

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年6月4日(04.06.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/079707 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) *H01L 21/60* (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/005966
- (22) 国際出願日: 2014年11月28日(28.11.2014)
- (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 2013-247267 2013年11月29日(29.11.2013) JP
- (71) 出願人: ナミックス株式会社(NAMICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川3993番地 Niigata (JP).
- (72) 発明者: 小原 和之(KOHARA, Kazuyuki); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP). 山澤 朋也(YAMAZAWA, Tomoya); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP). 小越 弘大(OKOSHI, Kodai); 〒

9503131 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP). 阿部 信幸(ABE, Nobuyuki); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所(HIROE AND ASSOCIATES, PATENT PROFESSIONAL CORPORATION); 〒5008368 岐阜県岐阜市宇佐三丁目4-3 Gifu (JP).

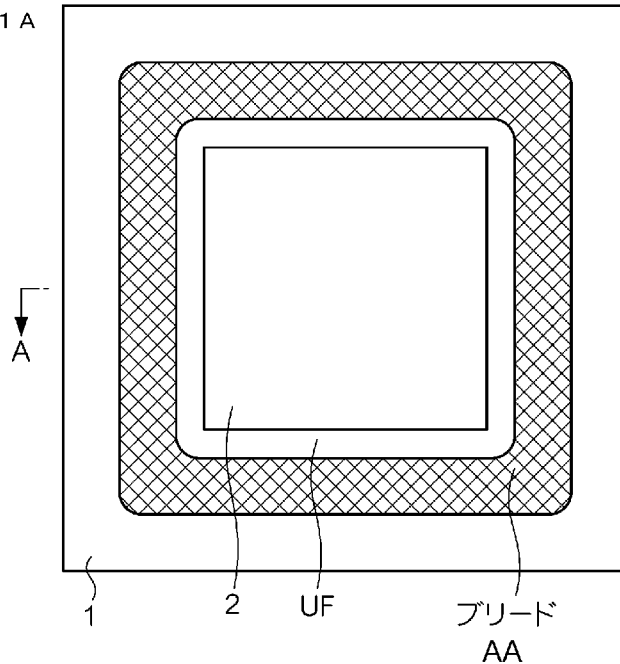
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION, SEMICONDUCTOR SEALING AGENT, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物、半導体封止剤および半導体装置

図1A



AA Bleed

(57) Abstract: An epoxy resin composition characterized by including (A) an epoxy resin, (B) a curing agent, (C) 0.1-10% by mass of a silica filler having an average particle diameter of 10-100 nm, and (D) 40-75% by mass of a silica filler having an average particle diameter of 0.3-5 μm, the epoxy resin composition including a total of 40.1-77% by mass of component (C) and component (D).

(57) 要約: エポキシ樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂と、(B) 硬化剤と、(C) 0.1~10質量%の、平均粒径10~100nmのシリカフィラーと、(D) 40~75質量%の、平均粒径0.3μm~5μmのシリカフィラーとを含み、前記(C)成分および前記(D)成分を、合計で40.1~77質量%含むことを特徴とする。



(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂組成物、半導体封止剤および半導体装置

技術分野

[0001] <クロス・リファレンス>

本願は、2013年11月29日に出願された日本特許出願「特願2013-247267」に基づく優先権を主張すると共に、参照によりその内容を組み込む。

[0002] 本発明は、エポキシ樹脂組成物、半導体封止剤、および半導体装置に関する。

背景技術

[0003] 半導体素子（半導体チップ）を基板（またはパッケージ）に実装する手法の一つに、フリップチップ実装がある。フリップチップ実装は、半導体素子と基板とを bumps（はんだボール）を用いて、電氣的に接続する技術である。bumps の周辺を補強するため、半導体素子と基板との間には、樹脂組成物（いわゆるアンダーフィル剤）が充填される。

[0004] 半導体素子の実装において、基板表面と封止剤との濡れ性を改善するため、封止剤の塗布前に基板のプラズマ処理が行われている。しかし、プラズマ処理がなされた基板に封止剤を塗布すると、封止剤由来の液状成分が半導体素子周辺に染み出す「ブリード」といわれる現象が発生する場合があった。ブリードは、外観不良だけでなく、電極の導電性不良を起こす場合があった。

