



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월22일
(11) 등록번호 10-1125533
(24) 등록일자 2012년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 163/00 (2006.01) C09J 9/02 (2006.01)
H01L 21/60 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0120007
(22) 출원일자 2011년11월17일
심사청구일자 2011년11월17일
(56) 선행기술조사문헌
US5508328 B
KR1020100113763 A
JP2004063374 A
JP2006257294 A

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
김상헌
대전광역시 유성구 월드컵대로290번길 20, 목련아파트 202동 503호 (상대동)
(74) 대리인
김종관, 박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 최차희

(54) 발명의 명칭 LED 다이 본딩용 전도성 에폭시 수지 조성물 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 높은 접착력, 전도성 및 방열성을 가진 판상(flake)의 은(Ag)과 에폭시 수지 포함하는 조성물로서 LED 소자 등의 다이 본딩에 유용한 에폭시 수지 조성물을 제공한다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0097-01

부처명 교육과학기술부/지식경제부

연구사업명 산학협력중심대학육성사업 기술개발과제 사업

연구과제명 LED(Light-emitting diode) 용 고방열 복합 소재 개발

주관기관 한밭대학교 산학협력단

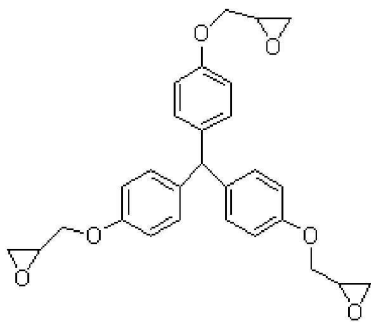
연구기간 2011.03.01 ~ 2011.12.31

특허청구의 범위

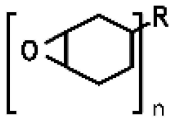
청구항 1

- (A) 판상형 은(Ag),
- (B) 하기 [화학식 1]로 표시되는 트리스 페놀 메탄 트리글리시딜 에테르(trisphenol methane triglycidyl ether:TMTG) 또는 이들의 유도체를 포함하는 화합물,
- (C) 하기 [화학식 2]로 표시되는 지환족 에폭사이드 또는 이의 유도체를 포함하는 화합물,
- (D) 하기 [화학식 3]으로 표시되는 에폭시화합물,
- (E) 이미다졸계, 아미드계, 폴리아미드계, 테트라부틸 암모니움 헥사플루오로 안티모네이트(Tetrabutyl Ammonium Hexafluoroantimonate), 암모니움 헥사플루오로 안티모네이트(Ammonium Hexafluoroantimonate)에서 선택되는 경화제를 포함하는 다이 본딩용 에폭시 수지 조성물.

[화학식 1]

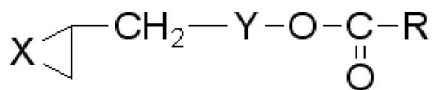


[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, R은 (C₁-C₂₀)알킬, (C₆-C₂₀)아릴, (C₃-C₂₀)시클로알킬 중에서 선택되고, n은 1 내지 10이다.)

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, X는 헤테로원자, 산소 또는 황을 나타내고; Y 및 R은 화학결합 또는 (C₁-C₂₀)알킬기, (C₂-C₂₀)알케닐기 또는 (C₆-C₂₀) 아릴기이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 판상형 은(Ag)은 전체 에폭시 수지 조성물의 70~90 중량%를 포함하며, 상기 판상형 은(Ag)의 평균입자크기는 1 ~ 30 μ m인 다이 본딩용 에폭시 수지 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 판상형 은(Ag)의 평균입자크기는 4 ~ 10 μ m인 다이 본딩용 에폭시 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 [화학식 1], [화학식 2] 및 [화학식 3]의 화합물이 전체 수지조성물에 대하여 각각 0.1~15 중량%이며, 경화제가 0.1~10 중량%의 범위로 포함되는 다이 본딩용 에폭시 수지 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 높은 접착력, 전도성을 가진 판상의 은과 에폭시 수지 포함하는 조성물로서 LED 소자 등의 다이 본딩에 유용한 에폭시 수지 조성물을 제공한다.

