



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월03일
(11) 등록번호 10-0973777
(24) 등록일자 2010년07월28일

(51) Int. Cl.
C07F 7/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7004001
(22) 출원일자(국제출원일자) 2002년07월01일
심사청구일자 2007년06월05일
(85) 번역문제출일자 2004년03월18일
(65) 공개번호 10-2004-0047840
(43) 공개일자 2004년06월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/020613
(87) 국제공개번호 WO 2003/029255
국제공개일자 2003년04월10일
(30) 우선권주장
09/966,454 2001년09월28일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US4876363 A*
JP평성10206861 A
JP평성02251556 A
JP소화57141447 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
내쇼날 스타치 앤드 케미칼 인베스트먼트 홀딩 코
포레이션
미국 19803-7663 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스
7663
(72) 발명자
무사오사마엠.
미국08844
뉴저지주힐스보로우메도우브룩드라이브24
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이시근

(54) 에폭시 작용기를 함유하는 비닐 실란 화합물

(57) 요약

비닐 실란 및 에폭시 작용기를 함유하는 화합물은 경화성 조성물의 접착 촉진제 또는 주요 수지로서 사용될 수 있다.

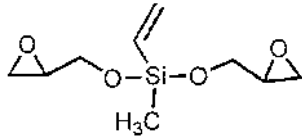
특허청구의 범위

청구항 1

삭제

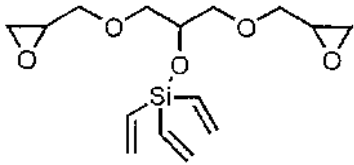
청구항 2

하기 구조식을 가지는 화합물:



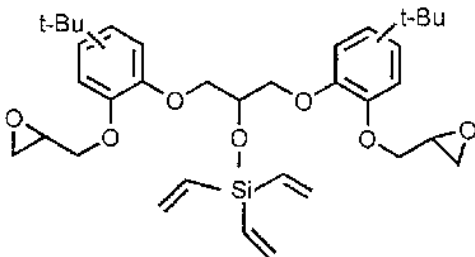
청구항 3

하기 구조식을 가지는 화합물:



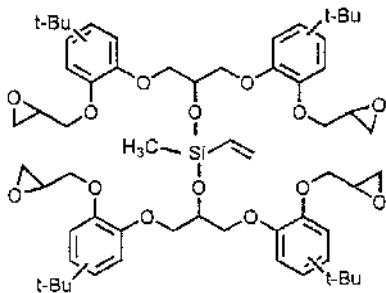
청구항 4

하기 구조식을 가지는 화합물:



청구항 5

하기 구조식을 가지는 화합물:



청구항 6

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항의 화합물을 함유하는 경화성 조성물로서, 충전제, 경화제 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함할 수 있는 조성물.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 접착 촉진제 또는 경화성 조성물(cruable composition)로서 사용될 수 있는, 비닐 실란 작용기 및 에폭시 작용기를 함유하는 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 집적 회로 칩을 리드 프레임 또는 기타 기관에 결합시키는 경우, 및 회로 패키지 또는 어셈블리를 인쇄 회로 기관에 결합시키는 경우와 같은 반도체 패키지 및 마이크로 전자기기의 제조 및 조립 공정에는 접착제 조성물이 사용된다. 리드 프레임은 42Fe/58Ni 합금(Alloy 42), 혹은 구리, 은 또는 팔라듐으로 코팅된 구리로부터 제조될 수 있고, 회로 기관은 세라믹 또는 라미네이트로 제조될 수 있으며, 일반적으로 양호한 성능을 가지는 접착제는 이러한 기관 중 하나 이상에 사용되는 경우 결합을 일으킬 수 있다.

[0003] 이러한 결합을 보완하기 위하여, 접착제 조성물에 접착 촉진제가 첨가되거나, 접착제로서의 성능을 촉진하는 접착성을 가지는 경화성 수지가 사용되기도 하였다.

발명의 상세한 설명

[0004] 일면에 있어서, 본 발명은 비닐 실란 작용기 및 에폭시 작용기를 함유하는 화합물에 관한 것이다. 다른 일면에 있어서, 본 발명은 그러한 화합물을 함유하는 접착제, 코팅 또는 캡슐화제(encapsulant) 조성물에 관한 것이다.

