical Co., Ltd. 제품)을 표 2에 기재한 바와 같이 각기 소정량 가하여 피복용 조성물을 얻었다.

상기 피복용 조성물을 256Kbit 메모리, D-RAM을 갖는 LSI 소자(16핀) 및 리드선(와이어 본딩 함유) 상에 적가하고, 100℃에서 1시간, 200℃에서 1시간 및 250℃에서 30분간 가열하여 소자상에 30 내지 60μm두께의 피복막을 형성시켰다.

본 발명의 수지조성물로 피복한 LSI 소자를 후술하는 바와 같은 종래의 에폭시 수지 조성물로 트랜스퍼성형(180℃, 70kg/cm² 및 1.5분)에 의해 밀봉하여 수지-밀봉형 반도체 장치를 얻었다. 각각, 100개의 LSI에 대해 내습성을 평가하였다. 결과는 표 2와 같다. 비교하기 위해, 지환족 에테르 올리고머를 함유하지 않은 수지로 피복한 LSI 소자에 대한 결과를 비교실시예로서 표 2에 기재하였다.

[표 2]

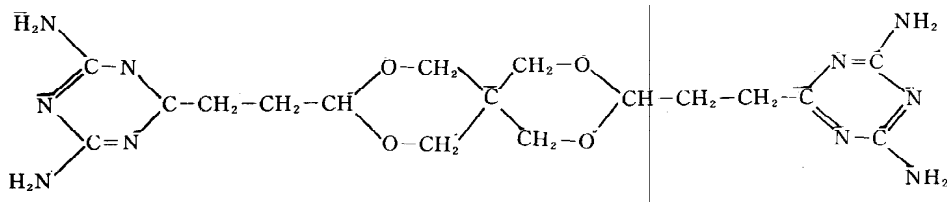
항 목	실시예		8	9	10	비교실시예
피복용 조성물	EHPE 3150		10	-	-	-
	EHPE 3156		-	10	-	-
	HPE 3150		-	-	10	-
	케리미드 K-601		15	15	15	25
	알루미늄 킬레이트 A LCH-TR		-	-	0.50	0.50
내습성, 부식에 의한 알루미늄 배선의 단선율(%)	PCT 방치 시간(h)	1000	0	0	0	5
		1500	0	0	0	26
		2000	3	4	12	83
		2500	15	18	30	-

상기한 종래와 LSI 소자 밀봉용 에폭시 수지 조성물은 다음과 같이 제조한다 :

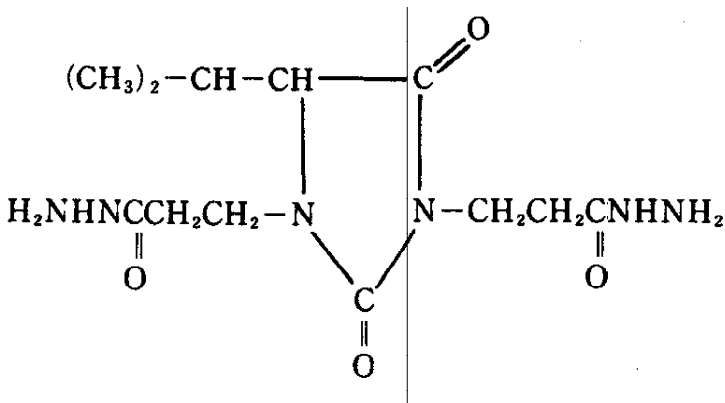
트리스(히드록시페닐)메탄으로부터 유도된 다작용성 에폭시 화합물 XD-9053(Dow Chemical Co., 제품, 에폭시당량 : 225) 100중량부, 페놀성 노보락 가교제(Hitachi Chemical Co., Ltd 제품, 연화점 : 83°C) 55중량부, 트리에탈아민 테트라페닐보레이트 TEA-K 경화촉진제 3중량부, 에폭시실란 KBM303 커플링제(Shin-etsu Chemical Co., Ltd. 제품) 2중량부, 부가형 이미로드 피복한 적린 난연제 5중량부, 칼슘 스테아레이트 1중량부 및 핵스트 왁스 E(Hoechst Japan Co., Ltd. 제품) 1중량부로 이루어진 이형제, 용융 석영유리 분말 충전제 490중량부 및 카본 블랙 착색물질(Cabot Corporation 제품) 2중량부로 된 혼합물을 직경 8인치의 트윈 로울로 70 내지 85°C에서 7분간 혼합하고 거친 상태로 분말화하여 목적한 LSI 소자 밀봉용 수지 조성물을 얻었다.

