(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0163145
(43) 공개일자 2024년11월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) *C08G 59/32* (2006.01)
C08G 59/62 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08K 5/3472* (2006.01)
C08L 91/06 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
H01L 23/31 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
C08G 59/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7034955
(22) 출원일자(국제) 2023년03월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년10월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/011749
(87) 국제공개번호 WO 2023/182485
국제공개일자 2023년09월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-050381 2022년03월25일 일본(JP)

(71) 출원인
스미또모 베이크라이트 가부시키가이샤
일본 도쿄도 시나가와꾸 히가시시나가와 2쵸메 5방 8고
(72) 발명자
마츠오, 마코토
일본 1400002 도쿄도 시나가와꾸 히가시시나가와 2쵸메 5방 8고 스미또모 베이크라이트 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
양영준, 박보현

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **봉지용 수지 조성물 및 편면 봉지 구조체의 제조 방법**

(57) 요 약

적어도 하나의 전자 장치가 탑재된 마더보드를 편면 봉지하여, 편면 봉지형 구조체를 제조하기 위하여 이용되는 봉지용 수지 조성물로서, 당해 봉지용 수지 조성물은, 3관능 이상의 에폭시 수지, 경화제, 경화 촉진제, 무기 충전재, 및 왁스를 포함하고, 당해 봉지용 수지 조성물의 성형 수축률은, 0.1% 이하인, 봉지용 수지 조성물.

(52) CPC특허분류
C08G 59/621 (2013.01)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08K 5/3472 (2013.01)
C08L 91/06 (2013.01)
H01L 23/295 (2013.01)
H01L 23/31 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 전자 장치가 탑재된 마더보드를 편면 봉지하여, 편면 봉지형 구조체를 제조하기 위하여 이용되는 봉지용 수지 조성물로서,

당해 봉지용 수지 조성물은, 3관능 이상의 에폭시 수지, 경화제, 경화 촉진제, 무기 충전재, 및 왁스를 포함하고,

당해 봉지용 수지 조성물의 성형 수축률은, 0.1% 이하인, 봉지용 수지 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

유리 전이 온도 Tg가, 150℃ 이상 250℃ 이하인, 봉지용 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

40℃ 내지 80℃에 있어서의 평균 선팽창 계수가, 9~13ppm/K인, 봉지용 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 왁스가, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여, 0.05질량% 이상 5질량% 이하의 양인, 봉지용 수지 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 충전재가, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여, 80질량% 이상 90질량% 이하의 양인, 봉지용 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

트라이아졸을 더 포함하는, 봉지용 수지 조성물.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

태블릿 형상인, 봉지용 수지 조성물.

청구항 8

마더보드와, 상기 마더보드의 일방의 면에 탑재된 전자 장치를 구비하는 구조체를 준비하는 공정과,

상기 구조체의 상기 전자 장치가 탑재된 면을, 봉지용 수지 조성물로 봉지하여, 편면 봉지 구조체를 얻는 공정을 포함하는, 편면 봉지 구조체의 제조 방법으로서,

상기 봉지용 수지 조성물은, 3관능 이상의 에폭시 수지, 경화제, 경화 촉진제, 무기 충전재, 및 왁스를 포함하고,

상기 봉지용 수지 조성물의 성형 수축률은, 0.1% 이하인, 편면 봉지 구조체의 제조 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

마더보드와, 상기 마더보드의 일방의 면에 탑재된 전자 장치를 구비하는 구조체를 준비하는 상기 공정이, 상기 마더보드를 표면 처리하는 공정을 포함하는, 편면 봉지 구조체의 제조 방법.

청구항 10

청구항 8 또는 청구항 9에 있어서,

상기 봉지용 수지 조성물의 유리 전이 온도 Tg가, 150℃ 이상 250℃ 이하인, 편면 봉지 구조체의 제조 방법.

청구항 11

청구항 8 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서,

상기 봉지용 수지 조성물의 40℃ 내지 80℃에 있어서의 평균 선팽창 계수가, 9~13ppm/K인, 편면 봉지 구조체의 제조 방법.

청구항 12

청구항 8 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서,

상기 봉지용 수지 조성물 중의 상기 왁스의 함유량이, 당해 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여, 0.05질량% 이상 5질량% 이하인, 편면 봉지 구조체의 제조 방법.

청구항 13

청구항 8 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

상기 봉지용 수지 조성물 중의 상기 무기 충전재의 함유량이, 상기 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여, 80질량% 이상 90질량% 이하인, 편면 봉지 구조체의 제조 방법.

청구항 14

청구항 8 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서,

상기 봉지용 수지 조성물이 트라이아졸을 더 포함하는, 편면 봉지 구조체의 제조 방법.

청구항 15

청구항 8 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 있어서,

상기 봉지용 수지 조성물이 태블릿 형상인, 편면 봉지 구조체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 봉지(封止)용 수지 조성물, 및 이것을 이용하는 편면 봉지 구조체의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 기판 상에 탑재된 전자 부품을 수지 봉지한 구성을 갖는 구조체를 제조하기 위하여 사용하는 봉지용 수지 조성물, 및 구조체의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 전기·전자 부품을 탑재하는 적층판은 그 이용 분야의 확대에 따라, 요구 특성이 광범위하며 또한 고도화되고 있다. 예를 들면, 차량에 탑재되는 엔진 컨트롤 유닛이나 자동 변속기용 컨트롤 유닛 등의 전자 제어 장치에 대해서는, 차실 내로부터 엔진 룸, 온 엔진, 인미션 등으로의 이설(移設)이나, 전자 제어 장치 자체의 소형화에 의한 단위 체적당 발열량의 증가에 따라, 내열성, 내진동성 및 내충격성의 요구가 보다 높아지고 있다.

[0003] 이와 같은 요구를 충족시키기 위하여, 예를 들면, 전자 부품을 실장하는 회로 기판이나 외부 단자를 접속하는 커넥터 하우징을 일체적으로 수지로 봉지하는 기술이 개시되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1). 이와 같은 기술에 의하면, 상기 회로 기판 등이 수지로 봉지되어 있기 때문에, 내열성, 내진동성 및 내충격성에 유리하다고 되어

있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제 공개공보 제2005/004563호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 전자 제어 장치가 편면 봉지형 모듈인 경우, 기판의 상면, 즉 전자 부품이 탑재된 면 측만을 수지로 봉지하는 편면 봉지가 행해진다. 이와 같은 일괄 성형에 있어서는, 성형 후에 기판 전체에 휨이 발생한다는 문제점이 있다. 이 휨은 기판의 두께나 수지 봉지의 두께와의 밸런스의 차에 의하여 발생하는 것이며, 성형 후의 기판의 수축력과 봉지 수지의 수축력 중 강한 쪽에 휨이 발생한다. 예를 들면, 기판의 일괄 봉지를 행하는 모듈의 성형에 있어서는, 성형 후에 모듈이 수지 측으로 휜다는 문제가 있다.

[0006] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 성형 시의 성형 수축률이 저감된 봉지용 수지 조성물, 및 이것을 이용하여 제조된 휨이 저감된 편면 봉지형 구조체를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자는, 특정 배합을 갖는 것에 의하여 성형 수축률이 저감된 봉지용 수지 조성물이 얻어지고, 또 이것을 이용하여 제조되는 편면 봉지형 구조체의 휨이 저감되는 것을 알아내, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0008] 본 발명에 의하면,

[0009] 적어도 하나의 전자 장치가 탑재된 마더보드를 편면 봉지하여, 편면 봉지형 구조체를 제조하기 위하여 이용되는 봉지용 수지 조성물로서,

[0010] 당해 봉지용 수지 조성물은, 3관능 이상의 에폭시 수지, 경화제, 경화 촉진제, 무기 충전재, 및 왁스를 포함하고,

[0011] 당해 봉지용 수지 조성물의 성형 수축률은, 0.1% 이하인, 봉지용 수지 조성물이 제공된다.

