

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 9 月 21 日 (21.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/098425 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/305331
- (22) 国際出願日: 2006 年 3 月 13 日 (13.03.2006)
- (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2005-075843 2005 年 3 月 16 日 (16.03.2005) 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 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水野 恭宏 (MIZUNO, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒3213231 栃木県宇都宮市清原工業団地 2 0 番地 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: 内山 充 (UCHIYAMA, Mitsuru); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 4 番 1 号 T S I 須田町ビル 8 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, 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 AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 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 (A) an epoxy resin, (B) a phenol resin, (C) a curing accelerator, (D) an inorganic filler and (E) a butadiene-acrylonitrile copolymer (e1) having a carboxyl group and/or a reaction product (e2) between the butadiene-acrylonitrile copolymer (e1) having a carboxyl group and an epoxy resin. This epoxy resin composition for semiconductor encapsulation is characterized in that the (e1) component is contained in an amount of not less than 0.01% by weight and not more than 1% by weight relative to the total epoxy resin composition. This epoxy resin composition for semiconductor encapsulation has good mold releasability during molding and good continuous moldability while exhibiting excellent solder reflow resistance.

(57) 要約: (A)エポキシ樹脂、(B)フェノール樹脂、(C)硬化促進剤、(D)無機質充填材、(E)カルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e1)及び/又はカルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e1)とエポキシ樹脂との反応生成物(e2)を必須成分として含み、前記(e1)成分として全エポキシ樹脂組成物中に0.01重量%以上、1重量%以下の割合で含むことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。成形時の離型性、連続成形性が良好で、且つ耐半田リフロー性に優れた特性を有する半導体封止用エポキシ樹脂組成物が提供される。

WO 2006/098425 A1

明細書

エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

5 技術分野

本発明は、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、離型性、連続成形性に優れた特性を有するエポキシ樹脂組成物及びこれを用いた耐半田リフロー性に優れた半導体装置に関するものである。

10

背景技術

近年、電子機器の小型化、軽量化、高性能化の市場動向において、半導体の高集積化が年々進み、また半導体パッケージの表面実装化が促進されてきている。更に地球環境へ配慮した企業活動が重要視され、有害物質である鉛を2006年までに特定用途以外で全廃することが求められている。しかしながら、鉛フリー半田の融点は従来の鉛／スズ半田に比べて高いため、赤外線リフロー、半田浸漬等の半田実装時の温度も従来の220～240℃から、今後240℃～260℃へと高くなる。このような実装温度の上昇により、実装時に樹脂部にクラックが入り易くなり、信頼性を保証することが困難になってきているという問題が生じている。更にリードフレームについても、外装半田メッキも脱鉛する必要があるとの観点から、外装半田メッキの代わりに事前にニッケル・パラジウムメッキを施したリードフレームの適用が進められている。このニッケル・パラジウムメッキは一般的な封止材料との密着性が低く、実装時に界面において剥離が生じ易く、樹脂部にクラックも入り易い。

20

このような課題に対し、半田耐熱性の向上に対して低吸水性のエポキシ樹脂や硬化剤を適用することにより(例えば、特許文献1、2、3参照)、実装温度の上昇に対して対応が取れるようになってきた。その反面、このような低吸水・低弾性率を示すエポキシ樹脂組成物は架橋密度が低く、硬化直後の成形物は軟らかく、連続生産では金型への樹脂トラレ等の成形性での不具合が生じ、生産性を低下させる問題があった。

30

また、生産性向上への取り組みとしては、離型効果の高い離型剤の適用が提案されている(例えば、特許文献4参照)が、離型効果の高い離型剤は必然的に成形品の表面に浮き出しやすく、連続生産すると成形品の外観を著しく汚してしまう欠点があった。成形品外観に優れるエポキシ樹脂組成物として特定の構造を有するシリコン化合物を添加する手法等が提案されている(例えば、特許文献5、6参照。)が、離型性は不十分で連続成形においてエアベント部分で樹脂が付着してエアベントを塞ぐことにより、未充填等の成形不具合を生じさせる等、生産性の低下を引き起こす問題があった。以上より、半田耐熱性、離型性、連続成形性、成形品外観、金型汚れ全ての課題に対応した半導体封止用エポキシ樹脂組成物が要求されている。

[特許文献1] 特開平9-3161号公報(第2～5頁)

[特許文献2] 特開平9-235353号公報(第2～7頁)

[特許文献3] 特開平11-140277号公報(第2～11頁)

[特許文献4] 特開2002-80695号公報(第2～5頁)

[特許文献5] 特開2002-97344号公報(第2～10頁)

[特許文献6] 特開2001-310930号公報(第2～8頁)

発明の開示

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、流動性、離型性、連続成形性に優れた特性を有するエポキシ樹脂組成物及びそれを用いた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。

すなわち、本発明は、

[1] (A)エポキシ樹脂、(B)フェノール樹脂、(C)硬化促進剤、(D)無機質充填材、並びに(E)カルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e1)及び／又はカルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e1)とエポキシ樹脂との反応生成物(e2)を必須成分として含み、前記(e1)成分として全エポキシ樹脂組成物中に0.01重量%以上、1重量%以下の割合で含む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(A)エポキシ樹脂がビフェニル型エポキシ樹脂(a1)、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(a2)から選ばれる少な

くとも1種のエポキシ樹脂を含み、かつ前記(B)フェノール樹脂がフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型樹脂(b 1)、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型樹脂(b 2)から選ばれる少なくとも1種のフェノール樹脂を含む[1]記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物、

