(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3588539号
(P3588539)
(45)発行日　平成16年11月10日(2004.11.10)　(24)登録日　平成16年8月20日(2004.8.20)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08L 81/02	C08L 81/02	
C08K 3/00	C08K 3/00	
C08L 45/00	C08L 45/00	
H01L 23/29	H01L 23/30	R
H01L 23/31		

請求項の数 7　(全 52 頁)

(21)出願番号　特願平9-249459
(22)出願日　平成9年8月29日(1997.8.29)
(65)公開番号　特開平10-226753
(43)公開日　平成10年8月25日(1998.8.25)
審査請求日　平成13年2月8日(2001.2.8)
(31)優先権主張番号　特願平8-259531
(32)優先日　平成8年9月30日(1996.9.30)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平8-333723
(32)優先日　平成8年12月13日(1996.12.13)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目１番１号
(74)代理人　100058479
弁理士　鈴江　武彦
(74)代理人　100084618
弁理士　村松　貞男
(74)代理人　100068814
弁理士　坪井　淳
(74)代理人　100092196
弁理士　橋本　良郎
(74)代理人　100091351
弁理士　河野　哲
(74)代理人　100088683
弁理士　中村　誠

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物、およびこれを用いた樹脂封止型半導体装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）ポリフェニレンサルファイド混合樹脂と、
（ｂ）球状の無機質充填剤と、
（ｃ）フェノールアラルキル樹脂と
を含有し、
前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂は、溶融粘度が１０～１５０ポイズの範囲内の第１のポリフェニレンサルファイド樹脂と、溶融粘度が１５０～５００ポイズの範囲内で実質的に非架橋構造の第２のポリフェニレンサルファイド樹脂との混合物であり、
前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂中における前記第１のポリフェニレンサルファイド樹脂の配合量は１０～８０重量％であり、前記第２のポリフェニレンサルファイド樹脂の配合量は９０～２０重量％であり、
前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂は、高温結晶化温度が２２０～２４０℃であり、
前記第２のポリフェニレンサルファイド樹脂が線状構造であって、かつ高温結晶化温度が２３５℃以下であることを特徴とするポリフェニレンサルファイド樹脂組成物。
【請求項２】
ポリフェニレンサルファイド混合樹脂と、球状の無機質充填剤とを含有し、
前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂は非ニュートン指数ｎが１．１以上である成分を含み、

前記無機質充填剤は、平均粒径１μｍ以下の微細成分を含み、この微細成分の含有量は、無機質充填剤全体に対して５～４０重量％であり、
前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂は、溶融粘度が１０～１５０ポイズの範囲内の第１のポリフェニレンサルファイド樹脂と、溶融粘度が１５０～５００ポイズの範囲内で実質的に非架橋構造の第２のポリフェニレンサルファイド樹脂との混合物であり、
前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂中における前記第１のポリフェニレンサルファイド樹脂の配合量は１０～８０重量％であり、前記第２のポリフェニレンサルファイド樹脂の配合量は９０～２０重量％であり、
前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂は、高温結晶化温度が２２０～２４０℃であり、
前記第２のポリフェニレンサルファイド樹脂が線状構造であって、かつ高温結晶化温度が２３５℃以下であることを特徴とするポリフェニレンサルファイド樹脂組成物。

【請求項３】

第１および第２のポリフェニレンサルファイド樹脂の混合物からなるポリフェニレンサルファイド混合樹脂２０～７０重量％と球状の無機質充填剤３０～８０重量％とを含有し、
前記第１のポリフェニレンサルファイド樹脂は、溶融粘度が１０～１５０ポイズの範囲内であり、前記第２のポリフェニレンサルファイド樹脂は、溶融粘度が１５０～５００ポイズの範囲内で実質的に非架橋構造であり、
前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂中における前記第１のポリフェニレンサルファイド樹脂の配合量は１０～８０重量％であり、前記第２のポリフェニレンサルファイド樹脂の配合量は９０～２０重量％であり、
前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂は、高温結晶化温度が２２０～２４０℃であり、前記第２のポリフェニレンサルファイド樹脂が線状構造であって、かつ高温結晶化温度が２３５℃以下であることを特徴とするポリフェニレン樹脂組成物。

【請求項４】

前記非ニュートン指数ｎが１．１以上のポリフェニレンサルファイド樹脂の含有量は、樹脂マトリックス全体に対して少なくとも３０重量％以上である請求項２に記載のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物。

【請求項５】

前記無機質充填剤の配合量は、樹脂組成物全体に対して２５～８０重量％である請求項２に記載のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物。

【請求項６】

前記ポリフェニレンサルファイド樹脂中におけるイオン性不純物の含有量は５００ｐｐｍ以下である請求項１ないし３のいずれか１項に記載のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物。

【請求項７】

半導体素子と、前記半導体素子を封止する樹脂層とを具備し、前記樹脂層は、請求項１ないし６のいずれか１項に記載の樹脂組成物の硬化物を用いることを特徴とする樹脂封止型半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物、およびこれを用いた樹脂封止型半導体装置に関する。

【０００２】

【従来の技術】

現在、樹脂封止型半導体装置のほとんどの製品は、トランスファ成形法により封止されている。この方法においては、まず、フェノールノボラック樹脂を硬化剤としてエポキシ樹脂、および充填剤などを主体としたエポキシ樹脂成型材料などの未硬化樹脂タブレットを加熱溶融させる。次いで、トランスファ成型機を用いて金型に注入し、高温高圧状態で成

型して硬化することによって、例えばリードフレームに搭載された半導体チップを封止する。このような方法で製造された樹脂封止型半導体装置は、半導体チップが樹脂で完全に覆われているために信頼性に優れており、金型によって緻密に成型されるのでパッケージの外観も良好である。なお、樹脂封止型半導体装置の製造には、熱可塑性樹脂を用いたインジェクション成型や、液状封止樹脂を用いたポッティング封止法なども実用化されている。

【０００３】

一方、近年半導体装置の高集積化に伴なうチップの大型化に伴なって、半導体封止樹脂に要求される性能も高まりつつある。また、環境対応された無公害な材料や生産効率に優れた材料、ランナー、カルなどの不要な部分の少ない成型方法、さらには再利用可能な封止材料に対する要求も高くなっている。加えて封止材料には、貯蔵安定性も要求される。通常、エポキシ樹脂封止材料においては、難燃剤としてハロゲン化合物や三酸化アンチモンが配合されている。また生産性を高めるために多量の硬化触媒が含有されていることに起因して、エポキシ樹脂封止材料は貯蔵安定性が低い。ハロゲン化合物等の難燃剤の配合は、上述したような観点から好ましくないので、これらを低減し、場合によっては全く配合しないエポキシ樹脂封止材料の開発や、貯蔵安定性に優れた潜在性触媒の開発が進んでいる。

【０００４】

難燃剤を配合せずにエポキシ封止樹脂の難燃性を確保するには、フィラーの含有量を高めなければならない。そこで、流動性に優れたフィラー系の選定や、低粘度の樹脂系の検討などが進められているものの、成型性の低下を招き実用化されているものは少なかった。このようにエポキシ封止樹脂は、最近の要求に対応しきれなくなりつつある。

【０００５】

一方、ＰＰＳ（ポリフェニレンサルファイド）樹脂、液晶ポリマーなどの熱可塑性樹脂を半導体封止材料として応用することが検討されている。これらの熱可塑性樹脂は、貯蔵安定性や難燃性に優れているが粘度が高いため、半導体素子を封止した場合には種々の問題が引き起こされる。具体的には、ボンディングワイヤーが大きく変形し、ベッド位置が変化するなどの現象が発生してしまう。また熱可塑性樹脂は、インサートされた金属の４２アロイフレーム、Ｃｕフレームあるいは半導体チップなどとの接着性が悪く、十分な耐湿信頼性を有する半導体装置を製造することが困難であった。特に、ＰＰＳ樹脂で封止を行なった場合、この樹脂自体が高結晶性であるため延性に乏しく脆弱であり、半導体装置を封止する樹脂組成物に望まれるような強度、靭性が得られないという問題も抱えている。このような問題を回避する目的で、低分子量、かつ低粘度のＰＰＳ樹脂にフィラーを高充填した封止樹脂についての検討が行なわれている。かかる封止樹脂は分子量が小さので硬化後に十分な強度を得ることができず、もろいため金型からのエジェクト時にパッケージが壊れてしまう。さらに、接着性を付与する目的で各種添加剤の検討も行なわれているが、ＰＰＳ樹脂の特性である難燃性が損なわれてしまうという問題があった。

【０００６】

また、ＰＰＳ樹脂は、樹脂合成時に副反応物としてイオン性不純物であるＮａやＣｌが副生する。このような不純物が樹脂組成物中に残存していると、半導体装置の信頼性に対して大きな問題となる。そこで、イオン性不純物をさまざまな方法で洗浄、除去する方法が試みられている。しかしながら、これらの方法によりイオン性不純物を除去した樹脂組成物は、リードフレーム等の金属との接着性に乏しく、樹脂とリードフレームとの界面から浸入する水分によっても信頼性が低下してしまう。これを改善するためには、リードフレームにカップリング処理を施したり、エポキシ系接着剤を塗布したりする方法等が挙げられる。このように処理を施しても、高温、高湿条件下では未だ満足な結果は得られていない。また、プロセス、生産効率の簡素化という観点からも望ましいものではない。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、エポキシ封止樹脂は貯蔵安定性が悪いなど種々の問題を有しており、一

方、貯蔵安定性や難燃性に優れたＰＰＳ樹脂においては、良好な成形性と十分な強度とを兼ね備えることができなかった。

【０００８】

そこで本発明は、成型性が良好であるとともに、他の部材との接着性にも優れ、硬化後には高い強度を有し、しかも良好な貯蔵安定性や難燃性を備えたポリフェニレンサルファイド樹脂組成物を提供することを目的とする。

【０００９】

また本発明は、長期耐湿信頼性の高い樹脂封止型半導体装置を提供することを目的とする。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は、（ａ）ポリフェニレンサルファイド混合樹脂と、（ｂ）球状の無機質充填剤と、（ｃ）フェノールアラルキル樹脂とを含有し、前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂は、溶融粘度が１０～１５０ポイズの範囲内の第１のポリフェニレンサルファイド樹脂と、溶融粘度が１５０～５００ポイズの範囲内で実質的に非架橋構造の第２のポリフェニレンサルファイド樹脂との混合物であり、前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂中における前記第１のポリフェニレンサルファイド樹脂の配合量は１０～８０重量％であり、前記第２のポリフェニレンサルファイド樹脂の配合量は９０～２０重量％であり、前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂は、高温結晶化温度が２２０～２４０℃であり、前記第２のポリフェニレンサルファイド樹脂が線状構造であって、かつ高温結晶化温度が２３５℃以下であることを特徴とするポリフェニレンサルファイド樹脂組成物を提供する。

【００１２】

さらに本発明は、ポリフェニレンサルファイド混合樹脂と、球状の無機質充填剤とを含有し、前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂は非ニュートン指数ｎが１．１以上である成分を含み、前記無機質充填剤は、平均粒径１μｍ以下の微細成分を含み、この微細成分の含有量は、無機質充填剤全体に対して５～４０重量％であり、前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂は、溶融粘度が１０～１５０ポイズの範囲内の第１のポリフェニレンサルファイド樹脂と、溶融粘度が１５０～５００ポイズの範囲内で実質的に非架橋構造の第２のポリフェニレンサルファイド樹脂との混合物であり、前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂中における前記第１のポリフェニレンサルファイド樹脂の配合量は１０～８０重量％であり、前記第２のポリフェニレンサルファイド樹脂の配合量は９０～２０重量％であり、前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂は、高温結晶化温度が２２０～２４０℃であり、前記第２のポリフェニレンサルファイド樹脂が線状構造であって、かつ高温結晶化温度が２３５℃以下であることを特徴とするポリフェニレンサルファイド樹脂組成物を提供する。

【００１３】

またさらに本発明は、第１および第２のポリフェニレンサルファイド樹脂の混合物からなるポリフェニレンサルファイド混合樹脂２０～７０重量％と球状の無機質充填剤３０～８０重量％とを含有し、前記第１のポリフェニレンサルファイド樹脂は、溶融粘度が１０～１５０ポイズの範囲内であり、前記第２のポリフェニレンサルファイド樹脂は、溶融粘度が１５０～５００ポイズの範囲内で実質的に非架橋構造であり、前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂中における前記第１のポリフェニレンサルファイド樹脂の配合量は１０～８０重量％であり、前記第２のポリフェニレンサルファイド樹脂の配合量は９０～２０重量％であり、前記ポリフェニレンサルファイド混合樹脂は、高温結晶化温度が２２０～２４０℃であり、前記第２のポリフェニレンサルファイド樹脂が線状構造であって、かつ高温結晶化温度が２３５℃以下であることを特徴とするポリフェニレン樹脂組成物を提供する。

【００１４】

また本発明は、半導体素子と、前記半導体素子を封止する樹脂層とを具備し、前記樹脂層

は、前述の樹脂組成物の硬化物を用いることを特徴とする樹脂封止型半導体装置が提供する。

【００１５】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

（実施例Ｉ）

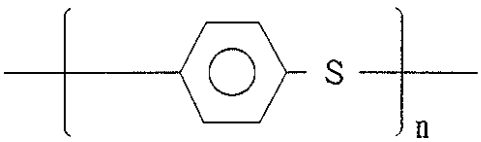
本実施例においては、ポリフェニレンサルファイド樹脂および無機質充填材とともに特定のウィスカーを配合することによって、リードフレームや半導体素子との接着性を高めたポリフェニレンサルファイド樹脂組成物について説明する。

【００１６】

本実施例においては、ポリフェニレンサルファイド樹脂は、ｐ－ジクロルベンゼンと硫化ナトリウムとの縮合反応により得られる化合物であればよく、下記一般式（１）で表わされる化合物であって公知の製造方法で合成される任意のものを使用することができる。

【００１７】

【化１】



（１）

上記一般式（１）中、ｎは１０以上の整数である。

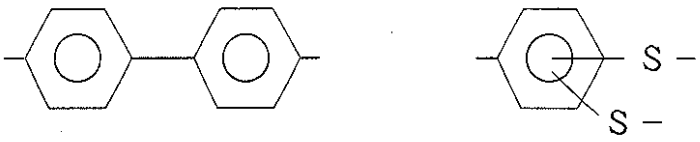
【００１８】

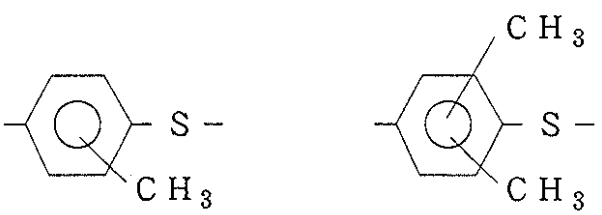
また、一般式（１）で表わされる構造鎖中に、以下に示すような基が含まれていてもよい。

