



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0104918
(43) 공개일자 2011년09월23일

(51) Int. Cl.
C08G 59/02 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0023975
(22) 출원일자 2011년03월17일
심사청구일자 2011년03월17일
(30) 우선권주장
1020100023962 2010년03월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국생산기술연구원
충청남도 천안시 서북구 입장면 홍천리 35-3
(72) 발명자
전현애
경기도 성남시 분당구 서현동 시범단지우성아파트
210-1306
신승한
서울특별시 용산구 이촌1동 한가람아파트
201-1103
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

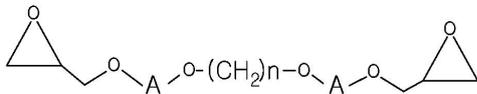
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 새로운 에폭시 수지 및 이를 포함하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체

(57) 요약

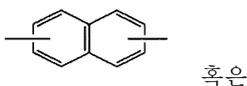
본 발명은 두 개의 대칭적인 나프탈렌 구조가 알칸디일 구조로 연결된 내흡습성 및 결정성이 우수하며 용융점도가 낮은 새로운 에폭시 수지 및 이를 포함하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 하기 화학식 3의 에폭시 수지; 및 상기 화학식 3의 에폭시 수지, 무기 필러, 및 경화제를 포함하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체가 제공된다.

[화학식 3]

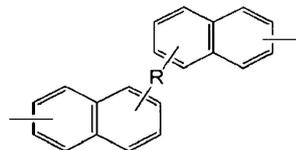


(상기 식에서 A는

[화학식 4-1]

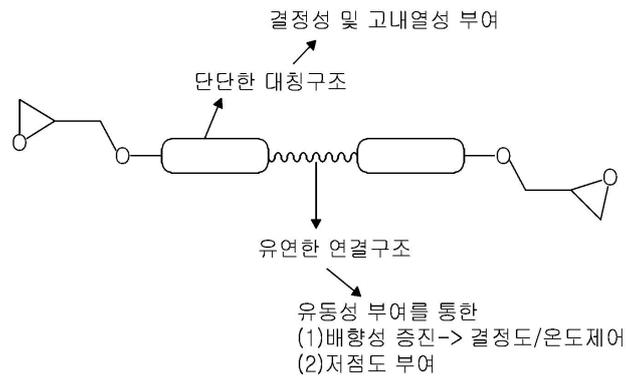


[화학식 4-2]



(단, 상기 화학식 4-2에서 R은 단일결합 또는 C1 내지 C5 알칸디일 그룹이다.)이며, n은 1 내지 10의 정수이다.) 상기 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체는 우수한 내흡습성, 낮은 용융점도 및 높은 결정성을 갖는 것으로, 반도체 장치 봉지시 공정성 및 제품의 신뢰성이 개선된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김현아

서울특별시 송파구 석촌동 19-7 201호

김주령

경기도 안산시 단원구 선부동 961 군자주공아파트
510-403

탁상용

부산광역시 중구 보수동3가 5-3

오창호

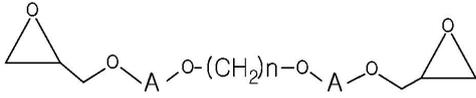
서울특별시 송파구 잠실6동 장미아파트 1-1312

특허청구의 범위

청구항 1

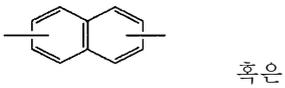
하기 화학식 3으로 나타내어지는 에폭시 수지.

[화학식 3]

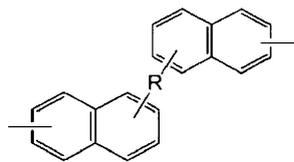


(상기 식에서 A는

[화학식 4-1]



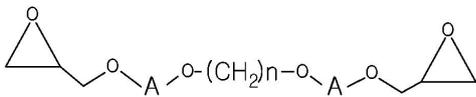
[화학식 4-2]



(단, 상기 화학식 4-2에서 R은 단일결합 또는 C1 내지 C5 알칸디일 그룹이다.)이며, n은 1 내지 10의 정수이다.)

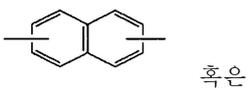
청구항 2

하기 화학식 3으로 나타내어지는 에폭시 수지;

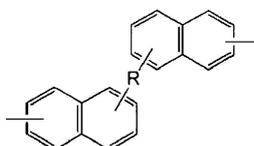


(상기 식에서 A는

[화학식 4-1]



[화학식 4-2]



(단, 상기 화학식 4-2에서 R은 단일결합 또는 C1 내지 C5 알칸디일 그룹이다.)이며, n은 1 내지 10의 정수이다.)

무기 필러; 및

경화제를 포함하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 무기 필러는 실리카, 지르코니아, 티타니아, 알루미늄, 질화규소, 질화알루미늄, 중질탄산칼슘, 연질탄산칼슘, Ba₂SO₄, Al(OH)₃, Mg(OH)₂, 탈크(talc), 마이카(mica), 제올라이트, 티탄산 칼륨, 붕산알루미늄, 또는 이들을 포함하는 혼합된 금속산화물 및 케이지(cage)형, T-10형 및 래더(ladder)형 실세스퀴옥산이 단독으로 또는 2종이상의 혼합물로 사용됨을 특징으로 하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체.

청구항 4

제 2항에 있어서, 상기 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체는 에폭시 수지와 무기필러의 혼합 중량을 기준으로 에폭시 수지 5중량% 내지 70중량%, 및 무기필러 30중량% 내지 95중량%를 포함함을 특징으로 하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체.

청구항 5

청구항 2 내지 4중 어느 한 항의 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체로 봉지된 반도체 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 내흡습성 및 결정성이 우수하고 용융점도가 낮은 새로운 에폭시 수지 및 이를 포함하는 에폭시 수지 복합체에 관한 것이다. 보다 상세하게 본 발명은 우수한 내흡습성 및 결정성 그리고 낮은 용융점도를 갖는 두 개의 대칭적인 나프탈렌 구조가 알칸디일 구조로 연결된 새로운 에폭시 수지 및 이를 포함하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래 다이오드, 트랜지스터, 집적회로, 반도체 소자 등의 전자부품은 일반적으로 에폭시 수지 복합체로 봉지된다. 더욱이, 근래 전자기기의 소형화, 경량화, 고성능화에 따라, 고도의 반도체 소자의 고집적화 및 반도체 장치의 표면 실장화가 요구된다.

[0003] 반도체 장치의 소형화 및 박형화에 따라 반도체 장치의 표면실장 등에 사용되는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체의 보다 높은 유동성, 즉 낮은 용융점도, 내흡습성 및 상온 결정성이 요구된다.

