



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년03월02일
 (11) 등록번호 10-0886331
 (24) 등록일자 2009년02월24일

(51) Int. Cl.
C08L 63/00 (2006.01) *C08G 59/50* (2006.01)
C08G 73/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-0134191
 (22) 출원일자 2006년12월26일
 심사청구일자 2006년12월26일
 (65) 공개번호 10-2007-0068299
 (43) 공개일자 2007년06월29일
 (30) 우선권주장
 1020050130031 2005년12월26일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR 1991-0012061 A*
 JP 09-59350 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제일모직주식회사
 경상북도 구미시 공단동 290
 (72) 발명자
김익수
 경기도 성남시 분당구 정자동 청구아파트
 112-1101
김운용
 서울특별시 중구 신당4동 330-343번지 202호
김경대
 경기도 수원시 영통구 영통동 966-2 신나무실 건
 영아파트 664-901
 (74) 대리인
박용순

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 유준석

(54) 반도체 소자 밀봉용 에폭시 수지 조성물

(57) 요약

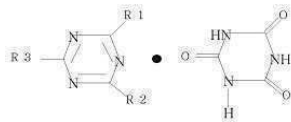
본 발명은 반도체 소자 밀봉용 에폭시 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 비할로젠계 난연제로서 실란으로 표면 처리된 멜라민시아누레이트화합물을 포함하는 반도체 소자 밀봉용 에폭시 수지 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 연소시 인체 및 환경에 유해한 부산물을 발생시키는 할로젠족 난연제를 사용하지 않고서도 우수한 난연성을 달성할 수 있으며 성형성 및 신뢰성도 충분히 달성되는 이점을 제공할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

에폭시수지, 경화제, 경화촉진제, 무기충전제, 및 난연제를 포함하는 에폭시 수지 조성물에 있어서, 상기 난연제로 실란으로 표면 처리된, 하기 화학식 1의 멜라민시아누레이드 화합물을 전체 에폭시 수지 조성물에 대하여 0.1 ~ 10 중량%로 사용하며, 상기 실란의 양이 전체 멜라민시아누레이드 화합물 대비 0.01 ~ 2 중량%인 것을 특징으로 하는 반도체 소자 밀봉용 에폭시 수지 조성물.

[화학식 1]



(상기 식에서, R1 내지 R3은 각각 같거나 다른 것으로서, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 1차 아민기이다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 실란이 에폭시실란, 아미노실란, 알킬실란, 알콕시실란, 머캡토실란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 반도체 소자 밀봉용 에폭시 수지 조성물.

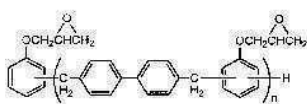
청구항 4

삭제

청구항 5

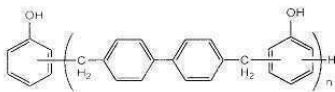
제 1항에 있어서, 상기 에폭시수지로 하기 화학식 2로 표시되는 다방향족 에폭시수지를 사용하고, 상기 경화제로 하기 화학식 3으로 표시되는 다방향족 페놀수지를 사용하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자 밀봉용 에폭시 수지 조성물.

[화학식 2]



(상기 식에서, n의 평균치는 1 내지 7이다.)

[화학식 3]



(상기 식에서, n의 평균치는 1 내지 7이다.)

