

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3976367号

(P3976367)

(45) 発行日 平成19年9月19日(2007.9.19)

(24) 登録日 平成19年6月29日(2007.6.29)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 63/00 (2006.01)
 CO8K 3/22 (2006.01)
 CO8K 9/06 (2006.01)
 CO8L 35/00 (2006.01)
 CO8L 101/00 (2006.01)

CO8L 63/00 B
 CO8K 3/22
 CO8K 9/06
 CO8L 35/00
 CO8L 101/00

請求項の数 10 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-59257
 (22) 出願日 平成9年3月13日(1997.3.13)
 (65) 公開番号 特開平10-251486
 (43) 公開日 平成10年9月22日(1998.9.22)
 審査請求日 平成15年11月13日(2003.11.13)

(73) 特許権者 000003964
 日東電工株式会社
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
 (74) 代理人 100079382
 弁理士 西藤 征彦
 (72) 発明者 執行 ひとみ
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
 電工株式会社内
 (72) 発明者 山本 裕子
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
 電工株式会社内
 (72) 発明者 山口 美穂
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
 電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体封止用樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の(イ)、(ロ)、(ホ)成分とともに、難燃剤成分として、下記の(ハ)および(ニ)成分を含有する半導体封止用樹脂組成物であって、上記(ハ)、(ニ)および(ホ)成分の合計含有量が、半導体封止用樹脂組成物全体の60～92重量%に設定され、かつ(ハ)成分中の金属水酸化物と(ニ)成分である金属酸化物の合計含有量が、半導体封止用樹脂組成物全体の4～40重量%の範囲に設定されるとともに、(ニ)成分である金属酸化物が、(ハ)成分中の金属水酸化物に対して10～50重量%の割合で用いられていることを特徴とする半導体封止用樹脂組成物。

(イ) エポキシ樹脂。

(ロ) 硬化剤。

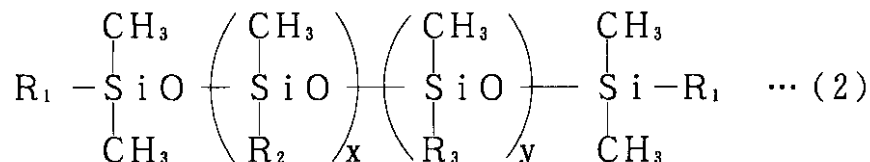
(ハ) 下記の一般式(1)で表される金属水酸化物が、下記の一般式(2)で表されるシリコン化合物によって処理されてなる処理済み金属水酸化物。

【化1】

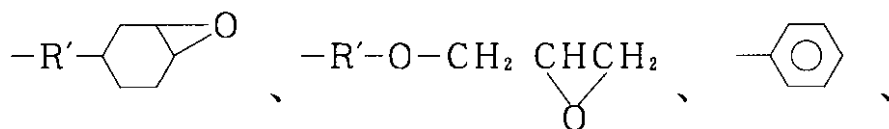


〔上記式(1)において、Mは金属元素であり、a、b、cは正数、mは1以上の正数である。〕

【化2】



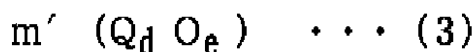
〔上記式(2)において、 x 、 y は整数であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、
 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{R}'\text{OH}$ 、



$-\text{R}'\text{NHR}''\text{NH}_2$ 、 $-\text{R}'\text{SH}$ および $-\text{POA}$ (ポリアルキレン
 オキシド) からなる群から選ばれた少なくとも一つの基であって、 R_1
 R_2 、 R_3 は互いに同じであっても異なってもよい。なお、 R'
 R'' は $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n=1\sim 10$) である。]

(二) 下記の一般式(3)で表される金属酸化物。

【化3】



〔上記式(3)において、 Q は、周期律表のIVa、Va、VIa、VIIa、VIII、Ib、IIbから選ばれた族に属する金属元素であり、かつ上記式(1)の M とは異なる金属元素である。また、 d 、 e は正数、 m' は1以上の正数である。]

(ホ) 無機質充填剤。

【請求項2】

上記一般式(1)で表される金属水酸化物中の金属元素を示す M が、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、ニッケル、コバルト、スズ、亜鉛、銅、鉄、チタンまたはホウ素である請求項1記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項3】

上記一般式(3)で表される金属酸化物中の金属元素を示す Q が、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛またはカドミウムである請求項1または2記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項4】

上記一般式(1)で表される金属水酸化物と、一般式(3)で表される金属酸化物とが複合化して複合化金属水酸化物となっている請求項1～3のいずれか一項に記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項5】

上記複合化金属水酸化物が、 $s\text{MgO} \cdot (1-s)\text{NiO} \cdot c\text{H}_2\text{O}$ ($0 < s < 1$ 、 $0 < c < 1$) である請求項4記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項6】

上記複合化金属水酸化物が、 $s\text{MgO} \cdot (1-s)\text{ZnO} \cdot c\text{H}_2\text{O}$ ($0 < s < 1$ 、 $0 < c < 1$) である請求項4記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項7】

上記複合化金属水酸化物の含有量が、樹脂組成物全体の1～30重量%の範囲に設定されている請求項4～6のいずれか一項に記載の半導体封止用樹脂組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 8】

樹脂組成物硬化体の抽出液が pH 6.0 ~ 8.0 の範囲であって、かつ、その塩素イオン濃度が、樹脂組成物硬化体 1 g あたり 200 μg 以下である請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の半導体封止用樹脂組成物の硬化体が、厚み 1 / 16 インチでの UL 94 燃焼試験において、V - 0 相当の難燃性を示すものである請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の半導体封止用樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置。 10

