

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-11184
(P2022-11184A)

(43)公開日 令和4年1月17日(2022.1.17)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 63/00 (2006.01)	C 0 8 L 63/00	C 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00 (2018.01)	C 0 8 K 3/00	4 J 0 3 6
C 0 8 G 59/18 (2006.01)	C 0 8 G 59/18	4 M 1 0 9
H 0 1 L 23/29 (2006.01)	H 0 1 L 23/30	R

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全23頁)

(21)出願番号	特願2020-112156(P2020-112156)	(71)出願人	000004455
(22)出願日	令和2年6月29日(2020.6.29)		昭和電工マテリアルズ株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
		(74)代理人	110001519
			特許業務法人太陽国際特許事務所
		(72)発明者	田中 実佳
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
			日立化成株式会社内
		(72)発明者	石黒 正
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
			日立化成株式会社内
		(72)発明者	荒田 道俊
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
			日立化成株式会社内
		(72)発明者	竹内 勇磨
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 封止用樹脂組成物及び電子部品装置

(57)【要約】

【課題】誘電正接の増加を抑制しつつ、比誘電率の低減が可能な硬化物を製造できる封止用樹脂組成物、及びこれを用いて封止された電子部品装置を提供する。

【解決手段】エポキシ樹脂と、硬化剤と、フッ素原子を含有する有機充填材及び無機充填材を含む充填材と、を含有し、前記充填材の空隙率は、30体積%以下である封止用樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

エポキシ樹脂と、
硬化剤と、
フッ素原子を含有する有機充填材及び無機充填材を含む充填材と、
を含有し、
前記充填材の空隙率は、30体積%以下である封止用樹脂組成物。

【請求項 2】

エポキシ樹脂と、
硬化剤と、
フッ素原子を含有する有機充填材及び無機充填材を含む充填材と、
を含有し、
前記無機充填材の平均粒径は、10 μm 以下である封止用樹脂組成物。

【請求項 3】

前記フッ素原子を含有する有機充填材の平均粒径は、10 μm 以下である請求項 1 又は請求項 2 に記載の封止用樹脂組成物。

【請求項 4】

前記フッ素原子を含有する有機充填材の含有率は、前記充填材全体に対して5質量%～30質量%である請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。

【請求項 5】

前記硬化剤は、フェノール硬化剤及び活性エステル化合物からなる群より選択される少なくとも一種を含む請求項 1～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。

【請求項 6】

アンダーフィル用である請求項 1～請求項 5 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。

【請求項 7】

硬化物としたときの10GHzにおける比誘電率が3.3以下である請求項 1～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。

【請求項 8】

素子と、前記素子を封止している請求項 1～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物の硬化物と、を有する電子部品装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、封止用樹脂組成物及び電子部品装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

通信のために発信された電波が誘電体において熱変換されることで発生する伝送損失の量は、周波数と比誘電率の平方根と誘電正接との積として表される。つまり伝送信号は周波数に比例して熱に変わりやすいので、伝送損失を抑制するために高周波帯ほど通信部材の材料に低誘電特性が要求される。

【0003】

例えば特許文献 1～2 には、エポキシ樹脂用硬化剤として活性エステル樹脂を含有する熱硬化性樹脂組成物が開示されており、硬化物の誘電正接を低く抑えることができることとされている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開 2012-246367 号公報

【特許文献 2】特開 2014-114352 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

情報通信分野においては、チャンネル数の増加と伝送される情報量の増加にともなって電波の高周波化が進行している。現在、第5世代移動通信システムの検討が世界的に進められており、使用する周波帯の候補に約30GHz～70GHzの範囲の幾つかが挙げられている。今後は無線通信の主流がこれほどの高周波帯での通信になるため、通信部材の材料では、エネルギーロスを少なくするために比誘電率及び誘電正接を低減させることが求められている。しかしながら、例えば、熱硬化性樹脂組成物中の充填材の量を少なくすると比誘電率が下がる一方、誘電正接が高くなり、誘電正接と比誘電率とはトレードオフの関係である。そのため、誘電正接の増加を抑制しつつ、比誘電率の低減が可能な硬化物を製造できる封止用樹脂組成物等が望ましい。

10

【0006】

本開示は、誘電正接の増加を抑制しつつ、比誘電率の低減が可能な硬化物を製造できる封止用樹脂組成物、及びこれを用いて封止された電子部品装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

<1> エポキシ樹脂と、硬化剤と、フッ素原子を含有する有機充填材及び無機充填材を含む充填材と、を含有し、前記充填材の空隙率は、30体積%以下である封止用樹脂組成物。

20

<2> エポキシ樹脂と、硬化剤と、フッ素原子を含有する有機充填材及び無機充填材を含む充填材と、を含有し、前記無機充填材の平均粒径は、10μm以下である封止用樹脂組成物。

<3> 前記フッ素原子を含有する有機充填材の平均粒径は、10μm以下である<1>又は<2>に記載の封止用樹脂組成物。

<4> 前記フッ素原子を含有する有機充填材の含有率は、前記充填材全体に対して5質量%～30質量%である<1>～<3>のいずれか1つに記載の封止用樹脂組成物。

<5> 前記硬化剤は、フェノール硬化剤及び活性エステル化合物からなる群より選択される少なくとも一種を含む<1>～<4>のいずれか1つに記載の封止用樹脂組成物。

30

<6> アンダーフィル用である<1>～<5>のいずれか1つに記載の封止用樹脂組成物。

<7> 硬化物としたときの10GHzにおける比誘電率が3.3以下である<1>～<6>のいずれか1つに記載の封止用樹脂組成物。

<8> 素子と、前記素子を封止している<1>～<7>のいずれか1つに記載の封止用樹脂組成物の硬化物と、を有する電子部品装置。

【発明の効果】

【0008】

本開示によれば、誘電正接の増加を抑制しつつ、比誘電率の低減が可能な硬化物を製造できる封止用樹脂組成物、及びこれを用いて封止された電子部品装置を提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0009】

本開示において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。

また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は

50

、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において各成分に該当する粒子は複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、各成分の粒径は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

【0010】

〔第一実施形態〕

＜封止用樹脂組成物＞

本開示の第一実施形態の封止用樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、フッ素原子を含有する有機充填材及び無機充填材を含む充填材と、を含有し、前記充填材の空隙率は、30体積％以下である。

【0011】

第一実施形態の封止用樹脂組成物は、フッ素原子を含有する有機充填材及び無機充填材を含む充填材を含有しており、通常の封止用樹脂組成物における無機充填材の一部が有機充填材に置き換わった形態を有する。これにより、誘電正接の増加を抑制しつつ、比誘電率の低減が可能な硬化物を製造できる。

【0012】

さらに、第一実施形態の封止用樹脂組成物では、充填材の空隙率は、30体積％以下である。充填材の空隙率は、充填材の嵩体積に占める空隙の割合（（空隙の体積／充填材の嵩体積）×100（％））を表す値である。同じ素材の充填材を用いた場合、充填材の重さが同じであれば、空隙率が小さくなるに従い充填材の嵩体積は小さくなる。封止用樹脂組成物に含まれる充填材の嵩体積が小さくなると、封止用樹脂組成物に含まれる充填材の含有量が同じであっても、封止用樹脂組成物の体積から充填材の嵩体積を差し引いて得られる値は大きくなる。以下、この値を「余剰樹脂の量」と称することがある。

この余剰樹脂の量が大きくなる（つまりは、充填材の空隙率が小さくなる）に従って封止用樹脂組成物の硬化性、流動性、成形性及び硬化物としたときの熱伝導性が向上する傾向がある。

【0013】

余剰樹脂の量が大きくなるに従って封止用樹脂組成物の硬化性、流動性、成形性及び硬化物としたときの熱伝導性が向上する理由は明確ではないが、余剰樹脂の量が増加することで封止用樹脂組成物の粘度が低減して流動性が向上すると考えられる。また、余剰樹脂の量が増加することで、封止用樹脂組成物の混練時の分散性が良くなり、硬化性、成形性及び硬化物としたときの熱伝導性の向上に寄与していると推測される。