[0012] 또 본 발명에 의하면,

[0013] 마더보드와, 상기 마더보드의 일방의 면에 탑재된 전자 장치를 구비하는 구조체를 준비하는 공정과,

[0014] 상기 구조체의 상기 전자 장치가 탑재된 면을, 봉지용 수지 조성물로 봉지하여, 편면 봉지 구조체를 얻는 공정을 포함하는, 편면 봉지 구조체의 제조 방법으로서,

[0015] 상기 봉지용 수지 조성물은, 3관능 이상의 에폭시 수지, 경화제, 경화 촉진제, 무기 충전재, 및 왁스를 포함하고,

[0016] 상기 봉지용 수지 조성물의 성형 수축률은, 0.1% 이하인, 편면 봉지 구조체의 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의하면, 성형 시의 성형 수축률이 저감된 봉지용 수지 조성물, 및 이것을 이용하여 제조된 휨이 저감된 편면 봉지형 구조체를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명한다.

[0019] [봉지용 수지 조성물]

[0020] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 적어도 하나의 전자 장치가 탑재된 마더보드를, 이 마더보드의 상면 즉 전자 장치가 탑재된 면 측만을 봉지하여, 편면 봉지형 구조체를 제조하기 위하여 이용된다. 본 실시형태의 봉지

용 수지 조성물은, 3관능 이상의 에폭시 수지, 경화제, 경화 촉진제, 무기 충전재, 및 왁스를 포함하고, 당해 봉지용 수지 조성물의 성형 수축률은, 0.1% 이하이다.

[0021] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 상술한 특정 성분을 조합하여 포함함으로써, 0.1% 이하의 성형 수축률을 갖는다. 이와 같은 성형 수축률의 봉지용 수지 조성물을 봉지재로서 이용하여 얻어지는 편면 봉지형 구조체는, 휨, 특히, 봉지 수지 측으로의 휨이 저감되고, 따라서 신뢰성이 우수한 편면 봉지형 구조체가 얻어진다. 이하, 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물에 이용되는 각 성분에 대하여 설명한다.

[0022] (다관능 에폭시 수지)

[0023] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물에 이용되는 3관능 이상의 다관능 에폭시 수지란, 1분자 중에 3개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물을 가리킨다. 3관능 이상의 에폭시 수지를 이용함으로써, 이것을 경화하여 얻어지는 경화물의 내열성을 향상시킬 수 있다. 에폭시 수지의 가수는, 3~20가가 바람직하다. 본 실시형태에서 이용되는 2관능 이상의 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 테트라메틸비스페놀 F형 에폭시 수지, 하이드로퀴논형 에폭시 수지, 바이페닐형 에폭시 수지, 비스페놀플루오렌형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스싸이오에터형 에폭시 수지, 레조시놀형 에폭시 수지, 바이페닐아랄킬형 에폭시 수지, 나프탈렌다이올형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 방향족 변성 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 알킬 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨 노볼락형 에폭시 수지, β-나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 다이나프톨아랄킬형 에폭시 수지, α-나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 트리스페닐메테인형 에폭시 수지, 알킬렌글라이콜형 에폭시 수지, 지방족 환상 에폭시 수지, 다이아미노다이페닐메테인테트라글리시딜아민, 아미노페놀형 에폭시 수지, 유레테인 변성 에폭시 수지, 옥사졸리돈환 함유 에폭시 수지 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 우수한 내열성을 갖는 관점에서, 나프탈렌다이올형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 방향족 변성 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, α-나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지, 옥사졸리돈환 함유 에폭시 수지 등이 바람직하다. 이것은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0024] 에폭시 수지의 함유량은, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여 바람직하게는 5질량% 이상 40질량% 이하, 보다 바람직하게는 10질량% 이상 20질량% 이하이다.

[0025] (경화제)

[0026] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 에폭시 수지를 3차원 가교시키기 위하여 경화제를 포함한다. 경화제로서는, 예를 들면 페놀 수지계 경화제가 바람직하게 이용된다. 페놀 수지계 경화제로서는, 예를 들면, 페놀 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 나프톨 노볼락 수지 등의 노볼락형 수지; 트라이페놀메테인형 페놀 수지 등의 다관능형 페놀 수지; 터펜 변성 페놀 수지, 다이사이클로펜타다이엔 변성 페놀 수지 등의 변성 페놀 수지; 페닐렌 골격 및/또는 바이페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬 수지, 페닐렌 골격 및/또는 바이페닐렌 골격을 갖는 나프톨아랄킬 수지 등의 아랄킬형 수지; 비스페놀 A, 비스페놀 F 등의 비스페놀 화합물 등을 들 수 있다. 이들은, 1종류를 단독으로 이용해도 되고 2종류 이상을 병용해도 된다. 이와 같은 페놀 수지계 경화제에 의하여, 내연성, 내습성, 전기 특성, 경화성, 보존 안정성 등의 밸런스가 양호해진다. 특히, 경화성의 점에서, 예를 들면 페놀 수지계 경화제의 수산기 당량은, 90g/eq 이상, 250g/eq 이하로 할 수 있다.

[0027] 상술한 페놀 수지계 경화제에 더하여, 예를 들면, 중부가형의 경화제, 촉매형의 경화제, 축합형의 경화제 등을 이용해도 된다.

[0028] 중부가형의 경화제로서는, 예를 들면, 다이에틸렌트라이아민(DETA), 트라이에틸렌테트라민(TETA), 메타자일릴렌다이아민(MXDA) 등의 지방족 폴리아민, 다이아미노다이페닐메테인(DDM), m-페닐렌다이아민(MPDA), 다이아미노다이페닐설폰(DDS) 등의 방향족 폴리아민 이외에, 다이사이안다이아마이드(DICY), 유기산 다이하이드라자이드 등을 포함하는 폴리아민 화합물; 헥사하이드로 무수 프탈산(HHPA), 메틸테트라하이드로 무수 프탈산(MTHPA) 등의 지환족 산무수물, 무수 트라이멜리트산(TMA), 무수 파이로멜리트산(PMDA), 벤조페논테트라카복실산(BTDA) 등의 방향족 산무수물 등을 포함하는 산무수물; 노볼락형 페놀 수지, 페놀 폴리머 등의 폴리페놀 화합물; 폴리설파이드, 싸이오에스터, 싸이오에터 등의 폴리머캅탄 화합물; 아이소사이아네이트 프리폴리머, 블록화 아이소사이아네이트 등의 아이소사이아네이트 화합물; 카복실산 함유 폴리에스터 수지 등의 유기산류 등을 들 수 있다.

[0029] 촉매형의 경화제로서는, 예를 들면, 벤질다이메틸아민(BDMA), 2,4,6-트리스다이메틸아미노메틸페놀(DMP-30) 등의 3급 아민 화합물; 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸(EMI24) 등의 이미다졸 화합물; BF_3 착체 등의 루

이스산 등을 들 수 있다.

[0030] 축합형의 경화제로서는, 예를 들면, 레졸 수지, 메틸올기 함유 요소 수지와 같은 요소 수지; 메틸올기 함유 멜라민 수지와 같은 멜라민 수지 등을 들 수 있다.