[0004] 즉, 에폭시 수지 복합체와 반도체 구성요소(예를들어, 무기물인 실리콘 웨이퍼)의 현저한 열팽창계수의 차이(CTE-mismatch)로 인하여 열응력이 발생하며 이로 인한 무기층 및 봉지체 계면에서의 크랙 생성, 기판의 휨 발생, 코팅층의 박리(peeling-off), 기판 깨짐 등 제품불량이 발생하고 따라서, 제품의 신뢰성 확보가 문제시된다. 이를 방지하기 위해, 반도체 봉지용 수지 복합체의 열팽창계수를 감소시킬 필요가 있으며, 따라서, 에폭시 수지에 열팽창계수가 낮은 무기 필러가 다량 배합된다. 구체적으로, 현재 반도체 봉지용 수지 복합체에서는 에폭시 수지 약 10wt% 내지 30wt%와 무기 필러 약 60wt% 내지 90wt%가 배합된다. 그러나, 이와 같은 다량의 무기필러의 배합으로 인하여, 반도체 봉지용 수지 복합체의 유동성이 저하되며, 이로 인하여 반도체 봉지시 미충진 및 골드 와이어(gold wire) 움직임 등이 문제시된다.

[0005] 따라서, 다량의 무기 필러가 에폭시수지와 고르게 잘 섞일 수 있고, 에폭시 수지 복합체가 미세한 반도체 칩 및 배선회로 기간간의 미세한 간극 및 공극에 고도로 충전될 수 있도록 하기 위해서는 공정온도에서의 에폭시 수지의 용융점도가 가능한 한 낮은 것이 바람직하다.

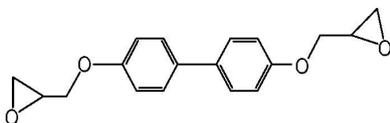
[0006] 한편, 흡습한 반도체 장치는 땀납 처리시 고온에 노출되면 기화된 수증기로 인하여 폭발적인 응력이 발생하며, 이로 인하여 반도체 장치에 크랙이 발생하거나, 소자나 리드 프레임과 반도체 봉지용 수지 조성물의 경화물의 경계면에 박리가 발생하여 일어나는 반도체 장치의 전기적 신뢰성이 손상된다. 따라서, 내리플로우성을 향상시키기 위해 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체는 우수한 내흡습성이 요구된다.

[0007] 이와 같이, 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체는 상온에서는 고형이어서 봉지공정에 적용하기 용이할 뿐만 아니라, 100℃ 내지 200℃의 고온에서는 용융되어 효과적으로 충전될 수 있도록 매우 높은 유동성이 요구된다. 즉, 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체는 낮은 용융점도와 상온 결정성이 요구된다. 그러나, 종래, 비결정성 에폭시 수지의 경우, 복합체의 용융점도를 낮추기 위해 에폭시 수지의 분자량을 감소시키면, 물성이 저하될 뿐만 아니라, 상온 결정성이 충족되지 않아 사용이 불가능한 문제가 있었다.

[0008] 현재 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체에 에폭시 수지로는 오르소-크레졸 노볼락형 에폭시 수지 및 비페닐 에폭시 수지 등이 사용된다. 오르소-크레졸 노볼락형 에폭시 수지는 상온에서 비결정질 고체이다. 따라서, 공정조건에서 저용융점도가 되도록 하기 위해서는 분자량을 감소시켜야 한다. 그러나, 분자량이 감소되면, 연화점이 낮아져서 상온 결정성이 확보되지 않으므로 취급이 곤란해 진다. 즉, 작업성이 문제시된다.

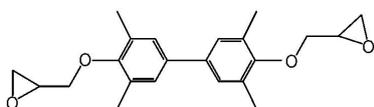
[0009] 한편, 하기 화학식 1 및 2의 비페닐 에폭시 수지는 저분자량 에폭시 수지로서 용융점도가 낮고 대칭구조로 인하여 우수한 상온 결정성을 나타낸다. 따라서, 상온에서 고형으로의 취급 및 공정성이 우수하고, 용점이상의 온도(구체적으로는 약 105℃ 이상)에서는 매우 낮은 점도를 나타내므로, 무기 필러를 다량 배합할 수 있다. 그러나, 대칭성이 좀더 우수한 비페닐 구조에 치환체를 갖지 않는 하기 화학식 1의 비페닐 에폭시 수지는 고융점(150℃)이며 경화제 등과의 상용성이 좋지 않다. 즉, 화학식 1의 비페닐 에폭시 수지는 경화제와 혼합한 다음에 온도를 내리면 상분리되므로 가공성 측면에서 바람직하지 않다. 이로 인하여, 화학식 1의 비페닐 에폭시 수지는 겔화속도 및 경도 유지를 위하여 하기 화학식 2의 치환된 비페닐 에폭시 수지와 함께 배합하여 사용하거나, 화학식 2를 단독으로 사용한다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] [화학식 2]



[0013]

[0014] 따라서, 낮은 용융점도, 우수한 결정성 및 내흡습성을 가지며, 복합체 제조시 경화제와 상분리되지 않는 반도체

봉지용 에폭시 수지 및 이를 포함하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체가 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 일 구현에 의하면, 낮은 용융점도, 상온 결정성 및 우수한 내흡습성을 갖는 새로운 에폭시 수지가 제공된다.

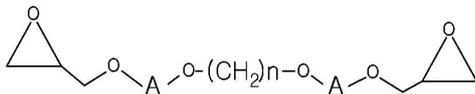
[0016] 본 발명의 다른 구현에 의하면, 낮은 용융점도, 상온 결정성 및 우수한 내흡습성을 갖는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체가 제공된다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명의 일 견지에 의하면,

[0018] 하기 화학식 3으로 나타내어지는 에폭시 수지가 제공된다.

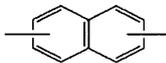
[0019] [화학식 3]



[0020]

[0021] 상기 식에서 A는

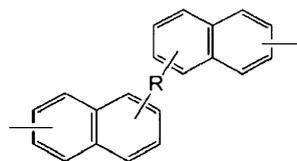
[0022] [화학식 4-1]



[0023]

혹은

[0024] [화학식 4-2]



[0025]

[0026] (단, 상기 화학식 4-2에서 R은 단일결합 또는 C1 내지 C5 알칸디일 그룹이다.)

[0027] 이며, n은 1 내지 10의 정수이다.

