

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第6992967号
(P6992967)

(45)発行日 令和4年1月13日(2022.1.13)

(24)登録日 令和3年12月13日(2021.12.13)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 79/00 (2006.01)	C 0 8 L 79/00
H 0 1 L 23/29 (2006.01)	H 0 1 L 23/30 R
H 0 1 L 23/31 (2006.01)	C 0 8 L 61/00
C 0 8 L 61/00 (2006.01)	C 0 8 L 63/00
C 0 8 L 63/00 (2006.01)	

請求項の数 8 (全26頁)

(21)出願番号	特願2017-163515(P2017-163515)
(22)出願日	平成29年8月28日(2017.8.28)
(65)公開番号	特開2018-188611(P2018-188611)
	A)
(43)公開日	平成30年11月29日(2018.11.29)
審査請求日	令和2年5月11日(2020.5.11)
(31)優先権主張番号	特願2017-89980(P2017-89980)
(32)優先日	平成29年4月28日(2017.4.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)

(73)特許権者	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(74)代理人	100131635 弁理士 有永 俊
(72)発明者	渡辺 尚紀 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
審査官	京セラ株式会社内 渡辺 陽子

最終頁に続く

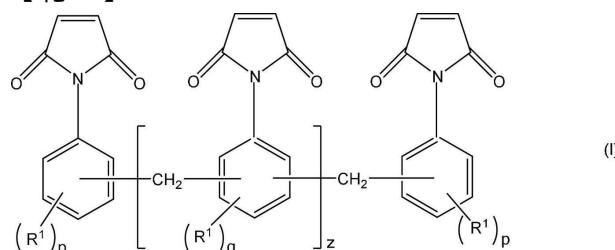
(54)【発明の名称】 封止成形材料用組成物及び電子部品装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(I)で表されるマレイミド樹脂と、(B)下記一般式(II)で表されるフェノール系硬化剤、及び下記一般式(III)で表されるフェノール系硬化剤の1種又は2種であるフェノール系硬化剤、並びに下記一般式(IV)で表されるベンゾオキサン樹脂から選ばれる少なくとも1種と、(C)下記一般式(V)~(VII)で表されるエポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種と、(D-1)有機リン系硬化促進剤と、(D-2)イミダゾール系硬化促進剤と、(E)(e-1)中空構造充填材を含む充填材と、を含有する封止成形材料用組成物。

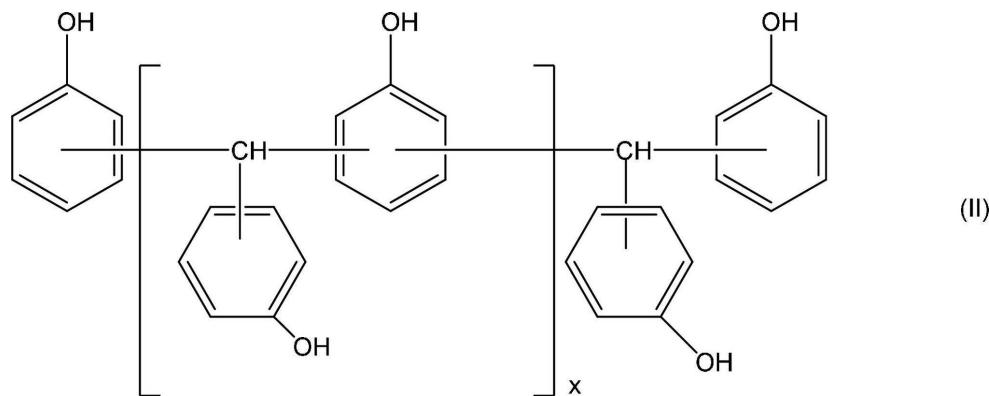
【化1】



(式中、R₁はそれぞれ独立に炭素数1~10の炭化水素基であって、炭化水素基はハロゲン原子で置換されていてもよい。R₁が複数存在する場合、該複数のR₁は、互いに同一でも異なっていてもよい。pはそれぞれ独立に0~4の整数、qは0~3の整数、zは

0 ~ 1 0 の整数である。)

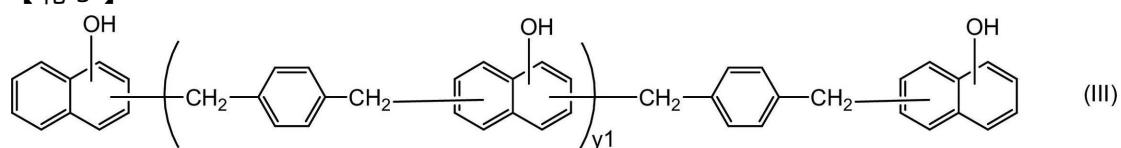
【化 2】



10

(式中、x は 0 ~ 1 0 である。)

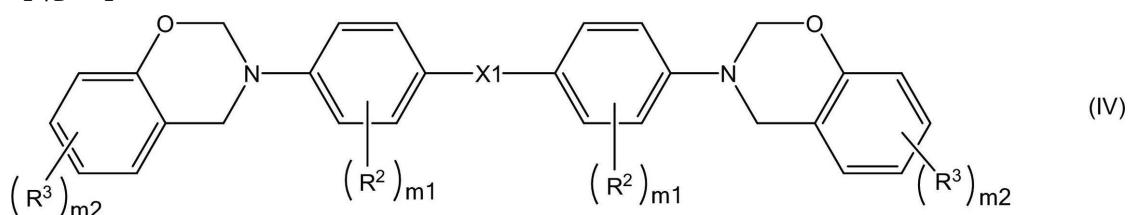
【化 3】



20

(式中、y 1 は 0 ~ 1 0 である。)

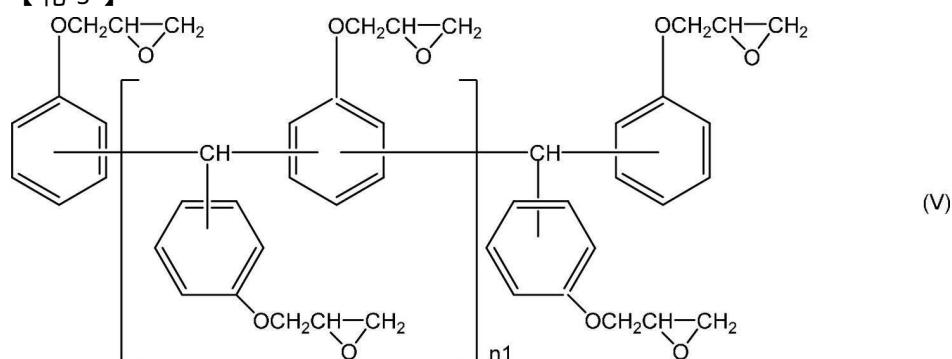
【化 4】



30

(式中、X 1 は炭素数 1 ~ 1 0 のアルキレン基、酸素原子、又は直接結合である。R 2 及び R 3 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基である。R 2 及び R 3 が複数存在する場合、複数の R 2 及び複数の R 3 は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。m 1 及び m 2 は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数である。)

【化 5】

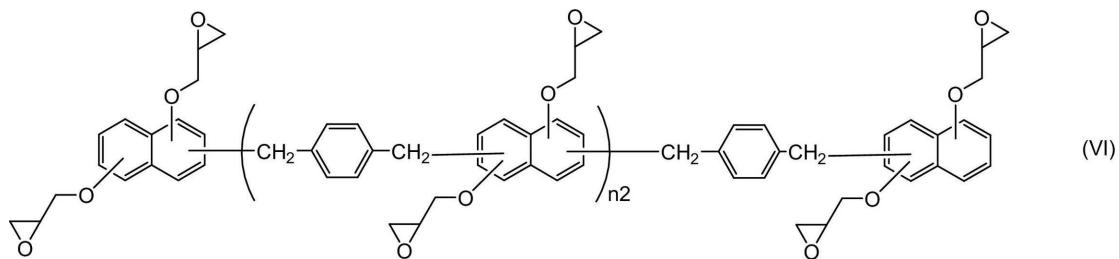


40

(式中、n 1 は 0 ~ 1 0 である。)

50

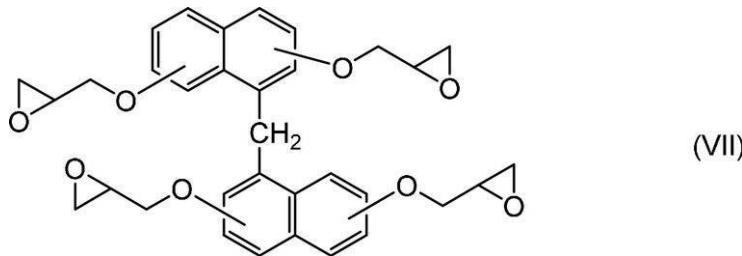
【化6】



(式中、 n_2 は 0 ~ 10 である。)

10

【化7】



20

【請求項2】

前記 (e-1) 中空構造充填材の平均粒径が 3 ~ 100 μm である請求項1に記載の封止成形材料用組成物。

【請求項3】

前記封止成形材料用組成物全量に対する前記 (e-1) 中空構造充填材の割合を、該 (e-1) 中空構造充填材の弾性率で除した値が 0.002 ~ 0.250 である請求項1又は2に記載の封止成形材料用組成物。

30

【請求項4】

前記 (e-1) 中空構造充填材が、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、該 (e-1) 中空構造充填材の含有量が (E) 充填材全量に対し 1 ~ 50 質量 % である請求項1 ~ 3 のいずれか一項に記載の封止成形材料用組成物。

30

【請求項5】

前記 (e-1) 中空構造充填材が、有機化合物からなり、該 (e-1) 中空構造充填材の含有量が (E) 充填材全量に対し 0.5 ~ 10 質量 % である請求項1 ~ 3 のいずれか一項に記載の封止成形材料用組成物。

【請求項6】

前記 (e-1) 中空構造充填材が、シルセスキオキサン化合物からなり、該 (e-1) 中空構造充填材の含有量が (E) 充填材全量に対し 0.5 ~ 10 質量 % である請求項1 ~ 3 のいずれか一項に記載の封止成形材料用組成物。

40

【請求項7】

前記 (D-2) 成分が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (液状) と、その質量比を 1 / 2.0 とした上で反応させた時の反応開始温度が、85 以上 175 未満を示すイミダゾール系硬化促進剤である請求項1 ~ 6 のいずれか一項に記載の封止成形材料用組成物。

【請求項8】

請求項1 ~ 7 のいずれか一項に記載の封止成形材料用組成物の硬化物により封止された素子を備える電子部品装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、封止成形材料用組成物、及び電子部品装置に関する。

【背景技術】

【0002】

從来から、トランジスタ、IC等の電子部品封止の分野では、エポキシ樹脂成形材料が広く用いられている。これは、エポキシ樹脂が、電気特性、耐湿性、機械特性、インサート品との接着性等のバランスに優れるからである。