- 5 [3] 前記(A)エポキシがビフェニル型エポキシ樹脂(a 1)を含み、かつ前記(B)フェノール樹脂がフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型樹脂(b 1)を含む[1]記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物、

- [4] 前記(A)エポキシが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(a 2)を含み、かつ前記(B)フェノール樹脂がビフェニレン骨格
10 を有するフェノールアラルキル型樹脂(b 2)を含む[1]記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物、

[5] 前記(e 1)成分に含まれるナトリウムイオン量が10 ppm以下、塩素イオン量が450 ppm以下である[1]ないし[4]のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

- 15 [6] 前記カルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e 1)が一般式(1)：



- (ただし、上記一般式(1)において、Buはブタジエン由来の繰り返し単位、
20 ACNはアクリロニトリル由来の繰り返し単位を表し、(Bu)と(ACN)の付加形式はブロックであってもランダムであってもよく、xは1未満の正数、yは1未満の正数、 $x + y = 1$ 、zは50～80の整数である)
で表される化合物である[1]ないし[5]のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物、

- 25 [7] 前記カルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e 1)が酸化防止剤を含むものである[1]ないし[6]のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

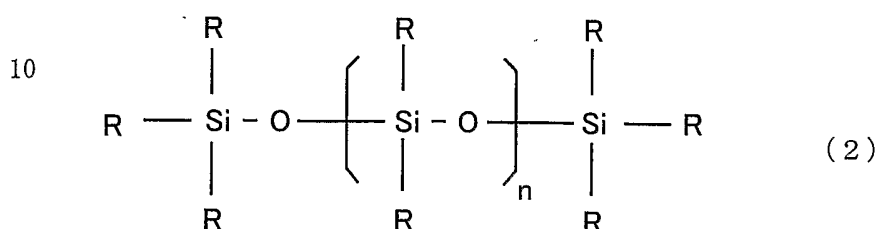
[8] 前記酸化防止剤が非リン系酸化防止剤である[7]記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物、

- 30 [9] 前記酸化防止剤がフェノール系酸化防止剤である[8]記載の半導体封止

用エポキシ樹脂組成物、

[10] (F)カルボキシル基を有するオルガノポリシロキサン(f 1)及び／又はカルボキシル基を有するオルガノポリシロキサン(f 1)とエポキシ樹脂との反応生成物(f 2)を含み、(f 1)成分として全エポキシ樹脂組成物中に0.01重量%以上、3重量%以下の割合で含む[1]ないし[9]のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物、

[11] 前記カルボキシル基を有するオルガノポリシロキサン(f 1)が一般式(2)：



(ただし、上記一般式(2)において、Rは少なくとも1つ以上がカルボキシル基を有する炭素数1～40の有機基であり、残余の基は水素、フェニル基、又はメチル基から選ばれる基であり、互いに同一であっても異なってもよく、nは平均値で、1～50の正数である)

で表されるオルガノポリシロキサンである[10]記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物、及び、

[12] [1] ないし[11]のいずれか1項に記載の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、を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

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、(D)無機質充填材、(E)ブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e 1)及び／又はカルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e 1)とエポキシ樹脂との反応生成物(e 2)を必須成分として含むことにより、成形封止する時の離型性、連続成形性に優れ、かつ低応力性であり、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が得られるものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明で用いられるエポキシ樹脂(A)は、分子中に2個以上のエポキシ基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般であり、例えば、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、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、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、フェノールアララルキル型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、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等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのエポキシ樹脂は単独で用いても2種類以上併用してもよい。これらの内で特に耐半田性が求められる場合、常温では結晶性の固体であるが、融点以上では極めて低粘度の液状となり、無機質充填材を高充填化できる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等が好ましい。その他のエポキシ樹脂も極力粘度の低いものを使用することが望ましい。更に可撓性、低吸湿化のためには、フェニレン骨格又は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の使用が好ましい。しかし低粘度や可撓性を有するエポキシ樹脂を用いることにより無機質充填材を高充填化できるが、架橋密度が低くなるため離型性が低下するという問題点もあり、後述の(E)成分を用いることにより離型性を改善できる。

本発明で用いられるフェノール樹脂(B)は、分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般であり、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、トリフェノールメタン樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、フェニレン骨格又は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、フェニレン骨格又は、ビフェニレン骨格を有するナフトールアララルキル樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのフェノール樹脂は単独で用いても2種類以上併用してもよい。これらの内で特に耐半田性が求められる場合、エポキシ樹脂と同様に低粘度の樹脂が無機質充填材の高充填化でき、更に可撓性、低吸湿化のためには、フェニレン骨格又は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の使用が好ましい。低粘度や可撓性を有す

るフェノール樹脂は、架橋密度が低くなるため離型性が低下するという問題点もあり、後述の離型剤を用いることにより離型性を改善できる。

本発明に用いられる全エポキシ樹脂のエポキシ基と全フェノール樹脂のフェノール性水酸基の当量比としては、好ましくは0.5以上、2以下であり、特に
5 好ましくは0.7以上、1.5以下である。上記範囲にすることで、耐湿性、硬化性等の低下を抑えることができる。

本発明で用いられる硬化促進剤(C)としては、エポキシ樹脂中のエポキシ基とフェノール樹脂中のフェノール性水酸基との硬化反応の触媒となり得るものを指し、例えばトリブチルアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセ
10 ン-7等のアミン系化合物、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート塩等の有機リン系化合物、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。またこれらの硬化促進剤は単独でも混合して用いてもよい。

