

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年7月20日 (20.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/075599 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/300186
- (22) 国際出願日: 2006年1月11日 (11.01.2006)
- (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2005-005863 2005年1月13日 (13.01.2005) JP
特願2005-066379 2005年3月9日 (09.03.2005) JP
特願2005-096569 2005年3月29日 (29.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友ベークライト株式会社 (SUMITOMO BAKELITE COMPANY, 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 中村 敦 (NAKA-MURA, Atsushi) [JP/JP]; 〒3213231 栃木県宇都宮市清原工業団地200-7 住友ベークライト株式会社宇都宮工場内 Tochigi (JP).
- (74) 代理人: 岸本 達人, 外 (KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋4階 東京セントラル特許事務所内 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR ENCAPSULATION AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

(57) Abstract: Disclosed is an epoxy resin composition for semiconductor encapsulation essentially containing an epoxy resin, a phenol resin, a curing accelerator and an inorganic filler which is characterized in that a spherical molten silica having a pH of not less than 3 and not more than 5 as well as an eutectic material composed of silicon dioxide and titanium oxide or an eutectic material composed of silicon dioxide and alumina are contained as components of the inorganic filler. This epoxy resin composition is excellent in fluidity and moldability.

(57) 要約: エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硬化促進剤、及び無機充填材を必須成分として含むエポキシ樹脂組成物において、前記無機充填材の成分としてpHが3以上5以下の球状熔融シリカ、二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物、又は二酸化珪素とアルミナとからなる共融物を含む流動性、成形性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物が提供される。

明 細 書

半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

技術分野

- [0001] 本発明は、半導体封止用のエポキシ樹脂組成物及びこれを用いた半導体装置に関するものであり、特に流動性、硬化性、成形性、耐半田リフロー性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物に関するものである。

背景技術

- [0002] 近年、電子機器の高度化、軽薄短小化が求められる中、半導体素子の高集積化、表面実装化が進んでいる。これに伴い、半導体封止用エポキシ樹脂組成物への要求は益々厳しくなっているのが現状である。特に半導体装置の薄型化に際しては、半導体封止成形時における金型とエポキシ樹脂組成物の硬化物との間の離型不足に伴う応力の発生により、半導体装置内部の半導体素子自体にクラックを生じたり、硬化物と半導体素子との界面における密着性が低下したりするといった問題が生じている。また、半導体装置の表面実装化に際しては、環境問題に端を発した有鉛半田から無鉛半田への移行に伴い、半田処理時の温度が高くなり、半導体装置中に含まれる水分の気化によって発生する爆発的な応力に耐えてクラックを発生させない耐半田リフロー性が、従来以上に大きな問題となってきた。これに加えてリードフレームについても脱鉛の観点から、外装有鉛半田メッキの代わりに予めニッケルメッキ、ニッケル／パラジウム合金に金メッキが施されたプリプレーティングフレームを用いた半導体装置が増加している。これらのメッキはエポキシ樹脂組成物の硬化物との密着性が著しく悪いという欠点があり、表面実装時に界面において剥離が発生する等の問題が生じており、耐半田リフロー性の向上が求められている。
- [0003] 半田処理による信頼性低下やプリプレーティングフレームを用いた半導体装置を使用することによる信頼性低下を改善するために、エポキシ樹脂組成物中の無機質充填材の充填量を増加させることで低吸湿化、高強度化、低熱膨張化を達成し耐半田リフロー性を向上させ、低熔融粘度の樹脂を使用して、成形時に低粘度で高流動性を維持させる手法がある(例えば、特許文献1参照。)。この手法を用いることにより耐

半田リフロー性(耐クラック性ともいう)は改良されるが、無機充填材の充填割合の増加とともに、流動性が犠牲になりパッケージ内に空隙が生じやすくなる欠点があった。そこで平均粒径の異なる充填材を併用して流動性を維持する手法(例えば、特許文献2参照。)が提案されているが、流動性と耐半田リフロー性(耐クラック性ともいう)を両立するような半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得られるに至っていない。

[0004] 特許文献1:特開昭64-65116号公報(2~7頁)

特許文献2:特開平8-20673号公報(2~6頁)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、従来の上記のような問題点を解決するためになされたもので、その目的とするところは、流動性、成形性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び耐半田リフロー性に優れた半導体装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決する本発明は、(A)エポキシ樹脂、(B)フェノール樹脂、(C)硬化促進剤、及び(D)無機充填材を必須成分として含むエポキシ樹脂組成物において、前記(D)無機充填材として球状溶融シリカ(d1)を含み、前記球状溶融シリカ(d1)がSi以外の金属もしくは半金属及び／又はSi以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物を含むシリカを溶融してなるものであることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物である。

本発明においては、球状溶融シリカ中に、Si以外の金属もしくは半金属及び／又はSi以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物を含ませることにより球状溶融シリカの化学構造及び性質を変化させ流動性・耐半田リフロー性などに優れた特性の半導体樹脂組成物を得るものである。

[0007] (第一の実施形態)

本発明の第一の実施形態に係る前記半導体封止用エポキシ樹脂組成物においては、前記球状溶融シリカ(d1)の抽出水のpHが3以上5以下であることを特徴とする。

[0008] また第一の実施形態に係る前記半導体封止用エポキシ樹脂組成物においては、前記Si以外の金属もしくは半金属及び／又はSi以外の金属もしくは半金属を有する

無機化合物中の金属イオンもしくは半金属イオンの価数が3価以下であることが好ましい。

[0009] また第一の実施形態に係る前記半導体封止用エポキシ樹脂組成物においては、前記球状溶融シリカ(d1)が、Si以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物を含むシリカを溶融してなるものであることが好ましい。

[0010] また第一の実施形態に係る前記半導体封止用エポキシ樹脂組成物においては、前記Si以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物が、Si以外の金属もしくは半金属の酸化物からなる無機金属酸化物であることが好ましい。

[0011] また第一の実施形態に係る前記半導体封止用エポキシ樹脂組成物においては、前記球状溶融シリカ(d1)の含有割合が該エポキシ樹脂組成物全体に対し40重量%以上94重量%以下であることが好ましい。

[0012] また第一の実施形態に係る前記半導体封止用エポキシ樹脂組成物においては、前記(D)無機充填材全体の含有割合が該エポキシ樹脂組成物全体に対し78重量%以上94重量%以下であることが好ましい。

[0013] また上記本発明の課題は、第一の実施形態に係る半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなることを特徴とする半導体装置によって解決される。

[0014] (第二の実施形態)

本発明の第二の実施形態に係る前記半導体封止用エポキシ樹脂組成物においては、前記Si以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物が酸化チタンであり、前記球状溶融シリカ(d1)が二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物(d2)であることを特徴とする。

[0015] 前記二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物(d2)においては、その組成中の前記二酸化珪素の割合が20重量%以上、99.8重量%以下であり、前記酸化チタンの割合が80重量%以下、0.2重量%以上であることが好ましい。

[0016] また第二の実施形態に係る前記半導体封止用エポキシ樹脂組成物においては、前記二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物(d2)の含有割合が、該エポキシ樹脂組成物全体に対し8重量%以上、93重量%以下であることが好ましい。

[0017] また第二の実施形態に係る前記半導体封止用エポキシ樹脂組成物においては、前記二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物(d2)を含む前記(D)無機充填材全体の含有割合が、該エポキシ樹脂組成物全体に対し78重量%以上、93重量%以下であることが好ましい。

[0018] また上記本発明の課題は、第二の実施形態に係る半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなることを特徴とする半導体装置によって解決される。

[0019] (第三の実施形態)

上記課題を解決する本発明の第三の実施形態は、前記半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、前記Si以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物がアルミナであり、前記球状熔融シリカ(d1)が二酸化珪素とアルミナとからなる共融物(d3)であり、前記二酸化珪素とアルミナとからなる共融物(d3)における前記二酸化珪素の割合が80重量%以上99.8重量%以下、前記アルミナの割合が20重量%以下0.2重量%以上であることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物である。