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、難燃性および耐湿信頼性に優れた半導体封止用樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

トランジスタ、IC、LSI等の半導体素子は、従来セラミック等によって封止され半導体装置化されていたが、最近では、コスト、量産性の観点から、プラスチックを用いた樹脂封止型の半導体装置が主流になっている。この種の樹脂封止には、従来からエポキシ樹脂組成物が用いられており良好な成績を収めている。しかし、半導体分野の技術革新によって集積度の向上とともに素子サイズの大形化、配線の微細化が進み、パッケージも小形化、薄形化する傾向にあり、これに伴って封止材料に対してより以上の信頼性の向上が要望されている。 20

【0003】

一方、半導体装置等の電子部品は、難燃性の規格であるUL94 V - 0に適合することが必要不可欠である。従来から、半導体封止用樹脂組成物に難燃作用を付与する方法として、臭素化エポキシ樹脂および酸化アンチモンを添加する方法が一般的に行われている。 30

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、上記難燃化付与技術に関して2点大きな問題があった。

【0005】

第1の問題点として、三酸化アンチモン自身の有害性、燃焼時に臭化水素、ブロム系ガス、臭素化アンチモン等の発生による人体への有害性や機器への腐食性と、半導体素子封止過程で産出する産業廃棄物や使用後の半導体装置の処分の問題等環境上の安全性が問題となっている。

【0006】

第2の問題点としては、上記難燃化付与技術を採用した半導体装置を高温で長時間放置すると、遊離した臭素の影響で半導体素子上のアルミニウム配線が腐食し、半導体装置の故障の原因となり高温信頼性の低下が問題となっている。 40

【0007】

上記の問題点を解決するために、難燃剤としてノンハロゲン - ノンアンチモン系である金属水酸化物を無機難燃剤として添加する方法が提案されている。しかしながら、この方法では大量の(例えば40重量%以上の)金属水酸化物を使用せねばならず、結果、別の大きな問題が生じることとなる。

【0008】

第1の問題点は、半田付け時に半導体装置の膨れや、クラックが発生しやすい点である。近年、半導体装置の実装方法として表面実装が主流になっており、半田付け時には半田 50

浸漬、赤外リフロー、ペーパーフェイスリフロー等の半田処理方法が選択されて使用される。いずれの処理を採用しても、半導体装置が高温（通常215～260）に曝されるため、従来の金属水酸化物が添加された樹脂組成物を用いた樹脂封止による半導体装置では、金属水酸化物の吸水量が多いため、吸湿した水分の急激な気化により半導体装置の膨れやクラックが発生するという、いわゆる、耐半田性の低下という問題が生じている。

【0009】

第2の問題点として、耐湿信頼性に関して80～130、相対湿度70～100%の高温高湿環境下での半導体素子機能が低下するという点である。また、発熱量の大きい半導体素子や自動車のエンジン周りに搭載する半導体装置等では、長期間の使用により脱水反応が生起するため、耐湿信頼性が低下するという問題が生じる可能性がある。

10

【0010】

このように、従来の難燃化技術では、上記のような問題が生じるため、燃焼時に有害ガスの発生のない、安全かつ無公害な材料であって、半導体装置の半田付け時において金属水酸化物の脱水による半導体装置の膨れやクラックを起こさず、長期間の高温高湿雰囲気下での放置によっても半導体素子上のアルミニウム配線の腐食や耐湿信頼性の低下の生起しない難燃化技術の開発が強く望まれている。そこで、本出願人は、熱硬化性樹脂および硬化剤とともに、金属水酸化物と金属酸化物とを併用した半導体封止用熱硬化性樹脂組成物を提案し上記課題の解決を図った（特願平7-507466号公報）。この半導体封止用熱硬化性樹脂組成物を用いることにより確かに難燃性および耐湿信頼性の向上効果は得られたが、近年の半導体分野の技術革新に伴いより一層の耐湿信頼性の向上が望まれその

20

【0011】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、安全性はもちろん、耐湿信頼性および難燃性に優れた半導体封止用樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置の提供を目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するため、本発明は、下記の（イ）、（ロ）、（ホ）成分とともに、難燃剤成分として、下記の（ハ）および（ニ）成分を含有する半導体封止用樹脂組成物であって、上記（ハ）、（ニ）および（ホ）成分の合計含有量が、半導体封止用樹脂組成物全体の60～92重量%に設定され、かつ（ハ）成分中の金属水酸化物と（ニ）成分である金属酸化物の合計含有量が、半導体封止用樹脂組成物全体の4～40重量%の範囲に設定されるとともに、（ニ）成分である金属酸化物が、（ハ）成分中の金属水酸化物に対して10～50重量%の割合で用いられていることを特徴とする半導体封止用樹脂組成物を第1の要旨とする。