[0005] 上記問題を解決するため、種々の樹脂組成物が開発されている。特許文献1は、カルボキシル基またはアミノ基を有する液状シリコン化合物を含む液状封止樹脂組成物を開示している。特許文献2は、シリコンゴム微粉末を含む絶縁性ペーストを開示している。

特許文献3および4は、メタクリル酸アルキル共重合体、非反応性有機ケイ

素化合物で表面処理された無機充填剤、および変性シリコン樹脂を含有するサイドフィル材を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-219575号公報

特許文献2：特開平05-174629号公報

特許文献3：特開2005-36069号公報

特許文献4：特開2005-105243号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] これに対し本発明は、より簡単な組成を有し、かつ、ブリードの抑制にすぐれるエポキシ樹脂組成物を提供する。

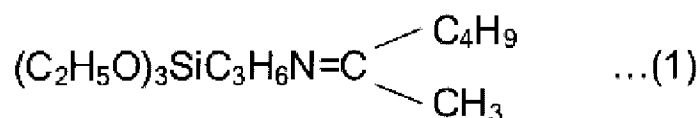
課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、(A) エポキシ樹脂と、(B) 硬化剤と、(C) 0.1～10質量%の、平均粒径10～100nmのシリカフィラーと、(D) 40～75質量%の、平均粒径0.3μm～5μmのシリカフィラーとを含み、前記(C)成分および前記(D)成分を、合計で40.1～77質量%含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物を提供する。

[0009] 前記(C)成分および前記(D)成分のうちの少なくとも一方が、シランカップリング剤で表面処理されていてもよい。

[0010] 前記(D)成分が、式(1)式で表されるアミノシランにより、表面処理されていてもよい。

[化1]



[0011] 前記(A)成分と前記(B)成分との当量比が、0.5～1.8であってもよい。

- [0012] 前記（Ｂ）成分が、アミン硬化剤であってもよい。
- [0013] 前記（Ａ）成分が、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、およびアミノフェノール型エポキシ樹脂のうちの少なくとも１つを含んでもよい。
- [0014] 前記エポキシ樹脂組成物の硬化物のブリード試験において発生するブリードが $300\mu\text{m}$ 以上 $1900\mu\text{m}$ 未満であってもよい。
- [0015] このエポキシ樹脂組成物は、前記（Ａ）成分の少なくとも一部に前記（Ｃ）成分を混合することによりマスターバッチを生成し、当該マスターバッチに他の成分を混合して製造されてもよい。
- [0016] また、本発明は、上記のエポキシ樹脂組成物を用いた半導体封止剤を提供する。
- [0017] さらに、本発明は、上記の半導体封止剤を用いた半導体装置を提供する。

発明の効果

- [0018] 本発明によれば、より簡単な組成を有するエポキシ樹脂組成物を用いて、ブリードを抑制することができる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1A]図１Ａは、ブリードを説明する図である。
[図1B]図１Ｂは、ブリードを説明する図である。

発明を実施するための形態

- [0020] １．ブリードについて

図１ＡおよびＢは、半導体素子の実装において発生したブリードを説明する図である。ここでは、基板１の上に半導体素子２をアンダーフィル剤により接合した例を示している。図１Ａはチップ上面から見た図を示している。図１Ｂは図１ＡのＡ－Ａ断面を示している。半導体素子２の周辺に、アンダーフィル剤ＵＦ（封止剤）が盛られている部分（以下「フィレット」という）がある。その外側に発生しているのがブリードである。ブリードは外観上、変色して見えるだけでなく、装置の特性および信頼性に影響を与える場合がある。

[0021] ブリートの発生原因を調査するため、本願の発明者らは、基板上に半導体素子を実装することにより作製した試料上のブリード部および非ブリード部をSEM (Scanning Electron Microscope) で観察した。この試料の作製には、封止剤として、エポキシ樹脂、硬化剤、シリカフィラー、およびその他の添加物を含む組成物が用いられた。その結果、ブリード部にはシリカフィラーが存在しないことが分かった。さらに、発明者らは、ブリード部および非ブリード部をXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) で解析した。その結果、ブリード部と非ブリード部とで、シリカフィラーを除いて、特に成分の違いは見られなかった。