[0020] また第三の実施形態に係る前記半導体封止用エポキシ樹脂組成物においては、前記二酸化珪素とアルミナとからなる共融物(d3)の含有割合が、該エポキシ樹脂組成物全体に対し8重量%以上93重量%以下であることが好ましい。

[0021] また第三の実施形態に係る前記半導体封止用エポキシ樹脂組成物においては、前記二酸化珪素とアルミナとからなる共融物(d3)を含む前記(D)無機充填材全体の含有割合が、該エポキシ樹脂組成物全体に対し78重量%以上93重量%以下であることが好ましい。

[0022] また上記課題は、第三の実施形態に係る半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなることを特徴とする半導体装置によって解決される。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、流動性、成形性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び耐半田リフロー性に優れた半導体装置を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0024] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、(A)エポキシ樹脂、(B)フェノール樹脂、(C)硬化促進剤、及び(D)無機充填材を必須成分として含むエポキシ樹脂組成物において、前記(D)無機充填材として球状溶融シリカ(d1)を含み、前記球状溶融シリカ(d1)がSi以外の金属もしくは半金属及び／又はSi以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物を含むシリカを溶融してなるものであることにより、流動性、成形性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び耐半田リフロー性に優れた半導体装置を提供することができるものである。

- [0025] 本発明におけるエポキシ樹脂(A)は、1分子内にエポキシ基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般であり、その分子量、分子構造は特に限定するものではないが、例えばビフェニル型エポキシ樹脂、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、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、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、フェノールアララルキル型エポキシ樹脂(フェニレン骨格、ビフェニレン骨格等を有する)等が挙げられ、これらは単独でも混合して用いても差し支えない。
- [0026] 本発明におけるフェノール樹脂(B)は、1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般であり、その分子量、分子構造を特に限定するものではないが、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、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン型樹脂、フェノールアララルキル樹脂(フェニレン骨格、ビフェニレン骨格等を有する)等が挙げられ、これらは単独でも混合して用いても差し支えない。
- [0027] エポキシ樹脂とフェノール樹脂の含有量としては、全エポキシ樹脂のエポキシ基数と全フェノール樹脂のフェノール性水酸基数の比が0.7以上、1.3以下であることが好ましい。上記範囲内であると、エポキシ樹脂組成物の硬化性の低下、或いは硬化物のガラス転移温度の低下、耐湿信頼性の低下、耐半田リフロー性の低下等を抑えることができる。
- [0028] 本発明における硬化促進剤(C)としては、エポキシ基とフェノール性水酸基の反応

を促進するものであれば特に限定しないが、例えば、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7等のジアザビシクロアルケン及びその誘導体、トリブチルアミン、ベンジルジメチルアミン等のアミン系化合物、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン等の有機ホスフィン類、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラ安息香酸ボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラナフトイックアシッドボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラナフトイルオキシボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラナフチルオキシ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等が挙げられ、これらは1種類を単独で用いても2種類以上を併用してもよい。

[0029] また本発明における硬化促進剤(C)として、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物を使用することもできる。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-p-トリフェニルホスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリブチルホスフィンなどが挙げられる。キノン化合物としては1, 4-ベンゾキノ、メチル-1, 4-ベンゾキノ、メキシ-1, 4-ベンゾキノ、フェニル-1, 4-ベンゾキノ、1, 4-ナフトキノなどが挙げられる。これらホスフィン化合物とキノン化合物との付加物のうち、トリフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノとの付加物が好ましい。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特に制限はないが、例えば、原料として用いられるホスフィン化合物とキノン化合物とを両者が溶解する有機溶媒中で付加反応させて単離すればよい。ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物は、1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0030] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じてカップリング剤を使用することができる。カップリング剤とは、通常無機物質の表面処理に用いられているカップリング剤を指す。例えばアミノシラン、エポキシシラン、メルカプトシラン、アルキルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン、シラザン等のシランカップリング剤や、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、アルミニウム/ジルコニウムカップリング剤等が挙げられるが、最も好適に使用されるものとしてはシランカップリング剤であり、より好ましく使用されるものとしてはアミノシラン、エポキシシラン、メルカプトシラン、ウレイド

シランが挙げられ、これらを例示すると、 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、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 -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル 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-6- (アミノヘキシル) 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N- (3- (トリメトキシシリルプロピル) -1, 3-ベンゼンジメタナン、 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トリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 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 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザンなどが挙げられ、これらは単独でも混合して用いても差し支えない。また、カップリング剤は、予め水或いは必要に応じて酸又はアルカリを添加して、加水分解処理して用いてもよい。

[0031] 本発明における無機充填材(D)は、球状溶融シリカを含有してなり、更にその球状溶融シリカ中に、Si以外の金属もしくは半金属及び／又はSi以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物を含ませることにより球状溶融シリカの化学構造及び性質を変化させ流動性・耐半田リフロー性などに優れた特性の半導体樹脂組成物を得るものである。

無機充填材(D)についての詳細は、第一の実施形態から第三の実施形態に分けて、以下個別具体的に説明する。

[0032] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)～(D)成分を必須とし、必要に応じてカップリング剤を添加するが、更にこれ以外に、カーボンブラック等の着色剤、天然ワックス、合成ワックス等の離型剤及び、ゴム等の低応力添加剤、臭素化エポキシ樹脂や三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ほう酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、フォスファゼン等の難燃剤等の添加剤を適宜配合しても差し支えない。

[0033] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)～(D)成分の他、必要に応じて添加する添加物をミキサー等で十分に均一に混合した後、更に熱ロール又はニーダー等で溶融混練し、冷却後粉砕して得られる。

[0034] 本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて、半導体素子等の各種の電子部品を封止し、半導体装置を製造するには、トランスファーモールド、コンプレッションモールド、インジェクションモールド等の従来からの成形方法で硬化成形すればよい。

以下、第一から第三の実施形態について個別具体的に説明する。

[0035] (第一の実施形態)

本発明の第一の実施形態は、(A)エポキシ樹脂、(B)フェノール樹脂、(C)硬化促進剤、及び(D)無機充填材を必須成分として含むエポキシ樹脂組成物において、前記(D)無機充填材として球状溶融シリカ(d1)を含み、前記球状溶融シリカ(d1)がSi以外の金属もしくは半金属及び／又はSi以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物を含むシリカを溶融してなるものであり、かつ該球状溶融シリカ(d1)の抽出水のpHが3以上5以下であることを特徴とする。

(A)～(D)成分、必要に応じて添加する成分等については、上記の通りである。

[0036] なお本発明における抽出水とは、試料となるシリカ30gをイオン交換水120gと共に室温で1分間振とうさせた結果得られる溶出液を意味し、抽出水のpH値とは、そのように得られた抽出水のpH値をpHメーター等で測定したものを意味する。

[0037] 従来一般に半導体封止用樹脂組成物に使用されている無機充填材としては、熱溶融された球状溶融シリカ、及び金属シリコンを酸素と反応させて得られた球状シリカ等のシリカフィラーを挙げることができる。特に球状溶融シリカは、流動性、金線変形率、耐半田リフロー性等の観点から広く用いられている。このような球状溶融シリカの抽出水のpH値は、通常、5以上6.5以下の範囲にある。

[0038] 本発明においては、球状溶融シリカ中に、Si以外の金属もしくは半金属及び／又はSi以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物を含ませることにより球状溶融シリカの化学構造及び性質を変化させ流動性・耐半田リフロー性などに優れた特性の半導体樹脂組成物を得るものである。