【００１９】

【化２】

$-SO_2-$，$-CO-$，$-O-$





ポリフェニレンサルファイド樹脂としては、具体的には、例えば東燃化学社製ＬＮ－０１Ｇ，ＬＶ－０１Ｇ，ＬＮ－０２，ＬＮ－０３，ＬＮ－０４およびＬＣ－７などのリニア高

分子型；Ｔ－１，Ｔ－３ＡＧ，Ｔ－４ＡＧ，Ｔ－７，Ｔ－３およびＴ－４などのセミリニア型；Ｈ－１，Ｋ－２，Ｋ－３およびＫ－４などの架橋型および架橋前駆体の樹脂が挙げられる。さらに、東レ製Ｍ－３９１０，Ｌ－３３４０、呉羽製Ｗ－２０２、大日本インキ製ＥＸ－３１９２などを用いることもできる。これらの中でも、射出成型時における素子のボンディングワイヤの変形を防止するために低粘度タイプが特に好ましく、具体的には、ＬＮ－０１Ｇ、ＬＶ－０１Ｇ、ＬＮ－０２およびＨ－１などが挙げられる。また、本発明においてかかるポリフェニレンサルファイド樹脂の分子量は、５０００～５００００程度であることが流動性、成形性、機械特性の点から好ましい。

【００２０】

本発明のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物を半導体封止用として用いる場合には、耐湿信頼性の点から、Ｎａ，Ｃｌなどのイオン性不純物の含有量が５００ｐｐｍ以下であることが望まれる。ポリフェニレンサルファイド樹脂中のイオン性不純物は、次のような方法により除去して樹脂の高純度化を達成することができる。例えば、反応混合物のイオン交換水による水洗から濾過する方法、熱イオン交換水を用いて水洗から濾過する方法、およびオートクレーブを用いて強制的に不純物を除去する方法などを用いることができる。

【００２１】

上述したようなポリフェニレンサルファイド樹脂の配合量は、本実施例の樹脂組成物中、２０重量％以上７０重量％以下程度とすることが好ましい。２０重量％未満では、ポリフェニレンサルファイドが有している流動性等の効果を十分に得ることができないのみならず、ボンディングワイヤーの断線のおそれがある。一方７０重量％を越えると、成形収縮、熱膨張率が大きくなり、信頼性の低下を招く。

【００２２】

本実施例に用いる無機質充填剤としては、溶融シリカ、結晶性シリカ、ガラス、タルク、アルミナ、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マグネシア、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、および雲母などが挙げられる。これらのなかでも、低吸湿性で、しかも低溶融粘度の組成物が得られることから、溶融シリカ、結晶性シリカが特に好ましい。また、無機質充填剤の形状としては、破砕状、球状、亜球状、繊維状、燐ペン状のものが使用できるが、特に球状、亜球状のものが好ましい。球状シリカを用いる場合には、薄型パッケージへの充填性とボンディングワイヤーへのダメージを考慮して、その平均粒径は３０μｍ以下であることが望まれる。

【００２３】

上述したような球状シリカは、単独で用いてもよいが、平均粒径０．１～５μｍの小粒径シリカと、平均粒径１０～３０μｍの大粒径シリカとの粒径の異なる２種類を組み合わせて用いた場合には、流動性が向上するという利点が得られる。この際、大粒径シリカの配合量は、樹脂組成物に対して３０～７０重量％程度とし、小粒径シリカの配合量は、シリカの総量に対して０．５～３０重量％程度とすることが好ましい。

【００２４】

また、補強効果を向上させるために繊維状の無機質充填剤を使用してもよい。繊維状の充填剤としては、チタニア、ホウ酸アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、チタン酸カリウム、塩基性マグネシウム、酸化亜鉛、グラファイト、マグネシア、硫酸カルシウム、ホウ酸マグネシウム、二ホウ化チタン、α－アルミナ、クリソタイル、ワラストナイトなどのウィスカー類；Ｅガラス繊維、シリカアルミナ繊維、シリカガラス繊維などの非晶質繊維；チラノ繊維、炭化ケイ素繊維、ジルコニア繊維、γ－アルミナ繊維、α－アルミナ繊維、ＰＡＮ系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維などの結晶性繊維などが挙げられる。繊維状充填剤としては、平均繊維径５μｍ以下、最大繊維長５０μｍ以下のものが細部への充填性が良好であり、ワイヤーに対するダメージも少ないので好ましい。

【００２５】

上述したような無機質充填剤の配合量は、樹脂組成物全体に対して８０重量％以下とする

ことが好ましい。無機質充填剤の配合量が８０重量％を越えると樹脂組成物の流動性が不十分となり、ワイヤー流れ、ベッド移動、未充填などが引き起こされるおそれがある。しかしながら、無機質充填剤の配合量が過剰に少ない場合には、硬化物の熱膨張率が大きくなり、十分な耐熱衝撃性を得られないおそれがある。このため、無機質充填材は、樹脂組成物全体に対して３０重量％以上配合することが望まれる。

【００２６】

本実施例に用いられるチタニアウィスカーは、チタン酸カリウムウィスカーに酸処理および脱カリウム処理を施して得られたチタニアに対し、さらに熱処理を施すことによって単斜晶チタニアウィスカーとして製造することができる。単斜晶チタニアウィスカーは、平均繊維長５μｍ以下、最大繊維長５０μｍ以下のものが好ましく、その繊維径は、５μｍ以下であることが好ましい。これらの上限を越える寸法のウィスカーを配合すると、加工性の低下、ボンディングワイヤーの断線のおそれがある。なお、チタニアウィスカーとしては、平均繊維長１μｍ以下、最大繊維長３０μｍ以下、繊維径２μｍ以下のものがより好ましい。

【００２７】

また、ホウ酸アルミニウムウィスカーとしては、一般式$9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$、$2Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$、$Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$の３種類の化合物が挙げられる。これらの化合物は、次のような方法で合成することができる。例えば、Al_2O_3とH_3BO_3またはB_2O_3とを混合し、高温（２１００℃以上）で溶融混合した後、冷却し、繊維を成長させる溶融法により合成することができる。また、１０００～１４００℃の気体状態のAlF_3とB_2O_3中に水蒸気を通過させ繊維成長させる気相法により合成してもよい。さらに、内部フラックス法や外部フラックス法により合成することもできる。内部フラックス法は、次のような方法である。すなわち、単結晶を成長させる際、その反応温度でAl_2O_3またはAl_2O_3を発生する化合物を溶融液状化させる。そして、結晶成長を促進するB_2O_3、$Na_2B_4O_7$などのフラックス成分を混合して１２００～１４００℃で結晶成長を行なう。一方、外部フラックス法は、次のような方法である。すなわち、まず、Al_2O_3およびB_2O_3を発生する原料を１０００℃以上で加熱し、ここにアルカリ金属の塩化物、硫酸塩または炭酸塩を反応に関与しないフラックスとして加える。次いで、この混合物を１０００～１２００℃に加熱して$9Al_2O_3 \cdot B_2O_3$を成長させることによってウィスカーを合成する。

【００２８】

これらの方法のいずれにより製造されたウィスカーを用いてもよい。ホウ酸アルミニウムウィスカーは、特に平均繊維長５μｍ以下、最大繊維長５０μｍ以下のものが好ましく、その繊維径は５μｍ以下であることが好ましい。これらの上限を越える寸法のウィスカーを配合すると、加工性の低下、ボンディングワイヤーの断線のおそれがある。なお、ホウ酸アルミニウムウィスカーとしては、平均繊維長１μｍ以下、最大繊維長３０μｍ以下、繊維径２μｍ以下のものが特に好ましい。

【００２９】

さらに、上述したような単斜晶チタニアウィスカーやホウ酸アルミニウムウィスカーに対して、一般に用いられている有機ケイ素系カップリング剤、Ｔｉ系カップリング剤、Ａｌ系カップリング剤、Ｚｒ系カップリング剤等により表面処理を施して用いると、得られる樹脂組成物の流動性や硬化後の強度を向上させることができる。

【００３０】

本実施例の樹脂組成物において、チタニアウィスカーおよび／またはホウ酸アルミニウムウィスカーの配合量は、前述の無機質充填剤に対して５０重量％以下とすることが好ましい。５０重量％を越えると、樹脂組成物の粘度が上昇し、成形性の低下、ボンディングワイヤーの断線のおそれがある。しかしながら、チタニアウィスカーの配合量が少なすぎる場合には、その効果を十分に発揮させることができないので、前述の無機質充填剤に対して５重量％以上の割合で配合することが望まれる。

【００３１】
また本実施例においては、樹脂組成物の弾性率を低下させる目的で、耐熱性熱可塑性樹脂、耐熱性ゴムなどを添加してもよい。耐熱性熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ＡＢＳ樹脂、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、およびフッ素ゴムなどが挙げられる。さらに、各種プラスチック粉末、各種エンジニアリングプラスチック粉末などを添加して、樹脂組成物に低応力性を付与することも可能である。低応力を付与する成分の最大粒子サイズは、１００μｍ以下であることが好ましく、５０μｍ以下がより好ましい。ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物中の耐熱性熱可塑性樹脂、耐熱ゴム成分等の粒子サイズが大きい場合には、樹脂封止の際、半導体素子およびボンディングワイヤーにダメージを与え、信頼性を著しく低下させるおそれがある。

【００３２】
さらに、目的に応じて、本実施例の樹脂組成物には種々の添加剤を配合することができる。例えば、金型との離型性を向上させるための耐熱ワックス等の離型剤や、樹脂層と半導体素子またはリードフレームとの接着性を向上させるための接着性付与剤、カップリング剤、酸化防止剤、熱安定剤、腐食防止剤、紫外線防止剤、結晶核剤、流動性付与剤、およびバリ止め剤等が挙げられる。これらの成分の配合量は、本発明のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物の特性を損なわない範囲で適宜決定することができる。

【００３３】
本発明のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物は、例えば無機質充填剤をヘンシェルミキサーで混合しながらカップリング剤を処理し、樹脂成分と混合した後、押し出し機などの加工機で溶融混合からペレタイザーなどを用いてペレット化させることにより製造することができる。

【００３４】
本発明のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物を用いて半導体素子を封止するに当たっては、インジェクション成形、圧縮成形、トランスファ成形、注型等の任意の成形方法を使用することができる。また、樹脂シートを作製して所定のサイズにカットした後、半導体素子の上下から圧着する成形方法等にも適用可能であり、フリップチップ等の表面実装に適用してもよい。

【００３５】
さらに本発明のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物は、上述したように半導体素子の封止に用いるのみならず、精密電子部品、精密電気部品、自動車部品、摺動部材、耐熱積層板、マウント剤、注型材料の他、耐熱接着剤や耐熱塗料として使用することもできる。

【００３６】
本実施例のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物は、チタニアウィスカーおよびホウ酸アルミニウムウィスカーの少なくとも一方のウィスカーが配合されているので、従来のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物に比べて樹脂組成物の粘度が低く、機械的特性も優れており、他の部材との接着性も良好である。しかも、ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物の特性である貯蔵安定性や難燃性は何等損なわれることはない。

【００３７】
このため、本実施例の樹脂組成物を用いて半導体素子の封止を行なった場合には、半導体素子のボンディングワイヤーの変形もなく、リードフレームや半導体素子との接着性に優れ、高温高湿条件での吸湿量を低く抑えることができる。加えて、低粘度ゆえに成形時間は短縮され、有害なハロゲン化合物や三酸化アンチモンを配合することなく難燃化を達成することができる。したがって、本実施例のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物を用いて半導体素子を封止することにより、長期にわたって良好な信頼性を有する樹脂封止型半導体装置を製造することができる。

【００３８】
以下、本発明の実施例および比較例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例Ｉ－１）
下記表１および２に示す処方にしたがって、充填剤成分と樹脂成分とをそれぞれ配合し、ヘンシェルミキサー中に充填剤成分を仕込み、回転数４０００ｒｐｍで混合させながら、充填剤にカップリング処理を施した。次いで、ポリフェニレンサルファイド樹脂成分を添加してさらに混合を行なうことにより、均一なポリフェニレンサルファイド樹脂組成物の粉体を得て、それぞれ実施例（１～８）、比較例（１～３）および参考例とした。

【００３９】
各粉体を、二軸押し出し機により２８０℃～３１０℃の混練り温度のもと、ダイス６穴を用いて試作した。混練りされた吐出樹脂を水冷し、ペレタイザーを用いて所定のサイズにカットして樹脂ペレットを作製した。

【００４０】
【表１】

表　1

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ＰＰＳ－１	40					40	40	40
ＰＰＳ－２		40						
ＰＰＳ－３			40					
ＰＰＳ－４				40				
ＰＰＳ－５					40			
ＰＰＳ－Ａ								
球状ｼﾘｶA 平均粒径22μｍ	48	48	48	48	48	36.3	48	48
球状ｼﾘｶB 平均粒径0.5μｍ	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.3	5.4	5.4
チタニアウィスカーＡ	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	17.8		
チタニアウィスカーＢ							6.0	
チタニアウィスカーＣ								6.0
チタン酸カリウムウィスカー								
炭化ケイ素ウィスカー								
Ｅガラス繊維								
カーボンブラック	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ｴﾎﾟｷｼｼﾗﾝｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ 剤A-187	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

【００４１】
【表２】

表　2

	比較例			参考例
	1	2	3	
ＰＰＳ－１	40	40	40	40
ＰＰＳ－２				
ＰＰＳ－３				
ＰＰＳ－４				
ＰＰＳ－５				
ＰＰＳ－Ａ				40
球状シリカＡ　平均粒径２２μｍ	48	48	48	48
球状シリカＢ　平均粒径0.５μｍ	5.4	5.4	5.4	5.4
チタニアウィスカーＡ				6.0
チタニアウィスカーＢ				
チタニアウィスカーＣ				
チタン酸カリウムウィスカー	6.0			
炭化ケイ素ウィスカー		6.0		
Ｅガラス繊維			6.0	
カーボンブラック	0.3	0.3	0.3	0.3
エポキシシランカップリング剤 A-187	0.3	0.3	0.3	0.3

表１および２中の数値は、各成分の配合量を重量％で示したものである。

【００４２】

ここで、表に示した略号は、それぞれ以下のポリフェニルサルファイド樹脂を示す。

【００４３】

ＰＰＳ－１　：リニア高分子型　ＬＮ－０１（東燃化学社製）

ＰＰＳ－２　：架橋型前駆体高分子型　Ｈ－１（東燃化学社製）

ＰＰＳ－３　：セミリニア高分子型　ＬＪ－０３（東燃化学社製）

ＰＰＳ－４　：Ｍ－３９１０（東レ製）

ＰＰＳ－５　：Ｍ－３３４０（東レ製）

ＰＰＳ－Ａ　：リニアー高分子型：低粘度タイプ

これらのポリフェニレンサルファイド樹脂中のNa^+　イオンおよびCl^-　イオン濃度を下記表３にまとめる。

【００４４】

【表３】

表　3

ニートレジン	Na^+ イオン(ppm)	Cl^- イオン(ppm)
ＰＰＳ－１	２４	３０
ＰＰＳ－２	１２０	２３５
ＰＰＳ－３	８７	１１３
ＰＰＳ－４	３１８	１６４
ＰＰＳ－５	２１５	１４２
ＰＰＳ－Ａ	１５６０	８７５