なお、充填材の空隙率は、無機充填材及び有機充填材の混合物である充填材の空隙率を意味する。

【0014】

以下、封止用樹脂組成物を構成する各成分について説明する。本実施形態の封止用樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、フッ素原子を含有する有機充填材及び無機充填材を含む充填材とを含有し、必要に応じてその他の成分を含有してもよい。

【0015】

（エポキシ樹脂）

エポキシ樹脂は、分子中にエポキシ基を有するものであればその種類は特に制限されない。

【0016】

エポキシ樹脂として具体的には、フェノール、クレゾール、キシレノール、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等のフェノール化合物及び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ナフトール化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のフェノール性化合物と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、

10

20

30

40

50

プロピオンアルデヒド等の脂肪族アルデヒド化合物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をエポキシ化したものであるノボラック型エポキシ樹脂（フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等）；上記フェノール性化合物と、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等の芳香族アルデヒド化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるトリフェニルメタン型フェノール樹脂をエポキシ化したものであるトリフェニルメタン型エポキシ樹脂；上記フェノール化合物及びナフトール化合物と、アルデヒド化合物とを酸性触媒下で共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したものである共重合型エポキシ樹脂；ビスフェノール A、ビスフェノール F 等のジグリシジルエーテルであるジフェニルメタン型エポキシ樹脂；アルキル置換又は非置換のビフェノールのジグリシジルエーテルであるビフェニル型エポキシ樹脂；スチルベン系フェノール化合物のジグリシジルエーテルであるスチルベン型エポキシ樹脂；ビスフェノール S 等のジグリシジルエーテルである硫黄原子含有エポキシ樹脂；ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のアルコール類のグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂；フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の多価カルボン酸化合物のグリシジルエステルであるグリシジルエステル型エポキシ樹脂；アニリン、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等の窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したものであるグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエンとフェノール化合物の共縮合樹脂をエポキシ化したものであるジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂；分子内のオレフィン結合をエポキシ化したものであるビニルシクロヘキセンジエポキシド、3，4－エポキシシクロヘキシルメチル－3，4－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2－（3，4－エポキシ）シクロヘキシル－5，5－スピロ（3，4－エポキシ）シクロヘキサン－m－ジオキサン等の脂環型エポキシ樹脂；パラキシリレン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテルであるパラキシリレン変性エポキシ樹脂；メタキシリレン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテルであるメタキシリレン変性エポキシ樹脂；テルペン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテルであるテルペン変性エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテルであるジシクロペンタジエン変性エポキシ樹脂；シクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテルであるシクロペンタジエン変性エポキシ樹脂；多環芳香環変性フェノール樹脂のグリシジルエーテルである多環芳香環変性エポキシ樹脂；ナフタレン環含有フェノール樹脂のグリシジルエーテルであるナフタレン型エポキシ樹脂；ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂；ハイドロキノン型エポキシ樹脂；トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂；オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂；フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂をエポキシ化したものであるアラルキル型エポキシ樹脂；などが挙げられる。さらにはアクリル樹脂のエポキシ化物等もエポキシ樹脂として挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、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。

10

20

30

40

50

【0017】

エポキシ樹脂のエポキシ当量（分子量／エポキシ基数）は、特に制限されない。成形性、耐リフロー性及び電氣的信頼等の各種特性バランスの観点からは、 $100\text{ g／eq} \sim 1000\text{ g／eq}$ であることが好ましく、 $150\text{ g／eq} \sim 500\text{ g／eq}$ であることがより好ましい。

【0018】

エポキシ樹脂のエポキシ当量は、JIS K 7236：2009 に準じた方法で測定される値とする。

【0019】

エポキシ樹脂が固体である場合、その軟化点又は融点は特に制限されない。成形性と耐リフロー性の観点からは $40^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ であることが好ましく、封止用樹脂組成物の調製の際の取扱い性の観点からは $50^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。

【0020】

エポキシ樹脂の融点又は軟化点は、示差走査熱量測定（DSC）又は JIS K 723

4：1986に準じた方法（環球法）で測定される値とする。

【0021】

封止用樹脂組成物中のエポキシ樹脂の含有率は、強度、流動性、耐熱性、成形性等の観点から0.5質量%～50質量%であることが好ましく、2質量%～30質量%であることがより好ましい。

【0022】

（硬化剤）

封止用樹脂組成物は、硬化剤を含む。硬化剤の種類は特に限定されず、封止用樹脂組成物の所望の特性等に応じて選択できる。その他の硬化剤としては、フェノール硬化剤、アミン硬化剤、酸無水物硬化剤、ポリメルカプタン硬化剤、ポリアミノアミド硬化剤、イソシアネート硬化剤、ブロックイソシアネート硬化剤、活性エステル化合物等が挙げられる。これらの硬化剤は、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。

10

【0023】

中でも、硬化物の誘電正接を低く抑える観点及び成形性の観点から、硬化剤は、フェノール硬化剤及び活性エステル化合物からなる群より選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。

【0024】

フェノール硬化剤として具体的には、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、置換又は非置換のビフェノール等の多価フェノール化合物；フェノール、クレゾール、キシレノール、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、アミノフェノール等のフェノール化合物及び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ナフトール化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のフェノール性化合物と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド化合物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型フェノール樹脂；上記フェノール性化合物と、ジメトキシパラキシレン、ビス（メトキシメチル）ビフェニル等とから合成されるフェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂；パラキシリレン変性フェノール樹脂、メタキシリレン変性フェノール樹脂；メラミン変性フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂；上記フェノール性化合物と、ジシクロペンタジエンとから共重合により合成されるジシクロペンタジエン型フェノール樹脂及びジシクロペンタジエン型ナフトール樹脂；シクロペンタジエン変性フェノール樹脂；多環芳香環変性フェノール樹脂；ビフェニル型フェノール樹脂；上記フェノール性化合物と、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等の芳香族アルデヒド化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるトリフェニルメタン型フェノール樹脂；これら2種以上を共重合して得たフェノール樹脂などが挙げられる。これらのフェノール硬化剤は、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。

20

30

【0025】

フェノール硬化剤の中でも、硬化物の誘電正接及び比誘電率をより低く抑える観点から、アルキル変性型フェノール樹脂が好ましく、特に低極性タイプのアルキル変性型フェノール樹脂が好ましい。

40

【0026】

活性エステル化合物は、エポキシ基と反応するエステル基を分子中に1個以上有する化合物であればその種類は特に制限されない。エポキシ樹脂の硬化剤としては一般的にフェノール硬化剤、アミン硬化剤等が使用されているところ、エポキシ樹脂とフェノール硬化剤又はアミン硬化剤との反応においては2級水酸基が発生する。これに対して、エポキシ樹脂と活性エステル化合物との反応においては2級水酸基のかわりにエステル基が生じる。エステル基は2級水酸基に比べて極性が低い故、硬化剤として活性エステル化合物を用いることにより、硬化物の誘電正接を低減できる傾向にある。

【0027】

活性エステル化合物としては、フェノールエステル化合物、チオフェノールエステル化合

50

10

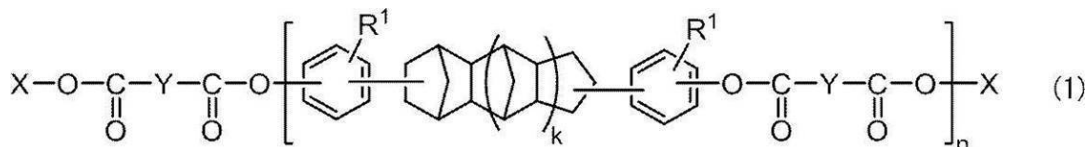
20

30

40

50

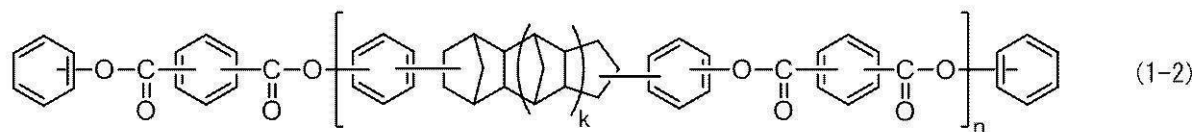
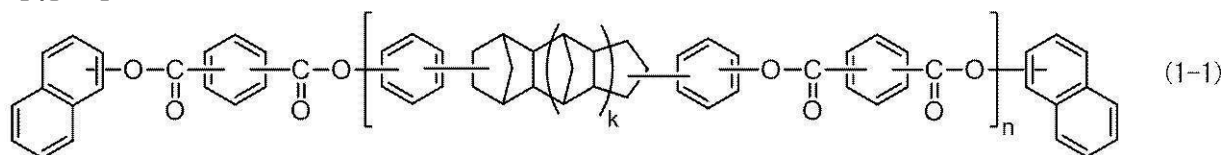
【化 1】