[0022] 上記の結果から、ブリードは、封止剤のうちシリカフィラー以外の成分（例えばエポキシ樹脂および硬化剤）がフィレットの外に染み出すことによって形成され则认为られる。また、封止剤の塗布前にプラズマ処理がなされた試料とプラズマ処理がなされていない試料とを比較した。その結果、プラズマ処理がなされた試料ではブリードが発生した。しかし、プラズマ処理がなされていない試料ではブリードは発生しなかった。

[0023] 以上のことから、本願の発明者らは、プラズマ処理により形成された、基板表面の微細な凹凸に、フィラー以外の液状樹脂成分が毛細管現象によって染み出すことにより、ブリードが発生すると考えた。そこで、液状樹脂成分の毛細管現象による染み出しを抑制するため、微小な径のフィラーを用いて、液状樹脂成分の染み出しをせき止めるという着想に至った。

[0024] 2. 樹脂組成物

本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂と、(B) 硬化剤と、(C) 小径シリカフィラーと、(D) 大径シリカフィラーとを含む。

[0025] (A) 成分の例として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アミノフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、シロキサン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、およびヒダントイン型

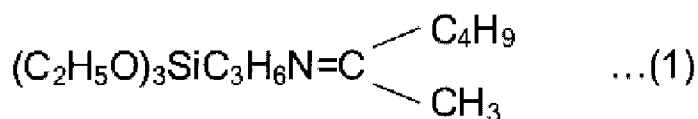
エポキシ樹脂が挙げられる。このうち、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、およびアミノフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂組成物において、ここで例示した化合物は単独で用いられてもよいし、2つ以上のものが混合して用いられてもよい。

[0026] (B) 成分の例として、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、およびフェノール系硬化剤が挙げられる。封止用液状樹脂組成物の耐リフロー性および耐湿性の観点から、アミン系硬化剤が用いられることが好ましい。(A) 成分と(B) 成分との当量比は、0.5～1.8であることが好ましい。

[0027] (C) 成分および(D) 成分の例として、非晶質シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、粉碎シリカ、およびナノシリカが挙げられる。硬化後の樹脂組成物の熱膨張係数の観点から非晶質シリカが用いられることが好ましい。(C) 成分および(D) 成分の形状の例として、球状、リン片状、および不定形が挙げられる。樹脂組成物の流動性の観点から球状のものが用いられることが好ましい。(C) 成分および(D) 成分の平均粒径は、例えば、動的光散乱式ナノトラック粒度分析計により測定される。なお、ここでいう平均粒径はD50(メジアン径)である。

[0028] (C) 成分および(D) 成分のうちの少なくとも一方が、シランカップリング剤で表面処理されていてもよい。表面処理に用いられるシランカップリング剤としては、エポキシ系、メタクリル系、アミノ系、ビニル系、グリシドキシ系、およびメルカプト系など各種のシランカップリング剤が挙げられる。このうち、(D) 成分の表面処理には次式(1)のアミノシランが用いられることが好ましい。

[化2]



[0029] エポキシ樹脂組成物は、(A)、(B)、(C)、および(D) 成分に加

えて、イオントラップ剤、顔料、染料、消泡剤、応力緩和剤、pH調整剤、促進剤、界面活性剤、およびカップリング剤等の添加剤を含んでもよい。

[0030] エポキシ樹脂組成物は、例えば、(A)成分～(D)成分およびその他の添加剤等を同時にまたは別々に、必要により加熱処理を加えながら、攪拌、熔融、混合、あるいは分散させることにより製造される。これらの混合、攪拌、および分散等の方法は、特に限定されるものではない。攪拌および加熱装置を備えたライカイ機、3本ロールミル、ボールミル、プラネタリーミキサー、あるいはビーズミル等を使用することができる。また、これら装置を組み合わせて使用してもよい。ここで、(A)成分と(C)成分とを混合することにより、マスターバッチを調製してもよい。得られたマスターバッチを他の成分と混合することにより、エポキシ樹脂組成物を製造することができる。