また球状溶融シリカの化学構造及び性質を変化させることにより、その抽出水のpH値を3以上5以下の範囲に低下させたときに、流動性・耐半田リフロー性などに特に優れた特性の半導体樹脂組成物を得ることができる。

[0039] 抽出水のpH値を3以上5以下の範囲に低下させることを目的として、球状溶融シリ

カ中に含ませるSi以外の金属もしくは半金属及び／又はSi以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物(以下、単に「不純物」ともいう)としては、金属イオンもしくは半金属イオンの価数が3価以下であるSi以外の金属もしくは半金属及び／又はSi以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物が好ましく、より好ましくは金属イオンもしくは半金属イオンの価数が3価以下であるSi以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物であり、特に好ましくは金属イオンもしくは半金属イオンの価数が3価以下であるSi以外の金属もしくは半金属の酸化物からなる無機金属酸化物である。

[0040] 球状溶融シリカ中に含ませることが好ましい3価以下のイオン価を持つSi以外の金属もしくは半金属としては、特に限定するものではないが、Al、Zn、Ga、In、Cu、Ag、Co、Ni、B、Zr、Ti、等が挙げられ、これらの中ではイオンマイグレーションや磁性の観点から、Al、Zn、Ga、Zr、B、Tiが好ましい。

[0041] なお、球状溶融シリカなどシリカフィラー中のSi以外の金属もしくは半金属及び／又はSi以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物の含有比率については、フッ化水素酸で溶解させた後、高周波プラズマ発光分析装置で測定して算出する方法等によって求めることができる。

[0042] 本発明の第一の実施形態においては、球状溶融シリカに意図的に不純物を含ませることにより、その抽出水のpH値を3以上5以下の範囲、好ましくは4以上5以下の範囲に低下させたとき、流動性・耐半田リフロー性などに特に優れた特性の半導体樹脂組成物を得ることができるものである。pH値が通常の球状溶融シリカより低いことでシリカの表面処理剤、特に塩基性の表面処理剤との反応性が向上すると考えられる。これにより、シリカと樹脂との濡れ性が向上し、流動特性や耐半田リフロー性などの優れた半導体樹脂組成物を得ることができると考えられる。抽出水のpH値が5を上回ると、流動性や耐半田リフロー性の改善効果の点で、抽出水のpH値が5以上である従来一般の球状溶融シリカとの差が確認できない。また抽出水のpH値が3を下回ると、強酸性のためにカップリング剤等との反応性が強くなりすぎるために好ましくない。また、Si以外の金属もしくは半金属及び／又はSi以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物は、一種類に限定されるものではなく、複数種を用いることができる。

[0043] 本発明の第一の実施形態で用いる球状溶融シリカ(d1)の平均粒子径は、特に限定するものではないが、 $0.2\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均粒子径が上記範囲内であると、樹脂中の充填性が著しく低下することによる耐半田リフロー性の低下を抑えることができ、また、粒子同士の凝集を抑えることができる。本発明に用いる無機充填材の平均粒径は、レーザー式粒度分布計(例えば、(株)島津製作所製、SALD-7000等)を用いて測定することができる。

[0044] 本発明の第一の実施形態における無機充填材(D)としては、前記不純物を意図的に含ませて化学構造を変化させた球状溶融シリカの他に、一般に半導体封止用エポキシ樹脂組成物に使用されている無機充填材を併用することができる。併用することができる無機充填材としては、例えば、抽出水のpHが従来どおり5以上である溶融シリカ、結晶シリカ、タルク、アルミナ、窒化珪素等が挙げられ、最も好適に使用されるものは、抽出水のpHが従来どおり5以上である球状の溶融シリカである。これらの併用する無機充填材は、単独で用いても混合して用いても差し支えない。なお、抽出水のpHが3以上5以下の球状溶融シリカ(d1)と、抽出水のpHが5以上の球状溶融シリカとを併用する場合、その比率は、6:4以上(抽出水のpHが3以上5以下の球状溶融シリカ(d1)の比率が6割以上)とすることが好ましい。

[0045] 本発明の第一の実施形態における球状溶融シリカ(d1)の含有割合としては、当該エポキシ樹脂組成物全体に対し40重量%以上94重量%以下であることが好ましく、より好ましくは60重量%以上93重量%以下、更に好ましくは75重量%以上93重量%以下である。含有割合が上記範囲内であると、流動性・耐半田リフロー性の向上効果を十分に得ることができる。

本発明の第一の実施形態における球状溶融シリカ(d1)を含む無機充填材の全体の含有割合としては、当該エポキシ樹脂組成物全体に対し78重量%以上94重量%以下であることが好ましい。含有割合が上記範囲内であると、十分な耐半田リフロー性及び流動性を得ることができる。

[0046] (第二の実施形態)

以下、本発明における第二の実施形態について説明するが、第二の実施形態における多くの部分は第一の実施形態と共通するので、第一の実施形態と異なる部分

を重点的に説明する。

[0047] 本発明に係る第二の実施形態は、(A)エポキシ樹脂、(B)フェノール樹脂、(C)硬化促進剤、及び(D)無機充填材を必須成分として含むエポキシ樹脂組成物であって、前記(D)無機充填材として球状熔融シリカ(d1)を含み、前記球状熔融シリカ(d1)がSi以外の金属もしくは半金属及び／又はSi以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物を含む半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、前記Si以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物が酸化チタンであり、前記球状熔融シリカ(d1)が、二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物(d2)であることにより、流動性、成形性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び耐半田リフロー性に優れた半導体装置を提供することができるものである

[0048] 本発明に係る第二の実施形態におけるエポキシ樹脂(A)、フェノール樹脂(B)、及び硬化促進剤(C)は、第一の実施形態と同様である。

またエポキシ樹脂とフェノール樹脂の含有量も第一の実施形態と同様である。

[0049] 本発明に係る第二の実施形態では無機充填材(D)の一成分として二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物(d2)を使用する。第一の実施形態でも記載したように、従来一般に半導体封止用樹脂組成物に使用されている無機充填材としては、熱熔融された球状熔融シリカ、及び金属シリコンを酸素と反応させて得られた球状シリカ等のシリカフィラーであり、通常その組成の99.8重量%を超える成分が二酸化珪素からなる。

[0050] また球状熔融シリカは、流動性、金線変形率、耐半田リフロー性等の観点から広く用いられているが、この熱熔融された球状熔融シリカも微量のアルミナ等の不純物を含んでいる場合がある。アルミナ等の不純物の混入経路は採掘されたシリカ質原料自体に極微量含有している場合や製造・粉砕の際に混入することなどが考えられる。しかし、通常そのように製造された熱熔融シリカはアルミナ等の不純物は0.2重量%未満の物であり、本発明に用いられる二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物とは異なる物である。本発明に用いられる二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物は、意図的に酸化チタン又はチタンを加えて熱熔融した物であり、その混入比率を0.2重量%以上としたものである。本発明においては酸化チタンとして主に酸化数IVの

二酸化チタン(TiO_2)について議論するが、酸化チタンとしては上記二酸化チタンの他、マグネリ相の $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=4\sim 9$)、ほぼ定比化合物である Ti_2O_5 および Ti_2O_3 、および不定比化合物 $\text{TiO}(\text{Ti}_{1+x}\text{O}_x, x=-0.23\sim +0.25)$ 、また金属チタンの六方最密構造の8面体孔にO原子の入った TiO_x ($x<0.5$)相、 Ti_6O 、 Ti_3O 、 Ti_2O などの相も本発明における酸化チタンに含まれる。酸化チタンの割合を変える手法として、シリカ質原料の熱熔融前にシリカ質原料と酸化チタンを混合する、あるいは予め酸化チタンの不純物量の多いシリカ質原料を熔融するなどの手法が考えられる。また、この二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物はシリカ質原料を熱熔融したものに限らず、金属シリコンと金属チタンを酸素と反応させて得られるもの等でも構わない。この二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物を用いると、一般に添加されるシランカップリング剤等といった表面処理剤との反応性がよくなり、流動性・耐半田リフロー性に優れた半導体封止樹脂を得ることができる。