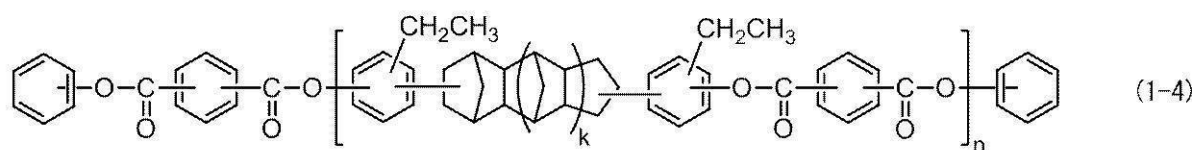
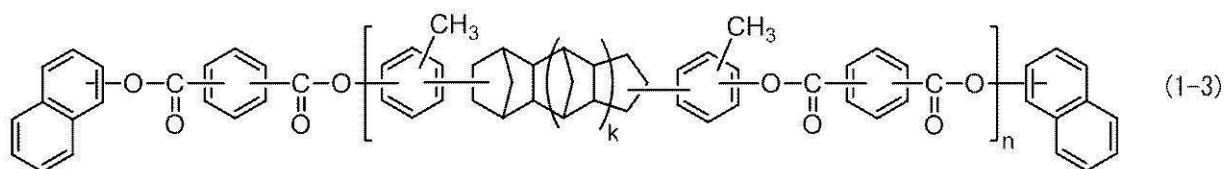
構造式(1)で表される化合物の具体例としては、例えば、下記の例示化合物(1-1)～(1-10)が挙げられる。構造式中のt-Buは、tert-ブチル基である。

【 0 0 3 4 】

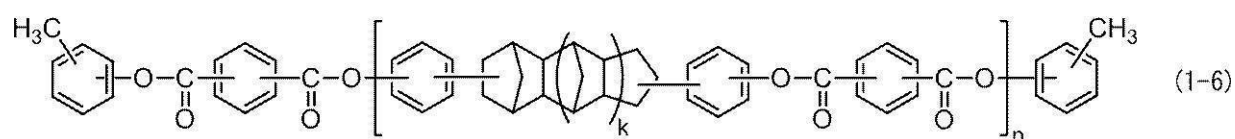
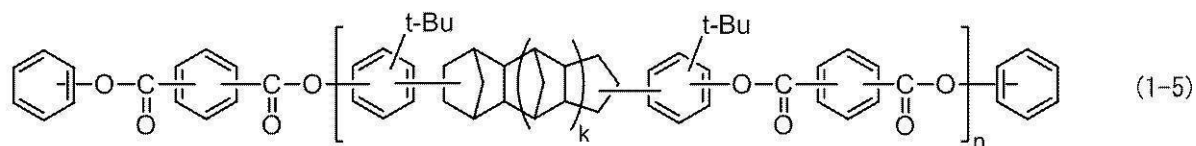
【化 2】



10



20



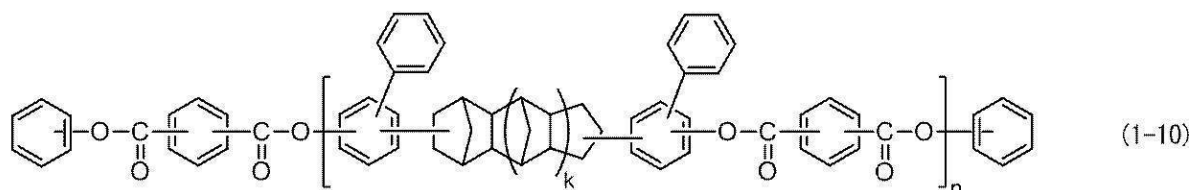
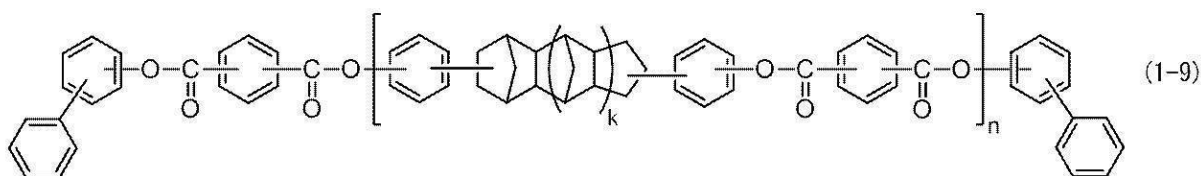
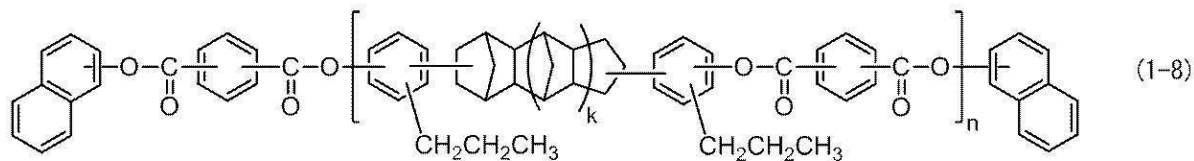
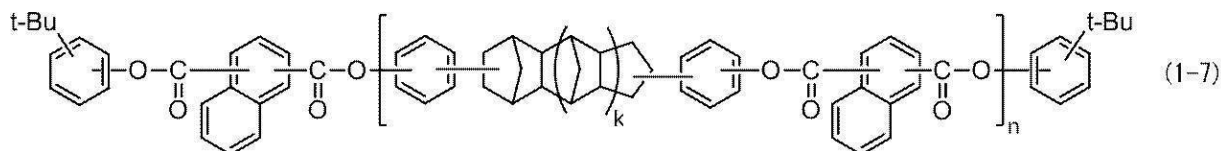
30

【 0 0 3 5 】

40

50

【化 3】



10

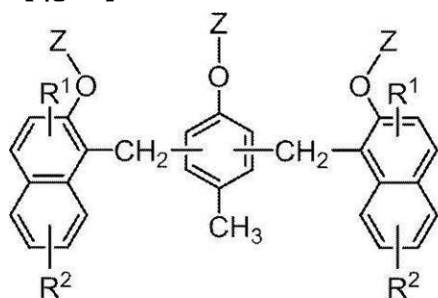
20

【0036】

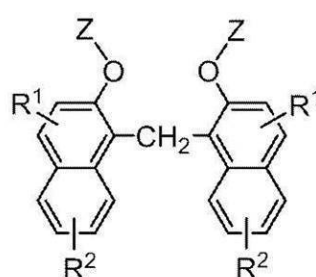
活性エステル化合物の別の具体例としては、特開2014-114352号公報に記載されている、下記の構造式(2)で表される化合物及び下記の構造式(3)で表される化合物が挙げられる。

【0037】

【化 4】



(2)



(3)

30

40

【0038】

構造式(2)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のアルコキシ基であり、 Z はベンゾイル基、ナフトイル基、炭素数1～4のアルキル基で置換されたベンゾイル基又はナフトイル基、及び炭素数2～6のアシル基からなる群から選ばれるエステル形成構造部位($z1$)、又は水素原子($z2$)であり、 Z のうち少なくとも1個はエステル形成構造部位($z1$)である。

【0039】

構造式(3)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のアルコキシ基であり、 Z はベンゾイル基、ナフトイル基、炭素数1～4のアルキル基で置換されたベンゾイル基又はナフトイル基、及び炭素数2～6のアシ

