



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월11일
 (11) 등록번호 10-1187601
 (24) 등록일자 2012년09월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7024763
 (22) 출원일자(국제) 2006년04월27일
 심사청구일자 2011년01월05일
 (85) 번역문제출일자 2007년10월26일
 (65) 공개번호 10-2007-0122512
 (43) 공개일자 2007년12월31일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/309219
 (87) 국제공개번호 WO 2006/118335
 국제공개일자 2006년11월09일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2005-00129442 2005년04월27일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

EP0543384 A
 EP0571965 A
 EP0464706 A
 EP0620242 A

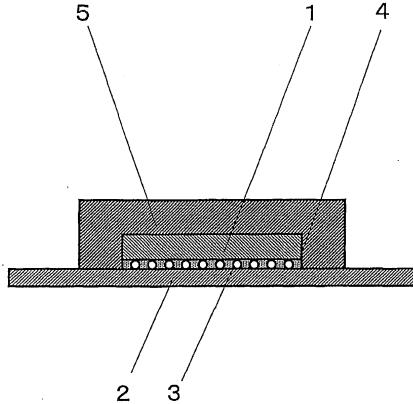
전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 원용준

(54) 발명의 명칭 경화성 실리콘 조성물 및 전자 부품

(57) 요 약

본 발명의 경화성 실리콘 조성물은, 특정한 화학식의 평균 단위로 나타내어지고 각 분자 속에 2개 이상의 에폭시 관능성 1가 유기 그룹을 갖는 오가노폴리실록산(A), 화학식 $A-R^5-(R^4_2SiO)_mR^4_2Si-R^5-A$ 의 디오가노실록산(B)[여기서, R^4 는 지방족 불포화 결합을 함유하지 않는 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹이고, R^5 는 2가 유기 그룹이며, A는 특정한 화학식의 평균 단위를 갖는 실록산 잔기이고, m은 1 이상의 정수이다] 및 에폭시 수지용 경화제(C)를 포함하고, 우수한 취급 특성 및 경화 특성을 나타내며, 경화되어 우수한 가요성 및 접착성을 나타내는 경화 생성물을 제공한다.

대 표 도 - 도1

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 $(R_3^{1/2}SiO_{1/2})_a(R_2^{2/3}SiO_{2/3})_b(R_3^{3/2}SiO_{3/2})_c$ 의 평균 단위(여기서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹 및 에폭시 관능성 1가 유기 그룹으로부터 선택되고, 단 R^3 중의 20mol% 이상은 아릴 그룹이며, a , b 및 c 는 $0 \leq a \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.8$, $0.2 \leq c \leq 0.9$ 및 $a + b + c = 1$ 을 충족시키는 수이다)로 나타내어지고 각 분자 속에 2개 이상의 상기 에폭시 관능성 1가 유기 그룹을 갖는 오가노폴리실록산(A),

화학식 $A-R^5-(R_2^{4/3}SiO)_mR_2^{4/3}Si-R^5-A$ 의 디오가노실록산(B)[여기서, R^4 는 지방족 불포화 결합을 함유하지 않는 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹이고, R^5 는 2가 유기 그룹이며, A 는 화학식 $(XR_2^{4/3}SiO_{1/2})_d(SiO_{4/2})_e$ 의 평균 단위를 갖는 실록산 잔기(여기서, R^4 는 위에서 정의한 바와 같고, X 는 단일 결합, 수소 원자, 상기 R^4 로 정의된 그룹, 에폭시 관능성 1가 유기 그룹 또는 알콕시실릴알킬 그룹이며, 단 각 분자 중의 하나 이상의 X 는 단일 결합이고, 각 분자 중의 2개 이상의 X 는 에폭시 관능성 1가 유기 그룹이며, d 는 양수이고, e 는 양수이며, d/e 는 0.2 내지 4의 양수이다)이고, m 은 1 이상의 정수이다] 및

에폭시 수지용 경화제(C)를 포함하는 경화성 실리콘 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분(A) 중의 에폭시 관능성 1가 유기 그룹이 글리시도시알킬 그룹, 에폭시사이클로알킬알킬 그룹 또는 옥시라닐알킬 그룹인 경화성 실리콘 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분(B) 중의 m 이 10 이상의 정수인 경화성 실리콘 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분(B)의 함량이 성분(A) 100질량부당 0.1 내지 800질량부인 경화성 실리콘 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분(C)가 페놀계 하이드록실 그룹을 함유하는 화합물인 경화성 실리콘 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 성분(C)가 각 분자 속에 2개 이상의 페놀계 하이드록실 그룹을 함유하는 오가노실록산인 경화성 실리콘 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 성분(C)가 화학식 $R_3^{6/3}SiO(R_2^{6/2}SiO)_nSiR_3^6$ 의 오가노실록산(여기서, R^6 은 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹 또는 페놀계 하이드록실 관능성 1가 유기 그룹이고, 단 각 분자 속의 2개 이상의 R^6 그룹은 상기 페놀계 하이드록실 관능성 1가 유기 그룹이며, n 은 0 내지 1,000의 정수이다)인 경화성 실리콘 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 성분(C)의 함량이 성분(A)와 성분(B)의 총 100질량부당 0.1 내지 500질량부인 경화성 실리콘 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 경화 촉진제(D)를 추가로 포함하는 경화성 실리콘 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 성분(D)가 캡슐화된 아민형 경화 촉진제인 경화성 실리콘 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, 성분(D)의 함량이 성분(A)와 성분(B)의 총 100질량부당 0.01 내지 50질량부인 경화성 실리콘 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 충전제(F)를 추가로 포함하는 경화성 실리콘 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 기재된 경화성 실리콘 조성물로부터의 경화 생성물로 밀봉되거나 결합되어 있는 전자 부품.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 경화성 실리콘 조성물 및 전자 부품에 관한 것이다. 본 발명은 보다 특히는, 우수한 취급성 및 경화 특성을 나타내고, 경화되어 매우 가요성으로 접착성이 높은 경화 생성물을 제공하는 경화성 실리콘 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 보다 특히는 상술한 조성물의 경화 생성물로 밀봉되거나 결합되는 신뢰성이 높은 전자 부품에 관한 것이다.

[0002]

배경 기술

[0003]

전기/전자 부품용 밀봉제 및 접착제로서 지금까지 사용된 경화성 실리콘 조성물, 예를 들면, 경화성 에폭시 수지 조성물은 강성의 고계수 경화 생성물을 생성하여, 경화 생성물의 열 팽창으로 인해 전기/전자 부품에서 거대한 응력을 생성하는 경향이 있고, 전기/전자 부품 또는 기판의 뒤틀림, 경화 생성물 자체에서의 균열 발생, 전기/전자 부품과 경화 생성물 사이의 갭 발생 및 전기/전자 부품의 고장이라는 추가의 문제가 있다.

[0004]

경화 생성물과 관련된 응력을 감소시키기 위해, 에폭시 관능성 실리콘 수지를 함유하는 경화성 수지 조성물(일본 (미심사) 공개특허공보 제(평)5-295084호(295,084/1993)), 에폭시 수지 및 시아네이트 수지와 에폭시 관능성 디메틸실록산 화합물의 반응 생성물을 포함하는 다이-부착(die-attach) 페이스트(일본 (미심사) 공개특허공보 제(평)10-147764호(147,764/1998) 및 제(평)10-163232호(163,232/1998)), 및 에폭시 관능성 실리콘 오일과 폐놀계 유기 화합물의 반응 생성물을 포함하는 다이- бон딩(die-bonding) 재료(일본 (미심사) 공개특허공보 제(평)7-22441호(22,441/1995), 제(평)7-118365호(118,365/1995) 및 제(평)10-130465호(130,465/1998))가 소개되어 있다. 그러나, 이들로부터의 경화 생성물은 여전히 강성이고 응력 감소 효과가 부적절하며, 전기/전자 부품에의 적용이 한정되어 있다.

[0005]

또 다른 관점에서, 경화성 실리콘 조성물은 우수한 전기적 특성, 예를 들면, 유전 특성, 용적 저항성 및 유전 파단 강도를 갖는 경화 생성물을 제공하며, 이러한 이유로 전기/전자 부품용 밀봉제 및 접착제로서 사용된다. 그러나, 이들은 반대로 연성이 있고 낮은 강도 및 낮은 계수를 갖는 경화 생성물을 제공하며, 이는 전기/전자 부품의 불량한 보호 성능, 즉 외부 충격 또는 쇼크로부터의 전기/전자 부품의 보호와 관련하여 불량한 성능을 나타내었다. 또한, 이들 경화 생성물은, 이들이 전기/전자 성분에 대해 낮은 접착성을 나타내기 때문에, 경화 생성물과 이들 부품과의 용이한 갭 발생과 관련되어 있었다. 충전제를 도입함으로써 연성 경화 생성물의 열 팽창 계수를 저하시키려는 시도가 있었지만, 이는 연성 및 가요성의 소실을 초래한다.