【0003】

近年、資源エネルギーの将来的な枯渇に対する不安や、いわゆる地球温暖化問題等を背景に世界的に省エネルギーの機運が高まっており、電力の制御や変換を行い、「省エネ技術のキーデバイス」と言われるパワーデバイス（パワー半導体）が注目されている。

パワー半導体にとって電力変換効率はその性能を決定する非常に重要な項目であるが、ここにきて、從来のSi素子より変換効率の高い炭化ケイ素（SiC）や窒化ガリウム（GaN）等の化合物半導体の研究開発や市場での流通が活況を呈するようになってきた。

【0004】

パワー半導体の大きな特徴として、特にSiC素子はSi素子に比べ、高い耐電圧特性を有するため、これを適用すればより高い耐電圧を有するパワー半導体モジュールの実現が可能である。それに伴い、パワー半導体素子以外の周辺部材にも高い耐電圧特性、例えば耐トラッキング性や高い絶縁破壊電圧が要求される。

【0005】

一方、もう一つの大きな特徴として、從来のSi素子と比較して高温動作が可能である点を挙げることができる。前述した高い耐電圧特性を有することは、素子自身の発熱もこれまで以上になることを意味し、高温動作が可能となることと相まって、周辺部材にはこれまで以上の耐熱性が求められることになる。

SiCについては、300以上での動作報告もあり、封止用成形材料には高いガラス転移温度とともに高い耐熱分解性が求められることになる。

【0006】

封止用成形材料に高いガラス転移温度を与え、高温時信頼性を確保しようとする技術としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、マレイミド基を有する化合物、及びアルケニル基を有するフェノール化合物を必須成分とする封止用エポキシ樹脂組成物（例えば、特許文献1）、マレイミド化合物とベンゾオキサジン化合物を特定の比率で配合し、トリアゾール系化合物を添加した封止用樹脂組成物（例えば、特許文献2）等の報告がある。また、マレイミド樹脂とシアネートエステル樹脂の共重合物を樹脂成分とし、無機ナノ粒子を無機成分とした、有機-無機ナノハイブリッド樹脂に関する報告もある（例えば、特許文献3）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特許第4793565号

特開2015-101667号公報

特許第5358623号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

高温時信頼性を確保する為には、高いガラス転移温度（Tg）とともに、半導体インサート部品に対する高い密着力が必要であるが、一般に、これらの両立は困難であることが多く、半導体インサート部品との剥離が発生する等の問題を抱えることも少なくない。また、半導体インサート部品に対する十分な密着性を確保した上で、半導体部品の生産性に関わる成形材料の成形性との両立を図ることも困難な課題であり、從来の技術ではこれらの課題が十分に解決されているとは言いがたい。

【0009】

10

20

30

40

50

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、高いガラス転移温度 (T_g) を有し、成形性に優れるとともに、耐電圧性が高く、半導体インサート部品との密着性が良好な硬化物を得ることができる封止成形材料用組成物、及び該封止成形材料用組成物を用いた電子部品装置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】

[0 0 1 0]

本発明者らは、上記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、特定の構造を有するマレイミド樹脂と、特定の骨格を有するフェノール系硬化剤及び／又は特定の構造を有するベンゾオキサジン樹脂と、特定の骨格を有するエポキシ樹脂と、特定の構造を有する硬化促進剤と、特定の充填材とを含有する封止成形材料用組成物が、上記課題を解決することを見出した。

10

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

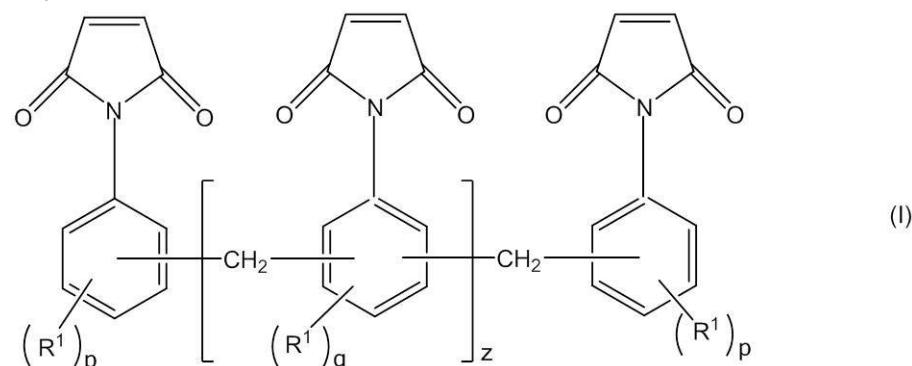
【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明は、以下の[1]～[8]を提供する。

[1] (A) 下記一般式 (I) で表されるマレイミド樹脂と、(B) 下記一般式 (I I) で表されるフェノール系硬化剤、及び下記一般式 (I I I) で表されるフェノール系硬化剤の 1 種又は 2 種であるフェノール系硬化剤、並びに下記一般式 (I V) で表されるベンゾオキサジン樹脂から選ばれる少なくとも 1 種と、(C) 下記一般式 (V) ~ (V I I) で表されるエポキシ樹脂から選ばれる少なくとも 1 種と、(D - 1) 有機リン系硬化促進剤と、(D - 2) イミダゾール系硬化促進剤と、(E) (e - 1) 中空構造充填材を含む充填材と、を含有する封止成形材料用組成物。

20

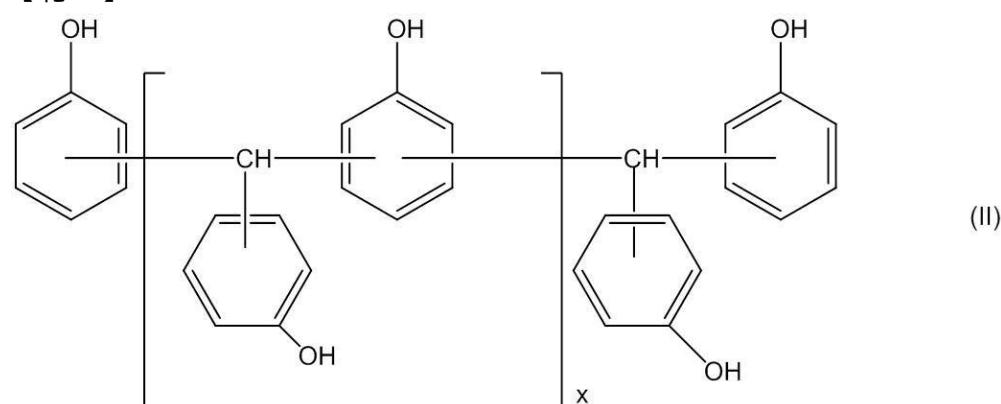
【化 1】



30

(式中、R¹はそれぞれ独立に炭素数1～10の炭化水素基であって、炭化水素基はハロゲン原子で置換されていてもよい。R¹が複数存在する場合、該複数のR¹は、互いに同一でも異なっていてもよい。pはそれぞれ独立に0～4の整数、qは0～3の整数、zは0～10の整数である。)

【化 2】

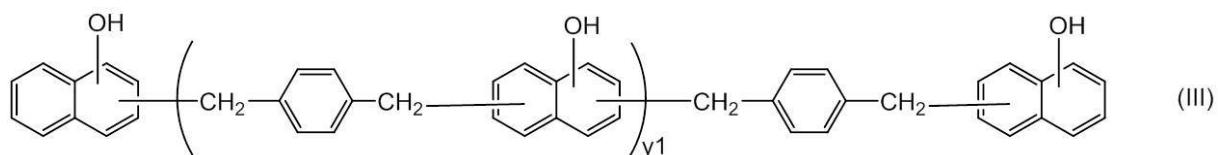


40

(式中、 \times は0~10である。)

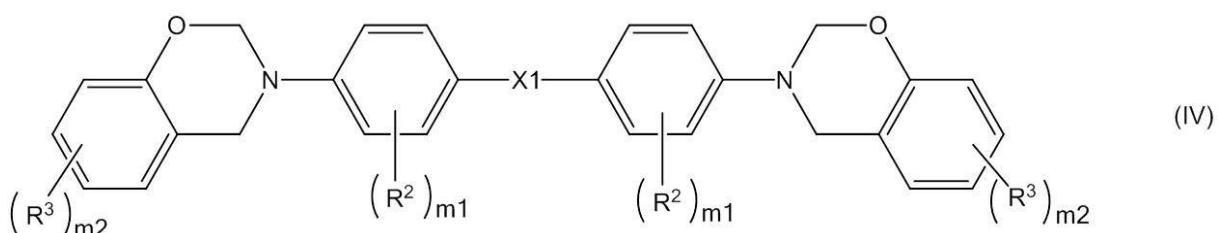
50

【化 3】



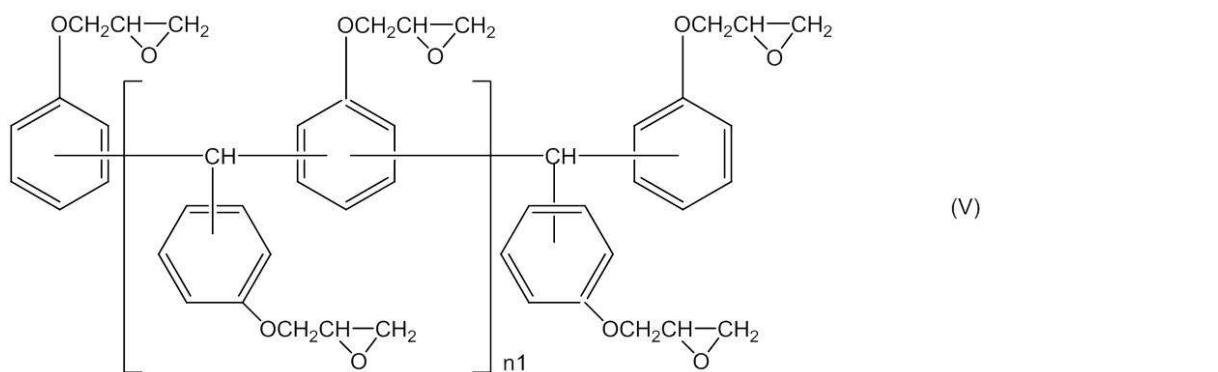
(式中、y1は0～10である。)

