

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 9 日(09.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/105071 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/50 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08G 59/20 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067639
- (22) 国際出願日: 2011 年 8 月 2 日(02.08.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-021558 2011 年 2 月 3 日(03.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ナミックス株式会社 (NAMICS Corporation) [JP/JP]; 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川 3 9 9 3 番地 Niigata (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小原 和之 (KOHARA Kazuyuki) [JP/JP]; 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川 3 9 9 3 番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP). 山田 可奈子 (YAMADA Kanako) [JP/JP]; 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川 3 9 9 3 番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 1 2 番 5 号 早川トナカイビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN SEALING MATERIAL FOR SEMICONDUCTOR

(54) 発明の名称: 半導体樹脂封止材

(57) Abstract: The invention provides a resin sealing material for a semiconductor which has excellent injectability, inhibits the formation of fillet cracks and voids, and inhibits a reduction in the glass transition temperature. The resin sealing material for a semiconductor is characterized in comprising (A) an epoxy resin, (B) an amine curing agent, (C) a filler, (D) a core-shell rubber, and (E) a reactive diluent, wherein the reactive diluent (E) is formed from a compound having two or more glycidyl groups in one molecule and the amine curing agent (B) content is 0.5 to 1.5 equivalents per epoxy equivalent of epoxy resin (A) and reactive diluent (E).

(57) 要約: 本発明は、注入性に優れ、フィレットクラックおよびボイドの発生が抑制され、ガラス転移温度の低下が抑制された半導体樹脂封止材を提供するものであり、(A) エポキシ樹脂、(B) アミン系硬化剤、(C) フィラー、(D) コアシェルゴム、および、(E) 反応性希釈剤よりなり、前記 (E) 反応性希釈剤が、1 分子中に 2 以上のグリシジル基を含む化合物からなり、前記 (B) アミン系硬化剤の含有量が、前記 (A) エポキシ樹脂および前記 (E) 反応性希釈剤のエポキシ当量に対して、0.5 ~ 1.5 当量であることを特徴とする半導体樹脂封止材を提供する。

WO 2012/105071 A1

明 細 書

発明の名称：半導体樹脂封止材

技術分野

[0001] 本発明は、アンダーフィルとして用いられる半導体樹脂封止材に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の小型化、軽量化、高性能化に伴い半導体の実装形態がワイヤーボンド型からフリップチップ型へと変化してきている。

フリップチップ型の半導体装置は、 bumps 電極を介して基板上の電極部と半導体素子とが接続された構造を持っている。この構造の半導体装置は、温度サイクル等の熱付加が加わった際に、エポキシ樹脂等の有機材料製の基板と、半導体素子と、の熱膨張係数の差によって bumps 電極に応力がかかり、 bumps 電極にクラック等の不良が発生することが問題となっている。この不良発生を抑制するためにアンダーフィルと呼ばれる半導体樹脂封止材を用いて、半導体素子と基板との間のギャップを封止し、両者を互いに固定することによって、耐サーマルサイクル性を向上させることが広く行われている。

アンダーフィルとして用いられる液状封止材は、注入性、接着性、硬化性、保存安定性等に優れ、かつ、ボイドが発生しないことが求められる。また、液状封止材によって封止した部位が、耐湿性、耐サーマルサイクル性、耐リフロー、耐クラック性、耐反り等に優れることが求められる。

[0003] 上述した要求特性を満足するため、アンダーフィルとして用いられる半導体樹脂封止材は、エポキシ樹脂を主剤とし、該エポキシ樹脂の硬化剤、および、フィラーを通常含有する。ここで、上記の成分に加えて、硬化促進剤を含有する場合もある。

[0004] エポキシ樹脂の硬化剤には、アミン系硬化剤、フェノール系硬化剤、酸無水物系硬化剤などがあるが、これらの中でもアミン系硬化剤が、種類も多く、また、半導体素子のパッシベーション膜（例えば、ポリイミドなど）との密着性に優れることから、アンダーフィルとして使用した際に耐吸湿リフロ

一性に優れるので主流になりつつある。

[0005] アンダーフィルによって、半導体素子と基板との間のギャップを封止するうえで解消すべき問題点として、フィレットクラックの問題がある。

フィレットクラックの問題を解消するため、アンダーフィルにゴム成分に添加することが一般的に知られている。しかしながら、アンダーフィルにゴム成分を添加した場合、粘度が上昇し、アンダーフィルの注入性が低下する。

樹脂組成物の粘度を下げるには、希釈剤の使用が有効な方法である。

このような目的で用いられる希釈剤は、非反応性のものと反応性のものとに分けることができる。非反応性の希釈剤としては、トルエン、MEKなどの有機溶剤が用いられるが、これらの有機溶剤は沸点が低いため、アンダーフィルの粘度を下げるのに非反応性の希釈剤を使用すると、ボイド発生の原因となるおそれがある。

一方、反応性の希釈剤は分子内にエポキシ基を持つことにより、硬化剤と反応して硬化物の一部となるため、このような問題はおこらず、物性低下は比較的少ないものが多い。反応性希釈剤の代表的なものとしては、各種のモノエポキシ化合物や多価アルコールのグリシジルエーテル化合物があり、特許文献1にも例示されている。

しかしながら、これらの反応性希釈剤を使用した場合、樹脂硬化物のガラス転移温度（ T_g ）や強靱性が著しく低下する問題がある。

[0006] 特許文献2に記載の封止用エポキシ樹脂組成物は、低応力を維持しつつ、流動性が良く、金型汚れの発生を低減できるとされている。

しかしながら、特許文献2に記載の封止用エポキシ樹脂組成物は、常温で固体のオルトクレゾールノボラックエポキシ樹脂と相溶化させたシリコーン変性樹脂を含有するので、粘度の上昇、ひいては、注入性の低下が問題となる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平6－172336号公報