[0006]

일본 (미심사) 공개특허공보 제(평)6-306084호(306,084/1994)는 젤화 시간이 짧은 경화성 실리콘 조성물을 기재 하며, 이러한 경화성 실리콘 조성물은 에폭시 개질된 실리콘 오일 및 폐놀 개질된 실리콘 오일을 포함한다. 그러나, 이러한 경화성 실리콘 조성물은 불량한 경화성을 나타내고, 경화에 필요한 가열 시간이 길다. 또한, 이는 매우 취성의 재료를 생성한다.

[0007]

본 발명의 목적은, 우수한 취급성 및 경화 특성을 나타내고, 경화되어 매우 가요성으로 접착성이 높은 경화 생

성물을 제공하는 경화성 실리콘 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 신뢰성이 높은 전자 부품을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은,

[0009] 화학식 $(R_3^1SiO_{1/2})_a(R_2^2SiO_{2/2})_b(R_3^3SiO_{3/2})_c$ 의 평균 단위(여기서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹 및 에폭시 관능성 1가 유기 그룹으로부터 선택되고, 단 R^3 중의 20mol% 이상은 아릴 그룹이며, a, b 및 c는 $0 \leq a \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.8$, $0.2 \leq c \leq 0.9$ 및 $a + b + c = 1$ 을 충족시키는 수이다)로 나타내어지고 각 분자 속에 2개 이상의 에폭시 관능성 1가 유기 그룹을 갖는 오가노폴리실록산(A),

[0010] 화학식 $A-R^5-(R_2^4SiO)_mR_2^4Si-R^5-A$ 의 디오가노실록산(B)[여기서, R^4 는 지방족 불포화 결합을 함유하지 않는 치환되거나 치환되지 않은 탄화수소 그룹이고, R^5 는 2가 유기 그룹이며, A는 화학식 $(XR_2^4SiO_{1/2})_d(SiO_{4/2})_e$ 의 평균 단위를 갖는 실록산 잔기(여기서, R^4 는 위에서 정의한 바와 같고, X는 단일 결합, 수소 원자, 상기 R^4 로 정의된 그룹, 에폭시 관능성 1가 유기 그룹 또는 알콕시실릴알킬 그룹이며, 단 각 분자 중의 하나 이상의 X는 단일 결합이고, 각 분자 중의 2개 이상의 X는 에폭시 관능성 1가 유기 그룹이며, d는 양수이고, e는 양수이며, d/e는 0.2 내지 4의 양수이다)이고, m은 1 이상의 정수이다] 및

에폭시 수지용 경화제(C)를 포함한다.

[0011] 본 발명의 전자 부품은 상기한 경화성 실리콘 조성물로부터의 경화 생성물에 의해 특징적으로 밀봉되거나 결합된다.

[0013] 발명의 효과

[0014] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은, 이들이 우수한 취급성과 경화 특성을 나타내기 때문에, 성형 작업 동안에 가열 시간을 단축시키거나 열경화 온도를 저하시킬 수 있다. 이는, 결과적으로, 열 팽창에 기인하여 내부 응력을 저하시킬 수 있고, 경화성 실리콘 조성물을 소형의 취성 부품에 대한 보호제, 밀봉제 또는 접착제로서 사용하는 경우, 소형의 취성 부품에 대한 손상을 방지할 수 있으며, 또한 기관과의 강력한 접착을 제공할 수 있다. 본 발명의 전자 부품은, 이들이 경화성 실리콘 조성물로부터의 경화 생성물로 밀봉 또는 결합되기 때문에, 우수한 신뢰성을 특징으로 한다.

발명의 상세한 설명

[0022] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물이 먼저 상세하게 기재될 것이다.

[0023] 본 발명의 조성물의 주성분인 성분(A)는 화학식 $(R_3^1SiO_{1/2})_a(R_2^2SiO_{2/2})_b(R_3^3SiO_{3/2})_c$ 의 평균 단위로 나타내어지는 오가노폴리실록산(여기서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹 및 에폭시 관능성 1가 유기 그룹으로부터 선택된다)이다. 이러한 1가 탄화수소 그룹은 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 등; 알케닐 그룹, 예를 들면, 비닐, 알릴, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐 등; 아릴 그룹, 예를 들면, 폐닐, 톨릴, 크실릴 등; 아르알킬 그룹, 예를 들면, 벤질, 펜에틸 등; 할로겐화 알킬 그룹, 예를 들면, 클로로메틸, 3,3,3-트리플루오로프로필 등이 예시될 수 있다. 알킬 그룹 및 아릴 그룹이 바람직하고, 메틸 및 폐닐이 특히 바람직하다. 에폭시 관능성 1가 유기 그룹은 글리시독시알킬 그룹, 예를 들면, 2-글리시독시에틸, 3-글리시독시프로필, 4-글리시독시부틸 등; 에폭시사이클로알킬알킬 그룹, 예를 들면, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸, 3-(3,4-에폭시사이클로헥실)프로필, 2-(3,4-에폭시-3-메틸사이클로헥실)-2-메틸에틸 등; 및 옥시라닐알킬 그룹, 예를 들면, 4-옥시라닐부틸, 8-옥시라닐옥틸 등이 예시될 수 있다. 글리시독시알킬 그룹 및 에폭시사이클로알킬알킬 그룹이 바람직하고, 3-글리시독시프로필 및 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸이 특히 바람직하다.

[0024] 상기 화학식에서 R^3 중의 20mol% 이상은 아릴 그룹일 수 있고, 바람직하게는 50mol% 이상 및 특히 바람직하게는 80mol% 이상이 아릴 그룹이다. 성분(B)와의 혼화성 저하, 생성 조성물의 접착성 저하 및 최종적으로 수득한 경

화생성물의 기계적 강도 저하 등의 문제는 R^3 중의 아릴 그룹의 비율이 상기 범위의 하한치보다 낮은 경우에 발생한다. 페닐은 R^3 에 포함되는 아릴 그룹에 있어서 특히 바람직하다.

[0025] 상기 화학식에서 a, b 및 c는 $0 \leq a \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.8$, $0.2 \leq c \leq 0.9$ 및 $a + b + c = 1$ 을 충족시키는 수이다. a는 $R_3^1SiO_{1/2}$ 실록산 단위의 비율을 나타내는 수이다. 성분(A)가 $R_3^1SiO_{3/2}$ 실록산 단위만으로 구성되는 경우, 이의 점도는 상승되고 생성되는 조성물의 취급 특성이 열화되며, 이러한 이유로 a는 $0 \leq a \leq 0.8$, 보다 바람직하게는 $0.3 \leq a \leq 0.8$ 을 충족시키는 수이다. b는 $R_2^2SiO_{2/2}$ 실록산 단위의 비율을 나타내는 수이고, 바람직하게는 $0 \leq b \leq 0.6$ 을 충족시키는 수이며, 이는 적합한 분자량에서 생성되는 경화 생성물로부터 성분(A)의 방출을 방해하고 또한 우수한 기계적 강도를 갖는 경화 생성물을 생성하기 때문이다. c는 $R^3SiO_{3/2}$ 실록산 단위의 비율을 나타내는 수이고, 바람직하게는 $0.4 \leq c \leq 0.9$ 를 충족시키는 수이며, 이러한 이유는 양호한 취급 특성 및 우수한 접착성을 갖는 당해 조성물을 제공하고, 우수한 기계적 강도 및 양호한 가요성을 갖는 경화 생성물을 제공하기 때문이다.

[0026] 성분(A)는 각 분자 속에 2개 이상의 상기 에폭시 관능성 1가 유기 그룹을 가져야 한다. 성분(A) 중의 에폭시 관능성 1가 유기 그룹의 함량은 달리 구체적으로 한정되지는 않지만, 성분(A)의 에폭시 당량(성분(A)의 질량 평균 분자량을 각 분자 속의 에폭시 그룹의 수로 나누어서 수득한 값)은 바람직하게는 100 내지 2,000 범위, 보다 바람직하게는 100 내지 1,000 범위, 특히 바람직하게는 100 내지 700 범위이다. 경화 생성물의 가요성은 에폭시 당량이 상기 범위의 하한치 미만인 경우에 저하되고, 이러한 범위의 상한치를 초과하면, 생성되는 조성물의 접착성 및 경화성의 저하 및 경화 생성물의 기계적 강도의 저하 등의 문제가 발생한다. 성분(A)는 단일 오가노폴리실록산 또는 2개 이상의 오가노폴리실록산의 혼합물일 수 있다. 25°C에서 성분(A)의 상태는 중요하지는 않고, 예를 들면, 액체 또는 고체일 수 있다. 고체 성분(A)는 유기 용매의 사용 또는 가열에 의해 다른 성분과 혼합하여 균질화시킬 수 있다. 성분(A)은 바람직하게는 25°C에서 액체이고, 이러한 이유는 다른 성분과의 양호한 혼화성을 제공하고 양호한 취급 특성을 제공하기 때문이다. 성분(A)의 질량 평균 분자량은 중요하지는 않지만, 바람직하게는 500 내지 10,000 범위, 특히 바람직하게는 750 내지 3,000 범위이다.