[실시예 11 내지 17]

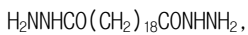
지환족 에테르 에폭시 화합물 EHPE 3150(Daicel Chemical Industries Ltd. 에폭시 당량 : 179) 100 중량부와 2,4-디아미노-6-비닐-s-트리아진(Shikoku Chemical Corporation 제품, 상품명 : VT), VT와 이소시아누르산과의 분자간 화합물(Shikoku Chemical Corporation 제품, 상품명 : VT, ICA), 2,4-디히드라지노-6-메틸아미노-s-트리아진(Nippon Hydrazine Industry Co., Ltd 제품, 상품명 : 24-HT), 다음 구조식으로 표시되는 3,9-비스[2-(3,5-디아미노-2,4,6-트리아자페닐)에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸(Ajinomoto Co., Int. 제품, 상품명 : CTU 구아나민)



다음 구조식으로 표시되는 1,3-비스(히드라지노카보에틸)-5-이소프로필히단토인(Ajinomoto Co., Inc. 제품, 상품명 : 아미큐어 Val DH, 분자량 : 341, H-당량 : 78.5, 용점 : 123 내지 125°C)



다음 구조식으로 표시되는 아미큐어 SL-20DH(Ajinomoto Co., Inc. 제품, 분자량 : 370, H-당량 93, 용점 : 173 내지 178°C)



및 테트라히드로프탈산 무수물 THPA와 같은 가교제를 각기 표 3에 기재한 바와 같은 소정량으로 혼합하여 7종의 조성물을 얻었다. 또 7종의 조성물 각각에 트리페닐포스핀 P-100 경화촉진제 2.5중량부, 에폭시실란 KBM 403 커플링제(Shin-etsu Chemical Co., Ltd. 제품) 2중량부, 부가형 이미드로 피복한 적린 난연제 5중량부, 용융 석영 유리분말 충전제 소정량, 카본 블랙 착색물질(Cabot Corporation 제품) 2중량부, 칼슘 스테아레이트 1중량부 및 핵스트 왁스 E(Hoechst Japan Co., Ltd.

제품) 1중량부로 이루어진 이형제를 가하였다.

상기에서 얻은 조성물을 각기 75 내지 85℃로 가열한 트윈 로울에 의해 7분간 혼합하고 냉각한 후, 거친상태로 분말화하여 반도체 밀봉용 수지 조성물을 얻었다.

256kbit 메모리, D-RAM을 갖는 LSI를 실시예 1에서 사용한 바와 같은 동일한 조건하에 상기에서 얻은 조성물로 밀봉하고 실시예 1에 사용한 바와 동일한 조건하에 이들 수지-밀봉형 LSI의 내습성에 대해 평가하였다. 결과는 표 3에서 보는 바와 같다.

[표 3]

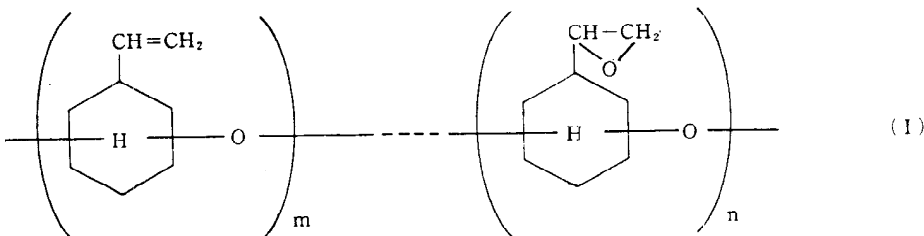
		실시예						
항 목		11	12	13	14	15	16	17
에폭시수지	EHPE 3150	100	100	100	100	100	100	100
가교제	VT	19	-	-	-	-	-	-
	VT-ICA	-	37	-	-	-	-	9.5
	24-IT	-	-	26	-	-	-	-
	CTU 구아나민	-	-	-	30	-	-	-
	아마쿠어 ValDH	-	-	-	-	43	-	-
	아마쿠어 SL-20DH	-	-	-	-	-	52	-
	테트라히드로프탈산무수물	-	-	-	-	-	-	21
가열-냉각 100 사이클후 크리탈성 여부(-198℃ ~ 150℃)		없	없	없	없	없	없	없
내습성, 부식에 의한 알루미늄 배선의 단선율(%)	1000h	0	0	0	0	0	0	0
	1500h	0	0	0	0	0	0	0
	2000h	0	0	0	0	0	0	0
	2500h	0	0	0	0	0	0	0
	3000h	0	0	1	1	3	4	0