30

（イ）エポキシ樹脂。

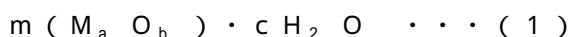
（ロ）硬化剤。

（ハ）下記の一般式（1）で表される金属水酸化物が、下記の一般式（2）で表されるシリコン化合物によって処理されてなる処理済み金属水酸化物。

【0013】

40

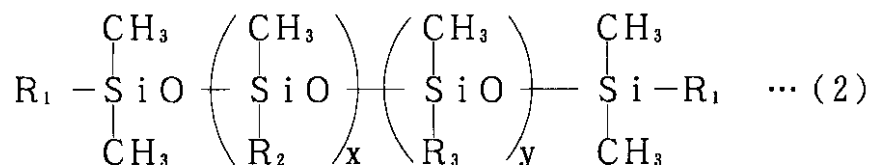
【化4】



〔上記式（1）において、Mは金属元素であり、a、b、cは正数、mは1以上の正数である。〕

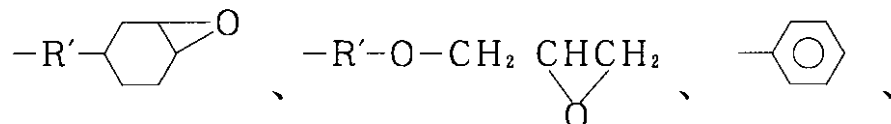
【0014】

【化5】



〔上記式(2)において、 x 、 y は整数であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、

$-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{R}'\text{OH}$ 、



$-\text{R}'\text{NHR}''\text{NH}_2$ 、 $-\text{R}'\text{SH}$ および-POA (ポリアルキレンオキシド) からなる群から選ばれた少なくとも一つの基であって、 R_1

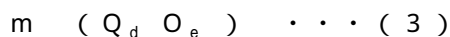
、 R_2 、 R_3 は互いに同じであっても異なってもよい。なお、 R'

、 R'' は $(\text{CH}_2)_n$ ($n=1\sim 10$)である。]

(二) 下記の一般式(3)で表される金属酸化物。

【0015】

【化6】



〔上記式(3)において、 Q は、周期律表のIVa、Va、VIa、VIIa、VIII、Ib、IIbから選ばれた族に属する金属元素であり、かつ上記式(1)のMとは異なる金属元素である。また、 d 、 e は正数、 m は1以上の正数である。]

(ホ) 無機質充填剤。

【0016】

また、本発明は、上記半導体封止用樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置を第2の要旨とする。

【0017】

すなわち、本発明者らは、安全性はもちろん耐湿信頼性および難燃性に優れた半導体封止用樹脂組成物を得るために一連の研究を重ねた。その研究の過程で、従来の難燃剤に代わる新たな難燃剤を得るために種々の化合物について試験を行った。その結果、樹脂としてエポキシ樹脂を用いるとともに、難燃剤として、上記一般式(1)で表される金属水酸化物が上記一般式(2)で表されるシリコン化合物によって処理されてなる処理済み金属水酸化物と、上記一般式(3)で表される金属酸化物とを併用すると、これら併用系の難燃剤は安全・無公害であり、さらに、耐湿信頼性に優れた封止樹脂用形成材料が得られることを見だし本発明に到達した。

【0018】

また、上記一般式(1)で表される金属水酸化物および上記一般式(3)で表される金属酸化物に代えて、この金属水酸化物と金属酸化物とが複合化した複合形態である複合化金属水酸化物を用いても、上記と同様、この複合化金属水酸化物は安全・無公害であり、優れた難燃性および耐湿信頼性が得られる。

【0019】

【発明の実施の形態】

つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0020】

本発明に用いられる半導体封止用樹脂組成物は、エポキシ樹脂(イ成分)と、硬化剤(

10

20

30

40

50

口成分)と、特殊な金属水酸化物(八成分)と、特定の金属酸化物(二成分)と、無機質充填剤(ホ成分)を用いて得られるものであり、通常、粉末状あるいはこれを打錠したタブレット状になっている。

【0021】

上記エポキシ樹脂(イ成分)としては、特に限定するものではなく従来公知のものが用いられる。例えば、ビスフェノールA型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ピフェニル型等があげられる。

【0022】

上記エポキシ樹脂(イ成分)とともに用いられる硬化剤(口成分)としては、例えば、フェノール樹脂、酸無水物、アミン化合物等従来公知のものが用いられる。そして、フェノール樹脂が好適に用いられる。上記フェノール樹脂としては、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールA型ノボラック、ナフトールノボラックおよびフェノールアララルキル樹脂等があげられる。

【0023】

上記エポキシ樹脂(イ成分)および硬化剤(口成分)とともに用いられる特殊な金属水酸化物(八成分)は、下記の一般式(1)で表される金属水酸化物が、下記の一般式(2)で表されるシリコン化合物によって処理されたものである。

【0024】

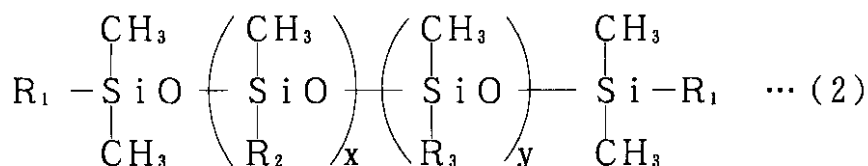
【化7】



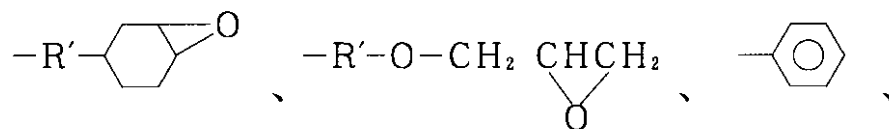
[上記式(1)において、Mは金属元素であり、a, b, cは正数、mは1以上の正数である。]

【0025】

【化8】



[上記式(2)において、x, yは整数であり、R₁, R₂, R₃は、
-CH₃、-OH、-NH₂、-H、-R' OH、



-R' NHR'' NH₂、-R' SHおよび-POA(ポリアルキレンオキシド)からなる群から選ばれた少なくとも一つの基であって、R₁, R₂, R₃は互いに同じであっても異なってもよい。なお、R', R''は-(CH₂)_n (n=1~10)である。]