[0027] 다음 오가노폴리실록산은 성분(A)의 예이다. 이들 화학식에서 a, b 및 c는 위에 정의한 바와 같고, 다만 다음 화학식에서 a 및 b는 0이 아니다. 이들 화학식에서 c' 및 c'' 는 $0.1 < c' < 0.8$, $0 < c'' < 0.2$, $0.2 \leq c' + c'' \leq 0.9$ 및 $c'/(c' + c'')$ 를 충족시키는 수이다. 다음 화학식에서 G는 3-글리시독시프로필을 나타내고, E는 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸을 나타낸다.

[0028] $[G(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[C_6H_5SiO_{3/2}]_c$

[0029] $[E(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[C_6H_5SiO_{3/2}]_c$

[0030] $[G(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_b[C_6H_5SiO_{3/2}]_c$

[0031] $[E(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_b[C_6H_5SiO_{3/2}]_c$

[0032] $[GCH_3SiO_{2/2}]_b[C_6H_5SiO_{3/2}]_c$

[0033] $[ECH_3SiO_{2/2}]_b[C_6H_5SiO_{3/2}]_c$

[0034] $[G(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[C_6H_5SiO_{3/2}]_c \cdot [CH_3SiO_{3/2}]_{c''}$

[0035] $[E(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[C_6H_5SiO_{3/2}]_c \cdot [CH_3SiO_{3/2}]_{c''}$

[0036] $[C_6H_5SiO_{3/2}]_c \cdot [GSiO_{3/2}]_{c''}$

[0037] $[C_6H_5SiO_{3/2}]_c \cdot [ESiO_{3/2}]_{c''}$

[0038] 성분(A)의 제조방법은 중요하지는 않고, 다음 방법으로 예시될 수 있다: 페닐트리알콕시실란과, 에폭시 관능성 1가 유기 그룹을 갖는 알콕시실란, 예를 들면, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 또는 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란의 공가수분해 및 축반 반응; 에폭시 관능성 1가 유기 그룹을 갖는 상기 알콕시실란과, 페닐트리클로로실란 또는 페닐트리알콕시실란의 가수분해 및 축합에 의해 제조한 실란을 관능성 오가노폴리실록

산의 알콜 제거 축합 반응; 에폭시 관능성 1가 유기 그룹을 갖는 올레핀과, 페닐트리클로로실란 또는 페닐트리알콕시실란을 SiH 관능성 실란(예: 디메틸클로로실란)의 존재하에 공가수분해(co-hydrolysis) 및 축합시켜 제조한 SiH 관능성 오가노폴리실록산 사이의 하이드로실릴화 반응; 페닐트리클로로실란 또는 페닐트리알콕시실란의 가수분해 및 축합으로 제조한 오가노폴리실록산(i)과 트리메틸실록시 말단 차단된 메틸(3-글리시독시프로필)실록산-디메틸실록산 공중합체 또는 트리메틸실록시 말단 차단된 메틸{2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸}실록산-디메틸실록산 공중합체(ii) 사이의 염기 촉매하의 평형 반응; $C_6H_5SiO_{3/2}$ 실록산 단위를 포함하는 오가노폴리실록산과 사이클릭 메틸(3-글리시독시프로필)실록산 또는 사이클릭 메틸{2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸}실록산 사이의 염기 촉매 존재하의 평형 반응; 및 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 실록산 단위를 포함하는 오가노폴리실록산과 사이클릭 디메틸실록산 사이의 산 또는 염기 촉매 존재하의 평형 반응.

[0039] 디오가노실록산(B)는 본 발명의 조성물의 주성분이고, 화학식 $A-R^5-(R^4_2SiO)_mR^4_2Si-R^5-A$ 로 나타내어진다. 상기

화학식 중의 R^4 는 지방족 불포화 결합을 함유하지 않는 치환되거나 치환되지 않는 1가 탄화수소 그룹이고, 구체적으로는 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 웬틸, 헥실 등; 사이클로알킬 그룹, 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 등; 아릴 그룹, 예를 들면, 페닐, 톨릴, 크릴릴 등; 아르알킬 그룹, 예를 들면, 벤질, 웬에틸, 페닐프로필 등; 및 할로겐화 알킬 그룹, 예를 들면, 3-클로로프로필, 3,3,3-트리플루오로프로필 등이 예시된다. 알킬 그룹이 바람직하고, 메틸이 특히 바람직하다. 상기 화학식 중의 R^5 는 2가 유기 그룹이고, 구체적으로는 알킬렌 그룹, 예를 들면, 에틸렌, 메틸에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 웬틸렌, 헥실렌 등, 및 알킬렌옥시알킬렌 그룹, 예를 들면, 에틸렌옥시에틸렌, 에틸렌옥시프로필렌, 에틸렌옥시부틸렌, 프로필렌옥시프로필렌 등이 예시된다. 알킬렌 그룹이 바람직하고, 에틸렌이 특히 바람직하다. 상기 화학식에서 첨자 m 은 디오가노실록산 주체의 중합도를 나타내는 1 이상의 값을 갖는 정수이다. 첨자 m 은 바람직하게는 10 이상의 값을 갖는 정수인데, 그 이유는 우수한 가요성을 나타내는 조성물로부터의 경화 생성물을 제공하기 때문이다. m 의 상한치는 중요하지는 않지만, m 은 바람직하게는 500 이하의 정수이다.

[0040] 또한, 상기 화학식에서 A는 화학식 $(XR^4_2SiO_{1/2})_d(SiO_{4/2})_e$ 의 평균 단위를 갖는 실록산 잔기이다. 상기 화학식에서 R^4 는 지방족 불포화 결합을 함유하지 않는 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹이고, 위에 제공된 그룹과 동일한 그룹이 예시되며, 여기서 알킬 그룹이 바람직하고, 메틸 그룹이 특히 바람직하다. 상기 화학식에서 X는 단일 결합, 수소 원자, 상기 R^4 에 대해 정의한 그룹, 에폭시 관능성 1가 유기 그룹 또는 알콕시실릴알킬 그룹이다. R^4 에 대해 정의한 그룹은 상기 정의한 그룹과 동일한 그룹이 예시될 수 있고, 에폭시 관능성 1가 유기 그룹은 글리시독시알킬 그룹, 예를 들면, 2-글리시독시에틸, 3-글리시독시프로필, 4-글리시독시부틸 등; 3,4-에폭시사이클로헥실알킬 그룹, 예를 들면, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸, 3-(3,4-에폭시사이클로헥실)프로필 등; 및 옥시라닐알킬 그룹, 예를 들면, 4-옥시라닐부틸, 8-옥시라닐옥틸 등이 예시될 수 있다. 알콕시실릴알킬 그룹은 트리메톡시실릴에틸, 트리에톡시실릴프로필, 디메톡시메틸실릴프로필, 메톡시디메틸실릴프로필, 트리에톡시실릴에틸, 트리프로록시실릴프로필 등이 예시될 수 있다. 각 문자 속의 하나 이상의 X는 단일 결합이고, 여기서 당해 결합은 상술한 디오가노폴리실록산 중의 R^5 에 대한 이러한 단일 결합을 통해 발생한다. 또한, 각 문자 속의 2개 이상의 X는 에폭시 관능성 1가 유기 그룹이어야 하고, 바람직하게는 글리시독시알킬이고, 특히 바람직하게는 3-글리시독시프로필이다. 또한, 상기 화학식 중의 d는 양수이고, e는 양수이며, d/e는 0.2 내지 4의 양수이다.

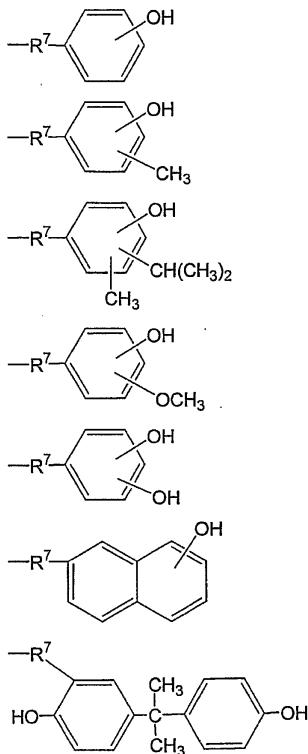
[0041] 성분(B)의 분자량은 특히 한정되지는 않지만, 성분(B)의 질량 평균 분자량은 바람직하게는 500 내지 1,000,000이다. 25°C에서 성분(B)의 상태는 또한 한정되지 않지만, 성분(B)은 바람직하게는 25°C에서 액체이고, 이의 점도는 바람직하게는 50 내지 1,000,000mPa·s 범위이다. 이러한 디오가노폴리실록산(B)는, 예를 들면, 일본 (미심사) 공개특허공보 제(평)6-56999호(56,999/1994)에 기재된 제조방법으로 제조할 수 있다.