[0051] 本発明に係る第二の実施形態における二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物(d2)は、その組成中の二酸化珪素の割合が20重量%以上、99.8重量%以下、酸化チタンの割合が80重量%以下、0.2重量%以上であることが好ましい。また、二酸化珪素の割合の下限値は、80重量%がより好ましく、95重量%が特に好ましい。酸化チタンの割合の上限値は、20重量%がより好ましく、5重量%が特に好ましい。二酸化珪素の割合が上限値を上回ると、流動性や耐半田リフロー性の改善効果の点で、従来一般の球状熔融シリカとの差が確認できない。また、下限値を下回ると半導体装置封止用樹脂に要求される流動性が低下する可能性がある。これに加えて、二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物の組成において、他にアルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)、三酸化二鉄(Fe_2O_3)等が含まれていても構わない。熔融シリカや二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物(d2)における酸化チタンの割合については、フッ化水素酸で溶解させた後、高周波プラズマ発光分析装置で測定して算出することができる。

[0052] 本発明に係る第二の実施形態における二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物(d2)の平均粒径は、特に限定するものではないが、第一の実施形態同様、 $0.2\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。上記上限値を超えると、樹脂中の充填性が

著しく低下するために耐半田リフロー性の低下を招く可能性があり、上記下限値を下回ると、粒子同士の凝集を抑えることが困難となる可能性があるため好ましくない。本発明に用いる無機充填材の平均粒径は、レーザー式粒度分布計((株)島津製作所製、SALD-7000)等を用いて測定することができる。

[0053] 本発明に係る第二の実施形態における無機充填材(D)としては、二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物(d2)の他に、一般に半導体封止用エポキシ樹脂組成物に使用されているものを併用することができる。併用することができるものとしては、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ、タルク、アルミナ、窒化珪素等が挙げられ、最も好適に使用されるものは、球状の熔融シリカである。これらの併用する無機充填材は、単独でも混合して用いても差し支えない。

[0054] 本発明に係る第二の実施形態における二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物(d2)の含有割合としては、エポキシ樹脂組成物全体に対し8重量%以上、93重量%以下であることが好ましく、より好ましくは40重量%以上、93重量%以下、更に好ましくは65重量%以上、91重量%以下、特に好ましくは80重量%以上、90重量%以下である。上記下限値を下回ると二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物を用いる効果が薄れ、流動性・耐半田リフロー性の向上効果が十分に得られない可能性がある。また、上記上限値を超えると十分な流動性が得られない可能性がある。

[0055] 本発明に係る第二の実施形態における二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物(d2)を含む無機充填材(D)の全体の含有割合としては、エポキシ樹脂組成物全体に対し78重量%以上、93重量%以下であることが好ましく、より好ましくは83重量%以上、91重量%以下である。上記下限値を下回ると十分な耐半田リフロー性が得られない可能性があり、上記上限値を超えると十分な流動性が得られない可能性がある。

[0056] (第三の実施形態)

以下、本発明における第三の実施形態について説明するが、第三の実施形態における多くの部分は第一、第二の実施形態と共通するので、第一、第二の実施形態と異なる部分を重点的に説明する。

[0057] 本発明に係る第三の実施形態は、(A)エポキシ樹脂、(B)フェノール樹脂、(C)硬

化促進剤、及び(D)無機充填材を必須成分として含むエポキシ樹脂組成物であって、前記(D)無機充填材として球状熔融シリカ(d1)を含み、前記球状熔融シリカ(d1)がSi以外の金属もしくは半金属及び／又はSi以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物を含む半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、前記Si以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物がアルミナであり、前記球状熔融シリカ(d1)が、二酸化珪素とアルミナとからなる共融物(d3)であり、前記二酸化珪素とアルミナとからなる共融物(d3)における前記二酸化珪素の割合を80重量%以上99.8重量%以下、前記アルミナの割合を20重量%以下0.2重量%以上とすることにより、流動性、成形性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び耐半田リフロー性に優れた半導体装置を提供することができるものである

[0058] 本発明に係る第三の実施形態におけるエポキシ樹脂(A)、フェノール樹脂(B)、及び硬化促進剤(C)は、第一、第二の実施形態と同様である。

またエポキシ樹脂とフェノール樹脂の含有量も第一、第二の実施形態と同様である。

[0059] 本発明に係る第三の実施形態では、無機充填材の一成分として二酸化珪素(SiO_2)とアルミナ(Al_2O_3)とからなる共融物(d3)を使用する。第一、第二の実施形態でも記載したように、従来一般に半導体封止用樹脂組成物に使用されている無機充填材としては、熱熔融された球状熔融シリカ、及び金属シリコンを酸素と反応させて得られた球状シリカ等のシリカフィラーであり、通常その組成の99.8重量%を超える成分が二酸化珪素からなる。

[0060] また球状熔融シリカは、流動性、金線変形率、耐半田リフロー性等の観点から広く用いられているが、この熱熔融された球状熔融シリカも微量のアルミナ等の不純物を含んでいる場合がある。アルミナ(Al_2O_3)等の不純物の混入経路は採掘されたシリカ質原料自体に極微量含有している場合や製造・粉砕の際に混入することなどが考えられる。しかし、通常そのように製造された熱熔融シリカはアルミナ(Al_2O_3)等の不純物が0.2重量%未満の物であり、本発明に用いられている二酸化珪素(SiO_2)とアルミナ(Al_2O_3)とからなる共融物(d3)とは異なるものである。本発明に用いられる二酸化珪素(SiO_2)とアルミナ(Al_2O_3)とからなる共融物は、意図的にアルミナ(Al_2O_3)

の比率を変えて熱溶融した物であり、その混入比率は0.2重量%以上20重量%以下のものである。アルミナ(Al_2O_3)の割合を変える手法としては、シリカ質原料の熱溶融前にシリカ質原料とアルミナ(Al_2O_3)を混合する、あるいは予めアルミナ(Al_2O_3)の不純物量の多いシリカ質原料を溶融するなどの手法が考えられる。また、この二酸化珪素(SiO_2)とアルミナ(Al_2O_3)とからなる共融物はシリカ質原料を熱溶融したものに限らず、金属シリコンと金属アルミニウムを酸素と反応させて得られるもの等でも構わない。この二酸化珪素(SiO_2)とアルミナ(Al_2O_3)とからなる共融物を用いると無機充填材の表面pHや表面反応性が変り、流動性・耐半田リフロー性などの特性が向上し、また高温環境下での信頼性や耐湿信頼性に優れた半導体封止樹脂を得ることができる。

[0061] 本発明に係る第三の実施形態における二酸化珪素(SiO_2)とアルミナ(Al_2O_3)とからなる共融物(d3)は、その組成中の二酸化珪素(SiO_2)の割合が80重量%以上、99.8量%以下、アルミナ(Al_2O_3)の割合が20重量%以下、0.2重量%以上であることが好ましい。二酸化珪素(SiO_2)の割合が上記上限値を上回ると、流動性や耐半田リフロー性の改善効果の点で、従来一般の球状溶融シリカとの差が確認できない。また、下限値を下回ると半導体装置封止用樹脂に要求される流動性が低下する可能性があるので好ましくない。これに加えて、二酸化珪素(SiO_2)とアルミナ(Al_2O_3)とからなる共融物の組成において、他に酸化チタン(TiO_2)、ジルコニア(ZrO_2)、三酸化二鉄(Fe_2O_3)等が含まれていても構わない。溶融シリカや二酸化珪素(SiO_2)とアルミナ(Al_2O_3)とからなる共融物におけるアルミナ(Al_2O_3)の割合については、フッ化水素酸で溶解させた後、高周波プラズマ発光分析装置で測定して算出することができる。