本発明で用いられる無機質充填材(D)としては、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用いることができ、特に限定されるもの
15 ではないが、例えば熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、窒化珪素、窒化アルミ等が挙げられる。無機質充填材の配合量を特に多くする場合は、熔融シリカを用いるのが一般的である。熔融シリカは破碎状、球状のいずれでも使用可能であるが、熔融シリカの配合量を高め、かつエポキシ樹脂組成物の熔融粘度の上昇を抑えるためには、球状のものを主に用いる方が好ましい。更に球状シリ
20 カの配合量を高めるためには、球状シリカの粒度分布がより広くなるように調整することが望ましい。

本発明においては、(E)カルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e1)及び／又はカルボキシル基を有するブタジエン・アクリロ
25 ニトリル共重合体(e1)とエポキシ樹脂との反応生成物(e2)を含み、かつ前記(e1)成分として全エポキシ樹脂組成物中に0.01重量%以上、1重量%以下の割合で含むことが必須である。前記カルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e1)は、ブタジエンとアクリロニトリルの共重合体であり、(e1)及び(e1)とエポキシ樹脂との反応生成物(e2)を樹脂組成
30 物に配合すると、優れた耐クラック性が得られるのみならず、離形性を向上さ

せるという特徴も得られるものである。

前記カルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e 1)としては、特に限定するものではないが、その構造の両端にカルボキシル基を有する化合物が好ましく、一般式(1)で表される化合物がより好ましい。この

5 カルボキシル基が極性を有しているため、封止用エポキシ樹脂組成物の原料として含まれるエポキシ樹脂中でのブタジエン・アクリロニトリル共重合体の分散性が良好となり、金型表面の汚れや成形品表面の汚れの進行を抑えることができ、また連続成形性を向上させることができる。一般式(1)のxはブタジエン由来の繰り返し単位の含有モル分率を表し、1未満の正数、yはアクリロニ

10 トリル由来の繰り返し単位の含有モル分率を表し、1未満の正数、 $x + y = 1$ 、zは50～80の整数である。また、本発明の樹脂組成物には、(E)成分として、カルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e 1)の全量又は一部を、エポキシ樹脂と硬化促進剤により予め溶融・反応させた反応生成物(e 2)を用いることもできる。ここで言う、エポキシ樹脂とは、1分子

15 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、分子構造を特に限定するものではなく、エポキシ樹脂(A)として前述したものと同一ものを用いることができる。また、ここで言う硬化促進剤とは、カルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体中のカルボキシル基とエポキシ樹脂中のエポキシ基との硬化反応を促進させるものであ

20 ればよく、前述した硬化促進剤(C)として使用することができる硬化促進剤として例示したものと同一ものを用いることができる。本発明に用いる(e 1)成分としての配合量は、全エポキシ樹脂組成物中0.01重量%以上、1重量%以下が必須であるが、0.05重量%以上、0.5重量%以下が好ましく、より好ましくは0.1重量%以上、0.3重量%以下である。上記範囲にすることで、

25 流動性の低下による成形時における充填不良の発生や高粘度化による金線変形等の不具合の発生を抑えることができる。



(ただし、上記一般式(1)において、Buはブタジエン由来の繰り返し単位、ACNはアクリロニトリル由来の繰り返し単位を表し、(Bu)と(ACN)の付加

30

形式はブロックであってもランダムであってもよく、 x は1未満の正数、 y は1未満の正数、 $x + y = 1$ 、 z は50～80の整数である)

本発明に用いられるカルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e 1)中のアクリロニトリル由来の繰り返し単位の含有モル分率 y は、0.05以上、0.30以下が好ましく、より好ましくは0.10以上、0.25以下である。この y の値は、エポキシ樹脂マトリックスとの相溶性に影響し、上記範囲内であると、カルボキシル基末端ブタジエン・アクリロニトリル共重合体とエポキシ樹脂マトリックスとが相分離を起こして金型汚れや樹脂硬化物外観の悪化を引き起こすのを抑えることができる。また、流動性が低下することによって、成形時に充填不良等が生じたり、高粘度化により半導体装置内の金線変形等の不都合を引き起こす恐れが少ない。

本発明に用いられるカルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e 1)の数平均分子量は、2000以上、5000以下が好ましく、より好ましくは3000以上、4000以下である。上記範囲内にすることで、流動性の低下による成形時における充填不良の発生や高粘度化による金線変形等の不具合の発生を抑えることができる。

本発明に用いられるカルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e 1)のカルボキシル基当量は1200以上、3000以下が好ましく、より好ましくは1700以上、2500以下である。上記範囲内にすることで、樹脂組成物の成形時における流動性や離型性を低下させることなく、金型や成形品の汚れがより発生し難く、連続成形性が特に良好となる効果が得られる。

本発明に用いられるカルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e 1)に含まれるナトリウムイオン量は10 ppm以下、塩素イオン量は450 ppm以下であることが好ましい。ナトリウムイオン量及び塩素イオン量は以下の方法で求めることができる。カルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e 1)を乾式分解・灰化後酸溶解し、ICP発光分析法にてナトリウムイオン量を測定する。また塩素イオン量はイオンクロマトグラフ法にて測定する。ナトリウムイオン量や塩素イオン量が上記範囲内であると、ナトリウムイオンや塩素イオンによる回路の腐食が進み易くなるこ