50

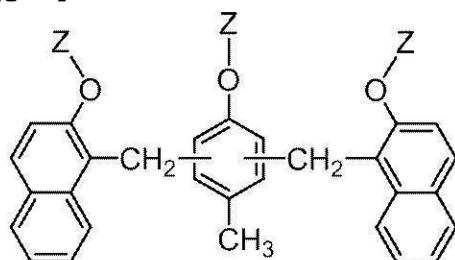
ル基からなる群から選ばれるエステル形成構造部位（ $z1$ ）、又は水素原子（ $z2$ ）であり、 Z のうち少なくとも1個はエステル形成構造部位（ $z1$ ）である。

【0040】

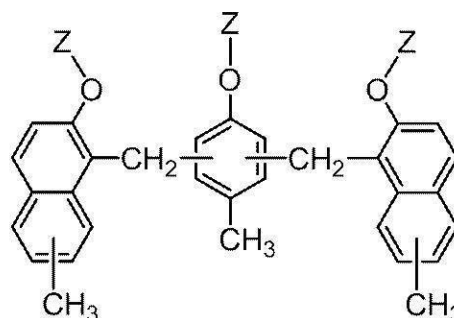
構造式（2）で表される化合物の具体例としては、例えば、下記の例示化合物（2-1）～（2-6）が挙げられる。

【0041】

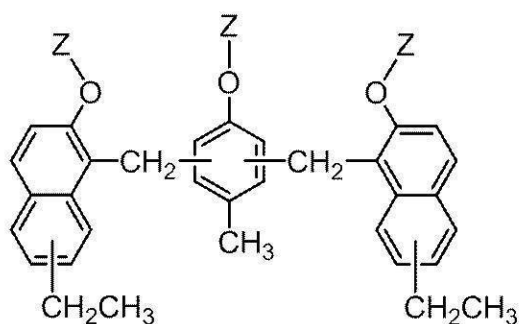
【化5】



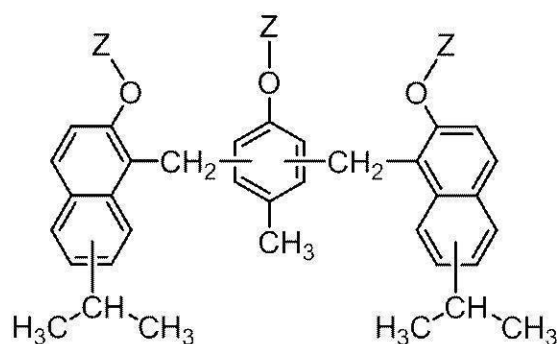
(2-1)



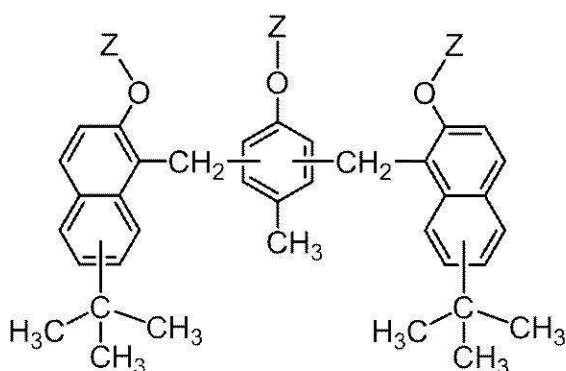
(2-2)



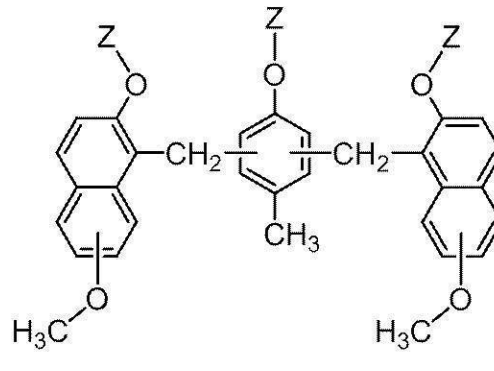
(2-3)



(2-4)



(2-5)



(2-6)

【0042】

構造式（3）で表される化合物の具体例としては、例えば、下記の例示化合物（3-1）～（3-6）が挙げられる。

【0043】

10

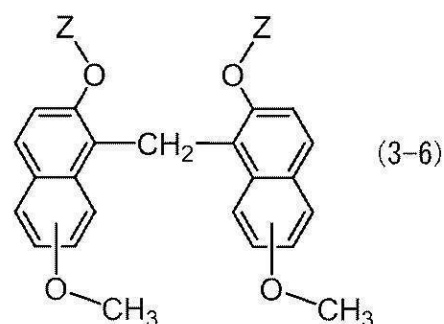
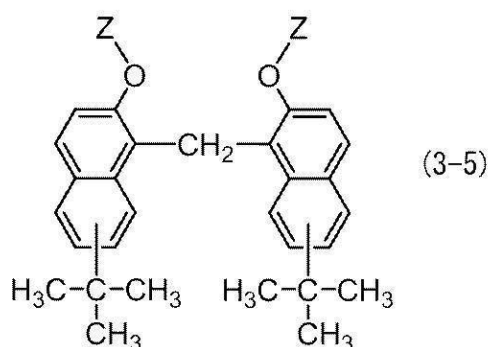
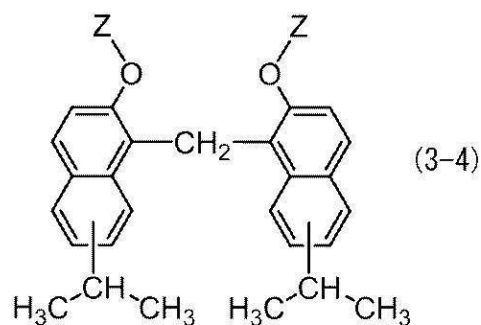
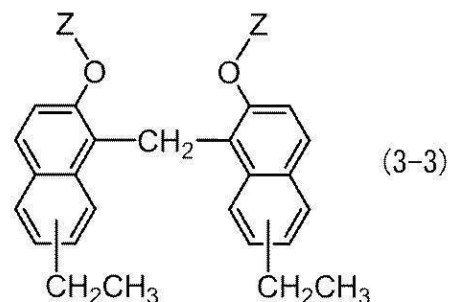
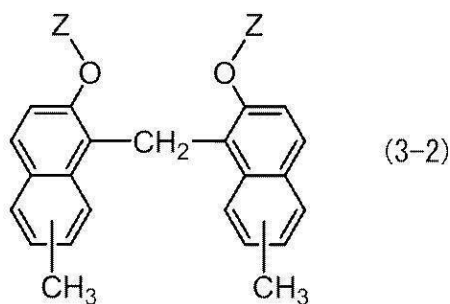
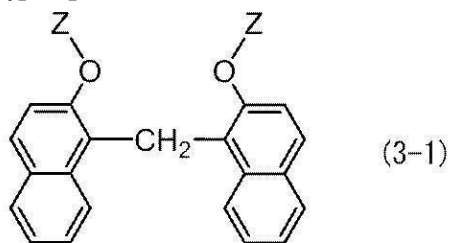
20

30

40

50

【化 6】



【 0 0 4 4 】

活性エステル化合物としては、市販品を用いてもよい。活性エステル化合物の市販品としては、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物として「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S」、「HPC-8000-65T」（DIC株式会社製）；芳香族構造を含む活性エステル化合物として「EXB9416-70BK」、「EXB-8」、「EXB-9425」（DIC株式会社製）；フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物として「DC808」（三菱ケミカル株式会社製）；フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物として「YLH1026」（三菱ケミカル株式会社製）等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

活性エステル化合物以外の硬化剤の官能基当量（例えば、フェノール硬化剤の場合は水酸基当量）は、特に制限されない。成形性、耐リフロー性、電気的信頼性等の各種特性バランスの観点からは、 $70 \text{ g/eq} \sim 1000 \text{ g/eq}$ であることが好ましく、 $80 \text{ g/eq} \sim 500 \text{ g/eq}$ であることがより好ましい。