表３に示すように、参考例の樹脂組成物に配合したポリフェニレンサルファイド樹脂（ＰＰＳ－Ａ）は、イオン性不純物の濃度が極めて高いものである。

【００４５】

なお、実施例（１～８）の樹脂組成物に配合したチタニアウィスカーＡ～Ｃは、いずれも繊維径０．１～１μｍ、繊維長１０～２０μｍであり、これらのうちＢおよびＣには、それぞれエポキシシラン系表面処理およびアミノシラン系表面処理を施した。

【００４６】

一方、比較例の樹脂組成物に配合したウィスカーの寸法は、それぞれ以下のとおりである。

【００４７】

チタン酸カリウムウィスカー：繊維径０．４μｍ、繊維長１０～２０μｍ
炭化ケイ素ウィスカー：繊維径５．０μｍ、繊維長５～２００μｍ
Ｅガラス繊維　　：繊維径１０μｍ、繊維長６０μｍ

上述のようにして得られた各ペレットを１５０℃で２０時間乾燥した後、ＤＩＰ１４ｐｉｎ金型に搭載されたスクリュウプリプラ方式縦型射出成型機により、図１に示すようなテスト用素子（２ｍｍ□チップ）を樹脂封止した。成形は、溶融温度３１０℃、金型温度１７０℃で射出圧５００ｋｇ／ｃｍ^2　、加圧時間２０秒の条件で行なった。また、各種試験片が成形できる金型を用いて、同一の成形条件で成形体を作製した。なお、図１において、２はリードフレーム、７はつりピン部、８はダイバー部を示している。

【００４８】

ここで用いたテスト用素子の封止前の断面図を図２に示し、封止後に得られたパッケージの概略を図３に示す。図２に示すように、ダイパッド５上にマウント剤４を介して半導体チップ３が実装されており、この半導体チップ３とリードフレーム２とは、ボンディングワイヤ６により接続されている。このような素子を各樹脂組成物で封止した後、リードカットによりリードフレーム２をカットし、かつ曲げ加工を施すことにより図３に示すようなパッケージ１を製造した。

【００４９】

得られた素子の不良をチェックした後、まず、以下のようにして成形体の外観、金型汚れおよびパッケージの充填性を調べた。成形体の外観は、パッケージ表面の顕微鏡観察によりヒケ、外部巣の有無を観察することにより評価し、金型汚れは、同一金型において同一品の成型を１００ショット行ない、その後の金型表面を観察し判定した。また、パッケージの充填性は、パッケージの顕微鏡観察により未充填の有無を観察した。

【００５０】

また、前述と同様のパッケージにおける樹脂層とリードフレームとの接着性を次のように

して調べた。具体的には、プレッシャクッカーにレッドインクを収容し、２．５ａｔｍ雰囲気で処理した後、パッケージ内部のつりピン部７におけるインク侵入距離を測定した。なお、工程は次の通りである。

【００５１】

１）プレッシャクッカー（レッドインク）テスト
２）水洗浄
３）水分拭き取り
４）リードフレーム－樹脂層の層間破壊
５）顕微鏡観察

さらに、実施例、比較例および参考例のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物について、以下のような手段により一般特性を調べた。

ガラス転移点　　：セイコー電子製ＴＭＡ
熱膨張率　　：セイコー電子製ＴＭＡ
曲げ強度および弾性率　　：ＪＩＳ　Ｋ－６９１１
吸水率（８５℃８５％　１６８時間）：ＴＡＢＡＩ製高温恒湿槽

得られた結果を、成形性の評価とともに下記表４にまとめる。

【００５２】

さらに、実施例（１～８）、比較例（１～３）および参考例の樹脂組成物を用いて封止したパッケージに対して、Ｘ線撮影を行なうことによりワイヤー流れを観察してボンディングワイヤの変形を調べ、２０個のサンプルについて－６５℃、室温、１５０℃を１サイクルとする冷熱サイクルを５０～４００回サイクル繰り返してデバイスの動作特性チェックにより不良発生率を調べた。

【００５３】

また、プレッシャクッカーにより耐湿性を評価した。具体的には、各パッケージを１２７℃、２．５気圧の飽和水蒸気中に所定時間放置し、各時間経過毎の不良（リーク不良、オープン不良）発生率を調べ、耐湿性を評価した。

【００５４】

各信頼性テストの結果を、下記表５にまとめる。

【００５５】

【表４】

表　4

		実施例								比較例			参考例
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	
成形性	成型体の外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	金型汚れ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	パッケージの充填性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	加圧成型時間（sec）	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
一般特性	リードフレームとの接着力／つぶし侵入距離(mm)	0.2	0.2	0.1	0.5	0.3	0.1	0.1	0.1	2.8	5.5	4.6	1.2
	ガラス転移点（℃）	89	85	89	90	90	93	98	96	89	90	87	85
	熱膨張率（$\times 10^{-5}deg^{-1}$）	2.1	2.5	2.1	2.5	2.5	1.9	2.0	2.0	2.6	2.3	2.5	2.1
	曲げ強度　[25℃]（kg／mm^2）	14	10.1	16.1	9.1	10.3	16.7	15.8	14.4	8.9	11.7	9.6	13
	曲げ弾性率　[25℃]（kg／mm^2）	1080	1030	1014	1030	1030	1011	1130	1075	1030	1230	1055	1067
	吸水率 [85℃, 85%　168H]（ppm）	1049	2700	1120	2200	2315	995	1006	1010	1350	1200	1150	1632

表４中、“○”は、成型体の外観、金型汚れ、およびパッケージの充填性について、それぞれ次の結果を示す。

【００５６】

成形体の外観：連続１００ショットで外観良好であった

金型汚れ：連続１００ショット後、金型汚れ無し

パッケージの充填性：１００ショット成形で未充填の発生無し

【００５７】

【表５】

表　5

			実施例								比較例			参考例
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	
			2.5	2.0	7.3	8.9	6.5	8.6	1.6	2.0	12.3	18.4	20.5	2.5
信頼性テスト	ボンディングワイヤーの変形（%）		0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	3/20
	冷熱サイクルテスト（サイクル）［−65℃〜150℃］	50 サイクル	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	3/20	1/20	1/20	12/20
		100 サイクル	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	3/20	4/20	4/20	18/20
		200 サイクル	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	3/20	4/20	4/20	18/20
		400 サイクル	0/20	2/20	0/20	1/20	1/20	0/20	0/20	0/20	11/20	8/20	8/20	20/20
	耐湿信頼性 125℃ 2.5atm	100 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	12/20
		200 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	2/20	1/20	20/20
		400 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	2/20	6/20	6/20	—
		500 時間	0/20	1/20	1/20	0/20	1/20	0/20	0/20	0/20	6/20	13/20	12/20	—

上述の表４の結果から、本発明（実施例１～８）、比較例および参考例のいずれの樹脂組成物も、成形性は良好であることがわかる。しかしながら、一般特性には、チタニアウィスカーを配合した本発明の樹脂組成物の効果が明確に現れている。すなわち、比較例の樹脂組成物を用いて半導体素子を封止した場合には、リードフレームや半導体素子に対する樹脂層の接着力が極めて弱く、つりピン侵入距離は最大で５．５ｍｍにも及んでいる。これに対し、本発明の樹脂組成物は優れた接着力を有しており、つりピン侵入距離はほとん

どの場合０．３ｍｍ以下である。また、曲げ強度等についても、本発明の樹脂組成物は、一般的に向上が認められる。

【００５８】

さらに、本発明の樹脂組成物は高流動性、すなわち、低粘度であるため、表５に示されるようにボンディングワイヤの変形は最小で１．６％であり、冷熱サイクルテストや耐湿信頼性試験に供した際も、不良はほとんど発生しない。これに対し、比較例の樹脂組成物では、ボンディングワイヤの変形は２０．５％にも及んでおり、冷熱サイクルテストでは、４００サイクルでサンプルの半数程度が不良となっている。また、耐湿信頼性試験についても、５００時間でほぼ半数のサンプルが不良となっている。これらの結果から、チタニアウィスカーを配合しない樹脂で封止した半導体装置は、信頼性が乏しいことがわかる。

【００５９】

なお、イオン性不純物の含有量が高いポリフェニレンサルファイド樹脂を用いた樹脂組成物を、参考例の結果として示している。

【００６０】

上述の例では、本実施例の樹脂組成物を用いてＤＩＰ型のパッケージを作製したが、これに限定されるものではなく、フリップチップ、ＢＧＡ（ボールグリッドアレイ）等の表面実装に本発明の樹脂組成物を応用することもできる。

【００６１】

ここで、本発明の樹脂封止型半導体装置の他の例を表わす断面図を、図４に示す。図４に示す樹脂封止型半導体装置１０においては、半導体素子１２は、バンプ１３を介して基板１１上に実装されており、半導体素子１２と基板１１との間隙、および半導体素子の周囲は、本発明の樹脂組成物を硬化させてなる樹脂層１４により封止されている。かかる樹脂封止型半導体装置１０は、例えば、射出成形法、加熱含浸法、シートを用いた加圧加熱成形法などにより製造することができる。

（実施例Ｉ－２）

下記表６および７に示す処方にしたがって、充填剤成分と樹脂成分とをそれぞれ配合しヘンシェルミキサー中に充填剤成分を仕込み、回転数５０００ｒｐｍで混合させながら、充填剤にカップリング処理を施した。次いで、ポリフェニレンサルファイド樹脂成分を添加してさらに混合を行なうことにより、均一なポリフェニレンサルファイド樹脂組成物の粉体を得て、それぞれ実施例（９～１５）、比較例（４～６）とした。

【００６２】

各粉体を、二軸押し出し機により２８０℃～３１０℃の混練り温度のもと、ダイス６穴を用いて試作した。混練りされた吐出樹脂を水冷し、ペレタイザーを用いて所定のサイズにカットして樹脂ペレットを作製した。

【００６３】

【表６】

表 6

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
ＰＰＳ－６	40	40	40	20		40	40
ＰＰＳ－７							
ＰＰＳ－８				20	20		
ＰＰＳ－９					20		
ＰＰＳ－Ａ							
球状シリカＡ　平均粒径２２μｍ	48	48	48	48	48	42.7	31.9
球状シリカＢ　平均粒径0.５μｍ	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	4.7	3.5
ホウ酸アルミニウム　Ａ	6			6	6	12	24
ホウ酸アルミニウム　Ｂ		6					
ホウ酸アルミニウム　Ｃ			6				
カーボンブラック	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
エポキシシランカップリング剤 A-187	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

【００６４】
【表７】

表　7

	比較例4	比較例5	比較例6
ＰＰＳ－6	40		
ＰＰＳ－7			
ＰＰＳ－8		20	
ＰＰＳ－9		20	
ＰＰＳ－Ａ			40
球状シリカＡ　平均粒径２２μm	54	54	54
球状シリカＢ　平均粒径0.5μm	6	6	6
ホウ酸アルミニウム　Ａ			
ホウ酸アルミニウム　Ｂ			
ホウ酸アルミニウム　Ｃ			
カーボンブラック	0.3	0.3	0.3
エポキシシランカップリング剤 A-187	0.3	0.3	0.3

表６および７中の数値は、各成分の配合量を重量％で示したものである。

【００６５】

ここで、表に示した略号は、それぞれ以下のポリフェニレンサルファイド樹脂を示す。

【００６６】

ＰＰＳ－６　：リニア高分子型　ＬＮ－０１Ｇ　（東燃化学社製）

ＰＰＳ－７　：リニア高分子型　ＬＮ－０２Ｇ　（東燃化学社製）

ＰＰＳ－８　：分岐高分子型　ＬＶ－０１（東燃化学社製）

ＰＰＳ－９　：リニア高分子型　ＬＪ－０３Ｇ（東燃化学社製）

ＰＰＳ－Ａ　：リニア高分子型　低粘度タイプ

これらのポリフェニレンサルファイド樹脂中のNa^+　イオンおよびCl^-　イオン濃度を下記表８にまとめる。

【００６７】

【表８】

表　8

ニートレジン	Na^+ イオン(ppm)	Cl^- イオン(ppm)
ＰＰＳ－６	２４	３０
ＰＰＳ－７	２７	４５
ＰＰＳ－８	５１	６１
ＰＰＳ－９	３２	４６
ＰＰＳ－Ａ	１５６０	８７５

表８に示すように、比較例の樹脂組成物に配合したポリフェニレンサルファイド樹脂（ＰＰＳ－Ｂ）は、イオン性不純物の濃度が極めて高いものである。

【００６８】

なお、実施例（９～１５）の樹脂組成物に配合したホウ酸アルミニウムウィスカー（Ａ～Ｃ）は、いずれも繊維径０．５～１０μｍ、繊維長１～３０μｍである。

【００６９】

上述のようにして得られた各ペレットを１５０℃で２０時間乾燥した後、ＤＩＰ１４ｐｉｎ金型に搭載されたプリペラ方式縦型射出成型機により、図１に示したようなテスト用素子（２ｍｍ□チップ）を樹脂封止した。成形は、溶融温度３１０℃、金型温度１７０℃で射出圧４００ｋｇ／ｃｍ^2　の条件で行なった。なお、加圧時間は、下記表９および１０に示すとおりとした。また、各種試験片が成形できる金型を用いて、同一の成形条件で成形体を作製した。

【００７０】

得られた素子の不良をチェックした後、まず、以下のようにして成形体の外観、金型汚れおよびパッケージの充填性を調べた。成形体の外観は、パッケージ表面の顕微鏡観察によりヒケ、外部巣の有無を観察することにより評価し、金型汚れは、同一金型において同一品の成型を５０ショット行ない、その後の金型表面を観察し判定した。また、パッケージの充填性は、パッケージの顕微鏡観察により未充填の有無を観察した。

【００７１】

本実施例においては、加圧成形時間は、次のような条件を満たす時間とした。具体的には、金型からの離型が問題なく、連続成形可能な時間を加圧成形時間とした。樹脂層とＣｕフレームとの接着性は、Ｃｕ製リードフレーム金属基材表面に２ｍｍ□成形体を形成し、専断接着強度を測定することにより求めた。

【００７２】

また、前述の実施例（Ｉ－１）と同様の手法により、レッドインクテストを行なって、ツリピン部のインクの侵入距離を測定した。

【００７３】

さらに、各樹脂組成物のガラス転移温度、熱膨張率、曲げ強度および弾性率、吸水率について、実施例（Ｉ－１）と同様の手段で調べるとともに、溶融粘度を、シマズ製作所製高化式フローテスターを用いて、３０ｋｇｆ荷重のもとで測定した。

