

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ C08L 63/00	(11) 공개번호 특 1999-0077791
	(43) 공개일자 1999년 10월 25일
(21) 출원번호	10-1999-0008117
(22) 출원일자	1999년 03월 11일
(30) 우선권주장	98-063304 1998년 03월 13일 일본(JP) 98-113288 1998년 04월 23일 일본(JP)
(71) 출원인	스미토모 가가꾸 고오교오 가부시끼가이샤 고사이 아끼오 일본국 오사까후 오사까시 주오구 기따하마 4쵸메 5-33
(72) 발명자	마쓰오까요시끼 일본 이바라끼켄 쓰꾸바시 가스가2-40-1-208 히라노야스히로 일본 지바켄 지바시 이나게꾸구로스나3-9-6-1-105 나까지마노부유키 일본 이바라끼켄 쓰꾸바시 우메조노2-13-1-5-204
(74) 대리인	박해선, 조영원

심사청구 : 없음

(54) 에폭시 수지 조성물 및 수지-봉입형 반도체 장치

요약

(A) 2관능성 결정성 에폭시 화합물, (B) 분자 내에 3 이상의 에폭시기를 갖는 무정형 트리페놀메탄형 에폭시 화합물, 및 (C) 페놀성 히드록실기를 갖는 에폭시 경화제를 포함하는 에폭시 수지 조성물. 이 수지 조성물은 우수한 성형가공성(낮은 점도, 고밀도의 충전제로 충전될 수 있다) 및 높은 연화점을 가지며, 바람직하게는 전자 장치용 봉입형 재료로 사용된다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 접착제, 페인트 및 전기/전자 재료(예컨대, 절연 재료, 라미네이트 플레이트 등), 특히 봉입형 전기 장치에 유용한 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

최근, LSI, IC, 트랜지스터 등과 같이 반도체를 봉입하기 위하여, 경제적으로 유용한 에폭시 수지 조성물을 트랜스퍼 성형한다.

특히, 최근 LSI 의 표면 마운팅을 수행하여 솔더 배스(solder bath)로의 직접적인 침액이 증가되었다. 이러한 처리에서는 봉입 재료를 200 °C 이상의 고온에 노출시키기 때문에, 봉입 재료로 흡수된 수분이 확장되어, 재료 중에 분열이 형성되어, 다이 팻(die pat)의 표면에 필링(peeling)이 발생한다.

따라서, 에폭시 수지 봉입제는 낮은 수분 흡수성, 높은 내분열성 및 향상된 부착성을 가질 것이 요구된다. 또한, 낮은 수분 흡수성을 획득할 목적으로, 충전제를 고농도로 충전할 수 있는 낮은 점도의 에폭시 수지가 바람직하다. 현재, o-크레졸의 글리시딜 에테르를 다관능성 에폭시 수지로 사용하고 페놀 노볼락을 경화제로 사용한 봉입형 재료가 주로 사용되나, 봉입형 재료가 저장 중에 수분을 흡수하면, 상기 문제점이 발생된다. 따라서, 이러한 문제점을 피하기 위하여, 실제로는 수분 흡수를 방지하기 위하여 봉입형 재료를 포장한다.

반면, 비페닐 에폭시 수지가 2관능성 에폭시 수지이고 저분자량을 갖기 때문에, 현재 사용되는 비페닐형 에폭시 수지는 점도가 낮고, 다관능성 에폭시 수지보다 충전제를 고농도로 함유할 수 있다. 따라서, 전체 포장 및 이의 강도를 증가시킴에 따라 비페닐형 에폭시 수지에 따른 수분 흡수가 감소될 수 있으며, 결과적으로 o-크레졸 노볼락의 글리시딜 에테르 형태의 에폭시 수지와 비교하여 우수한 내분열성을 획득할 수 있다. 그러나, 비페닐형 에폭시 수지는, 이의 경화품의 성형성이 다관능성 에폭시 수지와

비교하여 낮다는 문제점이 있다.

또한, 낮은 용융 점도를 갖는 무정형 에폭시 수지의 연화점은 일반적으로 낮고, 저장할 때 작동성에 열화를 나타내는 블로킹이 발생하는 문제점이 있다. 따라서, 무정형 수지는 일반적으로 냉장고에 시원하게 저장되어야 하고, 생산 효율이 나쁘며 비경제적이다.

봉입형 재료로 α -메틸스틸벤의 비스페놀 화합물을 사용하는 것이 제안된 바 있다(예컨대, JP-A-6-345849). 그러나, 이러한 에폭시 화합물은 성형가공성 등이 불충분함이 개시되어 있다.

본 발명의 목적은 우수한 성형가공성(낮은 온도, 고밀도의 충전제로 충전될 수 있다) 및 고연화점을 갖는, 저장하는 동안 블로킹이 거의 일어나지 않는 에폭시 수지 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

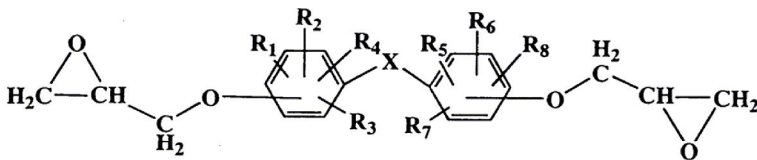
본 발명은 하기와 같다.

