

(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
2022年12月1日(01.12.2022)



(10) 国際公開番号
WO 2022/249987 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 23/29 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
H01L 23/31 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
C08L 21/00 (2006.01)
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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/020956

(22) 国際出願日: 2022年5月20日(20.05.2022)

(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 2021-089965 2021年5月28日(28.05.2021) JP

(71) 出願人: 住友ベークライト株式会社(SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) [JP/JP];
〒1400002 東京都品川区東品川2丁目
5番8号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山本 隼(YAMAMOTO Jun); 〒1400002
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベ
ークライト株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031
東京都品川区西五反田7丁目9番2号 K
DX五反田ビル9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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: SEALING RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 封止用樹脂組成物

(57) Abstract: This sealing resin composition includes an epoxy resin, a curing agent, an inorganic filler, and rubber particles, wherein a cured product of the sealing resin composition has a toughness index at 25 °C of 80 to 100.

(57) 要約: エポキシ樹脂と、硬化剤と、無機充填材と、ゴム粒子と、を含む封止用樹脂組成物であって、当該封止用樹脂組成物の硬化物の25°Cにおける靱性指数が、80以上100以下である、封止用樹脂組成物。



WO 2022/249987 A1

明 細 書

発明の名称：封止用樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、電子部品の封止に用いられる封止用樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置を封止する方法として、エポキシ樹脂に代表される熱硬化性樹脂を使用した樹脂封止が広く実用化されている。特に多官能エポキシ樹脂、ノボラック型フェノール樹脂硬化剤、無機質充填材を主成分とした樹脂組成物が耐熱性、成形性、電気特性に優れているため封止樹脂の主流となっている。

[0003] 半導体装置用の封止剤に求められる性能の1つに半導体装置内部の応力緩和が挙げられる。通常、半導体装置は単結晶ケイ素を主成分とするチップを、エポキシ樹脂等を主成分とするダイボンド剤を介して、金属或いはプラスチックを主成分とする基板に接合し、更にこれらをエポキシ樹脂と無機充填剤を主成分とする封止剤で保護するため、封止剤内部或いは封止剤と周辺部材との界面には、これらの構成部材の特性、即ち熱膨張や弾性率の相違による大きな応力が発生する。そのため、このような応力を吸収または発散して応力緩和することが求められる。

[0004] 上記の応力緩和のための手段の1つとして、樹脂組成物中に、シリコン成分を配合する方法がある。例えば、特許文献1には、所定の多官能フェノール樹脂を硬化剤として用い、シリコンゴム粒子を添加することにより応力を低減する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-264037号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、エポキシ樹脂とシリコンゴムは、本来、相溶性に乏しく、例えば外的衝撃により、両者の界面が起点となり硬化物に欠陥が生じ易い。即ち、シリコンゴム粒子の添加量に比例して硬化物の弾性率は低下するものの、機械的特性、例えば曲げ強度も低下する場合がある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、上記課題を鑑みなされたものであり、低弾性と高強度を両立し得る半導体封止用組成物、およびその製造方法を提供することを目的とする。

[0008] 本発明によれば、
エポキシ樹脂と、
硬化剤と、
無機充填材と、
ゴム粒子と、を含む封止用樹脂組成物であって、
当該封止用樹脂組成物の硬化物の25℃における靱性指数が、80以上100以下である、封止用樹脂組成物が提供される。

[0009] また本発明によれば、
エポキシ樹脂とゴム粒子とを混合して、マスターバッチを得る工程と、
前記マスターバッチと、硬化剤および無機充填材とを混合して、樹脂組成物を得る工程と、を含む、上記封止用樹脂組成物の製造方法が提供される。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、低弾性と高強度を両立し得る半導体封止用組成物、およびその製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、本明細書中、数値範囲の説明における「a～b」との表記は、特に断らない限り、a以上b以下のことを表す。例えば、「1～5質量%」とは「1質量%以上5質量%以下」を意味する。

[0012] 本明細書における基（原子団）の表記において、置換か無置換かを記して

いない表記は、置換基を有しないものと置換基を有するものの両方を包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有しないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書における「有機基」の語は、特に断りが無い限り、有機化合物から1つ以上の水素原子を除いた原子団のことを意味する。例えば、「1価の有機基」とは、任意の有機化合物から1つの水素原子を除いた原子団のことを表す。

[0013] [封止用樹脂組成物]

本実施形態の封止用樹脂組成物（本明細書中、「樹脂組成物」と称する場合がある

）は、エポキシ樹脂（A）、硬化剤（B）、無機充填剤（C）、およびゴム粒子（D）を含む。本実施形態の封止用樹脂組成物は、その硬化物の25℃における韌性指数が、80以上100以下である。

[0014] 本実施形態の樹脂組成物は、上記成分を含むことにより、その硬化物は低弾性と高強度とを高度に良好なバランスで有する。ここで、樹脂組成物の硬化物の弾性率と強度とのバランスは、韌性指数の値を指標として確認することができる。本明細書において、「韌性指数」は、硬化物の25℃における曲げ弾性率を、硬化物の25℃における曲げ強度の値で除し、10000を乗じた値として規定される。

$$\text{韌性指数} = \text{曲げ弾性率} / \text{曲げ強度} \times 10000$$

硬化物の韌性指数が80～100の範囲内である樹脂組成物は、低弾性かつ高強度であり、よってこれを封止材として使用して得られる電子装置は、優れた信頼性を有する。なお、本実施形態において、25℃における曲げ弾性率は、JIS 6911に準じて25℃で測定される弾性率をいい、25℃における曲げ強度は、JIS 6911に準じて25℃で測定される強度をいう。

[0015] 本実施形態の樹脂組成物の韌性指数は、成分（A）の種類、その配合量、

樹脂組成物の製造方法を選択することにより、調整することができる。

以下に本実施形態の樹脂組成物に用いられる各成分について説明する。

[0016] (エポキシ樹脂 (A))

本実施形態の封止用樹脂組成物は、エポキシ樹脂 (A) を含む。

エポキシ樹脂としては、1分子内にエポキシ基を2個以上有する（換言すると、多官能の）モノマー、オリゴマー、ポリマー全般を用いることができる。

エポキシ樹脂としては、特に、非ハロゲン化エポキシ樹脂が好ましい。

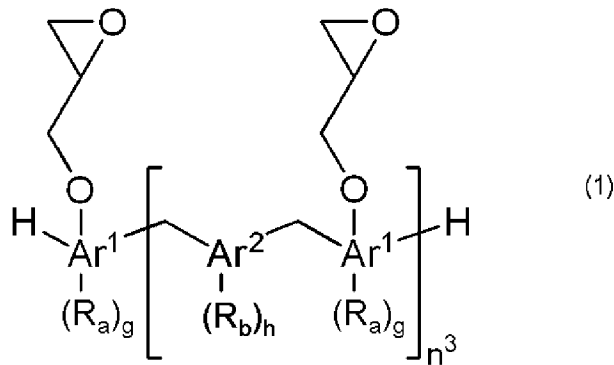
[0017] エポキシ樹脂 (A) としては、たとえばビフェニル型エポキシ樹脂；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；スチルベン型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、アルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂等の多官能エポキシ樹脂；フェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂等のフェノールアラルキル型エポキシ樹脂；ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレンの2量体をグリシジルエーテル化して得られるエポキシ樹脂等のナフトール型エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート等のトリアジン核含有エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂等の有橋環状炭化水素化合物変性フェノール型エポキシ樹脂などを挙げることができる。