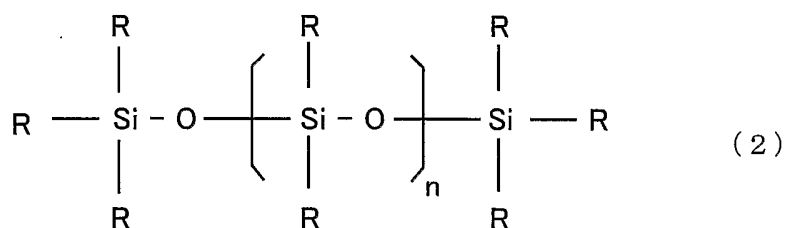
とによる半導体装置の耐湿信頼性の低下を引き起こす恐れが少ない。

本発明に用いられるカルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e 1)は、酸化防止剤を含むものであることが好ましく、該酸化防止剤としては非リン系酸化防止剤が好ましい。非リン系酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等がある。なかではフェノール系酸化防止剤が好ましく、特に限定するものではないが例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェノール)及び4,6-ジ-tert-ブチルフェノール等が挙げられる。リン系酸化防止剤では、リン酸イオンによる回路の腐食が進み易くなり半導体装置の耐湿信頼性が低下するため好ましくない。

本発明においては、(F)カルボキシル基を有するオルガノポリシロキサン(f 1)及び／又はカルボキシル基を有するオルガノポリシロキサン(f 1)とエポキシ樹脂との反応生成物(f 2)を用いることもできる。本発明に用いることができるカルボキシル基を有するオルガノポリシロキサン(f 1)は、1分子中に1個以上のカルボキシル基を有するオルガノポリシロキサンである。前記(F)カルボキシル基を有するオルガノポリシロキサン(f 1)及び／又はカルボキシル基を有するオルガノポリシロキサン(f 1)とエポキシ樹脂との反応生成物(f 2)を用いることにより、樹脂組成物の成形時における流動性や離型性を低下させることなく、金型や成形品の汚れがより発生し難く、連続成形性が特に良好となる効果が得られる。

本発明で用いることができるカルボキシル基を有するオルガノポリシロキサン(f 1)としては、特に限定するものではないが、一般式(2)で示されるオルガノポリシロキサンが望ましい。一般式(2)の式中のRは有機基であり、全有機基の内、少なくとも1個以上がカルボキシル基を有する炭素数1～40の有機基であり、残余の有機基は水素、フェニル基、又はメチル基から選ばれる基であり、互いに同一であっても異なってもよい。カルボキシル基を有する有機基の炭素数を上記範囲にすることで、樹脂との相溶性が低下することによる成形品の外観の悪化を抑えることができる。また、一般式(2)中のnは平均

値で、1～50の整数である。nの値を上記範囲にすることで、オイル単体の粘度が高くなることによる流動性の低下を抑えることができる。一般式(2)で示されるオルガノポリシロキサンを使用すると、流動性の低下を引き起こさず、成形品の外観が特に良好になる。更に、カルボキシル基を有するオルガノポリシロキサン(f 1)の全量又は一部をエポキシ樹脂と硬化促進剤により予め溶解・反応させた反応生成物(f 2)を用いることで、連続成形後の型汚れがより発生し難く、連続成形性が極めて良好になる。ここで言う硬化促進剤とは、オルガノポリシロキサン(f 1)中のカルボキシル基とエポキシ樹脂中のエポキシ基との硬化反応を促進させるものであればよく、前述した硬化促進剤(C)として使用することができる硬化促進剤として例示したものと同一ものを用いることができる。尚、一般式(2)で示されるオルガノポリシロキサンのカルボキシル基を有する有機基の炭素数とは、有機基中の炭化水素基とカルボキシル基の炭素数を合計したものを指す。



(ただし、上記一般式(2)において、Rは少なくとも1つ以上がカルボキシル基を有する炭素数1～40の有機基であり、残余の基は水素、フェニル基、又はメチル基から選ばれる基であり、互いに同一であっても異なってもよい。nは平均値で、1～50の正数である。)

本発明で用いることができる(f 1)成分の配合量は、全エポキシ樹脂組成物中0.01重量%以上、3重量%以下が好ましい。配合量を上記範囲にすることで、離型剤や過剰のオルガノポリシロキサン(f 1)による成形品の外観汚れを抑え、良好な連続成形性を得ることができる。

また、本発明においては、(F)カルボキシル基を有するオルガノポリシロキサン(f 1)及び／又はカルボキシル基を有するオルガノポリシロキサン(f 1)とエポキシ樹脂との反応生成物(f 2)を添加する効果を損なわない範囲で、他

のオルガノポリシロキサンを併用することができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)～(F)成分以外に、必要に応じて臭素化エポキシ樹脂、三酸化アンチモン、リン化合物、金属水酸化物等の難燃剤、
 ャーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のカップリング剤、カーボン
 5 ブラック、ベンガラ等の着色剤、カルナバワックス等の天然ワックス、ポリエチレンワックス等の合成ワックス、ステアリン酸やステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸及びその金属塩類若しくはパラフィン等の離型剤、酸化ビスマス水和物等の酸化防止剤等の各種添加剤を適宜配合してもよい。更に、必要に応じて無機質充填材をカップリング剤やエポキシ樹脂あるいはフェノール樹脂で予め表面処理して用いてもよく、表面処理の方法としては、溶媒を用いて混合した後
 10 に溶媒を除去する方法や、直接無機質充填材に添加し、混合機を用いて処理する方法等がある。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)～(F)成分及びその他の添加剤等を、ミキサー等を用いて混合後、加熱ニーダ、熱ロール、押し出し機等を用いて加熱混練し、続いて冷却、粉砕して得られる。
 15