[1] (A) 2관능성 결정성 에폭시 화합물, (B) 분자내 3 이상의 에폭시기를 갖는 무정형 트리스페놀메탄형 에폭시 화합물, 및 (C) 페놀성 히드록실기를 갖는 에폭시 경화제를 포함하는 에폭시 수지 조성물.

[2] (A) 2관능성 결정성 에폭시 화합물, (B) 에폭시 화합물(A)의 전부 또는 일부가 에폭시 화합물 (B) 중에 미결정으로 분산되어 있는, 분자내 3 이상의 에폭시기를 갖는 무정형 트리스페놀메탄형 에폭시 화합물을 포함하는 에폭시 수지 조성물.

본 발명에서 사용되는 에폭시 화합물 (A) 는 2관능성 결정성 에폭시 화합물이고, 화학식 1 의 화합물이 적합하다.

화학식 1



[상기 식에서, X 는 -N=N-, -CH=C(R₉)-, -O-CO-, -CH=C(CN)-, -C≡C-, -CH=CH-CO- 또는 단일 결합이다.

R₁ 내지 R₉ 는 각각 독립적으로 C₁₋₆ 비환형 또는 환형 알킬기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이다. 더욱 적합하게는, X 는 -CH=C(R₉)-이다].

화학식 1 의 에폭시 화합물의 치환체 R₁₋₉ 의 구체적인 예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 아밀기, 헥실기, 시클로헥실기, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기(각각의 이성질체를 포함한다), 염소 원자, 브롬 원자 등을 포함한다.

화학식 1 에서, X 가 -CH=C(R₉)- 인 스티벤 비스페놀의 글리시딜 에테르를 공지된 방법인 스티벤 비스페놀의 글리시딜 에테르화로 수득할 수 있다.

에폭시 화합물의 원료로 사용된 스티벤 비스페놀 화합물의 제조 방법에 있어서, 4,4'-디히드록시스티벤, 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸스티벤 및 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라메틸스티벤과 같은 화합물의 물성 및 제조 방법이 문헌[von Rolf H.Sieber, Liebigs Ann. Chem. 730, 31-46(1969)]에 개시되어 있다.

반면, α -메틸스티벤의 비스페놀 화합물이 또한 공지되어 있는데, 이는 문헌[METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE (HOUBEN-WEYL) BAND IV/1c Phenol Teil2 P1034]에 출발 물질로 클로로아세톤 및 페놀로부터 4,4'-디히드록시- α -메틸스티벤을 제조하는 방법이 기재되어 있다.

원료로 사용된 스티벤 페놀의 구체적 예로는 하기를 포함한다 : 4,4'-디히드록시-3-메틸스티벤, 4,4'-디히드록시-3-에틸스티벤, 4,4'-디히드록시-3-프로필스티벤, 4,4'-디히드록시-3-아밀스티벤, 4,4'-디히드록시-3-헥실스티벤, 4,4'-디히드록시-2,3-디메틸스티벤, 4,4'-디히드록시-2,6-디메틸스티벤, 4,4'-디히드록시-2,3'-디메틸스티벤, 4,4'-디히드록시-3,3',5-트리메틸스티벤, 4,4'-디히드록시-2',3,5-트리메틸스티벤, 4,4'-디히드록시-2',3,3',5-테트라메틸스티벤, 4,4'-디히드록시-2',3,5,6'-테트라메틸스티벤, 3-t-부틸-4,4'-디히드록시-3'-메틸스티벤, 3-t-부틸-4,4'-디히드록시-5,3'-디메틸스티벤, 3-t-부틸-4,4'-디히드록시-3',6-디메틸스티벤, 3-t-부틸-4,4'-디히드록시-5-에틸-3'-메틸스티벤, 3-t-부틸-4,4'-디히드록시-3'-메틸-5-프로필스티벤, 3-t-부틸-4,4'-디히드록시-5-부틸-3'-메틸스티벤, 3-t-부틸-4,4'-디히드록시-5-아밀-3'-메틸스티벤, 3-t-부틸-4,4'-디히드록시-5-헥실-3'-메틸스티벤, 3-t-부틸-4,4'-디히드록시-5-시클로헥실-3'-메틸스티벤, 3-t-부틸-4,4'-디히드록시-3',5,5'-트리메틸스티벤, 3-t-부틸-2,4'-디히드록시-3',5',6-트리메틸스티벤, 3-t-부틸-4,4'-디히드록시-3',5',6-트리메틸스티벤, 3-t-부틸-4,4'-디히드록시-3',5-디메틸-5'-프로필스티벤, 3-t-부틸-4,4'-디히드록시-3',6-디메틸-5'-프로필스티벤, 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸스티벤, 3,3'-디메틸-4,4'-디히드록시스티벤, 4,4'-디히드록시-3,3'-디프로필스티벤, 3,3'-디아미-4,4'-디히드록시스티벤, 3,3'-디헥실-4,4'-디히드록시스티벤, 3,3'-디시클로헥실-4,4'-디히드록시스티벤, 2,2'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라메틸스티벤, 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라메틸스티벤, 4,4'-디히드록시-3,3'-디-t-부틸스티벤, 4,4'-디히드록시-3,3'-디-t-부틸-5,5'-디메틸스티벤, 4,4'-디히드록시-3,3'-디-t-부틸-6,6'-디메틸스티벤, 2,2'-디히드록시-3,3'-디-t-부

틸-6,6'-디메틸스틸벤, 2,4'-디히드록시-3,3'-디-t-부틸-6,6'-디메틸스틸벤 및 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라-t-부틸스틸벤. 상이한 위치에 치환체를 갖는 이의 이성질체를 또한 포함한다.