【0026】

上記一般式(1)で表される金属水酸化物に関して、式(1)中の金属元素を示すMとしては、Al, Mg, Ca, Ni, Co, Sn, Zn, Cu, Fe, Ti, B等があげられる。

【0027】

上記式(1)で表される金属水酸化物の具体的な代表例としては、Al₂O₃ · c H₂

10

20

30

40

50

O ($0 < c \leq 3$)、 $MgO \cdot cH_2O$ ($0 < c \leq 1$)、 $CaO \cdot cH_2O$ ($0 < c \leq 1$)、 $Ni_bO \cdot cH_2O$ ($0.5 < b \leq 2$ 、 $0 < c \leq 2$)、 $CO_b \cdot cH_2O$ ($1 \leq b \leq 2$ 、 $0 < c \leq 2$)、 $PbO_b \cdot cH_2O$ ($0.5 \leq b \leq 2$ 、 $0 < c \leq 2$)、 $SnO_b \cdot cH_2O$ ($1 \leq b \leq 2$ 、 $0 < c \leq 2$)、 $ZnO \cdot cH_2O$ ($0 < c \leq 1$)、 $FeO_b \cdot cH_2O$ ($1 \leq b \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq c \leq 1.5$)、 $CuO_b \cdot cH_2O$ ($0.5 \leq b \leq 1$ 、 $0 < c \leq 1$)等があげられる。これらは2種以上併せて用いられる。特に2種以上併せて用いる際に、機械的に混合して用いることも有効である。

【0028】

上記一般式(1)で表される金属水酸化物のなかでも、単位重量あたりの脱水に伴う吸熱エネルギーの大きな金属水酸化物が好適に用いられる。さらに、エポキシ樹脂の分解温度付近に脱水に伴う吸熱の発生するものが好ましいことから、 $MgO \cdot cH_2O$ ($0 < c \leq 1$)、 $Al_2O_3 \cdot cH_2O$ ($0 < c \leq 3$)を用いることが特に好ましい。

10

【0029】

上記一般式(1)で表される金属水酸化物の熱的性質において、脱水開始温度が200以上であることが好ましい。特に好ましくは脱水開始温度が260以上のものである。なお、上記脱水開始温度とは、熱天秤を使用した熱重量法(大気中にて測定)により昇温速度10 /minで測定される値であり、加熱減量が5重量%に達したときの温度、および微分加熱減量値(加熱減量を時間で一次微分した値、すなわち加熱減量速度)が0.5重量%/minを超えたときの温度のいずれか低い方の温度とする。

【0030】

上記一般式(2)で表されるシリコン化合物の具体的な代表例としては、ジメチルシリコンオイル(SH200、東レ・ダウコーニング社製)、両末端OHシリコンオイル(PR X-413、東レ・ダウコーニング社製)、メチルフェニルシリコンオイル(SH510、東レ・ダウコーニング社製)、メチルヒドロジエンシリコンオイル(SH1107、東レ・ダウコーニング社製)、ポリエーテル変性シリコンオイル(BY16-005、東レ・ダウコーニング社製)、アルコール変性シリコンオイル(BY16-848、東レ・ダウコーニング社製)、アミノ変性シリコンオイル(BY16-828、東レ・ダウコーニング社製)、エポキシ変性シリコンオイル(SF8411、BY16-839、東レ・ダウコーニング社製)、カルボキシ変性シリコンオイル(SF8418、BY16-750、東レ・ダウコーニング社製)、メルカプト変性シリコンオイル(BY16-838、東レ・ダウコーニング社製)等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、金属水酸化物の表面に反応、付着させ、強固な撥水性の膜を形成するという点から、OH基やH基のような官能基をもつシリコン化合物が好適に用いられる。

20

30

【0031】

上記一般式(1)で表される金属水酸化物を、上記一般式(2)で表されるシリコン化合物によって処理する際の処理方法としては、特に限定するものではない。本発明において、上記処理方法としては、従来公知の方法によって上記シリコン化合物を金属水酸化物の表面に反応させて付着させるというような積極的な処理方法はもちろん、これ以外に、他の成分とともに単に両者を混合させるだけの工程処理をも含める。特に、本発明での処理方法としては、シリコン化合物を金属水酸化物の表面に反応させて付着させる積極的な処理方法が好ましい。例えば、上記金属水酸化物とシリコン化合物を溶媒中で攪拌混合した後、上記溶媒を除去する処理方法があげられる。

40

【0032】

このように、一般式(1)で表される金属水酸化物を、上記一般式(2)で表されるシリコン化合物によって処理する、すなわち、上記シリコン化合物を用いることによって、上記式(1)で表される金属水酸化物、後述の式(3)で表される金属酸化物との併用による難燃性向上効果とともに、耐湿信頼性を向上させるという作用効果を奏するようになる。

【0033】

50

上記一般式(1)で表される金属水酸化物を上記一般式(2)で表されるシリコン化合物によって処理する際の上記シリコン化合物の使用量は、上記金属水酸化物の3~20重量%の範囲内に設定することが好ましい。特に好ましくは3~10重量%である。すなわち、シリコン化合物の使用量が3重量%未満では、シリコン化合物を使用することにより得られる優れた耐湿信頼性の向上効果が得られ難く、逆にシリコン化合物の使用量が20重量%を超えると、これらを含有了した樹脂組成物の機械的強度が低下する傾向がみられるからである。

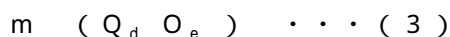
【0034】

上記エポキシ樹脂(イ成分)、硬化剤(ロ成分)および特殊な金属水酸化物(ハ成分)とともに用いられる特定の金属酸化物(ニ成分)は下記の一般式(3)で表されるもので

10

【0035】

【化9】



(上記式(3)において、Qは、周期律表のIVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib, IIbから選ばれた族に属する金属元素であり、かつ上記式(1)のMとは異なる金属元素である。また、d, eは正数、mは1以上の正数である。)