[0018] エポキシ樹脂 (A) は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂（例えば α -クレゾールノボラックエポキシ樹脂）、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、およびトリフェノールメタン型エポキシ樹脂のうちの少なくとも1つを含むことがより好ましい。高温の弾性率を制御するためにはビフェニレン骨格を有するフェノール

アラルキル型エポキシ樹脂がとくに好ましい。

[0019] エポキシ樹脂 (A) としては、例えば下記一般式 (1) で表されるエポキシ樹脂、下記一般式 (2) で表されるエポキシ樹脂、下記一般式 (3) で表されるエポキシ樹脂、下記一般式 (4) で表されるエポキシ樹脂、および下記一般式 (5) で表されるエポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種を用いることができる。これらの中でも、下記一般式 (1) で表されるエポキシ樹脂、および下記一般式 (4) で表されるエポキシ樹脂がより好ましい態様の一つとして挙げられる。

[0020]



[0021] 一般式 (1) 中、

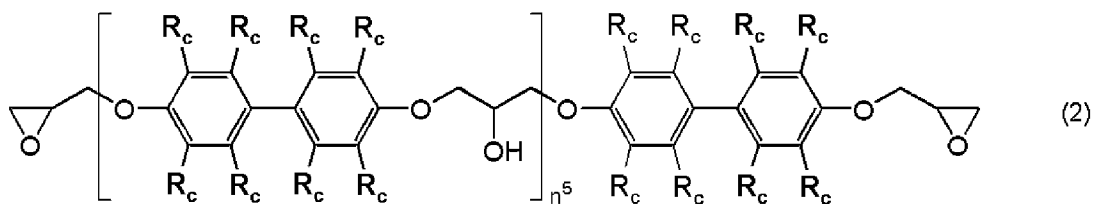
Ar¹はフェニレン基またはナフチレン基を表し、Ar¹がナフチレン基の場合、グリシジルエーテル基はα位、β位のいずれに結合していてもよい。

Ar²はフェニレン基、ピフェニレン基またはナフチレン基のうちのいずれか 1 つの基を表す。

R_aおよびR_bは、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。

g は 0 ~ 5 の整数であり、h は 0 ~ 8 の整数である。n³は重合度を表し、その平均値は 1 ~ 3 である。

[0022]



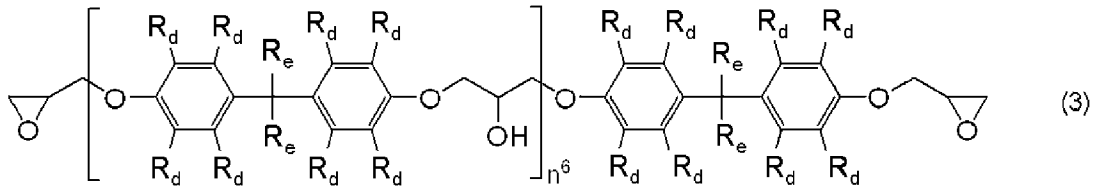
[0023] 一般式 (2) 中、

複数存在する R_cは、それぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 4 の炭化

水素基を表す。

n^5 は重合度を表し、その平均値は0～4である。

[0024]



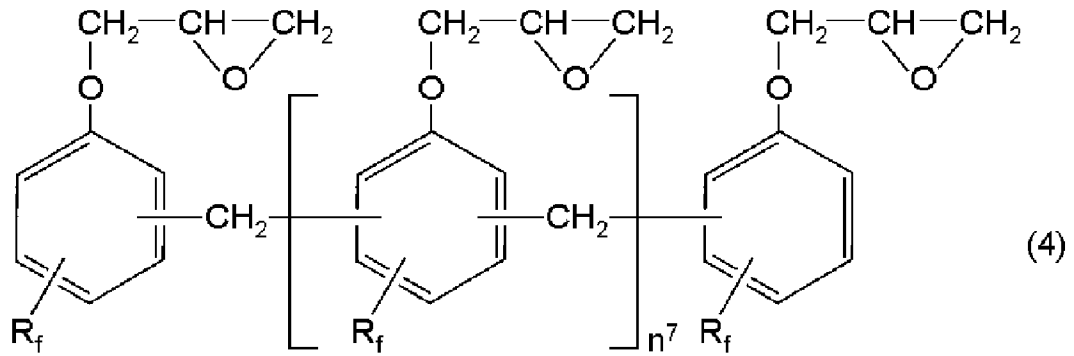
[0025]

一般式 (3) 中、

複数存在する R_d および R_e は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～4 の炭化水素基を表す。

n^6 は重合度を表し、その平均値は0～4である。

[0026]



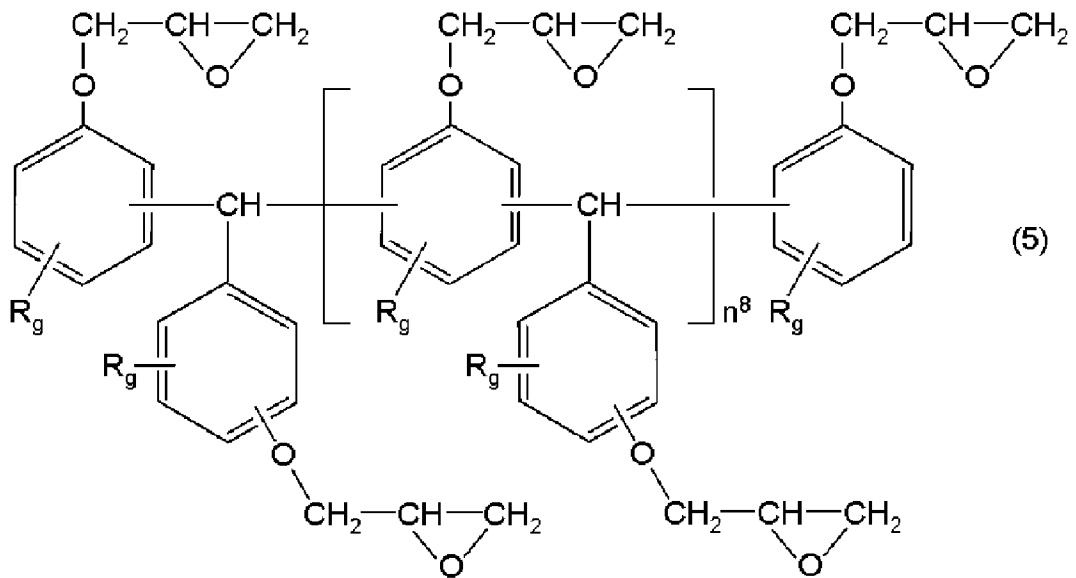
[0027]

一般式 (4) 中、

複数存在する R_f は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～4 の炭化水素基を表す。

n^7 は重合度を表し、その平均値は0～4である。

[0028]



[0029] 一般式 (5) 中、

複数存在する R_g は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基を表す。

n^8 は重合度を表し、その平均値は 0 ~ 4 である。

[0030] エポキシ樹脂 (A) の数分子量は特に限定されず、流動性、硬化性などの観点から適宜選択すればよい。一例として数分子量は 100 ~ 700 程度である。