α -메틸스틸벤의 예로는, 상기 스틸벤 화합물의 탄소-탄소 이중 결합의 탄소 원자 상에 메틸기를 갖는 것들을 포함한다.

제조 용이성, 수행성 및 원료의 가격 등을 고려하여, 하기의 스틸벤이 바람직하다 : 2,2'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라메틸스틸벤, 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라메틸스틸벤, 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라메틸- α -메틸스틸벤, 4,4'-디히드록시-3,3'-t-부틸-5,5'-디메틸스틸벤, 4,4'-디히드록시-3,3'-디-t-부틸-6,6'-디메틸스틸벤, 2,2'-디히드록시-3,3'-디-t-부틸-6,6'-디메틸스틸벤, 2,4'-디히드록시-3,3'-디-t-부틸-6,6'-디메틸스틸벤, 3-t-부틸-4,4'-디히드록시-3',5,5'-트리메틸스틸벤, 3-t-부틸-2,4'-디히드록시-3',5',6'-트리메틸스틸벤 및 3-t-부틸-4,4'-디히드록시-3',5',6'-트리메틸스틸벤.

이러한 비스페놀과 에피할로하이드린은 글리시딜 에테르화에 있어서의 소용 히드록시드와 같은 알칼리의 존재 하에 반응한다. 순도가 높은 재료를 수득하기 위하여, JP-A 60-31517 에 기재된 대로 비양성자성 용매의 존재 하에 반응을 수행하는 것이 바람직하다.

결정성 에폭시 화합물이 다른 예로는, 2,5-디-t-부틸히드로퀴논과 같은 퀴논의 글리시딜 에테르, 디히드록시테트라메틸비페놀과 같은 디히드록시비페놀의 글리시딜 에테르, 및 테레프탈산의 글리시딜 에스테르가 있다.

본 발명에 사용된 성분(A)는 2관능성 에폭시 화합물로, 다기능 에폭시 화합물 중에 분산되어 연화점을 낮추지 않으면서 용융 정도를 감소시킨다.

이의 예로는, 분자 내에 2 개의 에폭시기를 갖는 결정성 에폭시 화합물을 포함하며, 이는 제한없이 메소겐 골격 또는 비페놀 골격을 갖는다. 이들 에폭시 화합물을 2 이상의 혼합물로 사용할 수 있다. 더우기, 조작성을 고려하여, 용융점이 80 내지 150 °C가 적합하다.

분자 내 3 이상의 에폭시기를 갖는 무정형 트리스페놀메탄형 에폭시 화합물로는, 필수불가결 성분(B)로서 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 사용된 공지된 화합물을 사용할 수 있다. 이의 예로는 하기를 포함한다 : 3 가 이상의 페놀로부터 유래한 글리시딜 에테르 화합물, 예컨대 트리스-(4-히드록시페닐)-메탄, 및 1,1,1-트리스히드록시페닐에탄 ; 및 페놀과 방향족 카르보닐 화합물의 축합반응으로 수득된 폴리히드릭 페놀의 글리시딜 에테르 화합물. 이들을 단독 또는 2 이상을 결합하여 사용할 수 있다. 이들 에폭시 화합물은 실온에서 고체형이고, 100 °C 이하의 연화점을 갖는다.

본 발명에서, 에폭시 수지 조성물은 화학식 1 의 2관능성 에폭시 화합물 (A) 및 다관능성 에폭시 화합물 (B) 를 혼합함으로써 수득된다.

다관능성 에폭시 화합물 (B) 는 그 자체로 높은 용융 정도를 갖기 때문에, 다량의 충전제가 사용될 때, 전 수지 조성물의 유동성은 용융가열할 때 손상되고, 성형가공성이 저하되며, 경화-성형된 재료 표면의 광택이 손실되며, 때로 경화 제품에 빈 부분이 나타나기도 한다.

화학식 1 의 2관능성 에폭시 화합물 (A)와 다관능성 에폭시 화합물 (B) 를 결합함으로써, 다관능성 에폭시만을 사용하여서는 곤란한 다량의 충전제를 함유할 수 있고, 우수한 성형성을 갖는 경화 제품을 또한 수득할 수 있다.

더우기, 조작성이라는 면에서 다관능성 에폭시 화합물 (B) 중 2관능성 에폭시 화합물 (A) 를 분산시키는 것이 유용하다.

조성물이 목적하는 높은 연화 온도를 갖는 한, 분산 상태는 특별히 한정되지 않으나, 균일하게 분산된 상태가 바람직하다.

2관능성 에폭시 화합물의 도메인 사이즈는 적절하게는 100 μm 이하, 더욱 적절하게는 50 μm 이하이다. 도메인 사이즈가 상기 범위보다 크면, 분산 불균일성이 발생하거나 2관능성 에폭시 화합물과 다관능성 에폭시 화합물의 혼합 특성이 때때로 성형가공성을 저하시킨다.

결정성 에폭시 화합물을 2관능성 에폭시 화합물로 사용하고, 무정형 에폭시 화합물을 다관능성 에폭시 화합물로 사용할 때, 본 발명의 효과가 바람직하게 수득된다.

이러한 경우에, 다관능성 에폭시 화합물 중에서 형성된 2관능성 에폭시 화합물의 도메인은 2관능성 에폭시 화합물의 미결정으로 구성된다.