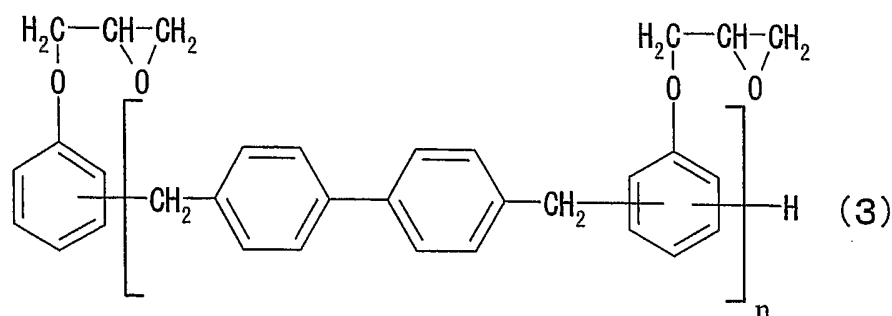
本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子等の電子部品を封止し、半導体装置を製造するには、トランスファーモールド、コンプレッションモールド、インジェクションモールド等の従来からの成形方法で硬化成形すればよい。

20 実施例

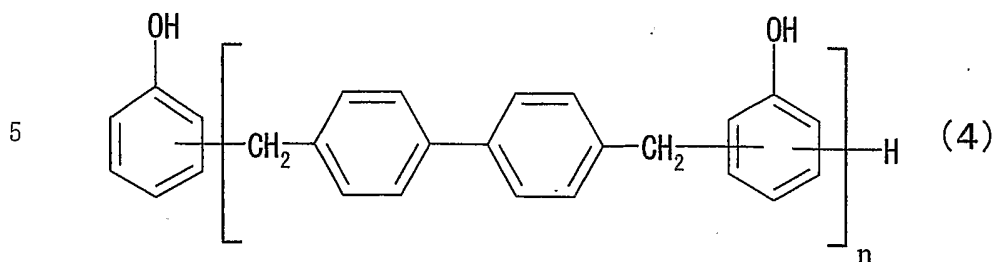
以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。配合割合は重量部とする。

実施例 1

E-1：式(3)で表されるエポキシ樹脂〔日本化薬(株)製、NC3000P、
 25 軟化点 58℃、エポキシ当量 274〕 8.07 重量部



H-1 : 式(4)で表されるフェノール樹脂[明和化成(株)製、MEH-7851SS、軟化点107℃、水酸基当量203] 5.98重量部



1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7 (以下、DBUという)

0.15重量部

10 溶融球状シリカ(平均粒径21μm)

85.00重量部

ブタジエン・アクリロニトリル共重合体1[宇部興産(株)製、HYCAR C
TBN 1008-SP、[一般式(1)において、 $x=0.82$ 、 $y=0.18$ 、 z の平均値は62、数平均分子量3550、カルボキシル基当量2200g/
eq、ナトリウムイオン量5ppm、塩素イオン量200ppm、非リン系酸化防止剤(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)含有]

15

0.20重量部

カップリング剤(γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)

0.20重量部

カーボンブラック

0.20重量部

20

カルナバワックス

0.20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。結果を第1表に示す。

評価方法

25

スパイラルフロー：低圧トランスファー成形機を用いて、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。判定基準は100cm未満を不合格(×)、100cm以上を合格(○)とした。

30

連続成形性：低圧トランスファー自動成形機を用いて、金型温度175℃、

注入圧力 9.6 MPa、硬化時間 70 秒の条件で、80 p QFP (Cu リードフレーム、パッケージ外寸：14 mm×2.0 mm×2 mm 厚、パッドサイズ：6.5 mm×6.5 mm、チップサイズ 6.0 mm×6.0 mm) を連続で 700 ショットまで成形した。判定基準は、未充填等全く問題なく 700 ショットまで連続成形できたものを◎、未充填等全く問題なく 500 ショットまで連続成形できたものを○、500 ショットまでに未充填が発生したものを×とした。

成形品外観及び金型汚れ：上記連続成形において 500 及び 700 ショット経過後のパッケージ及び金型について、目視で汚れを評価した。パッケージ外観及び金型汚れの判定基準は、700 ショットまで汚れていないものを◎で、500 ショットまで汚れていないものを○で、500 ショットまでに汚れが発生したものを×とした。

金線変形：低圧トランスファー成形機を用いて、成形温度 175℃、圧力 9.3 MPa、硬化時間 120 秒で、160 p LQFP (PPF フレーム、パッケージサイズ 24 mm×24 mm×1.4 mm、チップサイズ 7.0 mm×7.0 mm、金線の太さ 25 μm、金線の長さ 3 mm) を成形した。パッケージ成形した 160 p QFP パッケージを軟 X 線透視装置で観察し、金線の変形率を (流れ量) / (金線長) の比率で算出した。判定基準は、変形率 4% 以下のものを○、変形率 4% を超えるものを×とした。