【００７４】

得られた結果を、成形性の評価とともに下記表９および１０にまとめる。

【００７５】

【表９】

表　9

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
成型体の外観	○	○	○	○	○	○	○
金型汚れ	○	○	○	○	○	○	○
パッケージの充填性	○	○	○	○	○	○	○
加圧成型時間（sec）	7	7	7	10	10	7	7
Cuフレームとの接着力（kg／mm^2）	0.2	0.6	0.5	1	0.9	0.5	0.8
Cuリードフレームとの接着力／レッドインクテストつぶし侵入距離(mm)	0	0	0	0	0	0	0
ガラス転移点（℃）	90.4	90.2	89.4	89	85.7	89.8	90.1
熱膨張率（$\times 10^{-5}deg^{-1}$）	2.3	2.3	2.1	2.3	2.1	2.1	2.1
曲げ強度　[25℃]（kg／mm^2）	11	11.9	12	12.2	12.8	12.5	13.2
曲げ弾性率　[25℃]（kg／mm^2）	1022	1019	1030	1056	1059	1089	1107
吸水率［85℃，85%　168H］（ppm）	1076	1014	1026	1108	1183	1076	1096

【００７６】
【表１０】

表　１０

	比較例４	比較例５	比較例６
成型体の外観	○	○	○
金型汚れ	○	○	○
パッケージの充填性	○	○	○
加圧成型時間（sec）	7	15	15
Cuフレームとの接着力（kg／mm^2）	0	0	0
Cuﾘｰﾄﾞﾌﾚｰﾑ との接着力／ﾚｯﾄﾞｲﾝｸﾃｽﾄ つりピン侵入距離(mm)	5.8	3.9	7.2
ガラス転移点（℃）	91.3	87	85
熱膨張率（×１０$^{-5}$deg^{-1}）	2.4	2.3	2.4
曲げ強度　[25℃]（kg／mm^2）	8.4	11.3	8.1
曲げ弾性率　[25℃]（kg／mm^2）	1025	1048	1023
吸水率［85℃，85%　168H］（ppm）	1089	1198	1209

表９および１０中、“○”は、成型体の外観、金型汚れ、およびパッケージの充填性について、それぞれ次の結果を示す。

【００７７】

成形体の外観：連続５０ショットで外観良好であった

金型汚れ：連続５０ショット後、金型汚れ無し

パッケージの充填性：５０ショット成形で未充填の発生無し

さらに、実施例（９～１５）、比較例（４～６）の樹脂組成物を用いて封止したパッケージに対して、Ｘ線撮影を行なうことによりワイヤー流れを観察してボンディングワイヤの変形を調べ、２０個のサンプルについて－６５℃、室温、１５０℃を１サイクルとする冷熱サイクルを２０～５００回サイクル繰り返してデバイスの動作特性チェックにより不良発生率を調べた。

【００７８】

また、プレッシャクッカーにより耐湿性を評価した。具体的には、各パッケージを１２７℃、２．５気圧の飽和水蒸気中に所定時間放置し、各時間経過毎の不良（リーク不良、オープン不良）発生率を調べ、耐湿性を評価した。

【００７９】

各信頼性テストの結果を、下記表１１および１２にまとめる。

【００８０】

【表１１】

表　１１

		実施例９	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
ボンディングワイヤーの変形　（%）		6.3	4.2	4.2	3.8	5.5	6.7	7.3
冷熱サイクルテスト（−65℃〜150℃）（サイクル）不良個数／供試試料数	20 サイクル	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20
	50 サイクル	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20
	100 サイクル	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20
	200 サイクル	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20
	500 サイクル	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20
耐湿信頼性テスト（125℃，2.5atm）不良個数／供試試料数	50時間	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20
	100時間	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20
	200時間	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20
	500時間	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20
	1000時間	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	0／20	1／20

【００８１】
【表１２】

表　１２

		比較比４	比較比５	比較比６
ボンディングワイヤーの変形　（％）		7.5	8.2	8.4
冷熱サイクルテスト（－65～150℃） （サイクル） 不良個数／供試試料数	20 ｻｲｸﾙ	0／20	0／20	3／20
	50 ｻｲｸﾙ	2／20	0／20	11／20
	100 ｻｲｸﾙ	4／20	1／20	13／20
	200 ｻｲｸﾙ	6／20	3／20	20／20
	500 ｻｲｸﾙ	14／20	6／20	
耐湿信頼性テスト（125℃，2.5atm） 不良個数／供試試料数	50時間	0／20	0／20	8／20
	100時間	0／20	0／20	14／20
	200時間	0／20	0／20	20／20
	500時間	2／20	1／20	
	1000時間	3／20	4／20	

表９および１０の結果から、本発明（実施例９～１５）、および比較例（４～６）の樹脂組成物は、いずれも成形性は良好であることがわかる。しかしながら、一般特性には、ホウ酸アルミニウムウィスカーを配合した本発明の樹脂組成物の効果が明確に現れている。すなわち、比較例の樹脂組成物を用いて半導体装置を封止した場合には、リードフレームや半導体素子に対する樹脂層の接着力が極めて弱く、つりピン侵入距離は最大で７．２ｍｍにも及んでいるのに対し、本発明の樹脂組成物は優れた接着力を有しており、つりピン侵入距離は０ｍｍである。また、曲げ強度等についても、本発明の樹脂組成物は、一般的に向上が認められる。

【００８２】

さらに、表１１および１２に示されるように、本発明の樹脂組成物で封止した際には、ボンディングワイヤーの変形が少なく、冷熱サイクルテストや耐湿信頼性試験に供した際も、不良はほとんど発生しない。これに対して、比較例の樹脂組成物では、ボンディングワイヤの変形は８．４％にも及んでおり、冷熱サイクルテストでは、２００サイクルで全てのサンプルが不良となっているものもある。また、耐湿信頼性試験についても、５００時間では確実に不良が発生している。これらの結果から、ホウ酸アルミニウムウィスカーを配合しない樹脂組成物で封止した半導体装置は、信頼性が乏しいことがわかる。

（実施例ＩＩ）

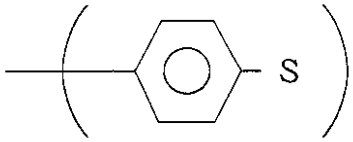
本実施例では、ポリフェニレンサルファイド樹脂および無機質充填材とともに特定の化合物を配合することにより、リードフレームや半導体素子との接着性を高めたポリフェニレンサルファイド樹脂組成物を説明する。

【００８３】

本実施例で用いられるポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）樹脂は、下記一般式（２）で表わされる繰り返し単位を有する熱可塑性樹脂であり、大きく分けてリニア型と架橋型とがある。リニア型は、一般式（２）で表わされる繰り返し単位が鎖状に連なった構造を有するものである。

【００８４】

【化３】

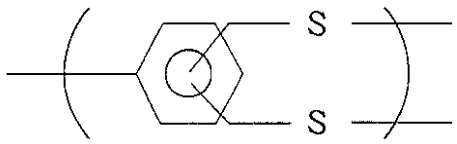


（２）

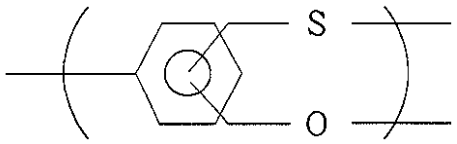
一方、架橋型は、例えば、一般によく知られているジハロベンゼンとアルカリ金属重硫化物とを極性溶媒中で触媒下重合させた重合体を酸素雰囲気下で加熱することにより架橋させて高重合度化したものである。より具体的には、下記一般式（３）、（４）で表わされる構造をとる。

【００８５】

【化４】



（３）

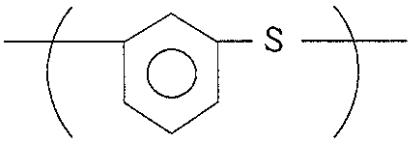


（４）

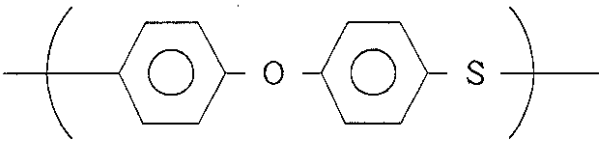
本実施例において用いられるＰＰＳ樹脂は、上記一般式（２）～（４）のいずれを用いてもよい。さらに、例えばメタ結合、エーテル結合、および置換フェニルサルファイド結合等のその他の結合を構造中に含んでいてもよい。構造中に含み得る単位としては、具体的には、下記一般式（５）～（１３）で表わされる構造単位が挙げられる。ただし、このような構造単位の割合は、重合体中の繰り返し単位内に３０モル％未満とすることが望まれる。このような繰り返し単位の割合が３０モル％以上となると、重合体の結晶性に影響を及ぼし、耐熱性の低下を招くために好ましくない。

【００８６】

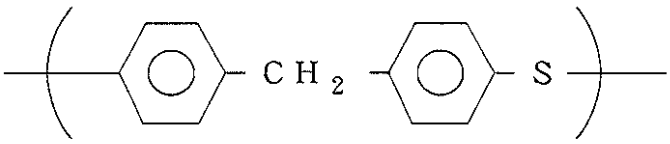
【化５】



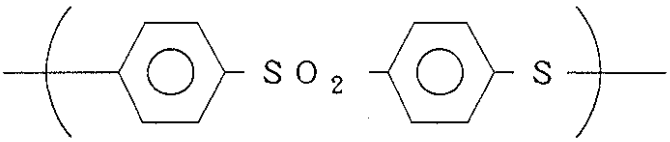
（５）



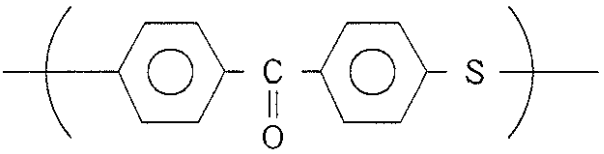
（６）



（７）

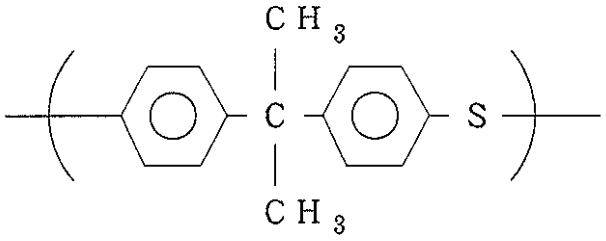


（８）

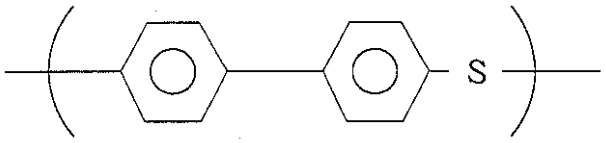


（９）

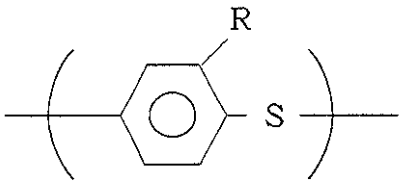
【００８７】
【化６】



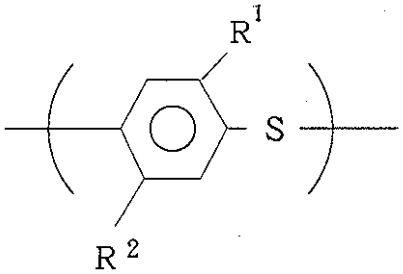
(10)



(11)



(12)



(13)

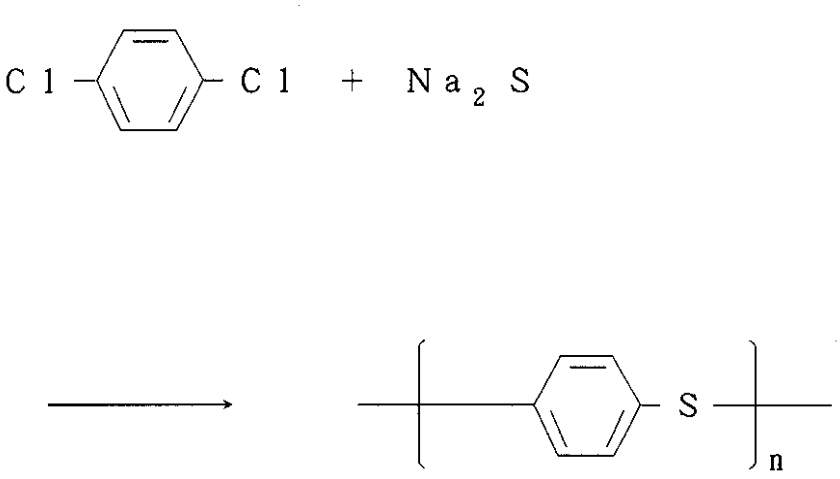
ここで、式中、R、R^1　、R^2　はそれぞれ独立にアルキル基、ニトロ基、カルボン酸基、アミノ基、カルボン酸の金属塩基、アルコキシ基を示す。

【００８８】

なお、リニア型のＰＰＳ樹脂は、例えば下記化学式で表わされるように、ｐ－ジクロロベンゼンと硫化ナトリウムとを縮合反応させることによって合成することができる。

【００８９】

【化７】



式中、ｎは１０以上の整数である。

【００９０】

これらのＰＰＳ樹脂は低吸湿性、低誘電率であるためリードフレーム等の金属との密着性が向上し、半導体装置の封止用として好適である。

【００９１】

なお、本実施例においては、ＰＰＳ樹脂として前述の（実施例Ｉ）において説明したようなものを用いることもできる。

【００９２】

本実施例の樹脂組成物においては、樹脂強度、耐衝撃性等の機械的強度を向上させる観点から、無機質充填剤を添加することが好ましい。

【００９３】

無機質充填剤の具体例としては、溶融シリカ粉末、結晶性シリカ粉末、ガラス繊維、タルク、アルミナ粉末、窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、ケイ酸カルシウム粉末、炭酸カルシウム粉末、硫酸バリウム粉末、およびマグネシア粉末等が挙げられる。

【００９４】

これらのうちでは、溶融シリカ粉末や結晶性シリカ粉末およびガラス繊維を単独もしくは混合させて用いたものが、耐湿性、半導体装置の封止を用途にした場合の信頼性の観点から最も好ましい。シリカ粉末を用いる際には、粉砕状、球状、微細状のものを適宜組み合わせて用いる。

【００９５】

またＰＰＳ樹脂に対する無機質充填剤の添加量は、ＰＰＳ樹脂１００重量部に対して２５～５５０重量部が好ましく、より好ましくは１５０～４００重量部である。２５重量部未満では低粘度のＰＰＳ樹脂を用いたとき成形性が悪化し、また耐熱性や耐衝撃性についても十分な特性を得ることができない。一方５５０重量部を越えると無機質充填剤を樹脂で十分にぬらすことができないため、溶融粘度が著しく上昇し、ワイヤ変形や断線を招いてしまう。

【００９６】

さらに、耐湿性をより向上させるために無機質充填剤の表面処理を行うことが好ましい。この場合、通常の表面処理に用いられるようなシランカップリング剤であればいかなるものでも用いることができ、具体的にはエポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシラン、アクリルシラン等が挙げられる。