特許文献2：特開平8－176270号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は上記した従来技術の問題点を解決するため、アンダーフィルとして使用した際に、注入性に優れ、フィレットクラックの発生および進展、ならびに、ボイドの発生が抑制された半導体樹脂封止材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の目的を達成するため、本発明は、（A）エポキシ樹脂、（B）アミン系硬化剤、（C）フィラー、（D）コアシェルゴム、および、（E）反応性希釈剤よりなり、

前記（E）反応性希釈剤が、1分子中に2以上のグリシジル基を含む化合物からなり、

前記（B）アミン系硬化剤の含有量が、前記（A）エポキシ樹脂および前記（E）反応性希釈剤のエポキシ当量に対して、0.5～1.5当量であることを特徴とする半導体樹脂封止材を提供する。

[0010] 本発明の半導体樹脂封止材において、前記（D）コアシェルゴムのコア部分の構成材料がシリコンゴムまたはブタジエンゴムのいずれかであることが好ましい。

[0011] 本発明の半導体樹脂封止材において、前記（E）反応性希釈剤がポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルであることが好ましい。

[0012] 本発明の半導体樹脂封止材において、前記（D）コアシェルゴムの含有量が、前記（A）エポキシ樹脂100質量部に対して、3～55質量部であることが好ましい。

[0013] 本発明の半導体樹脂封止材において、前記（E）反応性希釈剤の含有量が、前記（A）エポキシ樹脂100質量部に対して、1～30質量部であることが好ましい。

[0014] 本発明の半導体樹脂封止材において、前記（D）フィラーの含有量が、半導体樹脂封止材の全成分の合計 100 質量部に対して、30～80 質量部であることが好ましい。

[0015] また、本発明は、本発明の半導体樹脂封止材を用いて封止部位を封止してなる電子部品を提供する。

発明の効果

[0016] 本発明の半導体樹脂封止材は、常温（25℃）での粘度が 300 Pa・s 以下と低く、アンダーフィルとして使用した際に注入性が良好である。

本発明の半導体樹脂封止材は、（D）成分、すなわち、コアシェルゴムの含有による低弾性率化によって、アンダーフィルとして使用した際に、フィレット部に生じる応力が低減され、フィレットクラックの発生を抑制することができる。

また、フィレットクラックが発生した場合には、（D）成分として含有させたコアシェルゴムが応力緩和剤として作用し、フィレットクラックの進展を抑制する。

また、本発明の半導体樹脂封止材は、（E）成分として含有させた 1 分子中に 2 以上のグリシジル基を含む化合物からなる反応性希釈剤の作用により、硬化後のアンダーフィルの強靱性が向上し、フィレットクラックが発生した場合であっても、その進展を抑制することができる。

また、本発明の半導体樹脂封止材は、アンダーフィルとして使用した際に、密着性が良好であり、吸湿リフロー試験時に剥離が生じることがなく、信頼性が高い。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の半導体樹脂封止材は、以下に示す（A）～（E）成分を必須成分として含有する。

[0018] （A）成分：エポキシ樹脂

（A）成分のエポキシ樹脂は、本発明の半導体樹脂封止材の主剤をなす成

分である。

(A) 成分のエポキシ樹脂は、常温で液状であることが好ましいが、常温で固体のものであっても、他の液状のエポキシ樹脂又は希釈剤により希釈し、液状を示すようにして用いることができる。

具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、エーテル系又はポリエーテル系エポキシ樹脂、オキシラン環含有ポリブタジエン、アミノフェノール型エポキシ樹脂、シリコンエポキシコポリマー樹脂等が例示される。

[0019] 特に、液状であるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の平均分子量が約400以下のもの；p-グリシジルオキシフェニルジメチルトリスビスフェノールAジグリシジルエーテルのような分岐状多官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ビスフェノールF型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂の平均分子量が約570以下のもの；ビニル（3，4-シクロヘキセン）ジオキシド、3，4-エポキシシクロヘキシルカルボン酸（3，4-エポキシシクロヘキシル）メチル、アジピン酸ビス（3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）5，1-スピロ（3，4-エポキシシクロヘキシル）-m-ジオキサンのような脂環式エポキシ樹脂；3，3'，5，5'-テトラメチル-4，4'-ジグリシジルオキシビフェニルのようなビフェニル型エポキシ樹脂；ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジル、3-メチルヘキサヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロテレフタル酸ジグリシジルのようなグリシジルエステル型エポキシ樹脂；ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、テトラグリシジルスビス（アミノメチル）シクロヘキサンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ならびに1，3-ジグリシジル-5-メチル-5-エチルヒダントインのようなヒダントイン型エ

ポキシ樹脂；ナフタレン環含有エポキシ樹脂が例示される。また、1, 3-ビス(3-グリシドキシプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンのようなシリコン骨格をもつエポキシ樹脂も使用することができる。さらに、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルのようなジエポキシド化合物；トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルのようなトリエポキシド化合物等も例示される。

[0020] 常温で固体ないし超高粘性のエポキシ樹脂を併用することも可能であり、そのようなエポキシ樹脂として、高分子量のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂等が例示される。これらは、常温で液体であるエポキシ樹脂と組み合わせ、流動性を調節して使用することができる。

[0021] 常温で固体ないし超高粘性であるエポキシ樹脂を用いる場合、低粘度のエポキシ樹脂、例えば、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルのようなジエポキシド化合物；トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルのようなトリエポキシド化合物等と組み合わせることが好ましい。