【化 4】



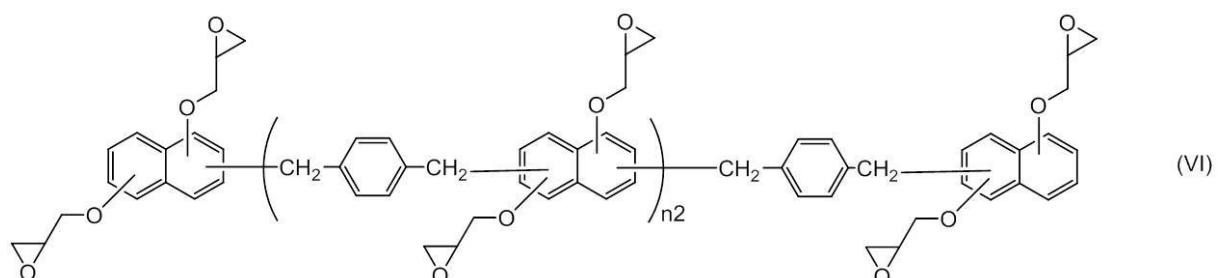
(式中、X1は炭素数1～10のアルキレン基、酸素原子、又は直接結合である。R2及びR3は、それぞれ独立に炭素数1～10の炭化水素基である。R2及びR3が複数存在する場合、複数のR2及び複数のR3は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。m1及びm2は、それぞれ独立に0～4の整数である。)

【化 5】



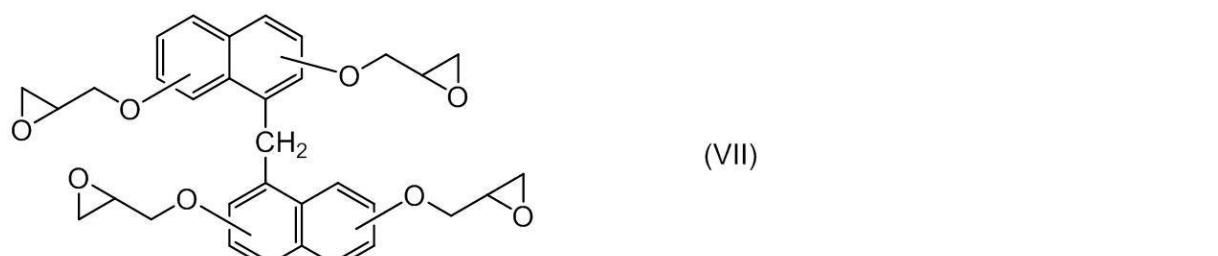
(式中、n1は0～10である。)

【化 6】



(式中、n2は0～10である。)

【化 7】



[2] 前記(e-1)中空構造充填材の平均粒径が3~100μmである上記[1]に記載の封止成形材料用組成物。

[3] 前記封止成形材料用組成物全量に対する前記(e-1)中空構造充填材の割合を、該(e-1)中空構造充填材の弾性率で除した値が0.002~0.250である請求項[1]又は[2]に記載の封止成形材料用組成物。

[4] 前記(e-1)中空構造充填材が、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、該(e-1)中空構造充填材の含有量が(E)充填材全量に対し1~50質量%である上記[1]~[3]のいずれかに記載の封止成形材料用組成物。

[5] 前記(e-1)中空構造充填材が、有機化合物からなり、該(e-1)中空構造充填材の含有量が(E)充填材全量に対し0.5~10質量%である上記[1]~[3]のいずれかに記載の封止成形材料用組成物。

[6] 前記(e-1)中空構造充填材が、シルセスキオキサン化合物からなり、該(e-1)中空構造充填材の含有量が(E)充填材全量に対し0.5~10質量%である上記[1]~[3]のいずれかに記載の封止成形材料用組成物。

[7] 前記(D-2)成分が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(液状)と、その質量比を1/20とした上で反応させた時の反応開始温度が、85以上175未満を示すイミダゾール系硬化促進剤である上記[1]~[6]のいずれかに記載の封止成形材料用組成物。

[8] 上記[1]~[7]のいずれかに記載の封止成形材料用組成物の硬化物により封止された素子を備える電子部品装置。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高いガラス転移温度(T_g)を有し、成形性に優れるとともに、耐電圧性が高く、半導体インサート部品との密着性が良好な硬化物を得ることができる封止成形材料用組成物、及び該封止成形材料用組成物を用いた電子部品装置を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

(封止成形材料用組成物)

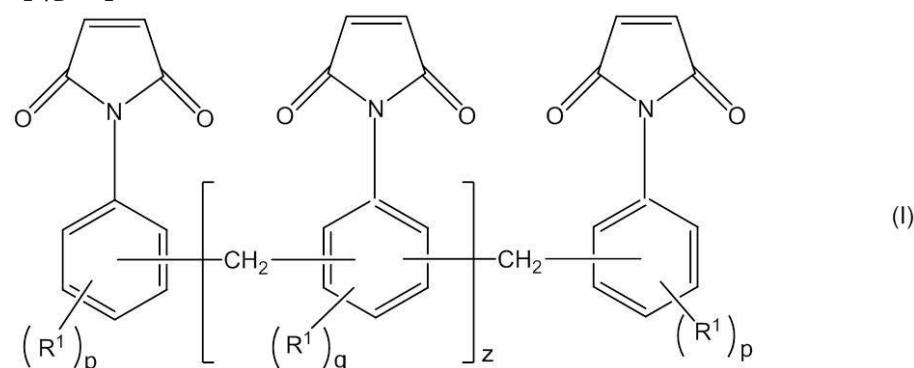
まず、本発明の封止成形材料用組成物の各成分について述べる。

[(A)マレイミド樹脂]

本発明で用いる(A)成分のマレイミド樹脂は、下記一般式(I)で表され、1分子内にマレイミド基を2つ以上含む化合物であり、加熱によりマレイミド基が反応することで3次元的網目構造を形成し、硬化する樹脂である。また、上記マレイミド樹脂は、架橋反応により、硬化物に高いガラス転移温度(T_g)を与え、耐熱性及び耐熱分解性を向上させる。

【0014】

【化8】



10

20

30

40

50

【0015】

上記一般式(Ⅰ)中、R¹はそれぞれ独立に炭素数1～10の炭化水素基であって、該炭化水素基はハロゲン原子で置換されていてもよい。pはそれぞれ独立に0～4の整数、qは0～3の整数である。

上記炭素数1～10の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基などのアルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基などの置換アルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基などのアリール基；ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基などの1価の炭化水素基が挙げられる。

また、R¹が複数存在する場合、該複数のR¹は、互いに同一でも異なっていてもよい。zは0～10の整数であり、好ましくは0～4の整数である。

【0016】

上記一般式(Ⅰ)で表されるマレイミド樹脂は、後述する(B)成分のフェノール系硬化剤及び/又はベンゾオキサジン樹脂と、(D-1)成分の有機リン系硬化促進剤の存在下、170以上 の温度で比較的容易に付加反応を行い、封止成形材料用組成物の硬化物に高い耐熱性を与える。

【0017】

上記一般式(Ⅰ)で表されるマレイミド樹脂の具体例としては、例えば、N,N'--(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミド、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、ポリフェニルメタンマレイミド等が挙げられる。

また、上記マレイミド樹脂は、例えば、N,N'--(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミドでz=0を主成分とするBMI、BMI-70(以上、ケイアイ化成(株)製)、BMI-1000(大和化成工業(株)製)、ポリフェニルメタンマレイミドでz=0～2を主成分とするBMI-2300(大和化成工業(株)製)等が市販品として入手することができる。

【0018】

上記(A)成分のマレイミド樹脂は、その一部又は全量を後述する(B)成分のフェノール系硬化剤及び/又はベンゾオキサジン樹脂の一部又は全量と、予め予備混合を行なってから用いてもよい。予備混合の方法は特に限定されず、公知の混合方法を用いることができる。例えば、攪拌可能な装置を用い、(B)成分を50～180で溶融した後、攪拌しつつ(A)成分のマレイミド樹脂を徐々に加えて混合し、その全てが溶融してから更に10～60分程度攪拌し、予備混合樹脂とする方法等が挙げられる。

なお、予備混合において、(B)成分のフェノール系硬化剤及び/又はベンゾオキサジン樹脂を2種以上用いてもよい。

【0019】

上記(A)成分のマレイミド樹脂、すなわち、上記一般式(Ⅰ)で表されるマレイミド樹脂とは別に、本発明の効果を妨げない範囲で、上記一般式(Ⅰ)で表されるマレイミド樹脂以外のマレイミド樹脂を併用してもよい。併用可能なマレイミド樹脂としては、例えば、m-フェニレンビスマレイミド、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシン)フェニル]プロパン、1,6-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン等を挙げることができるが、これら以外の従来公知のマレイミド樹脂を併用してもよい。

なお、上記一般式(Ⅰ)で表されるマレイミド樹脂以外のマレイミド樹脂を配合する場合、その配合量は、(A)成分のマレイミド樹脂100質量部に対し、30質量部以下とすることが好ましく、20質量部以下とすることがより好ましく、10質量部以下とすることが更に好ましい。

【0020】

((B)特定の骨格を有するフェノール系硬化剤及び/又は特定の構造を有するベンゾオキサジン樹脂)

本発明の封止成形材料用組成物は、(B)成分として、前記一般式(Ⅱ)で表されるフ

エノール系硬化剤、及び前記一般式(ⅠⅠⅠ)で表されるフェノール系硬化剤の1種又は2種であるフェノール系硬化剤、並びに前記一般式(ⅠⅤ)で表されるベンゾオキサジン樹脂から選ばれる少なくとも1種を含む。

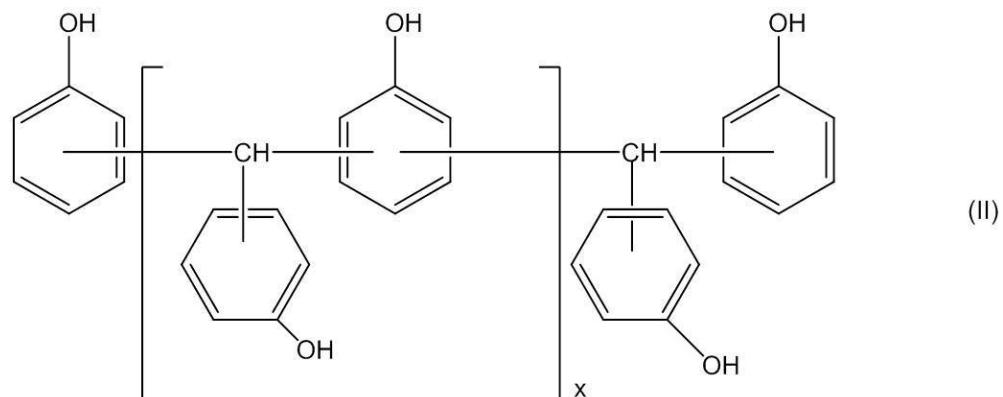
上記(B)成分は、後述する(D-1)成分の有機リン系硬化促進剤の存在下、比較的容易に(A)成分と付加反応を行う。(B)成分は、(A)成分であるマレイミド樹脂の自己重合反応を間接的に抑制し、剥離応力を緩和する効果を有する。また、封止成形材料用組成物に耐熱性とともに密着性及び成形性を付与する働きを有する。