배경기술

[0002] 종래 LED 소자의 다이본드재(즉, LED 소자 등의 다이를 리드프레임 기재와 접착시키는 접착제)에는 에폭시 수지 조성물과 실리콘 수지 조성물이 사용되고 있다.

[0003] 특히 다이본드재에 있어서는 수지가 지나치게 부드러우면, 다이본드 공정 후에 행해지는 와이어 본딩 공정에서 본딩이 불가능하다는 문제점이 발생하기 때문에, 종래 다이본드 재료는 고경도의 접착제인 에폭시 수지가 사용되어 왔다. 그러나, 에폭시 수지를 포함하는 다이본드재는 청색LED, 백색 LED 등에 이용하게 되면, 강한 자외선에 의해 황변하여 광을 흡수하는 경우가 있기 때문에, LED의 휘도의 저하를 초래하는 등 내구성에 문제가 있다.

[0004] 최근 LED의 내구성에 대한 기대는 더욱 높아져, LED 소자의 밀봉재는 에폭시 수지로부터 내구성이 양호한 실리콘 수지로 대체되고 있다. 밀봉재와 마찬가지로, 다이 본드재에도 내구성이 요구되고 있다. 또한, 다이 본드재에는 휘도의 향상과 함께 내열성의 향상이 한층 요구되는 것이 예상된다. 윤색성의 관점에서 자외광을 발하는 LED가 장래에 보다 많이 사용될 가능성도 있다. 이러한 관점에서, 실리콘 수지를 사용한 다이본드재가 개발되어 왔다. 그러나, 실리콘 다이본드재는 탄성률과 접착력이라는 관점에서 종래의 에폭시 수지보다도 떨어지기 때문에, 다이 전단 강도가 불충분해지는 경우가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기 기존의 에폭시 수지 조성물과 실리콘 수지 조성물의 단점을 감안하여 이루어진 것으로, 고경도이고, 내열성, 접착성이 우수한 경화물을 제공할 수 있으며, 높은 다이 전단 강도를 나타내는, LED 소자 등의 다이 본딩에 유용한 에폭시 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

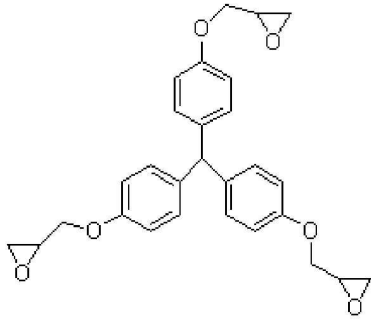
[0006] 본 발명자는 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 본 발명은 높은 접착력, 전도성 및 방열성을 가지며, LED 소자 등의 다이 본딩에 유용한 에폭시 수지 조성물을 제공한다.

[0007] 본 발명의 다이 본딩용 에폭시 수지 조성물은

[0008] (A) 수지 조성물 총량의 80중량%를 차지하는 판상형(flake) 은(Ag),

[0009] (B) 하기 [화학식 1]로 표시되는 트리스 페놀 메탄 트리글리시딜 에테르(trisphenol methane triglycidyl ether:TMTG) 및 이 구조의 치환체,

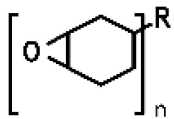
[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] (C) 하기 [화학식 2]로 표시되는 지환족 에폭사이드 및 이 구조의 치환체,

[0013] [화학식 2]

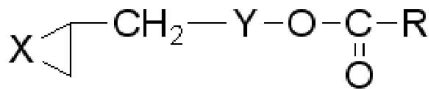


[0014]

[0015] (상기 화학식 2에서, R은 (C₁-C₂₀)알킬, (C₆-C₂₀)아릴, (C₃-C₂₀)시클로알킬 중에서 선택되고, n은 1 내지 10이다.)