また、流動性などの観点から、エポキシ樹脂 (A) の、150°C でのICI 粘度は、0.1 ~ 5.0 poise であることが好ましい。

[0031] 封止用樹脂組成物は、エポキシ樹脂 (A) を 1 種のみ含んでもよいし、2 種以上含んでもよい。

[0032] エポキシ樹脂 (A) のエポキシ当量は、好ましくは 100 ~ 400 g / eq、より好ましくは 150 ~ 350 g / eq である。なお、封止用樹脂組成物が複数のエポキシ樹脂 (A) を含む場合、複数のエポキシ樹脂 (A) 全体としてのエポキシ当量が、上記数値となることが好ましい。

[0033] 封止用樹脂組成物中のエポキシ樹脂 (A) の量の下限値は、封止用樹脂組成物の全体に対して、例えば 3 質量% 以上であることが好ましく、4 質量% 以上であることがより好ましく、5 質量% 以上とすることが特に好ましい。

エポキシ樹脂（A）の含有量を上記下限値以上とすることにより、封止用樹脂組成物の流動性を向上させ、成形性の向上を図ることができる。

一方、エポキシ樹脂（A）量の上限值は、封止用樹脂組成物の全体に対して、例えば50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることがさらに好ましい。エポキシ樹脂（A）の含有量を上記上限値以下とすることにより、封止用樹脂組成物を用いて形成される封止材を備えるパワーデバイスなどの電子装置の、耐湿信頼性や耐リフロー性を向上させることができる。

[0034] エポキシ樹脂（A）のエポキシ当量を適切に選択したり、封止用樹脂組成物中のエポキシ樹脂（A）の量を適切に調整したりすることで、組成物中の硬化反応が最適化されやすくなる。また、エポキシ当量やエポキシ樹脂の量を適切に調整することで、組成物の硬化／流動特性などを適切に調整することができる。

[0035] （硬化剤（B））

本実施形態の封止用樹脂組成物は、硬化剤（B）を含む。

硬化剤（B）としては、エポキシ樹脂（A）と反応しうるものであれば特に制限は無い。例えば、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、メルカプタン系硬化剤などが挙げられる。

これらの中でも、耐燃性、耐湿性、電気特性、硬化性、保存安定性等のバランスの点から、フェノール系硬化剤が好ましい。

[0036] ・フェノール系硬化剤

フェノール系硬化剤としては、封止用樹脂組成物に一般に使用されているものであれば特に制限はない。例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェニルフェノール、アミノフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のフェノール類とホルムアルデヒドやケトン類とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂、上記したフェノール類とジメト

キシパラキシレン又はビス（メトキシメチル）ビフェニルから合成されるビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂、フェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂などのフェノールアラルキル樹脂、トリスフェニルメタン骨格を有するフェノール樹脂などが挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0037] ・アミン系硬化剤

アミン系硬化剤としては、ジエチレントリアミン（DETA）やトリエチレンテトラミン（TETA）やメタキシリレンジアミン（MXDA）などの脂肪族ポリアミン、ジアミノジフェニルメタン（DDM）やm-フェニレンジアミン（MPDA）やジアミノジフェニルスルホン（DDS）などの芳香族ポリアミンのほか、ジシアンジアミド（DICY）や有機酸ジヒドラジドなどを含むポリアミン化合物などが挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0038] ・酸無水物系硬化剤

酸無水物系硬化剤としては、ヘキサヒドロ無水フタル酸（HHPA）やメチルテトラヒドロ無水フタル酸（MTHPA）や無水マレイン酸などの脂環族酸無水物、無水トリメリット酸（TMA）や無水ピロメリット酸（PMDA）やベンゾフェノンテトラカルボン酸（BTDA）、無水フタル酸などの芳香族酸無水物などが挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] ・メルカプタン系硬化剤

メルカプタン系硬化剤としては、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトブチレート）、トリメチロールエタントリス（3-メルカプトブチレート）などが挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0040] ・その他硬化剤

その他の硬化剤としては、イソシアネートプレポリマーやブロック化イソシアネートなどのイソシアネート化合物、カルボン酸含有ポリエステル樹脂

などの有機酸類などが挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0041] 硬化剤（B）については、異種のを2種以上組み合わせて用いてもよい。例えば、フェノール系硬化剤とアミン系硬化剤とを併用すること等も本実施形態に含まれる。

[0042] 硬化剤（B）の量は、封止用樹脂組成物全体に対して0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、1.5質量%以上であることが特に好ましい。

一方、硬化剤（B）の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して9質量%以下であることが好ましく、8質量%以下であることがより好ましく、7質量%以下であることが特に好ましい。

硬化剤（B）の量を適切に調整することで、組成物の硬化／流動特性などを適切に調整することができる。

[0043] 別観点として、硬化剤（B）の量は、エポキシ樹脂（A）の量との関係で適切に調整されることが好ましい。具体的には、いわゆる「モル当量」（反応性基のモル比）が適切に調整されることが好ましい。

例えば、硬化剤（B）がフェノール系硬化剤である場合、フェノール系硬化剤に対するエポキシ樹脂（A）の量は、官能基のモル当量（エポキシ基／ヒドロキシ基）で、好ましくは0.9～1.5、より好ましくは1.0～1.4、さらに好ましくは1.0～1.3、特に好ましくは1.01～1.20である。

[0044] （無機充填剤（C））

本実施形態の封止用樹脂組成物は、無機充填剤（C）を含む。

無機充填剤（C）として具体的には、シリカ、アルミナ、チタンホワイト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、窒化ケイ素等が挙げられる。

[0045] 無機充填剤（C）としては、シリカが好ましい。シリカとしては、溶融破碎シリカ、溶融球状シリカ、結晶シリカ、微粉シリカ、2次凝集シリカ等を

挙げることができる。これらの中でも特に溶融球状シリカが好ましい。

[0046] 無機充填剤 (C) は、通常、粒子である。粒子の形状は、略真球状であることが好ましい。

無機充填剤 (C) の平均粒径は、特に限定されないが、典型的には 1 ~ 100 μm 、好ましくは 1 ~ 50 μm 、より好ましくは 1 ~ 20 μm である。平均粒径が適当であることにより、硬化時の適度な流動性を確保することができる。

無機充填剤 (C) の平均粒径は、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置（例えば、株式会社堀場製作所製の湿式粒度分布測定機 LA-950）により体積基準の粒子径分布のデータを取得し、そのデータを処理することで求めることができる。測定は、通常、乾式で行われる。

[0047] シリカ等の無機充填剤 (C) には、あらかじめ（全成分を混合して封止用樹脂組成物を調製する前に）シランカップリング剤などのカップリング剤による表面修飾が行われていてもよい。

これにより、無機充填剤 (C) の凝集が抑制され、より良好な流動性を得ることができる。また、無機充填剤 (C) と他の成分との親和性が高まり、無機充填剤 (C) の分散性が向上する。このことは、硬化物の機械的強度の向上や、マイクロクラックの発生抑制などに寄与すると考えられる。

[0048] 無機充填剤 (C) の表面処理に用いられるカップリング剤としては、後述のカップリング剤 (E) として挙げているものを用いることができる。なかでも、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランを好ましく用いることができる。

無機充填剤 (C) の表面に、エポキシ樹脂 (A) と反応しうる基（アミノ基等）を修飾させることで、封止用樹脂組成物中での無機充填剤 (C) の分散性を高めることができる。

また、無機充填剤 (C) の表面処理に使用するカップリング剤の種類を適宜選択したり、カップリング剤の配合量を適宜調整したりすることにより、封止用樹脂組成物の流動性や、硬化後の強度等を制御することができる。