[0031] また、エポキシ樹脂組成物は、後述するブリード試験において、発生するブリードが300以上1900未満の値を示すことが好ましい。

[0032] エポキシ樹脂組成物は、半導体素子等の電子デバイスをフリップチップ実装またはBGA (Ball Grid Array) / CSP (Chip Size Package) 実装する際の封止剤（アンダーフィル剤）として用いることができる。このエポキシ樹脂組成物は、電子デバイスを基板あるいはパッケージに接着する際の接着剤として用いられてもよい。

[0033] フリップチップ実装またはBGA / CSP実装の際、まず半導体素子と基板（またはパッケージ）とが接合される。次に、半導体素子と基板との隙間に、封止剤が注入される。具体的には、半導体素子の外周に沿って封止剤が塗布される。封止剤は、毛細管現象により間隙内に広がる。したがって、封止剤はこのプロセスが行われる温度で液状であることが好ましい。注入された封止剤は、加熱（例えば80～165℃）により熱硬化する。

実施例

[0034] 3. 実施例

3-1. エポキシ樹脂組成物の調整

表 1 ～ 4 は、実施例 1 ～ 25 および比較例 1 ～ 6 で、封止剤として用いられたエポキシ樹脂組成物の組成を示す。また、これらの表は、後述する、封止剤としてのエポキシ樹脂組成物の評価結果をも示す。表 1 ～ 4 において、エポキシ樹脂組成物の組成は、等量比を除いて、質量％で表されている。

[0035] 表中の（Ａ）成分としては、エポキシ樹脂 a 1 ～ a 5 のうちのいずれかが用いられた。エポキシ樹脂 a 1 としては、新日鐵住金化学株式会社製の Y D F 8 1 7 0 が用いられた。エポキシ樹脂 a 2 としては、D I C 株式会社製の 8 5 0 C R P が用いられた。エポキシ樹脂 a 3 としては、D I C 株式会社製の H P - 4 0 3 2 D が用いられた。エポキシ樹脂 a 4 としては、三菱化学株式会社製の j e r 6 3 0 が用いられた。エポキシ樹脂 a 5 としては、東都化成株式会社製の Z X 1 6 5 8 G S が用いられた。

[0036] 表中の（Ｂ）成分としては、硬化剤 b 1 ～ b 5 のうちのいずれかが用いられた。硬化剤 b 1 ～ b 3 はアミン系硬化剤である。硬化剤 b 4 は、酸無水物系硬化剤である。硬化剤 b 5 は、フェノール系硬化剤である。硬化剤 b 1 としては、日本化薬株式会社製のカヤハード A A が用いられた。硬化剤 b 2 としては、株式会社アデカ製の E H 1 0 5 L が用いられた。硬化剤 b 3 としては、アルベマール（Albermarle）社製の E T H A C U R E 1 0 0 が用いられた。硬化剤 b 4 としては、三菱化学株式会社製の Y H 3 0 7 が用いられた。硬化剤 b 5 としては、明和化成株式会社製の M E H - 8 0 0 5 が用いられた。

[0037] 表中の（Ｃ）成分としては、株式会社アドマテックス製の Y A 0 1 0 C （平均粒径：10 nm）、Y A 0 5 0 C （平均粒径：50 nm）、および Y C 1 0 0 C （平均粒径：100 nm）のうちのいずれかが用いられた。上記平均粒径は、メジアン径（D50）である。また、この平均粒径は、電界放射型走査電子顕微鏡（F E - S E M）によって測定された値である。

[0038] 表中の（Ｄ）成分としては、宇部エクシモ株式会社製のハイプレシカ 0.2 μ m（平均粒径：0.2 μ m）、株式会社アドマテックス製の S E - 1 0 5 0 （平均粒径：0.3 μ m）、S E - 2 3 0 0 （平均粒径：0.6 μ m）