[0062] 本発明に係る第三の実施形態における二酸化珪素(SiO_2)とアルミナ(Al_2O_3)とからなる共融物(d3)の平均粒径は、特に限定するものではないが、第一、第二の実施形態同様、0.2 μm 以上、50 μm 以下であることが好ましい。上記上限値を超えると、樹脂中の充填性が著しく低下するために耐半田リフロー性の低下を招き、上記下限値を下回ると、粒子同士の凝集を抑えることが困難となるので好ましくない。本発明に用いる無機充填材の平均粒径は、レーザー式粒度分布計(例えば、(株)島津

製作所製、SALD-7000等)を用いて測定することができる。

[0063] 本発明に係る第三の実施形態における無機充填材(D)としては、二酸化珪素(SiO_2)とアルミナ(Al_2O_3)とからなる共融物(d3)の他に、一般に半導体封止用エポキシ樹脂組成物に使用されているものと併用することができる。併用するものとしては、第二の実施形態同様、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ、タルク、アルミナ、窒化珪素等が挙げられ、最も好適に使用されるものは、球状の熔融シリカである。これらの併用する無機充填材は、単独でも混合して用いても差し支えない。

[0064] 本発明に係る第三の実施形態における二酸化珪素(SiO_2)とアルミナ(Al_2O_3)とからなる共融物(d3)の含有割合としては、エポキシ樹脂組成物全体に対し8重量%以上93重量%以下であることが好ましく、より好ましくは35重量%以上93重量%以下、より好ましくは65重量%以上93重量%以下、特に好ましくは75重量%以上93重量%以下である。上記下限値を下回ると二酸化珪素(SiO_2)とアルミナ(Al_2O_3)とからなる共融物(d3)を用いる効果が薄れ、流動性・耐半田リフロー性の向上効果が十分に得られない可能性がある。また、上記上限値を超えると十分な流動性が得られない可能性がある。

[0065] 本発明に係る第三の実施形態における二酸化珪素(SiO_2)とアルミナ(Al_2O_3)とからなる共融物(d3)を含む無機充填材(D)全体の含有割合としては、エポキシ樹脂組成物全体に対し78重量%以上93重量%以下であることが好ましい。上記下限値を下回ると十分な耐半田リフロー性が得られない可能性があり、上記上限値を超えると十分な流動性が得られない可能性がある。

実施例

[0066] 以下に本発明の実施例を第一の実施形態に係るものから順をおって示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。配合割合は特に断りのない限り重量部を基準として示す。

[0067] (第一の実施形態に係る実施例)

第一の実施形態に係る実施例及び比較例で用いた無機充填材の内容について以下に示す。

尚、球状熔融シリカ、球状シリカ、破碎シリカ等シリカフィラーの抽出水pHについて

は、シリカファイラー30gをイオン交換水120gと共に、1分間振とうさせ、それぞれの抽出水のpHをpHメーター(東京電波工業製、pHメーター、HM-30S)で測定した。またシリカファイラーの不純物の比率については、フッ化水素酸で溶解させた後、高周波プラズマ発光分析装置(島津製作所製、ICPS-1000IV)で測定して算出した。

[0068] 無機充填材1a(pH=4.8の球状溶融シリカ、平均粒径:33.4 μm 、比表面積:1.6 m^2/g 、 SiO_2 :99.6重量%、 Al_2O_3 :0.4%)

無機充填材2a(pH=4.1の球状溶融シリカ、平均粒径:32.3 μm 、比表面積:1.9 m^2/g 、 SiO_2 :95.4重量%、 Al_2O_3 :4.6%)

無機充填材3a(pH=4.9の球状溶融シリカ、平均粒径:31.4 μm 、比表面積:1.6 m^2/g 、 SiO_2 :99.4重量%、 ZnO :0.6%)

無機充填材4a(pH=4.3の球状溶融シリカ、平均粒径:29.2 μm 、比表面積:1.8 m^2/g 、 SiO_2 :88.7重量%、 ZnO :11.3%)

無機充填材5a(pH=4.7の球状溶融シリカ、平均粒径:33.9 μm 、比表面積:1.7 m^2/g 、 SiO_2 :99.4重量%、 B_2O_3 :0.6%)

無機充填材6a(pH=4.6の球状溶融シリカ、平均粒径:33.9 μm 、比表面積:1.7 m^2/g 、 SiO_2 :98.4重量%、 Al_2O_3 :0.9%、 B_2O_3 :0.7%)

無機充填材7a(pH=5.5の球状溶融シリカ、平均粒径:32.1 μm 、比表面積:1.5 m^2/g 、 SiO_2 :99.99重量%)

無機充填材8a(pH=5.3の球状シリカ、平均粒径:0.6 μm 、比表面積:6.2 m^2/g 、 SiO_2 :99.9重量%、不純物:0.1%、金属シリコンと酸素と反応させて得た球状シリカ)

無機充填材9a(pH=5.8の破碎シリカ、平均粒径:30.5 μm 、比表面積:1.8 m^2/g 、 SiO_2 :99.9重量%、不純物:0.1%)

[0069] 実施例1a

エポキシ樹脂1a(ビフェニル型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン(株)製、YX-4000、エポキシ当量190g/eq、融点105°C) 68重量部

フェノール樹脂1a(フェニレン骨格を有するフェノールアララルキル樹脂、三井化学(株)製、XLC-LL、水酸基当量165g/eq、軟化点79°C) 48重量部

硬化促進剤1a(1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7) 3重量部

無機充填材1a 770重量部

無機充填材8a 100重量部

カップリング剤1a(N-フェニルγ-アミノプロピルトリエトキシシラン)

3重量部

カーボンブラック 3重量部

カルナバワックス 5重量部

を混合し、熱ロールを用いて、95℃で8分間混練して冷却後粉碎し、エポキシ樹脂組成物を得た。得られたエポキシ樹脂組成物を、以下の方法で評価した。結果を表1aに示す。

[0070] 評価方法

スパイラルフロー: 低圧トランスファー成形機(コータキ精機株式会社製「KTS-15」)を用いて、EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用金型に、金型温度175℃、注入圧力6.9MPa、硬化時間120秒の条件でエポキシ樹脂組成物を注入し、流動長を測定した。単位はcmで、100cm以上を流動性良好とした。

[0071] 金線変形: 低圧トランスファー成形機(第一精工株式会社製「GP-ELF」)を用いて、成形温度175℃、圧力9.3MPa、硬化時間120秒で、160p(160ピン)LQFP(Low Profile Quad Flat Pack: 薄型表面実装)(PPFフレーム(Pre-Plated Frame)、パッケージサイズ24mm×24mm×1.4mm、チップサイズ7.0mm×7.0mm、金線の太さ25μm、金線の長さ3mm)を成形した。パッケージ成形した160pLQFPパッケージを軟X線透視装置(ソフテックス株式会社製「PRO-TEST 100」)で観察し、金線の変形率を(流れ量)/(金線長)の比率で表した。単位は%で、変形率4%以下を金線変形が少なく良好であるとした。

[0072] 耐半田リフロー性: 低圧トランスファー成形機(第一精工株式会社製「GP-ELF」)を用いて、成形温度175℃、圧力8.3MPa、硬化時間120秒で、160pLQFP(PPFフレーム、パッケージサイズ24mm×24mm×1.4mm、チップサイズ7.0mm×7.0mm)を成形し、アフターバークとして175℃、8時間加熱処理した後、60℃、相対湿度60%で120時間の加湿処理を行った後、260℃のIRリフロー処理をした(Hell

er社製リフロー装置「1812EXL-S」を使用)。パッケージ内部の剥離とクラックを超音波探傷機(日立建機ファインテック社製、「mi-scope 10」)で確認した。10個のパッケージ中の不良パッケージ数を示す。不良数0個を耐半田リフロー性良好とした。