[0028] 본 발명의 다른 견지에 의하면,

[0029] 상기 화학식 3으로 나타내어지는 에폭시 수지;

[0030] 무기 필러; 및

[0031] 경화제를 포함하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체가 제공된다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 의한 새로운 에폭시 수지를 포함하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체는 본 발명에 의한 새로운 에폭시 수지의 유연한 알칸디일 연결구조(moiety)로 인하여 우수한 배향성 및 낮은 용융점도를 그리고 단단한 결

정성 코어 나프탈렌의 대칭구조로 인하여 상온 결정성 및 우수한 내열성을 나타낸다. 낮은 용융점으로 인하여 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체 제조시, 공정성이 개선될 뿐만 아니라, 이로 봉지된 반도체 장치의 신뢰성, 구체적으로 미세한 간극 사이의 충전성이 개선된다. 또한, 새로운 에폭시 수지는 강한 소수성의 나프탈렌 구조와 알칸디일 연결 구조로 인하여 우수한 내습성을 나타내며, 상기 에폭시 수지를 포함하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체는 우수한 내리플로우성을 나타낸다.

[0033] 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체는 또한, 나프탈렌 구조의 강직성 및 필러의 고충진으로 인하여 낮은 열팽창 계수, 즉, 개선된 열팽창특성을 나타내며, 이로 인하여, 반도체 장치의 크랙 생성, 기관의 휨 발생, 코팅층의 박리(peeling-off), 기관 깨짐 등 제품불량이 감소되고 제품의 신뢰성이 개선된다.

도면의 간단한 설명

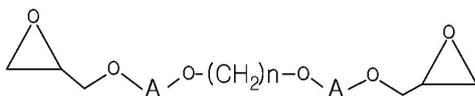
[0034] 도 1은 본 발명에 의한 새로운 에폭시 수지 구조의 개략도이며,
 도 2는 물성평가 1에서 얻어진 본 발명에 의한 새로운 에폭시 수지의 용융온도를 나타내는 그래프이며,
 도 3은 물성평가 2에서 얻어진 본 발명에 의한 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체에 대한 DSC 시험결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다. 본 발명은 상기한 바와 같은 낮은 용융점도, 우수한 결정성 및 내습성을 갖는 에폭시 수지 및 이를 포함하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체를 제공하기 위해 제안된 것으로, 본 발명에 의하면, 두 개의 대칭되는 나프탈렌 구조가 알칸디일 그룹으로 연결된 새로운 에폭시 수지가 제공된다.

[0036] 본 발명에 의한 새로운 에폭시 수지는 하기 화학식 3로 나타내어진다.

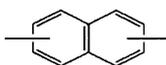
[0037] [화학식 3]



[0038]

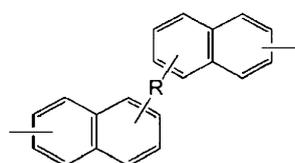
[0039] 상기 식에서 A는 하기 화학식 4-1 또는 4-2의 나프탈렌 구조이며, n은 1 내지 10의 정수, 바람직하게는 1 내지 3의 정수이다.

[0040] [화학식 4-1]



[0041] 혹은

[0042] [화학식 4-2]



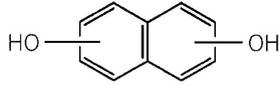
[0043]

[0044] (단, 상기 화학식 4-2에서 R은 단일결합 또는 C1 내지 C5 알칸디일 그룹이다.)

- [0045] 상기 화학식 4-1 및 4-2에서 연결부위는 특정되지 않았으며, 어떠한 연결부위에서 연결될 수 있다.
- [0046] 본 발명에 의한 새로운 에폭시 수지(에폭시 화합물)는, 도 1에 나타낸 새로운 에폭시 수지 구조의 개략도 및 상기 화학식 3에 나타낸 바와 같이, 대칭인(symmetric) 2개의 나프탈렌 유니트가 유연한(flexible)한 알칸디일 구조로 연결된 것으로, 상온 결정성일 뿐만 아니라, 낮은 용융점도를 나타내므로, 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체에 사용하기에 적합하다. 한편, 알칸디일 연결 구조에서 n값은 1 내지 10의 정수일 수 있다.
- [0047] 본 발명에 의한 새로운 에폭시 수지는 유연한 알칸디일 연결구조(moiety)에 의해 우수한 배향성 및 낮은 용융점도를 나타낸다. 또한, 단단한 결정성 코어 나프탈렌의 대칭구조로 인하여 상온에서 결정성을 나타낼 뿐만 아니라 우수한 내열성을 나타낸다. 따라서, 본 발명에 의한 새로운 에폭시 수지는 상온에서는 결정성(고체)을 나타내지만, 100℃ 이상의 온도에서 용융되는 경우에, 유연한 알칸디일 구조로 인하여 낮은 점도, 즉, 큰 유동성을 나타내며, 이러한 낮은 용융점도로 인하여 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체 제조시, 다량의 무기 필러와 배합될 수 있을 뿐만 아니라, 무기 필러와의 배합이 용이하고 충전제가 고르게 섞일 수 있으므로 우수한 공정성을 나타낸다.
- [0048] 또한, 본 발명에 의한 새로운 에폭시 수지는 강한 소수성의 나프탈렌 구조와 알칸디일 연결 구조로 인하여 내흡습성이 우수하며, 따라서, 이러한 에폭시 수지를 포함하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체는 우수한 내리플로우성을 나타낸다.
- [0049] 나아가, 본 발명에 의한 에폭시 수지를 포함하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체는 충전제를 다량 포함하는 고충진된 경우에도, 낮은 용융점도로 인하여 박형 패키지 및 소형 패키지의 미세한 간극 사이에도 효율적으로 고충진될 수 있을 뿐만 아니라, 골드 와이어(gold wire)의 움직임이 방지된다.
- [0050] 상기 본 발명에 의한 에폭시 수지는 먼저, 이관능성 알칸과 디히드록시 나프탈렌의 반응으로 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌을 형성한 후 (제 1단계), 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌과 에피클로로히드린의 반응으로 나프탈렌의 히드록시 그룹을 에폭시화하여 제조할 수 있다 (제 2단계).
- [0051] 즉, 본 발명에 의한 에폭시 수지는 이관능성 알칸 1당량에 대하여 디히드록시 나프탈렌이 3당량 내지 10당량이 되도록 용매 및 염기 존재하에서 상온 내지 200℃로 10분 내지 24시간 동안 반응시켜서 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌을 형성하는 제 1 단계; 및 상기 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌 1 당량에 대하여 에피클로로히드린이 4 당량 내지 15 당량이 되도록 염기 및 염의 용매 존재하에서 0℃ 내지 200℃로 1시간 내지 24시간 동안 반응시키는 제 2단계에 의해 제조된다.
- [0052] 상기 제 1단계 반응에 대하여 설명한다. 상기 이관능성 알칸으로는 하기 화학식 5의 이관능성 알칸이 사용될 수 있다.
- [0053] [화학식 5]
- $$\text{X} - \left(\text{---} \right)_n - \text{X}$$
- [0054]
- [0055] (상기 식 중, X는 Cl, Br, I와 같은 할라이드, 또는 -O-SO₂-CH₃이며, X는 1 내지 10의 정수, 바람직하게는 1 내지 3의 정수이다.)