[0031] 이와 같은 다른 경화제를, 상술한 페놀 수지계 경화제와 병용하는 경우에 있어서, 페놀 수지계 경화제의 함유량의 하한값으로서는, 전체 경화제에 대하여, 20질량% 이상인 것이 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 50질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 배합 비율이 상기 범위 내이면, 내열성을 유지하면서, 양호한 유동성을 발현시킬 수 있다. 또, 페놀 수지계 경화제의 함유량의 상한값으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 전체 경화제에 대하여, 100질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0032] 본 발명에 관한 봉지용 수지 조성물에 대한 경화제의 함유량의 합계값의 하한값에 대해서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여, 0.8질량% 이상인 것이 바람직하고, 1.5질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 배합 비율의 하한값이 상기 범위 내이면, 양호한 경화성을 얻을 수 있다. 또, 봉지용 수지 조성물에 대한 경화제의 함유량의 합계값의 상한값에 대해서도, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여, 12질량% 이하인 것이 바람직하고, 10질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0033] 또한, 경화제로서의 페놀 수지와, 상술한 다관능 에폭시 수지는, 봉지용 수지 조성물 중의 에폭시기수(EP)와, 전체 페놀 수지의 페놀성 수산기수(OH)의 당량비(EP)/(OH)가, 0.8 이상, 1.3 이하가 되도록 배합하는 것이 바람직하다. 당량비가 상기 범위 내이면, 얻어지는 봉지용 수지 조성물을 성형할 때, 충분한 경화 특성을 얻을 수 있다. 단, 에폭시 수지와 반응할 수 있는 페놀 수지 이외의 수지를 병용하는 경우는, 적절히 당량비를 조정하면 된다.

[0034] (경화 촉진제)

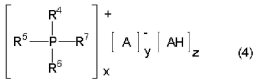
[0035] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물에 이용되는 경화 촉진제로서는, 이미다졸류를 이용하는 것이 바람직하다. 이미다졸류는, 예를 들면 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 1,2-다이메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-사이아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-사이아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-사이아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-사이아노에틸-2-페닐이미다졸, 2-페닐-4,5-다이하이드록시다이메틸이미다졸, 및 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸 등의 이미다졸 화합물, 1-사이아노에틸-2-운데실이미다졸륨트라이멜리테이트, 1-사이아노에틸-2-페닐이미다졸륨트라이멜리테이트, 2,4-다이아미노-6-[2'-메틸이미다졸일(1')]-에틸-s-트라이아진, 2,4-다이아미노-6-[2'-운데실이미다졸일(1')]-에틸-s-트라이아진, 2, 4-다이아미노-6-[2'-에틸-4-메틸이미다졸일(1')]-에틸-s-트라이아진, 2,4-다이아미노-6-[2'-메틸이미다졸일(1')]-에틸-s-트라이아진의 아이소사이아누르산 부가물, 2-페닐이미다졸의 아이소사이아누르산 부가물, 2-메틸이미다졸의 아이소사이아누르산 부가물로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함할 수 있다.

[0036] 경화 촉진제로서 이미다졸류가 이용되는 경우, 이미다졸류의 함유량은, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.03질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 0.05질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 이미다졸류의 함유량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 봉지재의 내온도 사이클성을 보다 효과적으로 향상시킬 수 있다. 또, 봉지 성형 시에 있어서의 경화성을 향상시키는 것도 가능하다. 한편, 이미다졸류의 함유량은, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여 2.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 1.0질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.5질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 이미다졸류의 함유량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 트랜스퍼 몰드 시에 있어서의 유동성을 향상시켜, 충전성의 향상에 기여할 수 있다.

[0037] 경화 촉진제는, 이미다졸류 이외에, 예를 들면 유기 포스핀, 테트라 치환 포스포늄 화합물, 포스포베타인 화합물, 포스핀 화합물과 퀴논 화합물의 부가물, 포스포늄 화합물과 실레인 화합물의 부가물 등의 인 원자 함유 화합물; 1,8-다이아자바이사이클로(5,4,0)운데센 등의 이미다졸류 이외의 아민계 경화 촉진제로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0038] 봉지용 수지 조성물로 이용할 수 있는 유기 포스핀으로서는, 예를 들면 에틸포스핀, 페닐포스핀 등의 제1 포스핀; 다이메틸포스핀, 다이페닐포스핀 등의 제2 포스핀; 트라이메틸포스핀, 트라이에틸포스핀, 트라이뷰틸포스핀, 트라이페닐포스핀 등의 제3 포스핀을 들 수 있다.

[0039] 봉지용 수지 조성물로 이용할 수 있는 테트라 치환 포스포늄 화합물로서는, 예를 들면 하기 일반식 (4)로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다.



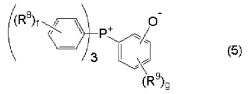
(4)

[0040]

[0041] 상기 일반식 (4)에 있어서, P는 인 원자를 나타낸다. R^4, R^5, R^6 및 R^7은 방향족기 또는 알킬기를 나타낸다. A는 하이드록실기, 카복실기, 싸이올기로부터 선택되는 관능기 중 어느 하나를 방향환에 적어도 하나 갖는 방향족 유기산의 음이온을 나타낸다. AH는 하이드록실기, 카복실기, 싸이올기로부터 선택되는 관능기 중 어느 하나를 방향환에 적어도 하나 갖는 방향족 유기산을 나타낸다. x, y는 1~3의 수, z는 0~3의 수이며, 또한 x=y이다.

[0042] 일반식 (4)로 나타나는 화합물은, 예를 들면 이하와 같이 하여 얻어지지만 이에 한정되는 것은 아니다. 먼저, 테트라 치환 포스포늄할라이드와 방향족 유기산과 염기를 유기 용제에 섞고 균일하게 혼합하여, 그 용액계 내에 방향족 유기산 음이온을 발생시킨다. 이어서 물을 더하면, 일반식 (4)로 나타나는 화합물을 침전시킬 수 있다. 일반식 (4)로 나타나는 화합물에 있어서, 인 원자에 결합하는 R^4, R^5, R^6 및 R^7이 페닐기이고, 또한 AH는 하이드록실기를 방향환에 갖는 화합물, 즉 페놀류이며, 또한 A는 그 페놀류의 음이온인 것이 바람직하다. 상기 페놀류로서는, 페놀, 크레졸, 레조신, 카테콜 등의 단환식 페놀류, 나프톨, 다이하이드록시나프탈렌, 안트라퀴놀 등의 축합 다환식 페놀류, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S 등의 비스페놀류, 페닐페놀, 바이페놀 등의 다환식 페놀류 등이 예시된다.

[0043] 경화 촉진제로서 이용되는 포스포베타인 화합물로서는, 예를 들면, 하기 일반식 (5)로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다.



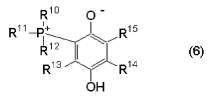
(5)

[0044]

[0045] 상기 일반식 (5)에 있어서, R^8은 탄소수 1~3의 알킬기, R^9는 하이드록실기를 나타낸다. f는 0~5의 수이며, g는 0~3의 수이다.

[0046] 일반식 (5)로 나타나는 화합물은, 예를 들면 이하와 같이 하여 얻어진다. 먼저, 제3 포스핀인 트라이 방향족 치환 포스핀과 다이아조늄염을 접촉시켜, 트라이 방향족 치환 포스핀과 다이아조늄염이 갖는 다이아조늄기를 치환시키는 공정을 거쳐 얻어진다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0047] 경화 촉진제로서 이용되는 포스핀 화합물과 퀴논 화합물의 부가물로서는, 예를 들면, 하기 일반식 (6)으로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다.



(6)

[0048]

[0049] 상기 일반식 (6)에 있어서, P는 인 원자를 나타낸다. R^{10}, R^{11} 및 R^{12}는 탄소수 1~12의 알킬기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타내고, 서로 동일해도 되며 상이해도 된다. R^{13}, R^{14} 및 R^{15}는 수소 원자 또는 탄소수 1~12의 탄화 수소기를 나타내고, 서로 동일해도 되며 상이해도 되고, R^{14}와 R^{15}가 결합하여 환상 구조가 되어 있어도 된다.