[0073] 実施例2a～14a、比較例1a～5a

表1a、2a、3aの配合に従い、実施例1aと同様にしてエポキシ樹脂組成物を得て、実施例1aと同様に評価した。結果を表1a、2a、3aに示す。

実施例1a以外で用いた原材料を以下に示す。

[0074] エポキシ樹脂2a(ビフェニレン骨格を有するフェノールアララルキル型エポキシ樹脂、日本化薬(株)製、NC3000P、軟化点58℃、エポキシ当量273)

フェノール樹脂2a(ビフェニレン骨格を有するフェノールアララルキル樹脂、明和化成(株)製、MEH-7851SS、軟化点107℃、水酸基当量204)

硬化促進剤2a(トリフェニルホスフィン-1, 4-ベンゾキノ)

カップリング剤2a(γ -アミノプロピルトリエトキシシラン)

[0075] [表1a]

表 1a

	実 施 例						
	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a
エポキシ樹脂1a	68						
エポキシ樹脂2a		72	72	72	72	72	72
フェノール樹脂1a	48						
フェノール樹脂2a		44	44	44	44	44	44
硬化促進剤1a		3					
硬化促進剤2a	3		3	3	3	3	3
無機充填材1a	770	770	870	770			
無機充填材2a					770		
無機充填材3a						770	
無機充填材4a							770
無機充填材8a	100	100		100	100	100	100
カップリング剤1a	3	3	3	3	3	3	3
カーボンブラック	3	3	3	3	3	3	3
カルナバワックス	5	5	5	5	5	5	5
スパイラルフロー(cm)	172	103	102	121	115	128	104
金線変形(%)	2	4	4	3	4	2	4
耐半田リフロー性 (10個中の不良数)	0	0	0	0	0	0	0

[0076] [表2a]

表 2a

	実 施 例						
	8a	9a	10a	11a	12a	13a	14a
エポキシ樹脂2a	72	72	72	41	90	116	72
フェノール樹脂2a	44	44	44	25	56	70	44
硬化促進剤2a	3	3	3	3	3	3	3
無機充填材1a			770	820	740	700	450
無機充填材5a	770						
無機充填材6a		770					
無機充填材7a							320
無機充填材8a	100	100	100	100	100	100	100
カップリング剤1a	3	3		3	3	3	3
カップリング剤2a			3				
カーボンブラック	3	3	3	3	3	3	3
カルナバワックス	5	5	5	5	5	5	5
スパイラルフロー(cm)	117	115	108	106	131	155	109
金線変形(%)	3	3	4	3	2	1	3
耐半田リフロー性 (10個中の不良数)	0	0	0	0	0	0	0

[0077] [表3a]

表 3a

	比 較 例				
	1a	2a	3a	4a	5a
エポキシ樹脂2a	72	72	23	72	72
フェノール樹脂2a	44	44	13	44	44
硬化促進剤2a	3	3	3	3	3
無機充填材7a		870	950	770	770
無機充填材8a				100	100
無機充填材9a	870				
カップリング剤1a	3	3	3	3	
カップリング剤2a					3
カーボンブラック	3	3	3	3	3
カルナバワックス	5	5	5	5	5
スパイラルフロー(cm)	16	68	7	86	81
金線変形(%)	未充填	9	未充填	7	8
耐半田リフロー性 (10個中の不良数)	未充填	10	未充填	10	6

[0078] (第一の実施形態に係る樹脂組成物の評価結果)

表1a乃至表3aから分かるように、本発明実施例に係るエポキシ樹脂組成物は、流動性の指標であるスパイラルフロー値が良好で、且つ、流動性の指標又は(パッケー

ジにおける電気不良を引起す原因となる)成形不具合の指標となる金線変形率も低く良好であった。更に、耐半田リフロー性についても、検査標本中不良パッケージが発見されず良好であった。

[0079] 一方、抽出水のpHが3以上5以下の球状溶融シリカを含まない、比較例に係るエポキシ樹脂組成物は、スパイラルフロー値が実施例組成物に比べて一桁から二桁下回る低い値であった。また比較例1a及び3aのエポキシ樹脂組成物においては流動性が低いため金線変形、耐半田リフロー性とも測定不能であった。比較例2a、4a及び5aのエポキシ樹脂については、金線変形率が許容程度を超えており、耐半田リフロー性も検査標本の過半数から全部に不良が認められる結果となった。

[0080] (第二の実施形態に係る実施例)

第二の実施形態に係る実施例及び比較例で用いた無機充填材の内容について以下に示す。

尚、溶融シリカや二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物における酸化チタンの比率については、フッ化水素酸で溶解させた後、高周波プラズマ発光分析装置(島津製作所製、ICPS-1000IV)で測定して算出した。

[0081] 無機充填材1b(二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物、平均粒径:30.4 μm 、比表面積:1.6 m^2/g 、二酸化珪素:99重量%、酸化チタン:1重量%、シリカ質原料に酸化チタン粉を添加した後に熱溶融した球状の無機充填材)

無機充填材2b(二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物、平均粒径:26.2 μm 、比表面積:1.9 m^2/g 、二酸化珪素:75重量%、酸化チタン:25重量%、シリカ質原料に酸化チタン粉を添加した後に熱溶融した球状の無機充填材)

無機充填材3b(二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物、平均粒径:26.4 μm 、比表面積:2.8 m^2/g 、二酸化珪素:50重量%、酸化チタン:50重量%、シリカ質原料に酸化チタン粉を添加した後に熱溶融した球状の無機充填材)

無機充填材4b(二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物、平均粒径:26.4 μm 、比表面積:2.8 m^2/g 、二酸化珪素:25重量%、酸化チタン:75重量%、シリカ質原料に酸化チタン粉を添加した後に熱溶融した球状の無機充填材)

無機充填材5b(二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物、平均粒径:26.2 μm

、比表面積： $3.1\text{m}^2/\text{g}$ 、二酸化珪素：10重量%、酸化チタン：90重量%、シリカ質原料に酸化チタン粉を添加した後に熱溶融した球状の無機充填材)

無機充填材6b(二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物、平均粒径： $1.6\mu\text{m}$ 、比表面積： $4.6\text{m}^2/\text{g}$ 、二酸化珪素：99.0重量%、酸化チタン：1.0重量%、金属シリコンと金属チタンを混合し、酸素と反応させて得た球状の無機充填材)

無機充填材7b(二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物、平均粒径： $2.5\mu\text{m}$ 、比表面積： $6.2\text{m}^2/\text{g}$ 、二酸化珪素：75.0重量%、酸化チタン：25.0重量%、金属シリコンと金属チタンを混合し、酸素と反応させて得た球状の無機充填材)

無機充填材8b(二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物、平均粒径： $2.7\mu\text{m}$ 、比表面積： $6.8\text{m}^2/\text{g}$ 、二酸化珪素：50.0重量%、酸化チタン：50.0重量%、金属シリコンと金属チタンを混合し、酸素と反応させて得た球状の無機充填材)

無機充填材9b(球状溶融シリカ、平均粒径： $28.8\mu\text{m}$ 、比表面積： $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 、二酸化珪素：99.9重量%、酸化チタン：0.00重量%、球状の溶融シリカ)

無機充填材10b(球状溶融シリカ、平均粒径： $1.5\mu\text{m}$ 、比表面積： $4.2\text{m}^2/\text{g}$ 、二酸化珪素：99.9重量%、酸化チタン：0.00重量%、金属シリコンと酸素と反応させて得た球状の無機充填材)

無機充填材11b(破碎シリカ、平均粒径： $30.5\mu\text{m}$ 、比表面積： $1.8\text{m}^2/\text{g}$ 、二酸化珪素：99.9重量%、酸化チタン：0.00重量%)