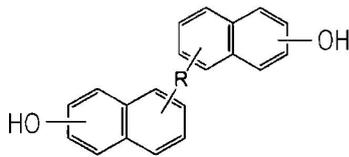
[0056] 상기 디히드록시 나프탈렌으로는 하기 화학식 6-1 또는 6-2의 디히드록시 나프탈렌이 사용될 수 있다.

[0057] [화학식 6-1]



[0058]

[0059] [화학식 6-2]



[0060]

[0061] (단, 상기 식 중 6-2에서 R은 단일결합 또는 C1 내지 C5 알칸디일 그룹이다)

[0062] 상기 화학식 6-1 및 6-2에서 -OH 및 -R의 연결부위는 특정되지 않으며, 어떠한 연결부위에서 연결될 수 있다.

[0063] 상기 제 1단계 반응에서는 이관능성 알칸과 디히드록시 나프탈렌을 이관능성 알칸 1 당량에 대하여 디히드록시 나프탈렌이 3 당량 내지 10 당량이 되도록 용매 및 염기 존재하에서 상온 (구체적으로는 약 20℃ 내지 25℃) 내지 200℃로 10분 내지 24시간 동안 반응시킨다. 상기 제 1 단계 반응에서는 염기에 의해 디히드록시 나프탈렌이 탈수소화되고 탈수소화된 디히드록시 나프탈렌과 이관능성 알칸의 반응으로 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌이 형성된다. 상기 1단계 반응은 용매 및 염기 존재하에서 디히드록시 나프탈렌과 이관능성 알칸을 반응시키므로써 행하여지는 것으로 기재하였으나, 구체적인 공정에서, 디히드록시 나프탈렌, 염기 및 이관능성 알칸은 순차적으로 첨가되거나, 혹은 모든 반응물을 첨가하고 반응을 진행시킬 수도 있으며, 혹은 시간 간격을 두고 디히드록시 나프탈렌의 탈수소화 후에 이관능성 알칸이 첨가될 수도 있다. 탈수소화는 화학물질의 합성에 있어서 일반적으로 알려져 있는 공정으로서 이 기술분야의 기술자는 상기 기재된 제 1 단계 공정에 따라, 디히드록시 나프탈렌이 탈수소화되고 탈수소화된 디히드록시 나프탈렌과 이관능성 알칸의 반응으로 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌이 형성되도록 반응물을 적합하게 첨가하여 반응시킬 수 있다.

[0064] 제 1단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 사용되는 디히드록시 나프탈렌 화합물의 나프탈렌 구조에 의존하므로 사용되는 디히드록시 나프탈렌 화합물에 따라 달라질 수 있으나, 구체적으로는 상온(약 20℃ 내지 25℃) 내지 200℃에서 10분 내지 24 시간 동안 반응시키므로써 이관능성 알칸의 이탈기(leaving group)와 탈수소화된 디히드록시 나프탈렌의 반응으로 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌이 얻어진다.

[0065] 제 1 단계 반응에서 용매로는 반응물을 잘 용해할 수 있으며, 반응에 어떠한 악영향을 미치지 않고 반응 후에 쉽게 제거될 수 있는 한 어떠한 유기용매가 사용될 수 있으며, 이로써 특히 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 아세토니트릴, THF(tetrahydrofuran), MEK(methyl ethyl ketone), DMF(dimethyl formamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), 메틸렌 클로라이드 등이 사용될 수 있다. 이들 용매는 단독으로 혹은 2가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 용매의 사용량은 특히 한정하는 것은 아니며, 반응물이 충분히 용해되고 반응에 바람직하지 않은 영향을 미치지 않는 범위에서 적합한 양으로 사용될 수 있으며, 이 기술분야의 기술자는 이를 고려하여 적합하게 선택할 수 있다.

[0066] 제 1 단계 반응에서 염기로는 이로서 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, KOH, NaOH, K₂CO₃, KHCO₃, NaH, 트리에

틸아민, 디이소프로필에틸 아민이 사용될 수 있다. 이들 염기는 단독으로 혹은 2가지 이상의 함께 사용될 수 있으며, 염기는 디하이드록시 나프탈렌 1당량 대비 2 ~5 당량을 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다.

[0067] 그 후, 제 2 단계 반응에서, 상기와 같은 제 1단계 반응에서 얻어진 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌을 과량의 에피클로로히드린과 반응시켜서 디히드록시 그룹을 에폭시화함으로써 본 발명에 의한 화학식 3의 에폭시 수지가 얻어진다.

[0068] 제 2 단계 반응에서는, 상기 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌과 에피클로로히드린을 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌 1당량에 대하여 에피클로로히드린 4 당량 내지 15 당량이 되도록 염기 및 임의의 용매 존재하에서 0℃ 내지 200℃로 1시간 내지 24시간 동안 반응시킨다.

[0069] 상기 제 2 단계 반응에서는 염기에 의해 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌중의 히드록시기에서 탈수소화되고 탈수소화된 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌과 에피클로로히드린의 반응으로 화학식 3의 에폭시 수지가 얻어진다. 상기 2단계 반응은 염기 및 임의의 용매 존재하에서 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌과 에피클로로히드린을 반응시키므로써 행하여지는 것으로 기재하였으나, 구체적인 공정에서, 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌, 염기 및 에피클로로히드린은 순차적으로 첨가되거나, 혹은 모든 반응물을 첨가하고 반응을 진행시킬 수도 있으며, 혹은 시간 간격을 두고 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌의 탈수소화 후에 에피클로로히드린이 첨가될 수도 있다. 탈수소화는 화합물의 합성에 있어서 일반적으로 알려져 있는 공정으로서 이 기술분야의 기술자는 상기 기재된 제 2 단계 공정에 따라, 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌이 탈수소화되고 탈수소화된 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌과 에피클로로히드린의 반응으로 상기 화학식 3의 에폭시 수지(에폭시 화합물)가 형성되도록 반응물을 적절하게 첨가하여 반응시킬 수 있다.

[0070] 제 2 단계 반응의 반응온도 및 반응시간은 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌의 나프탈렌 구조에 의존하므로 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌의 종류에 따라 달라지지만, 구체적으로는 0℃ 내지 200℃에서 1시간 내지 24시간 반응시키므로써 본 발명에 의한 화학식 3의 에폭시 수지가 얻어진다.