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 반도체 소자 밀봉용 에폭시 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 비할로겐계 난연제로서 실란으로 표면 처리된 멜라민시아누레이드화합물을 포함하는 반도체 소자 밀봉용 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다.
- <2> 일반적으로 반도체 소자 밀봉용 에폭시 수지를 제조함에 있어서 대부분의 반도체 업체에서 난연성은 UL-94 V-0를 요구하고 있다. 이러한 난연성을 확보하기 위해, 반도체 소자 밀봉용 에폭시 수지 제조 시에 난연제로는 일반적으로 브롬에폭시 또는 삼산화안티몬(Sb₂O₃)을 사용한다. 그러나 이러한 할로겐계 난연제 또는 삼산화안티몬을 사용하여 난연성을 확보한 반도체 봉지제용 에폭시 수지의 경우 소각 시나 화재 시 다이옥신(dioxin)이나 디퓨란(difuran)등의 유독성 발암물질이 발생하는 것으로 알려져 있다. 또한 할로겐계 난연제의 경우, 연소시 발생하는 HBr 및 HCl 등의 가스는 인체에 유독할 뿐만 아니라 반도체 칩(chip)이나 와이어(wire) 및 리드 프레임(lead frame)의 부식(corrosion)을 발생시키는 주요한 원인으로 작용하는 점 등의 문제점이 있었다.
- <3> 이에 대한 대책으로서 포스파젠(phosphazene)이나 인산 에스테르와 같은 인계 난연제 또는 질소원소 함유 수지와 같은 새로운 난연제가 검토되고 있으나, 인계 난연제 경우 수분과 결합하여 생성되는 인산 및 폴리인산이 반도체 장기 신뢰성 시험시 패드나 칩부분에 부식을 일으킴으로써 신뢰성에 문제를 발생시키는 문제점이 있었다.

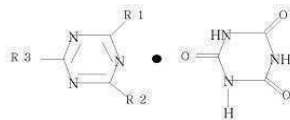
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <4> 본 발명의 목적은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 비할로겐계 난연제로서 실란으로 표면 처리된 멜라민시아누레이드화합물을 포함함으로써, 인체 및 환경에 유해한 부산물의 발생 우려가 없으면서 우수한 난연성을 만족하는 반도체 소자 에폭시 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

발명의 구성 및 작용

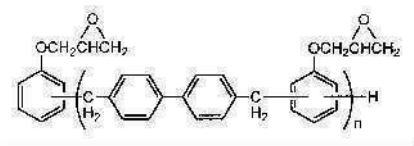
- <5> 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 실란으로 표면 처리된 멜라민시아누레이드화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자 밀봉용 에폭시 수지 조성물을 제공한다.

화학식 1



- <6>
- <7> (상기 식에서, R1 내지 R3은 각각 같거나 다른 것으로서, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 1차 아민기이다.)
- <8> 상기 실란으로 표면 처리된 멜라민시아누레이드화합물의 총 함량이 전체 수지 조성물에 대하여 0.1 ~ 10 중량%인 것을 특징으로 한다.
- <9> 상기 실란은 에폭시실란, 아미노실란, 알킬실란, 알콕시실란, 머캅토실란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- <10> 상기 실란의 양은 전체 멜라민시아누레이드화합물 대비 0.01 ~ 2 중량%인 것을 특징으로 한다.
- <11> 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 다방향족 에폭시 수지와 하기 화학식 3으로 표시되는 다방향족 페놀 수지를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자 밀봉용 에폭시 수지 조성물을 제공한다.

화학식 2



- <12>
- <13> (상기 식에서, n의 평균치는 1 내지 7이다.)
- <14>

화학식 3



<15>

<16>

(상기 식에서, n의 평균치는 1 내지 7이다.)

<17>

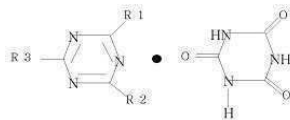
이하에서, 본 발명에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

<18>

본 발명의 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 실란으로 표면 처리된 멜라민시아누레이트화합물을 필수 성분으로 포함한다.

<19>

[화학식 1]



<20>

<21>

(상기 식에서, R1 내지 R3은 각각 같거나 다른 것으로서, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 1차 아민기이다.)

<22>

상기 멜라민시아누레이트화합물은 열적, 화학적으로 매우 안정한 구조로서 고온으로 열이 가해질 경우 질소 이중 결합이 분해되면서 흡열 과정에 의한 난연 효과를 나타내며, 또한 분해된 연소물이 안정적인 탄소층(Char)을 형성하면서, 기존 할로젠계 난연제보다 우수한 난연 효과가 나타나게 된다.