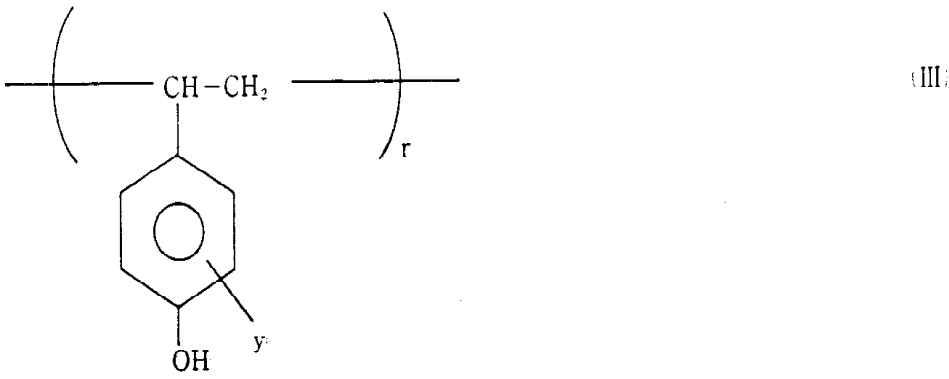
첨부된 도면은 본 발명의 경화성 수지조성물로 피복하고 밀봉한 다층 배선을 가진 반도체장치 일부의 단면도를 나타낸 것이다. 실리콘 반도체 기판(10) 상에 SiO₂ 절연층(12)이 형성되어 있고, 소정 패턴을 가진 제1알루미늄 배선층(14)도 SiO₂ 절연층(12)상에 형성되어 있다. 제1보호피막(16)은 스피너를 사용하여 본 발명의 경화성 수지 조성물을 도포하고, 250℃에서 60분간 베이킹 함으로써 제1알루미늄 배선층(14)상에 형성된다. 소정 패턴을 가진 제2알루미늄 배선층(18)은 제1보호피막(16)상에 형성되며, 제1 및 제2 알루미늄 배선층(14) 및 (18)의 소정부분을 바이아 홀(via holes)을 통해 전기적으로 연결하여 소정배선회로를 형성시킨다. 바이아 홀은 제1보호층(16) 상에 바이아 홀을 패턴링한 포지티브 레지스트를 적용하고 이 포지티브 레지스트를 반응성 가스인 CF₄-O₂로 플라즈마 에칭한 후, 반응성 가스 O₂를 사용하여 플라즈마 애셔(asher)에 의해 포지티브 레지스트를 제거 함으로써 형성된다. 제2보호피막(20)은 제1보호피막(16)과 동일한 방법으로 제2알루미늄 배선층(18)상에 형성시킨다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

다음 일반식(I)으로 표시되는 지환족 에테르 올리고머와; 다음 일반식(III)으로 표시되는 p-히드록실스티렌 폴리머 또는 코폴리머 중에서 선택된 가교제를 10 : 15 내지 100 : 19의 중량비로 혼합하여 이루어진 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.





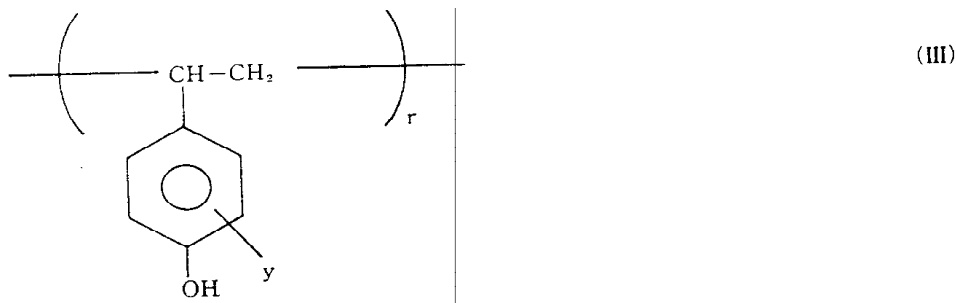
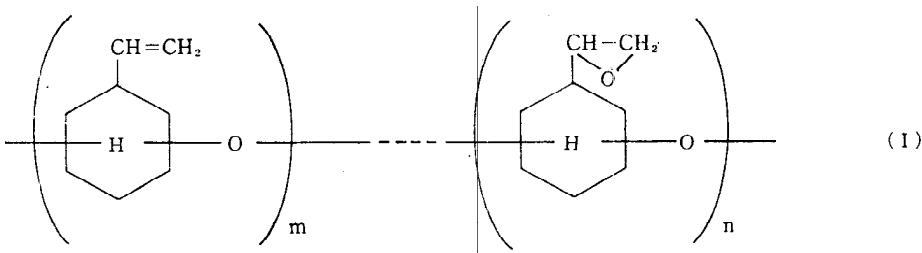
(단, 상기 식들에서, m 및 n은 각기 0 내지 30이고, $2 < m+n \leq 30$ 이며, y는 H, NH₂, SO₃H, Br 또는 Cl 이고, r은 5 내지 300이다).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 일반식(III)으로 표시되는 가교제가 p-히드록실스티렌 폴리머, 4-히드록시-4'-비페닐비닐 폴리머; 및 p-히드록실스티렌 또는 4-히드록시-4'-비페닐비닐과 스티렌, 말레산, 부타디엔 또는 말레이미드와의 코폴리머로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상의 폴리머인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 3

다음 일반식(I)로 표시되는 지환족 에테르 올리고머와; 다음 일반식(III)으로 표시되는 p-히드록실스티렌 폴리머 또는 코폴리머 중에서 선택된 가교제를 10 : 15 내지 100 : 19의 중량비로 혼합하여 이루어진 열경화성 수지 조성물로 반도체 소자 및 리드 배선의 적어도 일부분을 피복 및 밀봉하여 얻는 반도체 장치.



(단, 상기 식들에서, m 및 n은 각기 0 내지 30이고, $2 < m+n \leq 30$ 이며, y는 H, NH₂, SO₃H, Br 또는 Cl 이고, r은 5 내지 300이다).

도면

도면1