半田耐熱性：上記連続成形性の評価において成形したパッケージを、175℃、8 時間で後硬化し、85℃、相対湿度 85% で 168 時間加湿処理後、260℃の半田槽にパッケージを 10 秒間浸漬した。顕微鏡でパッケージを観察し、クラック発生率 [(クラック発生率) = (外部クラック発生パッケージ数) / (全パッケージ数) × 100] を算出した。単位は%。評価したパッケージの数は 10 個。また、半導体素子とエポキシ樹脂組成物の硬化物との界面の密着状態を超音波探傷装置により観察した。評価したパッケージの数は 10 個。耐半田クラック性判断基準は、クラック発生率が 0% で、かつ剥離なし：○、クラックもしくは剥離が発生したものは×とした。

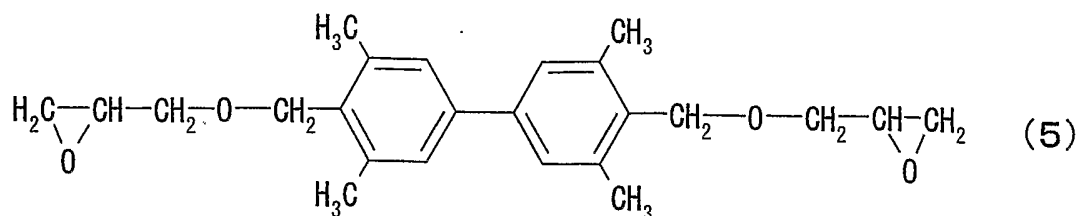
実施例 2～13、比較例 1～3

第 1 表、第 2 表及び第 3 表の配合に従い、実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を得て、実施例 1 と同様にして評価した。結果を第 1 表、第 2 表及び

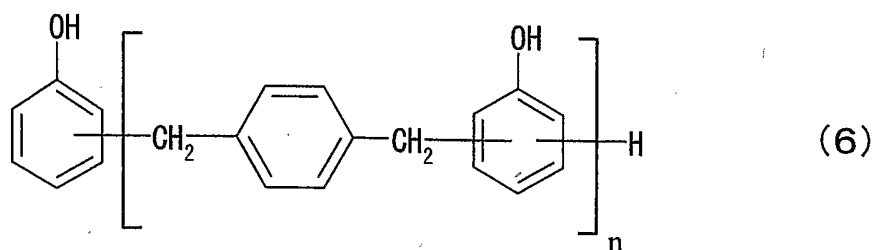
第3表に示す。

実施例1以外で用いた原材料を以下に示す。

E-2: 式(5)で表される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185 g/eq、融点105℃]



H-2: 式(6)で表されるパラキシリレン変性ノボラック型フェノール樹脂[三井化学(株)製、XLC-4L、水酸基当量168 g/eq、軟化点62℃]



溶融反応物A: ビスフェノールA型エポキシ樹脂[ジャパンエポキシレジン製、YL-6810、エポキシ当量170 g/eq、融点47℃] 66.1重量部を140℃で加温溶融し、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体1[宇部興産(株)製、HYCAR CTBN 1008-SP] 33.1重量部及びトリフェニルホスフィン0.8重量部を添加して、30分間溶融混合して溶融反応物Aを得た。

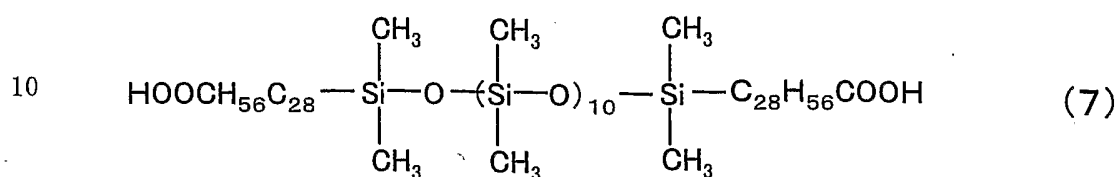
ブタジエン・アクリロニトリル共重合体2: 一般式(1)のブタジエン・アクリロニトリル共重合体[一般式(1)においてx=0.82、y=0.18、zの平均値は62、数平均分子量3550、カルボキシル基当量2200 g/eq、ナトリウムイオン量5 ppm、塩素イオン量200 ppm、酸化防止剤としてAGIRITE製Geltrorol(有機リン系酸化防止剤)含有]

ブタジエン・アクリロニトリル共重合体3: 一般式(1)のブタジエン・アクリロニトリル共重合体[一般式(1)においてx=0.82、y=0.18、zの平均値は62、数平均分子量3550、カルボキシル基当量2200 g/eq、

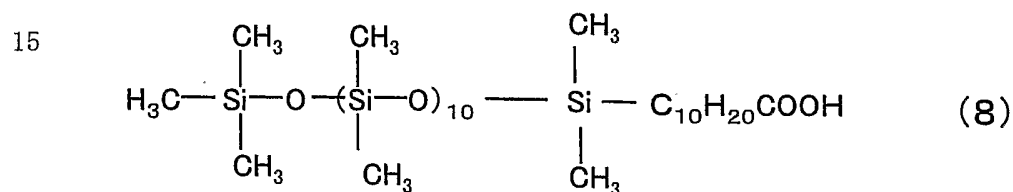
ナトリウムイオン量 500 ppm、塩素イオン量 1500 ppm、酸化防止剤として 4,6-ジ-tert-ブチルフェノール(非リン系酸化防止剤)含有]

ブタジエン・アクリロニトリル共重合体 4 : 一般式(1)のブタジエン・アクリロニトリル共重合体[一般式(1)において $x=0.82$ 、 $y=0.18$ 、 z の平均値は 62、数平均分子量 3550、カルボキシル基当量 2200 g/eq、
 ナトリウムイオン量 5 ppm、塩素イオン量 200 ppm、酸化防止剤無し]