【 0 0 4 6 】

活性エステル化合物のエステル基当量は、特に制限されない。成形性、耐リフロー性、電気的信頼性等の各種特性バランスの観点からは、 $150 \text{ g/eq} \sim 400 \text{ g/eq}$ が好ましく、 $170 \text{ g/eq} \sim 300 \text{ g/eq}$ がより好ましく、 $200 \text{ g/eq} \sim 250 \text{ g/eq}$

q がさらに好ましい。

【0047】

活性エステル化合物以外の硬化剤の官能基当量（例えば、フェノール硬化剤の場合は水酸基当量）及び活性エステル化合物のエステル基当量は、JIS K 0070：1992 に準じた方法により測定される値とする。

【0048】

硬化剤が固体である場合、その軟化点又は融点は、特に制限されない。成形性と耐リフロー性の観点からは、40℃～180℃であることが好ましく、封止用樹脂組成物の製造時における取扱い性の観点からは、50℃～130℃であることがより好ましい。

【0049】

硬化剤の融点又は軟化点は、エポキシ樹脂の融点又は軟化点と同様にして測定される値とする。

【0050】

エポキシ樹脂と硬化剤との当量比、すなわちエポキシ樹脂中の官能基数に対する硬化剤中の官能基数の比（硬化剤中の官能基数／エポキシ樹脂中の官能基数）は、特に制限されない。それぞれの未反応分を少なく抑える観点からは、0.5～2.0の範囲に設定されることが好ましく、0.6～1.3の範囲に設定されることがより好ましい。成形性と耐リフロー性の観点からは、0.8～1.2の範囲に設定されることがさらに好ましい。

【0051】

硬化剤が活性エステル化合物を含む場合、硬化剤の全質量に対する活性エステル化合物の含有率は、硬化物の誘電正接を低く抑える観点から、80質量%以上であることが好ましく、85質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

【0052】

（硬化促進剤）

封止用樹脂組成物は、硬化促進剤を含有していてもよい。硬化促進剤の種類は特に制限されず、エポキシ樹脂又は硬化剤の種類、封止用樹脂組成物の所望の特性等に応じて選択できる。

【0053】

硬化促進剤としては、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5（DBN）、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7（DBU）等のジアザビシクロアルケン、2-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-ヘプタデシルイミダゾール等の環状アミジン化合物；前記環状アミジン化合物の誘導体；前記環状アミジン化合物又はその誘導体のフェノールノボラック塩；これらの化合物に無水マレイン酸、1,4-ベンゾキノン、2,5-トルキノン、1,4-ナフトキノン、2,3-ジメチルベンゾキノン、2,6-ジメチルベンゾキノン、2,3-ジメトキシ-5-メチル-1,4-ベンゾキノン、2,3-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノン、フェニル-1,4-ベンゾキノン等のキノン化合物、ジアゾフェニルメタンなどの、 π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物；DBUのテトラフェニルボレート塩、DBNのテトラフェニルボレート塩、2-エチル-4-メチルイミダゾールのテトラフェニルボレート塩、N-メチルモルホリンのテトラフェニルボレート塩等の環状アミジニウム化合物及びイソシアネートを付加してなる化合物；DBUのイソシアネート付加物、DBNのイソシアネート付加物、2-エチル-4-メチルイミダゾールのイソシアネート付加物、N-メチルモルホリンのイソシアネート付加物；ピリジン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の三級アミン化合物；前記三級アミン化合物の誘導体；酢酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、リン酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、酢酸テトラエチルアンモニウム、安息香酸テトラ-n-ヘキシルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム等のアンモニウム塩化合物；トリフェニルホスフィン、ジフェニル（p-トリル）ホスフィン、トリス（アル

10

20

30

40

50

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、トリス(アルキル・アルコキシフェニル)ホスフィン、トリス(ジアルキルフェニル)ホスフィン、トリス(トリアルキルフェニル)ホスフィン、トリス(テトラアルキルフェニル)ホスフィン、トリス(ジアルコキシフェニル)ホスフィン、トリス(トリアルコキシフェニル)ホスフィン、トリス(テトラアルコキシフェニル)ホスフィン、トリアルキルホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、アルキルジアリールホスフィン等の三級ホスフィン；前記三級ホスフィンと有機ボロン類との錯体等のホスフィン化合物；前記三級ホスフィン又は前記ホスフィン化合物と無水マレイン酸、1,4-ベンゾキノ、2,5-トルキノ、1,4-ナフトキノ、2,3-ジメチルベンゾキノ、2,6-ジメチルベンゾキノ、2,3-ジメトキシ-5-メチル-1,4-ベンゾキノ、2,3-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノ、フェニル-1,4-ベンゾキノ等のキノ化合物、ジアゾフェニルメタンなどの、 π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物；前記三級ホスフィン又は前記ホスフィン化合物と4-ブロモフェノール、3-ブロモフェノール、2-ブロモフェノール、4-クロロフェノール、3-クロロフェノール、2-クロロフェノール、4-ヨウ化フェノール、3-ヨウ化フェノール、2-ヨウ化フェノール、4-ブロモ-2-メチルフェノール、4-ブロモ-3-メチルフェノール、4-ブロモ-2,6-ジメチルフェノール、4-ブロモ-3,5-ジメチルフェノール、4-ブロモ-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-クロロ-1-ナフトール、1-ブロモ-2-ナフトール、6-ブロモ-2-ナフトール、4-ブロモ-4'-ヒドロキシビフェニル等のハロゲン化フェノール化合物を反応させた後に、脱ハロゲン化水素の工程を経て得られる、分子内分極を有する化合物；テトラフェニルホスホニウム等のテトラ置換ホスホニウム、テトラ-p-トリルボレート等のホウ素原子に結合したフェニル基がないテトラ置換ホスホニウム及びテトラ置換ボレート；テトラフェニルホスホニウムとフェノール化合物との塩；テトラアルキルホスホニウムと芳香族カルボン酸無水物の部分加水分解物との塩などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0054】

封止用樹脂組成物が硬化促進剤を含む場合、その量は、樹脂成分100質量部(エポキシ樹脂と硬化剤の合計量)に対して0.1質量部~30質量部であることが好ましく、1質量部~15質量部であることがより好ましい。硬化促進剤の量が樹脂成分100質量部に対して0.1質量部以上であると、短時間で良好に硬化する傾向にある。硬化促進剤の量が樹脂成分100質量部に対して30質量部以下であると、硬化速度が速すぎず良好な成形品が得られる傾向にある。

【0055】

(充填材)

封止用樹脂組成物は、フッ素原子を含有する有機充填材及び無機充填材を含む充填材を含有する。さらに、封止用樹脂組成物に含まれる充填材の空隙率は、30体積%以下である。

【0056】

無機充填材の種類は、特に制限されない。具体的には、熔融シリカ、結晶シリカ、ガラス、アルミナ、タルク、クレイ、マイカ等の無機材料が挙げられる。難燃効果を有する無機充填材を用いてもよい。難燃効果を有する無機充填材としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムと亜鉛の複合水酸化物等の複合金属水酸化物、硼酸亜鉛などが挙げられる。

【0057】

無機充填材の中でも、線膨張係数低減の観点からは熔融シリカ等のシリカが好ましく、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましい。無機充填材は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。無機充填材の形態としては粉末、粉末を球形化したビーズ、繊維等が挙げられる。

【0058】

フッ素原子を含有する有機充填材の種類は、特に制限されない。具体的には、ポリテトラ

フルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル（PFA）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンコポリマー（FEP）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、テトラフルオロエチレンーエチレンコポリマー（ETFE）等のフッ素樹脂粒子が挙げられる。

【0059】

フッ素原子を含有する有機充填材の中でも、耐熱性の観点から、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）が好ましい。フッ素原子を含有する有機充填材は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。