【００９７】

シランカップリング剤の添加量は無機質充填剤１００重量部に対して０．０２～１０重量部が好ましい。０．０２重量部未満だと強度向上などのカップリング効果が得られず、また１０重量部を越えると耐湿性、信頼性の悪化を招き、好ましくない。

【００９８】
次に、本実施例の樹脂組成物に（ｃ）成分として配合される化合物について詳細に説明する。（ｃ）成分の化合物は、接着性を付与する作用を有するものであり、インデンの重合体、フェノールアラルキル樹脂およびノボラック型フェノール樹脂から選択された少なくとも１種の化合物を用いることができる。
【００９９】
インデンの重合体は、インデンの単独重合体または共重合体である。共重合体の場合には、インデン単量体のモル数をＩ、インデンと共重合する単量体のモル数をＳとしたときに、Ｉ／Ｓ≧１．５であることが密着性の向上という観点から好ましい。Ｉ／Ｓ≧１．５であれば、インデン類特有の粘着性が発現しやすくなるため密着性が向上するが、Ｉ／Ｓが１．５未満だとこの効果を十分に得ることが困難となる。
【０１００】
ここで、インデンと共重合する単量体としてはスチレン、ビニルナフタレンおよびビニルビフェニル等のビニル芳香族系の単量体が耐湿性の観点から好ましい。
【０１０１】
これらの重合体は、フリーデルクラフト型触媒等を用いたカチオン重合や、２５０℃以上の高温による熱重合法等によって生成することができる。こうして得られたインデン重合体は、ＰＰＳ樹脂と同様に低吸湿性、低誘電率である。したがって、ＰＰＳ樹脂にインデンの重合体を添加すると吸湿性がさらに低下し、誘電率もさらに低下する。これに起因して樹脂層とリードフレーム等の金属との密着性が向上する。またこのような樹脂は、成形温度での溶融粘度も低下する。すなわち流動性が高くなるので、無機質充填剤を高充填することが可能となり、樹脂強度、耐衝撃性が向上する。さらに寸法安定性も向上し、低分子量のＰＰＳ樹脂を用いたときの成形体のヒケ防止等に特に有効である。
【０１０２】
また、ＰＰＳ樹脂に対するインデンの重合体の添加量は、ＰＰＳ樹脂１００重量部に対して５～１００重量部であることが好ましい。添加量が５重量部未満であるとインデンの重合体が成形体表面にほとんど現れないため密着性が低下して、その結果、半導体装置の信頼性が低下してしまい好ましくない。また添加量が１００重量部を越えるとインデンの重合体の分解が激しくなるため、樹脂組成物の耐熱性が低下してしまい、これも好ましくない。
【０１０３】
本実施例の樹脂組成物に（ｃ）成分として配合され得るフェノールアラルキル樹脂は、アラルキルエーテルとフェノールとをフリーデルクラフツ触媒で反応させた樹脂であり、フリーデルクラフツ樹脂とも称される。このような樹脂としては、例えば、α，α’－ジメトキシ－ｐ－キシレンとフェノールとの縮合重合化合物がよく知られている（プラスチックス３４巻、２号、８５ページ）。より具体的には、ＸＬ－２２５，ＸＬ－２２５Ｌ、ＸＬ－２２５ＬＬ、ＸＬ－２２５３Ｌ、ＸＬ－２２５４Ｌ（いずれも三井東圧化学（株）製）、ＭＥＨ－７８００Ｌ、７８００ＬＬ（いずれも明和化成（株）製）などが挙げられる。
【０１０４】
また、ノボラック型フェノール樹脂としては、一分子中にフェノール性水酸基を２個以上有するものであれば、任意の化合物を用いることができる。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、ｔｅｒｔ－ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂、シクロペンタジエンフェノールノボラック樹脂、およびナフタレン型ノボラック樹脂などが挙げられる。また、これらのフェノールノボラック樹脂に、アリル基、アクリル基、ビニル基またはメルカプト基などの反応性の基が結合していてもよい。さらに、吸水量の増加を抑える目的で、ビフェニル型フェノール樹脂ＭＥＨ－７８５０、ＭＥＨ－７８５１，ＭＥＨ－７８６０（明和化成（株）製）なども使用することができる。
【０１０５】

上述したようなフェノールアラルキル樹脂やノボラック型フェノール樹脂の配合量は、ＰＰＳ樹脂１００重量部に対して０．１～２０重量部であることが好ましい。配合量が０．１重量部未満の場合には、十分な効果を得ることが困難となり、一方、２０重量部を越えると、耐水性が悪くなり、耐湿信頼性の悪化を招き、望まれる機械的強度が出なくなるおそれがある。

【０１０６】

この他、本実施例の樹脂組成物には必要に応じて、天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸やその金属塩、酸アミド類、エステル類、パラフィン類等の離型剤；カーボンブラック、二酸化チタン等の顔料；および変性剤としてシリコーンオイル、シリコーンゲル、シリコーンゴム、各種プラスチック粉末、各種エンジニアリングプラスチック粉末、ＡＢＳ樹脂やＭＢＳ樹脂の粉末等を適宜添加してもよい。

【０１０７】

本実施例の樹脂組成物は、前述した各成分を加熱ロール、ニーダーあるいは押し出し機によって溶融混練したり、微粉砕可能な特殊混合機によって混合したり、これらの各方法の適当な組み合わせで調製することができる。樹脂組成物の調製に当たっては、各成分を混合機によりドライブレンド後、ＰＰＳ樹脂と無機質充填剤とを押し出し機で溶融混合し、ペレタイズする方法が最も一般的である。

【０１０８】

上述のようにして調製された樹脂組成物は、樹脂と無機質充填剤とからなる一般的な用途、すなわち電気、電子部品の封止材、ギア、ベアリング等の機械部品の構造材、各種ハウジング材等に広く適用可能である。

【０１０９】

一方、本実施例の樹脂封止型半導体装置は、上記樹脂組成物を用いて半導体装置を封止することにより容易に製造することができる。樹脂封止の一般的な方法は低圧トランスファ成形であるが、インジェクション成形、圧縮成形、注型等による封止も可能である。

【０１１０】

（実施例ＩＩ－１）

下記表１３に示す処方にしたがって各成分を配合して、実施例（１６～１９）、比較例（７～９）の樹脂組成物を調製した。

【０１１１】

【表１３】

表　１３

	実　施　例				比　較　例		
	１６	１７	１８	１９	７	８	９
ＰＰＳ樹脂	１００	１００	１００	１００	１００	１００	１００
インデン樹脂Ａ	１０	－	－	－	－	－	－
インデン樹脂Ｂ	－	１０	２０	３０	－	－	－
充填材Ａ	１２０	１２０	１２０	１２０	１２０	１２０	－
充填材Ｂ	６０	６０	６０	８０	６０	６０	１００
表面処理剤	３	３	３	３	３	３	３
顔　　料	４	４	４	４	４	４	４

表中の数値は重量部を示す。
【０１１２】
ここで、用いた成分は以下のとおりである。
ポリフェニレンサルファイド樹脂：（溶融粘度１０Ｐａ・Ｓ、東レ社製）
無機質充填剤：
充填剤Ａ１（溶融シリカ粉末Ｓ－ＣＯ、平均粒径２２μｍ、マイクロン社製）
充填剤Ｂ１（ガラス繊維ＲＥＶＸ－２００８、１３μｍ径、平均長５０～６０μｍ日本板硝子社製）、
インデン樹脂Ａ（インデン単独重合体、軟化点１４４℃）
インデン樹脂Ｂ（インデン－スチレン共重合体Ｉ－１２０、軟化点１２０℃Ｉ／Ｓ＝４．２，新日鐵化学社製）
表面処理剤（シランカップリング剤Ａ－１８７、日本ユニカー社製）
なお、インデン単独重合体は、十分に精製したインデンを、$TiCl_3$　Ｂｕを触媒として用いて重合した後、メタノール洗浄を数回繰り返し行なって調製した。
【０１１３】
樹脂組成物の調製に当たっては、まず、ヘンシェルミキサー中において溶融シリカ粉末をシランカップリング剤を用いて表面処理し、次いで、他の成分もミキサー中で混合した。その後、２８０～３３０℃の二軸押し出し機で溶融混練し、ペレット化した。得られたペレットを樹脂温度３３０℃、金型温度１５０℃に設定した射出成形機（ＩＳ－１００ＦＢ、東芝機械社製）にて三点曲げ強度用のテストピース、および１４ｐｉｎ　ＤＩＰ構造のテスト用半導体素子を封止成形した。
【０１１４】
ここで図５に、実施例の樹脂組成物によってテスト用素子を封止した樹脂封止型半導体装置の概略図を示す。図５において、２１はテスト用素子のチップ、２２はテスト用素子のリードフレームであり、チップ２１とリードフレーム２２とが樹脂組成物２３によって封止されている。また、図中のＡ～Ｅについては後述する。
【０１１５】
一方、実施例に対する比較例（７～９）として、表１３に示すような配合割合で、インデン樹脂を添加しない樹脂組成物を、実施例と同様にして調製してペレット化した。これらのうち比較例７は実施例と同様に封止成形を行ない、比較例８，９はエポキシ系接着剤（エピコート１９１，油化シェルエポキシ社製）を予め塗布したリードフレームを用いて封止した。
【０１１６】
これらの封止したものを用いて、以下に示す試験を行った。
（１）溶融粘度
高化式フローテスター（ダイス、穴径１．０ｍｍ、穴長２．０ｍｍ）により３１０℃、１０ｋｇ荷重の条件下で溶融粘度を測定した。
（２）成形収縮性
曲げ強度試験用のテストピースの長さ方向の成形収縮率をノギスにより測定した。
（３）成形物ヒケ
成形物表面の平面部分に光を当て、その反射によって成形物表面のヒケを目視判定した。
（４）密着性試験
テスト用素子を蛍光液（ＮＥＯＧＬＯ、Ｆ－４Ａ－Ｅ、栄進化学社製）に室温で真空中１０分間処理した後、リードフレーム界面からの蛍光液の侵入度を、偏光顕微鏡を観察することによって測定した。さらにテスト用素子を冷熱サイクル（ＴＣＴ）試験機（－６５～１５０℃）にかけて熱衝撃を与え、これを１００サイクル繰り返した後の素子についても同様に蛍光液の侵入度を観察した。
（５）ワイヤ変形
封止したテスト用素子のワイヤ変形量を、Ｘ線撮影装置を用いて観察した。
（６）冷熱サイクル試験

封止したテスト用素子をＴＣＴ試験機（－６５～１５０℃）にかけて熱衝撃を与え、１００サイクル繰り返した後の素子の不良発生率を調べた。

【０１１７】

これらの試験を行った結果を下記表１４にまとめて示す。なお、ヒケについては、表面にヒケのないものが○、ヒケの多いものが×である。また蛍光液の侵入度は、図５のＡ～Ｅを用いて蛍光液がどの程度侵入したかを示している。さらにワイヤ変形量については、変形率を用い、変形率が１０％未満が二重丸、変形率１０％以上２０％未満が○、変形率２０％以上が△、断線が×で示してある。

【０１１８】

【表１４】

表　１４

	実施例				比較例		
	１６	１７	１８	１９	７	８	９
溶融粘度（Pa・s）	165	170	135	105	230	230	80
曲げ強度（MPa）	138	141	129	123	120	120	72
成形収縮性（%）	0.5	0.7	0.6	0.6	1.0	1.0	1.6
ヒケ	○	○	○	○	×	×	×
熱衝撃前蛍光液侵入度	A	A	A	A	C	A	B
熱衝撃後蛍光液侵入度	A	A	B	C	E	D	D
ＴＣＴ試験	1／10	1／10	1／10	2／10	4／10	6／10	1／10
ワイヤ変形率 a)	○	○	○	◎	×	×	△

a）◎；変形率１０％以下、　○；変形率１０％以上２０％以下
　　△；変形率２０％以上、　×；断線

表１４に示されるように、実施例（１６～１９）の樹脂組成物は、比較例（７～９）に比べて溶融粘度が低く流動性に優れ、曲げ強度が強く機械的特性にも優れている。さらに、成形収縮性が小さくヒケもなく寸法安定性がよい。また、蛍光液の侵入度が小さくリードフレームとの密着性に優れており、熱衝撃にも強く、ワイヤの断線、変形がない。このように、本実施例の樹脂組成物は、総合的にみて比較例より優れていることがわかる。

【０１１９】

（実施例ＩＩ－２）

下記表１５および１６に示す処方にしたがって、充填剤成分と樹脂成分とをそれぞれ配合し、ヘンシェルミキサー中に充填剤成分を仕込み、回転数４０００ｒｐｍで混合させながら、充填剤にカップリング処理を施した。次いで、ポリフェニレンサルファイド樹脂成分を添加してさらに混合を行なうことにより、均一なポリフェニレンサルファイド樹脂組成物の粉体を得て、それぞれ実施例（２０～２６）、比較例（１０～１２）とした。

【０１２０】

各粉体を、二軸押し出し機により２８０℃～３１０℃の混練り温度のもと、ダイス６穴を用いて試作した。混練りされた吐出樹脂を水冷し、ペレタイザーを用いて所定のサイズに

カットして樹脂ペレットを作製した。

【０１２１】

【表１５】

表　１５

	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	実施例24	実施例25	比較例26
ＰＰＳ－６	38.9					19.45	38.9
ＰＰＳ－７		38.9					
ＰＰＳ－８			38.9		19.45	19.45	
ＰＰＳ－９				38.9	19.45		
ＰＰＳ－Ａ							
球状ｼﾘｶA 平均粒径22μm	54	54	54	54	54	54	54
球状ｼﾘｶB 平均粒径0.5μm	6	6	6	6	6	6	6
カーボンブラック	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ｴﾎﾟｷｼｼﾗﾝｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ剤A-187	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
フェノール樹脂							0.5
フェノールアラルキル樹脂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	

【０１２２】

【表１６】

表　１６

	比較例10	比較例11	比較例12
ＰＰＳ－６	39.4		
ＰＰＳ－７			
ＰＰＳ－８		39.4	
ＰＰＳ－９			
ＰＰＳ－Ａ			39.4
球状シリカＡ　平均粒径２２μｍ	54	54	54
球状シリカＢ　平均粒径0.５μｍ	6	6	6
カーボンブラック	0.3	0.3	0.3
エポキシシランカップリング剤 A-187	0.3	0.3	0.3
フェノール樹脂			
フェノールアラルキル樹脂			