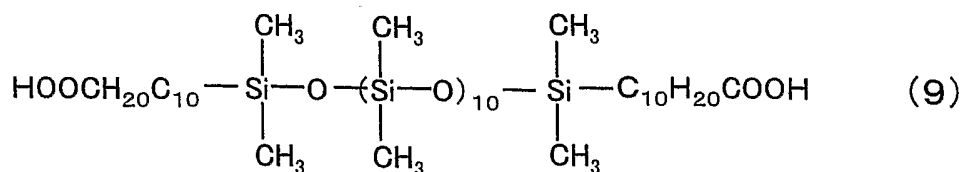
オルガノポリシロキサン 1 : 式(7)で示されるオルガノポリシロキサン



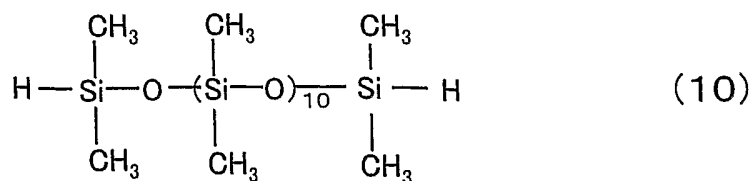
オルガノポリシロキサン 2 : 式(8)で示されるオルガノポリシロキサン



オルガノポリシロキサン 3 : 式(9)で示されるオルガノポリシロキサン



オルガノポリシロキサン 4 : 式(10)で示されるオルガノポリシロキサン



溶融反応物 B : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 [ジャパンエポキシレジン
製、YL-6810、エポキシ当量 170 g / e q、融点 47℃] 66.1 重量
部を 140℃ で加温溶融し、オルガノポリシロキサン 3 [式 (9) で示されるオル
ガノポリシロキサン] 33.1 重量部及びトリフェニルホスフィン 0.8 重量部
を添加して、30 分間溶融混合して溶融反応物 B を得た。

第 1 表	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
E-1	8.07	7.57	7.97		7.79	9.50	7.97
E-2				4.65			
H-1	5.98	6.08	5.88		5.76	7.05	5.88
H-2				4.20			
DBU	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
球状溶融シリカ	85.00	85.00	85.00	90.00	85.00	80.00	85.00
ブタジェン・アクリロニトリル共重合体 1	0.20		0.20	0.20	0.50	0.20	0.20
溶融反応物 A		0.60					
オルガノポリシロキサン 1			0.20	0.20	0.20	2.50	
オルガノポリシロキサン 2							0.20
カップリング剤	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
カーボンブラック	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
カルナバワックス	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
スパイラルフロー (cm)	110	105	114	120	103	124	110
連続成形性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
成形品外観	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
金型汚れ	○	○	◎	◎	◎	○	◎
金線変形	○	○	○	○	○	○	○
半田面露性	○	○	○	○	○	○	○

第2表

	実施例						
	8	9	10	11	12	13	
E-1	7.97	7.97	7.45	7.97	7.97	7.97	
H-1	5.88	5.88	6.00	5.88	5.88	5.88	
DBU	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
球状溶融シリカ	85.00	85.00	85.00	85.00	85.00	85.00	
ブタジエン・アクリロニトリル共重合体1	0.20	0.20	0.20				
ブタジエン・アクリロニトリル共重合体2				0.20			
ブタジエン・アクリロニトリル共重合体3					0.20		
ブタジエン・アクリロニトリル共重合体4						0.20	
オルガノポリシロキサン1							
オルガノポリシロキサン3	0.20						
オルガノポリシロキサン4		0.20					
溶融反応物B			0.60				
カップリング剤	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
カーボンブラック	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
カルナバワックス	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
スパイラルフロー(cm)	109	111	125	115	113	117	
連続成形性	◎	○	◎	◎	◎	◎	
成形品外観	◎	○	○	◎	◎	◎	
金型汚れ	◎	○	○	◎	◎	◎	
金線変形	○	○	○	○	○	○	
半田耐熱性	○	○	○	○	○	○	

第3表

	比較例		
	1	2	3
E-1	8.20	7.37	8.07
H-1	6.05	5.48	5.98
DBU	0.15	0.15	0.15
球状溶融シリカ	85.00	85.00	85.00
ブタジエン・アクリロニトリル共重合体1		1.20	
オルガノポリシロキサン1		0.20	0.20
カップリング剤	0.20	0.20	0.20
カーボンブラック	0.20	0.20	0.20
カルナバワックス	0.20	0.20	0.20
スパイラルフロー(cm)	123	92	118
連続成形性	×	◎	○
成形品外観	×	◎	○
金型汚れ	×	◎	○
金線変形	○	×	○
半田耐熱性	×	○	×

産業上の利用可能性

本発明のエポキシ樹脂組成物は、低吸湿、低応力性に優れた特性を有しており、これを用いて半導体素子を成形封止する時の離型性、連続成形性に優れ、且つリードフレーム、特にメッキを施された銅リードフレーム(銀メッキリードフレーム、ニッケルメッキリードフレーム、ニッケル/パラジウム合金に金メッキが施されたプレプリーティングフレーム等)との密着性に優れており、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ため、無鉛半田を用いて表面実装を行う半導体装置に好適に用いることができる。

