(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3649540号

(P3649540)

(45)発行日　平成17年5月18日(2005.5.18)　(24)登録日　平成17年2月25日(2005.2.25)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C08L 63/00	C08L	63/00	Z
C08K 3/22	C08K	3/22	
C08K 3/36	C08K	3/36	
C08L 83/04	C08L	83/04	
H01L 23/29	H01L	23/30	R

請求項の数 15　(全 15 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-349680
(22)出願日　平成8年12月27日(1996.12.27)
(65)公開番号　特開平10-182941
(43)公開日　平成10年7月7日(1998.7.7)
審査請求日　平成14年5月24日(2002.5.24)

(73)特許権者　000002141
住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川２丁目５番８号
(72)発明者　清水　健
愛知県名古屋市港区大江町９番地の１
東レ株式会社名古屋事業場内
(72)発明者　一條　力
愛知県名古屋市港区大江町９番地の１
東レ株式会社名古屋事業場内
(72)発明者　田中　正幸
愛知県名古屋市港区大江町９番地の１
東レ株式会社名古屋事業場内

審査官　小林　均

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エポキシ樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

エポキシ樹脂（Ａ）、硬化剤（Ｂ）、アルミナを必須成分とする無機質充填剤（Ｃ）およびシリコーン（Ｄ）を含有する樹脂組成物であって、無機質充填剤（Ｃ）を樹脂組成物中に８２～９７重量％含有し、さらにアルミナを無機質充填剤（Ｃ）に対して０．１～２０重量％含有し、かつブロム化合物およびアンチモン化合物の含有量がともに樹脂組成物中に０．３重量％以下であり、硬化した後のエポキシ樹脂組成物の難燃性がＵＬ９４規格において、Ｖ－０であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項２】

無機質充填剤（Ｃ）がさらにシリカを含有することを特徴とする請求項１記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項３】

シリカの含有量が、無機質充填剤（Ｃ）の８０～９９．９重量％である請求項２記載のエポキシ樹脂組成物。

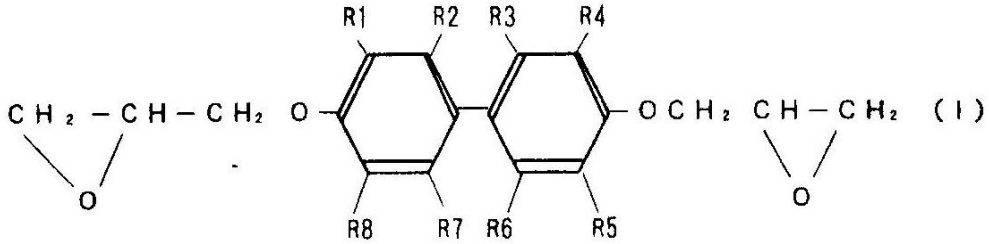
【請求項４】

無機質充填剤（Ｃ）がカップリング剤であらかじめ表面処理されている請求項１ないし３のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項５】

エポキシ樹脂（Ａ）が下記式（Ｉ）の構造を有するビフェニル型エポキシ樹脂（ａ）を必須成分とする請求項１ないし４のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【化１】



（ただし、式中のＲ１～Ｒ８は、水素原子、炭素数１～４のアルキル基またはハロゲン原子を示す）。

【請求項６】

エポキシ樹脂（Ａ）、硬化剤（Ｂ）、アルミナを必須成分とする無機質充填剤（Ｃ）およびシリコーン（Ｄ）を含有する樹脂組成物であって、無機質充填剤（Ｃ）を樹脂組成物中に８７～９７重量％含有し、さらにアルミナを無機質充填剤（Ｃ）に対して０．１～５０重量％含有し、かつブロム化合物およびアンチモン化合物の含有量がともに樹脂組成物中に０．３重量％以下であり、硬化した後のエポキシ樹脂組成物の難燃性がＵＬ９４規格において、Ｖ－０であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項７】

アルミナの含有量が、無機質充填剤（Ｃ）の１～５０重量％である請求項６記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項８】

無機質充填剤（Ｃ）がさらにシリカを含有することを特徴とする請求項６または７記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項９】

シリカの含有量が、無機質充填剤（Ｃ）の５０～９９．９重量％である請求項８記載のエポキシ樹脂組成物。

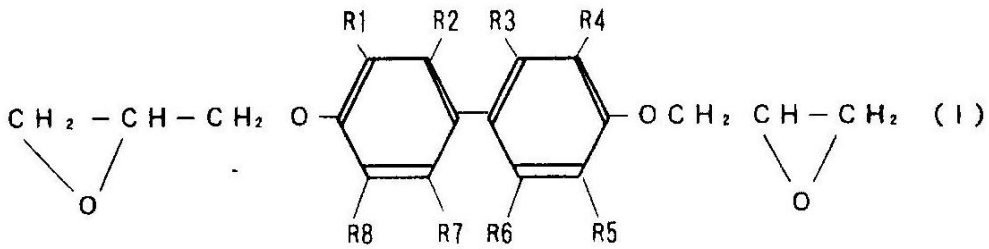
【請求項１０】

無機質充填剤（Ｃ）がカップリング剤であらかじめ表面処理されている請求項６ないし９のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項１１】