表１５および１６中の数値は、各成分の配合量を重量％で示したものである。
ここで、表に示した略号は、それぞれ以下のポリフェニレンサルファイド樹脂を示す。
【０１２３】
ＰＰＳ－６　：リニア高分子型　ＬＮ－０１Ｇ（東燃化学社製）
ＰＰＳ－７　：リニア高分子型　ＬＮ－０２Ｇ（東燃化学社製）
ＰＰＳ－８　：分岐高分子型　ＬＶ－０１（東燃化学社製）
ＰＰＳ－９　：リニア高分子型　ＬＪ－０３Ｇ（東燃化学社製）
ＰＰＳ－Ａ　：リニア高分子型　低粘度タイプ
ここで用いたポリフェニレンサルファイド樹脂（ＰＰＳ－６～ＰＰＳ－９、ＰＰＳ－Ａ）は、前述の実施例（Ｉ－２）で用いたものと同様であるので、各樹脂中のNa^+　イオンおよびCl^-　イオン濃度は、前述の表８に示したとおりである。
【０１２４】
なお、実施例（２０～２６）の樹脂組成物に配合したフェノール樹脂およびフェノールアラルキル樹脂は、それぞれ以下のとおりである。
フェノール樹脂：ＢＲＧ５５７
フェノールアラルキル樹脂：ＸＬ－２２５Ｌ
上述のようにして得られた各ペレットを１５０℃で２０時間乾燥した後、ＤＩＰ１４ｐｉｎ金型に搭載されたプリペラ方式縦型射出成型機により、図１に示したようなテスト用素子（２ｍｍ□チップ）を樹脂封止した。成形は、溶融温度３１０℃、金型温度１７０℃で射出圧４００ｋｇ／ｃｍ^2　の条件で行なった。なお、成形時間は下記表１７および１８に示すとおりとした。また、各種試験片が成形できる金型を用いて、同一の成形条件で成形体を作製した。
【０１２５】
得られた素子の不良のチェックした後、まず、以下のようにして成形体の外観、金型汚れおよびパッケージの充填性を調べた。成形体の外観は、パッケージ表面の顕微鏡観察によりヒケ、外部巣の有無を観察することにより評価し、金型汚れは、同一金型において同一

品の成型を５０ショット行ない、その後の金型表面を観察し判定した。また、パッケージの充填性は、パッケージの顕微鏡観察により未充填の有無を観察した。

【０１２６】

本実施例においては、加圧成形時間は、次のような条件を満たす時間とした。具体的には、金型からの離型が問題なく、連続成形可能な時間を加圧成形時間とした。樹脂層とＣｕフレームとの接着性は、Ｃｕ製リードフレーム金属基材表面に２ｍｍ□成形体を形成し、専断接着強度を測定することにより求めた。

【０１２７】

また、前述の実施例（Ｉ－１）と同様の手法により、レッドインクテストを行って、つりピン浸入距離を測定した。

【０１２８】

さらに、各樹脂組成物のガラス転移温度、熱膨張率、曲げ強度および弾性率、吸水率について、実施例（Ｉ－１）と同様の手段で調べるとともに、溶融粘度を、シマズ製作所製高化式フローテスターを用いて、３０ｋｇｆ荷重のもとで測定した。

【０１２９】

得られた結果を、成形性の評価とともに下記表１７および１８にまとめる。

【０１３０】

【表１７】

表 17

	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	実施例24	実施例25	比較例26
成型体の外観	○	○	○	○	○	○	○
金型汚れ	○	○	○	○	○	○	○
パッケージの充填性	○	○	○	○	○	○	○
加圧成型時間(sec)	7	7	15	15	10	10	7
Cuフレームとの接着力(kg/mm^2)	0.7	0.6	2.5	1.8	2.5	2.2	0.5
レッドインクテスト つりピン侵入距離(mm)	0	0	0	0	0	0	0
ガラス転移点 (℃)	89.5	90.2	87.5	89	85.7	89.8	90.1
熱膨張率 ($\times 10^{-5}$deg^{-1})	2.3	2.3	2.1	2.3	2.1	2.1	2.2
曲げ強度 [25℃] (kg/mm^2)	10.5	10.6	8.7	12.3	11.7	10.3	10.8
曲げ弾性率 [25℃] (kg/mm^2)	1009	1012	993	1056	1039	1089	1057
吸水率 [85℃ 85% 168H] (ppm)	1159	1142	1211	1108	1183	1037	1279

【0131】
【表18】

表　１８

	比較例10	比較例11	比較例12
成型体の外観	○	○	○
金型汚れ	○	○	○
パッケージの充填性	○	○	○
加圧成型時間（sec）	7	15	15
Cuフレームとの接着力（kg／mm2）	0	0	0
Cuﾘｰﾄﾞﾌﾚｰﾑ との接着力／ﾚｯﾄﾞｲﾝｸﾃｽﾄ つりピン侵入距離(mm)	5.8	3.9	7.2
ガラス転移点（℃）	91.3	87	85
熱膨張率（×１０$^{-5}$deg^{-1}）	2.2	2.3	2.4
曲げ強度　　[25℃]（kg／mm2）	9.7	8.6	8.1
曲げ弾性率　　[25℃]（kg／mm2）	1025	1008	1023
吸水率［85℃，85％　168H］（ppm）	1149	1198	1209

表１７および１８中、“○”は、成型体の外観、金型汚れ、およびパッケージの充填性について、それぞれ次の結果を示す。

【０１３２】

成形体の外観：連続５０ショットで外観良好であった

金型汚れ：連続５０ショット後、金型汚れ無し

パッケージの充填性：５０ショット成形で未充填の発生無し

さらに、実施例（２０～２６）、比較例（１０～１２）の樹脂組成物を用いて封止したパッケージに対して、Ｘ線撮影を行なうことによりワイヤー流れを観察してボンディングワイヤの変形を調べ、２０個のサンプルについて－６５℃、室温、１５０℃を１サイクルとする冷熱サイクルを２０～５００回サイクル繰り返してデバイスの動作特性チェックにより不良発生率を調べた。

【０１３３】

また、プレッシャクッカーにより耐湿性を評価した。具体的には、各パッケージを１２７℃、２．５気圧の飽和水蒸気中に所定時間放置し、各時間経過毎の不良（リーク不良、オープン不良）発生率を調べ、耐湿性を評価した。

【０１３４】

各信頼性テストの結果を、下記表１９および２０にまとめる。

【０１３５】

【表１９】

表　19

		実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26
ボンディングワイヤの変形（%）		5.3	8.4	4.2	9.7	5.3	4.5	3.2
冷熱ｻｲｸﾙﾃｽﾄ（-65～150 ℃）（ｻｲｸﾙ）不良個数／供試試料数	20ｻｲｸﾙ	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	50ｻｲｸﾙ	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	100ｻｲｸﾙ	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	200ｻｲｸﾙ	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	500ｻｲｸﾙ	0/20	0/20	0/20	1/20	0/20	0/20	0/20
耐湿信頼性ﾃｽﾄ(125 ℃、2.5atm)不良個数／供試試料数	50時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	100 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	200 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	500 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	1000時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20

【０１３６】
【表２０】

表　２０

		比較例10	比較例11	比較例12
ボンディングワイヤの変形（%）		7.5	6.8	8.4
冷熱ｻｲｸﾙﾃｽﾄ（-65～150 ℃）（ｻｲｸﾙ）不良個数／供試試料数	20ｻｲｸﾙ	0/20	0/20	3/20
	50ｻｲｸﾙ	4/20	1/20	11/20
	100ｻｲｸﾙ	8/20	5/20	13/20
	200ｻｲｸﾙ	18/20	7/20	20/20
	500ｻｲｸﾙ	20/20	13/20	
耐湿信頼性ﾃｽﾄ(125 ℃、2.5atm) 不良個数／供試試料数	50時間	2/20	1/20	8/20
	100 時間	7/20	2/20	14/20
	200 時間	13/20	4/20	20/20
	500 時間	20/20	12/20	
	1000時間		15/20	

表１７および１８の結果から、本発明（実施例２０～２６）および比較例（１０～１２）の樹脂組成物は、いずれも成形性は良好であることがわかる。しかしながら、一般特性には、接着性を付与する化合物（（ｃ）成分）を配合した本発明の樹脂組成物の効果が明確に現れている。すなわち、比較例の樹脂組成物を用いて半導体装置を封止した場合には、リードフレームや半導体素子に対する樹脂層の接着力が極めて弱く、つりピン侵入距離は最大で７．２ｍｍにも及んでいる。これに対し、本発明の樹脂組成物は優れた接着力を有しており、つりピン侵入距離は０ｍｍである。また、曲げ強度等についても、本発明の樹脂組成物は、一般的に向上が認められる。

【０１３７】

さらに、表１９および２０に示されるように、本発明の樹脂組成物で封止した際には、ボンディングワイヤーの変形が少なく、冷熱サイクルテストや耐湿信頼性試験に供した際も、不良はほとんど発生しない。これに対して、比較例の樹脂組成物では、ボンディングワイヤーの変形は８．４％にも及んでおり、冷熱サイクルテストでは、２００サイクルで全てのサンプルが不良となっているものもある。また、耐湿信頼性試験についても、５００時間では確実に不良が発生している。これらの結果から、フェノールアラルキル樹脂および／またはノボラック型フェノール樹脂を含有しない樹脂で封止した半導体装置は、信頼性が乏しいことがわかる。

（実施例　ＩＩＩ　）

本実施例においては、配合されるポリフェニレンサルファイド樹脂を特定するとともに、無機質充填剤中における微細なものの割合を特定することによって、接着性を高めたポリフェニレンサルファイド樹脂組成物を得た。

【０１３８】

本実施例において用いられるポリフェニレンサルファイド樹脂は、基本的には、上述の（実施例ＩＩ）で説明したような一般式（２）で表わされる繰り返し単位を有する熱可塑性樹脂である。

【０１３９】

かかるポリフェニレンサルファイド樹脂は、通常公知の方法、例えば、特公昭４５－３３６８号公報や特公昭５２－１２２４０号公報、あるいは特開昭６１－７３３２号公報に記載されている方法などによって製造することができる。ポリフェニレンサルファイド樹脂は、その分子構造として大きく分けてリニア型、架橋型、および分岐型がある。リニア型とは、上述した繰り返し単位が、鎖状に連なった構造をしており、架橋型とは、例えば一般によく知られているジハロベンゼンとアルカリ金属重硫化物を極性溶媒中、触媒下で重合させたものである。また、分岐型は、分子鎖が枝分かれ構造をとり、上述と同様の方法で、繰り返し単位中にトリハロベンゼンを混入させることにより合成することができる。特に、本実施例においては、ポリフェニレンサルファイド樹脂のうち、少なくとも３０ｗｔ％は、分岐型であることが好ましい。

【０１４０】

またポリフェニレンサルファイド樹脂は、例えば、メタ結合、エーテル結合、および置換フェニルサルファイド結合のその他の結合を構造中に含んでいてもよい。構造中に含み得る単位としては、具体的には、前述の（実施例ＩＩ）において説明した一般式（５）～（１１）で表わされる構造単位が挙げられる。ただし、得られる重合体の材料物性の低下を避けるために、このような構造単位の割合は重合体の繰り返し単位内に３０モル％未満とすることが望まれる。３０モル％を越えると、ポリマーの結晶性に影響を及ぼし、耐熱性が低下したり、十分な機械的物性が得られなくなるおそれがある。なお、このような繰り返し単位の割合は、より好ましくは重合体中１０モル％未満である。

【０１４１】

また、フェニル中の水素の１つあるいは２つを、メチル基、エチル基、カルボン酸基、アミノ基などの官能基で置換したモノ、ジ、トリハロベンゼンを共重合させたポリフェニレンサルファイド樹脂も、結晶特性が問題ない範囲で使用することができる。

【０１４２】

本実施例の樹脂組成物に配合されるポリフェニレンサルファイド樹脂は、非ニュートン指数ｎが１．１以上である特定のポリフェニレンサルファイド樹脂を含有する。なおここで、非ニュートン指数ｎは、キャピログラフを用いて、３３０℃、Ｌ／Ｄ＝１０の条件下で、せん断速度（ＳＲ）変化に対するせん断応力（ＳＳ）を測定し、下記数式（１）にしたがって求めた値である。

【０１４３】

$$SR = K \cdot SS^{n} \qquad (1)$$

非ニュートン指数ｎが１．１未満の場合には、リードフレーム等の金属と密着性を示す樹脂組成物を得ることができない。このため本実施例においては、非ニュートン指数ｎが１．１以上のポリフェニレンサルファイド樹脂を配合しなければならない。なお、金属との密着性をより十分なものとするためには、このような特定のポリフェニレンサルファイド樹脂の含有量は、ポリフェニレンサルファイド樹脂マトリックス中３０ｗｔ％以上であることが好ましい。

【０１４４】

上述したような非ニュートン指数ｎが１．１以上のポリフェニレンサルファイド樹脂は、次のような特性を有する。すなわち、このようなポリフェニレンサルファイド樹脂は、２０℃／ｍｉｎの条件で降温させた際のＤＳＣによる発熱ピークが、２００～２２５℃の範囲の温度で観察される。発熱ピークが２００℃未満であると、成形サイクルに長時間を要して生産性に問題が生じ、一方２２５℃を越えるものは、金属との密着性を示さなくなる。

【０１４５】

なお、樹脂のピーク温度の測定方法は、詳細には次のとおりである。まず、ポリフェニレンサルファイド樹脂５ｍｇをＤＳＣにて３３０℃まで２０℃／ｍｉｎで昇温し、そのまま１０分間保持する。次いで、加熱されたポリフェニレンサルファイド樹脂を２０℃／ｍｉｎの冷却速度で１００℃まで冷却し、その冷却中に現れる結晶化発熱によるピーク温度を測定する。