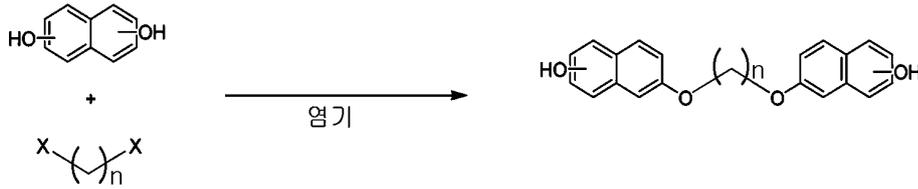
[0071] 제 2 반응 단계에서는 용매는 필요에 따라 임의로 사용될 수 있다. 예를들어, 제 2 반응단계에서는 에피클로로히드린의 양이 별도의 용매없이 반응물을 충분히 용해시키는 양이면 별도의 용매를 사용하지 않을 수도 있다. 용매를 사용할 경우, 가능한 용매로는 반응물을 잘 용해할 수 있으며, 반응에 어떠한 악영향을 미치지 않고 반응 후에 쉽게 제거될 수 있는 한 어떠한 유기용매가 사용될 수 있으며, 이로써 특히 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 아세토니트릴, THF(tetra hydro furan), MEK(methyl ethyl ketone), DMF(dimethyl formamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), 메틸렌 클로라이드 등이 사용될 수 있다. 이들 용매는 단독으로 혹은 2가지 이상이 함께 사용될 수 있다. 용매의 사용량은 특히 한정하는 것은 아니며, 반응물이 충분히 용해되고 반응에 바람직하지 않은 영향을 미치지 않는 범위에서 적합한 양으로 사용될 수 있으며, 이 기술분야의 기술자는 이를 고려하여 적절하게 선택할 수 있다.

[0072] 상기 제 2 반응 단계에서 염기로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, KOH, NaOH, K₂CO₃, KHCO₃, NaH, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸 아민이 사용될 수 있다. 이들 염기는 단독으로 혹은 2가지 이상의 함께 사용될 수 있으며, 염기는 알칸디일 사슬로 연결된 나프탈렌 1 당량에 대하여 2 당량 내지 5 당량으로 사용하는 것이 반응효율 측면에서 좋다.

[0073] 상기 제 1 단계 반응 및 제 2 단계 반응의 반응스킴의 예는 하기 반응식 1과 같다.

[반응식 1]

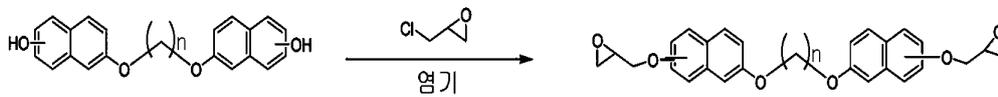
[0075] (1) 제 1 단계



[0076]

[0077] (X는 Cl, Br, 또는 I의 할로겐원자 혹은 -O-SO₂-CH₃의 좋은 이탈기이며, n은 1 내지 10의 정수, 바람직하게는 1 내지 3의 정수임.)

[0078] (2) 제 2 단계



[0079]

[0080] (n은 1 내지 10의 정수, 바람직하게는 1 내지 3의 정수임.)

[0081] 본 발명의 다른 구현에 의하면, 본 발명에 의한 새로운 에폭시 수지; 무기 필러; 및 경화제를 포함하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체가 제공된다. 즉, 본 발명의 구현에 의하면, 에폭시 수지, 무기필러 및 경화제를 포함하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체에 있어서, 에폭시 수지로서 본 발명에 의한 상기 화학식 3의 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지 복합체가 제공된다. 본 발명에 의한 에폭시 수지 복합체는 본 발명에 의한 화학식 3의 에폭시 수지가 사용됨을 기술적 특징으로 하는 것으로 무기필러, 경화제 및 기타 첨가제로는 종래 이 기술 분야에 알려져 있는 물질이 이 기술분야에 일반적으로 사용되는 함량으로 배합될 수 있으며, 이들의 종류 및 함량이 한정되는 것은 아니다.

[0082] 본 발명에 의한 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체는 상기 새로운 에폭시 수지를 포함하는 것으로, 새로운 에폭시 수지의 낮은 용융점으로 인하여 보다 많은 양의 무기 필러와 배합될 수 있을 뿐만 아니라, 무기 필러가 엉기지 않고 고르게 분산 및 혼합되는 우수한 공정가공성을 나타낸다.

[0083] 또한, 본 명세서에서 사용된 용어 "에폭시 수지 복합체"는 에폭시 수지, 무기 필러 및 경화제 뿐만 아니라, 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체에 필요에 따라 일반적으로 배합될 수 있는 성분으로 알려져 있는 어떠한 임의의 첨가제 등을 포함하는 경화반응 전 및 후의 조성물을 모두 포함하는 광범위한 의미로 사용된다.

[0084] 상기 무기 필러로는 반도체 봉지용 수지 복합체에 일반적으로 사용되는 것으로 알려져 있는 어떠한 무기 필러가 사용될 수 있다. 무기 필러로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 실리카 (결정성 실리카 및 용융 실리카 포함), 지르코니아, 티타니아, 알루미늄, 질화규소, 질화알루미늄, 중질탄산칼슘, 연질탄산칼슘, Ba₂SO₄, Al(OH)₃, Mg(OH)₂, 탈크(talc), 마이카(mica), 제올라이트, 티탄산 칼륨, 붕산알루미늄, 또는 이들을 포함하는 혼합된 금속산화물(예를들어, 실리카-Zr 산화물) 및 실세스퀴옥산 등이 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다. 상기 실세스퀴옥산(silsesquioxane)은 케이지(cage)형, T-10형, 래더(ladder)형이 있으며, 이들은 본 발명에서 모두 사용될 수 있다.