[0049] カップリング剤による無機充填剤（C）の表面処理は、例えば次のように行うことができる。

まず、ミキサーを用いて無機充填剤（C）とカップリング剤を混合攪拌する。混合攪拌には、公知のミキサー、例えばリボンミキサー等を用いることができる。ミキサーの稼働方法としては、（i）あらかじめ無機充填剤（C）とカップリング剤をミキサー内に仕込んだうえで羽根を回してもよいし、（ii）まずは無機充填剤（C）のみを仕込んで羽根を回しつつ、スプレーノズル等でミキサー内に少しずつカップリング剤を加えるようにしてもよい。

[0050] 混合攪拌の際には、ミキサー内を低湿度（例えば湿度50%以下）とすることが好ましい。低湿度とすることにより、無機充填剤（C）の表面に水分が付着するのを抑制することができる。さらに、カップリング剤に水分が混入し、カップリング剤同士が反応してしまうのを抑制することができる。

[0051] 次に、得られた混合物をミキサーから取り出し、エージング処理し、カップリング反応を促進させる。エージング処理は、例えば、 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 、40～50%RHの条件下で、1日間以上（好ましくは1～7日間）放置することにより行われる。このような条件でおこなうことにより、無機充填剤（C）の表面にカップリング剤を均一に結合させることができる。

エージング処理の後、ふるいにかけて、粗大粒子を除去することにより、表面処理（カップリング処理）が施された無機充填剤（C）が得られる。

[0052] 封止用樹脂組成物は、無機充填材（C）を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。

無機充填材（C）の含有量の下限値は、封止用樹脂組成物の全体に対して50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、65質量%以上であることがさらに好ましい。

無機充填材（C）の含有量の上限値は、例えば、95質量%以下であることが好ましく、93質量%以下であることがより好ましく、90質量%以下であることがさらに好ましい。

無機充填剤（C）の量を適切に調整することで、樹脂組成物の硬化／流動特性などを適切に調整することができる。

[0053] （ゴム粒子（D））

本実施形態の封止用樹脂組成物は、ゴム粒子（D）を含む。ゴム粒子（D）を含む樹脂組成物は、高強度かつ低弾性率を有し、よって高い靱性を有する。ゴム粒子としては、コアシェル型ゴム粒子が、優れた強靱化効果を有することから好ましく用いられる。

[0054] コアシェル型ゴム粒子とは、架橋されたゴム状ポリマーを主成分とする粒子状コア成分の表面に、前記コア成分とは異なるポリマーをグラフト重合することで粒子状コア成分表面の一部または全部をシェル成分で被覆したゴム粒子をいう。

[0055] 前記コア成分としては、例えば、架橋ゴム粒子が挙げられる。架橋ゴム粒子としては、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、およびポリシロキサン系ゴムが挙げられる。より具体的には、ブタジエンゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、スチレンゴム、合成天然ゴム、エチレンプロピレンゴム等が挙げられる。

[0056] シェル成分としては、例えば、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、およびポリシロキサン系ゴムが挙げられる。好ましくは、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれ1種または複数種のモノマーから重合された重合体等が挙げられる。なお、シェル成分は、コア成分にグラフト重合されており、コア成分を構成するポリマーと化学結合していることが好ましい。なお、コア成分として、スチレンとブタジエンの重合体から構成される架橋ゴム状ポリマーを使用する場合、シェル成分としては、メタクリル酸エステルであるメタクリル酸メチルと芳香族ビニル化合物であるスチレンの重合体を用いることが好ましい。

[0057] コアシェル型ゴム粒子の市販品としては、例えば、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体からなる”パラロイド（登録商標）”EXL-2655（呉羽化学工業株式会社製）、アクリル酸エステル・メタクリル

酸エステル共重合体からなる”スタフィロイド（登録商標）”AC-3355、TR-2122（武田薬品工業株式会社製）、アクリル酸ブチル・メタクリル酸メチル共重合体からなる”PARALOID（登録商標）”EXL-2611、EXL-3387（Rohm&Haas社製）、”カネエース（登録商標）”MXシリーズ（株式会社カネカ製）等が挙げられる。

[0058] ゴム粒子（D）の含有量は、高強度かつ低弾性率を有する硬化物を形成可能な樹脂組成物が得られることから、封止用樹脂組成物全体に対して、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましい。ゴム粒子の含有量の上限値は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0059] また、ゴム粒子（D）の一次粒子の平均粒径は、高強度かつ低弾性率を有する硬化物を形成可能な樹脂組成物が得られることから、50～500nmの範囲が好ましく、50～300nmの範囲がより好ましい。

[0060] （カップリング剤（E））

本実施形態の封止用樹脂組成物は、好ましくは、カップリング剤（E）を含む。なお、ここでのカップリング剤（E）は、カップリング剤（E）単体として封止用樹脂組成物に含まれるものである。例えば前述の、無機充填剤（B）の表面処理に用いられた（無機充填剤（B）と結合した）カップリング剤は、ここでのカップリング剤（E）には該当しない。

[0061] カップリング剤（E）としては、たとえばエポキシシラン、メルカプトシラン、アミノシラン、アルキルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン、メタクリルシラン等の各種シラン系化合物、チタン系化合物、アルミニウムキレート類、アルミニウム／ジルコニウム系化合物等の公知のカップリング剤を用いることができる。

より具体的には、以下を例示することができる。

[0062] ・シラン系カップリング剤

ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロ

キシプロピルトリメトキシシラン、 β -（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、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -[ビス（ β -ヒドロキシエチル）]アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（ β -アミノエチル）アミノプロピルジメトキシメチルシラン、N-（トリメトキシシリルプロピル）エチレンジアミン、N-（ジメトキシメチルシリルイソプロピル）エチレンジアミン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1，3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミンの加水分解物等。

[0063] ・チタネート系カップリング剤

イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル-アミノエチル）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2，2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパ

イロホスフェート) オキシアセテートチタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ (ジオクチルホスフェート) チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス (ジオクチルホスファイト) チタネート等。

[0064] 封止用樹脂組成物がカップリング剤 (E) を含む場合、1種のみのカップリング剤 (E) を含んでもよいし、2種以上のカップリング剤 (E) を含んでもよい。

カップリング剤 (E) の含有量は、封止用樹脂組成物の全体に対して0.1質量%以上であることが好ましく、0.15質量%以上であることがより好ましい。カップリング剤 (E) の含有量を上記下限値以上とすることにより、無機充填材の分散性を良好なものとすることができる。

一方で、カップリング剤 (E) の含有量は、封止用樹脂組成物の全体に対して1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましい。カップリング剤 (E) の含有量を上記上限値以下とすることにより、封止成形時における封止用樹脂組成物の流動性を向上させ、充填性や成形性の向上を図ることができる。

[0065] (硬化促進剤 (F))

一実施形態において、封止用樹脂組成物は、硬化促進剤 (F) を含んでもよい。硬化促進剤 (F) は、エポキシ樹脂 (A) と、硬化剤 (B) との反応 (典型的には架橋反応) を促進させるものであればよい。

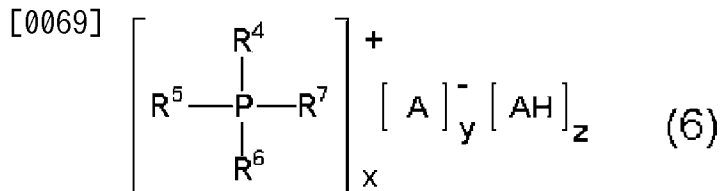
[0066] 硬化促進剤 (F) としては、例えば、有機ホスフィン、テトラ置換ホスホニウム化合物、ホスホベタイン化合物、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物等のリン原子含有化合物；1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン、ベンジルジメチルアミン、2-メチルイミダゾール等が例示されるアミジンや3級