[0022] 希釈剤を用いる場合、非反応性希釈剤及び反応性希釈剤のいずれをも使用することができるが、反応性希釈剤が好ましい。本明細書において、反応性希釈剤は、1個のエポキシ基を有する、常温で比較的 low 粘度の化合物をいうこととし、目的に応じて、エポキシ基以外に、他の重合性官能基、たとえばビニル、アリル等のアルケニル基；又はアクリロイル、メタクリロイル等の不飽和カルボン酸残基を有していてもよい。このような反応性希釈剤としては、n-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p-s-

ブチルフェニルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、 α -ピネンオキシドのようなモノエポキシド化合物；アリルグリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジル、1-ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサンのような他の官能基を有するモノエポキシド化合物等が例示される。

[0023] (A) 成分としてのエポキシ樹脂は、単独でも、2種以上併用してもよい。エポキシ樹脂自体が、常温で液状であることが好ましい。中でも好ましくは、液状ビスフェノール型エポキシ樹脂、液状アミノフェノール型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂である。さらに好ましくは液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂、液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂、p-アミノフェノール型液状エポキシ樹脂、1,3-ビス(3-グリシドキシプロピル)テトラメチルジシロキサンである。

[0024] (B) 成分：アミン系硬化剤

本発明の半導体樹脂封止材では、エポキシ樹脂の硬化剤として、アミン系硬化剤を使用する。その理由は、種類も多く、半導体素子のパッシベーション膜（例えば、ポリイミドなど）との密着性に優れるため、アンダーフィルとして使用した際に吸湿リフロー性試験時の剥離を防止できるからである。

アミン系硬化剤としては、特に限定されず、公知のアミン系硬化剤の幅広く選択することができる。具体例としては、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタミン、m-キシレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミンなどの脂肪族ポリアミン、イソフォロンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ノルボルネンジアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサンなどの脂環式ポリアミン、N-アミノエチルピペラジン、1,4-ビス(2-アミノ-2-メチルプロピル)ピペラジンなどのピペラジン型のポリアミン、ジエチルトルエンジアミン、ジメチルチオトルエンジアミン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、ビス(メチルチオ)トルエンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジエチルトルエンジアミン

、トリメチレンビス（４－アミノベンゾエート）、ポリテトラメチレンオキシド、ジ－ｐ－アミノベンゾエートなどの芳香族ポリアミン類が挙げられる。また、市販品として、Ｔ－１２（商品名、三洋化成工業製）（アミン当量 １１６）が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いても、２種以上の硬化剤を配合して用いても良い。これらの中でも、ジメチルチオトルエンジアミン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジエチルジフェニルメタン、ビス（メチルチオ）トルエンジアミン等の変性芳香族アミンが硬化性、保存安定性に優れることから好ましい。

[0025] 本発明の半導体樹脂封止材において、（Ｂ）成分としてのアミン系硬化剤の含有量は、（Ａ）成分としてのエポキシ樹脂および（Ｅ）成分としての反応性希釈剤のエポキシ当量に対して、０．５～１．５当量である。上記範囲外であると、アンダーフィルとして使用した際に、硬化性の低下、密着性の低下、ガラス転移点の低下などの問題が起きることがある。

[0026] （Ｃ）成分：フィラー

本発明の半導体樹脂封止材において、（Ｃ）成分としてのフィラーは、半導体樹脂封止材の熱膨張係数を調整することにより、アンダーフィルとして使用した際に耐サーマルサイクル性を向上させる。また、アンダーフィルとして使用した際の耐熱性、耐湿性の向上にも寄与する。

[0027] 本発明の半導体樹脂封止材において、（Ｃ）成分としてのフィラーの含有量は、半導体樹脂封止材の全成分の合計１００質量部に対して、３０～８０質量部であることが、上述したフィラーの含有による効果を発揮するうえで好ましい。３０質量部未満だと、耐サーマルサイクル性、耐熱性、耐湿性の向上といったフィラーを含有することによる効果が十分発揮されないおそれがある。一方、８０質量部超だと、半導体樹脂封止材の粘度が上昇して、アンダーフィルとして使用した際に注入性が悪化するおそれがある。

[0028] （Ｃ）成分としてのフィラーは、アンダーフィルとして用いられる半導体樹脂封止材に添加されるものから広く選択することができる。具体的には、シリカ、アクリルビーズ、ガラスビーズ、ウレタンビーズ等が挙げられる。

これらの中でも、シリカがコストや半導体樹脂封止材の他の成分との相溶性の理由から好ましい。

これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0029] (C) 成分としてのフィラーの形状は、特に限定されず、不定形、球状、りん片等のいずれの形態であってもよい。

また、(C) 成分としてのフィラーは、必要に応じて、表面処理を施されたものであってもよい。例えば、粒子表面に酸化皮膜を形成させたものや、エポキシ系、アクリル系等のカップリング剤により表面処理したものであってもよい。

[0030] (C) 成分としてのフィラーの平均粒径（粒状でない場合は、その平均最大径）は、特に限定されないが、0.05～50 μm であることが、半導体樹脂封止材中にフィラーを均一に分散させるうえで好ましく、また、半導体封止材をアンダーフィルとして使用した際の注入性に優れる等の理由から好ましい。0.05 μm 未満だと、半導体樹脂封止材の粘度が上昇して、アンダーフィルとして使用した際に注入性が悪化するおそれがある。50 μm 超だと、半導体樹脂封止材中にフィラーを均一に分散させることが困難になるおそれがある。(C) 成分としてのフィラーの平均粒径は、0.1～30 μm であることがより好ましい。