【0021】

上記フェノール系硬化剤は、下記一般式(ⅠⅠ)及び(ⅠⅠⅠ)で表され、一分子中に少なくとも2個の水酸基を有する。

【0022】

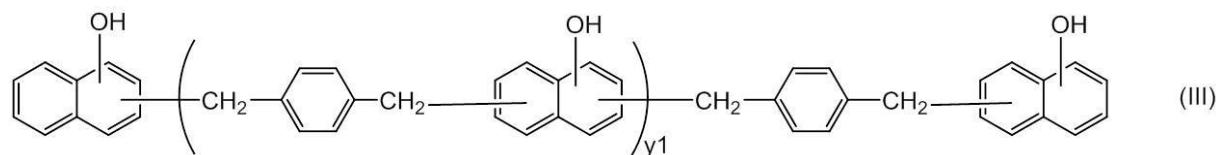
【化9】



(式中、xは0~10である。)

【0023】

【化10】



(式中、y1は0~10である。)

【0024】

上記一般式(ⅠⅠ)中、xは0~10であり、好ましくは1~4である。また、上記一般式(ⅠⅠⅠ)中、y1は0~10であり、好ましくは0~3である。

【0025】

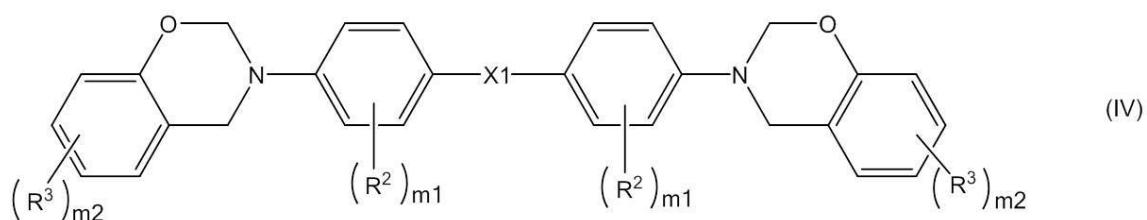
上記一般式(ⅠⅠ)で表されるフェノール樹脂は、M E H - 7 5 0 0 (明和化成(株)製)として、上記一般式(ⅠⅠⅠ)で表されるフェノール樹脂は、S N - 4 8 5 (新日鉄住金化学(株)製)として、それぞれ市販品として入手することができる。

【0026】

上記ベンゾオキサジン樹脂は、一分子中にベンゾオキサジン環を2つ有し、下記一般式(ⅠⅤ)で表される。

【0027】

【化11】



10

20

30

40

50

【0028】

上記一般式(IV)中、X1は炭素数1～10のアルキレン基、酸素原子、又は直接結合である。R2及びR3は、それぞれ独立に炭素数1～10の炭化水素基である。

【0029】

X1のアルキレン基の炭素数は1～10、好ましくは1～3である。アルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基等が挙げられ、中でもメチレン基、エチレン基、プロピレン基が好ましく、特にメチレン基が好ましい。

【0030】

R2及びR3の炭素数1～10の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基などのアリール基；ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基などの1価の炭化水素基が挙げられる。

10

また、R2及びR3が複数存在する場合、複数のR2及び複数のR3は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

【0031】

m1はそれぞれ独立に0～4の整数であり、好ましくは0～2の整数、より好ましくは0である。m2はそれぞれ独立に0～4の整数であり、好ましくは0～2の整数、より好ましくは0である。

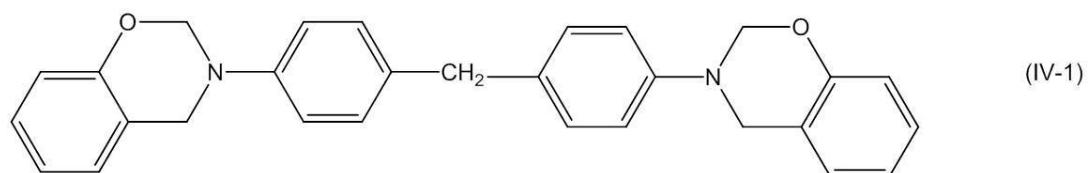
20

【0032】

上記一般式(IV)で表されるベンゾオキサジン樹脂の具体例としては、例えば、下記式(IV-1)～(IV-4)に示す樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、1種を用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

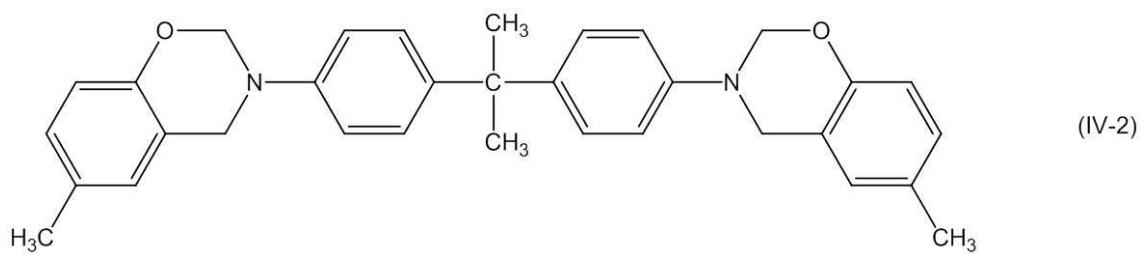
【0033】

【化12】



30

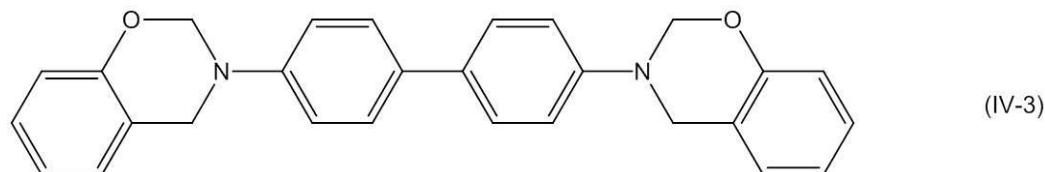
【化13】



40

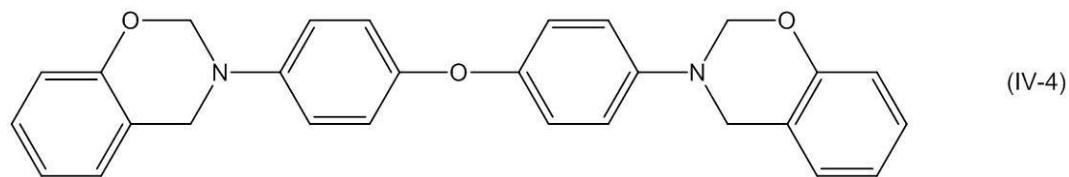
【0034】

【化14】



50

【化15】



【0035】

上記ベンゾオキサジン樹脂としては、上記式(IV-1)で表されるベンゾオキサジン樹脂が好ましく用いられる。また、ベンゾオキサジン樹脂中、上記式(IV-1)で表されるベンゾオキサジン樹脂の含有量は、好ましくは50～100質量%、より好ましくは60～100質量%、更に好ましくは70～100質量%である。

10

【0036】

上記式(IV-1)で表されるベンゾオキサジン樹脂は、ベンゾオキサジンP-d(四国化成工業(株)製)等の市販品として入手することができる。

【0037】

上記(B)成分は、一般式(II)～(IV)で表される化合物を単独で用いてもよいし、これらの2種以上を併用して用いてもよい。耐熱性の観点からは、一般式(IV)で表されるベンゾオキサジン樹脂を用いることが好ましく、生産性や成形性の観点からは、一般式(II)や一般式(III)で表されるフェノール樹脂を単独、又は併用して用いることが好ましい。一般式(IV)で表されるベンゾオキサジン樹脂と、一般式(II)及び/又は一般式(III)で表されるフェノール樹脂を併用して用いると、耐熱性や成形性等のバランスに優れた封止成形材料用組成物を得ることができ、本発明における好ましい実施形態の一つである。

20

【0038】

本発明では、耐熱性、密着性、及び成形性のバランスの観点から、(A)成分100質量部に対し、(B)成分を20～250質量部とすることが好ましく、30～200質量部とすることがより好ましく、40～150質量部とすることが更に好ましい。2種以上の(B)成分を併用する場合、その合計量を前記範囲内とすることが好ましい。

30

【0039】

本発明では、本発明の効果を妨げない範囲で、従来公知の(B)成分以外のフェノール系硬化剤及び/又はベンゾオキサジンを併用することができる。また、本発明の効果を妨げない範囲で酸無水物やアミン系硬化剤を併用してもよい。

【0040】

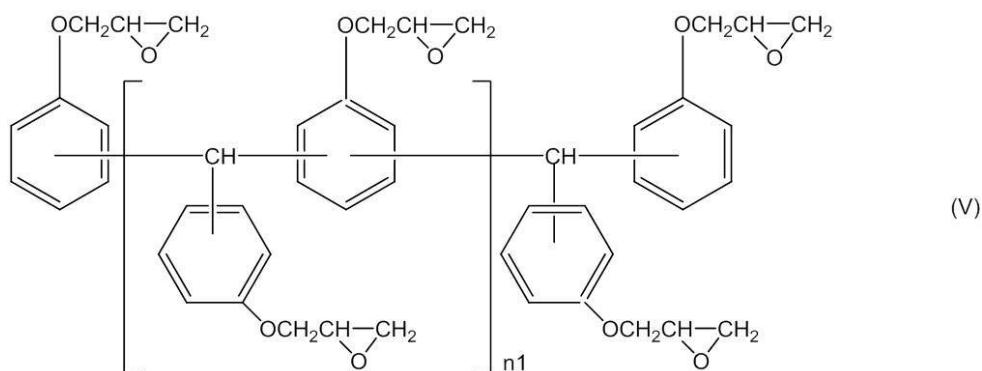
[(C)特定の骨格を有するエポキシ樹脂]

本発明の封止成形材料用組成物は、(C)成分として、下記一般式(V)～(VII)で表されるエポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種を含む。(C)成分のエポキシ樹脂は、一分子中に2個以上のエポキシ基を有し、トリフェニルメタン骨格、及び/又はナフタレン骨格を含む。(C)成分のエポキシ樹脂は、(B)成分のフェノール系硬化剤及び/又はベンゾオキサジン樹脂と架橋反応を行うとともに、後述する(D-2)成分のイミダゾール系硬化促進剤の存在下、(A)成分のマレイミド樹脂の自己重合反応を促進し、封止成形材料用組成物の硬化性を高め、良好な成形性を与える働きも有する。(C)成分のエポキシ樹脂は、1種を用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