【0060】

充填材の空隙率は30体積%以下であり、28体積%以下であることが好ましく、25体積%以下であることがより好ましい。充填材の空隙率は7体積%以上であってもよい。

【0061】

充填材の空隙率は、下記方法により測定された値をいう。

無機充填材の粒度分布及びフッ素原子を含有する有機充填材の粒度分布を、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（例えば、株式会社堀場製作所、LA920）を用いてそれぞれ求め、それぞれ求めた粒度分布から下記の大内山の式を用いて、空隙率 ε を算出する。なお、大内山の式に関しては、下記文献に詳しい。

N. Ouchi yama and T. Tanaka, Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, 338 (1980)

N. Ouchi yama and T. Tanaka, Ind. Eng. Chem. Fundam., 20, 66 (1981)

N. Ouchi yama and T. Tanaka, Ind. Eng. Chem. Fundam., 23, 490 (1984)

【0062】

【数1】

$$\phi_m = \frac{\sum_{i=1}^p D_i^3 f_i}{\sum_{i=1}^p \left[(D_i \sim \bar{D})^3 + \frac{1}{n} \left\{ (D_i + \bar{D})^3 - (D_i \sim \bar{D})^3 \right\} \right] f_i}$$

$$\varepsilon = 1 - \phi_m$$

【0063】

【数2】

$$f_i = \left(w_i / D_i^3 \right) / \sum_{i=1}^m \left(w_i / D_i^3 \right)$$

【0064】

10

20

30

40

50

【数 3】

$$\bar{D} = \sum_{i=1}^p (D_i f_i) / \sum_{i=1}^p f_i$$

$$D_i \sim \bar{D} = \{ 0 : D_i \leq \bar{D}, D_i - \bar{D} : D_i > \bar{D} \}$$

10

【0065】

【数 4】

$$n = 1 + \frac{4}{13} \bar{D} \frac{\sum_{i=1}^p (7 - 8\varepsilon_{0i})(D_i + \bar{D})^2 \left(1 - \frac{3}{8} \frac{\bar{D}}{D_i + \bar{D}}\right) f_i}{\sum_{i=1}^p \{D_i^3 - (D_i \sim \bar{D})^3\} f_i}$$

20

【0066】

【数 5】

 Φ_m : 最大充填分率 D_i : 粒子径 f_i : 各粒子径の粒子の個数比 ε : 空隙率 $\bar{D}$: 平均粒子径 w_i : 各粒子径の粒子の質量比 ε_{0i} : 単一粒子径のときの空隙率

30

【0067】

無機充填材の平均粒径は、封止用樹脂組成物の充填性の観点から、10 μm以下であることが好ましく、充填性の観点から、1 μm～8 μmあることが好ましく、2 μm～6 μmであることがより好ましい。

【0068】

無機充填材の最大粒径は、封止用樹脂組成物の充填性の観点から、50 μm以下であることが好ましく、30 μm以下であることがより好ましい。なお、無機充填材の最大粒径は、特に限定されない。

40

【0069】

フッ素原子を含有する有機充填材の平均粒径は、封止用樹脂組成物の充填性の観点から、10 μm以下であることが好ましく、充填性の観点から、1 μm～8 μmであることが好ましく、2 μm～6 μmであることがより好ましい。

【0070】

フッ素原子を含有する有機充填材の最大粒径は、封止用樹脂組成物の充填性の観点から、50 μm以下であることが好ましく、30 μm以下であることがより好ましい。

【0071】

無機充填材の平均粒径は、以下のようにして測定することができる。封止用樹脂組成物をつぼに入れ、800℃で4時間放置し、灰化させる。レーザー回折／散乱式粒子径分布

50

測定装置（例えば、株式会社堀場製作所、LA920）を用いて得られた灰分の粒度分布を求め、その粒度分布から体積平均粒径（D50）として無機充填材の平均粒径を求めることができる。

フッ素原子を含有する有機充填材の平均粒径は、封止用樹脂組成物又はその硬化物の薄片試料を走査型電子顕微鏡にて撮像した画像において、無作為に選んだ無機充填材100個の長径を測定し、それを算術平均した値である。

【0072】

封止用樹脂組成物に含まれる充填材の含有率は、特に制限されず、流動性及び強度の観点からは、封止用樹脂組成物全体の30体積%～90体積%であることが好ましく、35体積%～80体積%であることがより好ましく、40体積%～70体積%であることがさらに好ましい。充填材の含有率が封止用樹脂組成物全体の30体積%以上であると、硬化物の熱膨張係数、熱伝導率、弾性率等の特性がより向上する傾向にある。充填材の含有率が封止用樹脂組成物全体の90体積%以下であると、封止用樹脂組成物の粘度の上昇が抑制され、流動性がより向上して成形性がより良好になる傾向にある。

10

【0073】

充填材に含まれる無機充填材及びフッ素原子を含有する有機充填材の合計含有率は、充填材全体に対して50質量%～100質量%であってもよく、70質量%～100質量%であってもよく、90質量%～100質量%であってもよい。

【0074】

封止用樹脂組成物に含まれるフッ素原子を含有する有機充填材の含有率は、充填材全体に対して、5質量%～30質量%であることが好ましく、6質量%～25質量%であることがより好ましく、8質量%～22質量%であることがさらに好ましい。フッ素原子を含有する有機充填材の含有率が5質量%以上であることにより、硬化物の比誘電率がより低減する傾向にあり、フッ素原子を含有する有機充填材の含有率が30質量%以下であることにより、封止用樹脂組成物の成形性に優れる傾向にある。

20

【0075】

封止用樹脂組成物は、上述の成分に加えて、以下に例示するカップリング剤、イオン交換体、離型剤、難燃剤、着色剤等の各種添加剤を含んでもよい。封止用樹脂組成物は、以下に例示する添加剤以外にも必要に応じて当技術分野で周知の各種添加剤を含んでもよい。

【0076】

（カップリング剤）

封止用樹脂組成物は、カップリング剤を含んでもよい。樹脂成分と無機充填材との接着性を高める観点からは、封止用樹脂組成物はカップリング剤を含むことが好ましい。カップリング剤としては、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、ジシラザン等のシラン系化合物、チタン系化合物、アルミニウムキレート化合物、アルミニウム／ジルコニウム系化合物などの公知のカップリング剤が挙げられる。

30

【0077】

封止用樹脂組成物がカップリング剤を含む場合、カップリング剤の量は、無機充填材100質量部に対して0.05質量部～5質量部であることが好ましく、0.1質量部～2.5質量部であることがより好ましい。カップリング剤の量が無機充填材100質量部に対して0.05質量部以上であると、フレイムとの接着性がより向上する傾向にある。カップリング剤の量が無機充填材100質量部に対して5質量部以下であると、パッケージの成形性がより向上する傾向にある。

40

【0078】

（イオン交換体）

封止用樹脂組成物は、イオン交換体を含んでもよい。封止用樹脂組成物は、封止される素子を備える電子部品装置の耐湿性及び高温放置特性を向上させる観点から、イオン交換体を含むことが好ましい。イオン交換体は特に制限されず、従来公知のものを用いることができる。具体的には、ハイドロタルサイト化合物、並びにマグネシウム、アルミニウム、

50

チタン、ジルコニウム及びビスマスからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素の含水酸化物等が挙げられる。イオン交換体は、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。中でも、下記一般式（Ａ）で表されるハイドロタルサイトが好ましい。

【００７９】

$Mg(1-x)Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O \dots\dots (A)$
 （ $0 < x \leq 0.5$ 、 m は正の数）

【００８０】

封止用樹脂組成物がイオン交換体を含む場合、その含有量は、ハロゲンイオン等のイオンを捕捉するのに十分な量であれば特に制限はない。例えば、樹脂成分１００質量部（エポキシ樹脂と硬化剤の合計量）に対して０．１質量部～３０質量部であることが好ましく、１質量部～１０質量部であることがより好ましい。

10

【００８１】

（離型剤）

封止用樹脂組成物は、成形時における金型との良好な離型性を得る観点から、離型剤を含んでもよい。離型剤は特に制限されず、従来公知のものを用いることができる。具体的には、カルナバワックス、モンタン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、モンタン酸エステル等のエステル系ワックス、酸化ポリエチレン、非酸化ポリエチレン等のポリオレフィン系ワックスなどが挙げられる。離型剤は、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。