[0042] 성분(B)의 함량은 중요하지는 않지만, 각 경우에 성분(A) 100질량부당 바람직하게는 0.1 내지 800질량부, 보다 바람직하게는 1 내지 500질량부, 특히 바람직하게는 10 내지 200질량부이다. 성분(B)의 함량이 상기 범위의 하한치보다 낮으면, 생성되는 경화 생성물은 가요성이 저하되고, 균열이 발생할 가능성이 있다. 성분(B)의 함량이 상기 범위의 상한치를 초과하면, 생성되는 조성물은 높은 점도를 가져 취급 특성이 저하될 것이다.

[0043] 에폭시 수지에 대한 경화제인 성분(C)는 성분(A) 및 성분(B) 중의 에폭시 그룹과 반응하여 조성물을

경화시키고, 바람직하게는 에폭시 그룹과 반응할 수 있는 2개 이상의 관능성 그룹을 각 분자 속에 함유하는 화합물이다. 이러한 관능성 그룹은 구체적으로는 1급 아미노 그룹, 2급 아미노 그룹, 하이드록실 그룹, 페놀계 하이드록실 그룹, 카복실산 그룹, 산 무수물 그룹, 머캅토 그룹 및 실란올 그룹이 예시될 수 있다. 페놀계 하이드록실 그룹은 반응성 및 포트 수명의 관점에서 바람직하다. 즉, 성분(C)는 바람직하게는 페놀 화합물이고, 구체적으로 페놀계 수지, 예를 들면, 페놀-노볼락 수지, 크레졸-노볼락 수지, 비스페놀 A 화합물 등; 및 페놀계 하이드록실 관능성 오가노실록산(여기서, 각 분자 속에 2개 이상의 페놀계 하이드록실 그룹을 함유하는 오가노실록산이 바람직하다)이 예시될 수 있다. 이의 페놀계 하이드록실 당량은 바람직하게는 1,000 이하, 특히 바람직하게는 500 이하이고, 높은 반응성은 500 이하의 값에서 수득된다.

[0044] 성분(B)에 포함되는 페놀계 하이드록실 관능성 오가노실록산은 바람직하게는 화학식 $R_3^6SiO(R_2^6SiO)_nSiR_3^6$ 의 오가노실록산인데, 그 이유는 당해 조성물로부터의 경화 생성물의 가요성을 개선시킬 수 있기 때문이다. 상기 화학식에서 각각의 R^6 은 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹 및 페놀계 하이드록실 관능성 1가 유기 그룹으로부터 선택된다. 이러한 1가 탄화수소 그룹은 상기 제공된 그룹과 동일한 그룹이 예시될 수 있고, 바람직하게는 알킬 그룹 또는 아릴 그룹이며, 특히 바람직하게는 메틸 또는 페닐이다. 페놀계 하이드록실 관능성 유기 그룹은 하기에 제시된 그룹이 예시될 수 있다. 화학식 중의 R^7 은 2가 유기 그룹이고, 구체적으로는 알킬렌 그룹, 예를 들면, 에틸렌, 메틸에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 웬틸렌, 헥실렌 등; 및 알킬렌옥시알킬렌 그룹, 예를 들면, 에틸렌옥시에틸렌, 에틸렌옥시프로필렌, 에틸렌옥시부틸렌, 프로필렌옥시프로필렌 등이 예시될 수 있고, 알킬렌 그룹이 바람직하며, 프로필렌이 특히 바람직하다.

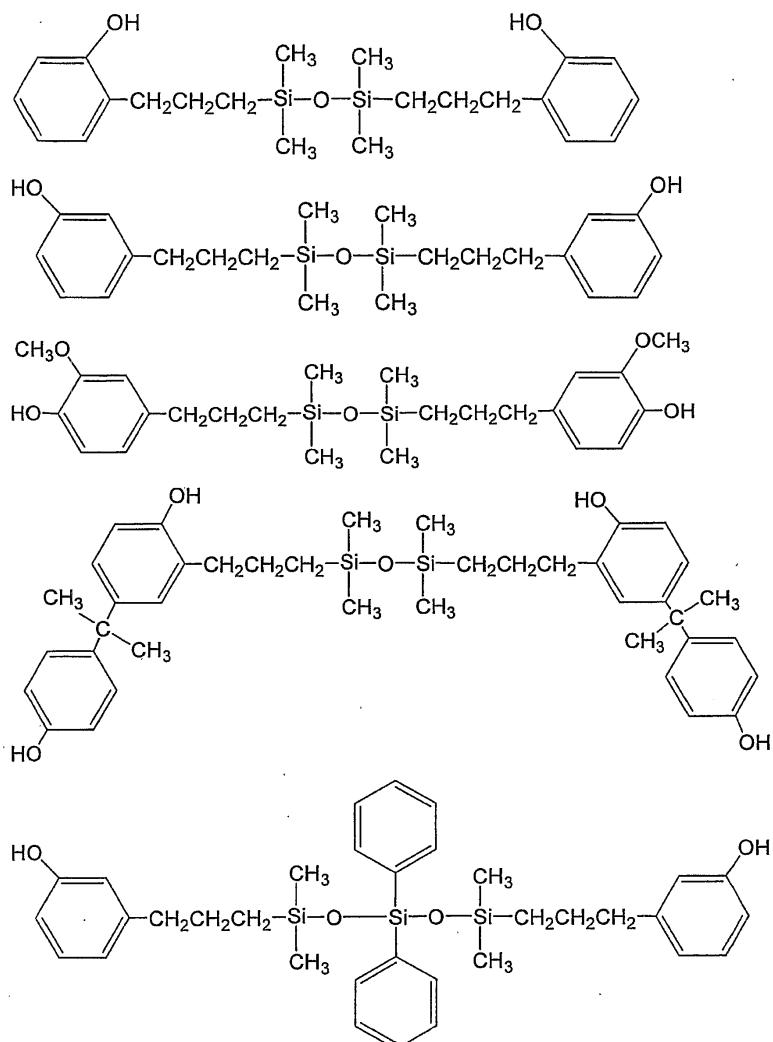


[0045]

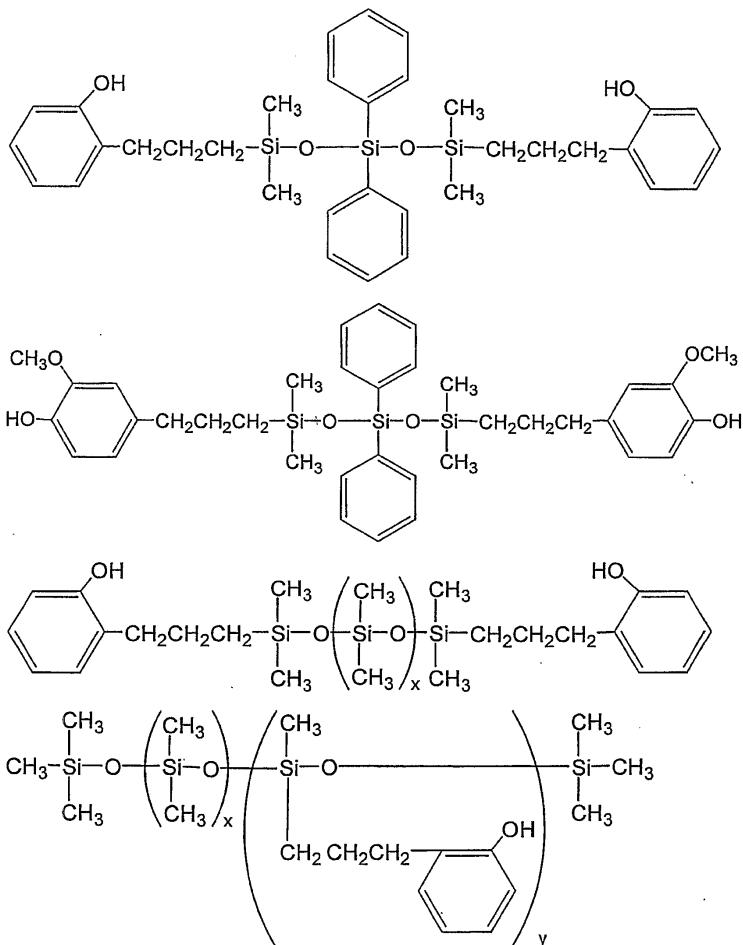
[0046] 상기 화학식에서 n 은 0 내지 1,000의 정수이고, 바람직하게는 0 내지 100의 정수, 특히 바람직하게는 0 내지 20의 정수이다. n 이 상기 범위의 상한치를 초과하는 경우, 취급 특성이 저하되고, 성분(A) 및 성분(B)와의 혼화성이 저하되며, 예를 들면, 유기 용매를 사용한 생성 조성물의 회색이 필요할 수도 있다.

[0047]

성분(C)에 포함되는 오가노실록산은 하기 제시된 오가노실록산이 예시될 수 있다. 당해 화학식에서 x 는 1 내지 20의 정수이고, y 는 2 내지 10의 정수이다.



[0048]



[0049]

[0050] 성분(C)의 제조방법은 중요하지는 않고, 알케닐 관능성 페놀 화합물과 SiH 관능성 오가노폴리실록산 사이의 하이드로실릴화 반응이 예시될 수 있다.