본 발명의 에폭시 수지 조성물의 제조 방법은, 조성물이 2관능성 에폭시 화합물의 전부 또는 일부가 다관능성 에폭시 화합물 중에 분산된 상태를 갖는 한 제한되지 않으며, 용융-혼합법 또는 용매 혼합법을 예시할 수 있다. 전자의 방법은 실질적인 용도에서 바람직하고, 하기에 상세히 설명한다.

본 발명의 에폭시 수지 조성물을 용융-혼합법으로 수득하기 위하여는, 조성물의 성분비 및 혼합할때의 온도가 중요하다. 2관능성 에폭시 화합물의 양은 조성물의 총 중량에 대해서 0.1 중량 % 이상, 적절하게는 0.5 중량 % 이상, 더욱 적절하게는 1.0 중량 % 이상이다. 그 양이 상기 범위보다 작으면, 전 수지의 정도의 감소 효과가 작아, 2관능성 에폭시 화합물의 전부 또는 일부가 다관능성 에폭시 화합물 중에 분산된 상태로 만들기 어렵다.

본 발명의 수지 조성물의 150 °C에서의 용융 정도(ICI 정도)는 적절하게는 2.0(P) 이하이고, 더욱 적절하게는 1.5(P) 이하이다.

수지 조성물의 연화점은 적절하게는 40 °C 이상, 더욱 적절하게는 50 °C 이상이다.

결정성 에폭시 화합물을 2관능성 에폭시 화합물로 사용할 때, 결정의 부착이 유용화될 수 있기 때문에,

무정형 에폭시 화합물을 2관능성 에폭시 화합물로 사용할 때와 비교하여 더욱 안정한 도메인을 형성할 수 있으며, 조성물의 연화점의 향상 효과 및 용융 점도의 감소 효과가 크다.

혼합 온도에 있어서, 한 가지 방법은 다관능성 에폭시 화합물의 연화점 이상의 온도 및 2관능성 에폭시 화합물의 용융점 미만의 온도에서 가열하면서 혼합하는 방법이다. 이러한 방법에서, 혼합 온도는 2관능성 에폭시 화합물의 용융점 보다 10 내지 30 °C 낮은 온도가 바람직하다.

혼합 온도가 상기 범위 이상일 때, 다관능성 에폭시 화합물 중 도메인으로 존재하는 2관능성 에폭시 화합물량은 낮아지고, 이는 바람직하지 못하다. 혼합 온도가 상기 범위보다 낮을 때, 혼련에 많은 에너지가 필요하며, 이는 공업적으로 불리하다.

결정성 에폭시 화합물을 2관능성 에폭시 화합물로 사용할 때, 결정 부착을 이용한 하기 방법을 사용할 수 있다.

결정성 에폭시 화합물을 용융점 이상의 온도에서 혼련하여 무정형 에폭시 화합물과 결정성 에폭시 화합물 모두가 혼합된 균일한 상 구조를 갖는 수지 조성물을 제조하고, 이어서, 무정형 에폭시 화합물의 연화점 근방의 온도 및 결정성 에폭시 화합물의 용융점 미만의 온도에서 다시 혼련하여, 결정성 에폭시 화합물의 미결정을 무정형 에폭시 화합물 중에 균일하게 분산시킬 수 있다.

이 온도가 무정형 에폭시 화합물의 연화점 이상의 온도일 수 있지만, 결정성 에폭시 화합물의 일부가 무정형 에폭시 화합물 중에 용해된 상태로 존재하고, 무정형 에폭시 화합물의 연화점을 낮추기 때문에, 이러한 상황을 고려하여 연화점 주변에서 결정 부착/분산 온도를 고정하는 것이 바람직하다.

조성물을 결정성 에폭시 화합물의 용융점 미만의 온도로 냉각한 후에, 뿐만 아니라 결정성 에폭시 화합물의 용융점 미만으로 냉각하면서 혼련을 수행할 수 있다. 믹서, 2-롤 밀, 압출기 등을 제조 방법에 사용한다.

본 발명의 수지 조성물 중 도메인의 분산 상태를 육안으로, 바람직하게는 전자 현미경으로 관찰할 수 있다. 도메인이 미결정을 구성할 때, 편광 현미경 및 DSC 측정 또한 유용한 수단이 된다.

성분 A 의 적합한 양은 에폭시 수지 성분인 성분 A 및 성분 B 의 총 중량에 대해 0.1 중량 % 이상 80 중량 % 이하이다. 그 양이 이 범위 보다 작을 때, 성형가공성의 향상 효과는 감소되고, 그 양이 이 범위보다 클 때는, 성형가공성의 추가적인 향상을 수득할 수 없을 수 있다.

그 양이 0.5 중량 % 이상 70 중량 % 이하인 것이 더욱 적합하고, 1 중량 % 이상 60 중량 % 이하가 더욱 적합하다.

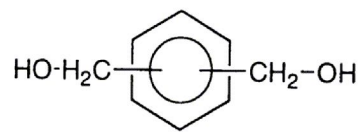
150 °C에서 에폭시 화합물 (A) 의 용융 점도는 1 포아즈 미만이 적합하고, 0.5 포아즈 미만이 더욱 적합하다. 0.5 포아즈가 적합하다.