[0031] (D) 成分：コアシェルゴム

本発明の半導体樹脂封止材において、(D) 成分としてのコアシェルゴムは、アンダーフィルとして使用した際のフィレットクラックの発生および進展を抑制する目的で含有させる。

具体的には、(D) 成分、すなわち、コアシェルゴムの含有による低弾性率化によって、アンダーフィルとして使用した際に、フィレット部に生じる応力が低減され、フィレットクラックの発生を抑制することができる。

また、フィレットクラックが発生した場合には、(D) 成分として含有させたコアシェルゴムが応力緩和剤として作用し、フィレットクラックの進展を抑制する。

[0032] 本明細書において、コアシェルゴムとは、互いに異なる組成のコア層と、それを覆う1以上のシェル層と、で構成される多層構造のゴム材料を指す。コアシェルゴムとして、後述するように、コア層を柔軟性に優れた材料で構成し、シェル層を半導体樹脂封止材の他の成分に対する親和性、特に、(A)成分としてのエポキシ樹脂に対する親和性に優れた材料で構成することにより、ゴム成分の配合による低弾性率化を達成しつつ、半導体樹脂封止材における分散性が良好となる。

コア層の構成材料としては、柔軟性に優れた材料が用いられる。具体的には、シリコン系エラストマー、ブタジエン系エラストマー、スチレン系エラストマー、アクリル系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、シリコン／アクリル系複合系エラストマーなどが挙げられる。

一方、シェル層の構成材料としては、半導体樹脂封止材の他の成分に対する親和性、特に、(A)成分としてのエポキシ樹脂に対する親和性、に優れた材料が用いられる。

具体的には、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの中でも、アクリル樹脂が、半導体樹脂封止材の他の成分に対する親和性、特に、(A)成分としてのエポキシ樹脂に対する親和性の観点から好ましい。

[0033] 本発明の半導体樹脂封止材において、(D)成分のコアシェルゴムは、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることが、半導体樹脂封止材をアンダーフィルとして使用する際の注入性が優れること、および、半導体樹脂封止材をアンダーフィルとして使用した際のフィレットクラックの発生および進展を抑制する効果に優れることから好ましい。

(D)成分のコアシェルゴムは、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0034] 本発明の半導体樹脂封止材において、(D)成分としてのコアシェルゴムの含有量が(A)成分としてのエポキシ樹脂100質量部に対して、3～55質量部であることが好ましい。3質量部未満だと、フィレットクラックの発生および進展を抑制できないおそれがある。一方、55質量部超だと、半

導体樹脂封止材の常温での粘度が上昇し、アンダーフィルとして使用する際に、注入性が悪化するおそれがある。

(D) 成分としてのコアシェルゴムの含有量は、(A) 成分としてのエポキシ樹脂 100 質量部に対して、5～50 質量部であることがより好ましい。

[0035] (E) 成分：反応性希釈剤

本発明の半導体樹脂封止材において、(E) 成分としての反応性希釈剤は、半導体樹脂封止材の粘度を下げる目的で含有させる。

[背景技術] の欄で述べたように、反応性希釈剤は分子内にエポキシ基を持つことにより、硬化剤と反応して硬化物の一部となるものであり、各種のモノエポキシ化合物や多価アルコールのグリシジルエーテル化合物が、反応性希釈剤として従来使用されていたが、これら硬化剤との反応に寄与する官能基（エポキシ基、グリシジル基）が 1 分子中に 1 つのみの化合物を反応性希釈剤として使用した場合、硬化時に三次元的な架橋を形成することができないため、樹脂硬化物のガラス転移温度（ T_g ）や強靱性が著しく低下する問題があった。

本発明の半導体樹脂封止材では、(E) 成分の反応性希釈剤として、1 分子中に 2 以上のグリシジル基を含む化合物からなるものを用いることで、硬化時に三次元的に架橋を形成する。これにより、半導体樹脂封止材をアンダーフィルとして用いた際に、硬化時におけるガラス転移温度（ T_g ）や強靱性の低下が抑制される。

[0036] (E) 反応性希釈剤として用いる 1 分子中に 2 以上のグリシジル基を含む化合物としては、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（以下、「PPGE」と略す。）等が例示される。

[0037] 本発明の半導体樹脂封止材において、(E) 成分としての反応性希釈剤の含有量が (A) 成分としてのエポキシ樹脂 100 質量部に対して 1～30 質量部であることが好ましい。1 質量部未満だと、半導体樹脂封止材の常温での粘度が上昇し、アンダーフィルとして使用する際に、注入性が悪化するお

それがある。また、半導体樹脂封止材をアンダーフィルとして用いた際に、硬化時におけるガラス転移温度（ T_g ）や強靱性が低下し、フィレットクラックの発生および進展を抑制できないおそれがある。一方、30質量部超だと、半導体樹脂封止材をアンダーフィルとして用いた際に、密着性に劣り、吸湿リフロー試験時に剥離が生じるおそれがある。

[0038] 本発明の半導体樹脂封止材は、上記（A）～（E）成分以外に、以下に述べる成分を必要に応じて含有してもよい。

[0039] （F）成分：硬化促進剤

本発明の半導体樹脂封止材は、（F）成分として硬化促進剤を含有してもよい。

（F）成分としての硬化促進剤は、エポキシ樹脂の硬化促進剤であれば、特に限定されず、公知のものを使用することができる。例えば、イミダゾール系硬化促進剤（マイクロカプセル型、エポキシアダクト型を含む）、第三級アミン系硬化促進剤、リン化合物系硬化促進剤等が挙げられる。

これらの中でもイミダゾール系硬化促進剤が、半導体樹脂封止材の他の成分との相溶性、および、半導体樹脂封止材の硬化速度という点で優れることから好ましい。

[0040] イミダゾール系硬化促進剤の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物等が挙げられる。