エポキシ樹脂（Ａ）が下記式（Ｉ）の構造を有するビフェニル型エポキシ樹脂（ａ）を必須成分とする請求項６ないし１０のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【化２】



（ただし、式中のＲ１～Ｒ８は、水素原子、炭素数１～４のアルキル基またはハロゲン原子を示す）。

【請求項１２】

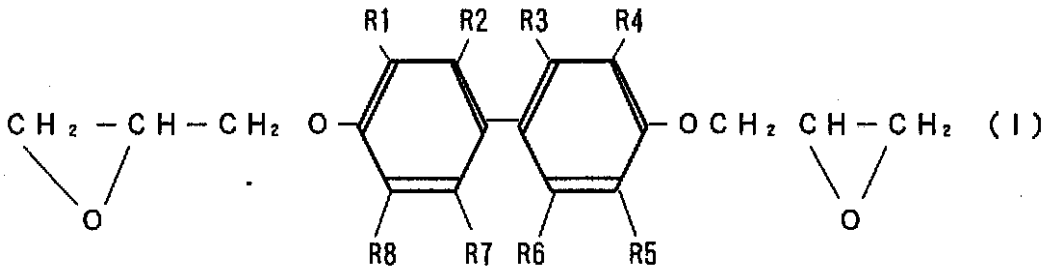
半導体封止用であることを特徴とする請求項１ないし１１のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項１３】

請求項１ないし１１のいずれかのエポキシ樹脂組成物で半導体素子を封止してなる半導体装置。

【請求項１４】
エポキシ樹脂（Ａ）、硬化剤（Ｂ）、アルミナを０．１～２０重量％含有する無機質充填剤（Ｃ）（樹脂組成物全体に対して８２～９７重量％）およびシリコーン（Ｄ）を溶融混合することを特徴とするエポキシ樹脂組成物の製造方法。
【請求項１５】
エポキシ樹脂（Ａ）、硬化剤（Ｂ）およびアルミナを０．１～５０重量％含有する無機質充填剤（Ｃ）（樹脂組成物全体に対して８７～９７重量％）およびシリコーン（Ｄ）を溶融混合することを特徴とするエポキシ樹脂組成物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、難燃性、半田耐熱性および高温信頼性に優れるエポキシ樹脂組成物、詳しくは半導体封止用エポキシ樹脂組成物および半導体装置に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
半導体装置などの電子回路部分の封止方法としては、経済性、生産性、物性のバランスの点から、エポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤からなる封止用樹脂を用いた封止方法が中心になっている。近年の半導体装置の薄型・高密度化により、半導体装置に対する半田耐熱性・高温信頼性などの要求は高まっており、それに従って封止用樹脂への要求もより高まっている。
【０００３】
これら半導体などの電子部品には安全性確保のために、ＵＬ規格により難燃性の付与が義務づけられている。このため封止用樹脂にはこれまでに、難燃剤として臭素化エポキシ樹脂などのハロゲン化ポリマ、また難燃助剤として三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物が添加されていた。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
近年、環境問題に対する意識が高まってきており、半導体封止用樹脂に難燃剤として使用される種々の化合物に対しても関心が高まっている。
【０００５】
例えばハロゲン化ポリマ系難燃剤は燃焼時にハロゲン化ガスを発生することが指摘されている。また、高温環境下では、難燃剤に起因するハロゲンが、半導体の配線の腐蝕を促進し、半導体装置の信頼性を低下させる要因と考えられている。
【０００６】
またアンチモン化合物を含有させた場合、使用済の封止用樹脂の廃棄物処理の問題などが憂慮されている。
【０００７】
したがってこれらハロゲン化ポリマーや酸化アンチモンは必要最低限の添加量にすることが望まれている。
【０００８】
なお、本発明は特定量のアルミナを無機充填剤の一部として使用することにより難燃性が付与されるという特徴を有するものであるが、アルミナを無機充填剤の一部としてエポキシ樹脂組成物に配合した文献としては、特開昭63-70446号公報、特開昭63-183915 号公報があるが、これらのアルミナの配合の目的は、半導体素子からの発熱を発散させるために、エポキシ樹脂組成物に配合するものであり、難燃性については記載がない。
【０００９】
本発明は、上記の課題に対して、難燃性、高温信頼性に優れ、従来の難燃剤を必ずしも必要としないエポキシ樹脂組成物、特に半導体用封止用途のエポキシ樹脂組成物の提供を課題とするものである。
【００１０】