【００８２】

封止用樹脂組成物が離型剤を含む場合、その量は樹脂成分１００質量部（エポキシ樹脂と硬化剤の合計量）に対して０．０１質量部～１０質量部が好ましく、０．１質量部～５質量部がより好ましい。離型剤の量が樹脂成分１００質量部に対して０．０１質量部以上であると、離型性が十分に得られる傾向にある。１０質量部以下であると、より良好な接着性が得られる傾向にある。

20

【００８３】

（難燃剤）

封止用樹脂組成物は、難燃剤を含んでもよい。難燃剤は特に制限されず、従来公知のものを用いることができる。具体的には、ハロゲン原子、アンチモン原子、窒素原子又はリン原子を含む有機又は無機の化合物、金属水酸化物等が挙げられる。難燃剤は、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。

30

【００８４】

封止用樹脂組成物が難燃剤を含む場合、その量は、所望の難燃効果を得るのに十分な量であれば特に制限されない。例えば、樹脂成分１００質量部（エポキシ樹脂と硬化剤の合計量）に対して１質量部～３０質量部であることが好ましく、２質量部～２０質量部であることがより好ましい。

【００８５】

（着色剤）

封止用樹脂組成物は、着色剤を含んでもよい。着色剤としてはカーボンブラック、有機染料、有機顔料、酸化チタン、鉛丹、ベンガラ等の公知の着色剤を挙げることができる。着色剤の含有量は目的等に応じて適宜選択できる。着色剤は、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。

40

【００８６】

（封止用樹脂組成物の調製方法）

封止用樹脂組成物の調製方法は、特に制限されない。一般的な手法としては、所定の配合量の成分をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、押出機等によって熔融混練し、冷却し、粉碎する方法を挙げることができる。より具体的には、例えば、上述した成分の所定量を均一に攪拌及び混合し、予め７０℃～１４０℃に加熱してあるニーダー、ロール、エクストルーダー等で混練し、冷却し、粉碎する方法を挙げることができる。

50

【0087】

封止用樹脂組成物は、常温常圧下（例えば、25℃、大気圧下）において固体であることが好ましい。封止用樹脂組成物が固体である場合の形状は特に制限されず、粉状、粒状、タブレット状等が挙げられる。封止用樹脂組成物がタブレット状である場合の寸法及び質量は、パッケージの成形条件に合うような寸法及び質量となるようにすることが取り扱い性の観点から好ましい。

【0088】

封止用樹脂組成物は、アンダーフィル用であることが好ましく、モールドアンダーフィル用であることがより好ましい。

例えば、封止用樹脂組成物は、半導体素子を、セラミック、ガラスエポキシ樹脂、ガラスイミド樹脂、ポリイミドフィルム等を基板とする配線基板上に直接 bumps 接続してなる電子部品装置にて、bumps 接続した半導体素子と配線基板との間隙（ギャップ）に充填するためのアンダーフィル材として使用することができる。

また、封止用樹脂組成物は、前述の配線基板上に直接 bumps 接続してなる電子部品装置にて、bumps 接続した半導体素子と配線基板との間隙（ギャップ）を充填するアンダーフィルと、半導体素子のモールドと、を一括して行なうモールドアンダーフィル材としても使用することができる。

【0089】

封止用樹脂組成物は、硬化物の伝送損失を抑制する観点から、硬化物としたときの 10 GHz における比誘電率が、3.3 以下であることが好ましく、3.25 以下であることがより好ましく、3.2 以下であることがさらに好ましい。前述の比誘電率は、3.0 以上であってよい。

前述の比誘電率の測定方法は、後述の実施例に記載した通りである。

【0090】

〔第二実施形態〕

＜封止用樹脂組成物＞

本開示の第二実施形態の封止用樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、フッ素原子を含有する有機充填材及び無機充填材を含む充填材と、を含有し、前記無機充填材の平均粒径は、10 μm 以下である。

【0091】

第二実施形態の封止用樹脂組成物は、フッ素原子を含有する有機充填材及び無機充填材を含む充填材を含有しており、通常の封止用樹脂組成物における無機充填材の一部が有機充填材に置き換わった形態を有する。これにより、誘電正接の増加を抑制しつつ、比誘電率の低減が可能な硬化物を製造できる。

【0092】

さらに、第二実施形態の封止用樹脂組成物では、無機充填材の平均粒径は、10 μm 以下である。これにより、封止用樹脂組成物は充填性に優れ、例えば、アンダーフィル用、好ましくはモールドアンダーフィル用として用いることができる。

【0093】

第二実施形態の封止用樹脂組成物の好ましい形態は、前述の第一実施形態の封止用樹脂組成物と同様である。

【0094】

＜電子部品装置＞

本開示の電子部品装置は、素子と、前記素子を封止している前述の本開示の封止用樹脂組成物の硬化物と、を有する。

【0095】

電子部品装置としては、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス、シリコンウエハ、有機基板等の支持部材に、素子（半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子など）を搭載して得られた素子部を封止用樹脂組成物で封止したものが挙げられる。

より具体的には、リードフレーム上に素子を固定し、ボンディングパッド等の素子の端子部とリード部とをワイヤボンディング、 bumps 等で接続した後、封止用樹脂組成物を用いてトランスファ成形等によって封止した構造を有する DIP (Dual Inline Package)、PLCC (Plastic Leaded Chip Carrier)、QFP (Quad Flat Package)、SOP (Small Outline Package)、SOJ (Small Outline J-lead package)、TSOP (Thin Small Outline Package)、TQFP (Thin Quad Flat Package) 等の一般的な樹脂封止型 IC ; テープキャリアに bumps で接続した素子を封止用樹脂組成物で封止した構造を有する TCP (Tape Carrier Package) ; 支持部材上に形成した配線に、ワイヤボンディング、フリップチップボンディング、はんだ等で接続した素子を、封止用樹脂組成物で封止した構造を有する COB (Chip On Board) モジュール、ハイブリッド IC、マルチチップモジュール等 ; 裏面に配線板接続用の端子を形成した支持部材の表面に素子を搭載し、 bumps 又はワイヤボンディングにより素子と支持部材に形成された配線とを接続した後、封止用樹脂組成物で素子を封止した構造を有する BGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package)、MCP (Multi Chip Package) などが挙げられる。また、プリント配線板においても封止用樹脂組成物を好適に使用することができる。

10

【0096】

本開示の封止用樹脂組成物を用いて素子を封止する方法としては、低圧トランスファ成形法、インジェクション成形法、圧縮成形法等が挙げられる。これらの中では、低圧トランスファ成形法が一般的である。

20

【実施例】

【0097】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0098】

<封止用樹脂組成物の調製>

下記に示す成分を表 1 に示す配合割合 (単位: 質量部) で混合し、実施例と比較例の封止用樹脂組成物を調製した。この封止用樹脂組成物は、常温常圧下において固体であった。また、封止用樹脂組成物における充填材の空隙率は、上述の方法により測定した。

30

【0099】

- ・エポキシ樹脂 1 : ビフェニル型エポキシ樹脂、エポキシ当量 192 g / eq (三菱ケミカル株式会社、品名「YX-4000」)
- ・エポキシ樹脂 2 : トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、エポキシ当量 167 g / eq (三菱ケミカル株式会社、品名「1032H60」)
- ・エポキシ樹脂 3 : ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、エポキシ当量 274 g / eq (日本化薬株式会社、品名「NC-3000」)

【0100】

- ・硬化剤 1 : 芳香族構造を含む活性エステル化合物
- ・硬化剤 2 : アラルキル型フェノール樹脂、水酸基当量 201 g / eq ~ 205 g / eq (商品名: MEHC7851-SS、明和化成株式会社、軟化点 64℃ ~ 69℃)
- ・硬化剤 3 : アルキル変性フェノール樹脂、水酸基当量 238 g / eq

40

【0101】

- ・硬化促進剤 : トリフェニルホスフィン / 1, 4-ベンゾキノン付加物

【0102】

- ・カップリング剤 1 : 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業株式会社、品名「KBM-503」)
- ・カップリング剤 2 : 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社、品名「KBM-803」)