150 °C에서 다관능성 에폭시 화합물 (B) 의 용융 점도는 10 포아즈 미만이 적합하고, 5 포아즈 미만이 더욱 적합하다.

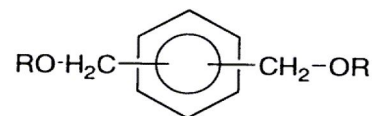
본 발명에서 사용된 에폭시 수지 경화제 (C) 로는, 공지된 경화제를 사용할 수 있고, 폴리히드릭 페놀이 내수분성이라는 측면에서 적합하게 사용된다.

폴리히드릭 페놀의 예로는 하기를 포함한다 : 페놀류의 중축합물, 예컨대 페놀, 다양한 종류의 알킬 페놀류 및 알데히드(예컨대, 포름알데히드, 아세트알데히드, 아크롤레인, 글리옥살, 벤즈알데히드, 나프토알데히드 및 히드록시벤즈알데히드) 또는 케톤(예컨대, 시클로헥사논 및 아세토펜)을 갖는 나프톨 ; 폴리비닐페놀 및 폴리이소프로페닐페놀과 같은 비닐 중합형 폴리히드릭 페놀 ; 페놀과 하기 화학식 3 의 디올 화합물, 화학식 4 의 디알콕시 화합물, 및 화학식 5 의 디할로겐 화합물과의 반응 생성물 :

화학식 3

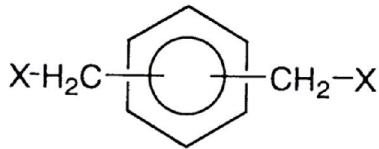


화학식 4



(상기 식에서, R 은 C₁₋₆ 비환형 또는 환형 알킬기, 치환 또는 비치환 페닐기이다)

화학식 5



(상기 식에서, X 는 불소, 염소, 브롬 및 요오드로부터 선택되는 할로겐 원자이다) ; 또는 디시클로펜타디엔 및 리오넨과 같은 지환족 화합물과 페놀과의 프리델-크라프트형 반응 생성물, 또는 디이소프로페닐벤젠과 같은 디올레핀. 작동성 및 경화성이라는 측면에서, 페놀 노보락이 바람직하다. 이들 경화제를 단독 또는 2 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

에폭시 수지 경화제의 제형비는, 에폭시 화합물의 에폭시기에 대해 0.7 내지 1.2 당량이 적합하다. 비가 0.7 당량 미만이거나 1.2 당량 이상이면, 경화가 때때로 충분히 일어나지 않는다.

본 발명의 에폭시 수지 조성물을 경화하기 위하여, 공지된 경화 촉진제를 사용할 수 있다. 이들 경화 촉진제로는 하기를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다 : 유기 포스핀 화합물, 예컨대 트리페닐포스핀, 트리-4-메틸페닐포스핀, 트리-4-메톡시페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀 및 트리-2-시아노에틸포스핀, 및 이의 테트라페닐보레이트 염 ; 3 급 아민, 예컨대 트리부틸아민, 트리에틸아민, 1,8-디아자비시클로(5,4,0)운데센-7, 및 트리아릴아민 ; 4 급 암모늄염, 예컨대 클로로벤질트리메틸 암모늄, 히드록시벤질트리메틸 암모늄, 및 트리에틸암모늄 테트라페닐 보레이트 ; 및 이미다졸. 이들 중에서, 유기 포스핀 화합물, 1,8-디아자비시클로(5,4,0)운데센-7, 및 이미다졸이 내수분성 및 강화성이라는 점에서 적합하고, 트리페닐포스핀이 특히 바람직하다.

본 발명의 에폭시 수지 조성물 중 무기 충전제(D)의 예로는 하기를 포함한다 : 실리카, 알루미나, 백색 티타늄, 알루미늄 히드록시드, 탈크, 클레이, 유리 섬유 등. 실리카 및 알루미나가 적합하다. 이들을 상이한 형태(구형 또는 크러쉬된 형태) 또는 크기를 사용하여 혼합하여, 충전량을 증가시킨다. 무기 충전제의 양은 전 수지 조성물에 대해서 적합하게는 40 중량 % 이상 95 중량 % 이하, 더욱 적합하게는 50 중량 % 이상 90 중량 % 이하이다. 그 양이 40 중량 % 미만이면, 내수분성이 열악해지고, 95 중량 % 초과면, 성형가공성에 문제가 발생한다.

본 발명의 에폭시 수지 조성물에서, 천연 왁스, 합성 왁스, 고급 지방산 및 이의 금속염, 또는 파라핀과 같은 성형 활택제 ; 카본 블랙과 같은 발색제, 또는 실란 커플링제와 같은 표면 처리제 등을 필요에 따라 가할 수 있다.

또한, 안티모니 트리옥사이드, 인 화합물 및 브롬화 에폭시 화합물과 같은 난연제를 추가로 가할 수 있다. 난연 효과를 위해서는, 브롬화 에폭시 화합물이 특히 바람직하다.

또한, 스트레스를 저하시키기 위해서, 다양한 엘라스토머를 가하거나 미리 반응시킬 수 있다. 이의 예로는, 폴리부타디엔, 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체, 실리콘 고무, 실리콘 오일 등과 같은 첨가형 또는 반응형 엘라스토머를 포함한다.

반도체 등과 같은 전자 부분을 봉입하고, 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 사용한 수지 봉입형 반도체 장치를 제조하기 위하여, 트랜스퍼 성형, 압축 성형, 사출 성형 등과 같은 공지된 성형법으로 경화-성형하는 것이 유리하다.