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、(D)無機質充填材、並びに(E)カルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e 1)及び／又はカルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e 1)とエポキシ樹脂との反応生成物(e 2)を必須成分として含み、前記(e 1)成分として全エポキシ樹脂組成物中に0.01重量%以上、1重量%以下の割合で含む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(A)エポキシ樹脂がビフェニル型エポキシ樹脂(a 1)、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(a 2)から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂を含み、かつ前記(B)フェノール樹脂がフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型樹脂(b 1)、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型樹脂(b 2)から選ばれる少なくとも1種のフェノール樹脂を含む請求の範囲1記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

3. 前記(A)エポキシがビフェニル型エポキシ樹脂(a 1)を含み、かつ前記(B)フェノール樹脂がフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型樹脂(b 1)を含む請求の範囲1記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

4. 前記(A)エポキシが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(a 2)を含み、かつ前記(B)フェノール樹脂がビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型樹脂(b 2)を含む請求の範囲1記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

5. 前記(e 1)成分に含まれるナトリウムイオン量が10ppm以下、塩素イオン量が450ppm以下である請求の範囲1ないし4のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

6. 前記カルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e 1)が一般式(1)：



(ただし、上記一般式(1)において、Buはブタジエン由来の繰り返し単位、

ACNはアクリロニトリル由来の繰り返し単位を表し、(Bu)と(ACN)の付加形式はブロックであってもランダムであってもよく、 x は1未満の正数、 y は1未満の正数、 $x + y = 1$ 、 z は50～80の整数である)

5 で表される化合物である請求の範囲1ないし5のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

7. 前記カルボキシル基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合体(e1)が酸化防止剤を含むものである請求の範囲1ないし6のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

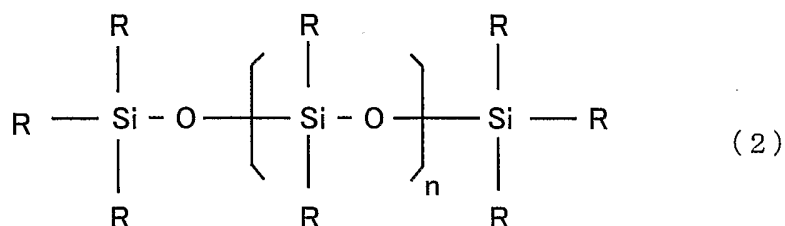
10 8. 前記酸化防止剤が非リン系酸化防止剤である請求の範囲7記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

9. 前記酸化防止剤がフェノール系酸化防止剤である請求の範囲8記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

15 10. (F)カルボキシル基を有するオルガノポリシロキサン(f1)及び／又はカルボキシル基を有するオルガノポリシロキサン(f1)とエポキシ樹脂との反応生成物(f2)を含み、(f1)成分として全エポキシ樹脂組成物中に0.01重量%以上、3重量%以下の割合で含む請求の範囲1ないし9のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

11. 前記カルボキシル基を有するオルガノポリシロキサン(f1)が一般式(2)：

20



25 (ただし、上記一般式(2)において、Rは少なくとも1つ以上がカルボキシル基を有する炭素数1～40の有機基であり、残余の基は水素、フェニル基、又はメチル基から選ばれる基であり、互いに同一であっても異なってもよく、 n は平均値で、1～50の正数である)

30 で表されるオルガノポリシロキサンである請求の範囲10記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

12. 請求の範囲1ないし11のいずれか1項に記載の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/JP2006/305331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L63/00 (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

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 Y	JP 11-140274 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Full descriptions (Family: none)	1-9 10-12
X Y	JP 9-153570 A (Namics Corp.), 10 June, 1997 (10.06.97), Full descriptions (Family: none)	1-9 10-12
X Y	JP 11-17075 A (Nitto Denko Corp.), 22 January, 1999 (22.01.99), Full descriptions (Family: none)	1-9 10-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
10 May, 2006 (10.05.06)

Date of mailing of the international search report
16 May, 2006 (16.05.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305331

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-287794 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 27 October, 1998 (27.10.98), Full descriptions (Family: none)	10-12
Y	JP 64-9214 A (Ube Industries, Ltd.), 12 January, 1989 (12.01.89), Full descriptions (Family: none)	10-12
Y	63-275625 A (Ube Industries, Ltd.), 14 November, 1988 (14.11.88), Full descriptions (Family: none)	10-12
Y	JP 2000-44774 A (Toray Industries, Inc.), 15 February, 2000 (15.02.00), Full descriptions (Family: none)	10-12

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)

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. C08L63/00-63/10

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 請求の範囲の番号
X Y	JP 11-140274 A(住友ベークライト株式会社)1999.05.25, 全明細書 (ファミリーなし)	1-9 10-12
X Y	JP 9-153570 A(ナミックス株式会社)1997.06.10, 全明細書 (ファミリーなし)	1-9 10-12

☒ 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

「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
「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
「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

1 0 . 0 5 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 5 . 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)

三谷 祥子

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

4 J

9 3 6 2

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
X Y	JP 11-17075 A(日東電工株式会社)1999.01.22, 全明細書 (ファミリーなし)	1-9 10-12
Y	JP 10-287794 A(住友ベークライト株式会社)1998.10.27, 全明細書 (ファミリーなし)	10-12
Y	JP 64-9214 A(宇部興産株式会社)1989.01.12, 全明細書 (ファミリーなし)	10-12
Y	JP 63-275625 A(宇部興産株式会社)1988.11.14, 全明細書 (ファミリーなし)	10-12
Y	JP 2000-44774 A(東レ株式会社)2000.02.15, 全明細書 (ファミリーなし)	10-12