[0016] (D) 하기 [화학식 3]으로 표시되는 에폭시 희석제(epoxy diluent) 및 저비점 희석제,

[0017] [화학식 3]



[0018]

[0019] (상기 화학식 3에서, X는 헤테로원자, 산소 또는 황을 나타내고; Y 및 R은 화학결합 또는 (C₁-C₂₀)알킬기, (C₂-C₂₀)알케닐기 또는 (C₆-C₂₀) 아릴기이다.)

[0020] (E) 경화제로서는 아민류, 이미다졸류, 아미드류 혹은 양이온 경화제를 함유하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 조성물은 상기 다이 본딩용 에폭시 수지 조성물이 고경도이고, 내열성이 우수하며, 높은 다이 전단 강도를 나타내는 경화물을 제공할 수 있고, LED 소자 등의 다이 본딩에 이용되는 다이본드재로서 특히 유용한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

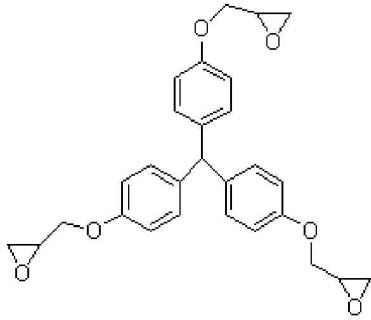
[0022] 본 발명은 높은 접착력, 전도성을 나타내며 LED 소자 등의 다이 본딩에 유용한 에폭시 수지 조성물을 제공한다.

[0023] 본 발명의 다이 본딩용 에폭시 수지 조성물은

[0024] (A) 수지 조성물 총량의 80중량%를 차지하는 판상형(flake) 은(Ag),

[0025] (B) 하기[화학식 1]로 표시되는 트리스 페놀 메탄 트리글리시딜 에테르(trisphenol methane triglycidyl ether:TMTG) 및 이 구조의 치환체,

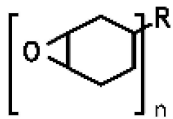
[0026] [화학식 1]



[0027]

[0028] (C) 하기 [화학식 2]로 표시되는 지환족 에폭사이드 및 이 구조의 치환체,

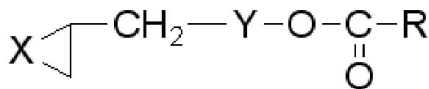
[0029] [화학식 2]



[0030]

[0031] (D) 하기 [화학식 3]으로 표시되는 에폭시 희석제(epoxy diluent) 및 저비점 희석제,

[0032] [화학식 3]



[0033]

[0034] (E) 경화제로서는 아민류, 이미다졸류, 아미드류 혹은 양이온 경화제,

[0035] 를 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0036] 이하, 각 성분에 대해서 상세히 설명한다.

[0037] 먼저, 본 발명의 판상형(flake) 은(Ag)은 수지 조성물 총중량의 60~90중량%를 사용하는 주요 성분으로서, 평균 입자크기가 1 ~ 30 μm 이고, 보다 바람직하게는 4 ~ 10 μm 인 범위에서 전도성이 우수하므로 바람직하다. 더욱 구체적으로는 입자의 50%의 평균크기가 4.36 μm 이고, 입자의 100%의 평균크기가 10 μm 인 것을 특징으로 한다.

[0038] 본 발명의 상기 [화학식 1]로 표시되는 트리스 페놀 메탄 트리글리시딜 에테르(trisphenol methane triglycidyl ether:TMTG) 및 이의 유도체는 수지 조성물 총중량의 0.1~20 중량%의 범위를 사용한다.