【課題を解決するための手段】
すなわち、本発明は、エポキシ樹脂（Ａ）、硬化剤（Ｂ）、無機質充填剤（Ｃ）およびシリコーン（Ｄ）を含有する樹脂組成物であって、無機質充填剤（Ｃ）を樹脂組成物中に８２～９７重量％含有し、さらに無機質充填剤（Ｃ）がアルミナを０．１～５０重量％含有し、かつブロム化合物およびアンチモン化合物の含有量がともに樹脂組成物中に０．３重量％以下であり、硬化した後のエポキシ樹脂組成物の難燃性がＵＬ９４規格において、Ｖ－０であるエポキシ樹脂組成物であり、
さらに好ましくは
無機質充填剤（Ｃ）が樹脂組成物中で８２～９７重量％であり、かつ無機質充填剤（Ｃ）がアルミナを０．１～２０重量％含有する組成物、
または無機質充填剤（Ｃ）が樹脂組成物中で８７～９７重量％であり、さらに無機質充填剤（Ｃ）がアルミナを０．１～５０重量％含有する組成物である。
【００１１】
さらに、本発明は、これら上記のエポキシ樹脂組成物で半導体素子を封止してなる半導体装置であり、また上記組成のエポキシ樹脂組成物を溶融混合することを特徴とするエポキシ樹脂組成物の製造方法である。
【００１２】
【発明の実施の形態】
以下、本発明の構成を詳述する。本発明において重量とは質量を意味する。
【００１３】
本発明におけるエポキシ樹脂（Ａ）は分子内にエポキシ基を複数個もつものならば特に限定されず、それらの具体例としては、たとえばビフェニル型エポキシ樹脂、クレゾール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、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡやレゾルシンなどから合成される各種ノボラック型エポキシ樹脂、直鎖脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂などがあげられる。
【００１４】
これらのエポキシ樹脂（Ａ）のなかで特に本発明において好ましく使用されるものは、ハンダ耐熱性および成形性が優れているという点で、下記一般式（Ｉ）で表される骨格を有するビフェニル型エポキシ樹脂（ａ）を必須成分として含有するものである。
【００１５】
【化３】



（ただし、式中のＲ１～Ｒ８は、水素原子、炭素数１～４のアルキル基またはハロゲン原子を示す）。
【００１６】
そして、エポキシ樹脂（Ａ）は、一般式（Ｉ）で表される骨格を有するビフェニル型エポキシ樹脂を５０重量％以上、特に７０重量％以上含有することが好ましい。
【００１７】
上記式（Ｉ）で表されるエポキシ樹脂骨格の好ましい具体例としては、
４，４′－ビス（２，３－エポキシプロポキシ）ビフェニル、
４，４′－ビス（２，３－エポキシプロポキシ）－３，３′，５，５′テトラメチルビフェニル、

４，４′－ビス（２，３－エポキシプロポキシ）－３，３′，５，５′－テトラメチル－２－クロロビフェニル、
４，４′－ビス（２，３－エポキシプロポキシ）－３，３′，５，５′－テトラメチル－２－ブロモビフェニル、
４，４′－ビス（２，３－エポキシプロポキシ）－３，３′，５，５′－テトラエチルビフェニル、
４，４′－ビス（２，３－エポキシプロポキシ）－３，３′，５，５′－テトラブチルビフェニル、
４，４′－ビス（２，３－エポキシプロポキシ）ビフェニル、および
４，４′－ビス（２，３－エポキシプロポキシ）－３，３′，５，５′－テトラメチルビフェニルなどが挙げられる。これらエポキシ樹脂はその重合体を含むことができる。これらはそれぞれ単独でも、または混合系で用いる場合でも十分に効果を発揮する。

【００１８】

エポキシ樹脂（Ａ）においては２種類以上のエポキシ樹脂を併用して含有することができる。またこれらのエポキシ樹脂は、エポキシ基の開環反応によって重合したものも含まれる。

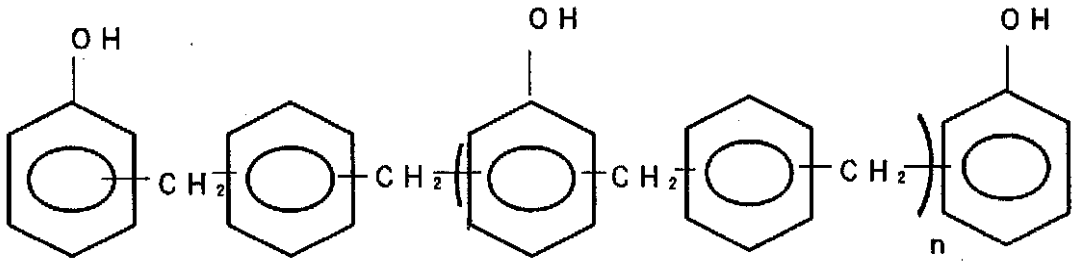
【００１９】

本発明において、エポキシ樹脂（Ａ）の配合量は、成形性および接着性の観点から、エポキシ樹脂組成物において、通常０．０５～２５重量％、好ましくは２～１５重量％、さらに好ましくは２～１０重量％、さらには２～８重量％である。

【００２０】

本発明における硬化剤（Ｂ）は、エポキシ樹脂（Ａ）と反応して硬化させるものであれば特に限定されない。通常はフェノール性水酸基を有する化合物、酸無水物を有する化合物、アミン類が使用される。これらのうち、フェノール性水酸基を有する化合物の具体例としては、たと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、フェノールアラルキル樹脂、ビスフェノールＡやレゾルシンなどから合成される各種ノボラック樹脂、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン、ジヒドロビフェニル、下記式(II)で示されるフェノールｐ－キシリレンコポリマーなどの多価フェノール化合物、ポリビニルフェノールが例示される。