[0051] 25°C에서 성분(C)의 상태는 중요하지 않고, 성분(C)는 액체 또는 고체일 수 있지만, 취급 용이성으로 인해 액체가 바람직하다. 성분(C)가 25°C에서 액체인 경우, 이의 점도는 바람직하게는 1 내지 1,000,000mPa·s 범위, 특히 바람직하게는 10 내지 5,000mPa·s 범위이다. 25°C에서의 점도가 상기 범위의 하한치 미만이면, 경화 생성물의 기계적 강도가 저하되고, 상기 범위의 상한치를 초과하는 경우에는 생성 조성물의 취급 특성이 저하된다.

[0052] 성분(C)의 함량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 각 경우에 성분(A) 및 성분(B)의 총 100질량부당 바람직하게는 0.1 내지 500질량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 200질량부이다. 성분(C)가 폐놀계 하이드록실을 함유하는 경우, 성분(C)는 성분(C) 중의 폐놀계 하이드록실 대 본 조성물 중의 총 에폭시의 몰 비가 바람직하게는 0.2 내지 5, 보다 바람직하게는 0.3 내지 2.5, 특히 바람직하게는 0.8 내지 1.5를 제공하는 양으로 사용된다. 성분(C) 중의 폐놀계 하이드록실 대 조성물 중의 총 에폭시의 몰 비가 상기 범위의 하한치 미만인 경우에는 생성 조성물을 경화에 의해 수득하는 것이 점차 곤란해지고, 상기 범위의 상한치를 초과하는 경우에는 경화 생성물의 기계적 특성이 실질적으로 저하된다.

[0053] 목적하는 조성물은 또한 경화 촉진제(D)를 임의 성분으로서 함유할 수 있다. 이러한 성분(D)는 3급 아민 화합물; 유기 금속 화합물, 예를 들면, 알루미늄 또는 지르코늄; 유기 인 화합물, 예를 들면, 포스핀; 및 또한 헤트로사이클릭 아민 화합물, 봉소 착화합물, 유기 암모늄 염, 유기 설포늄 염, 오가노페온사이드, 및 상기 화합물의 반응 생성물이 예시될 수 있다. 이의 예는 인 화합물, 예를 들면, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리(p-메틸페닐)포스핀, 트리(노닐페닐)포스핀, 트리페닐포스핀/트리페닐보레이트, 테트라페닐포스핀/테트라페닐보레이트 등; 3급 아민 화합물, 예를 들면, 트리에틸아민, 벤질디메틸아민, α-메틸벤질디메틸아민, 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데센-7 등; 및 이미다졸 화합물, 예를 들면, 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸 등이다. 캡슐화된 경화 촉진제를 사용하는 것이 바람직한데, 그 이유는 조성물의 사용 시간을 연장시킬 수 있기 때문이다. 상업적으로 시판되는 캡슐화 경화 촉진제는 비스페놀 A형 에폭시 수지에 도입된 아민형

경화 촉진제를 포함하는 캡슐화 아민형 경화 촉진제(예를 들면, 아사히 카세이 코포레이션(Asahi Kasei Corporation)사의 HX-3088)이다. 성분(D)의 함량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 각 경우에 성분(A) 및 성분(B)의 총 100질량부당 50질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.01 내지 50질량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 5질량부이다.

[0054] 본 발명의 조성물은 추가로 충전제(E)를 함유하여 경화 생성물의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 성분(E)는 섬유 충전제, 예를 들면, 유리 섬유, 알루미나 섬유, 알루미나/실라카 세라믹 섬유, 봉소 섬유, 지르코니아 섬유, 탄화규소 섬유, 금속 섬유 등; 무기 충전제, 예를 들면, 용융 실리카, 결정질 실리카, 침강 실리카, 발연 실리카, 소성 실리카, 산화아연, 소성 점토, 카본 블랙, 유리 비드, 알루미나, 활석, 탄산칼슘, 점토, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 황산바륨, 질화알루미늄, 질화붕소, 탄화규소, 마그네시아, 티타니아, 산화베릴륨, 카울린, 운모, 지르코니아 등; 금속의 미분된 분말, 예를 들면, 금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 팔라듐 및 이들의 합금, 및 동의 미분된 분말, 성형 기억 합금 및 땜납; 금속, 예를 들면, 금, 은, 니켈 또는 구리를, 예를 들면, 세라믹, 유리, 석영 또는 유기 수지의 미분된 분말 표면 위에 증착 또는 도금하여 수득한 미분된 분말; 및 이들의 2개 이상의 혼합물이 예시될 수 있다. 예를 들면, 알루미나, 결정질 실리카, 질화알루미나, 질화붕소 등의 열전도성 분말, 또는 용융 실리카, 침강 실리카, 발연 실리카, 콜로이드 실리카 등의 강화 분말이 바람직하다. 은 분말은 전기 전도성 및 열 전도성을 조성물로부터의 경화 생성물에 제공하는 데에 바람직하다. 알루미나 분말은 열 전도성을 조성물로부터의 경화 생성물에 제공하는 데에 바람직하다. 충전제 형상은 원형 형상, 구체, 섬유상 형상, 컬럼, 플레이크, 비늘(scale)형, 플레이트 및 코일 등이 예시될 수 있다. 입자 크기는 중요하지는 않지만, 최대 입자 크기는 일반적으로 $200\mu\text{m}$ 이하이고, 평균 입자 크기는 바람직하게는 0.001 내지 $50\mu\text{m}$ 범위이다. 성분(E)의 함량은 중요하지는 않지만, 바람직하게는 각 경우에 성분(A) 및 성분(B)의 총 100질량부당 5,000질량부 이하, 보다 바람직하게는 10 내지 4,000질량부 범위, 특히 바람직하게는 50 내지 4,000질량부 범위이다. 상술한 미분된 금속 분말 또는 열 전도성 충전제 이외의 충전제를 성분(E)로서 사용하는 경우, 성분(E)의 함량은 바람직하게는 각 경우에 성분(A) 및 성분(B)의 총 100질량부당 2,000질량부 이하, 보다 바람직하게는 10 내지 2,000질량부 범위, 특히 바람직하게는 50 내지 1,000질량부 범위이다. 플레이트 또는 비늘 형상이 바람직한데, 그 이유는 생성되는 경화 생성물의 특정한 방향에서 경화 수축 속도를 감소시킬 수 있기 때문이다.

[0055] 경화 생성물의 계수를 저하시킬 뿐만 아니라 점도를 저하시키고 조성물의 작업성을 향상시키기 위해, 당해 조성물은 또한 에폭시 그룹 또는 폐놀계 하이드록실 그룹과 반응할 수 있는 관능성 그룹을 갖는 오가노실록산(F)(성분(A), 성분(B) 및 성분(C)에 상응하는 오가노실록산을 제외됨)을 함유할 수 있다. 이러한 관능성 그룹은 다음에 폭시 반응성 그룹이 예시될 수 있다: 1급 아미노 그룹, 2급 아미노 그룹, 하이드록실 그룹, 폐놀계 하이드록실 그룹, 카복실산 그룹, 산 무수물 그룹, 머캅토 그룹 및 실란을 그룹. 여기서, 폐놀계 하이드록실 그룹은 반응성 및 포트 수명의 관점에서 바람직하다. 또한, 성분(C)가 폐놀계 하이드록실을 함유하는 경우, 이러한 관능성 그룹은 바람직하게는 에폭시 그룹이다. 성분(F)는 바람직하게는 성분(C)보다 큰 관능성 그룹 당량 및 성분(A) 및/또는 성분(B)보다 작은 분자량 및/또는 점도를 갖고, 구체적으로는 글리시독시프로필 그룹을 분자 쇄의 한쪽 말단에만 갖는 폴리디메틸실록산, 하이드록시페닐 그룹을 분자 쇄의 한쪽 말단에만 갖는 폴리디메틸실록산이 예시된다. 성분(F)의 함량은 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 각 경우에 성분(A) 및 성분(B)의 총 100질량부당 500질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.1 내지 500질량부 이하이다.

[0056] 용매(G)는 또한 조성물의 점도를 감소시키고 작업성을 향상시키기 위해 도입될 수 있다. 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)를 용해시킬 수 있는 한, 이러한 성분(G)에는 특별한 제한은 없지만, 휘발성의 저분자량 물질이 바람직하다. 성분(G)은 지방족 탄화수소, 예를 들면, 헥산, 헵탄 등; 방향족 탄화수소, 예를 들면, 틀루엔, 크실렌 등; 및 케톤, 예를 들면, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 등이 예시될 수 있다. 성분(G)의 함량은 구체적으로 한정되지 않지만, 바람직하게는 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)의 총 100질량부당 100질량부 이하인데, 그 이유는 조성물의 작업성을 향상시키기 때문이다.

[0057] 유기 에폭시 화합물(H)은 또한 조성물의 경화성, 작업성, 접착성 등을 향상시키기 위해 및 경화 생성물의 계수를 조절하기 위해 도입될 수 있다. 25°C 에서 이러한 성분(H)의 상태는 중요하지 않고, 액체 또는 고체일 수 있지만, 액체가 바람직하다. 성분(H)은 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지 및 지환족 에폭시 수지가 예시될 수 있다. 성분(H)의 함량은 중요하지 않지만, 바람직하게는 각 경우에 성분(A) 및 성분(B)의 총 100질량부당 500질량부 이하, 특히 바람직하게는 0.1 내지 500질량부 범위이다.