- [0085] 상기 무기 필러로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 복합체의 사용용도, 구체적으로는 무기 필러의 분산성 등을 고려하여, 입자크기가 0.5nm 내지 수십 μm 인 무기 필러가 사용될 수 있다. 무기 필러는 에폭시 수지에 분산되므로 입자크기에 따른 분산성의 차이로 인하여 상기한 크기의 무기 필러가 사용되는 것이 바람직하다.
- [0086] 본 발명에 의한 에폭시 조성물 중 에폭시 수지와 무기필러의 혼합 중량을 기준으로 성형성, 저응력성, 고온강도 등의 물성에 따라 다르지만, 에폭시 수지 5중량% 내지 70중량%, 바람직하게는 5중량% 내지 50중량% 및 무기필러 30중량% 내지 95중량%, 바람직하게는 50중량% 내지 95중량%로 배합될 수 있다. 무기 필러의 배합량이 30중량% 미만이면 복합체의 유리전이온도 상승 및 내열성 개선이 불충분하다는 점에서 바람직하지 않고, 95중량%을 초과하면 복합체의 점도가 상승하여 가공성이 크게 감소한다는 점에서 바람직하지 않다.
- [0087] 경화제로는 에폭시 수지 경화제로 일반적으로 알려져 있는 어떠한 경화제가 사용될 수 있다. 이로써 특히 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 아민계 경화제, 페놀계 경화제, 무수산화물계 경화제 등이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, 아민계 경화제로는 지방족 아민, 지환족 아민, 방향족 아민, 기타 아민 및 변성폴리아민을 사용할 수 있으며, 2개 이상의 일차 아민기를 포함하는 아민 화합물을 사용할 수 있다. 상기 아민 경화제의 구체적인 예로는 4,4'-디메틸아닐린(디아미노 디페닐 메톤) (4,4'-Dimethylaniline(diamino diphenyl methone, DAM 또는 DDM), 디아미노 디페닐설폰(diamino diphenyl sulfone, DDS), m-페닐렌 디아민(m-phenylene diamine)로 구성되는 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 방향족 아민, 디에틸렌트리아민(diethylene triamine, DETA), 디에틸렌테트라아민(diethylene tetramine), 트리에틸렌테트라아민(triethylene tetramine, TETA), m-자일렌 디아민(m-xylene diamine, MXDA), 메탄 디아민(methane diamine, MDA), N,N'-디에틸에틸렌디아민(N,N'-diethylenediamine, N,N'-DEDA), 테트라에틸렌펜타아민(tetraethylenepentamine, TEPA), 및 헥사메틸렌디아민(hexamethylenediamine)로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 1종 이상의 지방족 아민, 이소포론 디아민(isophorone diamine, IPDI), N-아미노에틸 피페라진(N-aminoethyl piperazine, AEP), 비스 (4-아미노 3-메틸시클로헥실)메탄(bis(4-amino 3-methylcyclohexyl)methane, Larominc 260)로 구성되는 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 지환족아민, 디시안디아미드(DICY) 등과 같은 기타 아민, 폴리아미드계, 에폭사이드계등의 변성아민을 들 수 있다.
- [0088] 상기 아민 경화제는 에폭시기와의 반응으로 복합체의 경화도를 조절할 수 있으며, 목적하는 경화도 범위에 따라 에폭시 수지의 에폭시기의 농도를 기준으로 하여 아민 경화제의 함량을 조절할 수 있다. 특히, 상기 아민 경화제와 에폭시 그룹의 당량(equivalent) 반응에서는 에폭시기 2개당 1개의 아민기가 정량 농도로서, 당량 반응에서는 아민 경화제는 에폭시기[epoxy group]/아민기[NH₂]의 몰비가 2/1이 되는 농도비로 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명에서 상기 아민 경화제의 함량은 상기 에폭시 수지의 에폭시기를 기준으로 에폭시기[epoxy group]/아민기[NH₂]의 몰비가 0.5 내지 3.0이 될 수 있도록, 바람직하게는 1.0 내지 2.5이 될 수 있도록 조절하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0089] 이로써 한정하는 것은 아니지만, 페놀계 경화제의 예로는 페놀노볼락, 디시클로펜타디엔-페놀노볼락(DCPD-페놀), 크레졸 노볼락, 페놀 p-자일렌 수지, 페놀 4,4'-디메틸비페닐렌 수지, 페놀 디시클로펜타디엔 수지, 자일록(xylok), 비페닐계 페놀수지, 나프탈렌계 페놀 수지 등을 들 수 있다.
- [0090] 이로써 한정하는 것은 아니지만, 무수산화물계 경화제의 예로는 도데세닐 숙신산 무수물(dodecenyl succinic anhydride, DDSA), 폴리 아젤라익 폴리 안하이드리드(poly azelaic poly anhydride)등과 같은 지방족 무수산화물, 헥사하이드로프탈릭 안하이드리드(hexahydrophthalic anhydride, HHPA), 메틸 테트라하이드로프탈릭 안하이드리드(methyl tetrahydrophthalic anhydride, MeTHPA), 메틸나딕 안하이드리드(methylnadic anhydride, MNA) 등과 같은 지환족 무수산화물, 트리멜리트 안하이드리드(trimellitic anhydride, TMA), 피로멜리트산 디안하이드리드(pyromellitic acid dianhydride, PMDA), 벤조페논테트라카르복시산 디안하이드리드(benzophenonetetracarboxylic dianhydride, BTDA) 등과 같은 방향족 무수산화물, 테트라브로모프탈릭 안하이드리드(tetrabromophthalic anhydride, TBPA), 클로렌딕 안하이드리드(chlorendic anhydride, HET)등과 같은

할로겐계 무수화합물 등을 들 수 있다.