【化４】



…（II)

（上式において、ｎは０以上の整数。ベンゼン環はメチル基、エチル基などのアルキル基で置換されていてもよい。）

【００２１】

また酸無水物を有する化合物としては無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸などが例示される。またアミン類としてはメタフェニレンジアミン、ジ（アミノフェニル）メタン（通称ジアミノジフェニルメタン）、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミンなどが例示される。半導体封止用としては耐熱性、耐湿性および保存性の点から、フェノール系硬化剤が好ましく用いられ、用途によっては２種類以上の硬化剤を併用してもよい。

【００２２】

本発明において、硬化剤（Ｂ）の配合量は、通常１～２０重量％、好ましくは１～１０重

量％である。さらには、エポキシ樹脂（Ａ）と硬化剤（Ｂ）の配合比は、機械的性質、および耐湿信頼性の点から（Ａ）に対する（Ｂ）の化学当量比が０．５～１．５、特に０．８～１．２の範囲にあることが好ましい。

【００２３】

また本発明においてエポキシ樹脂（Ａ）と硬化剤（Ｂ）の硬化反応を促進するために硬化触媒を用いてもよい。硬化触媒は硬化反応を促進するものならば特に限定されず、例えば、２－メチルイミダゾール、２，４－ジメチルイミダゾール、２－エチル－４－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などのイミダゾール化合物、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、α－メチルベンジルジメチルアミン、２－（ジメチルアミノメチル）フェノール、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）ウンデセン－７などの三級アミン化合物、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、テトラキス（アセチルアセト）ジルコニウム、トリ（アセチルアセト）アルミニウムなどの有機金属化合物およびトリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ（ｐ－メチルフェニル）ホスフィン、トリ（ノニルフェニル）ホスフィンなどの有機ホスフィン化合物があげられる。なかでも耐湿性の点から、有機ホスフィン化合物が好ましく用いられる。これらの硬化触媒は、用途によっては２種類以上を併用してもよく、その添加量は、エポキシ樹脂（Ａ）１００重量部に対して０．１～１０重量部の範囲が好ましい。

【００２４】

本発明においては無機質充填剤（Ｃ）は樹脂組成物中に７０～９７重量％含有し、さらに無機質充填剤（Ｃ）がアルミナを０．１～５０重量％含有することが特徴であるが、難燃性および成形性が良好であるという観点から、第１の組成として、無機質充填剤（Ｃ）が樹脂組成物中で７０～９７重量％であり、かつ無機質充填剤（Ｃ）がアルミナを０．１～２０重量％含有するもの、／また第２の組成として無機質充填剤（Ｃ）が樹脂組成物中で８７～９７重量％であり、さらに無機質充填剤（Ｃ）がアルミナを０．１～５０重量％含有する組成物である。

【００２５】

ここでいうアルミナとは酸化アルミニウムのことである。

【００２６】

難燃性、成形性の観点から、無機質充填剤（Ｃ）中にアルミナの量は、前に示した量が配合できるが、さらに成形性、難燃性などの観点から、好ましくは、１～２０重量％、さらに，１～１８重量％、またさらに１～１０重量％、また加えて１～９重量％の量が好ましい。

【００２７】

無機質充填剤（Ｃ）において、アルミナ以外の無機質充填剤として、シリカすなわち二酸化ケイ素が好ましく配合される。シリカの含有量としては無機充填剤（Ｃ）において、５０～９９．９重量％、５２．９～９９重量％さらに８０～９９重量％、さらに９０～９９重量％の配合が好ましい。

【００２８】

このような無機質充填剤としては、アルミナおよびシリカが粒子中に共存したものや、アルミナを５０重量％以上含有する粒子およびシリカを５０重量％以上含有する粒子を併用した粒子混合物が使用できる。なかでも、各種特性への効果から、後者の粒子混合物の形態が好ましく使用され、実質的にアルミナを主成分とするアルミナ粒子およびシリカを主成分とするシリカ粒子の混合によるものがさらに好ましい。

【００２９】

アルミナを主成分とする粒子としてはは、その結晶構造により、α，γ，δ，θ型などがあり、任意のものが使用でき、またこれらのうち複数を併用してもよいが、熱・化学的安定性からα－アルミナが好ましく用いられる。本発明におけるα－アルミナの製造法は任意の方法を用いることができる。例えば、▲１▼ボーキサイトからバイヤー法により得ら

れた水酸化アルミニウムを焼成し、アルミナとする方法、▲２▼各種のアルミニウム塩から得た水酸化アルミニウムを焼成しアルミナとする方法、▲３▼金属アルミニウム粉末を爆燃（ＶＭＣ:Vaporrized Metal Combustion）法により酸化させてアルミナを得る方法があげられる。本発明で好ましく用いられるアルミナとしては、組成物の成形時の流動性の観点から、溶融球状化されているものが好ましい。またアルミナへ焼成する段階で特定のプロセスにより、粒径、粒子形状などが調節されていることが、難燃性および流動性の観点から好ましい。