[0058] 커플링제, 예를 들면, 실란 커플링제 또는 티타네이트 커플링제는 성분(A) 또는 성분(B) 또는 이들의 혼합물 중의 성분(E)에 의한 우수한 분산성을 유도하기 위해 및 조성물을 경화시킬 때에 기판에 대한 접착성을 향상시킨다.

기 위해 도입될 수 있다. 실란 커플링제는 에폭시 관능성 알콕시실란, 예를 들면, 3-글리시도시프로필트리메톡시실란, 3-글리시도시프로필메틸디에톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 등; 아미노 관능성 알콕시실란, 예를 들면, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 등; 및 머캅토 관능성 알콕시실란, 예를 들면, 3-머캅토프로필트리메톡시실란 등이 예시될 수 있다. 티타네이트 커플링제는 이소프로록시티타늄 트리(이소스테아레이트) 등이 예시될 수 있다. 커플링제의 함량은 중요하지는 않지만, 바람직하게는 각 경우에 성분(A) 및 성분(B)의 총 100질량부당 10질량부 이하, 특히 바람직하게는 0.01 내지 10질량부 범위이다.

[0059] 본 발명의 조성물에 도입될 수 있는 기타 임의 성분에는 알콕시실란, 예를 들면, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 메틸페닐디메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란 등이 포함된다.

[0060] 본 발명의 조성물은 성분(A), 성분(B), 성분(C) 및 필요한 경우 임의 성분을 혼합하여 제조할 수 있다. 이들 성분들의 혼합 방법은 중요하지는 않지만, 성분(A), 성분(B), 성분(C) 및 임의 성분들을 동시에 혼합하는 방법, 및 성분(A)와 성분(B)을 예비 혼합한 다음에 성분(C) 및 임의 성분들을 도입하는 방법이 예시될 수 있다. 이들 성분들의 혼합 장치는 중요하지 않고, 일축 및 이축 연속 혼합기, 2루 밀, 로스(Ross) 혼합기, 호바트(Hobart) 혼합기, 텐탈 혼합기, 유성 혼합기, 혼련 혼합기가 예시될 수 있다.

[0061] 본 발명의 조성물은 이송 성형, 사출 성형, 풋팅, 캐스팅, 분밀 피복, 핵침 피복, 침지 등의 방법으로 사용될 수 있다. 액체 및 페이스트가 바람직한데, 그 이유는 풋팅, 분산, 스크린 인쇄, 피복 등의 다양한 사용 방법으로부터 선택될 수 있고 또한 저용적 용품에의 용이한 적용을 뒷받침하기 때문이다. 당해 조성물은, 경화되어 고도 가요성 및 고도 접착성의 경화 생성물을 제공하기 때문에, 예를 들면, 전기 부품 및 전자 소자를 위한 밀봉제, 캐스팅제, 피복제 및 접착제로서 유용하다.

[0062] 본 발명의 전자 부품은 이하에 상세히 기재되어 있다.

[0063] 본 발명의 전자 부품은 상술한 경화성 실리콘 조성물로터의 경화 생성물로 특징적으로 밀봉되거나 결합된다. 본 발명의 전자 부품은 다이오드, 트랜지스터, 사이리스터, 모노리티 IC, 하이브리드 IC, LSI 및 VLSI가 예시될 수 있다. 본 발명에 포함되는 반도체 소자는 다이오드, 트랜지스터, 사이리스터, 모노리티 IC 및 또한 하이브리드 IC 중의 반도체 소자가 예시될 수 있다.

[0064] 본 발명의 전자 부품의 한 가지 예인 LSI가 도 1에 제시되어 있다(횡단면 다이아그램). 도 1은 본 발명의 경화성 실리콘 조성물을 사용하는 경화 생성물로 밀봉된 전자 부품을 나타낸다. 도 1의 전자 부품에 있어서, 반도체 소자(1)는, 예를 들면, 반도체 소자(1) 위에 배치된 땜납 범프의 볼 그리드(3)에 의해 전류가 제공되는 기판(2)에 전기적으로 접속된다. 기판(2)의 재료는 유기 수지, 예를 들면, 유리 섬유 강화 에폭시 수지, 바켈라이트 수지, 폐놀계 수지 등; 세라믹, 예를 들면, 알루미나 등 및 금속, 예를 들면, 구리, 알루미늄 등이 예시된다. 다른 전기 부품, 예를 들면, 레지스터, 케퍼시터 및 코일이 또한 반도체 소자(1) 이외에 기판(2) 위에 적재될 수 있다. 반도체 소자(1)과 기판(2) 사이의 갭은 도 1에서 언더필 부재(4)로 충전되지만, 이러한 언더필 부재의 사용은 선택적이다. 이어서, 반도체 소자(1) 및 기판(2)는 조성물을 사용하여 수지 밀봉된다.

[0065] 본 발명의 전자 부품의 제조방법은 중요하지 않고, 도 1에 도시된 전자 부품의 제조예로서 다음 방법이 제공된다. 먼저, 반도체 소자(1)를 기판(2) 위에 적재하고, 볼 그리드(3)를 사용하여 반도체 소자(1)와 기판(2) 사이에서 전기적 접속을 확립한다. 이어서, 언더필 부재(4)는 필요한 경우 적용한다. 반도체 소자(1) 및 기판(2)는 조성물을 사용하여 수지 밀봉한다. 조성물을 사용하여 수지 밀봉을 실시하는 방법은 이송 성형, 사출 성형, 풋팅 및 캐스팅이 예시될 수 있다.

실시예

[0066] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물 및 전자 부품은 이제 실시예 및 비교 실시예를 사용하여 기재될 것이다. 경화성 실리콘 조성물 및 경화 재료의 특성은 다음 방법으로 측정한다. 실시예에 기재된 질량 평균 분자량은 용매로서 톨루엔을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정하고 표준 폴리스티렌 기준으로 계산한 질량 평균 분자량이다.

[0067]

[점도]

[0068]

경화성 실리콘 조성물의 25°C에서의 점도는 E형 점도계(토키멕 인코포레이티드(Tokimec Inc.)사의 디지털 점도계 DV-U-E, 모델 II)를 사용하여 2.5rpm에서 측정한다.

[0069]

[복합 점탄성 계수]

[0070]

경화성 실리콘 조성물을 70mmHg에서 탈기시킨 다음, 치수가 폭 10mm × 길이 50mm × 깊이 2mm의 공동을 갖는 주형에 충전한다. 가압 경화를 60분 동안 150°C에서 2.5MPa의 압력하에 실시한다. 이어서, 2시간 동안 180°C로 오븐 속에서의 2차 가열로 경화 생성물 시험 시료를 수득한다. 25°C에서 복합 점탄성 계수를 ARES 점도계(레오메트릭 사이언티픽 인코포레이티드(Rheometric Scientific Inc.)의 RDA 700)를 사용하여 0.05% 흔(warp) 및 1Hz의 진동에서 당해 시험 시료에 대해 측정한다.

[0071]

[접착성]

[0072]

경화성 실리콘 조성물 약 1cm³을 다음 접착물 각각에 피복한다: 유리 패널(가부시키 가이샤 팔텍(Kabushiki Kaisha Paltec)의 부유 플레이트 유리), 알루미늄 패널(가부시키 가이샤 팔텍의 A1050P), 니켈 패널(가부시키 가이샤 팔텍의 SPCC-SB), 구리 패널(가부시키 가이샤 팔텍의 C1100P) 및 도금 패널(니폰 테스트패널 캄파니 리미티드(Nippon Testpanel Co., Ltd.)의 C2801P). 이어서, 접착 평가 시험 시료는, 오븐 속에서 2시간 동안 120°C로 가열한 다음, 오븐 속에서 2시간 동안 180°C로 가열하여 제조한다. 이어서, 경화 생성물을 치과용 주걱을 사용하여 시험 시료로부터 박리시키고, 박리 모드를 현미경하에 시각적으로 검사한다. 박리 모드는 다음 기준으로 점수화한다:

[0073]

CF = 접착 실패,

[0074]

TCF = 박층 잔류와 함께 계면에서 박리 및

[0075]

AF = 계면에서 박리.