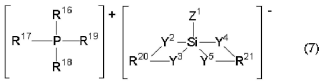
[0050] 포스핀 화합물과 퀴논 화합물의 부가물에 이용하는 포스핀 화합물로서는, 예를 들면 트라이페닐포스핀, 트리스(알킬페닐)포스핀, 트리스(알콕시페닐)포스핀, 트라이나프틸포스핀, 트리스(벤질)포스핀 등의 방향환에 무치환 또는 알킬기, 알콕실기 등의 치환기가 존재하는 것이 바람직하고, 알킬기, 알콕실기 등의 치환기로서는 1~6의 탄소수를 갖는 것을 들 수 있다. 입수 용이성의 관점에서는 트라이페닐포스핀이 바람직하다.

[0051] 또, 포스핀 화합물과 퀴논 화합물의 부가물에 이용하는 퀴논 화합물로서는, 벤조퀴논, 안트라퀴논류를 들 수 있고, 그중에서도 p-벤조퀴논이 보존 안정성의 점에서 바람직하다.

[0052] 포스핀 화합물과 퀴논 화합물의 부가물의 제조 방법으로서는, 유기 제3 포스핀과 벤조퀴논류의 양자가 용해될 수 있는 용매 중에서 접촉, 혼합시킴으로써 부가물을 얻을 수 있다. 용매로서는 아세톤이나 메틸에틸케톤 등의 케톤류로 부가물에 대한 용해성이 낮은 것이 바람직하다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 일반식 (6)으로 나타나는 화합물에 있어서, 인 원자에 결합하는 R^{10}, R^{11} 및 R^{12}가 페닐기이고, 또한 R^{13}, R^{14} 및 R^{15}가 수소 원자인 화합물, 즉 1,4-벤조퀴논과 트라이페닐포스핀을 부가시킨 화합물이 봉지용 수지 조성물의 경화물의 열시(熱時) 탄성률을 저하시키는 점에서 바람직하다.

[0054] 경화 촉진제로서 사용되는 포스포늄 화합물과 실레인 화합물의 부가물로서는, 예를 들면 하기 일반식 (7)로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다.

[0055] 

(7)

[0056] 상기 일반식 (7)에 있어서, P는 인 원자를 나타내고, Si는 규소 원자를 나타낸다. R^{16}, R^{17}, R^{18} 및 R^{19}는, 각각, 방향환 또는 복소환을 갖는 유기기, 혹은 지방족기를 나타내며, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 식 중 R^{20}은, 기 Y^2 및 Y^3과 결합하는 유기기이다. 식 중 R^{21}은, 기 Y^4 및 Y^5와 결합하는 유기기이다. Y^2 및 Y^3은, 프로톤 공여성기가 프로톤을 방출하여 이루어지는 기를 나타내고, 동일 분자 내의 기 Y^2 및 Y^3이 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. Y^4 및 Y^5는 프로톤 공여성기가 프로톤을 방출하여 이루어지는 기를 나타내고, 동일 분자 내의 기 Y^4 및 Y^5가 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. R^{20}, 및 R^{21}은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, Y^2, Y^3, Y^4 및 Y^5는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. Z^1은 방향환 또는 복소환을 갖는 유기기, 혹은 지방족기이다.

[0057] 일반식 (7)에 있어서, R^{16}, R^{17}, R^{18} 및 R^{19}로서는, 예를 들면, 페닐기, 메틸페닐기, 메톡시페닐기, 하이드록시페닐기, 나프틸기, 하이드록시나프틸기, 벤질기, 메틸기, 에틸기, n-뷰틸기, n-옥틸기 및 사이클로헥실기 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 페닐기, 메틸페닐기, 메톡시페닐기, 하이드록시페닐기, 하이드록시나프틸기 등의 알킬기, 알콕시기, 수산기 등의 치환기를 갖는 방향족기 혹은 무치환의 방향족기가 보다 바람직하다.

[0058] 또, 일반식 (7)에 있어서, R^{20}은, 기 Y^2 및 Y^3과 결합하는 유기기이다. 동일하게, R^{21}은, 기 Y^4 및 Y^5와 결합하는 유기기이다. Y^2 및 Y^3은 프로톤 공여성기가 프로톤을 방출하여 이루어지는 기이며, 동일 분자 내의 기 Y^2 및 Y^3이 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. 동일하게 Y^4 및 Y^5는 프로톤 공여성기가 프로톤을 방출하여 이루어지는 기이며, 동일 분자 내의 기 Y^4 및 Y^5가 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. 기 R^{20} 및 R^{21}은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 기 Y^2, Y^3, Y^4, 및 Y^5는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 이와 같은 일반식 (7) 중의 $-Y^2-R^{20}-Y^3-$, 및 $-Y^4-R^{21}-Y^5-$로 나타나는 기는, 프로톤 공여체가, 프로톤을 2개 방출하여 이루어지는 기로 구성되는 것이며, 프로톤 공여체로서는, 분자 내에 카복실기, 또는 수산기를 적어도 2개 갖는 유기산이 바람직하고, 나아가서는 방향환을 구성하는 인접하는 탄소에 카복실기 또는 수산기를 적어도 2개 갖는 방향족 화합물이 바람직하고, 방향환을 구성하는 인접하는 탄소에 수산기를 적어도 2개 갖는 방향족 화합물이 보다 바람직하며, 예를 들면 카테콜, 파이로갈롤, 1,2-다이하이드록시나프탈렌, 2,3-다이하이드록시나프탈렌, 2,2'-바이페놀, 1,1'-바이-2-나프톨, 살리실산, 1-하이드록시-2-나프토산, 3-하이드록시-2-나프토산, 클로라닐산, 탄닌산, 2-하이드록시벤질알코올, 1,2-사이클로헥세인다이올, 1,2-프로페인다이올 및 글리세린 등을 들 수 있지만, 이들 중에서도, 카테콜, 1,2-다이하이드록시나프탈렌, 2,3-다이하이드록시나프탈렌이 보다 바람직하다.

[0059] 또, 일반식 (7) 중의 Z^1은, 방향환 또는 복소환을 갖는 유기기 또는 지방족기를 나타내고, 이들의 구체적인 예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 헥실기 및 옥틸기 등의 지방족 탄화 수소기나, 페닐기, 벤질기, 나프틸기 및 바이페닐기 등의 방향족 탄화 수소기, 글리시딜옥시프로필기, 머캅토프로필기, 아미노프로필기 등의 글리시딜옥시기, 머캅토기, 아미노기를 갖는 알킬기 및 바이닐기 등의 반응성 치환기 등을 들 수 있지만, 이들 중에서도, 메틸기, 에틸기, 페닐기, 나프틸기 및 바이페닐기가 열안정성의 면에서, 보다 바람직하다.

[0060] 포스포늄 화합물과 실레인 화합물의 부가물의 제조 방법으로서는, 메탄올을 넣은 플라스크에, 페닐트라이메톡시실레인 등의 실레인 화합물, 2,3-다이하이드록시나프탈렌 등의 프로톤 공여체를 더하여 녹이고, 다음으로 실온 교반하 나트륨메톡사이드-메탄올 용액을 적하한다. 또한 그것에 미리 준비한 테트라페닐포스포늄 브로마이드 등

의 테트라 치환 포스포늄할라이드를 메탄올에 녹인 용액을 실온 교반하 적하하면 결정이 석출된다. 석출된 결정을 여과, 수세, 진공 건조하면, 포스포늄 화합물과 실레인 화합물의 부가물이 얻어진다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0061] 경화 촉진제의 함유량은, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여 0.05질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.08질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 0.10질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 경화 촉진제의 함유량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 트랜스퍼 몰드 시에 있어서의 봉지용 수지 조성물의 경화성을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 한편, 경화 촉진제의 함유량은, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여 2.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 1.0질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.5질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 경화 촉진제의 함유량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 봉지 시에 있어서의 유동성을 향상시켜, 충전성의 향상에 기여할 수 있다.