실시에

본 발명의 실시예를 하기에 나타내나, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

수지 및 경화-성형 재료의 평가 방법은 하기와 같다.

연화점 : JIS K7234 에 따라 링 및 볼 법으로 측정한다.

나선 유속 : EMMI-1-66 에 따라 70 kg/cm² 및 175 °C 조건으로 측정한다.

바쿨 경화 : ASTM D-648 에 따라 935 형 경화 시험기를 사용하여 175 °C/90 초의 조건으로 측정한다.

Tg(유리 전이 온도) : TMA 를 사용하여 측정한다.

수분 흡수 : 단열단습기(AGX-326 Advantech Toyo Corp.)를 사용하여 85°C/60%RH 의 조건으로 중량 변화를 측정한다.

굴성 : 3 회의 굴성 시험을 수행한다. 240 °C에서 가열시 굴성 시험을 수행한다.

실시예에서, 에폭시 당량은 1 개의 에폭시기당 에폭시 화합물의 분자량으로 정의한다.

합성에 1

원료 페놀의 합성-1

온도계, 교반기 및 콘덴서가 장착된 2 리터 4 목 플라스크에, 195.5 g(1.6 몰)의 2,6-크실레놀(이하, 26XY 로 약함), 65.7 g(0.4 몰)의 2-tert-아릴부틸-5-메틸페놀(이하, 3M6B 로 약함), 124.5 g(1.0 몰)의 클로로아세트알데히드 디메틸아세탈 및 376 g 의 아세트산을 가하고, 혼합물을 교반하여 용해시키고 5

℃로 냉각한다. 이어서, 여기에 122 g(1.2 몰)의 농황산과 84 g의 아세트산을 10 ℃에서 3 시간 동안 혼합하여 제조한 용액을 적가하고, 반응계를 25 ℃에서 6 시간 동안 유지하여, 반응계를 실온에서 밤새도록 교반한다. 계의 온도를 5 ℃로 냉각하고, 침전된 결정을 여과 분리한다. 결정을 500 g의 물로 6 회 세척하고, 40 ℃에서 8 시간 동안 감압 건조한다.

합성에 2

원료 페놀-2 의 합성

온도계, 교반기 및 콘덴서가 장착된 2 리터 4 목 플라스크에, 245.2 g의 48.3 % 소듐히드록시드 수용액 및 552 g의 N-메틸피롤리돈을 가하고, 내부 대기를 질소로 치환한다. 질소 대류 하에, 용액의 온도를 140 ℃로 승온한다. 여기에, 합성에 1 에서 수득한 페놀 중간체 225.6 g 및 N-메틸피롤리돈 용액 676 g을 140 ℃에서 1.5 시간 동안 적가하고, 이 온도를 2 시간 동안 유지한다. 이어서, 반응 혼합물을 60 ℃로 냉각하고, 226 g의 농염산으로 중화한다. 용매를 감압 하에 회수하고, 반응 혼합물을 1000 g의 이온교환수로 충전하고, 침전 결정을 여과한다. 결정을 물로 세척하고(1000 g × 3 회), 감압 하에 80 ℃에서 8 시간 동안 건조시켜, 208 g의 황색 결정(스틸벤 비스페놀)을 수득한다.

합성에 3

에폭시 화합물의 합성

합성에 2 에서 수득한 스틸벤 비스페놀 100 g을 온도계, 교반기, 드롭핑 퍼펜널 및 분리 튜브가 있는 콘덴서가 장착된 반응 용기에 충전하고, 485.6 g의 에피클로로히드린 및 243.1 g의 디메틸술폭시드 중에 용해시킨다. 여기에, 61.71 g의 48.3 % 소듐 히드록시드를 48 ℃에서 계의 압력을 43 토르로 유지하면서 연속하여 적가한다. 이러한 과정 중에, 온도를 48 ℃로 유지하면서 반응시키고, 냉각하고, 에피클로로히드린 및 물을 공비 액화하고, 유기층을 다기 계로 회수한다. 반응 종결후, 미반응 에피클로로히드린을 감압 농축하여 제거하고, 부산물 염 및 글리시딜 에테르를 644 g의 메틸이소부틸케톤에 용해시키고, 부산물 염 및 디메틸술폭시드를 물로 세척하여 제거한다. 이어서 메틸이소부틸케톤을 10 토르의 감압 하에 160 ℃에서 증발시켜, 목적하는 제품을 수득한다.

분획 스캐닝 칼로리미터(Seiko Electronics Co., Ltd., SSC5000 series, DSC200)을 사용하여 분당 10 ℃씩 상승하는 조건 하에 측정된 용융점은 110 ℃이다. 여기에서, 용해되는 흡열 피이크의 출발점을 용융점으로 간주한다. 이 화합물은 에폭시 당량이 208 g/eq 이고, 가수분해성 염소가 170 ppm 이며, 150 ℃에서의 용융 점도가 0.1 포아즈이다.