<23>

본 발명에서 상기 멜라민시아누레이트화합물은 실란으로 표면 처리하여 사용하는데, 이 때 사용되는 실란의 양은 전체 멜라민시아누레이트화합물 대비 0.01~ 2 중량%가 바람직하며, 에폭시실란, 아미노실란, 알킬실란, 알콕시실란, 머캡토실란 등의 실란이 모두 사용 가능하고, 단독 또는 2종 이상 병행 사용하는 것 또한 가능하며, 용도에 따라 제한을 받지 않는다. 멜라민시아누레이트화합물에 실란을 표면 처리하게 되면, 기존에 멜라민시아누레이트화합물의 단점으로 지적되어온 내흡습성이 향상되고, 표면 처리효과로 인하여 봉지재의 유동성이 향상되는 장점이 있다.

<24>

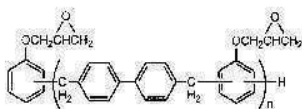
상기 표면 처리된 멜라민시아누레이트화합물의 사용량은 전체 수지 조성물에 대하여 0.1 ~ 10 중량%가 바람직하다. 사용량이 0.1 중량% 미만일 때는 난연 효과를 얻기가 어렵고, 10 중량%를 초과하면 유동성 특성의 저하로 인해 성형성이 나빠지는 문제점이 발생한다. 또한 금속수산화물 또는 금속수화물을 병용함으로써 난연효과 및 열전도 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

<25>

본 발명의 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물의 에폭시 수지는 다방향족 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 바이페닐계 에폭시 수지, 비스페놀계 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔계 에폭시 수지, 나프탈렌계 에폭시 수지 등의 임의의 에폭시수지를 적어도 한 종 이상 사용한다. 그 중에 다방향족 에폭시 수지가 난연성 향상을 위하여 바람직한데, 다방향족 에폭시 수지는 하기 화학식 2의 구조를 갖는다.

<26>

[화학식 2]



<27>

<28>

(상기 식에서, n의 평균치는 1 내지 7이다.)

<29>

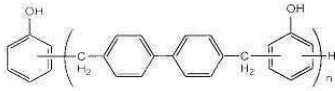
상기 다방향족 에폭시 수지는 페놀 골격을 바탕으로 하면서 중간에 바이페닐을 가지고 있는 구조를 형성하여, 흡습성, 인성 내산화성, 및 내크랙성도 우수하며, 가교 밀도가 낮아서 고온에서 연소 시 탄소층(char)을 형성하면서 그 자체로도 어느 정도 수준의 난연성을 확보할 수 있는 장점이 있다. 본 발명에서 상기 전체 에폭시 수지의 사용량은 전체 수지 조성물 중 3.5 ~ 15 중량%가 바람직하다.

<30>

본 발명의 반도체 밀봉용 에폭시 수지 조성물의 경화제로는 다방향족 페놀 수지, 페놀 노볼락형 수지, 크레졸 노볼락형 수지, 자일록형 수지, 디시클로펜타디엔계 페놀 수지, 나프탈렌계 수지 등의 임의의 페놀 수지를 적어도 한 종 이상 사용한다. 그 중에 다방향족 페놀 수지가 난연성 향상을 위하여 바람직한데, 다방향족 페놀 수지

는 하기 화학식 3의 구조를 갖는다.

<31> [화학식 3]



<32>

<33> (상기 식에서, n의 평균치는 1 내지 7이다.)

<34> 상기 다방향족 페놀 수지는 다방향족 에폭시 수지와 반응하여 탄소층(char)을 형성하면서 주변의 열 및 산소의 전달을 차단함으로써 난연성을 향상시키는 장점이 있다. 본 발명에서 상기 전체 페놀 수지의 사용량은 전체 수지 조성물 중 2 ~ 10.5 중량%가 바람직하다.