アミン、アミジンやアミンの4級塩等の窒素原子含有化合物から選択される1種類または2種類以上を含むことができる。

これらの中でも、樹脂組成物の硬化性を向上させる観点からはリン原子含有化合物を含むことがより好ましい。また、成形性と硬化性のバランスを向上させる観点からは、テトラ置換ホスホニウム化合物、ホスホベタイン化合物、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物等の潜伏性を有するものを含むことがより好ましい。

[0067] 有機ホスフィンとしては、例えばエチルホスフィン、フェニルホスフィン等の第1ホスフィン；ジメチルホスフィン、ジフェニルホスフィン等の第2ホスフィン；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の第3ホスフィンが挙げられる。

[0068] テトラ置換ホスホニウム化合物としては、例えば下記一般式(6)で表される化合物等が挙げられる。



[0070] 一般式(6)において、

Pはリン原子を表す。

R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は、それぞれ独立に、芳香族基またはアルキル基を表す。

Aはヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる官能基のいずれかを芳香環に少なくとも1つ有する芳香族有機酸のアニオンを表す。

AHはヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる官能基のいずれかを芳香環に少なくとも1つ有する芳香族有機酸を表す。

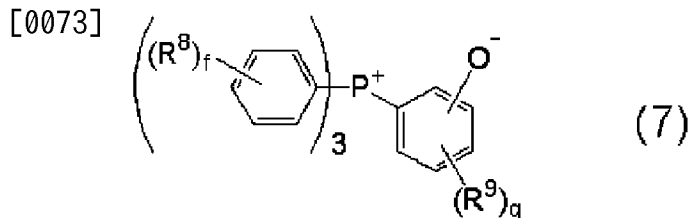
x、yは1～3、zは0～3であり、かつx=yである。

[0071] 一般式(6)で表される化合物は、例えば、以下のようにして得られる。

まず、テトラ置換ホスホニウムハライドと芳香族有機酸と塩基を有機溶剤

に混ぜ均一に混合し、その溶液系内に芳香族有機酸アニオンを発生させる。次いで水を加えると、一般式（6）で表される化合物を沈殿させることができる。一般式（6）で表される化合物において、リン原子に結合するR⁴、R⁵、R⁶およびR⁷がフェニル基であり、かつAHはヒドロキシル基を芳香環に有する化合物、すなわちフェノール類であり、かつAは該フェノール類のアニオンであるのが好ましい。上記フェノール類としては、フェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコールなどの単環式フェノール類、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、アントラキノールなどの縮合多環式フェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール類、フェニルフェノール、ピフェノールなどの多環式フェノール類などが例示される。

[0072] ホスホベタイン化合物としては、例えば、下記一般式（7）で表される化合物等が挙げられる。



[0074] 一般式（7）において、
Pはリン原子を表す。

R⁸は炭素数1～3のアルキル基、R⁹はヒドロキシル基を表す。

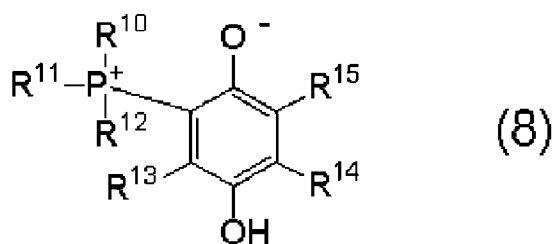
fは0～5であり、gは0～3である。

[0075] 一般式（7）で表される化合物は、例えば以下のようにして得られる。

まず、第三ホスフィンであるトリ芳香族置換ホスフィンとジアゾニウム塩とを接触させ、トリ芳香族置換ホスフィンとジアゾニウム塩が有するジアゾニウム基とを置換させる工程を経て得られる。

[0076] ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物としては、例えば、下記一般式（8）で表される化合物等が挙げられる。

[0077]



[0078] 一般式 (8) において、

P はリン原子を表す。

R¹⁰、R¹¹ および R¹² は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基または炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。

R¹³、R¹⁴ および R¹⁵ は水素原子または炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表し、互いに同一であっても異なってもよく、R¹⁴ と R¹⁵ が結合して環状構造となってもよい。

[0079] ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物に用いるホスフィン化合物としては、例えばトリフェニルホスフィン、トリス (アルキルフェニル) ホスフィン、トリス (アルコキシフェニル) ホスフィン、トリナフチルホスフィン、トリス (ベンジル) ホスフィン等の芳香環に無置換またはアルキル基、アルコキシル基等の置換基が存在するものが好ましく、アルキル基、アルコキシル基等の置換基としては 1 ~ 6 の炭素数を有するものが挙げられる。入手しやすさの観点からはトリフェニルホスフィンが好ましい。

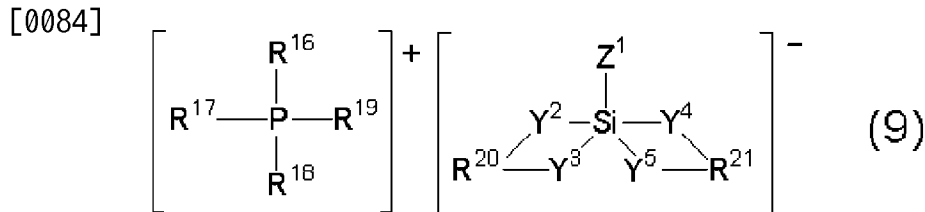
[0080] また、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物に用いるキノン化合物としては、ベンゾキノン、アントラキノン類が挙げられ、中でも p-ベンゾキノンが保存安定性の点から好ましい。

[0081] ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物の製造方法としては、有機第三ホスフィンとベンゾキノン類の両者が溶解することができる溶媒中で接触、混合させることにより付加物を得ることができる。溶媒としてはアセトンやメチルエチルケトン等のケトン類で付加物への溶解性が低いものがよい。しかしこれに限定されるものではない。

[0082] 一般式 (8) で表される化合物において、リン原子に結合する R¹⁰、R¹¹

およびR¹²がフェニル基であり、かつR¹³、R¹⁴およびR¹⁵が水素原子である化合物、すなわち1,4-ベンゾキノンとトリフェニルホスフィンを付加させた化合物が封止用樹脂組成物の硬化物の熱時弾性率を低下させる点で好ましい。

[0083] ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物としては、例えば下記一般式(9)で表される化合物等が挙げられる。



[0085] 一般式(9)において、

Pはリン原子を表し、Siは珪素原子を表す。

R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸およびR¹⁹は、それぞれ、芳香環または複素環を有する有機基、あるいは脂肪族基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。

R²⁰は、基Y²およびY³と結合する有機基である。

R²¹は、基Y⁴およびY⁵と結合する有機基である。

Y²およびY³は、プロトン供与性基がプロトンを放出してなる基を表し、同一分子内の基Y²およびY³が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。

Y⁴およびY⁵はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基を表し、同一分子内の基Y⁴およびY⁵が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。

R²⁰、およびR²¹は互いに同一であっても異なってもよく、Y²、Y³、Y⁴およびY⁵は互いに同一であっても異なってもよい。

Z¹は芳香環または複素環を有する有機基、あるいは脂肪族基である。

[0086] 一般式(9)において、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸およびR¹⁹としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル

基、ナフチル基、ヒドロキシナフチル基、ベンジル基、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*n*-オクチル基およびシクロヘキシル基等が挙げられ、これらの中でも、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基等のアルキル基、アルコキシ基、水酸基などの置換基を有する芳香族基もしくは無置換の芳香族基がより好ましい。

[0087] 一般式(9)において、 R^{20} は、 Y^2 および Y^3 と結合する有機基である。同様に、 R^{21} は、基 Y^4 および Y^5 と結合する有機基である。 Y^2 および Y^3 はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の基 Y^2 および Y^3 が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。同様に Y^4 および Y^5 はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の基 Y^4 および Y^5 が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。基 R^{20} および R^{21} は互いに同一であっても異なってもよく、基 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、および Y^5 は互いに同一であっても異なってもよい。このような一般式(9)中の $-Y^2-R^{20}-Y^3-$ 、および $Y^4-R^{21}-Y^5-$ で表される基は、プロトン供与体が、プロトンを2個放出してなる基で構成されるものであり、プロトン供与体としては、分子内にカルボキシル基、または水酸基を少なくとも2個有する有機酸が好ましく、さらには芳香環を構成する隣接する炭素にカルボキシル基または水酸基を少なくとも2個有する芳香族化合物が好ましく、芳香環を構成する隣接する炭素に水酸基を少なくとも2個有する芳香族化合物がより好ましく、例えば、カテコール、ピロガロール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,2'-ビフェノール、1,1'-ビ-2-ナフトール、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、クロラニル酸、タンニン酸、2-ヒドロキシベンジルアルコール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,2-プロパンジオールおよびグリセリン等が挙げられるが、これらの中でも、カテコール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレンがより好ましい。

[0088] 一般式(9)中のZ¹は、芳香環または複素環を有する有機基または脂肪族基を表し、これらの具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基およびオクチル基等の脂肪族炭化水素基や、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基およびビフェニル基等の芳香族炭化水素基、グリシジルオキシプロピル基、メルカプトプロピル基、アミノプロピル基等のグリシジルオキシ基、メルカプト基、アミノ基を有するアルキル基およびビニル基等の反応性置換基等が挙げられるが、これらの中でも、メチル基、エチル基、フェニル基、ナフチル基およびビフェニル基が熱安定性の面から、より好ましい。

[0089] ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物の製造方法は、例えば以下である。

メタノールを入れたフラスコに、フェニルトリメトキシシラン等のシラン化合物、2,3-ジヒドロキシナフタレン等のプロトン供与体を加えて溶かし、次に室温攪拌下ナトリウムメトキシド-メタノール溶液を滴下する。さらにそこへ予め用意したテトラフェニルホスホニウムブロマイド等のテトラ置換ホスホニウムハライドをメタノールに溶かした溶液を室温攪拌下滴下すると結晶が析出する。析出した結晶を濾過、水洗、真空乾燥すると、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物が得られる。

[0090] 封止用樹脂組成物は、硬化促進剤(F)を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。

硬化促進剤(F)の含有量は、封止用樹脂組成物の全体に対して0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.10質量%以上であることがさらに好ましい。

一方で、硬化促進剤(F)の含有量は、封止用樹脂組成物の全体に対して2.0質量%以下であることが好ましく、1.5質量%以下であることがより好ましく、1.0質量%以下であることがさらに好ましい。

硬化促進剤(F)の量を適切に調整することで、樹脂組成物の硬化/流動特性などを適切に調整することもできる。

[0091] (その他の成分)

[0092] (その他の成分)

本実施形態の封止用樹脂組成物は、さらに必要に応じて、イオン捕捉剤、難燃剤、着色剤、離型剤、低応力剤、酸化防止剤、重金属不活性化剤等の各種添加剤を含んでもよい。

[0093] イオン捕捉剤（イオンキャッチャー、イオントラップ剤などとも呼ばれる）としては、例えば、ハイドロタルサイトを用いることができる。また、ピスマス酸化物やイットリウム酸化物などもイオン捕捉剤として知られている。

イオン捕捉剤を用いる場合、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

イオン捕捉剤を用いる場合、その量は、封止用樹脂組成物の全体に対して例えば0.01～0.5質量%、好ましくは0.05～0.3質量%である。

[0094] 難燃材としては、無機系難燃剤（例えば水酸化アルミニウム等の水和金属系化合物、住友化学株式会社等から入手可能）、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、有機金属塩系難燃剤などを挙げることができる。

難燃剤を用いる場合、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

難燃材の量は、封止用樹脂組成物の全体に対して例えば0～15質量%、好ましくは0～10質量%である。

[0095] 着色剤としては、具体的には、カーボンブラック、ベンガラ、酸化チタン等が挙げられる。

着色剤を用いる場合、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

着色剤を用いる場合、その量は、封止用樹脂組成物の全体に対して例えば0.1～0.8質量%、好ましくは0.2～0.5質量%である。

[0096] 離型剤としては、天然ワックス、モンタン酸エステル等の合成ワックス、

高級脂肪酸もしくはその金属塩類、パラフィン、酸化ポリエチレン等が挙げられる。

離型剤を用いる場合、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

離型剤を用いる場合、その量は、封止用樹脂組成物の全体に対して例えば0.1～0.8質量%、好ましくは0.2～0.5質量%である。

[0097] 低応力剤としては、例えば、シリコンオイル、シリコンゴム、ポリイソプレン、1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン等のポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ポリクロロプレン、ポリ(オキシプロピレン)、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリオレフィングリコール、ポリ-ε-カプロラクトン等の熱可塑性エラストマー、ポリスルフィドゴム、フッ素ゴム等を挙げることができる。

これらの中でも、シリコンゴム、シリコンオイル、およびアクリロニトリル-ブタジエンゴム等が、曲げ弾性率や収縮率を所望の範囲に制御して、得られるパワーデバイスの反りの発生を抑える観点から、とくに好ましい。

低応力剤を用いる場合、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

低応力剤の量は、封止用樹脂組成物の全体に対して例えば0～5質量%、好ましくは0～3質量%である。

[0098] 酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤（ジブチルヒドロキソトルエン等）、イオウ系酸化防止剤（メルカプトプロピオン酸誘導体等）、リン系酸化防止剤（9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド等）などが挙げられる。

酸化防止剤を用いる場合、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

酸化防止剤を用いる場合、その量は、封止用樹脂組成物の全体に対して例

えば0～3質量%、好ましくは0～2質量%である。

[0099] 重金属不活性化剤としては、例えば、アデカスタブCDAシリーズ（株式会社ADEKA社製）などを挙げることができる。

重金属不活性化剤を用いる場合、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

重金属不活性化剤の量は、封止用樹脂組成物の全体に対して、例えば0～1質量%、好ましくは0～0.5質量%である。

[0100] [封止用樹脂組成物の製造方法]

前述したように、本実施形態の封止用樹脂組成物において、その硬化物の25℃における靱性指数を80以上100以下の範囲内とするには、封止用樹脂組成物の製造方法（調製方法）が非常に重要である。

[0101] 例えば、上述の各成分を、公知のミキサー等で混合し、さらにロール、ニーダーまたは押出機等の混練機で熔融混練し、そして冷却、粉砕することで封止用樹脂組成物を得ることができる。

封止用樹脂組成物の性状は、粉砕したままのパウダー状または顆粒状のもの、粉砕後にタブレット状に打錠成型したもの、粉砕したものを篩分したもの、遠心製粉法、ホットカット法などで適宜分散度や流動性等を調整した造顆方法により製造した顆粒状のもの等であることができる。