【0036】

本発明は、先に述べた特殊な金属水酸化物(ハ成分)とこの金属酸化物(ニ成分)とを併用することが特徴であり、その際には、前記式(1)で表される金属水酸化物の式(1)中の金属元素Mと、上記式(3)で表される金属酸化物の式(3)中の金属元素Qとは異なるものでなければならない。

20

【0037】

上記一般式(3)で表される金属酸化物中の金属元素を示すQは、周期律表のIVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib, IIbから選ばれた族に属する金属である。例えば、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、カドミウム等があげられ、単独でもしくは2種以上併せて選択される。

【0038】

具体的な代表例としては、 MgO 、 CaO 、 NiO_b ($0.5 < b < 2$)、 CoO_b ($1 < b < 2$)、 PbO_b ($0.5 < b < 2$)、 SnO_b ($1 < b < 2$)、 ZnO 、 FeO_b ($1 < b < 1.5$)、 CuO_b ($0.5 < b < 1$)、 TiO_b ($1 < b < 2$)、 PdO_b ($1 < b < 2$)等があげられる。

30

【0039】

上記シリコン化合物で処理される一般式(1)で表される金属水酸化物と、一般式(3)で表される金属酸化物との好適な組み合わせとしては、例えば、 $MgO \cdot H_2O$ 、 $Al_2O_3 \cdot cH_2O$ ($0 < c < 3$)の金属水酸化物と、 FeO_b ($1 < b < 1.5$)、 NiO 、 ZnO の金属酸化物との組み合わせがあげられる。

【0040】

さらに、上記式(1)で表される金属水酸化物および上記式(3)で表される金属酸化物は一般に粒状物であって、いずれもレーザー式粒度測定機による平均粒径0.1~30μmの範囲のものが好適に用いられる。特に好適なのは平均粒径0.5~20μmである。

40

【0041】

上記イ~ニ成分とともに用いられる無機質充填剤(ホ成分)としては、特に限定するものではなく従来公知の各種充填剤があげられる。例えば、石英ガラス粉末、タルク、シリカ粉末、アルミナ粉末、炭酸カルシウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素およびカーボンブラック粉末等があげられる。特にシリカ粉末を用いることが好適である。

【0042】

上記無機質充填剤の配合量は、この無機質充填剤に前述の金属水酸化物と金属酸化物を加算した無機物全体の合計量が、半導体封止用樹脂組成物全体の60~92重量%に設定

50

する必要がある。特に好ましくは70～90重量%である。すなわち、無機物全体量が60重量%を下回ると難燃性が低下するからである。

【0043】

そして、そのうち上記金属水酸化物と金属酸化物の含有量は、半導体封止用樹脂組成物全体の4～40重量%の範囲に設定する必要がある。特に好ましくは10～30重量%である。すなわち、金属水酸化物と金属酸化物の含有量が4重量%未満では、難燃効果に乏しく、40重量%を超えると、耐半田性および耐湿信頼性が低下するからである。このとき、併用する一般式(3)で表される金属酸化物は、一般式(1)で表される金属水酸化物に対して10～50重量%の割合で用いられる。すなわち、金属酸化物が金属水酸化物に対して10重量%未満では、金属酸化物による炭化促進が少ないため十分な難燃化効果が得られ難く、また50重量%を超えると、相対的に金属水酸化物が少なくなるため、難燃効果が得られ難くなるからである。

10

【0044】

また、場合によっては、上記八成分中の上記一般式(1)で表される金属水酸化物および上記二成分中の一般式(3)で表される金属酸化物に代えて、この金属水酸化物と金属酸化物とが複合化した複合形態である複合化金属水酸化物を用いることができる。上記複合化金属水酸化物を用いた場合の各成分の組み合わせは、エポキシ樹脂(イ成分)、硬化剤(ロ成分)、無機質充填剤(ホ成分)、前記一般式(2)で表されるシリコン化合物とともに上記複合化金属水酸化物を用いることとなる。そして、上記複合化金属水酸化物の具体的な代表例としては、 $sMgO \cdot (1-s)NiO \cdot cH_2O$ [$0 < s < 1$ 、 $0 < c < 1$]、 $sMgO \cdot (1-s)ZnO \cdot cH_2O$ [$0 < s < 1$ 、 $0 < c < 1$]、 $sAl_2O_3 \cdot (1-s)Fe_2O_3 \cdot cH_2O$ [$0 < s < 1$ 、 $0 < c < 3$]等があげられる。なかでも、酸化マグネシウム・酸化ニッケルの水和物、酸化マグネシウム・酸化亜鉛の水和物が特に好ましく用いられる。特に上記複合化金属水酸化物を使用する場合には、その使用量として樹脂組成物全体の1～30重量%の範囲でその難燃化効果を発揮することができる。この場合も、上記と同様、1重量%未満では難燃化効果が不十分となり、30重量%を超えると、半田耐熱性や耐湿信頼性が低下する傾向がみられる。