[0076]

[휩]

[0077]

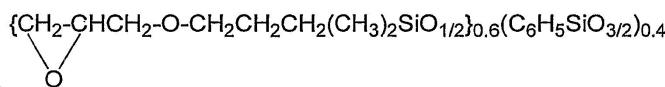
주형(10mm × 50mm × 1mm(두께))을 폴리이미드 수지 필름(우베 인더스트리즈 리미티드(Ube Industries, Ltd.)의 우필렉스(Upilex) 125S, 두께 = 125μm) 위에 고정시키고, 경화성 실리콘 조성물을 주형에 충전한 다음, 텤플론 시트로 피복하고, 가압 성형을 10분 동안 110°C에서 실시한다. 반경화 상태로 폴리이미드에 접착된 경화 생성물을 주형으로부터 제거하고, 180°C에서 대류 오븐 속에서 2시간 동안 후경화시킨다. 실온으로 냉각시킨 후, 폴리이미드 수지 필름의 흡을 다음과 같이 측정한다: 폴리이미드 수지 필름을 평평한 플레이트에 배치하고, 적각 거리의 최단 방향을 테이블에 고정시키고, 테이블로부터의 거리를 2개의 반대편 끝에서 아들자 캘리퍼로 측정한다. 이를 2개 층정치의 평균 값을 흡으로 기재한다.

[0078]

실시예 1

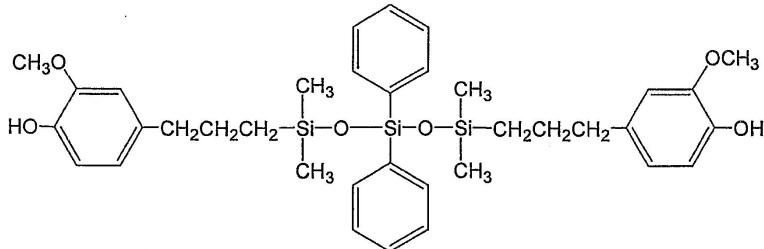
[0079]

다음 성분들을 혼합하여 경화성 실리콘 조성물을 수득한다:



[0080]

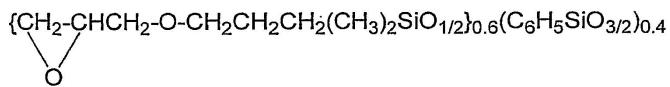
량 평균 분자량 = 1,000, 점도 = 1,290mPa · s, 에폭시 당량 = 267) 8.9질량부, 화학식 X-CH₂CH₂-[(CH₃)₂SiO]₈₅(CH₃)₂Si-CH₂CH₂-X의 디메틸폴리실록산(질량 평균 분자량 = 78,000, 점도 = 22,000mPa · s, 에폭시 당량 = 450)[여기서, X는 화학식 [Y(CH₃)₂SiO_{1/2}]₉[-(CH₃)₂SiO_{1/2}]₁[SiO_{4/2}]₆의 평균 단위(여기서, Y는 3-글리시독시프로필 그룹이다)로 나타내어지는 실록산 잔기이다] 10.0질량부, 화학식



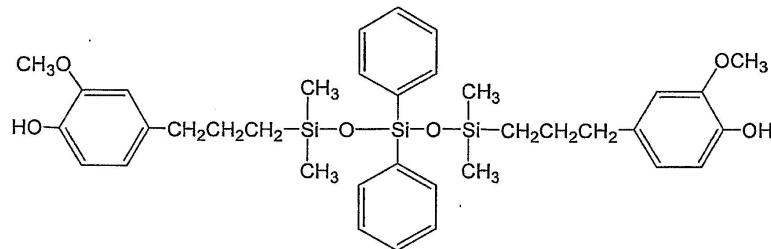
의 오가노트리실록산(점도 = 2,600mPa · s, 하이드록실 당량 = 330)[여기서, 당해 양은 당해 성분 중의 폐놀계 하이드록실 대 당해 조성물 중의 에폭시의 몰 비 1.0을 제공한다] 19.0질량부, 카본 블랙[덴카 가가쿠 고교 가부시키 가이샤(Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha)의 덴카 블랙(Denka Black)] 0.1질량부, 35질량%의 아민형 경화 촉진제[아사히 카세이 코포레이션(Asahi Kasei Corporation)의 HXA-4921HP]를 함유하는, 비스페놀 A형 에폭시 수지와 비스페놀 F형 에폭시 수지의 혼합물을 포함하는 캡슐화된 아민형 경화 촉진제 1.0질량부, 구형의 무정형 실리카[덴카 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 제품, 평균 입자 크기 = 3.3 μm] 54.0질량부, 구형의 무정형 실리카[덴카 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 제품, 평균 입자 크기 = 0.3 μm] 6.0질량부 및 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 1질량부. 당해 조성물을 진공 소포시킨 다음, 이의 열 팽창 계수, 복합 점탄성 계수, 접착성 및 흡을 위해 기재한 방법으로 측정한다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

[0081] 실시예 2

[0082] 다음 성분들을 혼합하여 경화성 실리콘 조성물을 수득한다:



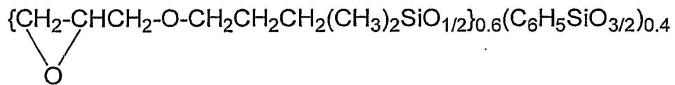
[0083] 화학식
량 평균 분자량 = 1,000, 점도 = 1,290mPa · s, 에폭시 당량 = 267) 9.9질량부, 화학식 X-CH₂CH₂-[(CH₃)₂SiO]₈₄(CH₃)₂Si-CH₂CH₂-X의 디메틸폴리실록산(질량 평균 분자량 = 47,900, 점도 = 7,400mPa · s, 에폭시 당량 = 580)[여기서, X는 화학식 [Y(CH₃)₂SiO_{1/2}]₉-[(CH₃)₂SiO_{1/2}]₁[SiO_{4/2}]₆의 평균 단위(여기서, Y는 3-글리시독시프로필 그룹이다)로 나타내어지는 실록산 잔기이다] 9.9질량부, 화학식



의 오가노트리실록산(점도 = 2,600mPa · s, 폐놀계 하이드록실 당량 = 330)[여기서, 당해 양은 당해 성분 중의 폐놀계 하이드록실 대 당해 조성물 중의 에폭시의 몰 비 1.0을 제공한다] 18.0질량부, 카본 블랙[덴카 가가쿠 고교 가부시키 가이샤의 덴카 블랙(Denka Black)] 0.1질량부, 35질량%의 아민형 경화 촉진제[아사히 카세이 코포레이션의 HXA-4921HP]를 함유하는, 비스페놀 A형 에폭시 수지와 비스페놀 F형 에폭시 수지의 혼합물을 포함하는 캡슐화된 아민형 경화 촉진제 1.0질량부, 구형의 무정형 실리카[덴카 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 제품, 평균 입자 크기 = 3.3 μm] 54.0질량부, 구형의 무정형 실리카[덴카 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 제품, 평균 입자 크기 = 0.3 μm] 6.0질량부 및 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 1질량부. 당해 조성물을 진공 소포시킨 다음, 이의 열 팽창 계수, 복합 점탄성 계수, 접착성 및 흡을 위해 기재한 방법으로 측정한다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

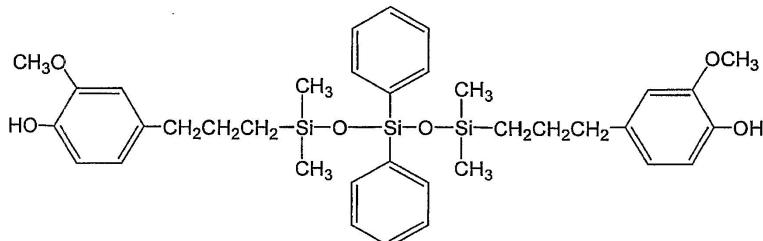
[0084] 실시예 3

[0085] 다음 성분들을 혼합하여 경화성 실리콘 조성물을 수득한다:



[0086]

화학식
량 평균 분자량 = 1,000, 점도 = 1,290mPa · s, 에폭시 당량 = 267) 12.0질량부, 화학식 X-CH₂CH₂-[(CH₃)₂SiO]₈₅(CH₃)₂Si-CH₂CH₂-X의 디메틸폴리실록산(질량 평균 분자량 = 78,000, 점도 = 22,000mPa · s, 에폭시 당량 = 450)[여기서, X는 화학식 [Y(CH₃)₂SiO_{1/2}]₉-[(CH₃)₂SiO_{1/2}]₁[SiO_{4/2}]₆의 평균 단위(여기서, Y는 3-글리시독시프로필 그룹이다)로 나타내어지는 실록산 잔기이다] 4.6질량부, 화학식



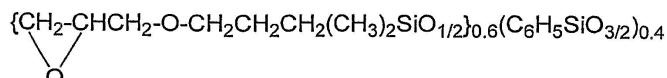
의 오가노트리실록산(점도 = 2,600mPa · s, 폐놀계 하이드록실 당량 = 330)[여기서, 당해 양은 당해 성분 중의 폐놀계 하이드록실 대 당해 조성물 중의 에폭시의 몰 비 1.0을 제공한다] 17.0질량부, 35질량%의 아민형 경화 촉진제[아사히 카세이 코포레이션의 HXA-4921HP]를 함유하는, 비스페놀 A형 에폭시 수지와 비스페놀 F형 에폭시 수지의 혼합물을 포함하는 캡슐화된 아민형 경화 촉진제 1.0질량부, 구형의 무정형 실리카[덴키 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 제품, 평균 입자 크기 = 3.3μm] 48.6질량부, 구형의 무정형 실리카[덴키 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 제품, 평균 입자 크기 = 0.3μm] 5.4질량부, 콜로이드성 실리카[푸소 케미칼 캄파니 리미티드(Fuso Chemical Co., Ltd.) 제품, 평균 1차 입자 크기 = 15nm] 1.4질량부 및 황산바륨[사카이 케미칼 인더스트리 캄파니 리미티드의 B-30] 10.0질량부. 당해 조성물을 진공 소포시킨 다음, 이의 열 팽창 계수, 복합 접탄성 계수, 접착성 및 흡을 위에 기재한 방법으로 측정한다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