[0005] 본 발명의 화합물은 적어도 하나의 에폭시 작용기 및 적어도 하나의 비닐 실란 작용기를 함유한다. 일반적으로, 이들 화합물은 글리시돌 또는 글리시딜 에테르 폴리올과 비닐 실란의 반응에 의하여 제조될 수 있다. 적합한 비닐 실란으로는 트리비닐클로로실란, 메틸 비닐 디클로로실란, 디페닐 비닐 클로로실란, 및 비닐 트리클로로실란이 포함된다.

[0006] 또 다른 일면에 있어서, 본 발명은 본 발명의 화합물을 함유하는 접착제, 코팅, 캡슐화제, 또는 실란트와 같은 경화성 조성물에 관한 것이다. 상기 경화성 조성물은 표준 블렌딩(blending) 또는 밀링(milling) 기술에 의하여 제조된 페이스트 형태일 수도 있고, 당 기술분야에 공지된 필름 형성 기술에 의하여 제조된 필름 형태일 수도 있다. 상기 경화성 조성물은 선택적으로 경화제 및 충전제를 포함할 것이다.

[0007] 본 발명의 에폭시/비닐 실란 화합물은 경화성 조성물의 주요 성분일 수도 있고, 접착 촉진제로서 또 다른 경화성 수지에 첨가될 수도 있다. 접착 촉진제로서 사용되는 경우, 경화성 조성물에 사용되는 에폭시/비닐 실란 화합물의 양은 접착을 촉진하는 유효량일 것이고, 일반적으로 그 유효량은 조성물 중량의 0.005 내지 20.0중량% 범위일 것이다.

[0008] 본 발명의 비닐 실란 이외의 주요 성분으로 사용할 수 있는 경화성 수지의 예로는 에폭시, 전자 공여체 수지(예를 들면, 비닐 에테르, 티올-엔, 및 신나밀과 스티렌 출발 화합물로부터 유도된 화합물들과 같은, 방향족 고리에 부착되어 그 방향족 고리의 불포화 결합과 공액되는 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 수지), 및 전자 공여체 수지(예를 들면, 퓨마레이트, 말레이이트, 아크릴레이트 및 말레이미드)가 포함된다.

[0009] 적합한 경화제로는 조성물을 경화시키는 유효량으로 존재하는 열 개시제 및 광개시제가 있다. 일반적으로, 그들의 유효량은 조성물 내에 존재하는 유기 물질의 총중량(즉, 무기 충전제는 모두 제외)에 대하여 0.5중량% 내지 30중량%, 바람직하게는 1중량% 내지 20중량%이다. 바람직한 열 개시제로는 부틸 퍼옥타에이트 및 디쿠밀 퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드, 그리고 2,2'-아조비스(2-메틸-프로판니트릴) 및 2,2'-아조비스(2-메틸-부탄니트릴)과 같은 아조 화합물이 포함된다. 바람직한 일련의 광개시제로는 Ciba Specialty Chemicals사로부터 상품명 Irgacure 하에 시판되는 것들이 있다. 일부 조성물에는, 열 개시제 및 광개시제 모두가 바람직할 수 있다. 즉, 경화 과정은 조사(irradiation)에 의하여 개시된 뒤, 가열되거나, 또는 가열에 의하여 개시된 뒤, 조사되는 과정으로 이루어질 수 있다. 일반적으로, 경화성 조성물은 70℃ 내지 250℃의 온도 범위 내에서 경화될 것이고, 경화는 10초 내지 3시간 범위 이내에 달성될 것이다. 실제 경화 프로파일은 성분들에 따라 가변적일 것이고, 당업자는 과도한 실험 없이도 이를 결정할 수 있을 것이다.

[0010] 조성물은 열전도성 또는 전기전도성 또는 비전도성 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 전도성 충전제로는 카본 블랙, 그래파이트, 금, 은, 구리, 백금, 팔라듐, 니켈, 알루미늄, 실리콘 카바이드, 보론 나이트라이드, 다이아몬드, 및 알루미늄이 있다. 적합한 비전도성 충전제로는 질석(vermiculite), 운모, 규회석(wollastonite), 탄산칼슘, 티타니아, 모래, 유리, 용융 실리카, 흙드(fumed) 실리카, 및 황산바륨, 그리고 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 클로라이드,

및 비닐 클로라이드와 같은 할로젠화 에틸렌 폴리머가 있다. 충전제가 함유되는 경우, 그 양은 조성물의 중량에 대하여 20중량% 내지 90중량%의 양으로 존재할 것이다.