また、マイクロカプセル型イミダゾールやエポキシアダクト型イミダゾールと呼ばれるカプセル化イミダゾールも用いることができる。すなわち、イミダゾール化合物を尿素やイソシアネート化合物でアダクトし、さらにその表面をイソシアネート化合物でブロックすることによりカプセル化したイミダゾール系潜在性硬化剤や、イミダゾール化合物をエポキシ化合物でアダクトし、さらにその表面をイソシアネート化合物でブロックすることによりカプセル化したイミダゾール系潜在性硬化剤も用いることができる。具体的に

は、例えば、ノバキュアHX3941HP、ノバキュアHXA3042HP、ノバキュアHXA3922HP、ノバキュアHXA3792、ノバキュアHX3748、ノバキュアHX3721、ノバキュアHX3722、ノバキュアHX3088、ノバキュアHX3741、ノバキュアHX3742、ノバキュアHX3613（いずれも旭化成ケミカルズ社製、商品名）等を挙げることができる。なお、ノバキュアはカプセル化イミダゾールと熱硬化性エポキシ樹脂とをある比率にて混合した製品である。

[0041] (F) 成分として硬化促進剤を含有させる場合、硬化促進剤の含有量の好適範囲は硬化促進剤の種類によって異なる。イミダゾール系硬化促進剤の場合、(A) 成分としてのエポキシ樹脂100質量部に対して、0.05～50質量部であることがより好ましく、0.1～30質量部であることがさらに好ましい。

[0042] (G) 成分：シランカップリング剤

本発明の半導体樹脂封止材は、アンダーフィルとして使用した際の密着性を向上させるために、(G) 成分としてシランカップリング剤を含有してもよい。

(G) 成分のシランカップリング剤としては、エポキシ系、アミノ系、ビニル系、メタクリル系、アクリル系、メルカプト系等の各種シランカップリング剤を用いることができる。これらの中でも、エポキシ系シランカップリング剤が、半導体樹脂封止材をアンダーフィルとして使用した際の密着性および機械的強度を向上させる効果に優れることから好ましい。

エポキシ系シランカップリング剤の具体例としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン（商品名：KBM-303、信越化学株式会社製）、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン（商品名：KBM-402、信越化学株式会社製）、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-403、信越化学株式会社製）、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、（商品名：KBE-402、信越化学株式

社製)、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(商品名:KBE-403、信越化学株式会社製)等が挙げられる。

(G)成分としてシランカップリング剤を含有させる場合、半導体樹脂封止材の全成分の合計質量に対して、0.01~5質量%であることが好ましく、0.05~3質量%であることがより好ましい。

[0043] 本発明の半導体樹脂封止材は、上記(A)~(G)以外の成分を必要に応じて含有してもよい。このような成分の具体例としては、消泡剤、イオントラップ剤、界面活性剤、表面改質剤、顔料、染料、その他着色剤などを配合することができる。各配合剤の種類、配合量は常法通りである。

[0044] (半導体樹脂封止材の調製)

本発明の半導体樹脂封止材は、上記の(A)~(E)成分、ならびに、場合により、上記(F)~(G)成分、および、消泡剤、イオントラップ剤、界面活性剤、表面改質剤、顔料、染料、その他着色剤等の任意成分を混合し、攪拌して調製される。混合攪拌には、ライカイ機、ポットミル、三本ロールミル、回転式混合機、二軸ミキサー等の混合機を用いることができるが、勿論、これに限定されない。(A)成分としてのエポキシ樹脂が固形の場合には、加熱などにより液状化ないし流動化し混合することが好ましい。

各成分を同時に混合しても、一部成分を先に混合し、残り成分を後から混合するなど、適宜変更しても差支えない。

[0045] 以下、本発明の半導体樹脂封止材の特性について述べる。

[0046] 本発明の半導体樹脂封止材は、常温(25℃)での粘度が250Pa・s以下と低く、アンダーフィルとして使用した際に注入性が良好である。

本発明の半導体樹脂封止材は、常温(25℃)での粘度が200Pa・s以下であることが好ましく、100Pa・s以下であることがより好ましい。

[0047] 本発明の半導体樹脂封止材は、(D)成分、すなわち、コアシェルゴムの含有による低弾性率化によって、アンダーフィルとして使用した際に、フィレット部に生じる応力が低減され、フィレットクラックの発生を抑制するこ

とができる。

なお、本発明の半導体樹脂封止材は、後述する実施例に記載の手順で測定した硬化後の曲げ弾性率が15 GPa以下であることが好ましい。

また、フィレットクラックが発生した場合には、(D)成分として含有させたコアシェルゴムが応力緩和剤として作用し、フィレットクラックの進展を抑制する。

[0048] また、本発明の半導体樹脂封止材は、(E)成分として含有させた1分子中に2以上のグリシジル基を含む化合物からなる反応性希釈剤の作用により、硬化後のアンダーフィルの強靱性が向上し、フィレットクラックが発生した場合であっても、その進展を抑制することができる。

[0049] また、本発明の半導体樹脂封止材は、アンダーフィルとして使用した際に、密着性が良好であり、吸湿リフロー試験時に剥離が生じることがなく、信頼性が高い。

[0050] また、本発明の半導体樹脂封止材は、ガラス転移温度(T_g)が、55℃以上であり、半導体樹脂封止材をアンダーフィルとして使用した際にフリップチップ型半導体装置の bumps 電極の補強性に優れている。本発明の半導体樹脂封止材は、ガラス転移温度(T_g)が60℃以上であることが好ましい。