【０１４６】
このような特性を備えるポリフェニレンサルファイド樹脂としては、例えば、トープレン社製ＬＶ－０１Ｇ、ＬＶ－０２Ｇなどが挙げられる。
【０１４７】
これらのポリフェニレンサルファイド樹脂は、上述したように、樹脂マトリックス全体に対して少なくとも３０ｗｔ％含有されていればよい。それ以外に使用可能なポリフェニレンサルファイド樹脂としては、前述したいずれの構造をとるものでもよいが、実質上、非架橋構造である線状構造か、もしくは分岐型構造をとるものが好ましい。
【０１４８】
また、これらポリフェニレンサルファイド樹脂は、電気絶縁性や樹脂封止型半導体装置に使用する場合の耐湿信頼性の点から、特にＮａ、Ｃｌなどのイオン性不純物の少ないものが好ましい。高純度化は、前述の（実施例Ｉ）等で説明した方法により行なうことができる。
【０１４９】
本実施例の樹脂組成物に配合される無機質充填材としては、基本的には、（実施例Ｉ）においてすでに説明したような溶融シリカ粉末、結晶性シリカ粉末、およびガラス繊維等、任意のものを用いることができる。前述と同様の理由から、溶融シリカ粉末や結晶シリカ粉末を単独もしくは混合させて用いることが最も好ましい。シリカ粉末の形状としては、破砕状、球状、微細状、燐ペン状のものが使用できるが、球状、亜球状のものが特に好ましい。
【０１５０】
本実施例の樹脂組成物は、上述したような無機質充填材中に、平均粒径１μｍ以下の微細なものを無機質充填材全体の５～４０ｗｔ％含有する。微細な充填材の割合が５ｗｔ％未満の場合には、バリの発生が顕著となり、一方、４０ｗｔ％を越えると、流動性が低下する。なお、平均粒径１μｍ以下の微細な無機質充填材の割合は、好ましくは充填材全体の７～３０ｗｔ％である。
【０１５１】
このような成分としては、例えば、溶融シリカ粉末、結晶性シリカ粉末、ガラス繊維、タルク、アルミナ粉末、窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ホウ素粉末、ケイ酸カルシウム粉末、炭酸カルシウム粉末、硫酸バリウム粉末、マグネシア粉末、酸化マグネシウム粉末、酸化ベリリウム粉末および雲母などが挙げられる。
【０１５２】
これらのうちでは、溶融シリカ粉末や結晶性シリカ粉末およびガラス繊維を単独もしくは混合させて用いたものが、耐湿性、半導体装置の封止を用途にした場合の信頼性の観点から最も好ましい。また、その形状は球状のものが好ましい。
【０１５３】
より具体的には、平均粒径１μｍ以下の無機質充填材としては、アドマテクス社製、アドマファインＳＯ－２５Ｒ、ＳＯ－２５ＲＡ、およびＳＯ－２５ＨＡなどが挙げられる。
【０１５４】
また、補強効果を向上させるために、繊維状の無機質充填材を使用してもよい。繊維状の無機質充填材としては、（実施例Ｉ）で列挙したようなウィスカー類、非晶質繊維および結晶性繊維等を使用することができる。細部への充填性を考慮すると、本実施例においては、繊維状の無機質充填材は、平均繊維径２０μｍ以下、最大繊維径１００μｍ以下のものが好ましい。
【０１５５】
本実施例の樹脂組成物に含有される無機質充填材は、平均粒径１μｍ以下のものを所定量含有していれば、それ以外は特に限定されない。すなわち、前述したような無機質充填材を単独もしくは適宜組み合わせて用いることができる。
【０１５６】
また、樹脂組成物における無機質充填材の配合量は、組成物全体に対して２５～８０ｗｔ

％であることが好ましい。無機質充填材の配合量が２５ｗｔ％未満の場合には、バリの発生等による成形性の悪化や、耐熱衝撃性についても十分な特性を得ることが困難となる。一方、８０ｗｔ％を越えると、溶融粘度が著しく上昇してワイヤ変形が断線を招くおそれがある。なお、無機質充填材のより好ましい配合量は、組成物中、４０～７０ｗｔ％である。

【０１５７】

上述したような無機質充填材は、表面処理を施して耐湿性を向上させることが好ましい。この場合、通常表面処理に使用されるようなカップリング剤であれば、特に限定されず、例えば、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシラン、アクリルシランなどの有機ケイ素系カップリング剤；Ｔｉ系カップリング剤；Ａｌ系カップリング剤、Ｚｒ系カップリング剤等が挙げられる。このようなカップリング剤の添加量は、充填材１００重量部に対して、０．０２～１０重量部とすることができる。

【０１５８】

上述した成分に加えて、本実施例の樹脂組成物には、前述の（実施例ＩＩ）で列挙したような各種添加剤を適宜添加してもよい。またさらに、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定性剤、腐食防止剤、紫外線防止剤、結晶化促進剤、流動性付与剤、およびバリ止め剤等を配合することができる。

【０１５９】

本実施例の樹脂組成物は、例えば、前述の（実施例ＩＩ）において説明したような方法で調製することができる。また、調製された樹脂組成物は、（実施例ＩＩ）で説明したような樹脂と無機質充填剤とからなる一般的な用途に広く適用可能である。

【０１６０】

次に、具体例を示して本実施例をさらに詳細に説明する。

【０１６１】

下記表２１に示す処方にしたがって各成分を配合して、実施例（２７～３１），比較例（１３～１７）の樹脂組成物を調製した。

【０１６２】

【表２１】

表２１

	実施例						比較例					
	27	28	29	30	31	13	14	15	16	17
ポリフェニレンサルファイド樹脂AA	39.3	31.1	19.7	14.3	39.3	39.3	39.3		4.0	
ポリフェニレンサルファイド樹脂BB		8.2	19.6	25.3				39.3	35.3	39.3
充填材AA	54	54	54	54	48	60	30	54	54	60
充填材BB	6	6	6	6	12		30	6	6	
表面処理剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
顔料	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

表中の数値は重量部を示す。

【０１６３】

ここで用いた成分は、以下のとおりである。

【０１６４】

ポリフェニレンサルファイド樹脂AA：ＬＶ－０１（トープレン社製）
非ニュートン指数ｎ＝１．１２、結晶化温度２２１℃
ポリフェニレンサルファイド樹脂BB：ＬＮ－０３Ｇ（トープレン社製）
非ニュートン指数ｎ＝１．０１、結晶化温度２５８℃
溶融シリカ粉AA：S-CO、平均粒径２２μｍ（マイクロン社製）
溶融シリカ粉BB：SO-25R、平均粒径０．５μｍ（アドマテクス社製）
シランカップリング剤： A-187、日本ユニカー社製エポキシシランカップリング剤
樹脂組成物の調製に当たっては、まず、ヘンシェルミキサー中において溶融シリカ粉末をシランカップリング剤を用いて表面処理し、次いで、他の成分のミキサー中で混合した。その後、２８０～３３０℃の二軸押し出し機で溶融混練し、ペレット化した。得られたペレットを樹脂温度３３０℃、金型温度１５０℃に設定した縦型射出成形機（ＭＩＰＳ－３０、メイホー社製）にて三点曲げ強度用のテストピース、および１４ｐｉｎ ＤＩＰ構造のテスト用半導体素子を封止成形した。

【０１６５】

なお、本実施例においてテスト用素子を封止した樹脂封止型半導体装置の概略は、図５に示したものと同様である。

【０１６６】

一方、実施例に対する比較例（１３～１７）として、表２１に示すような配合割合で、所定のポリフェニレンサルファイド樹脂や微細な無機質充填材を配合しない組成物を、実施例と同様にして調製してペレット化した。これらのうち、比較例１６，１７はエポキシ系接着剤（エピコート１９１，油化シェルエポキシ社製）を予め塗布したリードフレームを用いて封止した。

【０１６７】

これらの封止したものを用いて、以下に示す試験を行ない、得られた結果を下記表２２にまとめる。

【０１６８】

【表２２】

表　２２

	実施例					比較例				
	27	28	29	30	31	13	14	15	16	17
溶融粘度(Pa・s)	52.3	66.7	86.1	101.1	60.6	55.8	81.0	157.8	157.8	160.1
曲げ強度(MPa)	86	95	116	127	88	90	82	133	133	130
成形収縮性(%)	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.8	0.5	0.7	0.7	0.9
ヒケ	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
熱衝撃前蛍光液侵入度	A	A	A	A	A	A	A	D	B	B
熱衝撃後蛍光液侵入度	A	A	B	C	A	B	C	E	D	D
ＴＣＴ試験	1/10	0/10	0/10	0/10	1/10	3/10	5/10	1/10	4/10	10/10
ワイヤ変形率[a)]	◎	◎	○	○	○	△	△	×	×	×
細密充填性	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

a）◎：変形率５％以下，○：変形率５％以上１０％以下，△：変形率１０％以上１５％以下，
×：変形率１５％以上もしくは断線

なお、表中に示した特性等は、それぞれ次のようにして調べた。

（１）溶融粘度

キャピログラフ（３Ａ、東洋精機製作所製）を用いて、測定温度３３０℃、Ｌ／Ｄ＝１０の条件下で溶融粘度を測定した。表中、せん断速度１２００ｓｅｃ$^{-1}$の時の粘度値を表記した。

（２）成形収縮性

曲げ強度試験用のテストピースの長さ方向の成形収縮率をノギスにより測定した。

（３）成形物ヒケ

成形物表面の平面部分に光を当て、その反射によって成形物表面のヒケを目視判定した。

表面のヒケのないものを○とし、ヒケの多いものを×とした。
（４）密着性試験
テスト用素子を蛍光液（ＮＥＯＧＬＯ、Ｆ－４Ａ－Ｅ、栄進化学社製）に室温で真空中１０分間処理した後、リードフレーム界面からの蛍光液の侵入度を、偏光顕微鏡を観察することによって測定した。さらにテスト用素子を冷熱サイクル（ＴＣＴ）試験機（－６５～１５０℃）にかけて熱衝撃を与え、これを１００サイクル繰り返した後の素子についても同様に蛍光液の侵入度を観察した。
【０１６９】
なお、蛍光液の侵入度は、図５中のＡ～Ｅを用いて蛍光液がどの程度侵入したかを示している。
（５）ワイヤ変形
封止したテスト用素子のワイヤ変形量を、Ｘ線撮影装置を用いて観察した。表中、変形率が５％未満が二重丸、変形率５％以上１０％未満が○、変形率１０％以上１５％未満が△、変形率１５％以上または断線が×で示してある。
（６）冷熱サイクル試験
封止したテスト用素子をＴＣＴ試験機（－６５～１５０℃）にかけて熱衝撃を与え、１００サイクル繰り返した後の素子の不良発生率を調べた。
（７）充填性試験
ＤＩＰ１４ｐｉｎ成形後のダイバー部（図１中の８）への充填性を観察し、バリの発生がなく、全て充填しているものに○、またバリが発生しているものやダイバー部への充填が不完全なものを×とした。
【０１７０】
表２２に示されるように、実施例（２７～３１）の樹脂組成物は、比較例（１３～１７）に比べて溶融粘度が低く流動性に優れ、曲げ強度が強く機械的特性にも優れている。さらに、成形収縮性が小さくヒケもなく寸法安定性がよい。また、蛍光液の侵入度が小さくリードフレームとの密着性に優れており、熱衝撃にも強く、ワイヤの断線、変形がない。このように、本実施例の樹脂組成物は、総合的にみて比較例より優れていることがわかる。
（実施例ＩＶ）
本実施例においては、溶融粘度の異なる特定の２種類のポリフェニレンサルファイド樹脂を混合して用い、さらに無機質充填材の配合量を限定することによって、機械的強度を高めた樹脂組成物を得た。
【０１７１】
本実施例において用いられるポリフェニレンサルファイド樹脂は、基本的には、前述の（実施例　ＩＩＩ）の場合と同様に、一般式（２）で表わされる繰り返し単位を有する熱可塑性樹脂であり、上述したような方法によって合成することができる。
【０１７２】
ただし、本実施例の樹脂組成物に配合されるポリフェニレンサルファイド樹脂は、溶融粘度が１０～１５０ポイズの第１のポリフェニレンサルファイド樹脂と、溶融粘度が１５０～５００ポイズの第２のポリフェニレンサルファイド樹脂とを所定の割合で混合してなる混合物である。
【０１７３】
第１のポリフェニレンサルファイド樹脂（以下、ＰＰＳ－Ｌと称する）は、リニア型、架橋型、および分岐型のいずれのタイプでもよく、特に限定されない。溶融粘度は、３１０℃、１０ｋｇ荷重のもとで測定した際の値が、１０～１５０ポイズであり、７０～１２０ポイズであることが好ましい。第１のポリフェニレンサルファイド樹脂の溶融粘度が１０ポイズ未満であると、成形サイクルに関わる溶融成形性が十分でなく、また機械物性も好ましくない。一方、１５０ポイズを越えると、本発明の効果を得ることが困難となる。さらに、溶融粘度が１５０ポイズを越えるものを第１のポリフェニレンサルファイド樹脂として用いると、その割合が第２のものより多い場合には、組成物の流動性が低下する。
【０１７４】

上述したような範囲の溶融粘度を有し、第１のポリフェニレンサルファイド樹脂として使用し得るものは、例えば、トープレン社製ＬＮ－０１Ｇ、Ｈ－０、Ｈ－１、ＬＶ－０１Ｇ、ＬＶ－０２Ｇなどが挙げられる。さらに東レ社製Ｍ－３９１０，Ｌ－３３４０、大日本インキ社製ＥＸ－３１９２も使用することができる。

【０１７５】

第２のポリフェニレンサルファイド樹脂（以下、ＰＰＳ－Ｈと称する）は、架橋構造をとるもの以外で、かつ溶融粘度が１５０～５００ポイズのものであれば、リニア型および分岐型のいずれのタイプでもよい。溶融粘度が１５０ポイズ未満であると、十分な機械的強度を得ることできず、一方、溶融粘度が５００ポイズを越えるものを使用すると、樹脂組成物の流動性が低下する。ただし、分岐型ポリフェニレンサルファイド樹脂を用いる場合には、溶融粘度が２５０ポイズ以上のものが好ましい。

【０１７６】

上述したような範囲の溶融粘度を有し、第２のポリフェニレンサルファイド樹脂として好ましいものは、リニア型構造をとり、かつ結晶化温度が２３５℃以上の樹脂であり、（ｍ－フェニレンサルファイド）単位を０．５～１０モル％程度導入したリニア型ポリフェニレンサルファイド樹脂が最も好ましい。このような条件を満足するポリフェニレンサルファイド樹脂としては、例えば、トープレン社製ＬＪ－０３Ｇ、ＬＷ－０３Ｇなどが挙げられる。

【０１７７】

本実施例の樹脂組成物に配合されるポリフェニレンサルファイド樹脂は、上述したような第１のポリフェニレンサルファイド樹脂（ＰＰＳ－Ｌ）と第２のポリフェニレンサルファイド樹脂（ＰＰＳ－Ｈ）との混合物である。（ＰＰＳ－Ｌ）と（ＰＰＳ－Ｈ）との配合量は、次の条件を満足するよう決定すれば、特に限定されない。

【０１７８】

（ＰＰＳ－Ｌ）≧１０ｗｔ％

（ＰＰＳ－Ｈ）≧２０ｗｔ％

（ＰＰＳ－Ｌ）＋（ＰＰＳ－Ｈ）＝１００ｗｔ％

（ＰＰＳ－Ｌ）の割合が１０ｗｔ％未満の場合には、樹脂組成物の流動性が低下し、一方、（ＰＰＳ－Ｈ）の割合が２０ｗｔ％未満の場合には、機械的特性が十分でなくなる。なお、（ＰＰＳ－Ｈ）の配合割合は、より好ましくは５０ｗｔ％≧である。

【０１７９】

本実施例においては、上述したような割合で（ＰＰＳ－Ｌ）と（ＰＰＳ－Ｈ）とを混合して得られたポリフェニレンサルファイド樹脂混合物の温結晶化温度を２２０～２４０℃の範囲であることが好ましい。結晶化温度は、次のような手法で測定した。具体的には、まず、混合物５ｍｇをＤＳＣにて３３０℃まで２０℃／ｍｉｎで昇温し、そのまま１０分間保持する。次いで、加熱されたポリフェニレンサルファイド樹脂混合物を、２０℃／ｍｉｎの冷却速度で１００℃まで冷却した。ここでの冷却中に現れる結晶化発熱によるピーク温度を、結晶化温度とした。