40

【0041】

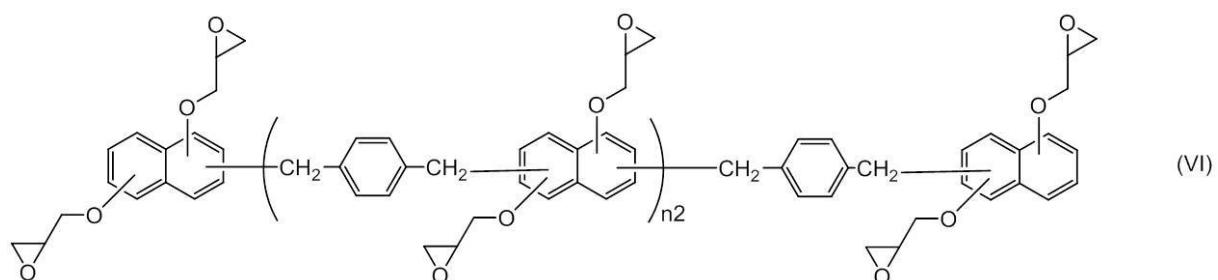
【化16】



(式中、n1は0～10である。)

【0042】

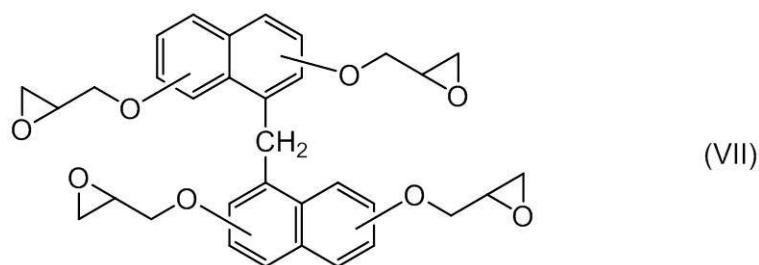
【化17】



(式中、n2は0～10である。)

【0043】

【化18】



【0044】

上記一般式(V)中、n1は0～10であり、好ましくは0～3である。また、上記一般式(VI)中、n2は0～10であり、好ましくは0～3である。

【0045】

上記一般式(V)で表されるエポキシ樹脂は、EPPN-502H(日本化薬(株)製)として、上記一般式(VI)で表されるエポキシ樹脂は、ESN-375(新日鉄住金化学(株)製)として、上記一般式(VII)で表されるエポキシ樹脂は、HP-4710(DIC(株)製)として、それぞれ市販品として入手することができる。

【0046】

一般式(V)～(VII)で表されるエポキシ樹脂の軟化点は、生産性や封止成形材料用組成物の流動性を良好にする観点から、好ましくは55～100、より好ましくは60～90、更に好ましくは65～85である。

【0047】

本発明の封止成形材料用組成物において、(C)成分の含有量は、ガラス転移点、密着性及び成形性等をバランスよくさせる為に、(B)成分のフェノール系硬化剤の水酸基(b-1)及びベンゾオキサジンが開環した際に生じる水酸基(b-2)に対する(C)成分

のエポキシ樹脂が有するエポキシ基 (c) の比、(c) / [(b-1) + (b-2)] (当量比) が 0.2 ~ 1.5 であることが好ましく、0.3 ~ 1.2 であることがより好ましい。当量比が 0.2 以上であれば成形性が良好となり、1.5 以下であれば耐熱性や耐熱分解性、難燃性等がそれぞれ良好となる。なお、(C) 成分を 2 種以上用いる場合には、その合計量を前記範囲内とすることが好ましい。

【0048】

(C) 成分のエポキシ樹脂は、一般式 (V) ~ (VII) で表される樹脂の他に、本発明の効果を損なわない範囲で半導体素子封止材料として用いられるエポキシ樹脂を併用することができる。併用可能なエポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等を挙げることができるが、これら以外のエポキシ樹脂を併用してもよい。

10

なお、上記 (C) 成分以外のエポキシ樹脂を併用する場合、その配合量は (C) 成分のエポキシ樹脂 100 質量部に対し、30 質量部以下とすることが好ましく、20 質量部以下とすることがより好ましく、10 質量部以下とすることが更に好ましい。

【0049】

〔(D-1) 有機リン系硬化促進剤〕

本発明では、密着性と成形性とのバランスといった観点から、硬化促進剤として、(D-1) 有機リン系硬化促進剤、及び後述する (D-2) イミダゾール系硬化促進剤を併用することが必要である。

20

(D-1) 成分の有機リン系硬化促進剤は、主として、(A) 成分と (B) 成分との架橋反応、及び (B) 成分と (C) 成分との架橋反応を促進する為に用いられる。(D-1) 成分は、これらの反応を促進することにより、(A) 成分どうしの自己重合反応を間接的に抑制し、半導体インサート部品との剥離応力の発生を抑える働きを有する。

【0050】

(D-1) 成分の有機リン系硬化促進剤としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリス (4-メチルフェニル) ホスフィン、トリス (4-エチルフェニル) ホスフィン、トリス (4-プロピルフェニル) ホスフィン、トリス (4-ブチルフェニル) ホスフィン、トリス (2,4-ジメチルフェニル) ホスフィン、トリス (2,4,6-トリメチルフェニル) ホスフィン、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン等の三級ホスフィン類、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラブチルホスホニウムテトラブチルボレート等のテトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレート類等を例示することができ、これらを単独、又は 2 種以上併用して、適宜使用することができる。これら以外の従来公知の有機リン系硬化促進剤を単独、又は 2 種以上併用して使用することも可能である。

30

【0051】

(D-1) 成分の有機リン系硬化促進剤の含有量は、硬化性及び半導体インサート部品との密着性のバランスの観点から、(A) 成分 100 質量部に対し、好ましくは 0.1 ~ 1.0 質量部、より好ましくは 0.3 ~ 5 質量部、更に好ましくは 0.5 ~ 3 質量部である。2 種以上の有機リン系硬化促進剤を併用する場合には、その合計量が前記範囲内となることが好ましい。

40

【0052】

〔(D-2) イミダゾール系硬化促進剤〕

(D-2) 成分のイミダゾール系硬化促進剤は、主として (A) 成分の自己重合反応を促進することで、封止成形材料用組成物の成形性を確保する為に用いられる。(D-2) 成分の働きは、(C) 成分のエポキシ樹脂の存在により促進され、本発明の封止成形材料用組成物に良好な硬化性や成形性を与えることが可能となる。

なお、本発明において、「イミダゾール系硬化促進剤」とは、5 員環上の 1,3 位に窒素原子を含むイミダゾール化合物と同義である。

【0053】

50

(D-2)成分のイミダゾール系硬化促進剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、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、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等を例示することができ、これらは単独で使用しても2種以上を併用して使用してもよい。また、上記以外の従来公知のイミダゾール系硬化促進剤を適用してもよい。

【0054】

本発明では、上記(D-2)成分を、その必要に応じて適宜選択して用いることができるが、封止成形材料用組成物の成形性及び該組成物の硬化物と半導体インサート部品との密着性のバランスといった観点からは、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等、比較的活性温度の高い化合物を単独、又は2種以上併用して用いることが特に好ましい。具体的には、該イミダゾール化合物を、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(液状)と、その質量比を1/20として反応させた時の反応開始温度が、好ましくは85以上175未満、より好ましくは100以上160未満、更に好ましくは100以上150以下を示す化合物を単独、又は2種以上を併用して用いることが特に好ましい。

なお、ここで、反応開始温度とは、DSCを用いて、イミダゾール化合物とビスフェノールA型エポキシ樹脂とを含む組成物を昇温速度10/分で加熱した時に、発熱又は吸熱ピークの立ち上がり曲線で、ピークが最も急になった部分の接線と温度軸の交点の温度を指す。

(D-2)成分の反応開始温度が85以上であれば、半導体インサート部品との剥離を抑制することができ、175未満であれば、封止成形材料用組成物の成形性を良好にすることができる。

【0055】

本発明では、(A)成分の自己重合反応、(A)成分と(B)成分との架橋反応、及び(B)成分と(C)成分との架橋反応等を制御し、封止成形材料用組成物の硬化性及び硬化時発生応力のバランスをとり、半導体インサート部品との剥離を抑制する為に、(D-1)成分と(D-2)成分との含有量比を適正化することが好ましい。具体的には、(D-1)成分と(D-2)成分との含有量比[(D-1)/(D-2)]を、質量比で、3/1~1/3とすることが好ましく、2/1~1/3とすることがより好ましい。(D-1)成分が多いと成形性が、(D-2)成分が多いと封止成形材料用組成物の硬化物と半導体インサート部品との密着性が、それぞれ不十分となる可能性がある。

【0056】

[(E)充填材]

本発明における(E)成分の充填材は、(e-1)中空構造充填材を含むものであり、さらに、封止用成形材料で通常用いられる(e-2)無機充填材を含有することが好ましい。本発明の効果である封止成形材料用組成物の硬化物と半導体インサート部品との剥離を防止する為に、機械強度や線膨張係数等の観点から、(E)成分の充填剤の含有量は、封止成形材料用組成物全量に対し好ましくは60~95質量%、より好ましくは65~90質量%、更に好ましくは70~85質量%である。充填材の含有量が60質量%以上であれば線膨張係数の増大を抑制でき、十分な機械的強度を保つことができ、95質量%以下であれば良好な流動性が得られる。

【0057】

(e-1)中空構造充填材

本発明で用いる(e-1)成分の中空構造充填材は、主として、(A)成分自身の自己重合反応に伴い発生する硬化時応力を緩和するとともに、封止成形材料用組成物の硬化物の弾性率を下げることで熱収縮に伴う応力をも緩和し、硬化物と半導体インサート部品との

10

20

30

40

50

剥離を防ぐ働きをする。封止成形材料用組成物の硬化物の弾性率は 10 ~ 15 GPa であることが好ましい。15 GPa 以下であると硬化物とインサート部品との剥離を抑制することができ、10 GPa 以上であると成形性が良好である。

ここで、本発明における「中空構造充填材」とは、充填材内部に 1 つ又は 2 つ以上の中空構造を有する充填材を指す。中空構造充填材としては、特に限定されず、ソーダ石灰ガラスや硼珪酸ガラス、珪酸アルミニウムやムライト、石英等を主成分とするいわゆる中空ガラスや中空シリカ等の無機系中空構造充填材、シリカサン結合が (CH₃SiO_{3/2})_n で表される三次元網目状に架橋した構造を持つシリセスキオキサン化合物等のシリコーン化合物を主成分とするシリコーン系中空構造充填材、熱可塑又は熱硬化性樹脂を出発原料として合成された有機化合物等を主成分とする有機系中空構造充填材等を用いることができる。10

なお、本明細書における「シリセスキオキサン化合物」とは、シリカサン結合が (CH₃SiO_{3/2})_n で表される三次元網目状に架橋した構造を持ち、側鎖にメチル基やフェニル基等の有機官能基を有する化合物のうち、側鎖がメチル基である割合が 80 % 以上である化合物を指す。