20

【0045】

そして、前記一般式(1)で表される金属水酸化物を用いた半導体封止用樹脂組成物としては、つぎのようにして抽出された抽出水中の塩素イオン濃度が上記樹脂組成物の硬化体1gあたり200 μ g以下であることが好ましい。すなわち、熱硬化性樹脂組成物5gと蒸留水50ccを専用の抽出容器に入れ、この容器を160の乾燥機内に20時間放置して抽出水(pH6.0～8.0)を抽出する。そして、上記抽出水をイオンクロマト分析して塩素イオン量(x)を測定する。この塩素イオン量(x)は樹脂組成物硬化体中のイオン量を10倍に希釈した値であるため、下記に示す式により樹脂組成物硬化体1gあたりの塩素イオン量を算出する。なお、上記抽出水のpHは6.0～8.0の範囲が好ましい。

30

【0046】

【数1】

樹脂組成物硬化体1gあたりの塩素イオン量(μ g) = $x \times (50 / 5)$

40

【0047】

すなわち、樹脂組成物硬化体の抽出水中に含有される塩素イオン濃度が200 μ gを超えて高いと、半導体素子、リードフレーム等の腐食が発生したり、耐湿性が劣化する傾向がみられるようになる。

【0048】

なお、本発明の半導体封止用樹脂組成物には、上記イ～ホ成分以外に、硬化促進剤、顔料、離型剤、可撓性付与剤等を必要に応じて適宜に添加することができる。

【0049】

上記硬化促進剤としては、従来公知のもの、例えば、1,8-ジアザ-ピシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリエチレンジアミン等の三級アミノ類、2-メチルイミダゾ

50

ール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のリン系硬化促進剤等があげられる。

【0050】

上記顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン等があげられる。また、上記離型剤としては、ポリエチレンワックス、パラフィンや脂肪酸エステル、脂肪酸塩等があげられる。

【0051】

さらに、上記可撓性付与剤としては、シリコーン樹脂やブタジエン-アクリロニトリルゴム等があげられる。

【0052】

また、本発明の半導体封止用樹脂組成物では、上記各成分に加えてさらに有機系難燃剤を併用すると、上記金属水酸化物の使用量を低減させることができ好ましい。代表的な有機系難燃剤としては、複素環骨格を有する化合物があげられる。

【0053】

上記複素環骨格を有する化合物としては、例えば、メラミン誘導体、シアヌレート誘導体、イソシアヌレート誘導体等の複素環骨格を有する化合物があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0054】

上記有機系難燃剤は、前記金属水酸化物、金属酸化物、複合化金属水酸化物と予め機械的に混合した後配合してもよいし、有機系難燃剤を溶剤に溶解してこれに前記金属水酸化物、金属酸化物、複合化金属水酸化物を添加して脱溶剤し表面処理したものをを用いてもよい。

【0055】

そして、上記有機系難燃剤の含有量は、前記金属水酸化物および金属酸化物の合計使用量、あるいは複合化金属水酸化物の使用量の1～10重量%の範囲に設定することが好ましい。特に好ましくは1.0～5.0重量%である。

【0056】

本発明の半導体封止用樹脂組成物は、例えばつぎのようにして製造することができる。まず、上記一般式(2)で表されるシリコーン化合物を用い、上記一般式(1)で表される金属水酸化物を前述の方法に従って処理する。ついで、このシリコーン化合物で処理した金属水酸化物(ハ成分)とともに、残りの各成分である、エポキシ樹脂(イ成分)、硬化剤(ロ成分)、金属酸化物(ニ成分)および無機質充填剤(ホ成分)ならびに必要な応じて他の添加剤を所定の割合で配合する。つぎに、この混合物をミキシングロール機等の混練機を用いて加熱状態で熔融混練し、これを室温に冷却する。そして、公知の手段によって粉碎し、必要に応じて打錠するという一連の工程によって目的とする半導体封止用樹脂組成物を製造することができる。

【0057】

このようにして得られる半導体封止用樹脂組成物を用いての半導体素子の封止方法は、特に限定するものではなく、通常のトランスファー成形等の公知の成形方法によって行うことができる。

【0058】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0059】

まず、実施例に先立って下記の表1に示す金属水酸化物、金属酸化物および複合化金属水酸化物を準備した。

【0060】

【表1】

10

20

30

40

		組成式	脱水開始温度	平均粒径
金属水酸化物	A	$MgO \cdot H_2O$	360℃	1 μm
	B	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	230℃	15 μm
金属酸化物	C	NiO	—	2 μm
	D	ZnO	—	1 μm
複合化金属水酸化物	E	$0.6MgO \cdot 0.4NiO \cdot H_2O$	300℃	2 μm
	F	$0.8MgO \cdot 0.2ZnO \cdot H_2O$	350℃	3 μm

10

【0061】

一方、下記の表2に示すシリコン化合物を準備した。

【0062】

【表2】

		組成式
シリコン化合物	G	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{SiO} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n - \text{SiO}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ $n \approx 130$
	H	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{SiO} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{H} \end{array} \right)_n - \text{SiO}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ $n \approx 50$

20

30

【0063】

【実施例1～16、比較例1～4】

まず、下記の表3～表5に示す組み合わせおよび配合量にて、金属水酸化物、金属酸化物および複合化金属水酸化物と、シリコン化合物を、溶媒（エチルアルコール）中で攪拌混合し、その後アルコールを除去したものを作製した。ついで、これと、下記の表3～表5に示す残りの各成分を同表に示す割合で配合し、ミキシングロール機（温度100

40

）で3分間溶融混練を行い、冷却固化した後粉碎して目的とする粉末状熱硬化性樹脂組成物を得た。

【0064】

【表3】

(重量部)