【０１８０】

ポリフェニレンサルファイド樹脂混合物の結晶化温度が２２０℃未満の場合には、成形サイクルに長時間を要するので成形性に問題を生じるおそれがあり、一方、２４０℃を越えると、金属との密着性が低下するおそれがある。なお、結晶化温度は、２２５～２３６℃の範囲内であることがより好ましい。

【０１８１】

また、これらポリフェニレンサルファイド樹脂は、電気絶縁性や樹脂封止型半導体装置に使用する場合の耐湿信頼性の点から、特にＮａ、Ｃｌなどのイオン性不純物の少ないものが好ましい。高純度化は、前述の（実施例Ｉ）等で説明した方法により行なうことができる。

【０１８２】

上述したようなポリフェニレンサルファイド樹脂混合物の配合量は、本実施例の樹脂組成

物中、２０～７０ｗｔ％である。ポリフェニレンサルファイド樹脂混合物の配合量が２０ｗｔ％未満の場合には、ポリフェニレンサルファイドの有している流動性等の効果を得ることができない。加えて、ボンディングワイヤーの断線のおそれがある。一方、７０ｗｔ％を越えると、成形収縮、熱膨張率が大きくなり、素子の信頼性の低下を招く。なお、ポリフェニレンサルファイド樹脂混合物の配合量は、３０～６５ｗｔ％であることがより好ましい。

【０１８３】

本実施例の樹脂組成物に配合される無機質充填材としては、基本的には、（実施例　ＩＩＩ）において説明したような、溶融シリカ粉末、結晶性シリカ粉末、およびガラス繊維等、任意のものを用いることができる。前述と同様の理由から、溶融シリカ粉末や結晶シリカ粉末を単独もしくは混合させて用いることが最も好ましい。シリカ粉末の形状としては、破砕状、球状、微細状、燐ペン状のものが使用できるが、球状、亜球状のものが特に好ましい。

【０１８４】

上述したような無機質充填材の配合量は、樹脂組成物中３０～８０ｗｔ％である。無機質充填材の配合量が３０ｗｔ％未満の場合には、バリの発生等による成形性の悪化や、耐熱衝撃性についても十分な特性を得ることができない。一方、８０ｗｔ％を越えると、溶融粘度が著しく上昇してワイヤ変形が断線を招くおそれがある。なお、無機質充填材のより好ましい配合量は、組成物中、４０～７０ｗｔ％である。

【０１８５】

また、補強効果を向上させるために、繊維状の無機質充填材を使用してもよい。繊維状の無機質充填材としては、（実施例Ｉ）で列挙したようなウィスカー類、非晶質繊維および結晶性繊維等を使用することができる。細部への充填性を考慮すると、本実施例においては、繊維状の無機質充填材は、平均繊維径２０μｍ以下、最大繊維径１００μｍ以下のものが好ましい。

【０１８６】

本実施例の樹脂組成物は、上述したような無機質充填材中に、平均粒径１μｍ以下の微細な無機質充填材を無機質充填材全体の５～４０ｗｔ％含有することが好ましい。微細な充填材の割合が５ｗｔ％未満の場合には、バリが発生するおそれがあり、一方、４０ｗｔ％を越えると、適切な流動性を維持することが困難となる。なお、平均粒径１μｍ以下の微細な無機質充填材の割合は、好ましくは充填材全体の７～３０ｗｔ％である。

【０１８７】

このような成分としては、例えば、（実施例　ＩＩＩ）で列挙したような溶融シリカ粉末、結晶性シリカ粉末、ガラス繊維等が挙げられる。前述と同様の理由から、溶融シリカ粉末や結晶性シリカ粉末およびガラス繊維を単独もしくは混合させて用いたものが、耐湿性、半導体装置の封止を用途にした場合の信頼性の観点から最も好ましい。また、その形状は球状のものが好ましい。

【０１８８】

より具体的には、平均粒径１μｍ以下の無機質充填材としては、アドマテクス社製、アドマファインＳＯ－２５Ｒ、ＳＯ－２５ＲＡ、およびＳＯ－２５ＨＡなどが挙げられる。

【０１８９】

上述したような無機質充填材は、（実施例　ＩＩＩ）において説明したようなカップリング剤を用いて表面処理を施すことによって、耐湿性を向上させることが好ましい。

【０１９０】

上述した成分に加えて、本実施例の樹脂組成物には、前述の（実施例ＩＩ）で列挙したような各種添加剤を適宜添加してもよい。またさらに、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定性剤、腐食防止剤、紫外線防止剤、結晶化促進剤、流動性付与剤、およびバリ止め剤等を配合することができる。

【０１９１】

本実施例の樹脂組成物は、例えば、前述の（実施例ＩＩ）において説明したような方法で

調製することができる。また、調製された樹脂組成物は、（実施例ＩＩ）で説明したような樹脂と無機質充填剤とからなる一般的な用途に広く適用可能である。

【０１９２】

次に、具体例を示して本実施例をさらに詳細に説明する。

【０１９３】

下記表２３に示す処方にしたがって各成分を配合して、実施例（３２～３８），比較例（１８～２３）の樹脂組成物を調製した。

【０１９４】

【表２３】

表　２３

	実施例							比較例					
	32	33	34	35	36	37	38	18	19	20	21	22	23
ﾉﾎﾞﾗｯｸ型ﾌｪﾉｰﾙ樹脂L1	19.7			19.7			19.7	39.3					
ﾉﾎﾞﾗｯｸ型ﾌｪﾉｰﾙ樹脂L2		19.7			19.7				39.3				
ﾉﾎﾞﾗｯｸ型ﾌｪﾉｰﾙ樹脂L3			19.7			19.7				39.3			
ﾉﾎﾞﾗｯｸ型ﾌｪﾉｰﾙ樹脂H1	19.6	19.6	19.6				19.6				39.3		
ﾉﾎﾞﾗｯｸ型ﾌｪﾉｰﾙ樹脂H2				19.6	19.6	19.6						39.3	34.3
充填材ＡＡ	54	54	54	54	54	54	60	54	54	54	54	54	58
充填材ＢＢ	6	6	6	6	6	6		6	6	6	6	6	7
表面処理剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
顔　料	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

ここで用いた成分は、以下のとおりである。

【０１９５】

ポリフェニレンサルファイド樹脂Ｌ１：リニア型 LN-01（トープレン社製）
溶融粘度１１０ポイズ、結晶化温度２５５℃
ポリフェニレンサルファイド樹脂Ｌ２：リニア型 H-1（トープレン社製）
溶融粘度９０ポイズ、結晶化温度２４１℃
ポリフェニレンサルファイド樹脂Ｌ３：分岐型 LV-01（トープレン社製）
溶融粘度９０ポイズ、結晶化温度２２１℃
ポリフェニレンサルファイド樹脂Ｈ１：リニア型LN-03G（トープレン社製）
溶融粘度２７０ポイズ、結晶化温度２５８℃
ポリフェニレンサルファイド樹脂Ｈ２：リニア型LJ-03G（トープレン社製）
溶融粘度２６０ポイズ、結晶化温度２２７℃
溶融シリカ粉AA：S-CO、平均粒径２２μｍ（マイクロン社製）
溶融シリカ粉BB：SO-25R、平均粒径０．５μｍ（アドマテクス社製）
シランカップリング剤： A-187、日本ユニカー社製エポキシシランカップリング剤
なお、ポリフェニレンサルファイド樹脂（Ｌ１，Ｌ２およびＬ３）は、第１のポリフェニレンサルファイド樹脂に相当し、ポリフェニレンサルファイド樹脂（Ｈ１およびＨ２）は、第２のポリフェニレンサルファイド樹脂に相当する。
ここで、実施例（３２～３８）の樹脂組成物に配合したポリフェニレンサルファイド樹脂混合物の高温結晶化温度を、以下にまとめる。

実施例	樹脂化合物の高温結晶化温度
３２	２５５℃
３３	２５１℃
３４	２３１℃
３５	２３５℃
３６	２３３℃
３７	２２６℃

樹脂組成物の調製に当たっては、まず、ヘンシェルミキサー中において溶融シリカ粉末をシランカップリング剤を用いて表面処理し、次いで、他の成分のミキサー中で混合した。その後、２８０～３３０℃の二軸押し出し機で溶融混練し、ペレット化した。得られたペレットを樹脂温度３３０℃、金型温度１５０℃に設定した縦型射出成形機（ＭＩＰＳ－３０、メイホー社製）にて三点曲げ強度用のテストピース、および１４ｐｉｎ ＤＩＰ構造のテスト用半導体素子を封止成形した。

【０１９６】

なお、本実施例においてテスト用素子を封止した樹脂封止型半導体装置の概略は、図５に示したものと同様である。

【０１９７】

これらの封止したものを用いて、以下に示す試験を行ない、得られた結果を下記表２４にまとめる。

【０１９８】

【表２４】

表　２４

	実施例							比較例					
	32	33	34	35	36	37	38	18	19	20	21	22	23
溶融粘度(Pa・s)	88.1	76.9	78.7	84.6	75.3	75.2	82.2	67.0	59.0	58.0	151	1331	240
曲げ強度(MPa)	126	125	121	117	120	116	120	97.0	88.2	82.1	123	120	121
成形収縮性(%)	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	1.0	1.1	0.9	0.8	0.8	0.5
ヒケ	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○	○
TCT試験	0/10	1/10	1/10	0/10	0/10	0/10	2/10	10/10	10/10	10/10	4/10	5/10	7/10
ワイヤ変形率[a)]	○	○	◎	○	◎	◎	△	○	◎	◎	×	×	×
充填性	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×

a）◎；変形率５％以下、○；変形率５％以上１０％以下、△；変形率１０以上１５％以下、×；変形率１５以上もしくは断線

なお、表中に示した特性等は、それぞれ次のようにして調べた。

（１）溶融粘度

高化式フローテスター（ダイス、穴径１．０ｍｍ、穴長２．０ｍｍ）により３１０℃、１０ｋｇ荷重の条件下で溶融粘度を測定した。

（２）成形収縮性

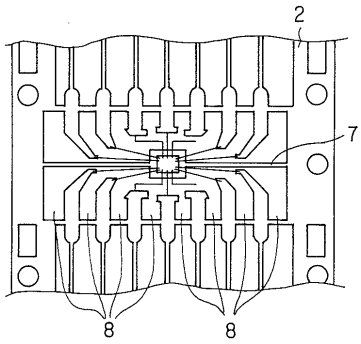
曲げ強度試験用のテストピースの長さ方向の成形収縮率をノギスにより測定した。

（３）成形物ヒケ

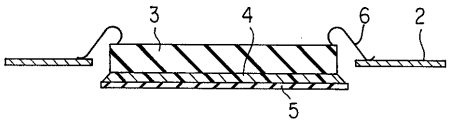
成形物表面の平面部分に光を当て、その反射によって成形物表面のヒケを目視判定した。表面のヒケのないものを○とし、ヒケの多いものを×とした。

（４）ワイヤ変形
封止したテスト用素子のワイヤ変形量を、Ｘ線撮影装置を用いて観察した。表中、変形率が５％未満が二重丸、変形率５％以上１０％未満が○、変形率１０％以上１５％未満が△、変形率１５％以上または断線が×で示してある。
（５）冷熱サイクル試験
封止したテスト用素子をＴＣＴ試験機（－６５～１５０℃）にかけて熱衝撃を与え、１００サイクル繰り返した後の素子の不良発生率を調べた。
（６）充填性試験
ＤＩＰ１４ｐｉｎ成形後のダイバー部（図１中の８）への充填性を観察し、バリの発生がなく、全て充填しているものに○、またバリが発生しているものやダイバー部への充填が不完全なものを×とした。
【０１９９】
表２４に示されるように、実施例（３２～３８）の樹脂組成物は、比較例（１８～２３）に比べて、成形物の状態はよく、強度と流動性とのバランスも優れていることがわかる。さらに、ＤＩＰパッケージ成形においては、ダイバー部への充填性がよく、ワイヤの断線、変形が生じないことから、素子の信頼性に対して優れた特性を示した。
【０２００】
【発明の効果】
以上詳述したように、本発明によれば、成型性が良好であるとともに、他の部材との接着性にも優れ、硬化後には高い強度を有し、しかも良好な環境安定性や難燃性を備えたポリフェニレンサルファイド樹脂組成物が提供される。しかも本発明の樹脂組成物は、環境に有害な成分を含有せず、高温恒湿条件での吸湿量は低いという利点も有している。かかる樹脂組成物を用いて半導体素子を封止した場合には、長期にわたって良好な信頼性を有する樹脂封止型半導体装置を製造することができる。さらに、本発明の樹脂組成物は、半導体素子の封止用のみならず種々の分野に応用可能であり、その工業的価値は大きい。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の樹脂組成物で封止される、リードフレームに搭載された半導体素子の一例を示す概略図。
【図２】本発明の樹脂組成物で封止される半導体素子の一例を示す断面図。
【図３】本発明の樹脂封止型半導体装置の一例を示す斜視図。
【図４】本発明の樹脂封止型半導体装置の他の例を示す断面図。
【図５】実施例ＩＩの樹脂組成物によってテスト用素子を封止した樹脂封止型半導体装置の概略図。
【符号の説明】
１…樹脂封止型半導体装置
２…リードフレーム
３…半導体チップ
４…マウント剤
５…ダイパッド
６…ボンディングワイヤ
７…つりピン部
８…ダイバー部
１０…樹脂封止型半導体装置
１１…基板
１２…半導体素子
１３…バンプ
１４…樹脂層
２１…チップ
２２…リードフレーム
２３…樹脂組成物

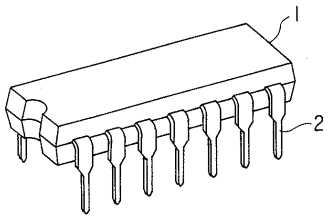
【図１】



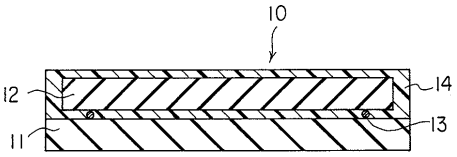
【図２】



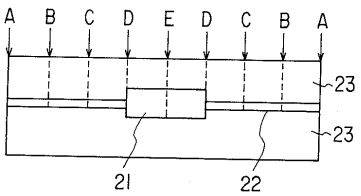
【図３】



【図４】



【図５】



フロントページの続き

(74)代理人　100070437
弁理士　河井　将次
(72)発明者　堀田　康之
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　藤枝　新悦
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　奥山　哲生
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内

審査官　佐々木　秀次

(56)参考文献　特開平０８－１５７７１７（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１５０４５４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２９２０５０（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０７０４４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０６３１１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－００１２０９（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２０２３６４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０８１８５５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０３０５５９（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１５７７１７（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１５０４５４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２９２０５０（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０７０４４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０６３１１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－００１２０９（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２０２３６４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０８１８５５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０３０５５９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08L 81/02
C08K 3/00