[0082] 実施例1b

エポキシ樹脂1b(ビフェニル型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン(株)製、YX-4000、エポキシ当量 $190\text{g}/\text{eq}$ 、融点 105°C) 68重量部

フェノール樹脂1b(フェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂、三井化学(株)製、XLC-LL、水酸基当量 $165\text{g}/\text{eq}$ 、軟化点 79°C) 48重量部

硬化促進剤1b(1,8-ジアザビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7) 3重量部

無機充填材1b 770重量部

無機充填材10b 100重量部

カップリング剤1b(γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) 3重量部

カーボンブラック 3重量部

[0086] [表2b]

表 2b

	実 施 例							
	10b	11b	12b	13b	14b	15b	16b	17b
エポキシ樹脂2b	41	90	116	72	72	72	72	72
フェノール樹脂2b	25	56	70	44	44	44	44	44
硬化促進剤2b	3	3	3	3	3	3	3	3
無機充填材1b	820	740	700	370				770
無機充填材6b					100			
無機充填材7b						100		100
無機充填材8b							100	
無機充填材9b				400	770	770	770	
無機充填材10b	100	100	100	100				
カップリング剤1b	3	3	3	3	3	3	3	3
カーボンブラック	3	3	3	3	3	3	3	3
カルナバワックス	5	5	5	5	5	5	5	5
スパイラルフロー (cm)	104	138	155	122	115	116	112	126
金線変形 (%)	4	2	1	3	4	3	4	2
耐半田リフロー性 (10個中の不良数)	0	0	0	0	0	0	0	0

[0087] [表3b]

表 3b

	比 較 例				
	1b	2b	3b	4b	5b
エポキシ樹脂2b	72	72	72	72	72
フェノール樹脂2b	44	44	44	44	44
硬化促進剤2b	3	3	3	3	3
無機充填材9b		870	770	770	770
無機充填材10b			100	100	100
無機充填材11b	870				
カップリング剤1b	3	3			3
カップリング剤2b			3		
カップリング剤3b				3	
カーボンブラック	3	3	3	3	3
カルナバワックス	5	5	5	5	5
スパイラルフロー (cm)	26	81	111	113	108
金線変形 (%)	未充填	7	4	4	4
耐半田リフロー性 (10個中の不良数)	未充填	3	2	2	3

[0088] (第二の実施形態に係る樹脂組成物の評価結果)

表1b乃至表3bから分かるように、本発明実施例に係るエポキシ樹脂組成物は、流動性の指標であるスパイラルフロー値が良好で、且つ、流動性の指標又は(パッケー

ジにおける電気不良を引起す原因となる)成形不具合の指標となる金線変形率も低く良好であった。更に、耐半田リフロー性についても、検査標本中不良パッケージが発見されず良好であった。

一方、二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物を含まない、比較例1b及び2bに係るエポキシ樹脂組成物は、スパイラルフロー値が実施例組成物に比べて一桁下回る低い値であった。また比較例1bのエポキシ樹脂組成物においては流動性が低いため金線変形、耐半田リフロー性とも測定不能であり、比較例2bのエポキシ樹脂組成物の耐半田リフロー性は実施例に比べ劣っていた。比較例3b、4b及び5bのエポキシ樹脂組成物については、スパイラルフロー値及び金線変形率が許容範囲内であったものの、耐半田リフロー性が実施例に比べ劣る結果となった。

[0089] (第三の実施形態に係る実施例)

第三の実施形態に係る実施例及び比較例で用いた無機充填材の内容について以下に示す。

尚、溶融シリカや二酸化珪素(SiO_2)とアルミナ(Al_2O_3)とからなる共融物における Al_2O_3 の比率については、フッ化水素酸で溶解させた後、高周波プラズマ発光分析装置(島津製作所製、ICPS-1000IV)で測定して算出した。

[0090] 無機充填材1c(SiO_2 と Al_2O_3 とからなる共融物、平均粒径:30.4 μm 、比表面積:1.6 m^2/g 、 SiO_2 :99.5重量%、 Al_2O_3 :0.5%、シリカ質原料にアルミナ粉を添加した後に熱溶融した球状の無機充填材)

無機充填材2c(SiO_2 と Al_2O_3 とからなる共融物、平均粒径:26.2 μm 、比表面積:1.9 m^2/g 、 SiO_2 :95重量%、 Al_2O_3 :5%、シリカ質原料にアルミナ粉を添加した後に熱溶融した球状の無機充填材)

無機充填材3c(SiO_2 と Al_2O_3 とからなる共融物、平均粒径:26.4 μm 、比表面積:2.8 m^2/g 、 SiO_2 :82重量%、 Al_2O_3 :18%、シリカ質原料にアルミナ粉を添加した後に熱溶融した球状の無機充填材)

無機充填材4c(SiO_2 と Al_2O_3 とからなる共融物、平均粒径:0.6 μm 、比表面積:6.6 m^2/g 、 SiO_2 :99.0重量%、 Al_2O_3 :1.0%、金属シリコンと金属アルミニウムを混合し、酸素と反応させて得た球状の無機充填材)

無機充填材5c(球状溶融シリカ、平均粒径:28.8 μm 、比表面積:1.5 m^2/g 、 SiO_2 :99.9重量%、球状の溶融シリカ)

無機充填材6c(球状シリカ、平均粒径:0.6 μm 、比表面積:6.2 m^2/g 、 SiO_2 :99.9重量%、金属シリコンと酸素と反応させて得た球状の無機充填材)

無機充填材7c(破碎シリカ、平均粒径:30.5 μm 、比表面積:1.8 m^2/g 、 SiO_2 :99.9重量%)

[0091] 実施例1c

エポキシ樹脂1c(ビフェニル型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン(株)製、YX-4000、エポキシ当量190g/eq、融点105°C) 68重量部

フェノール樹脂1c(フェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂、三井化学(株)製、XLC-LL、水酸基当量165g/eq、軟化点79°C) 48重量部

硬化促進剤1c(1,8-ジアザビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7) 3重量部

無機充填材1c 770重量部

無機充填材7c 100重量部

カップリング剤1c(γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) 3重量部

カーボンブラック 3重量部

カルナバワックス 5重量部

を混合し、熱ロールを用いて、95°Cで8分間混練して冷却後粉碎し、エポキシ樹脂組成物を得た。得られたエポキシ樹脂組成物を、実施例1aと同様の方法で評価した。結果を表1cに示す。

[0092] 実施例2c~14c、比較例1c~5c

表1c、2c、3cの配合に従い、実施例1cと同様にしてエポキシ樹脂組成物を得て、実施例1cと同様に評価した。結果を表1c、2c、3cに示す。

実施例1c以外で用いた原材料を以下に示す。

エポキシ樹脂2c(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、日本化薬(株)製、NC3000P、軟化点58°C、エポキシ当量273)

フェノール樹脂2c(ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂、明和化成(株)製、MEH-7851SS、軟化点107°C、水酸基当量204)

硬化促進剤2c(トリフェニルホスフィン-1, 4-ベンゾキノン)

カップリング剤2c(N-フェニル γ -アミノプロピルトリエトキシシラン)

カップリング剤3c(γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン)

[0093] [表1c]

表 1c

	実 施 例						
	1c	2c	3c	4c	5c	6c	7c
エポキシ樹脂1c	68						
エポキシ樹脂2c		72	72	72	72	72	72
フェノール樹脂1c	48						
フェノール樹脂2c		44	44	44	44	44	44
硬化促進剤1c		3					
硬化促進剤2c	3		3	3	3	3	3
無機充填材1c	770	770	870	770			770
無機充填材2c					770		
無機充填材3c						770	
無機充填材7c	100	100		100	100	100	100
カップリング剤1c	3	3	3	3	3	3	
カップリング剤2c							3
カーボンブラック	3	3	3	3	3	3	3
カルナバワックス	5	5	5	5	5	5	5
スパイラルフロー(cm)	187	102	103	121	116	113	131
金線変形(%)	2	4	4	3	3	4	2
耐半田リフロー性 (10個中の不良数)	0	0	0	0	0	0	0