50

・カップリング剤 3：N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社、品名「KBM-573」）

【0103】

・無機充填材 1：溶融シリカ（平均粒径 0.7 μm 、最大粒径 45 μm ）

・無機充填材 2：溶融シリカ（平均粒径 6.5 μm 、最大粒径 20 μm ）

・無機充填材 3：溶融シリカ（平均粒径 4.7 μm 、最大粒径 10 μm ）

【0104】

・有機充填材 1：PTFE フィラー（平均粒径 3 μm 、最大粒径 45 μm ）

・有機充填材 2：PTFE フィラー（平均粒径 0.7 μm 、最大粒径 45 μm ）

【0105】

【表 1】

10

		実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3
エポキシ樹脂	エポキシ樹脂 1	25	25	20	20	20	20
	エポキシ樹脂 2	75	75	0	0	0	0
	エポキシ樹脂 3	0	0	80	80	80	80
硬化剤	硬化剤 1	109	109	0	0	0	0
	硬化剤 2	10.3	10.3	72.1	72.1	0	0
	硬化剤 3	0	0	0	0	86.3	86.3
硬化促進剤		2.8	2.8	2	2	12	10
カップリング剤	カップリング剤 1	5	5	0	0	0	0
	カップリング剤 2	0.15	0.15	0	0	0	0
	カップリング剤 3	3	3	5	5	5	5
無機充填材	無機充填材 1	137	137	35	71	15	78
	無機充填材 2	686	777	0	0	0	0
	無機充填材 3	0	0	600	635	616	705
フッ素原子を含有する 有機充填材	有機充填材 1	91	0	0	0	159	0
	有機充填材 2	0	0	70	0	0	0
充填材の含有率 (体積%)		65	65	65	65	65	65
充填材の充填率(空隙率) (%)		21	21	24	25	26	25

20

30

【0106】

（スパイラルフロー）

EMMI-1-66 に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて、封止用樹脂組成物を金型温度 180℃、成形圧力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒の条件で成形し、流動距離（cm）を求めた。

結果を表 2 に示す。

【0107】

（PKG 成形評価）

40

フッ素原子を含有する有機充填材の含有率を実施例 1、2 よりも多くした実施例 3、及び実施例 3 の比較対象である比較例 3 について、以下のようにして PKG 成形評価を行った。

まず、Cu 基板にトランスファモールド装置（アピックヤマダ株式会社、G-LINE PRESS T/F 3MAP）を用いて、封止用樹脂組成物を金型温度 175℃、硬化時間 120 秒で成形した。得られた成形物の外観を確認し、表面にボイド及びカケがない場合、成形性が良好と評価した。

【0108】

（抽出液の評価）

封止用樹脂組成物をトランスファ成形機に仕込み、金型温度 180℃、成形圧力 6.9 M

50

P a、硬化時間 90 秒の条件で成形し、後硬化を 175℃で 6 時間行い、不純物測定用の試験片を作製した。作製した不純物測定用の試験片を微粉碎し、アコム製ユニシール（抽出治具）に試料 5 g を蒸留水 50 ml と共に入れ、恒温槽中にて 121℃、20 時間の条件で抽出した。抽出液を濾過し、試験液とした。その試験液を用いてイオン性不純物（F⁻及び Cl⁻）、電気伝導度並びに pH を測定した。使用した測定機器を以下に示す。

<測定対象及び測定機器>

電気伝導度・・・電気伝導度計、型式 CM-115、京都エレクトロニクス株式会社

pH・・・pHメーター、型式 F-8 L、株式会社堀場製作所

F⁻及び Cl⁻・・・イオンクロマト、型式 AA-6200、メトロームジャパン株式会社

結果を表 2 に示す。

【0109】

（吸水率）

封止用樹脂組成物をトランスファ成形機に仕込み、金型温度 180℃、成形圧力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒の条件で成形し、後硬化を 175℃で 6 時間行い、円板の硬化物（直径 50 mm、厚さ 3 mm）を得た。製造直後の上記円板状の硬化物を、121℃/2.1 気圧のプレッシャークッカー試験装置に投入し、24 時間後に取り出し、投入直前の質量からの増加率（%）を求めた。

結果を表 2 に示す。

【0110】

（比誘電率及び誘電正接）

封止用樹脂組成物をトランスファ成形機に仕込み、金型温度 180℃、成形圧力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒の条件で成形し、後硬化を 175℃で 6 時間行い、棒状の硬化物（縦 90 mm、横 0.6 mm、厚さ 0.8 mm）を得た。この硬化物を試験片として、空洞共振器（株式会社関東電子応用開発）及びネットワーク・アナライザー（キーサイトテクノロジー社、品名「PNA E8364B」）を用いて、温度 25±3℃下、1 GHz、5 GHz 及び 10 GHz での比誘電率と誘電正接とを測定した。

なお、各測定周波数にて使用した空洞共振器の型式は以下の通りである。

1 GHz・・・CP431

5 GHz・・・CP511

10 GHz・・・CP531

結果を表 2 に示す。

【0111】

封止用樹脂組成物をハンドプレス機で、金型温度 175℃、成形圧力 2.5 MPa、硬化時間 600 秒の条件で成形し、後硬化を 175℃で 6 時間行い、板状の硬化物（縦 12.5 mm、横 25 mm、厚さ約 0.2 mm）を得た。板状の硬化物を試験片として、誘電率測定装置（Agilent 社、品名「ネットワーク・アナライザー N5227A」）を用いて、温度 25±3℃下、36 GHz での比誘電率と誘電正接とを測定した。

結果を表 2 に示す。

【0112】

表 2 に記載の各項目にて「-」は未評価であることを意味する。

【0113】

10

20

30

40

50

【表 2】

		実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3
流動性	SF[cm]	115	267	369	347	120	223
成形性	PKG成形評価	—	—	—	—	良好	良好
抽出液	EC	18.9	25.6	—	—	24	27.1
	pH	4.65	5.38	—	—	4.73	4.95
	Cl ⁻	3.4	7.8	—	—	5.4	14.4
	F ⁻	0	0	—	—	0	0
吸水率(%)		0.40	0.43	0.41	0.44	0.42	0.43
1GHz	D k	3.46	3.67	—	—	3.22	3.46
	D f	0.0132	0.0327	—	—	0.0075	0.0076
5GHz	D k	3.40	3.54	3.27	3.61	3.17	3.39
	D f	0.0130	0.0225	0.0092	0.0091	0.0078	0.0080
10GHz	D k	3.23	3.36	3.20	3.44	3.04	3.22
	D f	0.0127	0.0195	0.0090	0.0088	0.0079	0.0081
36GHz	D k	3.32	3.47	3.33	3.51	3.13	3.36
	D f	0.0115	0.0134	0.0091	0.0099	0.0088	0.0083

10

20

【0114】

充填材以外の組成が同じである、実施例 1 と比較例 1、実施例 2 と比較例 2 及び実施例 3 と比較例 3 をそれぞれ比較すると、各実施例にて誘電正接（D f）の増加を抑制しつつ、比誘電率（D k）の低減が可能な硬化物を製造できた。

30

40

50

フロントページの続き

東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
(72)発明者 白神 真志
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
(72)発明者 助川 雄太
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
(72)発明者 内山 千嘉
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
Fターム(参考) 4J002 BD12Y BD15Y CC03X CC04X CC18X CD00W CD02W CD03W CD04W CD05W
CD06W CD08W CD11W CD17W DE078 DE148 DJ018 DJ038 DJ048 DJ058 EH146
EJ026 EJ036 EU097 EU117 EW127 EW137 FD018 FD01Y FD146 FD14X FD157
GJ01 GQ05
4J036 AA01 AC01 AD01 AD08 AF01 DA01 DC41 DC46 DD07 FA05
FA06 FB01 FB02 HA12 JA06 KA06
4M109 AA01 BA01 BA03 CA04 CA21 EA02 EB03 EB04 EB06 EB07
EB08 EB09 EB12 EB13 EB14 EC07