[0039] 본 발명의 상기 [화학식 2]는 지환족 에폭시 화합물로서 상기 식에서, R은 지방족, 지환족 및/또는 방향족 기이고, n은 1 내지 10, 바람직하게는 2 내지 4의 수이고, 보다 바람직하게 R은 (C₁-C₂₀)알킬, (C₆-C₂₀)아릴, (C₃-C₂₀)시클로알킬 중에서 선택되고, n은 1 내지 10이다. n이 1인 경우는 지환족 모노에폭사이드이며, 다이- 또는 폴리에폭사이드는 n이 2 이상인 경우 형성되고, 모노-, 다이- 및/또는 폴리에폭사이드의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0040] 상기 [화학식 2]의 화합물의 예를 들면, 특별히 제한 하고 있지 않지만, (3,4-에폭시사이클로헥실-메틸)-3,4-에폭시-사이클로헥세인 카복실레이트, 비스-(3,4-에폭시사이클로헥실) 아디페이트, 비닐사이클로헥센 모노옥사이드 및 이들의 혼합물 또는 트리스(글리시딜옥시페닐)메탄, 테트라키스(글리시딜옥시페닐)에탄, 테트라글리시딜 다이아미노다이페닐메탄 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 그 함량은 수지 조성물 총중량의 0.1~20 중량%의 범위를 가지는 것을 본 발명의 목적을 달성하는 데 좋다.

[0041] 본 발명의 상기 [화학식 3]로 표시되는 단일 작용성 에폭시 반응 희석제로서, 여기에서 X는 헤테로원자, 산소 또는 황을 나타내고; Y는 존재하거나 존재하지 않을 수 있는데, 존재할 때에는 알킬, 알케닐, 아릴등을 나타내

며; 그리고 R은 알킬, 알케닐, 아릴 등을 나타내며, 보다 바람직하게 상기 X는 헤테로원자, 산소 또는 황을 나타내고; Y 및 R은 화학결합 또는 C₁-C₂₀의 알킬기, C₂-C₂₀의 알케닐기 또는 C₆-C₂₀의 아릴기인 것이 효과적이다.

[0042] 또한, 에폭시 수지 조성물의 점도가 높은 경우에는 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran:THF), 감마부티로락톤(γ -butyrolactone)과 같은 저비점 희석제를 에폭시 반응 희석제와 같이 사용되며 수지 조성물 총중량의 0.1~15 중량%의 범위를 가지는 것이 본 발명의 목적을 달성하는 것에 좋다.

[0043] 본 발명의 상기 (E)항의 에폭시 수지의 에폭시 작용기에 대한 경화제로서는 4,4'-비스(파라아미노사이클로헥실)메탄과 같은 아민류; 1-시아노 에틸-2-에틸-4-메틸 이미다졸(1-cyano ethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole:2E4MZ)과 같은 이미다졸류; 디시아나마이드(Dicyanamide)와 같은 아미드류; 테트라부틸 암모니움 헥사플루오로 안티모네이트(Tetrabutyl Ammonium Hexafluoroantimonate), 암모니움 헥사플루오로 안티모네이트(Ammonium Hexafluoroantimonate) 혹은 General Electric사 제품인 GE UV9380C와 같은 루이스 산(Lewis acid)이 양이온 경화를 개시하는 데 사용하며, 에폭시 작용기에 사용되는 경화제는 조성물의 총량 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 범위로 하는 것이 본 발명의 목적을 달성하는 것에 좋다.

[0044] 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 제조하는 방법은 (A)~(E) 성분을 혼합하여 제조할 수 있으며, 또한 에폭시 수지 조성물을 리본 블렌더와 진공 탈포 장치가 장착된 호바트 믹서를 이용하여 1차 분산을 하고, 3-Roll-Mill을 사용하여 1:3:9의 속도비를 이루며 회전하는 롤러에서 페이스트에 유동성을 주고 이를 이용하여 다양한 물성을 측정하였다.

[0045] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 페이스트로서 중요한 특징인 척소성을 나타내는 요변지수(TI;Thixotropic Index)의 측정이 요구되어지며 요변지수는 하기의 식과 같다.

[0046] $TI = (\text{viscosity @0.5 rpm}) / (\text{viscosity @5 rpm})$

[0047] (Brookfield DVII+Pro Viscometer, 25℃ 측정)

[0048] 본 발명에서의 LED 다이 본딩용 전도성 에폭시 수지 조성물에 요구되어지는 요변지수는 4.5 내지 5.5 사이의 값을 가지는 것이 좋다. 이는 LED 다이 본딩용 전도성 에폭시 수지 조성물을 시린지에 충전하고, 디스펜서를 이용하여 접착할 LED 후면부에 접착제를 도포할 때 실처럼 떨어져오지 않게 하는 성질을 얻기 위함이며, 본 발명의 전도성 에폭시 수지 조성물은 상기 범주에서 이러한 현상이 없음을 본 발명에서 알게 되었다.