[0062] (무기 충전제)

[0063] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물에 이용되는 무기 충전제로서는, 예를 들면, 용융 파쇄 실리카 및 용융 구상 실리카 등의 용융 실리카, 결정 실리카, 알루미나, 카올린, 탤크, 클레이, 마이카, 룩울, 월라스토나이트, 유리 파우더, 유리 플레이크, 유리 비즈, 유리 섬유, 탄화 규소, 질화 규소, 질화 알루미늄, 카본 블랙, 그래파이트, 이산화 타이타늄, 탄산 칼슘, 황산 칼슘, 탄산 바륨, 탄산 마그네슘, 황산 마그네슘, 황산 바륨, 셀룰로스, 아라미드, 목재, 페놀 수지 성형 재료나 에폭시 수지 성형 재료의 경화물을 분쇄한 분쇄 분말 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 용융 파쇄 실리카, 용융 구상 실리카, 결정 실리카 등의 실리카가 바람직하고, 용융 구상 실리카가 보다 바람직하다. 또, 이 중에서도, 탄산 칼슘이 비용의 면에서 바람직하다. 무기 충전제는, 1종으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 병용해도 된다.

[0064] 무기 충전제의 평균 입경 D_{50}은, 바람직하게는 0.01㎛ 이상, 75㎛ 이하이며, 보다 바람직하게는 0.05㎛ 이상, 50㎛ 이하이다. 무기 충전제의 평균 입경을 상기 범위 내로 함으로써, 금형 내의 충전성이 향상된다. 또, 무기 충전제의 평균 입경의 상한값을 75㎛ 이하로 함으로써, 충전성이 더 향상된다. 평균 입경 D_{50}은, 레이저 회절형 측정 장치 RODOS SR형(SYMPATEC HEROS & RODOS)에서의 체적 환산 평균 입경으로 했다.

[0065] 또, 본 발명에 관한 봉지용 수지 조성물에 있어서는, 무기 충전제는, 2종 이상의 상이한 평균 입경 D_{50}을 갖는 구상 실리카를 포함할 수 있다. 이로써, 트랜스퍼 몰드 시의 유동성 및 충전성이 향상될 수 있다.

[0066] 무기 충전제의 함유량은, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 50질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 60질량% 이상이며, 더 바람직하게는 65질량% 이상이고, 특히 바람직하게는 75질량% 이상이다. 하한값이 상기 범위 내이면, 얻어지는 봉지용 수지 조성물의 경화에 수반하는 흡습량의 증가나, 강도의 저하가 저감될 수 있다. 또, 무기 충전제의 양은, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 93질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 91질량% 이하이며, 더 바람직하게는 90질량% 이하이다. 상한값이 상기 범위 내이면, 얻어지는 봉지용 수지 조성물은 양호한 유동성을 가짐과 함께, 양호한 성형성을 구비한다. 따라서, 편면 봉지 구조체의 제조 안정성이 높아져, 수율 및 내구성의 밸런스가 우수한 구조체가 얻어진다.

[0067] 또, 무기 충전제로서, 용융 파쇄 실리카, 용융 구상 실리카, 결정 실리카 등의 실리카를 이용하는 경우, 실리카의 함유량이, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여, 40질량% 이상인 것이 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 하한값이 상기 범위 내이면, 트랜스퍼 몰드 시의 봉지용 수지 조성물의 유동성과 열팽창율의 밸런스가 양호해진다.

[0068] 또, 무기 충전제와, 후술하는 바와 같은 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘 등의 금속 수산화물이나, 붕산 아연, 몰리브데넘산 아연, 삼산화 안티모니 등의 무기계 난연제를 병용하는 경우에는, 이들 무기계 난연제와 상기 무기 충전제의 합계량은, 상기 무기 충전제의 함유량의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

[0069] (왁스)

[0070] 본 실시형태에 관한 봉지용 수지 조성물은, 왁스를 포함한다. 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 왁스를 포함함으로써, 그 성형 수축률이, 0.1% 이하의 정도까지 저감된다. 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물에 이용되는 왁스로서는, 융점이 30℃ 내지 90℃인 왁스가 바람직하게 이용된다. 이와 같은 왁스를 포함함으로써, 봉지용 수지 조성물은, 트랜스퍼 몰드로 적용되는 온도하에서, 용융성이 양호하고, 따라서 봉지 시에 있어서의 유동성이 향상됨과 함께, 충전성이 향상될 수 있다. 이와 같은 왁스로서는, 카나우바 왁스 등의 천연 왁스, 몬탄산 에스터 왁스나 산화 폴리에틸렌 왁스 등의 합성 왁스, 스테아르산 아연 등의 고급 지방산 및 그 금속염류를 들 수 있다.

[0071] 왁스의 배합량은, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여, 예를 들면, 0.05질량% 이상, 5.0질량% 이하이다. 왁스의 배합량의 하한값은, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는, 0.5질량% 이상이며, 보다 바람직하게는, 1.0질량% 이상이다. 왁스의 배합량의 상한값은, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는, 4.5질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 4.0질량% 이하이다. 상기 범위에서 왁스를 배합함으로써, 얻어지는 봉지용 수지 조성물은, 트랜스퍼 몰드 시에 있어서 우수한 유동성과, 충전성을 갖는다.

[0072] (그 외의 첨가제)

[0073] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 상기 성분에 더하여, 필요에 따라, 커플링제, 밀착 조제(助劑), 착색제, 이온 포착제, 난연제, 산화 방지제 등의 다른 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0074] (커플링제)

[0075] 본 발명에 관한 봉지용 수지 조성물은, 에폭시 수지와 무기 충전제의 밀착성을 향상시키기 위하여, 실레인 커플링제 등의 커플링제를 포함해도 된다. 커플링제로서는, 예를 들면 에폭시실레인, 아미노실레인, 유레이도실레인, 머캅토실레인 등을 들 수 있다.

[0076] 에폭시실레인으로서는, 예를 들면, γ-글리시독시프로필트라이에톡시실레인, γ-글리시독시프로필트라이메톡시실레인, γ-글리시독시프로필메틸다이메톡시실레인, β-(3,4에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인 등을 들 수 있다. 또, 아미노실레인으로서는, 예를 들면, γ-아미노프로필트라이에톡시실레인, γ-아미노프로필트라이메톡시실레인, N-β(아미노에틸)γ-아미노프로필트라이메톡시실레인, N-β(아미노에틸)γ-아미노프로필메틸다이메톡시실레인, N-페닐γ-아미노프로필트라이에톡시실레인, N-페닐γ-아미노프로필트라이메톡시실레인, N-β(아미노에틸)γ-아미노프로필트라이에톡시실레인, N-6-(아미노헥실)3-아미노프로필트라이메톡시실레인, N-(3-(트라이메톡시실릴프로필)-1,3-벤젠다이메테인 등을 들 수 있다. 또, 유레이도실레인으로서는, 예를 들면, γ-유레이도프로필트라이에톡시실레인, 헥사메틸다이실라제인 등을 들 수 있다. 아미노실레인의 1급 아미노 부위를 케톤 또는 알데하이드를 반응시켜 보호한 잠재성 아미노실레인 커플링제로서 이용해도 된다. 또, 아미노실레인으로서는, 2급 아미노기를 가져도 된다. 또, 머캅토실레인으로서는, 예를 들면, γ-머캅토프로필트라이메톡시실레인, 3-머캅토프로필메틸다이메톡시실레인 이외에, 비스(3-트라이에톡시실릴프로필)테트라설파이드, 비스(3-트라이에톡시실릴프로필)다이설파이드와 같은 열분해함으로써 머캅토실레인 커플링제와 동일한 기능을 발현하는 실레인 커플링제 등을 들 수 있다. 또 이들의 실레인 커플링제는 미리 가수분해 반응시킨 것을 배합해도 된다. 이들의 실레인 커플링제는 1종류를 단독으로 이용해도 되고 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0077] 연속 성형성이라는 관점에서는, 머캅토실레인이 바람직하고, 유동성의 관점에서는, 아미노실레인이 바람직하며, 밀착성이라는 관점에서는 에폭시실레인이 바람직하다.