[0011] 하기 실시예들은 본 명세서에 개시된 비닐 실란/에폭시 화합물의 제조에 사용되는 합성 절차, 및 경화성 조성물의 대표적인 샘플들의 성능을 예시한다.

실시예

[0012] **실시예 1 - 전반적인 합성 절차: 알코올과 비닐 실란의 반응**

[0013] 1몰 당량의 알코올 및 트리에틸아민을 0℃의 건조 톨루엔 중에 혼합하고, 여기에 톨루엔에 용해된 1몰 당량의 비닐 실란을 첨가한다. 얻어진 혼합물을 실온에서 4시간 동안 반응시킨 후, 용매를 증발시켜 산물을 얻는다.

[0014] **실시예 2**

[0015]

[0016] 250ml의 둥근 바닥 플라스크에 글리시돌(10.50g, 0.142몰), 트리에틸아민(20ml), 및 톨루엔(50ml)을 첨가하였다. 0℃(얼음조 내에서 실시) 하에 메틸 비닐 디클로실란(10.00g, 0.07몰)을 저속 첨가 깔때기를 통해 점적하여 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 얼음조를 제거하고, 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반하였다. 혼합물을 여과하고, 그 여과물을 250ml의 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 용매를 감압 하에 제거하여, 85%의 수율로 산물을 수득하였다.

[0017] **실시예 3**

[0018]

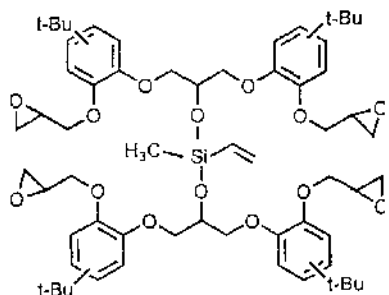
[0019] 250ml의 둥근 바닥 플라스크에 글리세롤 디글리시딜 에테르(14.11g, 0.07몰), 트리에틸아민(6.98g, 0.07몰), 및 톨루엔(50ml)을 첨가하였다. 트리비닐 클로로실란(10.00g, 0.07몰)을 0℃(얼음조 내에서 실시) 하에 저속 첨가 깔때기를 통해 점적하여 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 얼음조를 제거하고, 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반하였다. 혼합물을 여과하고, 그 여과물을 250ml의 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 용매를 감압 하에 제거하여, 85%의 수율로 산물을 수득하였다.

[0020] **실시예 4**

[0021]

[0022] 250ml의 둥근 바닥 플라스크에 EPICLON EXA-7120(34.48g, 0.07몰), 트리에틸아민(6.98g, 0.07몰), 및 톨루엔(50ml)을 첨가하였다. 트리비닐 클로로실란(10.00g, 0.07몰)을 0℃(얼음조 내에서 실시) 하에 저속 첨가 깔때기를 통해 점적하여 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 얼음조를 제거하고, 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반하였다. 혼합물을 여과하고, 그 여과물을 250ml의 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 용매를 감압 하에 제거하여, 90%의 수율로 산물을 수득하였다.

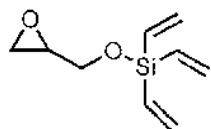
[0023] 실시예 5



[0024]

[0025] 상기 식에서, t-Bu는 tert-부틸기를 나타낸다. 250ml의 둥근 바닥 플라스크에 EPICLON EXA-7120(34.48g, 0.07몰), 트리에틸아민(7.34g, 0.073몰), 및 톨루엔(50ml)을 첨가하였다. 메틸 비닐 디클로로실란(4.88g, 0.035몰)을 0℃(얼음조 내에서 실시) 하에 저속 첨가 깔때기를 통해 점적하여 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 얼음조를 제거하고, 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반하였다. 혼합물을 여과하고, 그 여과물을 250ml의 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 용매를 감압 하에 제거하여, 90%의 수율로 산물을 수득하였다.

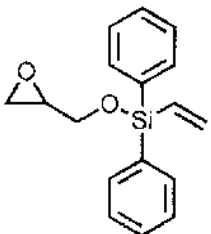
[0026] 실시예 6



[0027]

[0028] 상기 식의 화합물은, 실시예 1의 전반적인 합성 절차에 따라, 글리시돌과 트리비닐 클로로실란을 반응시켜 제조한다.