前記「中空構造充填材」のうち、特に無機系中空構造充填材、及びシリコーン系中空構造充填材は、中空構造充填材自体の耐熱性が高い為、より耐熱性の高い封止成形材料用組成物に用いることが可能である。

【0058】

インサート部品との剥離を防ぐ観点からは、封止成形材料用組成物全量に対する (e - 1) 中空構造充填材の割合を () 、中空構造充填材の弾性率 (単位: GPa) を () とした時、() / () が 0.002 ~ 0.250 となるよう中空構造充填材種とその添加量を選択することが好ましく、0.003 ~ 0.150 となるよう中空構造充填材種とその添加量を選択することが特に好ましい。 () / () が 0.002 以上であれば封止成形材料用組成物の硬化時の応力緩和効果や熱収縮に伴う応力緩和効果が十分に得られ、0.250 以下であれば絶縁耐圧や耐トラッキング性等の信頼性が十分に得られる。20

【0059】

また、(e - 1) 成分の中空構造充填材の弾性率は、好ましくは 0.1 ~ 15 GPa、より好ましくは 0.2 ~ 12 GPa である。中でも、比較的弾性率の高い、前記中空ガラスや中空シリカ等の無機系中空構造充填材は、封止樹脂の硬化時収縮を抑える効果が相対的に高く、硬化時発生応力の抑制効果が高いため好ましい。また、比較的弾性率の低いシリセスキオキサン化合物等のシリコーン系中空構造充填材は、少量の添加で封止材の弾性率を下げることができ、熱収縮時応力緩和効果が高いため好ましい。中空ガラスや中空シリカ等の無機系中空構造充填材と、シリセスキオキサン化合物等のシリコーン系中空構造充填材とを併用すると、比較的少量の添加でもインサート部品との剥離抑制効果が高く、また、高い耐熱性を求められる封止樹脂にも適用可能であり、本発明における好適な実施形態である。30

本発明における中空構造充填材の弾性率は、例えば、ダイナミック超微小硬度計 ((株)島津製作所製、装置名: DUH-211SR、負荷 - 徐荷試験、荷重: 5.0 mN、速度 1.5 mN/s) により測定することができる。40

【0060】

(e - 1) 成分の中空構造充填材は、耐トラッキング性等の絶縁性を両立させる観点から、シリカ、アルミナ、シリカ - アルミナ化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含有する無機系中空構造充填材、及び/又はシリセスキオキサン化合物を含有するシリコーン系中空構造充填材であることが好ましく、中でも、シリカ - アルミナ化合物、アルミナからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含有する無機系中空構造充填材、及び/又はシリセスキオキサン化合物を含有するシリコーン系中空構造充填材であることがより好ましい。また、有機成分の場合、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂等から形成される有機系中空構造充填材の選択が可能である。

【0061】

10

20

30

40

50

(e - 1) 成分の中空構造充填材は、内部に空気層を有する為、通常の充填材と比較して、熱伝導率が低い傾向にある。耐トラッキング性は熱伝導率に大きく影響を受ける為、熱伝導率の低下は耐トラッキング性の低下を伴う場合が多い。中空構造充填材が無機成分の場合、(e - 1) 成分が熱伝導性の良好なシリカ - アルミナ化合物、及び / 又はアルミナを含有することで、耐トラッキング性の低下を抑制することが可能になる。また、シリセスキオキサン化合物については、相対的に少量の添加で剥離抑制効果を示す為、耐トラッキング性への影響が小さくなるものと推察される。

【 0 0 6 2 】

本発明で好適に使用できる中空構造充填材は、イオン性不純物による半導体インサートの腐食防止等の観点から、アルカリ金属やアルカリ土類金属を含んでいないことが好ましい。混入を防止できない場合、可能な限り低減されていることが望ましい。

10

【 0 0 6 3 】

(e - 1) 成分の中空構造充填材が、シリカ、アルミナ、シリカ - アルミナ化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含有し、アルカリ金属やアルカリ土類金属等の含有量が少ないものとしては、例えば、ケイ酸アルミニウム及びムライト（シリカとアルミナの化合物）を主成分とするカイノスフィアーズ（関西マテック（株）製、商品名）、同じくイースフィアーズ（太平洋セメント（株）製、商品名）などとして市場で入手可能である。また、シリセスキオキサン化合物を含むシリコーン系中空構造充填材（シリセスキオキサン化合物系充填材）としては、例えば、ポリメチルシリセスキオキサンを主成分とする NH - SBN 04（日興リカ（株）製、商品名）などとして市場で入手可能である。

20

【 0 0 6 4 】

(e - 1) 成分の中空構造充填材は、半導体インサート部品との剥離防止効果と、封止成形材料用組成物の生産性及び成形性等との両立の観点から、平均粒径を 3 ~ 1 0 0 μm とすることが好ましく、3 ~ 6 0 μm とすることがより好ましい。平均粒径が 3 μm 以上であれば剥離防止効果が得られ、平均粒径が 1 0 0 μm 以下であれば封止成形材料用組成物の生産性及び成形性が良好になる。なお、ここで、平均粒径とは、レーザ回折散乱方式（たとえば、（株）島津製作所製、装置名：S A L D - 3 1 0 0）により測定された、中央値（D 5 0）を指す。

【 0 0 6 5 】

平均粒径が 3 ~ 1 0 0 μm の中空構造充填材としては、前記カイノスフィアーズ（関西マテック（株）製、商品名）シリーズとしてカイノスフィアーズ 75（平均粒径 3 5 μm ）等を、イースフィアーズ（太平洋セメント（株）製、商品名）シリーズとしてイースフィアーズ S L 7 5（平均粒径 5 5 μm ）、同じくイースフィアーズ S L 1 2 5（平均粒径 8 0 μm ）等を、市場にて入手可能である。また、グラスバブルス K 3 7（平均粒径 4 5 μm ）、グラスバブルス i M 3 0 K（平均粒径 1 6 μm ）（以上、スリーエム・ジャパン（株）製）、A D V A N C E L L H B - 2 0 5 1（平均粒径 2 0 μm 、積水化学工業（株）製）、NH - SBN 04（平均粒径 4 μm 、日興リカ（株）製）等も市場にて入手することができる。

30

【 0 0 6 6 】

(e - 1) 成分の中空構造充填材の含有量は、前記中空ガラスや中空シリカ等の無機成分の場合、及びシリセスキオキサン化合物等のシリコーン系成分の場合、(E) 成分の充填材全量に対し、好ましくは 1 ~ 5 0 質量 %、より好ましくは 2 ~ 4 5 質量 % である。1 質量 % 以上であれば剥離防止効果が得られ、5 0 質量 % 以下であれば絶縁耐圧等の絶縁性能や成形性が良好となる。特に、(e - 1) 成分の中空構造充填材がシリセスキオキサン化合物の場合、その含有量は (E) 成分の充填材全量に対し、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 質量 %、より好ましくは 1 . 0 ~ 6 質量 %、更に好ましくは 1 . 2 ~ 5 質量 % である。

40

また、(e - 1) 成分が有機成分の場合、その含有量は (E) 成分の充填材全量に対し好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 質量 %、より好ましくは 1 . 5 ~ 7 質量 % である。0 . 5 質量 % 以上であれば剥離防止効果が得られ、1 0 質量 % 以下であれば絶縁耐圧等の絶縁性能や成形性が良好となる。

50

【0067】

(e-2) 無機充填材

本発明では、従来公知の無機充填材を使用することができる。かかる無機充填材としては、例えば、結晶シリカ、溶融シリカ、合成シリカ、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素や、ジルコン、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、チタン酸バリウム等が挙げられる。流動性や信頼性の観点からは、結晶シリカ、溶融シリカ、合成シリカが好ましく、溶融球状シリカや合成シリカを主成分とすることが特に好ましい。また、ポリメチルシルセスキオキサン等を主成分とするシリコーンパウダーを添加すると、剥離抑制に効果的である。

【0068】

10

(e-2) 成分の無機充填材の含有量は、(E)成分の充填材全量に対し好ましくは50~99.5質量%、より好ましくは55~98質量%である。

【0069】

(その他の成分)

(シランカップリング剤)

本発明の封止成形材料用組成物は、耐湿性や機械強度、半導体インサート部品との密着性等の観点から、シランカップリング剤を添加することが好ましい。本発明では、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネートシラン等、従来公知のシランカップリング剤を適宜使用することが可能である。密着性の観点からは、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランや3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン、二級アミノシラン、及びイソシアネートシラン等を単独、又は併用して用いることが好ましい。なお、シランカップリング剤は、前記(E)成分と単純に混合して用いてもよいし、予めその一部、又は全量を表面処理して用いてもよい。また、本発明の効果を阻害しない範囲で、アルミネート系カップリング剤やチタネート系カップリング剤を添加しても構わない。

20

【0070】

30

シランカップリング剤の添加量は、封止成形材料用組成物全量に対し、好ましくは0.01~1質量%、より好ましくは0.03~0.7質量%、更に好ましくは0.05~0.5質量%である。0.01質量%以上とすることで、半導体インサート部品との密着性を向上させることができ、1質量%以下とすることで、成形時の硬化性の低下を抑制することができる。

【0071】

(離型剤)

本発明では、さらに、封止成形材料用組成物の良好な生産性を実現する為に、離型剤を添加することが好ましい。添加可能な離型剤としては、例えば、カルナバワックス等の天然ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、脂肪酸アミド系ワックス、非酸化型ポリエチレン系離型剤、酸化型ポリエチレン系離型剤、シリコーン系離型剤等を挙げることができるが、これら以外の離型剤を添加しても構わない。また、離型剤は、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。密着性と金型離型性の両立の観点からは、カルナバワックスや脂肪酸エステル系ワックス等、相対的に分子量の小さなワックスと、酸化型ポリエチレン等、相対的に分子量の大きなワックスを併用して用いると特に効果的である。

40

【0072】

本発明の封止成形材料用組成物には、以上の各成分の他、本発明の効果を阻害しない範囲で、この種の組成物に一般に配合されるシリコーン等の低応力剤、難燃剤、カーボンブラック、有機染料、酸化チタン、ベンガラ等の着色剤等を必要に応じて配合することができる。

50

【0073】

また、本発明の封止成形材料用組成物には、半導体素子の耐湿性や高温放置特性向上等の観点から、陰イオン交換体等のイオントラップ剤を配合することができる。陰イオン交換体としては、例えば、ハイドロタルサイト類、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ビスマス等から選ばれる元素の含水酸化物等を挙げることができるが、これら以外の従来公知の陰イオン交換体を用いてもよい。これらは、単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0074】

本発明の封止成形材料用組成物中、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D-1)成分、(D-2)成分、及び(E)成分の含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上である。