[0078] 본 발명에 관한 봉지용 수지 조성물에 이용할 수 있는 실레인 커플링제 등의 커플링제의 함유량의 하한값으로서는, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여, 0.01질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05질량% 이상, 특히 바람직하게는 0.1질량% 이상이다. 실레인 커플링제 등의 커플링제의 함유량의 하한값이 상기 범위 내이면, 에폭시 수지와 무기 충전제의 계면 강도가 저하되지 않고, 양호한 내진동성을 얻을 수 있다. 또, 실레인 커플링제 등의 커플링제의 함유량의 상한값으로서는, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여, 1질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8질량% 이하, 특히 바람직하게는 0.6질량% 이하이다. 실레인 커플링제 등의 커플링제의 함유량의 상한값이 상기 범위 내이면, 에폭시 수지와 무기 충전제의 계면 강도가 저하되지 않고, 양호한 내진동성을 얻을 수 있다. 또, 실레인 커플링제 등의 커플링제의 함유량이 상기 범위 내이면, 봉지용 수지 조성물의 경화물의 흡수성이 증대되는 것이 방지된다.

[0079] (밀착 조제)

[0080] 본 발명에 관한 봉지용 수지 조성물은, 이것을 경화하여 얻어지는 봉지부와 기판의 밀착성을 향상시키기 위하여, 밀착 조제를 포함하고 있어도 된다. 밀착 조제로서는, 예를 들면, 트라이아졸 화합물 등을 들 수 있으며, 이 트라이아졸 화합물로서는, 1,2,4-트라이아졸환을 갖는 화합물, 1,2,3-트라이아졸환을 갖는 화합물을 들 수 있다. 구체적인 화합물로서는, 예를 들면, 3-아미노-1,2,4-트라이아졸, 4-아미노-1,2,3-트라이아졸, 3-아미노-1,2,4-트라이아졸-5-카복실산, 3-머캅토-1,2,4-트라이아졸, 4-머캅토-1,2,3-트라이아졸, 3,5-다이아미노-1,2,4-트라이아졸, 3,5-다이머캅토-1,2,4-트라이아졸, 4,5-다이머캅토-1,2,3-트라이아졸, 3-아미노-5-머캅토-1,2,4-트라이아졸, 4-아미노-5-머캅토-1,2,3-트라이아졸, 3-하이드라지노-4-아미노-5-머캅토-1,2,4-트라이아졸 및 5-머캅토-1,2,4-트라이아졸-3-메탄올 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 이들 중, 적어도 하나의 머캅토기를 갖는 화합물인 것이 바람직하다.

[0081] 봉지용 수지 조성물 중에 있어서의 밀착 조제의 함유량은, 봉지용 수지 조성물의 전체 질량에 대하여, 0.01~2질량%인 것이 바람직하고, 0.03~1질량%인 것이 보다 바람직하다. 밀착 조제의 함유량을 이러한 범위 내로 설정함으로써, 상술한 효과를 보다 현저하게 발휘시킬 수 있다.

[0082] (착색제)

[0083] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물에 이용되는 착색제로서는, 카본 블랙, 벵갈라, 산화 타이타늄, 프탈로사이아닌, 페릴렌 블랙 등을 들 수 있다.

[0084] (이온 포착제)

[0085] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물에 이용되는 이온 포착제로서는, 하이드로탈사이트류; 마그네슘, 알루미늄, 비스무트, 타이타늄, 지르코늄으로부터 선택되는 원소의 함수산화물 등을 들 수 있다.

[0086] 봉지용 수지 조성물 중의 이온 포착제의 함유량은, 반도체 장치의 신뢰성을 향상시키는 관점에서, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 0.03질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 0.05질량% 이상이며, 또, 바람직하게는 2.0질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 1.0질량% 이하이다.

[0087] (난연제)

[0088] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물에 이용되는 난연제로서는, 브로민화 에폭시 수지, 삼산화 안티모니, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 방산 아연, 몰리브데넘산 아연, 포스파젠 등을 들 수 있다.

[0089] (산화 방지제)

[0090] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물에 이용되는 산화 방지제로서는, 힌더드 페놀계 화합물, 힌더드 아민계 화합물 및 싸이오에터계 화합물을 들 수 있다.

[0091] [봉지용 수지 조성물의 제조 방법]

[0092] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 상기 성분 및 필요에 따라 이용되는 첨가제를 소정의 함유량이 되도록, 텀블러 믹서나 헨셸 믹서 등의 믹서나 블렌더 등으로 균일하게 혼합한 후, 니더, 롤, 디스퍼져, 아지 호모 믹서, 및 플래니터리 믹서 등으로 가열하면서 혼련함으로써 제조할 수 있다. 또한, 혼련 시의 온도로서는, 경화 반응이 발생하지 않는 온도 범위일 필요가 있고, 에폭시 수지 및 경화제의 조성에 따라서도 다르지만, 70~150℃ 정도에서 용융 혼련하는 것이 바람직하다. 혼련 후에 냉각 고화하여, 혼련물을, 분립상, 과립상, 태블릿상, 또는 시트상으로 가공해도 된다.

[0093] 분립상의 수지 조성물을 얻는 방법으로서는, 예를 들면, 분쇄 장치에 의하여, 혼련물을 분쇄하는 방법을 들 수 있다. 혼련물을 시트로 성형한 것을 분쇄해도 된다. 분쇄 장치로서는, 예를 들면, 해머 밀, 맷돌식 마쇄기, 롤 크러셔를 이용할 수 있다.

[0094] 과립상의 수지 조성물을 얻는 방법으로서는, 예를 들면, 혼련 장치의 출구에 소경을 갖는 다이스를 설치하고, 다이스로부터 토출되는 용융 상태의 혼련물을, 커터 등으로 소정의 길이로 절단한다는 핫컷법으로 대표되는 조립법(造粒法)을 이용할 수도 있다. 이 경우, 핫컷법 등의 조립법에 의하여 과립상 또는 분말상의 수지 조성물을 얻은 후, 수지 조성물의 온도가 그다지 내려가지 않는 동안에 탈기를 행하는 것이 바람직하다.

[0095] 태블릿상의 수지 조성물을 얻는 방법으로서는, 예를 들면, 상술한 분립상의 수지 조성물을, 스크루와 스크루의 선단에 마련된 다이스를 구비하는 압출기에 공급하고, 수지 조성물을 가열하여 용융하며, 그 후, 이 다이스로부터, 스크루의 회전에 의하여, 용융한 수지 조성물을 압출하고, 압출된 수지 조성물을, 소정의 길이로 절단하여, 태블릿상의 수지 조성물을 얻는 수법을 이용할 수 있다.

[0096] 상기 성분을 소정의 양으로 포함하는 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 성형 수축률이, 0.1% 이하이다. 여기에서, 성형 수축률은, 봉지용 수지 조성물의 경화물의 JIS K6911에 준거한 방법으로 측정된다. 봉지용 수지 조성물의 성형 수축률은, 바람직하게는, 0.09% 이하이고, 보다 바람직하게는, 0.08% 이하이다. 성형 수축률이 상기 값 이하임으로써, 얻어지는 편면 봉지 구조체의 봉지 수지 측으로의 휨이 저감되고, 따라서 신뢰성이 우수한 편면 봉지형 구조체가 얻어진다.