[0051] これらの特性により、本発明の半導体樹脂封止材は、アンダーフィルとして用いるのに好適である。

また、本発明の半導体樹脂封止材は、接着剤等の用途にも用いることができる。

[0052] 次に本発明の半導体樹脂封止材の使用方法を、アンダーフィルとしての使用を挙げて説明する。

本発明の半導体樹脂封止材をアンダーフィルとして使用する場合、以下の手順で基板と半導体素子との間のギャップに本発明の半導体樹脂封止材を充填する。

基板をたとえば70～130℃に加熱しながら、半導体素子の一端に本発

明の半導体樹脂封止材を塗布すると、毛細管現象によって、基板と半導体素子との間のギャップに本発明の半導体樹脂封止材が充填される。この際、本発明の半導体樹脂封止材の充填に要する時間を短くするため、基板を傾斜させたり、該ギャップ内外に圧力差を生じさせてもよい。

該ギャップに本発明の半導体樹脂封止材を充填させた後、該基板を所定温度で所定時間、具体的には、80～200℃で0.2～6時間加熱して、半導体樹脂封止材を加熱硬化させることによって、該ギャップを封止する。

[0053] 本発明の電子部品は、本発明の半導体樹脂封止材をアンダーフィルとして使用し、上記の手順で封止部位、すなわち、基板と半導体素子との間のギャップを封止したものである。ここで封止を行う電子部品としては、半導体素子が挙げられ、集積回路、大規模集積回路、トランジスタ、サイリスタおよびダイオードおよびコンデンサ等で特に限定されるものではない。

実施例

[0054] 以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0055] (実施例1～17、比較例1～5)

下記表に示す配合割合となるように、ロールミルを用いて原料を混練して実施例1～17、比較例1～5の半導体樹脂封止材を調製した。なお、表中の各組成に関する数値は質量部を表している。

なお、表中の記号は、それぞれ以下を表わす。

(A) エポキシ樹脂

エポキシ樹脂A1：ビスフェノールF型エポキシ樹脂、製品名YDF8170、東都化成株式会社製

エポキシ樹脂A2：ナフタレンエポキシ樹脂、製品名HP4032D、DIC株式会社製

エポキシ樹脂A3：アミノフェノール型エポキシ樹脂、製品名JER630、ジャパンエポキシレジン株式会社製

(B) アミン系硬化剤

アミン系硬化剤 B 1 : 4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジエチルジフェニルメタン、製品名カヤハード A - A、日本化薬株式会社製

アミン系硬化剤 B 2 : ジエチルトリエンジアミン、製品名エタキュア 1 0 0、ALBEMARLE Co., Ltd. 製

アミン系硬化剤 B 3 : ジメチルチオトルエンジアミン (変性芳香族アミンを含む)、製品名アデカ EH 1 0 5 L、株式会社 ADEKA 製

(C) フィラー

フィラー C 1 : エポキシ表面処理シリカフィラー (平均粒径 $2 \mu\text{m}$)、製品名 SE 5 2 0 0 S E E、株式会社アドマテックス製

(D) コアシェルゴム

コアシェルゴム D 1 : コア : シリコーンゴム (シリコーン系エラストマー)、シェル : アクリル樹脂、平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$

コアシェルゴム D 2 : コア : ブタジエンゴム (ブタジエン系エラストマー)、シェル : アクリル樹脂、平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$

(E) 反応性希釈剤

反応性希釈剤 E 1 : ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル (エポキシ当量 : 3 2 0、全塩素量 : 1 0 0 0 p p m)、

(F) 硬化促進剤

硬化促進剤 F 1 : イミダゾール系硬化促進剤、製品名 2 P 4 M H Z、四国化成工業株式会社製

(G) シランカップリング剤

シランカップリング剤 G 1 : エポキシ系シランカップリング剤 (3 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)、K B M 4 0 3、信越化学株式会社製

[0056] 調製した半導体樹脂封止材を評価用試料として以下の評価を実施した。

(粘度)

ブルックフィールド粘度計を用いて、液温 25°C 、 50 rpm で調製直後の評価用試料の粘度を測定した。

[0057] (注入性)

FR-4基板（基板サイズ30.0mm×30.0mm×厚さ0.75mm）上にガラス基板（サイズ20mm×26mm×厚さ1.25mm）を50μmのギャップを空けて張り合わせた試験片を、表面温度が110℃のホットプレート上に置き、該ギャップの中に評価用試料を毛管作用により注入させ、20mmまでの到達時間を測定した。

[0058]（ガラス転移温度（T_g））

評価用試料を165℃で120min加熱硬化させ8mmφ×200mmの円柱状に成形した硬化物について、ブルカーASX製TMA4000SAを用いて、TMA法によりガラス転移温度を測定した。

[0059]（弾性率（曲げ弾性率））

離型剤を塗布したガラス板とガラス板との間に評価用試料を挟み、165℃、120分で厚さ350μmのシート状（試験片の大きさ；10×40mm）に硬化させ、万能試験機（（株）島津製作所製 AG-1）を用いて室温での曲げ弾性率を求めた。

なお、n=3で測定し、平均値を検査値とする。

また、試験片の膜厚及び幅は、5点測定し、平均値を計算値に用いる。

（測定温度：15～30℃）

[0060]（吸湿リフロー性）

株式会社日立超LSIシステムズ製JKIT Type III基板上にPHASE 2 E175__LF（株式会社日立超LSIシステムズ製）をフリップチップ実装させた評価用基板（基板サイズ52.5mm×30.0mm×厚さ0.73mm、ダイサイズ10mm×10mm×厚さ0.73mm、PIパッシベーションダイ、Sn-3Ag-0.5Cuバンプ、バンプピッチ175μm）の間隙に、評価用試料を毛管作用により注入させ、165℃のバッチ式温風乾燥機にて2時間硬化させたのち、デジタルマルチメーターにより抵抗値を測定した。