10

【0075】

本発明の封止成形材料用組成物は、上述した各成分を所定量配合したものを均一に分散混合することにより調製することができる。調製方法は、特に限定されないが、一般的な方法として、例えば、上記各成分を所定量配合したものをミキサー等で十分に混合し、次いで、ミキシングロール、押出機等により溶融混合した後、冷却、粉碎する方法を挙げることができる。

【0076】

このようにして得られた封止成形材料用組成物は、高いガラス転移温度(T_g)を有し、成形性に優れるとともに、耐電圧性が高く、半導体インサート部品との密着性が良好な硬化物を得ることができる。また、上記封止成形材料用組成物の硬化物のガラス転移温度は250以上であることが好ましく、255以上であることがより好ましい。

20

なお、前記ガラス転移温度は、実施例に記載の方法により測定できる。

【0077】

(電子部品装置)

本発明の電子部品装置は、上記封止成形材料用組成物の硬化物により封止された素子を備える。上記電子部品装置とは、リードフレーム、単結晶シリコン半導体素子又はSiC、GaN等の化合物半導体素子等の支持部材、これらを電気的に接続するためのワイヤやバンプ等の部材、及びその他の構成部材一式に対し、必要部分を上記封止成形材料用組成物の硬化物により封止された電子部品装置のことである。

30

また、上記封止成形材料用組成物を用いることにより、耐熱性に優れるとともに、半導体インサート部品との密着性に優れ、高温放置後でも剥離やクラックを発生しにくい電子部品装置とすることができます。

【0078】

本発明の封止成形材料用組成物を用いて封止する方法としては、トランスマルチ成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形法、圧縮成形法等を用いてもよい。

成形温度は、好ましくは150～250、より好ましくは160～220、更に好ましくは170～200である。成形時間は、好ましくは30～600秒、より好ましくは45～300秒、更に好ましくは60～200秒である。また、後硬化する場合、加熱温度は特に限定されないが、例えば、150～250であるのが好ましく、180～220であるのがより好ましい。また、加熱時間は特に限定されないが、例えば、0.5～1.0時間であるのが好ましく、1～8時間であるのがより好ましい。

40

【実施例】

【0079】

次に実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0080】

(実施例1～23、及び比較例1～7)

表1-1、表1-2及び表2に記載の種類及び配合量の各成分をミキシング二軸ロールで混練し、封止成形材料用組成物を調製した。各実施例及び比較例における混練温度は、約

50

120 に設定した。なお、表1-1、表1-2及び表2中、空欄は配合なしを表す。

【0081】

封止成形材料用組成物の調製に使用した表1-1、表1-2及び表2に記載の各成分の詳細は以下のとおりである。

【0082】

<マレイミド樹脂>

〔(A)成分〕

- B M I - 1 0 0 0 : N, N' - (4, 4' -ジフェニルメタン) ビスマレイミド (一般式(I)中のz = 0を主成分とする)、大和化成工業(株)製、商品名
- B M I - 2 3 0 0 : ポリフェニルメタンマレイミド (一般式(I)中のz = 0 ~ 2を主成分とする)、大和化成工業(株)製、商品名

【0083】

<特定の骨格を有するフェノール系硬化剤、及び特定の構造を有するベンゾオキサジン樹脂>

〔(B)成分〕

- M E H - 7 5 0 0 : トリフェニルメタン型フェノール樹脂 (一般式(II)中のx = 1 ~ 4であるフェノール樹脂が主成分)、明和化成(株)製、商品名、水酸基当量97、軟化点110
- S N - 4 8 5 : ナフトールアラルキル樹脂 (一般式(III)中のy1 = 0 ~ 3であるフェノール樹脂が主成分)、新日鉄住金化学(株)製、商品名、水酸基当量215、軟化点87
- ベンゾオキサジンP-d : ベンゾオキサジン樹脂 (式(IV-1)で表されるベンゾオキサジン樹脂)、四国化成工業(株)製、商品名

【0084】

<特定の骨格を有するエポキシ樹脂>

〔(C)成分〕

- E P P N - 5 0 2 H : トリフェニルメタン型エポキシ樹脂 (一般式(V)中のn1 = 0 ~ 3であるエポキシ樹脂が主成分)、日本化薬(株)製、商品名、エポキシ当量168、軟化点67
- E S N - 3 7 5 : ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂 (一般式(VI)中のn2 = 0 ~ 3であるエポキシ樹脂が主成分)、新日鉄住金化学(株)製、商品名、エポキシ当量172、軟化点75
- H P - 4 7 1 0 : ジヒドロキシナフタレンノボラック型エポキシ樹脂 (一般式(VII)で表されるエポキシ樹脂)、D I C(株)製、商品名、エポキシ当量161、軟化点82

【0085】

<有機リン系硬化促進剤>

〔(D-1)成分〕

- P P - 2 0 0 : トリフェニルホスフィン、北興化学工業(株)製、商品名
- T P T P : トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、北興化学工業(株)製、商品名

【0086】

<イミダゾール系硬化促進剤>

〔(D-2)成分〕

- 2 E 4 M Z : 2-エチル-4-メチルイミダゾール、四国化成工業(株)製、商品名(ビスフェノールA型エポキシ樹脂との反応開始温度: 90)
- 2 M Z - A : 2, 4-ジアミノ-6-[2' -メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、四国化成工業(株)製、商品名(ビスフェノールA型エポキシ樹脂との反応開始温度: 120)
- 2 P 4 M H Z - P W : 2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、四国化成工業(株)製、商品名(ビスフェノールA型エポキシ樹脂との反応開始温度: 50)

129)

・ 2 P H Z - P W : 2 - フェニル - 4 , 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール、四国化成工業(株)製、商品名(ビスフェノールA型エポキシ樹脂との反応開始温度: 155)

【0087】

<充填材>

〔(E)成分〕

(e-1)成分: 中空構造充填材

・ カイノスフィアーズ 75 : 非晶質アルミニウム(30~70%)とムライト(30~70%)を主成分とする無機系中空構造充填材、平均粒径35 μm、関西マテック(株)製、商品名、弹性率8 GPa

10

・ イースフィアーズ SL75 : 非晶質アルミニウム(65~85%)とムライト(20~30%)を主成分とする無機系中空構造充填材、平均粒径55 μm、太平洋セメント(株)製、商品名、弹性率10 GPa

・ イースフィアーズ SL125 : 非晶質アルミニウム(65~85%)とムライト(20~30%)を主成分とする無機系中空構造充填材、平均粒径80 μm、太平洋セメント(株)製、商品名、弹性率10 GPa

・ グラスバブルス K37 : ソーダ石灰ガラス、硼珪酸ガラス、合成シリカ混合物型無機系中空構造充填材、平均粒径45 μm、スリーエム・ジャパン(株)製、商品名、弹性率7 GPa

・ グラスバブルス iM30K : ソーダ石灰ガラス、硼珪酸ガラス、合成シリカ混合物型無機系中空構造充填材、平均粒径16 μm、スリーエム・ジャパン(株)製、商品名、弹性率7 GPa

20

・ A D V A N C E L L H B - 2 0 5 1 : アクリル系多孔中空構造充填材、平均粒径20 μm、積水化学工業(株)製、商品名、弹性率0.3 GPa

・ N H - S B N 0 4 : ポリメチルシルセスキオキサン系单孔中空構造充填材、平均粒径4 μm、日興リカ(株)製、商品名、弹性率1.0 GPa

ここでの弹性率の値は、ダイナミック超微小硬度計(株)島津製作所製、装置名: D U H - 2 1 1 S R 、負荷 - 徐荷試験、荷重: 5.0 mN、速度1.5 mN/s、圧子: 三角すい圧子)により5回測定した値の平均値である。

【0088】

30

(e-2)成分: 無機充填材

・ E P - 5 5 1 8 : ポリメチルシルセスキオキサンを主成分とするシリコーンエラストマー、東レ・ダウコーニング(株)製、商品名、平均粒径3 μm

・ F B - 1 0 5 : 溶融球状シリカ、電気化学工業(株)製、商品名、平均粒子径18 μm、比表面積4.5 m²/g

【0089】

<その他の成分>

・ K B M - 4 0 3 : 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、信越化学工業(株)製、商品名

・ H W - 4 2 5 2 E : 離型剤(数平均分子量1,000の酸化型ポリエチレン系離型剤)、三井化学(株)製、商品名

40

・ M A - 6 0 0 : 着色剤(カーボンブラック)、三菱化学(株)製、商品名

【0090】

以下に示す測定条件により、実施例1~23、及び比較例1~7で調製した封止成形材料用組成物の特性の測定、及び評価を行った。評価結果を表1及び表2に示した。なお、成形材料の成形は、明記しない限りトランスマルク成形機により、金型温度185、成形圧力10 MPa、硬化時間180秒の条件で行った。また、後硬化は200で8時間行った。

【0091】

<評価項目>

50

(1) ガラス転移温度 (Tg)

封止成形材料用組成物の硬化物の耐熱性の目安の一つとしてガラス転移温度 (Tg) を測定した。まず、縦 4 mm × 横 4 mm × 高さ 20 mm の金型を用いて、封止成形材料用組成物を上記条件で成形し、更に、上記条件で後硬化させ、成形品 (縦 4 mm × 横 4 mm × 厚み 20 mm) を作製した。該成形品を必要な寸法に切り出したものを試験片とし、該試験片のガラス転移温度 (Tg) を、TMA 法で熱分析装置 (セイコーインスツル (株) 製、商品名: SSC / 5200) を用いて測定した。なお、250 以上を合格とした。

【0092】

(2) 曲げ弾性率

常温 (20) における封止成形材料用組成物の弾性率を、縦 100 mm × 横 10 mm × 厚み 4 mm サイズの試験片を用いて、三点曲げ法により測定した。測定には、(株)島津製作所製オートグラフ AG-X を用いた。スパン長は 64 mm、ヘッドスピードは mm/分とした。N = 4 の平均値を曲げ弾性率とし、曲げ弾性率については 15 GPa 以下を合格とした。

10

【0093】

(3) 初期剥離

無電解 Ni メッキリードフレームの TO - 247 パッケージのアイランド (8.5 × 11.5 mm) 中央部に、SiC チップ (6 × 6 × 0.15 mm t、表面保護膜なし) を固定し、封止成形材料用組成物を上記条件で成形し、更に、上記条件で後硬化させ、成形品をそれぞれ 10 個作製した。該成形品を、超音波映像装置 ((株)日立製作所製、FS300 II) を用いて観察し、SiC チップ周囲のアイランドと封止成形材料用組成物との剥離の有無について確認した。アイランド部分の剥離が観察されたパッケージ数が 10 個中 3 個以下を合格とした。