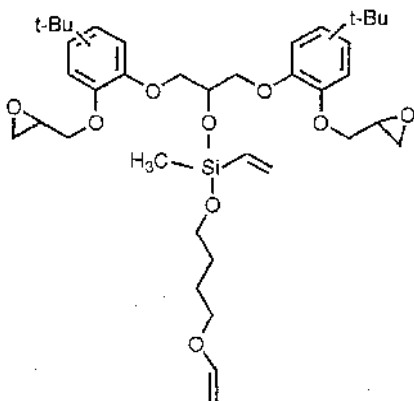
[0029] 실시예 7



[0030]

[0031] 상기 식의 화합물은, 실시예 1의 전반적인 합성 절차에 따라, 글리시돌과 디페닐 비닐 클로로실란을 반응시켜 제조한다.

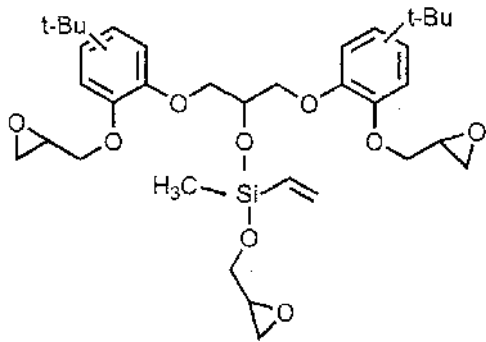
[0032] 실시예 8



[0033]

[0034] 상기 식의 화합물은, 실시예 1의 전반적인 합성 절차에 따라, EPICLON EXA-7120을 메틸 비닐 디클로로실란과 반응시킨 후, 1,4-부탄디올 비닐 에테르와 반응 시켜 제조한다.

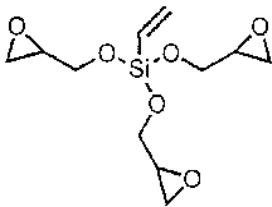
[0035] 실시예 9



[0036]

[0037] 상기 식의 화합물은, 실시예 1의 전반적인 합성 절차에 따라, EPICLON EXA-7120과 메틸 비닐 디클로실란과 반응 시킨 후, 글리시돌과 반응 시켜 제조한다.

[0038] 실시예 10



[0039]

[0040] 상기 식의 화합물은, 실시예 1의 전반적인 합성 절차에 따라, 글리시돌과 비닐트리클로로실란을 반응 시켜 제조한다.

[0041] 실시예 11 - 경화성 조성물의 성능

[0042] 비스말레이미드, 스티렌 작용기를 가지는 화합물, 에폭시, 경화제, 및 75 중량%의 은을 포함하는 경화성 조성물을 제조하였다. 실시예 2, 3, 4, 및 5에서 얻어진 비닐 실란/에폭시 화합물을 1중량%의 양으로 상기 조성물에 첨가하고, 각각의 경화성 조성물을 다이 부착용 접착제로서의 접착 강도에 대하여 테스트하였다.

[0043] 상기 접착제를 은으로 코딩된 리드프레임 상에 도포하고, 실리콘 다이(120×120 mm)를 상기 접착제 상에 배치하고, 200℃ 하의 고온 플레이트에서 60초간 경화시켰다. 각각의 접착제에 대하여 10개의 어셈블리를 제조하였다. 240℃의 온도에서 Dage 2400-PC Die Shear Tester를 이용하여 각각의 다이를 리드프레임으로부터 90° 각도로 전단시킨 뒤, 결과를 조합해 평균을 구하고, KgF(Kilogram force)의 단위로 나타내었다.

[0044] 결과는 하기 표에 나타내었고, 경화성 조성물에 비닐 실란/에폭시 화합물을 첨가한 것은, 은 리드프레임에 대한 접착력에 있어서, 이들 화합물을 첨가하지 않은 경화성 조성물을 능가하게 개선시킨 것으로 나타나 있다. 실시예 3에서 얻어진 화합물 또한 경화성 조성물에 첨가되어, 구리 리드프레임에 대하여 개선된 결과를 제공하였다.

[0045]

비닐 실란/에폭시	240℃ 하에서의 다이 전단 강도(KgF)
무첨가	0.7
실시예 2의 화합물	1.4
실시예 3의 화합물	2.2
실시예 4의 화합물	1.9
실시예 5의 화합물	1.8