[0097] 상기 성분을 소정의 양으로 포함하는 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 그 경화물의 유리 전이 온도가, 예를 들면, 150℃~250℃이며, 바람직하게는, 180~220℃이다.

[0098] 상기 성분을 소정의 양으로 포함하는 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 그 경화물의 40℃ 내지 80℃에 있어서의 선팽창 계수가, 예를 들면, 9ppm/K 이상 13ppm/K 이하이며, 바람직하게는, 9ppm/K 이상 12ppm/K 이하이다. 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 열시에 있어서의 열팽창 계수가 억제되어 있기 때문에, 수지의 경화 과정에 있어서의 가열이나 냉각 시에 발생하는 변형(열팽창, 열수축)을 억제할 수 있으며, 결과적으로, 얻어지는 편면 봉지 구조체의 봉지 수지 측으로의 휨이 저감되고, 따라서 신뢰성이 우수한 편면 봉지형 구조체가 얻어진다.

[0099] [봉지용 수지 조성물의 용도]

[0100] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 편면 봉지형 구조체를 제조하기 위하여 이용된다. 보다 상세하게는, 본 실시형태의 편면 봉지형 구조체는, 마더보드의 일방의 면에 전자 장치를 탑재하고, 마더보드의 이 전자 장치가 탑재된 면을 본 실시형태의 수지 조성물로 봉지함으로써 제조된다.

[0101] 본 실시형태의 편면 봉지형 구조체의 제조 방법은, 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물을 이용하여, 전자 장치가 탑재된 비교적 대면적의 마더보드를 일괄 봉지하는 공정을 포함한다. 보다 상세하게는, 먼저 전자 장치를 실장한 마더보드를, 소정의 온도(예를 들면, 150~190℃)의 금형 내에 배치한다. 다음으로, 플런저에 의하여 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물을 미리 정한 성형 압력(예를 들면, 3~10MPa)으로 금형 내(충전 공간)에 주입 충전하고, 예를 들면, 90~180초간의 수지 봉지 성형을 행한다. 그 후, 필요에 따라 소정의 경화 온도 및 경화 시간(예를 들면, 150~190℃, 2~6시간)으로 포스트 큐어를 행한다. 이로써 편면 봉지 구조체가 얻어진다.

[0102] 본 실시형태의 편면 봉지 구조체의 제조 방법에 이용되는 대면적의 마더보드는, 본 발명에서는 직경 150㎜ 이상, 또는 세로 150㎜ 이상 가로 150㎜ 이상의 사각형의 치수를 갖는 기판을 말한다. 구체적인 실시형태에 있어서, 세로 150~400㎜, 가로 150~400㎜의 기판이 이용된다. 기판의 두께는, 성형 시에 서포트 기능을 갖는 정도이면 되고, 바람직하게는 30㎛~5,000㎛이며, 더 바람직하게는 50㎛~3,000㎛이다. 마더보드의 재료로서는, 표면이 절연 처리된 구리나 알루미늄 기판, 유리 에폭시 기판, BT(비스말레이미드트라이아진) 수지 기판, FRP(섬유 강화 플라스틱) 기판 등을 들 수 있으며, 특히, 유리 에폭시 기판이나 BT 수지 기판, 세라믹스 기판이 바람직하게 이용된다.

[0103] 본 실시형태의 방법에 의하여 얻어지는 편면 봉지 구조체에 있어서, 봉지 수지의 두께는, 마더보드에 탑재되는 전자 장치의 치수에 의하여 적절히 조정할 수 있고, 예를 들면, 0.1~10㎜로 할 수 있으며, 0.2~8㎜가 바람직하다.

[0104] 본 실시형태의 방법에 의하여 얻어지는 편면 봉지형 구조체는, 예를 들면, 하이브리드차, 연료 전지차 및 전기 자동차 등의 자동차에 탑재할 수 있다.

[0105] 이상, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명했지만, 이들은 본 발명의 예시이며, 상기 이외의 다양한 구성을 채용할 수도 있다.

[0106] 실시예

[0107] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의하여 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0108] 실시예에서 사용한 성분을 이하에 기재한다.

[0109] (에폭시 수지)

[0110] -에폭시 수지 1: 트라이페닐메테인형 에폭시 수지(미쓰비시 가가쿠 주식회사제, E-1032H60)

[0111] -에폭시 수지 2: 바이페닐형 에폭시 수지(미쓰비시 케미컬 주식회사제, YX4000K)

[0112] -에폭시 수지 3: 바이페닐아랄킬형 에폭시 수지(닛폰 가야쿠 주식회사제, NC-3000)

[0113] -에폭시 수지 4: 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쓰비시 케미컬 주식회사제, YL6810)

[0114] (경화제)

[0115] -경화제 1: 트리스페닐메테인형 페놀 노볼락 수지(메이와 가세이 주식회사제, MEH-7500)

[0116] -경화제 2: 바이페닐아랄킬형 페놀 수지(메이와 가세이 주식회사제, MEH-7851SS)

[0117] -경화제 3: 노볼락형 페놀 수지(스미토모 베이크라이트 주식회사제, PR-HF-3)

[0118] (경화 촉진제)

[0119] -경화 촉진제 1: 테트라페닐포스포늄 4,4-설포닐다이페놀레이트

[0120] -경화 촉진제 2: 트라이페닐포스핀(케이 · 아이 가세이 주식회사제, PP-360)

[0121] -경화 촉진제 3: 테트라페닐포스포늄 2,3-다이하이드록시나프탈레이트

[0122] (무기 충전제)

[0123] -무기 충전제 1: 실리카 필러(아드마텍스사제, SO-25R, 평균 직경 0.5㎛)

[0124] -무기 충전제 2: 실리카 필러(덴카사제, FB-105, 평균 직경 11㎛)

[0125] -무기 충전제 3: 실리카 필러(덴카사제, FB-950, 평균 직경 23㎛)

[0126] (왁스)

[0127] -왁스 1: 카나우바 왁스(도아 고세이사제, TOWAX-132)

[0128] -왁스 2: 다이에탄올아민 · 다이몬탄산 에스터(이토 세이유사제, ITOHWAX TP NC-133)

[0129] -왁스 3: 스테아르산(니치유사제, SR-사쿠라)

[0130] (커플링제)

[0131] -커플링제 1: N-페닐-3-아미노프로필트라이메톡시실레인(도레이 · 다우코닝 주식회사제, CF-4083)

[0132] -커플링제 2: 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인(JNC 주식회사제, GPS-M)

[0133] -커플링제 3: γ-머캅토프로필트라이메톡시실레인(신에쓰 가가쿠사제, KBM803P)

[0134] (밀착 조제)

[0135] -밀착 조제 1: 3-아미노-5-머캅토-1,2,4-트라이아졸

[0136] (착색제)

[0137] -착색제 1: 카본 블랙(미쓰비시 케미컬 주식회사제, 카본 #5)

[0138] (경화 억제제)

[0139] -경화 억제제 1: 2,3-다이하이드록시나프탈렌

[0140] (이온 포착제)

[0141] -이온 포착제 1: 하이드로탈사이트(교와 가가쿠사제, DHT-4H)

[0142] (저응력제)

[0143] -저응력제 1: 실리콘 고무(도레이 · 다우코닝 주식회사제, CF-2152)

[0144] -저응력제 2: 뷰타다이엔 · 아크릴로나이트릴 · 2,3-에폭시프로필=메타크릴레이트 · 다이바이닐벤젠 공중합물과 탤크의 혼합물(JSR사제)

[0145] -저응력제 3: 에폭시 · 폴리에터 변성 실리콘 오일(도레이 · 다우코닝사제, FZ-3730)

[0146] (실시예 1~3, 비교예 1~3)

[0147] 상기의 원재료를 이용하여, 표 1의 조성(질량부)이 되도록 각 성분을, 믹서를 이용하여 15~28℃에서 혼합했다. 이어서, 얻어진 혼합물을, 70~100℃에서 롤 혼련 후, 냉각, 분쇄하여, 각 봉지용 수지 조성물을 얻었다.