<35> 본 발명의 조성물에서 사용 가능한 경화 촉진제는 상기 다방향족 에폭시 수지와 다방향족 페놀 수지의 경화반응을 촉진하기 위한 촉매 성분으로, 예를 들면 벤질디메틸아민, 트리에탄올아민, 트리에틸렌디아민, 디메틸아미노에탄올, 트리(디메틸아미노메틸)페놀 등의 3급 아민류; 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸 등의 이미다졸류; 트리페닐포스핀, 디페닐포스핀, 페닐포스핀 등의 유기 포스핀류; 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보레이트, 트리페닐포스핀 테트라페닐보레이트 등의 테트라페닐보론염 등이 있다. 이 중에서 1종 또는 2종 이상을 병용할 수 있으며, 사용량은 전체 에폭시 수지 조성물에 대하여 0.1 ~ 0.3 중량%가 바람직하다.

<36> 본 발명에서 사용할 수 있는 무기충전제로서는 그 평균입자가 0.1 ~ 35 μm인 용융 또는 합성실리카를 사용하는 것이 바람직하며, 충전량은 조성물 전체에 대해 70 ~ 90중량%가 바람직하다.

<37> 본 발명의 성형재료에는 고급 지방산, 고급 지방산 금속염, 에스테르계 왁스 등의 이형제, 카본블랙, 유·무기 염료 등의 착색제, 에폭시 실란, 아미노 실란, 알킬 실란과 같은 커플링제, 변성 실리콘 오일, 실리콘 파우더, 실리콘 레진 등의 응력완화제 등이 필요에 따라 사용될 수 있다.

<38> 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 상기와 같은 원재료를 소정의 배합량으로 헨셀믹서나 되디게 믹서를 이용하여 균일하게 충분히 혼합하고, 롤밀 또는 니이더로 용융 혼련한 뒤, 냉각/분쇄과정을 거쳐 최종 분말 제품으로 얻어진다.

<39> 본 발명에서 취득된 에폭시 수지 조성물을 사용하여 반도체 소자를 밀봉하는 방법으로서는 저압 트랜스퍼 성형법이 가장 일반적으로 사용되는 방법이나, 인젝션(Injection) 성형법이나 캐스팅(Casting) 등의 방법으로도 성형 가능하다.

<40> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되는 것은 아니다.

<41> [실시예 1 내지 4]

<42> 본 발명의 반도체 소자 밀봉용 에폭시 수지 조성물을 제조하기 위해, 표 1에 나타낸 바와 같이 각 성분들을 평량한 뒤, 헨셀 믹서를 이용하여 균일하게 혼합함으로써 분말 상태의 1차 조성물을 제조하고, 믹싱 2-롤밀을 이용하여 100℃에서 7분간 용융 혼련한 뒤, 냉각 및 분쇄과정을 거쳐 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 이 때, 멜라민시아누레이트화합물에 표면 처리한 실란의 양은 멜라민시아누레이트화합물 대비 0.5 중량%이었다.

<43> 상기와 같이 취득된 에폭시 수지 조성물에 대하여 다음과 같은 방법으로 물성 및 신뢰성을 평가하였으며, 신뢰성 시험을 위해, QFP형 반도체 소자 성형 시 Auto Mold System 성형기를 이용하여 175℃에서 80초간 성형시킨 후, 175℃에서 6시간 동안 후 경화시켜, QFP형 반도체 소자를 제작하였다. 본 발명에 의한 에폭시수지 조성물의 물성 및 난연성, 성형성 시험결과를 표 2에 나타내었다.

<44> * 물성평가 방법

<45> 1) 스파이럴 플로우(Spiral Flow)

<46> EMMI 규격을 기준으로 금형을 제작하여 성형온도 175℃, 성형압력 70Kgf/cm²에서 유동 길이를 평가하였다.

<47> 2) 유리전이온도(Tg)

<48> TMA(Thermomechanical Analyser)로 평가하였다.