【００３０】

シリカ粒子としては、非晶性シリカ、結晶性シリカなどがあげられるが、非晶性シリカの粒子は線膨張係数を低下させる効果が大きく、低応力化に有効なため好ましく用いられる。非晶性シリカの粒子は任意の製造方法で製造することができる。例えば結晶性シリカを溶融する方法、各種原料から合成する方法などがあげられる。

【００３１】

本発明における無機質充填剤、ならびに無機質充填剤に配合されるアルミナ粒子およびシリカ粒子の形状および粒径は特に限定されないが、それぞれ平均粒径３μｍ以上４０μｍ以下の球状粒子を無機質充填剤中に６０重量％以上、さらに好ましくは９０重量％以上含有することが流動性の点から好ましい。

【００３２】

ここでいう平均粒子径は累積重量５０％になる粒径（メジアン径）を意味する。

【００３３】

本発明において無機質充填剤の（Ｃ）の割合は、前に示したとおりであるが、難燃性、成形性および低応力性の点から、好ましくは８０～９７重量％さらに好ましくは８５～９７重量％、８７～９７重量％、８７～９５重量％である。

【００３４】

本発明において、無機質充填材をシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤などのカップリング剤であらかじめ表面処理することが、半導体素子をエポキシ樹脂組成物で封止した半導体装置の信頼性が高まるという点で好ましい。

【００３５】

シランカップリング剤とは、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基などの加水分解性基および有機基がケイ素原子に直結したもの、およびその部分加水分解縮合物が一般的に用いられる。加水分解性の基としてはアルコキシ基、なかでも、メトキシ基、エトキシ基が好ましく用いられる。有機基としては、炭化水素基や窒素原子、酸素原子、ハロゲン原子、硫黄原子などによって置換された炭化水素基のものが使用され、さらに上記原子によって置換された炭化水素基が好ましく使用される。とくに置換された炭化水素基としては、エポキシ基を持つものや、アミノ基を持つものが好ましく使用される。なかでも２級アミノ基をもつもの、さらにアミノ基すべてが２級アミノ基のものが好ましく使用される。シランカップリング剤としては以下のものが例示される。

【００３６】

エポキシ基が結合した有機基を有するシランカップリング剤としてγ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシシラン、γ－（２，３－エポキシシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン。

【００３７】

アミノ基を有するものとして、Ｎ－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリエチルシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、γ－（Ｎ－フェニルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、γ－（Ｎ－フェニルアミノ）プロピルメチルジメトキシシラン、γ－（Ｎ

－メチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、γ－（Ｎ－メチルアミノプロピル）メチルジメトキシシラン、γ－（Ｎ－エチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、およびγ－（Ｎ－エチルアミノ）プロピルメチルジメトキシシラン。

【００３８】

その他のものとして、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メルカトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカトプロピルメチルジメトキシシラン。

【００３９】

本発明においては、半田耐熱性付与のために、シリコーンが添加される。シリコーンとは、ポリオルガノシロキサンであり、一般的には、ジメチルシロキサン単位、メチルフェニルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位などの重合体であり、なかでもジメチルシロキサン単位を主成分（好ましくは６０モル％以上、さらに好ましくは８０モル％以上）とするものが好ましく用いられる。また水素、エチル基、水酸基で側鎖または末端が置換したものも使用できる。形態としては、オイル状、ゴム状のものが任意に用いられる。シリコーンの分子量としては、ジシロキサン構造のものから、架橋により無限大となっているものまで任意である。なかでも数平均重合度として、シロキサンの繰返し単位が２以上、さらに５以上、一方、１０，０００以下、さらに５，０００以下、さらに２，０００以下のものが好ましく用いられる。

【００４０】

シリコーンの配合量としてはエポキシ樹脂（Ａ）および硬化剤（Ｂ）の和に対して、０．０１～５０重量％、さらに０．１～４０重量％、さらに１～３５重量％の範囲が好ましく配合される。

【００４１】

シリコーンにおいては、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基または水酸基が結合した有機基が、一部のケイ素原子の側鎖または重合体の末端に直結した変性シリコーンが使用されることが好ましい。このような有機基としては、γ－グリシドキシプロピル基、γ－（２，３－エポキシシクロヘキシル）プロピル基、γ－アミノプロピル基、γ－メルカトプロピル基、γ－カルボキシプロピル基、γ－ヒドロキシプロピル基などが例示される。またカルボキシル基を有する有機基と、多価エポキシ化合物との反応により、エポキシ基が付与された官能基、アミノ基を有する有機基と、多価エポキシ化合物との反応により、エポキシ基が付与された官能基、エポキシ基を有する有機基と、多価アミノ基化合物との反応により、アミノ基が付与された官能基なども有効である。

【００４２】

本発明において、必須成分ではないがブロム化合物を配合出来る。ブロム化合物は、通常半導体封止用エポキシ樹脂組成物に難燃の目的として添加されるもので、特に限定されない。