20

なお、リードフレームへのチップの固定は、無鉛はんだを用い、ギ酸 5%、窒素 95% 霧囲気の中、340 / 13 分環境下で行った。また、リードフレームは、封止成形材料用組成物を成形直前に、Nordson 社製プラズマクリーナ ACC - 300 を用い、60 秒のアルゴンプラズマ処理を施して用いた。

【0094】

(4) 高温放置後剥離

上記 (3) にて剥離観察を行った TO - 247 パッケージを、250 で 250 時間放置した後、超音波映像装置 ((株)日立製作所製、FS300 II) を用いて剥離の有無について確認した。アイランド部分の剥離面積が 20% 以上であったパッケージ数が 10 個中 3 個以下を合格とした。

30

【0095】

(5) 耐トラッキング性 (CTI)

100 mm × 2 mm t の試験片を作製、後硬化の後、ASTM_D3638 に準拠し、耐トラッキング性 (CTI) を測定した。試験器には、ヤマヨ試験器 (有) 製、YST - 112 - 1S を用いた。なお、400V 以上を合格とした。

【0096】

(6) 絶縁耐圧 (絶縁破壊電圧)

100 mm × 2 mm t の試験片を作製、後硬化の後、ASTM - D149 に準拠し、室温での絶縁破壊電圧を測定した。測定は「短時間法」で行った。試験器には、ヤマヨ試験器 (有) 製、YST - 243BD - 100RO を用いた。n = 3 で測定を行った時の平均値が 10 kV / mm 以上を合格とした。

40

【0097】

(7) 連続成形性

離型荷重測定成形機 (京セラ (株) 製、商品名: GM - 500) を用いて、PBGA (Plastic Ball Grid Array、30 mm × 30 mm × 1 mm、t / 2 ケ取り) に対して、300 ショットの連続成形を行った。金型温度を 185 、成形時間を 180 秒とした。なお、以下の基準で評価した。

50

：300ショットまで連続成形が可能であり、金型汚れ等も見られなかった

：金型汚れが見られるものの300ショットまで連続成形が可能であった

×：金型への貼りつき等により300ショットまでの連続成形が不可能であった

【0098】

【表1-1】

		実施例											
		単位											
		質量部	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(A) 成分	マレimid樹脂	EMI-1000 BMI-2300 MEH-7500	質量部	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
(B) 成分	フェノール系硬化剤	SN-885 ベニゾキサジン樹脂	質量部	60	60	100	100	100	100	100	100	100	100
(C) 成分	エボキシ樹脂	EPPN-502H ESN-375 HF-4710	質量部	100		80	80	80	80	80	80	80	80
(D-1) 成分	有機シラノ系 硬化促進剤	PF-290 TPTP 2E4M7 (90°C) ⁴¹ 2M7-A (120°C) ⁴¹ 2P4M7-EW (120°C) ⁴¹ 2PH7-PW (155°C) ⁴¹	質量部	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(D-2) 成分	ビタソール系 硬化促進剤		質量部	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(E) 成分	(e-1) 成分	中空構造充填材	質量部	300	300	350	100	550	350	350	350	350	350
	(e-2) 成分	カレイフコアーズ 75 (86Pa) イーススマーベス SL75 (10GPa) イーススマーベス SL125 (10GPa) グラスパブルス K37 (7GPa) グラスパブルス iM30K (7GPa) ADVANCELL HB-205T (0.3GPa) NH-EBN04 (1.0GPa)	質量部										
	その他の成分	無機充填材 EP-5518 FB-105 シラカバリジン剤 KEM-403 KEM-452E 離型剤 着色剤 MA-600	質量部	900	900	950	950	1100	750	950	950	950	950
	(A) 成分100質量部に対する(B)成分の含有量	質量部	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	(B) 成分のOH基に対する(C)成分の含有量	質量部	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	(D-1) 成分と(D-2)成分との含有量比[(D-1)/(D-2)]	質量部	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	(D-2) 成分中の(e-1)成分の比率	質量部	40	40	67	67	67	67	67	67	67	67	67
	組成物全量に対する(E)成分の比率	質量% [℃]	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	組成物全量に対する(e-1)成分の比率	質量% [℃]	—	2/1	2/1	2/1	2/1	2/1	2/1	2/1	2/1	2/1	2/1
	ガラス転移温度 (Tg)	QPa	25	25	24	27	8	42	27	27	27	27	27
	曲げ弾性率	—	79	79	79	78	79	79	79	79	79	79	79
	初期剥離が観られたバッケージ数	—	0.025	0.024	0.027	0.008	0.042	0.027	0.027	0.027	0.021	0.009	0.030
	高温放置後20%以上の剥離が観られたバッケージ数	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	耐トラシング性 (GT)	V	500	500	500	600	450	500	500	500	600	425	425
	絶縁耐压(絶縁破壊電圧)	kV/mm	11	11	11	14	10	11	11	11	11	11	11
	連続成形性	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

*1:ビスフェノールA型エポキシ樹脂との反応開始温度

表1-1

【0099】

【表 1 - 2】

		実施例														
		単位														
(A) 成分		マレイド樹脂	EMI-1000	質量部	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
(B) 成分		アーバル系硬化剤	EMI-2300	質量部	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
(C) 成分		ベンジオキサン樹脂	SN-435	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
(D-1) 成分		ESPN-502H	ESN-375	質量部	80	80	65	65	65	65	65	65	65	65	65	
		HF-4710	HF-2900	質量部	—	40	40	40	40	40	60	60	60	60	60	
(D-2) 成分		有機ソニ系 硬化促進剤	TP-TP	質量部	2	2	1	1	1	2	2	2	2	2	2	
		ビダーリ系 硬化促進剤	2E4M7 (90°C) ⁴¹ 2M7-A (120°C) ⁴¹ 2E4MH7-EW (129°C) ⁴¹	質量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
(E) 成分	(e-1) 成分	中空構造充填材	2BH7-EW (155°C) ⁴¹ カーボンファイアース S175 (8GPa) 1-エスファイアース S175 (100GPa) 1-エスファイアース S1125 (100GPa)	質量部	1	1	2.5	2.5	2.5	2	2	2	2	2	2	
		グラスバブルス K37 (7GPa)	ADVANCELL HB-2051 (0.3GPa)	質量部	350	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
	(e-2) 成分	無機充填材	NH-SBN041 (0.9GPa)	質量部	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		FE-5518	FE-105	質量部	950	1230	1000	1000	1000	1400	1450	1450	1475	1425	1425	1425
その他の成分		シラカバリガ剤	KEN-403	質量部	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		着色剤	HW-4252E	質量部	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(A) 成分\100質量部に対する(B)成分の含有量		MA-600	MA-600	質量部	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		(B) 成分のOH基に対する(C)成分の工場基の比率	(D-1)成分と(D-2)成分との含有量比[(D-1)/(D-2)]	当量比	1.0	1.0	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(D-1) 成分中の(e-1)成分の比率		組成物全量に対する(E)成分の比率	(D-2)成分との含有量比[(D-1)/(D-2)]	質量%	27	5	33	33	33	7	3	3	2	5	3	3
		組成物全量に対する(e-1)成分の比率/(e-1)成分の弾性率	(E) 成分中の(e-1)成分の比率	質量%	79	79	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
曲げ強性率		力ラス転移温度(Tg)	—	0.030	0.142	0.034	0.027	0.027	0.005	0.003	0.027	0.013	0.006	0.003	0.003	0.003
		初期剥離が観られたバッケージ数	—	2/1	2/1	1/2.5	1/2.5	1/2.5	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
高温放置後20%以上の剥離が観られたバッケージ数		耐トラッキング性(CTI)	—	3/10	0/10	2/10	2/10	3/10	2/10	2/10	1/10	1/10	0/10	0/10	0/10	0/10
		絶縁耐圧(絶縁破壊電圧)	V	425	450	500	500	500	600	600	550	600	600	600	600	550
連続成形性		連続成形性	—	④	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1:ビスフェノールA型エポキシ樹脂との反応開始温度

表1-2

【0100】

【表2】

		比較例					
		単位					
(A) 成分		質量部					
(A) 成分	アレバミド樹脂	BMI-1000			1	2	3
		BMI-2300			150	150	150
(B) 成分	フジノール系 硬化剤	MEH-7500 SN-485 ペシオキサシンP-d	質量部	100	100	100	100
(C) 成分	エボキシ樹脂	EPPN-502H ESN-375 HP-4710	質量部	80	80	80	80
(D-1) 成分	有機ソル系 硬化促進剤	PP-200 TPTP	質量部	2	2	3	2
(D-2) 成分	(ミダゾール系 硬化促進剤)	2MEA(90°C)*1 2PMEH-PW((120°C)*1 2PHZ-PW((155°C)*1	質量部	1			
(E) 成分	(e-1) 成分	中空構造充填材	質量部	1			
	(e-2) 成分	無機充填材	質量部	200	250	300	300
	その他の成分	シランカップラグ剤 離型剤 着色剤	質量部	550	750	900	900
(A) 成分	100質量部に対する(C)成分の含有量	MA-600	質量部	3	3	3	3
(B) 成分	OH基に対する(C)成分の含有量	HW-4252E	質量部	1	1	1	1
(D-1) 成分	(D-2)成分との含有量比[(D-1)/(D-2)]	MA-403	質量部	3	3	3	3
(D-2) 成分	(D-1)成分の比率	FB-105	質量部	3	3	3	3
(E) 成分	組成物全量に対する(E)成分の比率	EP-5518	質量部	550	700	900	900
	組成物全量に対する(e-1)成分の弾性率	HW-4252E	質量部	1	1	1	1
	ガラス転移温度(Tg)	MA-600	質量部	3	3	3	3
	曲げ弾性率	ME-7500	質量部	1	1	1	1
	初期剥離が観られたバッケージ数	SN-485	質量部	1	1	1	1
	高溫放置後20%以上の剥離が観られたバッケージ数	PE-4710	質量部	1	1	1	1
	耐トラッキング性(CTI)	TPTP	質量部	2	2	3	2
	絶縁耐圧(絶縁破壊電圧)	PP-200	質量部	2	2	3	2
	連続成形性	2MEA	質量部	1			

【 0 1 0 1 】

(A)～(E)成分を含有する封止成形材料用組成物を用いた実施例1～23では、いずれも、硬化物のガラス転移温度が250℃以上であり、初期剥離や高温放置後剥離、連続成形性等で良好な結果を示した。また、耐トラッキング性(CTI)も400V以上であり、室温における絶縁破壊電圧も10kV/m以上であった。一方、(A)～(E)成分のいずれかを欠く比較例1～7では、ガラス転移温度や耐剥離性、連続成形性等のいずれか、又は複数の項目で不十分な結果となった。

【産業上の利用可能性】

[0 1 0 2]

本発明の封止成形材料用組成物は、電子部品装置などに利用できる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2015-053341(JP,A)

特開2014-122292(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08L79, 61, 63

H01L23

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)