[0049] 이하는 본 발명의 전도성 에폭시 수지 조성물의 물성평가방법을 설명한다.

[0050] <경화 시간 및 온도 측정(경화 조건의 측정)>

[0051] DSC를 150℃에서 고정하고 전도성 에폭시 수지 조성물의 발열 피크가 나타나고 평평한 구간이 나타날 때까지 걸리는 시간을 측정하여 경화시간으로 결정한다. 또한 DSC를 상온에서 분당 10℃의 속도로 승온하여 250℃까지 측정하였을 때 충분히 전도성 에폭시 수지 조성물의 발열 반응이 끝나고 평평한 구간이 나타날 때의 온도를 확인한다.

[0052] <체저항 측정>

[0053] 전도성 에폭시 수지 조성물을 유리판 위에 블레이드를 이용하여 균일한 두께로 도포한 후 150℃에서 30분간 경화시킨다. 4-point probe를 이용하여 표면저항($\Omega/\square$)을 측정 후 경화된 시편의 두께를 곱하여 체저항(Ωcm)을 계산한다.

[0054] <TGA에 의한 건조 감량>

[0055] 전도성 에폭시 수지 조성물을 35℃에서 분당 10℃로 승온하여 150℃에 도달하게 한 후 경화가 일어나도록 30분간 등온을 유지하고 난 후에 분당 10℃로 승온하여 300℃에 도달하게 한다. 150℃에와 250℃사이에서 일어난 중량 감소를 계산한다.

[0056] <다이 본딩 방법 및 부착력 측정>

[0057] 본 발명의 전도성 에폭시 수지 조성물을 시린지에 충전하고, 디스펜서를 이용하여 5 내지 100 μm 의 두께가 되도록

록 도포한 후, 도포한 조성물 상에 LED 소자를 배치하고, 상기 조성물을 150℃에서 경화시킴으로써, LED 소자를 리드프레임 상에 다이 본딩하고 Dage 4000 Series(Die Shear Strength Testing Machine)를 이용하여 Shear Stress를 가함으로서 상온 접착강도를 측정하였다.

[0058] 이하, 실시예 및 비교예를 이용하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이들 실시예는 본 발명을 어떤 식으로든 제한하는 것은 아니다.

[0059] <실시예 1>

[0060] 표 1에 나타난 전도성 에폭시 수지 조성물의 배합표와 같이 판상 Ag로서 Metallor사의 EA-0015를 60g, 트리스페놀 메탄 트리글리시딜 에테르(trisphenol methane triglycidyl ether:TMTG)를 0.75g, 지환족 에폭사이드인 3,4-에폭시 사이클로 헥실 메틸-3',4'-에폭시 사이클로 헥세인 카르복실레이트(3,4-epoxy cyclohexyl methyl-3',4'-epoxy cyclohexane carboxylate:ECMECC)를 11.25g, 부틸 글리시딜 에테르(butyl glycidyl ether:BGE)를 3g, 희석제로서 감마부티로락톤(γ -butyrolactone)을 7g, 양이온 개시제인 암모니움 헥사플루오로 안티모네이트(Ammonium Hexafluoroantimonate:AHFA)를 0.45g을 평량하여 혼합하고, 리본 블렌더와 진공 탈포 장치가 장착된 호바트 믹서를 이용하여 분산을 한다. 1차 분산이 끝난 전도성 에폭시 수지 조성물을 3-Roll-Mill을 사용하여 1:3:9의 속도비를 이루며 회전하는 롤러에서 페이스트화하여 다이 본딩용 조성물을 얻었다. 얻어진 상기 다이 본딩용 조성물에 대해 점도 측정, 경화 조건 측정, 체저항 측정, TGA에 의한 건조 감량, 다이 부착력을 평가하였으며 그 결과를 표 2에 수록하였다.