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
エポキシ樹脂*1		51.8	51.8	51.8	51.8	51.8	51.8	51.8	51.8
フェノール樹脂*2		46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2
金属水酸化物	A	180	180	180	180	—	—	180	—
	B	—	—	—	—	—	—	—	—
金属酸化物	C	25	25	25	—	—	—	25	—
	D	—	—	—	25	—	—	—	—
複合化金属水酸化物	E	—	—	—	—	190	—	—	190
	F	—	—	—	—	—	190	—	—
シリコン化合物	G	6	18	36	18	19	19	—	—
	H	—	—	—	—	—	—	18	19
シリカ粉末		630	630	650	630	650	650	630	650
リン系硬化促進剤		1	1	1	1	1	1	1	1
エステル系ワックス		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
オレフィン系ワックス		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
カーボンブラック		1	1	1	1	1	1	1	1
各成分の総量		942	954	992	954	960	960	954	960
金属水酸化物+金属酸化物の全量に対する割合 (%)		22	21	21	21	—	—	21	—
複合化金属水酸化物の全量に対する割合 (%)		—	—	—	—	20	20	—	20
シリコン化合物/シリコン化合物+金属水酸化物 (%)		3.2	9.2	17	9.2	9.1	9.1	9.2	9.1
金属酸化物/金属酸化物+金属水酸化物 (%)		12	12	12	12	—	—	12	—
無機物全量/組成物全量 (%)		89	88	86	88	88	88	88	88

*1 : ビスフェノール系エポキシ樹脂 (エポキシ当量 195)

*2 : フェノールノボラック樹脂 (水酸基当量 174)

【 0 0 6 5 】

【 表 4 】

(重量部)

		実 施 例							
		9	10	11	12	13	14	15	16
エポキシ樹脂*1		51.8	51.8	51.8	51.8	51.8	51.8	51.8	51.8
フェノール樹脂*2		46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2
金属水酸化物	A	50	320	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	45	320	180	180
金属水酸化物	C	10	40	—	—	15	40	25	25
	D	—	—	—	—	—	—	—	—
複合化金属水酸化物	E	—	—	20	260	—	—	—	—
	F	—	—	—	—	—	—	—	—
シリコン化合物	G	5	32	2	26	5	37	6	36
	H	—	—	—	—	—	—	—	—
シリカ粉末		820	480	840	550	820	480	630	650
リン系硬化促進剤		1	1	1	1	1	1	1	1
エステル系ワックス		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
オレフィン系ワックス		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
カーボンブラック		1	1	1	1	1	1	1	1
各成分の総量		986	973	963	937	986	978	942	992
金属水酸化物+金属酸化物の全量に対する割合 (%)		6.1	37	—	—	6.1	37	22	21
複合化金属水酸化物の全量に対する割合 (%)		—	—	2.1	28	—	—	—	—
シリコン化合物/シリコン化合物+金属水酸化物 (%)		9.1	9.1	9.1	9.1	10	10	3.2	17
金属酸化物/金属酸化物+金属水酸化物 (%)		17	11	—	—	25	11	12	12
無機物全量/組成物全量 (%)		89	86	89	86	87	86	89	86

*1: ビスフェノール系エポキシ樹脂 (エポキシ当量195)

*2: フェノールノボラック樹脂 (水酸基当量174)

【0066】

【表5】

(重量部)

		比較例			
		1	2	3	4
エポキシ樹脂*1		51.8	51.8	51.8	51.8
フェノール樹脂*2		46.2	46.2	46.2	46.2
金属水酸化物	A	180	180	—	—
	B	—	—	—	—
金属水酸化物	C	25	—	—	—
	D	—	25	—	—
複合化金属水酸化物	E	—	—	190	—
	F	—	—	—	190
シリコン化合物	G	—	—	—	—
	H	—	—	—	—
シリカ粉末		636	636	650	650
リン系硬化促進剤		1	1	1	1
エステル系ワックス		0.2	0.2	0.2	0.2
オレフィン系ワックス		0.8	0.8	0.8	0.8
カーボンブラック		1	1	1	1
各成分の総量		942	942	941	941
金属水酸化物+金属酸化物の全量に対する割合 (%)		22	22	20	20
複合化金属水酸化物の全量に対する割合 (%)		—	—	—	—
シリコン化合物/シリコン化合物+金属水酸化物 (%)		—	—	—	—
金属酸化物/金属酸化物+金属水酸化物 (%)		12	12	—	—
無機物全量/組成物全量 (%)		89	89	89	89

*1: ビスフェノール系エポキシ樹脂 (エポキシ当量195)

*2: フェノールノボラック樹脂 (水酸基当量174)

【0067】

このような実施例および比較例によって得られた熱硬化性樹脂組成物を用い、半導体素子をトランスファー成形(条件: 175 × 2分)し、175 × 5時間で後硬化することにより半導体装置を得た。この半導体装置は、80ピンQFP(クワッドフラットパッケージ、サイズ: 20 × 14 × 2mm)であり、ダイパッドサイズは8 × 8mmである。

【0068】

10

20

30

40

50

このようにして得られた半導体装置について、130 / 85%相対湿度の高温槽中に、バイアス電圧3.0Vをかけた状態で放置し、故障率50%になる時間を測定するPCBテストを行った。さらに、各熱硬化性樹脂組成物を用いて厚み1/16インチの試験片を成形し、UL94 V-0規格の方法に従って難燃性を評価した。これらの結果を下記の表6～表9に併せて示す。

【0069】

また、上記実施例および比較例によって得られた熱硬化性樹脂組成物の硬化体の塩素イオン濃度を測定した。なお、塩素イオン濃度の測定方法は、前述の方法に従った。この結果を下記の表6～表9に併せて示す。なお、各硬化体の抽出液のpH値も測定した。