【００４３】

存在するブロム化合物の好ましい具体例としては、ブロム化ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂などのブロム化エポキシ樹脂、ブロム化ポリカーボネート樹脂、ブロム化ポリスチレン樹脂、ブロム化ポリフェニレンオキサイド樹脂、テトラブロモビスフェノールＡ、デカブロモジフェニルエーテルなどがあげられ、なかでも、ブロム化ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂などのブロム化エポキシ樹脂が、成形性の点から特に好ましい。

【００４４】

本発明の組成物中に存在するブロム化合物の量は、０．３重量％以下が高温信頼性の点で好ましい。特に好ましくは０．１重量％以下、さらに好ましくは０．０５重量％以下、さらには実質的に配合されていないものである。臭素原子に注目すると０．２重量％以下、０．０７重量％以下、さらに０．０４重量％以下が好ましい。

【００４５】

本発明では必須成分ではないが、アンチモン化合物を配合することができる。通常半導体

封止用エポキシ樹脂組成物に難燃助剤として添加されるもので、特に限定されず、公知のものであってよい。アンチモン化合物の好ましい具体例としては、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモンがあげられる。

【００４６】

本発明組成物中に存在するアンチモン化合物の量は、全体の０．３重量％以下が高温信頼性の点で好ましい。特に好ましくは０．１重量％以下、さらに好ましくは０．０５重量％以下、さらには実質的に配合されていないものである。アンチモン原子に注目すると０．２５重量％以下、０．０７５重量％以下、さらに０．０３７５重量％以下の順に好ましい。

【００４７】

本発明のエポキシ樹脂組成物においては、エポキシ樹脂の硬化後の酸素指数が４２％以上であることが好ましい。

【００４８】

ここで酸素指数はＪＩＳ　Ｋ７２０１に従って、燃焼限界点における各ガス体積濃度を求めた値から次式に従って算出したものをいう。

酸素指数（％）＝［酸素］／（［酸素］＋［窒素］）×１００

【００４９】

さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物においては、エポキシ樹脂の硬化後の難燃性がＵＬ９４規格においてＶ－０であることが、難燃性の面から好ましく、さらに、上に説明した臭素原子の含有量またはアンチモン原子の含有量において、Ｖ－０であることが好ましい。

【００５０】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、カーボンブラック、酸化鉄などの着色剤、ハイドロタルサイトなどのイオン捕捉材、オレフィン系共重合体、変性ニトリルゴム、変性ポリブタジエンゴム、などのエラストマー、ポリエチレンなどの熱可塑性樹脂、長鎖脂肪酸、長鎖脂肪酸の金属塩、長鎖脂肪酸のエステル、長鎖脂肪酸のアミド、パラフィンワックスなどの離型剤、先に示したもの以外の各種ケイ素化合物、および有機過酸化物などの架橋剤を任意に添加することができる。

【００５１】

本発明のエポキシ樹脂組成物は溶融混合して製造することが好ましく、たとえばバンバリーミキサー、ニーダー、ロール、単軸もしくは二軸の押出機およびコニーダーなどの公知の混練方法を用いて通常５０～１７０℃、好ましくは７０～１５０℃の温度で溶融混練することにより製造される。

【００５２】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、通常は粉末またはタプレット状態で半導体装置の封止に供される。半導体素子を基板に固定した部材に対して、低圧トランスファー成形機を用いて、エポキシ樹脂組成物を、例えば１２０～２５０℃、好ましくは１５０～２００℃の温度で成形し、エポキシ樹脂組成物の硬化物とすることによって、エポキシ樹脂組成物の硬化物によって封止された半導体装置が製造される。また必要に応じて追加熱処理（例えば１５０～２００℃、２～１５時間）も行なうことができる。

【００５３】

ここで半導体装置とは、トランジスタやダイオード、抵抗、コンデンサーなどを半導体チップや基板の上に集積し配線して作った電子回路（集積回路）のことを指し、広くは本発明のエポキシ樹脂組成物により封止した電子部品を指す。

【００５４】

【実施例】

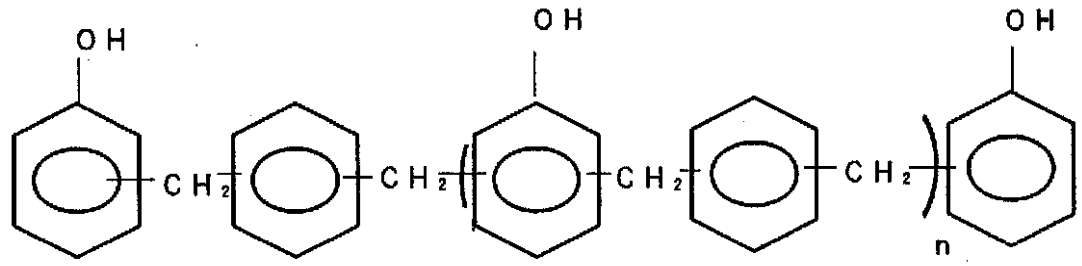
以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の％は重量％を示す。