[0102] 本実施形態の樹脂組成物は、

- ・まず、エポキシ樹脂（A）とゴム粒子（D）とのみを、混合してマスターバッチとし、
 - ・その後、このマスターバッチを、他の成分（硬化剤（B）、無機充填剤（C））などと混合する、
- という手順で製造することが好ましい。

[0103] このような製造方法を採用することで、封止用樹脂組成物中のゴム粒子（D）の分散性が高度に均一化され、硬化物の靱性指数、ならびに強度および弾性率を所望の範囲とすることができる。

[0104] 上記方法で得られる本実施形態の樹脂組成物は、25℃における靱性指数

が、80以上100以下である。

また上記方法で得られる本実施形態の樹脂組成物の硬化物の25℃における曲げ弾性率は、例えば、12000MPa以下であり、好ましくは、11000MPa以下である。本実施形態の樹脂組成物の硬化物の25℃における曲げ弾性率の下限値は、例えば、9000MPa以上である。

また本実施形態の樹脂組成物の硬化物の25℃における曲げ強度は、例えば、95MPa以上であり、好ましくは、98MPa以上である。樹脂組成物の硬化物の25℃における曲げ強度の上限値は、例えば、120MPa以下である。

[0105] 本実施形態の樹脂組成物の硬化物の260℃における靱性指数は、例えば、100以上160以下である。また本実施形態の樹脂組成物の硬化物の260℃における曲げ弾性率は、例えば、3000MPa以下であり、好ましくは、2500MPa以下である。本実施形態の樹脂組成物の硬化物の260℃における曲げ弾性率の下限値は、例えば、1000MPa以上である。

また本実施形態の樹脂組成物の硬化物の260℃における曲げ強度は、例えば、20MPa以上であり、好ましくは、25MPa以上である。樹脂組成物の硬化物の260℃における曲げ強度の上限値は、例えば、40MPa以下である。

[0106] 本実施形態の樹脂組成物は、上述の成分を特定の配合量で使用するにより、または特定の方法で調製されることにより、特に室温における硬化物の高強度化および低弾性化が達成され、結果として高靱性化が達成される。

[0107] [用途]

本実施形態の樹脂組成物は、半導体装置の封止用途に好適に用いられる。特に、靱性に優れることから、パワーデバイス用の封止材として好適に使用される。

[0108] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

実施例

[0109] 以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0110] [実施例 1～6、比較例 1～3]

(封止用樹脂組成物の調製)

表 1 に示す各成分の同表に示す量 (重量部) を、常温でヘンシェルミキサーを用いて混合し、混合物を得た。その後、その混合物を、70～100℃でロール混練し、混練物を得た。得られた混練物を冷却し、その後、粉碎し、封止用樹脂組成物を得た。

[0111] 各成分の量比 (質量部) は表 1 に記載のとおりである。また、表 1 に記載の成分の詳細を以下に示す。

[0112] (エポキシ樹脂)

・エポキシ樹脂 1 : トリフェノールメタン型エポキシ樹脂 (三菱化学社製、1032H60)

・エポキシ樹脂 2 : オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬社製、EOCN-1020-55)

(硬化剤)

・硬化剤 1 : トリフェノールメタン型フェノール樹脂 (明和化成社製、MEH-7500)

・硬化剤 2 : ノボラック型フェノール樹脂 (住友ベークライト社製、PRHF-3)

(ゴム粒子)

・ゴム粒子 1 : コアシエルゴム (ブタジエン系ゴム) (三菱ケミカル社製、S-2030)

・ゴム粒子 2 : コアシエルゴム (アクリル系ゴム) (アイカ工業社製、AC-3832SD)

・ゴム粒子 3 : コアシエルゴム (アクリル系ゴム) (アイカ工業社製、AC-4030)

・ゴム粒子 4 : コアシエルゴム (コア : ブタジエン系ゴム、シェル : アクリ

ル系ゴム) (ダウケミカル社製、EXL-2655)

・ゴム粒子5: コアシェルゴム (コア: ブタジエン系ゴム、シェル: アクリル系ゴム) (ダウケミカル社製、TMS-2670J)

・ゴム粒子6: シリコーンゴム (東レ・ダウコーニング社製、CF-2152)

(無機充填剤)

・無機充填剤1: 溶融球状シリカ (デンカ株式会社製、FB-105)

・無機充填剤2: 溶融球状シリカ (アドマテックス製、SC-2500-SQ)

・無機充填剤3: 溶融球状シリカ (アドマテックス社製、SC-5500-SQ)

(硬化促進剤)

・硬化促進剤1: テトラフェニルフォスフォニウム 4, 4'-スルフォニルジフェノラート

・硬化促進剤2: 2, 3-ジヒドロキシナフタレン

(着色剤)

・着色剤1: カーボンブラック (三菱化学社製、カーボン#5)

(カップリング剤)

・カップリング剤1: N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン (東レ・ダウコーニング社製、CF-4083)

(離型剤)

・離型剤1: 酸化ポリエチレンワックス (クラリアント・ジャパン社製、リコワックス PED191)

(低応力剤)

・低応力剤1: エポキシ・ポリエーテル変性シリコーンオイル (東レ・ダウコーニング社製、FZ-3730)

・低応力剤2: シリコーンレジン (信越化学工業社製、KR-480)

[0113] (封止用樹脂組成物の物性評価)

各実施例および各比較例で得られた封止用樹脂組成物について、以下の物性を測定した。結果を表1に示す。

[0114] (スパイラルフロー)

各例で得られた樹脂組成物を用いてスパイラルフロー試験を行った。

試験は、低圧トランスファー成形機（コータキ精機（株）製「KTS-15」）を用いて、EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用の金型に、金型温度175℃、注入圧力6.9MPa、硬化時間120秒の条件で樹脂成形材料を注入し、流動長を測定することにより行った。

[0115] (ゲルタイム)

各例で得られた樹脂組成物のゲルタイムを測定した。ゲルタイムの測定は、120℃に加熱した熱板上で樹脂組成物を溶融した後、へらで練りながら硬化するまでの時間（ゲルタイム：秒）を測定することによりおこなった。

[0116] (曲げ弾性率)

樹脂組成物を、180℃/3分でのトランスファー成型後に、更に180℃/4時間で硬化して、JIS6911に準じて、25℃および260℃での曲げ弾性率を測定した。

(曲げ強度)

上記の曲げ弾性率の測定と同様に硬化物を作成し、JIS6911に準じて、25℃および260℃での曲げ強度を測定した。

[0117] (靱性指数)

以下の式より、25℃および260℃における靱性指数を算出した。

靱性指数 = 曲げ弾性率 / 曲げ強度 × 10000

[0118]