- <49> 3) 굴곡강도 및 굴곡 탄성율
- <50> 경화된 EMC 성형시편(125 * 12.6 * 6.4 mm)을 준비하여 시편 중심부의 넓이와 두께를 마이크로미터(Micrometer)로 0.001mm까지 재어 UTM 시험기에서 측정하였다.
- <51> 4) 난연성
- <52> UL 94 V-0 규격에 준하여 1/8인치 두께를 기준으로 평가하였다.
- <53> [비교예 1 내지 3]
- <54> 하기 표 1에 나타난 바와 같이 각 성분을 주어진 조성대로 평량하여 실시예와 같은 방법으로 에폭시 수지 조성물을 제조하였으며, 각 물성 및 신뢰성 평가결과를 표 2에 나타내었다.

표 1

| 구분 | 실시예1 | 실시예2 | 실시예3 | 실시예4 | 비교예1 | 비교예2 | 비교예3 |
|------------------|------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 에폭시 | 다방향족에폭시 주1) | 8 | 3.6 | 3.2 | 7.8 | - | - |
| | 크레졸노블락에폭시 주2) | - | 3.6 | 3.2 | - | 8.2 | 7.7 |
| 경화제 | 페놀노블락수지 주3) | - | 1.3 | - | - | 5.6 | 4 |
| | 다방향족페놀수지 주4) | 5.4 | 3.3 | 4.9 | 5.3 | - | - |
| 난연제 | 실란 표면 처리된 멜라민시아누레이트주5) | 0.5 | 2 | 2.5 | 0.7 | - | - |
| | 멜라민시아누레이트주6) | - | - | - | - | - | 3 |
| | 브롬화에폭시수지 주7) | - | - | - | - | - | - |
| | 삼산화안티몬 | - | - | - | - | - | - |
| 경화 촉진제 주8) | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 실리카 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 84 | 85 |
| γ-글리시톡시프로필 메톡시실란 | 0.5 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.5 | 0.6 |
| 카본블랙 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.2 |
| 카르나우바왁스 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.2 |
| 합 계 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

- <56> 주 1) NC-3000, 일본화약
- <57> 주 2) YDCN-500-5P, 국도화학
- <58> 주 3) KPH-F2001, 코오롱 유화
- <59> 주 4) MEH-7851S, 메이와
- <60> 주 5) 실란(KBM-403, 신에츠) 0.5 중량%로 표면 코팅한 멜라민시아누레이트(MC-130, 유니버살 캠탭)
- <61> 주 6) MC-130, 유니버살 캠탭
- <62> 주 7) YDB-400, 국도화학
- <63> 주 8) TPP, Hokko

표 2

| 구분 | 실시예1 | 실시예2 | 실시예3 | 실시예4 | 비교예1 | 비교예2 | 비교예3 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 스파이럴 플로우(inch) | 32 | 30 | 29 | 32 | 36 | 14 | 30 |
| 유리전이 온도 Tg(°C) | 165 | 173 | 158 | 167 | 175 | 175 | 173 |
| 굴곡 강도 (kgf/mm ²) | 15.4 | 15.8 | 15.5 | 15.3 | 15.8 | 15.6 | 15.2 |
| 굴곡탄성율(kgf/mm ²) | 2,100 | 2,217 | 2,240 | 2,180 | 2,350 | 2,410 | 2,340 |
| 난연성 UL V-0 (1/8") | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-1 | V-0 | V-0 |

| | | | | | | | | |
|-----|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 성형성 | Void 발생수 (Visual inspection) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 2 |
| | 총 실험한갯수 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |

<65> 상기 표 2에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물이 비교예에 나타난 기존의 에폭시 수지 조성물과 비교하여 난연성 UL 94 V-0 확보 및 성형성 면에서도 우수한 특성을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.

발명의 효과

<66> 본 발명에 따른 반도체 소자 밀봉용 에폭시 수지 조성물은 연소 시에 인체 및 환경에 유해한 부산물을 발생시키지 않을 뿐만 아니라, 반도체 칩 및 리드 프레임의 부식을 초래하지 않으면서도 난연성이 확보되고, 성형성이 우수한 에폭시수지 조성물을 제공한다.