[0148] <물성의 측정 및 평가>

[0149] 얻어진 각 봉지용 수지 조성물에 대하여, 하기의 물성의 측정 및 하기 항목의 평가 · 측정을 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0150] (성형 수축률)

[0151] 각 예에서 얻어진 봉지용 수지 조성물의 경화물의 성형 수축률을 이하와 같이 측정했다.

[0152] 저압 트랜스퍼 성형기(고타키 세이키사제, KTS-30)를 이용하여, 금형 온도 175℃, 주입 압력 6.9MPa, 경화 시간

120초의 조건에서, 각 수지 조성물을 주입 성형하여, 직경 90㎜×두께 5㎜의 성형품을 얻었다. 다음으로, 얻어진 성형품을, 175℃, 4시간의 조건에서 후경화(포스트 큐어)하여, 각 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 시험편을 얻었다. 다음으로, JIS K6911에 준거한 방법으로 얻어진 시험편의 성형 수축률을 측정했다. 또한, 성형 수축률의 단위는, %이다.

[0153] (유리 전이 온도)

[0154] 각 예에서 얻어진 봉지용 수지 조성물의 경화물의 유리 전이 온도를 이하와 같이 측정했다.

[0155] 먼저, 저압 트랜스퍼 성형기(고타키 세이키사제, "KTS-15")를 이용하여 금형 온도 175℃, 주입 압력 6.9MPa, 경화 시간 120초로 수지 조성물을 주입 성형하여, 10㎜×4㎜×4㎜의 시험편을 얻었다. 다음으로, 얻어진 시험편을 175℃, 4시간으로 후경화한 후, 열기계 분석 장치(세이코 덴시 고교사제, TMA100)를 이용하여, 측정 온도 범위 0℃~320℃, 승온 속도 5℃/분의 조건하에서 측정을 행했다. 그리고, 이 측정 결과로부터, 유리 전이 온도(℃)를 산출했다.

[0156] (선팽창 계수)

[0157] 각 예에서 얻어진 수지 조성물의 경화물을, 열기계 분석 장치(세이코 인스트루 주식회사제, TMA100)에 세팅하고, 온도 범위 0℃~320℃, 승온 속도 5℃/분의 조건하에서 측정을 행했다. 측정 데이터를 해석하여, 40℃ 내지 80℃에 걸친 온도 영역에서의, 평균 선팽창 계수를 구했다. 평균 선팽창 계수의 단위는 [ppm/K]이다.

[0158] (유동성(스파이럴 플로))

[0159] 각 예에서 얻어진 수지 조성물에 대하여 스파이럴 플로 측정을 행했다. 스파이럴 플로 측정은, 저압 트랜스퍼 성형기(고타키 세이키사제, "KTS-15")를 이용하여, EMMI-1-66에 준한 스파이럴 플로 측정용의 금형에 금형 온도 175℃, 주입 압력 6.9MPa, 경화 시간 120초의 조건에서 봉지용 수지 조성물을 주입하고, 유동 길이(cm)를 측정함으로써 행했다.

[0160] (휨량)

[0161] 실시예 및 비교예에 대하여, 봉지용 수지 조성물을 이용하여 이하와 같이 봉지한 기판을 제작하고, 봉지한 기판의 휨을 평가했다.

[0162] 기판(6층 200㎜×100㎜×1.6㎜ 두께, 잔구리율 60~70%의 PCB 기판, 외부 접속을 위한 커넥터 탑재, Tg 150℃ 이상, 탄성률 24.3GPa, CTE 14ppm/K, 푸아송비 0.3)의 회로면에 대해서만, 금형 온도 175℃, 성형 압력 6MPa, 경화 시간 5분의 조건에서, 성형 수지 두께 4㎜가 되도록 봉지용 수지 조성물을 트랜스퍼 성형하여, 봉지한 기판을 얻었다. 이어서 얻어진 봉지한 기판을 175℃, 4시간으로 후경화한 후, 봉지한 기판을 위로 볼록해지도록 정치(靜置)하고, 최고 위치와 최저 위치의 높이의 차를 측정했다. 이 차를 봉지한 기판의 휨량으로 했다.

표 1

표 1

<수지 조성물의 조성>		단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
밀착 조제	밀착 조제 1	질량%	0.10	-	-	0.10	-	-
착색제	착색제 1	질량%	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
경화 억제제	경화 억제제 1	질량%	-	0.10	-	0.15	-	-
경화 촉진제	경화 촉진제 1	질량%	0.15	-	-	0.25	-	-
	경화 촉진제 2	질량%	-	0.10	-	-	-	-
	경화 촉진제 3	질량%	-	-	0.15	-	0.40	0.30
커플링제	커플링제 1	질량%	0.15	0.20	0.10	0.15	0.10	0.10
	커플링제 2	질량%	0.05	-	0.05	0.05	-	0.10
	커플링제 3	질량%	0.05	-	0.05	0.05	0.10	0.10
에폭시 수지	에폭시 수지 1	질량%	8.80	4.25	9.25	5.10	-	-
	에폭시 수지 2	질량%	-	1.40	-	-	6.75	-
	에폭시 수지 3	질량%	-	-	-	3.35	-	0.85
	에폭시 수지 4	질량%	-	-	-	-	-	3.40
무기 충전제	무기 충전제 1	질량%	10.00	15.00	10.00	10.00	15.00	15.00
	무기 충전제 2	질량%	20.00	75.00		20.00	30.00	25.50
	무기 충전제 3	질량%	51.50		74.50	51.50	42.50	50.00
경화제	경화제 1	질량%	4.65	3.35	5.10	2.20	-	-
	경화제 2	질량%	-	-	-	1.50	2.10	3.70
	경화제 3	질량%	-	-	-	-	2.10	-
이온 포착제	이온 포착제 1	질량%	0.10	-	-	0.10	0.10	-
왁스	왁스 1	질량%	0.20	0.15	0.20	0.20	0.05	0.20
	왁스 2	질량%	0.15	-	-	-	0.20	0.15
	왁스 3	질량%	-	-	-	-	0.05	0.05
저응력제	저응력제 1	질량%	3.00	-	-	3.00	-	-
	저응력제 2	질량%	0.50	-	-	1.00	-	-
	저응력제 3	질량%	0.30	0.15	0.30	1.00	0.25	0.25
Total		질량%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
<수지 조성물의 물성>								
성형 수축률		%	0.08	0.06	0.09	0.11	0.16	0.12
유리 전이 온도		℃	200	180	200	175	150	130
선팽창 계수		ppm/K	11	7	13	11	9	7
스파이럴 플로		cm	115	125	100	80	210	120
<평가>								
휨량		μm	-200	-200	-200	790	1600	800

[0163]

[0164] 실시예의 수지 조성물을 봉지재로서 사용하여 제조한 기판은, 휨량이 저감되어 있었다. 따라서, 신뢰성이 우수한 편면 봉지형 구조체를 제조하기 위하여 적합하게 사용할 수 있다.

[0165] 이 출원은, 2022년 3월 25일에 출원된 일본 특허출원 2022-050381호를 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시의 모두를 여기에 원용한다.