- [0091] 나아가, 상기 본 발명의 에폭시 수지 복합체는 필요로 하는 물성을 개선하기 위해, 실란커플링제, 촉매, 이형제, 착색제, 저응력 첨가제, 난연제 등 반도체 봉지용 수지 복합체에 일반적으로 배합되는 것으로 알려져 있는 어떠한 첨가제가 필요에 따라 물성을 개선하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 임의의 첨가제의 배합비는 특히 한정하는 것은 아니며, 이 기술분야에서 일반적으로 배합가능한 양으로 알려져 있는 범위에서 복합체의 물성 개선에 적합한 양으로 배합될 수 있다. 구체적으로 예를들면, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 상기 첨가제는 다른 성분과의 상용성 및 작용,효과를 고려하여 에폭시 수지에 대하여 20phr(parts per hundred, 에폭시 수지 100중량부당의 중량부)이하로 필요에 따라 배합될 수 있다. 이러한 첨가제는 필요에 따라 임의로 배합될 수 있는 성분으로 하한값은 한정되지 않는다.
- [0092] 실란커플링제는 무기필러와 고분자간의 계면결합력을 향상시키기 위해 사용되는 것으로, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 비닐트리에톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란, 글리시독시프로필트리에톡시실란, 메르캅토프로필트리에톡시실란 등이 사용될 수 있다.
- [0093] 촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 트리페닐포스핀, 디메틸 벤질 아르닌(dimethyl benzyl arnine, BDMA), 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀(2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol, DMP-30)등과 같은 3급 아민, 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸(2MZ), 2-에틸-4-메틸-이미다졸(2E4M), 1-부틸-2-메틸 이미다졸, 2-헵타데실이미다졸(heptadecylimidazole, 2HDI) 등과 같은 이미다졸, 디아자비시클로운데센(diazabicycloundecene, DBU) 등과 같은 3급아민류, BF3-모노에틸 아민(BF3-MEA) 등과 같은 루이스산을 들 수 있다. 이형제로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 카르나바 왁스 등의 천연 왁스, 폴리에틸렌 왁스 등의 합성 왁스, 스테아린산이나 스테아린산아연 등의 고급 지방산 혹은 그 금속염, 또는 파라핀 등이 사용될 수 있다. 착색제로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 카본 블랙, 벵갈라 등이 사용될 수 있다. 저응력 첨가제로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 실리콘 오일, 실리콘 고무 등이 사용될 수 있다. 난연제로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 등의 금속 수산화물, 붕산아연, 몰리브덴산 아연, 포스파젠 등이 사용될 수 있다.
- [0094] 본 발명의 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체는 에폭시 수지, 무기 필러, 경화제 및 기타 첨가제 등을 예를들어 믹서 등을 이용하여 상온에서 균일하게 혼합하고, 그 후 필요에 따라 가열 롤, 니더 또는 압출기 등의 혼련기를 이용하여 용융 혼련하고, 계속해서 냉각, 분쇄함으로써 얻을 수 있다. 이 수지 조성물의 분산도나 유동성 등은 필요에 따라 조절할 수 있다.
- [0095] 본 발명에 의한 새로운 에폭시 수지를 포함하는 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체는 상기 에폭시 수지의 유연한 알칸디일 연결구조(moiety)에 의해 우수한 배향성 및 낮은 용융점도를 그리고 단단한 결정성 코어 나프탈렌의 대칭구조로 인한 상온 결정성 및 우수한 내열성을 나타낸다. 낮은 용융점도로 인하여 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체 제조시 공정성이 개선될 뿐만 아니라, 이로 봉지된 반도체 장치의 신뢰성, 구체적으로는 미세한 간극 사이의 충전성이 개선된다.
- [0096] 반도체 봉지용 에폭시 수지 복합체는 새로운 에폭시 수지의 강한 소수성 나프탈렌 구조와 알칸디일 연결 구조로 인하여 우수한 내흡습성을 나타내며, 따라서, 우수한 내리플로우성을 나타낸다.
- [0097] 또한, 나프탈렌 구조의 강직성 및 필러의 고충진으로 인하여 낮은 열팽창계수, 즉, 개선된 열팽창특성을 나타내며, 이로 인하여, 반도체 장치의 크랙 생성기관의 휨 발생, 코팅층의 박리(peeling-off), 기관 깨짐 등 제품불량이 감소되고 제품의 신뢰성이 개선된다.

[0098] 본 발명에 의한 에폭시 수지 복합체를 사용하여 봉지할 수 있는 반도체 소자로는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 집적회로, 대규모 집적회로, 트랜지스터, 사이리스터, 다이오드, 고체 촬상 소자 등을 들 수 있다. 본 발명의 반도체 장치의 형태로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 듀얼·인라인·패키지(DIP), 플라스틱·리드 부착 칩·캐리어(PLCC), 쿼드·플랫·패키지(QFP), 스몰·아웃라인·패키지(SOP), 스몰·아웃라인·J리드·패키지(SOJ), 박형 스몰·아웃라인·패키지(TSOP), 박형 쿼드·플랫·패키지(TQFP), 테이프·캐리어·패키지(TCP), 볼·그리드·어레이(BGA), 칩·사이즈·패키지(CSP) 등을 들 수 있다.

[0099] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 예시하는 것으로 이로써 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0100] 실시예 1: 새로운 에폭시 수지의 합성

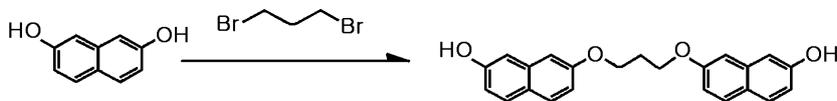
[0101] 플라스크에 디히드록시 나프탈렌 48g, K₂CO₃ 10g, 및 DMF (dimethyl formamide) 300ml을 넣고 균일한 용액이 되도록 상온에서 5분간 교반하였다. 그 후, 상기 용액에 디브로모프로판 20g을 첨가하고, 23시간동안 상온에서 반응시켰다. 반응 완료 후, 반응용매를 휘발시킨 다음에 얻어지는 고형분을 메탄올을 이용하여 재결정하여 디히드록시 나프탈렌 이합체를 얻었다.

[0102] 얻어진 디히드록시 나프탈렌 이합체 36g을 다시 DMF 500ml에 녹인 다음에, 아이스 베스(ice bath)에서 NaH 10g을 천천히 추가하였다. NaH 첨가가 완료 후, 반응기의 온도를 상온으로 올린 후 에피클로로히드린 100g을 넣고 상온에서 23시간 반응시켰다. 반응 완료 후, 고형분을 메탄올에 재침전시켜서 새로운 나프탈렌계 이합체 에폭시 수지를 얻었다. 반응 스킴을 하기 반응식 2에 나타내었다.

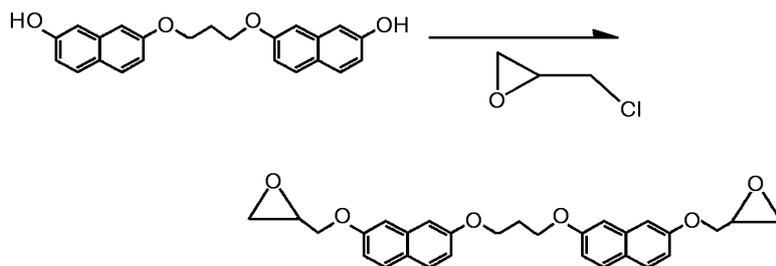
[0103] ¹H NMR (500MHz, CDCl₃): δ 2.39 (t, 2H), 2.51 (m, 2H), 2.94 (m, 2H), 3.43 (m, 2H), 4.05 (m, 2H), 4.33 (m, 6H), 7.03-7.11 (m, 8H), 7.65-7.68 (d, 4H)

[0104] [반응식 2]

(단계 1)



(단계 2)



[0105]

[0106] 실시예 2: 새로운 에폭시 수지를 포함하는 복합체의 제조

[0107] 실시예 1에서 제조된 에폭시 수지 1g, 페놀계 경화제 (HF-1M, 상품명, Meiwa Kasei Co) 0.36g, 및 트리페닐포스핀 0.02g을 120℃에서 용융혼합(melt mixing)으로 균일하게 혼합하였다. 제조된 혼합물을 120℃로 예열된 진공 오븐에서 넣고 버블을 제거 한 후, 120℃로 예열된 몰드에 부었다. 그 후, 150℃에서 2시간, 200℃에서 2시간 동안 반응시킨 다음에 온도를 올려서 230℃에서 2시간 동안 추가 경화 반응을 시켜서, 경화된 에폭시 수지 복합체를 얻었다.