실시에 1

합성에 3 에서 수득한 글리시딜에테르('에폭시 1', 에폭시 당량 208 g/eq), 트리페놀메탄형 글리시딜 에테르('에폭시 2', 에폭시 당량 213 g/eq, Sumiepoxy TMH 574, Sumitomo Chemicak Co., Ltd.), 경화제로 페놀 노볼락(상품명 : Tamanoi 758, Arakawa Kagaku Kogyo Corp.), 경화 촉진제로 트리페닐포스핀, 충전제로 용융 실리카(하기의 실리카), 탈형제로 카르나우바 왁스, 커플링제(상품명 : SH-6040, Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.)을 표 1 에 나타난 양(g)으로 합성하고, 혼합물을 롤로 가열하면서 혼련하여, 트랜스퍼 성형한다. 충전제로, 크러쉬된 실리카 FS891(Denki Kagaku Kogyo K.K.) 20 중량 % 와 용융 실리카 FS20(Denki Kagaku Kogyo K.K.) 80 중량 % 를 합성하여 수득한 재료를 사용한다.

또한, 성형품을 180 ℃의 오븐에서 5 시간 동안 후경화하여 경화 성형품을 수득한다.

이러한 경화 성형품의 물성을 측정하여 그 결과를 표 1 에 나타낸다. 그 결과, (1) 연화점이 저하되지 않으면서 유동성이 향상될 수 있고, (2) 비교예와 동일한 수준으로 기계적 특성을 유지하면서, 고온에서(240 ℃) 탄성 모듈이 낮고, 스트레스가 저하됨을 알 수 있다. 따라서, 본 조성물이 수지 조성물의 붕입에 매우 유용함을 알 수 있다. 표에서, 연화점은 결정성 에폭시 1 이 에폭시 2 에 부착되는 에폭시 조성물의 연화점이다.

비교예 1

출발 물질로 페놀 및 살리실알데히드를 혼합하여 제조한 트리스페놀메탄형 에폭시 화합물(에폭시 3, 168 g/eq 의 에폭시 당량)을 표 1 에 나타난 대로 혼합하고, 롤 혼합한 후에, 트랜스퍼 성형한다.

또한, 성형품을 180 ℃의 오븐에서 5 시간 동안 후경화하여 경화 성형품을 수득한다.

이러한 경화 성형품의 물성을 측정한다.

[표 1]

	실시에 1	실시에 2	
충전제 함량(중량%)	84	82	
제형	에폭시 1	50	-
	에폭시 2	50	-
	에폭시 3	-	100
	페놀 노볼락	50.1	63.1
	TPP	1.5	1.5
	SH-6040	2.0	2.0
	카르나우바 왁스	1.5	1.5
	용융실리카 60	630.6	594.4
	크러쉬된 실리카 891	157.6	148.6
수지의 연화점(℃)	90.7	48.0	
나선 유속(인치)	30.6	29.6	
바콜 강화	88	88	
Tg(℃)	158.8	178.8	
수분흡수(168시간, %)	0.195	0.263	
굴성(실온)	강도(kg/mm ²)	17.0	16.6
	탄성 모듈(kg/mm ²)	1811	1835
	굴절 속도	1.13×10^{-2}	1.04×10^{-2}
굴성(240 ℃)	강도(kg/mm ²)	1.9	2.3
	탄성 모듈(kg/mm ²)	154.6	204.2
	굴절 속도	1.23×10^{-2}	1.04×10^{-2}

실시에 2

표 2 에서 볼 수 있듯이, 결정성 에폭시 화합물로서 에폭시 1 및 무정형 에폭시 화합물로서 에폭시 2 를 혼합하여, 비이커 안에서 150 ℃에서 용융 혼합하고, 균일한 수지 조성물을 수득한다. 이어서, 혼합물을 80 ℃로 가열한 열판에서 교반하여, 불투명한 수지 조성물을 수득한다.

이 조성물의 DSC 측정(10 ℃/분)결과, 흡열 피이크가 관찰되고, 에폭시 2 중 에폭시 1 이 결정상으로 존재함을 확인한다. 에폭시 1 의 결정화 비율을 산출하여 63 % 의 첨가량이 결정상으로 존재함을 확인한다.

또한, 이 수지 조성물의 ICI 정도(@150 ℃) 및 연화점을 측정하여 표 1 에 나타낸다. 결과적으로, 연화점은 저하되지 않으면서 조성물의 정도가 감소될 수 있음이 명백하다.

실시에 3

출발 물질로 페놀 및 살리실알데히드의 혼합물로부터 제조한 트리스페놀메탄 노볼락형 에폭시 수지(무정형 에폭시 수지, '에폭시 3') 및 에폭시 1 을 표 2 와 같이 혼합하고, 비이커 중에서 150 ℃에서 용융 혼합하여, 균일한 수지 조성물을 수득한다. 이어서, 혼합물을 50 ℃로 가열한 열판에서 교반하여, 불투명한 수지 조성물을 수득한다.

이 조성물의 ICI점도(@150 °C) 및 연화점을 측정하여 표 2 에 나타낸다. 그 결과, 조성물의 점도가 감소될 수 있으며, 동시에 연화점이 현저히 상승할 수 있음이 명백하다.

실시에 4

디히드록시테트라메틸비페닐로부터 제조된 에폭시 수지(결정성 에폭시 화합물, '에폭시 4') 및 에폭시 2 를 표 2 에 따라 혼합하고, 비이커 중에 150 °C에서 용융 혼합하여 균일한 수지 조성물을 수득한다. 이어서, 이 혼합물을 70 °C로 가열한 열판에서 교반하여, 불투명한 수지 조성물을 수득한다.

이 수지 조성물의 ICI 점도(@150 °C) 및 연화점을 측정하여 표 2 에 나타낸다. 그 결과, 조성물의 점도가 감소할 수 있음이 명백하다.