[0087]

비교 실시예 1

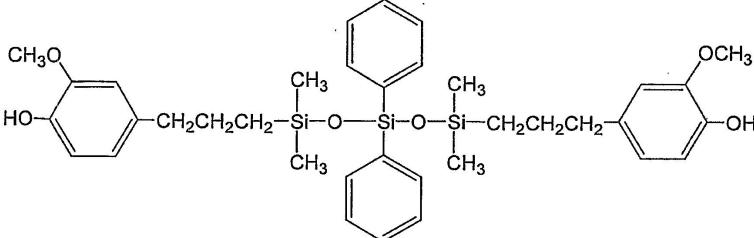
[0088]

다음 성분들을 혼합하여 경화성 실리콘 조성물을 수득한다:



[0089]

화학식
평균 분자량 = 1,000, 점도 = 1,290mPa · s, 에폭시 당량 = 267) 17.0질량부, 화학식



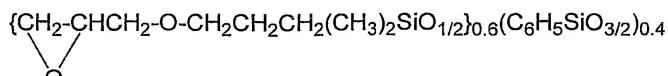
의 오가노트리실록산(점도 = 2,600mPa · s, 폐놀계 하이드록실 당량 = 330)[여기서, 당해 양은 당해 성분 중의 폐놀계 하이드록실 대 당해 조성물 중의 에폭시의 몰 비 1.0을 제공한다] 20.9질량부, 카본 블랙[덴키 가가쿠 고교 가부시키 가이샤의 덴카 블랙(Denka Black)] 0.1질량부, 35질량%의 아민형 경화 촉진제[아사히 카세이 코포레이션의 HXA-4921HP]를 함유하는, 비스페놀 A형 에폭시 수지와 비스페놀 F형 에폭시 수지의 혼합물을 포함하는 캡슐화된 아민형 경화 촉진제 1.0질량부, 구형의 무정형 실리카[덴키 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 제품, 평균 입자 크기 = 3.3μm] 54.0질량부, 구형의 무정형 실리카[덴키 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 제품, 평균 입자 크기 = 0.3μm] 6.0질량부 및 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 1질량부. 당해 조성물을 진공 소포시킨 다음, 이의 열 팽창 계수, 복합 접탄성 계수, 접착성 및 흡을 위에 기재한 방법으로 측정한다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

[0090]

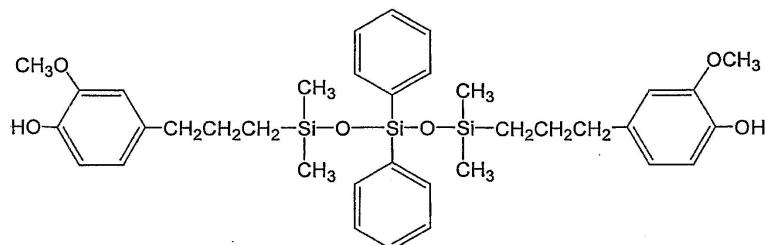
비교 실시예 2

[0091]

다음 성분들을 혼합하여 경화성 실리콘 조성물을 수득한다:



[0092] 화학식 평균 단위를 갖는 오가노폴리실록산(질량 평균 분자량 = 1,000, 점도 = 1,290mPa · s, 에폭시 당량 = 267) 9.9질량부, 화학식 G-(CH₃)₂SiO[(CH₃)₂SiO]₁₄Si(CH₃)₂-G의 디메틸폴리실록산(수 평균 분자량 = 1,300, 점도 = 약 20mPa · s, 에폭시 당량 = 650)(여기서, G는 3-글리시독시프로필 그룹이다) 10.0질량부, 화학식



의 오가노트리실록산(점도 = 2,600mPa · s,

페놀계 하이드록실 당량 = 330)[여기서, 당해 양은 당해 성분 중의 페놀계 하이드록실 대 당해 조성물 중의 에폭시의 몰 비 1.0을 제공한다] 18.0질량부, 카본 블랙[덴키 가가쿠 고교 가부시키 가이샤의 덴카 블랙(Denka Black)] 0.1질량부, 35질량%의 캡슐화 아민 촉매[아사히 카세이 코포레이션의 HXA-4921HP]를 갖는 비스페놀 A형 에폭시 수지와 비스페놀 F형 에폭시 수지의 혼합물 1.0질량부, 구형의 무정형 실리카[덴키 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 제품, 평균 입자 크기 = 3.3μm] 54.0질량부, 구형의 무정형 실리카[덴키 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 제품, 평균 입자 크기 = 0.3μm] 6.0질량부 및 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 1질량부. 당해 조성물을 진공 소포시킨 다음, 이의 열 팽창 계수, 복합 점탄성 계수, 접착성 및 휨을 위에 기재한 방법으로 측정한다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

표 1

[0093]

실시예 번호 특성	실시예			비교 실시예	
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교 실시예 1	비교 실시예 2
점도(Pa · s)	100	120	100	30	110
열 팽창 계수 (ppm/°C)	110	110	115	110	110
복합 점탄성 계수 (MPa)	50	50	40	100	*
접착성					
유리 패널	CF	CF	CF	CF	*
알루미늄 패널	CF	CF	CF	CF	*
니켈 패널	CF	CF	CF	CF	*
구리 패널	CF	CF	CF	CF	*
도금 패널	CF	CF	CF	CF	*
휨(mm)	4	4	3	11	*

* 경화 재료는 극히 취성이고, 측정을 실시할 수 없다.

[0094]

실시예 4 및 실시예 5 및 비교 실시예 3

[0095]

도 1에 제시된 반도체 장치는 실시예 1과 실시예 2 및 비교 실시예 1에서 제조한 경화성 실리콘 조성물을 사용하여 하기에 기재된 바와 같이 제조한다.

[0096]

경화성 실리콘 조성물 3g을 완충 반도체 소자(1cm × 1cm × 0.7cm) 위에 피복하고, 125°C에서 유지시킨 주형으로 15분 동안 가압하여 오버몰딩을 실시한다. 공동 크기는 5cm × 5cm × 0.1cm이다. 이를 오븐 속에서 125°C로 1시간 45분 동안 후경화시킨 다음, 오븐 속에서 180°C로 2시간 동안 후경화시켜 경화성 실리콘 조성물의 완전한 경화를 실시한다. 생성되는 반도체 장치의 검사는 비교 실시예 1에서 제조한 경화성 실리콘 조성물을 사용하여

제조한 반도체 장치의 휩이 실시예 1 및 2에서 제조한 경화성 실리콘 조성물을 사용하여 제조한 반도체 장치의 휩보다 큼을 나타냈다.

[0097] 실시예 6 및 실시예 7 및 비교 실시예 4

[0098] 도 1에 제시된 반도체 장치는 실시예 1과 실시예 2 및 비교 실시예 1에서 제조한 경화성 실리콘 조성물을 사용하여 하기에 기재된 바와 같이 제조한다.

[0099] 경화성 실리콘 조성물을 완충 반도체 소자($1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 0.7\text{cm}$) 위에 스크린 인쇄하여 충전시킨다. 공동 크기는 $5\text{cm} \times 5\text{cm} \times 0.1\text{cm}$ 이다. 이어서, 반도체 장치를 스크린 인쇄 상태로부터 제거하고, 경화성 실리콘 조성물은 오븐 속에서 2시간 동안 125°C 로 및 2시간 동안 180°C 로 가열하여 경화시킨다. 생성되는 반도체 장치의 검사는 비교 실시예 1에서 제조한 경화성 실리콘 조성물을 사용하여 제조한 반도체 장치의 휩이 실시예 1 및 2에서 제조한 경화성 실리콘 조성물을 사용하여 제조한 반도체 장치의 휩보다 큼을 나타냈다.

산업상 이용 가능성

[0100] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 이송 성형, 사출 성형, 풋팅, 캐스팅, 분말 피복, 함침 피복, 침지 등의 방법으로 사용될 수 있고, 고도 가요성 및 고도 접착성의 경화 생성물을 제공하기 때문에, 예를 들면, 전기 부품 및 전자 소자를 위한 밀봉체, 캐스팅체, 피복체 및 접착체로서 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 전자 부품의 일례인 LSI의 횡단면 다이아그램이다.

[0016] 참조 번호

[0017] 1 반도체 소자

[0018] 2 기판

[0019] 3 볼 그리드

[0020] 4 언더필 부재(underfill material)

[0021] 5 경화성 실리콘 조성물로부터의 경화 생성물

도면

도면1