[0108] 비교예 1 : 비페닐 에폭시 수지를 포함하는 복합체 제조

[0109] 상기 화학식 2의 비페닐 에폭시 수지 1g, 페놀계 경화제 (HF-1M, 상품명, Meiwa Kasei Co) 0.58g, 및 트리페닐포스핀 0.02g을 120℃에서 용융혼합(melt mixing)으로 균일하게 혼합하였다. 제조된 혼합물을 120℃로 예열된 진공 오븐에서 넣고 버블을 제거 한 후, 120℃로 예열된 몰드에 부었다. 그 후, 150℃에서 2시간, 200℃에서 2시간 동안 반응시킨 다음에 온도를 올려서 230℃에서 2시간 동안 추가 경화 반응을 시켜서, 경화된 에폭시 수지 복합체를 얻었다.

[0110] 물성평가 1: 에폭시 수지의 결정성 평가

[0111] 실시예 1에서 합성된 에폭시 수지의 상온 결정성 여부 및 용융온도는 차등주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC)를 이용한 히트 플로우(heat flow)로 측정으로 평가하였다. 0℃ 내지 200℃의 측정구간에서 10℃/min의 속도로 측정하였으며, 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에서 알 수 있듯이, 에폭시 수지는 약 110℃ 부근에서 열을 흡수하여 용융됨을 나타내었다. 즉, 에폭시 수지의 용융 온도는 약 110℃ 이었다. 이로부터 실시예 1에서 합성된 에폭시 수지는 상온에서 결정성이며, 반도체 공정온도에서 용융되어 낮은 점도를 나타낼 수 있다.

[0112] 물성평가 2: 경화특성 평가

[0113] 차등주사열량계를 이용한 히트 플로우(heat flow)로 측정으로 실시예 2의 에폭시 수지 복합체에서 에폭시 수지와 경화제의 상용성 및 경화조건을 평가하였다. 0℃ 내지 300℃의 측정구간에서 10℃/min의 속도로 측정하였으며, 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 약 150℃ 부근에서 발열이 측정되었으며 이로부터 에폭시 수지의 다른 첨가제가 함께 반응하여 복합체(경화물)를 형성함을 알 수 있다. 또한, 경화제와 에폭시 수지의 상용성 부재시 나타나는 도 2에 나타낸 바와 같은 에폭시 수지의 결정성 피크(에폭시 수지의 용융피크)가 관찰되지 않았다. 이로부터 150℃ 부근에서 경화반응이 잘 진행됨을 알 수 있다.

[0114] 물성평가 3: 흡습특성 평가

[0115] 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 에폭시 수지 복합체에 물방울을 떨어뜨린 후, 수지복합체와 물방울 사이의 접촉각(Drop shape Analysis system)을 측정하여 에폭시 수지 복합체의 흡습성을 평가하였다. 실시예 2의 에폭시 수지 복합체의 접촉각(contact angle)은 88° 였으며, 비교예 1의 에폭시 수지 복합체의 접촉각은 81° 였다. 본 발명에 의한 에폭시 수지를 포함하는 실시예 2의 수지 복합체가 기존의 바이페닐계 에폭시 수지 복합체인 비교예 1 보다 큰 접촉각을 나타내었으며 이로부터 본 발명에 의한 에폭시 수지를 포함하는 실시예 2의 복합체가 우수한 내흡습성을 나타낼 수 있다. 이러한 실시예 2의 에폭시 수지 복합체의 우수한 내흡습성은 내흡습성이 우수한 나프탈렌 코아가 OH기가 없는 스페이서를 통하여 연결된 구조에 기인된 것으로 판단된다.

[0116] 물성평가 4: 열팽창특성 평가

[0117] 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 에폭시 수지 복합체의 열팽창 특성을 TMA(Thermo-mechanical Analyzer, Expansion mode, Force 0.03N)에 의한 에폭시 수지 복합체의 치수변화(dimensional change)로 평가하였으며, 측정된 열팽창계수(CTE)(Tg이하에서의 열팽창계수 α_1)를 하기 표 1에 나타내었다. 샘플은 너비×길이×두께를

5×5×3(mm)의 크기로 제조하였다.

표 1

에폭시 경화물의 열팽창계수

[0118]

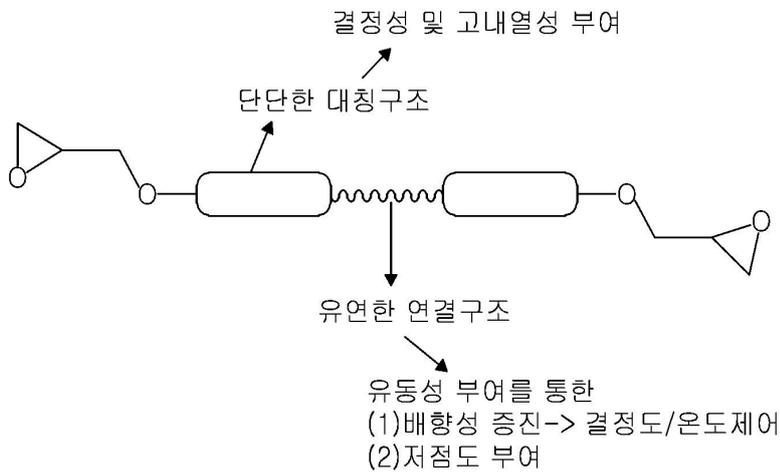
	실시예 2	비교예 1
CTE(α_1 , ppm/°C)	61	64

[0119]

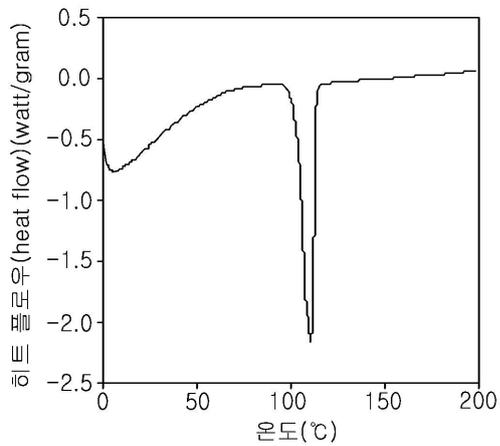
상기 표 1에서 알 수 있듯이, 본 발명에 의한 에폭시 수지를 포함하는 실시예 2의 복합체(경화물)은 비교예 1의 바이페닐계 에폭시 수지 복합체에 비하여 낮은 CTE를 나타내며, 이로부터 내열특성 및 치수안정성이 개선됨을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