비교예 2

에폭시 2 의 ICI 점도(@150 °C) 및 연화점을 측정하여, 표 2 에 나타낸다.

비교예 3

에폭시 3 의 ICI 점도(@150 °C) 및 연화점을 측정하여, 표 2 에 나타낸다.

비교예 4

에폭시 1 및 에폭시 2 를 표 1 과 같이 혼합하여, 비이커 중에서 150 °C에서 용융 혼합하여, 균일한 수지 조성물을 수득한다. 이어서, 이 혼합물을 빠르게 냉각시키고, 무정형 에폭시 수지 및 결정성 에폭시 수지가 상용성인 투명한 수지 조성물이 형성됨을 육안으로 확인한다.

이 수지 조성물의 ICI 점도(@150 °C) 및 연화점을 측정하여, 표 2 에 나타낸다. 그 결과, 연화점이 현저히 저하됨을 확인한다.

[표 2]

		실시에	비교예				
		2	3	4	2	3	4
제형	에폭시 1	50	50	-	-	-	50
	에폭시 2	50	-	80	100	-	50
	에폭시 3	-	50	-	-	100	-
	에폭시 4	-	-	20	-	-	-
특성	연화점(°C)	92.9	88.3	68.6	88.1	48.4	55.8
	ICI 점도(P)	0.7	0.25	1.03	2.7	0.8	0.7

본 발명의 에폭시 수지 조성물은 높은 연화점을 가질 뿐만 아니라, 낮은 용융 점도를 갖고, 낮은 용융 점도의 무정형 수지에서 문제점이었던 내블로킹성 및 작동성이 크게 향상된다. 더구나, 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 조성물이 충전제를 다량 함유할 때라도 우수한 성형가공성을 갖는다. 전기 장치용 봉입형 재료인 이 조성물은 수분 흡수력이 낮고, 탄성 모듈(솔더 리플로우에 있어서의 낮은 스트레스) 등에 있어서 우수한 밸런스를 갖는다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 우수한 성형가공성 및 높은 연화점을 가지며, 전자 장치용 봉입형 재료로 사용되는 에폭시 수지 조성물을 수득할 수 있다.

(57) 청구의 범위

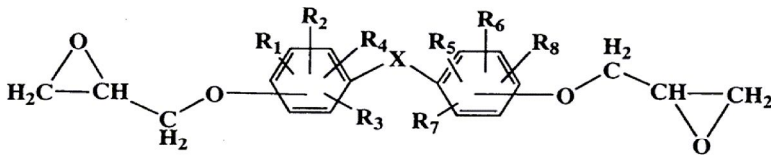
청구항 1

(A) 2관능성 결정성 에폭시 화합물, (B) 분자 내에 3 이상의 에폭시기를 갖는 무정형 트리스페놀메탄형 에폭시 화합물, 및 (C) 페놀성 히드록시기를 갖는 에폭시 경화제로 이루어지는 에폭시 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 2관능성 결정성 에폭시 화합물 (A) 가 하기 화학식 1 인 에폭시 수지 조성물 :

[화학식 1]



[상기 식에서, X 는 -N=N-, -CH=C(R₉)-, -O-CO-, -CH=C(CN)-, -C≡C-, -CH=CH-CO- 또는 단일 결합이고 ; R₁ 내지 R₉ 는 각각 독립적으로 C₁₋₆ 비환형 또는 환형 알킬기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이다].

청구항 3

제 1 항에 있어서, 전 수지 조성물의 총량에 대해서 40 내지 95 중량 % 의 무기 충전제 (D)를 추가로 함유하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 4

반도체 소자를 제 1 항 또는 제 2 항의 에폭시 수지 조성물로 봉입하는 수지-봉입형 반도체 장치.

청구항 5

(A) 2관능성 결정성 에폭시 화합물, 및 (B) 분자 내에 3 이상의 에폭시기를 갖는 무정형 트리스페놀메탄형 에폭시 화합물로 이루어지는 에폭시 수지 조성물로서, 에폭시 화합물 (A) 의 전부 또는 일부가 미결정으로 에폭시 화합물 (B) 중에 분산되어 있는 에폭시 수지 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 에폭시 경화제 (C) 를 추가로 함유하는 에폭시 수지 조성물.

청구항 7

에폭시 화합물 (A) 및 에폭시 화합물 (B) 를, (A) 의 용융점 이상의 온도 및 (B) 의 연화점 이하의 온도에서 가열하면서 혼합하는 것으로 이루어지는, 제 5 항의 에폭시 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서, 에폭시 화합물 (A) 및 에폭시 화합물 (B) 를, (A) 의 용융점 이상의 온도에서 가열하면서 혼합하고, 생성된 혼합물을 (A) 의 용융점 이하의 온도로 냉각시켜 미결정을 부착하고, 이어서 혼합물을 혼련하는 것으로 이루어지는 에폭시 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서, 에폭시 화합물 (A) 및 에폭시 화합물 (B) 를, (A) 의 용융점 이상의 온도에서 가열하면서 혼합하고, 생성된 혼합물을 (A) 의 용융점 이하의 온도로 냉각하면서 용융-혼련하는 것으로 이루어지는, 에폭시 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 10

반도체 소자를 제 6 항의 에폭시 수지 조성물로 봉입하는 수지-봉입형 반도체 장치.