【００５５】

なお、本発明で使用した原材料および、組成物への配合量は以下のとおりである。

＜エポキシ樹脂Ｉ＞エポキシ当量２００のオルソクレゾールノボラック樹脂（配合量は表

１に記載）
＜エポキシ樹脂II＞　4,4'-ビス（2,3-エポキシプロポキシ）-3,3',5,5'- テトラメチルビフェニル（配合量は表１に記載）
＜硬化剤Ｉ＞　水酸基当量１０７のフェノールノボラック樹脂（配合量は表１に記載）
＜硬化剤II＞　下記に示されるフェノール化合物（配合量は表１に記載）
【化５】



（ただしｎが１～３である成分を約９０重量％含む）
＜無機質充填剤Ｉ＞平均粒径１６μｍ　の球状α－アルミナ（昭和電工　ＡＳ－３０）（配合量は表１に記載）
＜無機質充填剤II＞平均粒径１５μｍの非晶性溶融シリカ（配合量は表１に記載）
＜シリコーンＩ＞．末端がカルボキシルエチル基であるポリジメチルシロキサン（数平均重合度４０）（配合する場合には０．３重量％）
＜シリコーンII＞シリコーンＩ １モルと４，４´－ビス（２，３－エポキシプロポキシ）ビフェニル２モルとの反応物。末端はエポキシ基となっている。（配合する場合には０．３重量％）
＜シリコーンIII ＞ヒドロキシプロピル基が側鎖に平均３個結合しているポリジメチルシロキサン（数平均重合度２４）（配合する場合には０．３重量％）
＜シリコーンIV＞末端がアミノプロピル基であるポリジメチルシロキサン（数平均重合度３０）（配合する場合には０．３重量％）
＜難燃剤＞エポキシ当量４００、臭素含有量５０重量％のブロム化ビスフェノールＡ型樹脂（配合量は表１に記載）
＜難燃助剤＞三酸化アンチモン（配合量は表１に記載）
＜硬化促進剤＞　トリフェニルホスフィン　（０．１重量％）
＜シランカップリング剤＞Ｎ－フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン（シリコーンを配合する場合には０．７重量％、配合しない場合には１．０重量％）（シランカップリング剤は前もって無機充填剤と混合しておいた。）
＜着色剤＞カーボンブラック（０．２重量％）
＜離型剤＞カルバナワックス（０．３重量％）
実施例　比較例
各成分を、表１に示した組成比で、ミキサーによりドライブレンドした。これを、ロール表面温度９０℃のミキシングロールを用いて５分間加熱混練後、冷却・粉砕して半導体封止用のエポキシ樹脂組成物を製造した。
【００５６】
【表１】

表1

	エポキシ樹脂 配合量(重量部)		硬化剤 配合量(重量部)		充填剤 配合量(重量部)		(参考値)		シリコーン	難燃剤 添加量	難燃助剤 添加量
	I	II	I	II	I	II	I+II	アルミナ量1)	種類	(wt部)	(重量部)
実施例1		8.87		7.23	3.0	79.0	82.0	3.7	I	0.00	0.00
実施例2		8.87		7.23	14.0	68.0	82.0	17.1	I	0.00	0.00
実施例3		6.11		4.99	3.0	84.0	87.0	3.5	I	0.00	0.00
実施例3		6.11		4.99	3.0	84.0	87.0	3.5	II	0.00	0.00
実施例3		6.11		4.99	3.0	84.0	87.0	3.5	III	0.00	0.00
実施例3		6.11		4.99	3.0	84.0	87.0	3.5	IV	0.00	0.00
実施例4		6.11		4.99	15.0	72.0	87.0	17.2	I	0.00	0.00
実施例5		6.11		4.99	40.0	47.0	87.0	46.0	I	0.00	0.00
実施例6		5.41	1.23	2.46	8.0	81.0	89.0	9.0	I	0.00	0.00
実施例7	1.50	3.51		4.09	8.0	81.0	89.0	9.0	I	0.00	0.00
実施例8		1.71		1.39	3.0	92.0	95.0	3.3	I	0.00	0.00
実施例9		1.71		1.39	16.0	79.0	95.0	16.9	I	0.00	0.00
実施例10		1.71		1.39	42.0	53.0	95.0	44.2	I	0.00	0.00
比較例1		16.02		13.08	10.0	59.0	69.0	14.5	I	0.00	0.00
比較例2		8.87		7.23	0.0	82.0	82.0	0.0	I	0.00	0.00
比較例3		8.87		7.23	33.0	59.0	82.0	40.0	I	0.00	0.00
比較例4		7.21		5.89	0.0	85.0	85.0	0	I	0.00	0.00
比較例5		7.21		5.89	50.0	35.0	85.0	58.8	I	0.00	0.00
比較例6		6.11		4.99	0.0	87.0	87.0	0	I	0.00	0.00
比較例7		6.11		4.99	48.0	39.0	87.0	55.2	I	0.00	0.00
比較例8		1.71		1.39	0.0	95.0	95.0	0	I	0.00	0.00
比較例9		1.71		1.39	53.0	42.0	95.0	55.8	I	0.00	0.00
比較例10		4.46		4.99	0.0	89.0	89.0	0	I	0.5	0.5
比較例11		6.11		5.12	3.0	84.0	87.0	3.5	—	0.00	0.00