[0094] [表2c]

表 2c

	実 施 例						
	8c	9c	10c	11c	12c	13c	14c
エポキシ樹脂2c	72	41	90	116	72	72	72
フェノール樹脂2c	44	25	56	70	44	44	44
硬化促進剤2c	3	3	3	3	3	3	3
無機充填材1c	770	820	740	700	370		770
無機充填材4c						100	100
無機充填材5c					400	770	
無機充填材7c	100	100	100	100	100		
カップリング剤1c		3	3	3	3	3	3
カップリング剤3c	3						
カーボンブラック	3	3	3	3	3	3	3
カルナバワックス	5	5	5	5	5	5	5
スパイラルフロー(cm)	128	102	131	138	112	108	126
金線変形(%)	3	4	2	1	3	4	2
耐半田リフロー性 (10個中の不良数)	0	0	0	0	0	0	0

[0095] [表3c]

表 3c

	比 較 例				
	1c	2c	3c	4c	5c
エポキシ樹脂2c	72	72	72	72	72
フェノール樹脂2c	44	44	44	44	44
硬化促進剤2c	3	3	3	3	3
無機充填材5c		870	770	770	770
無機充填材6c			100	100	100
無機充填材7c	870				
カップリング剤1c	3	3			3
カップリング剤2c			3		
カップリング剤3c				3	
カーボンブラック	3	3	3	3	3
カルナバワックス	5	5	5	5	5
スパイラルフロー(cm)	21	71	105	101	76
金線変形(%)	未充填	8	4	4	6
耐半田リフロー性 (10個中の不良数)	未充填	10	10	6	7

[0096] (第三の実施形態に係る樹脂組成物の評価結果)

表1c乃至表3cから分かるように、本発明実施例に係るエポキシ樹脂組成物は、流動性の指標であるスパイラルフロー値が良好で、且つ、流動性の指標又は(パッケージにおける電気不良を引起す原因となる)成形不具合の指標となる金線変形率も低

く良好であった。更に、耐半田リフロー性についても、検査標本中不良パッケージが発見されず良好であった。

一方、二酸化珪素とアルミナとからなる共融物を含まない、比較例1c、2c及び5cに係るエポキシ樹脂組成物は、スパイラルフロー値が実施例組成物に比べて一桁下回る低い値であった。また比較例1cのエポキシ樹脂組成物においては流動性が低いため金線変形、耐半田リフロー性とも測定不能であった。また比較例2c及び5cに係るエポキシ樹脂組成物については、金線変形率が許容程度を超えており、耐半田リフロー性も検査標本の過半数から全部に不良が認められる結果となった。一方、比較例3c及び4cのエポキシ樹脂組成物については、スパイラルフロー値及び金線変形率が許容範囲内であったものの、耐半田リフロー性において検査標本の過半数から全部に不良が認められる結果となった。

産業上の利用可能性

[0097] 第一から第三の実施形態を含む本発明によれば、流動性、成形性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得ることができるため、より高いレベルの耐半田リフロー性が要求される半導体装置に好適である。

請求の範囲

- [1] (A)エポキシ樹脂、(B)フェノール樹脂、(C)硬化促進剤、及び(D)無機充填材を必須成分として含むエポキシ樹脂組成物において、前記(D)無機充填材として球状溶融シリカ(d1)を含み、前記球状溶融シリカ(d1)がSi以外の金属もしくは半金属及び／又はSi以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物を含むシリカを溶融してなるものであることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [2] 前記球状溶融シリカ(d1)の抽出水のpHが3以上5以下であることを特徴とする請求項1に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [3] 前記Si以外の金属もしくは半金属及び／又はSi以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物中の金属イオンもしくは半金属イオンの価数が3価以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [4] 前記球状溶融シリカ(d1)が、Si以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物を含むシリカを溶融してなるものであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [5] 前記Si以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物が、Si以外の金属もしくは半金属の酸化物からなる無機金属酸化物であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [6] 前記球状溶融シリカ(d1)の含有割合が該エポキシ樹脂組成物全体に対し40重量%以上94重量%以下である請求項1ないし5のいずれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [7] 前記(D)無機充填材全体の含有割合が該エポキシ樹脂組成物全体に対し78重量%以上94重量%以下である請求項1ないし6のいずれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [8] 前記Si以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物が酸化チタンであり、前記球状溶融シリカ(d1)が二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物(d2)であることを特徴とする請求項1に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [9] 前記二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物(d2)において、その組成中の前記二酸化珪素の割合が20重量%以上、99.8重量%以下であり、前記酸化チタンの

割合が80重量%以下、0.2重量%以上である請求項8に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

- [10] 前記二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物(d2)の含有割合が、該エポキシ樹脂組成物全体に対し8重量%以上、93重量%以下である請求項8又は9に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [11] 前記二酸化珪素と酸化チタンとからなる共融物(d2)を含む前記(D)無機充填材全体の含有割合が、該エポキシ樹脂組成物全体に対し78重量%以上、93重量%以下である請求項8ないし10のいずれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [12] 前記Si以外の金属もしくは半金属を有する無機化合物がアルミナであり、前記球状溶融シリカ(d1)が二酸化珪素とアルミナとからなる共融物(d3)であり、前記二酸化珪素とアルミナとからなる共融物(d3)における前記二酸化珪素の割合が80重量%以上99.8重量%以下、前記アルミナの割合が20重量%以下0.2重量%以上であることを特徴とする請求項1に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [13] 前記二酸化珪素とアルミナとからなる共融物(d3)の含有割合が、該エポキシ樹脂組成物全体に対し8重量%以上93重量%以下である請求項12に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [14] 前記二酸化珪素とアルミナとからなる共融物(d3)を含む前記(D)無機充填材全体の含有割合が、該エポキシ樹脂組成物全体に対し78重量%以上93重量%以下である請求項12又は13に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [15] 請求項1ないし14のいずれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなることを特徴とする半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L63/00 (2006.01), **C08K3/00** (2006.01), **H01L23/29** (2006.01), **H01L23/31** (2006.01)

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)

C08L63/00-63/10, C08K3/00-13/08, C03C1/00-14/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 2002-80694 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims (Family: none)	1-8, 10, 11, 15
X	JP 11-35801 A (Toshiba Chemical Corp.), 09 February, 1999 (09.02.99), Claims (Family: none)	1-8, 10, 11, 15
A	JP 7-133406 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 23 May, 1995 (23.05.95), Claims (Family: none)	1-15

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 February, 2006 (27.02.06)

Date of mailing of the international search report
20 March, 2006 (20.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300186

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 54-69126 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 02 June, 1979 (02.06.79), Claims (Family: none)	1-15
P,X	JP 2005-336362 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 08 December, 2005 (08.12.05), Claims (Family: none)	1-7,15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L63/00 (2006.01), C08K3/00 (2006.01), H01L23/29 (2006.01), H01L23/31 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L 63/00- 63/10, C08K 3/00- 13/08, C03C 1/00- 14/00,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で使用了電子データベース (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 請求の範囲の番号
X	JP 2002-80694 A (住友ベークライト株式会社) 2002.03.19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8, 10, 11, 15
X	JP 11-35801 A (東芝ケミカル株式会社) 1999.02.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8, 10, 11, 15
A	JP 7-133406 A (住友電気工業株式会社) 1995.05.23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

2 7 . 0 2 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 3 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉宗 亜弓

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

4 J

3 3 4 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 54-69126 A (電気化学工業株式会社) 1979. 06. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
P, X	JP 2005-336362 A (住友ベークライト株式会社) 2005. 12. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7, 15