次いで、リフロー炉にてMAX 260℃のリフロー処理を行い次いで60℃／60%の恒温恒湿槽に40時間放置し、再度リフロー処理を3回行った

後、抵抗値および超音波探傷機（SAT）を用いて剥離の状態を観察した。剥離が全く観察されず導通不良のない場合（抵抗値が硬化後に対する変化率が±10%未満である場合）を◎、チップ面積に対する剥離の発生している面積の割合が1%未満でありかつ導通不良のない場合を○、剥離の範囲が1%以上もしくは導通不良のある場合を×とし、○以上の評価のものを吸湿リフロー性が良好であるとした。

[0061]（フィレットクラック）

上記と同様に吸湿リフローを行った試験基板を、サーマルサイクル（−5℃／30min. ⇔ 125℃／30min.）へ1000サイクル投入した後、フィレットクラックをマイクログラフにて観察した。フィレットクラックの、ダイと水平方向の長さを計測し、ダイ周辺長さに対する割合が10%未満の場合は◎、10%以上30%未満の場合を○、30%以上を×とし、○以上の評価のものを吸湿リフロー性が良好であるとした。

[0062] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
エポキシ樹脂A1	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂A2						
エポキシ樹脂A3						
アミン系硬化剤B1	43	43	43	43	43	40.3
アミン系硬化剤B2						
アミン系硬化剤B3						
フィラーC1	239	244	247	262	314	236
コアシェルゴムD1	3	5	15	50	55	15
コアシェルゴムD2						
反応性希釈剤E1	15	15	15	15	15	0.5
硬化促進剤F1						
シランカップリング剤G1	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.36
硬化物当量／ エポキシ当量	1	1	1	1	1	1
粘度[Pa·s]	29	35	55	180	250	98
注入性[sec]	150	180	330	800	1200	370
Tg[°C]	85	85	85	85	85	100
弾性率[GPa]	9.3	9.2	8.8	8.3	8.3	8.8
吸湿リフロー性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
フィレットクラック	○	◎	◎	◎	◎	○

[0063]

[表2]

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
エポキシ樹脂A1	100	100	100	100	100	50
エポキシ樹脂A2						50
エポキシ樹脂A3						
アミン系硬化剤B1	40.5	46	47	21.5	64.9	45
アミン系硬化剤B2						
アミン系硬化剤B3						
フィラーC1	237	289	298	229	295	265
コアシェルゴムD1	15	15	15	15	15	15
コアシェルゴムD2						
反応性希釈剤E1	1	30	35	15	15	15
硬化促進剤F1						
シラップリング剤G1	1.37	1.7	1.76	1.33	1.75	1.55
硬化物当量／ エポキシ当量	1	1	1	0.5	1.5	1
粘度[Pa·s]	95	40	37	52	53	165
注入性[sec]	360	410	300	320	330	354
T _g [°C]	99	69	64	62	73	97
弾性率[GPa]	8.8	8.9	8.7	9.4	8.6	9.1
吸湿リフロー性	◎	◎	○	◎	◎	◎
フィレットクラック	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0064] [表3]

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
エポキシ樹脂A1	50	100	100	100	100
エポキシ樹脂A2					
エポキシ樹脂A3	50				
アミン系硬化剤B1	77	17.8	21.1	43.0	43.0
アミン系硬化剤B2			21.1		
アミン系硬化剤B3		17.8			
フィラーC1	389	251	261	262	265
コアシェルゴムD1	15	15	15		15
コアシェルゴムD2				15	
反応性希釈剤E1	15	15	15	15	15
硬化促進剤F1					2.38
シラップリング剤G1	2.35	1.46	1.52	1.53	1.53
硬化物当量／ エポキシ当量	1	1	1	1	1
粘度[Pa·s]	51	45	20	38	55
注入性[sec]	310	330	270	260	330
T _g [°C]	110	75	94	85	90
弾性率[GPa]	8.8	8.7	8.9	8.8	8.8
吸湿リフロー性	◎	◎	◎	◎	◎
フィレットクラック	◎	◎	◎	◎	◎

[0065]

[表4]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
エポキシ樹脂A1	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂A2					
エポキシ樹脂A3					
アミン系硬化剤B1	43	40	40	13	86.5
アミン系硬化剤B2					
アミン系硬化剤B3					
フィラーC1	239	295	235	216	328
コアシェルゴムD1	0	55	15	15	15
コアシェルゴムD2					
反応性希釈剤E1	15	0	0	15	15
硬化促進剤F1					
シラカップリング剤G1	1.53	1.35	1.35	1.24	1.95
硬化物当量／ エポキシ当量	1	1	1	0.3	2.0
粘度[Pa·s]	20	1200	100	50	51
注入性[sec]	110	注入不可	380	300	320
T _g [°C]	85	100	100	硬化せず	58
弾性率[GPa]	9.5	8.6	8.9	硬化せず	8.8
吸湿リフロー性	◎	×	◎	硬化せず	×
フィレットクラック	×	×	×	硬化せず	◎

[0066] 実施例1～17の半導体樹脂封止材は、25℃における粘度が300Pa・s以下であった。

また、実施例1～17の半導体樹脂封止材は、注入性評価において、評価用試料が20mmまで到達する時間が1200sec以下と短かった。特に、実施例1～4、および、6～17は800sec以下であった。