表1

<樹脂組成物の組成>		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
エポキシ樹脂	エポキシ樹脂1	質量%	9.53	9.53	9.53	9.53	9.53	-	11.50	9.53	9.53
	エポキシ樹脂2	質量%	-	-	-	-	-	9.78	-	-	-
硬化剤	硬化剤1	質量%	4.85	4.85	4.85	4.85	4.85	-	5.84	4.85	4.85
	硬化剤2	質量%	-	-	-	-	-	4.60	-	-	-
ゴム粒子	ゴム粒子1	質量%	3.00	-	-	-	-	-	-	-	-
	ゴム粒子2	質量%	-	3.00	-	-	-	-	-	-	-
	ゴム粒子3	質量%	-	-	3.00	-	-	-	-	-	-
	ゴム粒子4	質量%	-	-	-	3.00	-	-	-	-	-
	ゴム粒子5	質量%	-	-	-	-	3.00	3.00	-	-	-
	ゴム粒子6	質量%	-	-	-	-	-	-	-	3.00	-
無機充填剤	無機充填剤1	質量%	61.30	61.30	61.30	61.30	61.30	61.30	61.30	61.30	61.30
	無機充填剤2	質量%	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	無機充填剤3	質量%	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
硬化促進剤	硬化促進剤1	質量%	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.23	0.19	0.19
	硬化促進剤1	質量%	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
着色剤	着色剤1	質量%	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
カップリング剤	カップリング剤1	質量%	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
離型剤	離型剤1	質量%	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
低応力剤	低応力剤1	質量%	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	低応力剤2	質量%	-	-	-	-	-	-	-	-	3.00
<樹脂組成物の物性>											
スパイラルフロー	cm		45	79	83	63	79	115	83	83	107
ゲルタイム	sec		51	54	55	47	46	50	46	46	48
曲げ強度(25℃)	MPa		92	109	100	95	96	100	120	86	96
曲げ弾性率(25℃)	MPa		10600	12400	11500	10600	10200	10300	17000	14800	14000
靱性指数(25℃)	-		86	88	87	90	94	97	71	58	68
曲げ強度(260℃)	MPa		23	29	27	24	23	20	23	23	26
曲げ弾性率(260℃)	MPa		1800	2700	2400	1900	1900	1300	2900	2800	2900
靱性指数(260℃)	-		130	109	111	128	122	154	79	82	90

[0119] 各例の樹脂組成物はいずれも封止材として使用することができ、特に実施例の樹脂組成物はその硬化物の25℃における靱性指数が所定の範囲内にあり、低弾性と高強度とを両立して備えるものであった。

[0120] この出願は、2021年5月28日に出願された日本出願特願2021-089965号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] エポキシ樹脂と、
硬化剤と、
無機充填材と、
ゴム粒子と、を含む封止用樹脂組成物であって、
当該封止用樹脂組成物の硬化物の25℃における靱性指数が、80以上100以下である、封止用樹脂組成物。
- [請求項2] 当該封止用樹脂組成物の硬化物の25℃における曲げ弾性率が、1200MPa以下である、請求項1に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項3] 当該封止用樹脂組成物の硬化物の25℃における曲げ強度が、95MPa以上である、請求項1または2に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項4] 当該封止用樹脂組成物の硬化物の260℃における靱性指数が、100以上160以下である、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項5] 当該封止用樹脂組成物の硬化物の260℃における曲げ弾性率が、3000MPa以下である、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項6] 当該封止用樹脂組成物の硬化物の260℃における曲げ強度が、20MPa以上である、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項7] 当該封止用樹脂組成物のガラス転移温度が、150℃以上270℃以下である、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項8] 前記ゴム粒子の一次粒子の平均粒径が、10nm以上500nm以下である、請求項1乃至7のいずれか一項に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項9] 前記ゴム粒子が、コアシェル型ゴム粒子を含む、請求項1乃至8のいずれか一項に記載の封止用樹脂組成物。

- [請求項10] 前記コアシェル型ゴム粒子のコア層が、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、およびポリシロキサン系ゴムから選択される少なくとも1つを含む、請求項9に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項11] 前記コアシェル型ゴム粒子のシェル層が、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、およびポリシロキサン系ゴムから選択される少なくとも1つを含む請求項1乃至10のいずれか一項に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項12] 前記ゴム粒子が、当該封止用樹脂組成物の固形分全体に対して、0.1質量%以上10質量%以下の量である、請求項1乃至11のいずれか一項に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項13] 前記エポキシ樹脂が、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトレン型エポキシ樹脂、およびビフェニル型エポキシ樹脂から選択される少なくとも1つである、請求項1乃至12のいずれか一項に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項14] 前記無機充填材が、シリカ、タルク、アルミナ、チタンホワイト、窒化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛および窒化珪素から選択される少なくとも1つである、請求項1乃至13のいずれか一項に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項15] 硬化促進剤をさらに含む、請求項1乃至14のいずれか一項に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項16] パワー半導体を封止するために使用される、請求項1乃至15のいずれか一項に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項17] エポキシ樹脂とゴム粒子とを混合して、マスターバッチを得る工程と、
前記マスターバッチと、硬化剤および無機充填材とを混合して、樹脂組成物を得る工程と、を含む、請求項1乃至16のいずれか一項に記載の封止用樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/020956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 23/29</i> (2006.01)i; <i>H01L 23/31</i> (2006.01)i; <i>C08L 21/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 63/00</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/013</i> (2018.01)i FI: H01L23/30 R; C08L63/00; C08K3/013; C08L21/00		
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) H01L23/29; H01L23/31; C08L21/00; C08L63/00; C08K3/013		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
X	JP 10-060085 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 03 March 1998 (1998-03-03) paragraphs [0025]-[0075]	1, 3, 7-17
A	paragraphs [0025]-[0075]	2, 4-6
X	JP 2011-057734 A (HITACHI ELECTRIC SYSTEMS LTD) 24 March 2011 (2011-03-24) paragraphs [0023]-[0024],[0080]-[0086]	1.3, 8-17
A	paragraphs [0023]-[0024],[0080]-[0086]	2.4-7
X	JP 2018-002923 A (KYOCERA CORP) 11 January 2018 (2018-01-11) paragraphs [0014]-[0065]	1, 3, 8-17
A	paragraphs [0014]-[0065]	2, 4-7
A	JP 2004-018803 A (SUMITOMO BAKELITE CO LTD) 22 January 2004 (2004-01-22) paragraphs [0001]-[0017]	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 05 August 2022		Date of mailing of the international search report 16 August 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/020956

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 10-060085 A	03 March 1998	(Family: none)	
JP 2011-057734 A	24 March 2011	(Family: none)	
JP 2018-002923 A	11 January 2018	(Family: none)	
JP 2004-018803 A	22 January 2004	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 23/29(2006.01)i; H01L 23/31(2006.01)i; C08L 21/00(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i FI: H01L23/30 R; C08L63/00; C08K3/013; C08L21/00		
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（IPC）） H01L23/29; H01L23/31; C08L21/00; C08L63/00; C08K3/013 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 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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
X	JP 10-060085 A（三菱電機株式会社）03.03.1998（1998 - 03 - 03） [0025]-[0075]	1,3,7-17
A	[0025]-[0075]	2,4-6
X	JP 2011-057734 A（株式会社日立エレクトリックシステムズ）24.03.2011（2011 - 03 - 24） [0023]-[0024],[0080]-[0086]	1,3,8-17
A	[0023]-[0024],[0080]-[0086]	2,4-7
X	JP 2018-002923 A（京セラ株式会社）11.01.2018（2018 - 01 - 11） [0014]-[0065]	1,3,8-17
A	[0014]-[0065]	2,4-7
A	JP 2004-018803 A（住友ベークライト株式会社）22.01.2004（2004 - 01 - 22） [0001]-[0017]	1-17
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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	05.08.2022	国際調査報告の発送日 16.08.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 多賀 和宏 5F 4451 電話番号 03-3581-1101 内線 3516	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/020956

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 10-060085 A	03.03.1998	(ファミリーなし)	
JP 2011-057734 A	24.03.2011	(ファミリーなし)	
JP 2018-002923 A	11.01.2018	(ファミリーなし)	
JP 2004-018803 A	22.01.2004	(ファミリーなし)	