[0061] <실시예 2>

[0062] 실시예 1에 있어서, 양이온 개시제인 AHFA를 0.9g을 넣고 분산을 실시하는 것만을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전도성 에폭시 수지 조성물을 제조하였다.

[0063] <실시예 3>

[0064] 실시예 1에 있어서, TMTG를 1.5g, ECMECC를 13.5g을 넣고 분산을 실시하는 것만을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전도성 에폭시 수지 조성물을 제조하였다.

[0065] <실시예 4>

[0066] 실시예 3에 있어서, AHFA를 0.9g을 넣고 분산을 실시하는 것만을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 전도성 에폭시 수지 조성물을 제조하였다.

[0067] <실시예 5>

[0068] 실시예 1에 있어서, TMTG를 넣지 않고 ECMECC를 15g을 넣고 분산을 실시하는 것만을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전도성 에폭시 수지 조성물을 제조하였다.

[0069] <비교예 1>

[0070] 실시예 1에 있어서, 반응성 에폭시인 BGE를 6g, 희석제로서 감마부티로락톤을 9g을 넣고 분산을 실시하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 전도성 에폭시 수지 조성물을 제조하였다.

표 1

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1
flake Ag (A)	60g	60g	60g	60g	60g	60g
TMTG (B)	0.75g	0.75g	1.5g	1.5g	-	0.75g
지환족 에폭사이드(C)	11.25g	11.25g	10.5g	10.5g	12g	8.25g
반응성 에폭시 희석제(D)	3g	3g	3g	3g	3g	6g
양이온 개시제 (E)	0.45g (에폭시수지에 대해 3PHR)	0.9g (에폭시수지에 대해 6PHR)	0.45g (에폭시수지에 대해 3PHR)	0.9g (에폭시수지에 대해 6PHR)	0.45g (에폭시수지에 대해 3PHR)	0.45g (에폭시수지에 대해 3PHR)

표 2에는 표1에 의해 얻어진 전도성 에폭시 수지 조성물의 점도 측정, 경화 조건 측정, 체저항 측정, TGA에 의한 건조 감량, 다이 부착력을 평가하여 나타내었다.

표 2

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예 1
점도	0.5rpm	67990	67990	54060	74540	57340
	5.0rpm	11380	13510	9666	13100	10070
	T.I	5.97	5.03	5.59	5.69	5.69
경화시간(150)	30min	30min	30min	30min	30min	30min
경화온도(peak)	110.5	103.94	111.26	103.66	103.0	114.5
건조감량(wt%)	0.247	0.416	0.186	0.446	0.486	0.489
체적저항(Ω cm)	0.000245	0.00031	0.000243	0.00035	0.000225	0.00043
접착강도(kg)	2.033	2.61	3.10	2.52	2.29	0.73

실시예 1과 2에서 양이온 경화제 양을 증가시키면 접착 강도가 증가하고 또한 체저항이 증가함을 알 수 있다. 실시예 1과 3에서 TMTG 양을 증가시키면 접착 강도가 증가하고 약간 체저항이 감소함을 알 수 있다. 실시예 3과 4에서 양이온 경화제양을 증가시키면 접착 강도는 감소하고 체저항은 증가함을 알 수 있어서 사용되는 TMTG의 양은 제한되어짐을 알 수 있다. 실시예 1와 5에서 TMTG를 사용하지 않고 ECMECC만 사용하면 접착 강도가 감소하는 것을 알 수 있다. 실시예 1와 비교예 1에서 반응성 에폭시 및 저비점 희석제의 양을 증가시키면 접착 강도가 현저히 감소하고 체저항이 증가하는 것을 알 수 있다. 특히 본 발명의 상기의 전도성 에폭시 수지 조성물의 배합 중 실시예 3의 배합은 높은 접착력 및 우수한 전도성을 보이고 있어서 LED 소자 등의 다이 본딩에 유용한 에폭시 수지 조성물을 제공한다.