また、実施例1～17の半導体樹脂封止材は、ガラス転移温度（T_g）が55℃以上であり、曲げ弾性率も15GPa以下であった。

また、実施例1～17の半導体樹脂封止材は、吸湿リフロー性評価の結果も良好であった。特に、実施例1～8、および、10～17は、吸湿リフロー性評価の結果が特に優れていた。

また、実施例1～17の半導体樹脂封止材は、フィレットクラック評価の結果も良好であった。特に、実施例2～5、および7～17はフィレットクラック評価の結果が特に優れていた。

一方、（D）成分のコアシェルゴムを含有しない比較例1の半導体樹脂封止材、および、（E）成分の反応性希釈剤を含有しない比較例2、3の半導体封止材は、フィレットクラック評価の結果が劣っていた。なお、（E）成分の反応性希釈剤を含有せず、（D）成分のコアシェルゴムの含有量が高い

比較例 2 では粘度の上昇が確認され、注入性評価の際、注入不可であった。

(B) 成分のアミン系硬化剤の含有量が、(A) 成分のエポキシ樹脂および(E) 成分の反応性希釈剤に対する当量比で 0.5 当量未満の比較例 4 では半導体樹脂封止材が硬化しなかった。

(B) 成分のアミン系硬化剤の含有量が、(A) 成分のエポキシ樹脂および(E) 成分の反応性希釈剤に対する当量比で 1.5 当量超の比較例 5 ではアンダーフィルとして使用した際に密着性が低下し、吸湿リフロー性評価の際に剥離を生じた。

請求の範囲

- [請求項1] (A) エポキシ樹脂、(B) アミン系硬化剤、(C) フィラー、(D) コアシェルゴム、および、(E) 反応性希釈剤よりなり、
前記(E) 反応性希釈剤が、1分子中に2以上のグリシジル基を含む化合物からなり、
前記(B) アミン系硬化剤の含有量が、前記(A) エポキシ樹脂および前記(E) 反応性希釈剤のエポキシ当量に対して、0.5～1.5当量であることを特徴とする半導体樹脂封止材。
- [請求項2] 前記(D) コアシェルゴムのコア部分の構成材料がシリコンゴムまたはブタジエンゴムのいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の半導体樹脂封止材。
- [請求項3] 前記(E) 反応性希釈剤がポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルであることを特徴とする請求項1または2に記載の半導体樹脂封止材。
- [請求項4] 前記(D) コアシェルゴムの含有量が、前記(A) エポキシ樹脂100質量部に対して、3～55質量部であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の半導体樹脂封止材。
- [請求項5] 前記(E) 反応性希釈剤の含有量が、前記(A) エポキシ樹脂100質量部に対して、1～30質量部であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の半導体樹脂封止材。
- [請求項6] 前記(D) フィラーの含有量が、半導体樹脂封止材の全成分の合計100質量部に対して、30～80質量部であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の半導体樹脂封止材。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の半導体樹脂封止材を用いて封止部位を封止してなる電子部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/50(2006.01)i, C08G59/20(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/50, C08G59/20, C08L51/04, C08L63/00, H01L23/29, H01L23/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-45123 A (National Starch and Chemical Investment Holding Corp.), 28 February 2008 (28.02.2008), claims 1 to 5, 16; paragraphs [0001] to [0003], [0013] to [0017], [0019], [0020]; examples & US 2008/0039555 A1 & EP 1887033 A1	1-7
Y	JP 2004-75835 A (Namics Corp.), 11 March 2004 (11.03.2004), claims 1, 7; paragraphs [0001], [0016], [0017] (Family: none)	1-7
Y	JP 11-140069 A (Tohto Kasei Co., Ltd.), 25 May 1999 (25.05.1999), paragraphs [0001], [0005], [0006], [0020], [0021] to [0023]; example 3 (Family: none)	1, 2, 4-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 August, 2011 (23.08.11)

Date of mailing of the international search report
06 September, 2011 (06.09.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067639

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-518796 A (International Business Machines Corp.), 24 June 2004 (24.06.2004), claims & US 2002/0111420 A1 & WO 2002/065542 A2	1-7
Y	JP 2006-505675 A (National Starch and Chemical Investment Holding Corp.), 16 February 2006 (16.02.2006), claims & US 2004/0087681 A1 & EP 1558678 A1 & WO 2004/044053 A1	1-7
Y	JP 2004-18803 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G59/50(2006.01)i, C08G59/20(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i,
H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G59/50, C08G59/20, C08L51/04, C08L63/00, H01L23/29, H01L23/31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-45123 A (ナショナル スターチ アンド ケミカル イン ベストメント ホールディング コーポレイション) 2008.02.28, 請求項 1-5、16、[0001]-[0003]、[0013]-[0017]、[0019]、[0020]、 実施例 & US 2008/0039555 A1 & EP 1887033 A1	1-7
Y	JP 2004-75835 A (ナミックス株式会社) 2004.03.11, 請求項 1、7、[0001]、[0016]、[0017] (ファミリーなし)	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 3 4 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 11-140069 A (東都化成株式会社) 1999. 05. 25, [0001]、[0005]、[0006]、[0020]、[0021]-[0023]、実施例 3 (ファミリーなし)	1, 2, 4-7
Y	JP 2004-518796 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・ コーポレーション) 2004. 06. 24, 特許請求の範囲 & US 2002/0111420 A1 & WO 2002/065542 A2	1-7
Y	JP 2006-505675 A (ナショナル スターチ アンド ケミカル イ ンベストメント ホールディング コーポレーション) 2006. 02. 16, 特許請求の範囲 & US 2004/0087681 A1 & EP 1558678 A1 & WO 2004/044053 A1	1-7
Y	JP 2004-18803 A (住友ベークライト株式会社) 2004. 01. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7