1）アルミナ量：充填剤におけるＩ成分の含有量（重量%）

【００５７】
この樹脂組成物を用いて、低圧トランスファー成形法により１７５℃，キュアータイム２分間の条件で成形し、１８０℃，５時間の条件でポストキュアーして下記の物性測定法により各樹脂組成物の物性を評価した。なお特に示さない限り成形条件は１７５℃，キュアタイム２分間であり、ポストキュアは１８０℃，５時間とした。
半田耐熱性：表面にＡｌ蒸着した模擬素子を搭載した、チップサイズ１２×１２ｍｍの１６０ｐｉｎＱＦＰ（クアッドフラットパッケージ）を２０個成形し、８５℃／８５％ＲＴで１２０時間加湿後、最高温度２４５℃のＩＲリフロー炉で加熱処理し、外部クラックの発生数を調べた。

吸水率：半田耐熱性試験に用いる１６０ｐｉｎＱＦＰを８５℃／８５％ＲＨで１００時間加湿後、樹脂組成物の吸水率を測定した。
高温信頼性：模擬素子を搭載した１６ｐｉｎＤＩＰ（デュアルインラインパッケージ）を用い、２００℃での高温信頼性を評価し、累積故障率６３％になる時間を求め高温特性寿命とした。
難燃性試験：５″×１／２″×１／１６″の燃焼試験片を、成形・ポストキュアーし、ＵＬ９４規格に従い難燃性を評価した。
酸素指数：５″×１／２″×１／８″の試験片を成形・ポストキュアーし、ＪＩＳ　Ｋ７２０１に従い燃焼限界点における各ガスの体積濃度を求めた。
酸素指数（％）＝［酸素］／（［酸素］＋［窒素］）
ＰＫＧ充填性：半田耐熱試験に用いる１６０ｐｉｎＱＦＰを成形後に目視および顕微鏡を用いて観察し、未充填・ボイドの有無を調べた。
【００５８】
【表２】

表2

	酸素指数 (%)	難燃性	高温信頼性 特性寿命 (h)	ＰＫＧ 充填性	半田耐熱性 外部ｸﾗｯｸ 発生数	吸水率 (%)
実施例１	４２	Ｖ－０	＞４００	良好	3/20	0.16
実施例２	４６	Ｖ－０	＞４００	良好	4/20	0.17
実施例３	４５	Ｖ－０	＞４００	良好	0/20	0.13
実施例４	５１	Ｖ－０	＞４００	良好	0/20	0.16
実施例５	４９	Ｖ－０	＞４００	良好	5/20	0.21
実施例６	５２	Ｖ－０	＞４００	良好	0/20	0.14
実施例７	５３	Ｖ－０	＞４００	良好	0/20	0.14
実施例８	５５	Ｖ－０	＞４００	良好	0/20	0.11
実施例９	６１	Ｖ－０	＞４００	良好	0/20	0.13
実施例10	５９	Ｖ－０	＞４００	良好	4/20	0.18
比較例１	３６	Ｖ－OUT	３５０	良好	20/20	0.34
比較例２	３９	Ｖ－２	＞４００	良好	2/20	0.19
比較例３	４４	Ｖ－１	＞４００	良好	20/20	0.25
比較例４	３２	Ｖ－２	＞４００	良好	5/20	0.17
比較例５	４０	Ｖ－１	＞４００	未充填	20/20	0.28
比較例６	４１	Ｖ－１	＞４００	良好	0/20	0.13
比較例７	４０	Ｖ－１	＞４００	未充填	20/20	0.25
比較例８	５２	Ｖ－０	＞４００	未充填	10/20	0.12
比較例９	４１	Ｖ－１	＞４００	未充填	20/20	0.23
比較例10	４５	Ｖ－０	８０	良好	3/20	0.12
比較例11	４４	Ｖ－０	＞４００	良好	5/20	0.16

【００５９】
表１および２に見られるように、本発明のエポキシ樹脂組成物は、難燃性、半田耐熱性、高温信頼性、ＰＫＧ充填性に優れている。

【００６０】
これに対して無機質充填剤（Ｃ）の添加量が７０％未満である場合や、無機質充填剤（Ｃ）の添加量が７０％以上であってもアルミナを含有しない場合は難燃性が劣っている。

【００６１】
また、無機質充填剤（Ｃ）中にアルミナの量が多すぎる場合には，難燃性および充填性が劣っている。

【００６２】
難燃剤および難燃助剤を含有し、アルミナを含有しない場合には難燃性には優れるが高温信頼性が劣っている。

【００６３】

【発明の効果】
特定量の無機質充填剤において、特定量のアルミナを含有させることによって、難燃性が向上し、また良好な成形性、高い半田耐熱性、さらに得られた半導体装置において高い信頼性が与えられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] F I
H01L 23/31

(56)参考文献 特開昭６３－０７０４４６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１１８５０６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０３３３１９（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２５５５７５（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３７０１３５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０４７７５３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 63/00-63/10
C08L 83/04-83/08
C08K 3/22
C08K 3/36
H01L 23/29