【0070】

【表6】

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
難燃性(UL94-V0)	V-0 合格	V-0 合格	V-0 合格	V-0 合格	V-0 合格	V-0 合格
塩素イオン濃度 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	150	70	45	72	55	50
樹脂硬化体抽出液の pH値	7.3	7.6	7.8	7.5	7.6	7.5
耐湿信頼性テスト (PCBT) 平均寿命(時間)	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000

【0071】

【表7】

	実 施 例					
	7	8	9	10	11	12
難燃性(UL94-V0)	V-0 合格	V-0 合格	V-0 合格	V-0 合格	V-0 合格	V-0 合格
塩素イオン濃度 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	75	55	30	165	25	130
樹脂硬化体抽出液の pH値	7.5	7.4	7.2	7.8	7.3	7.5
耐湿信頼性テスト (PCBT) 平均寿命(時間)	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000

【0072】

【表8】

10

20

30

40

	実 施 例			
	13	14	15	16
難燃性(UL94-V0)	V-0 合 格	V-0 合 格	V-0 合 格	V-0 合 格
塩素イオン濃度 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	30	60	45	40
樹脂硬化体抽出液の pH値	7.6	7.8	7.6	7.6
耐湿信頼性テスト (PCBT) 平均寿命(時間)	>1000	>1000	>1000	>1000

10

【0073】

【表9】

20

	比 較 例			
	1	2	3	4
難燃性(UL94-V0)	V-0 合 格	V-0 合 格	V-0 合 格	V-0 合 格
塩素イオン濃度 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	250	265	220	215
樹脂硬化体抽出液の pH値	7.5	7.6	7.6	7.5
耐湿信頼性テスト (PCBT) 平均寿命(時間)	350	320	380	420

30

【0074】

上記表6～表9から明らかなように、実施例1～4は、金属水酸化物Aに対してシリコン化合物Gを3～17重量%の範囲で添加し処理したものであり、シリコン化合物の添加量が増えるに従って塩素イオン濃度が低くなった。そして、難燃性レベルはもちろん、耐湿信頼性においても良好な結果が得られた。

40

【0075】

また、実施例5,6は複合化金属水酸化物E, Fに対してシリコン化合物Gを9重量%の割合で添加し処理したものであり、難燃性レベルおよび耐湿信頼性とも良好な結果が得られた。

【0076】

そして、実施例7,8は、金属水酸化物Aあるいは複合金属水酸化物Eに対してシリコン化合物Hを9重量%の割合で添加し処理したものであり、難燃性レベルおよび耐湿信頼性とも良好な結果が得られた。

【0077】

50

さらに、実施例 9 ~ 12 は、金属水酸化物 A あるいは複合金属水酸化物 E に対してシリコン化合物 G を 9 重量 % の割合で添加し処理したものであり、また、実施例 13 ~ 16 は、金属水酸化物 B に対してシリコン化合物 G を 3 ~ 17 重量 % の範囲で添加し処理したものであり、いずれも難燃性レベルおよび耐湿信頼性とも良好な結果が得られた。

【0078】

一方、比較例については、金属水酸化物、複合金属水酸化物に対してシリコン化合物を添加せず未処理の状態 で用いたものであり、難燃性レベルに関しては問題はなかったが、いずれも塩素イオン濃度が高く、耐湿信頼性の評価テストの結果が実施例に比べて著しく悪かった。

【0079】

【発明の効果】

以上のように、本発明は、難燃剤成分として、前記一般式 (1) で表される金属酸化物が前記一般式 (2) で表されるシリコン化合物で処理された特殊な金属水酸化物 (八成分) と、特定の金属酸化物 (二成分) を含有する半導体封止用樹脂組成物を用いて半導体素子を封止したものである。このように、難燃剤成分として、上記特殊な金属水酸化物と特定の金属酸化物とを併用するため、高温高湿下においても従来の難燃剤である臭素化エポキシ樹脂と比較すると臭素の影響がなく半導体素子やアルミニウム配線の腐食等が生じず耐湿信頼性が向上して長寿命になる。さらに、有害なハロゲン化物や三酸化アンチモンを使用せずに難燃性の付与が可能となることから、安全性が非常に高く環境上無公害である。

【0080】

そして、上記八成分中の上記一般式 (1) で表される金属水酸化物および上記二成分中の一般式 (3) で表される金属酸化物に代えて、この金属水酸化物と金属酸化物とが複合化した複合形態である複合金属水酸化物を用いても、上記と同様、優れた難燃性および耐湿信頼性が付与され、しかも高い安全性をも備えている。

【0081】

このように、本発明の半導体装置は、無公害な難燃化技術、しかも半導体装置の信頼性を格段に向上させる技術を提供するものであり、産業上の利用価値は極めて高いものである。

10

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
H 0 1 L 23/29 (2006.01) H 0 1 L 23/30 R
H 0 1 L 23/31 (2006.01)

(72) 発明者 清水 満
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内

審査官 加賀 直人

(56) 参考文献 国際公開第 9 5 / 0 0 6 0 8 5 (W O , A 1)
特開平 0 3 - 0 6 8 1 5 8 (J P , A)
特開平 0 2 - 1 0 1 7 6 2 (J P , A)
特開昭 6 3 - 0 6 7 7 5 9 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 6 1 2 3 0 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 9 6 4 0 4 (J P , A)
特開昭 5 9 - 1 9 1 7 4 6 (J P , A)
特開昭 6 3 - 0 4 3 2 0 4 (J P , A)
特開昭 6 3 - 0 4 3 2 0 5 (J P , A)
特開昭 6 3 - 0 4 3 2 0 7 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int . Cl . , D B 名)
C08L 1/00-101/16
H01L 23/28-29/31