、SE-4050（平均粒径：1 μm ）、および電気化学工業株式会社製のFB-5D（平均粒径：5 μm ）が用いられた。上記平均粒径は、メジアン径（D50）である。また、この平均粒径は、レーザー回折散乱式粒度分布計によって測定された値である。

[0039] 上記（D）成分の表面処理剤としては、表面処理剤e1～e3のうちのいずれかが用いられた。表面処理剤e1としては、信越化学工業株式会社製のKBM403（3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）が用いられた。表面処理剤e2としては、信越化学工業株式会社製のKBM503（3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）が用いられた。表面処理剤e3としては、信越化学工業株式会社製のKBE9103（3-トリエトキシシリル-N-（1，3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン）が用いられた。

[0040] 上記（A）～（D）成分のほか、硬化促進剤として四国化成株式会社製の2P4MZが用いられた。

[0041] 3-2. 評価方法

実施例1～25および比較例1～6で用いられたエポキシ樹脂組成物について、以下の評価を行った。

[0042] 3-2-1. ブリッド試験

試料としてソルダーレジスト（PSR4000 AUS703）付きの有機基板（FR-4基板）を用いた。まず試料を150℃で1時間、乾燥させた。次にこの試料をプラズマ処理した。プラズマ処理の条件は以下のとおりである。

ガス種：Ar

ガス流量：21 sccm

供給電力：400W

処理時間：300 sec

[0043] この試料に対し、上記封止剤としてのエポキシ樹脂組成物（評価用試料）を0.5mg、滴下（塗布）した。滴下後、150℃で2時間の条件で、封

止剤を熱硬化させた。硬化後、発生したブリードの長さを測定した。

[0044] 3-2-2. 粘度

ブルックフィールド回転粘度計を用いて、50 rpmで、25℃における、上記エポキシ樹脂組成物の粘度を測定した。

[0045] 3-2-3. TI（チクソトロピックインデックス）値

5 rpmおよび50 rpmで、上記エポキシ樹脂組成物の粘度を測定した。測定された5 rpmにおける粘度の値を50 rpmにおける粘度の値で除した値をTI値とした。

[0046] 3-2-4. 注入性

110℃において、20 μmのギャップ（間隙）に上記エポキシ樹脂組成物を注入した。注入されたエポキシ樹脂組成物が入口から20 mmの位置に到達するまでの時間を測定した。到達までの時間が短いほど注入性が良いことを示している。なお、注入性の欄にある「×」の記載は、エポキシ樹脂組成物が20 mmの位置まで到達しなかったこと（すなわち不良であること）を意味する。

[0047] 3-2-5. 接着性

FR-4上に上記封止剤としてのエポキシ樹脂組成物（評価用試料）を約0.5 mgポットイングした。この封止剤上に2 mm角シリコンチップを載せた。この状態で、シリコンチップを室温で5 min放置した。その後、送風乾燥機を用いて、150℃で120分の条件で、封止剤を硬化させた。このようにして得られた試験片について、接着強度を卓上型強度測定機（アイコーエンジニアリング（株）製1605HTP）を用いて測定した。なお、10回の測定により得られた測定値の平均値を検査値とした。

[0048] 3-3. 評価結果

[表1]

			比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例
			1	2	1	2	3	4	3	2	5	6	4
組成	(A)成分	a1	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7
		a2											
		a3											
		a4											
		a5											
	(B)成分	b1	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3
		b2											
		b3											
		b4											
		b5											
	(C)成分	10nm	0.0	0.05	0.1	2.0	5.0	10.0	11.0	2.0			
		50nm									2.0		
		100nm										2.0	
	(D)成分	0.2μm											2.0
		0.3μm											
		0.6μm	57.0	57.0	56.9	55.0	52.0	47.0	46.0	55.0	55.0	55.0	55.0
		1μm											
		5μm											
	(D)成分の表面処理剤		e1	e1	e1	e1	e1	e1	e1	e1	e1	e1	e1
	等量比	eq	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	促進剤												
	合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評価	ブリード	μm	2000	1900	1700	950	630	330	300	950	1500	1800	1900
	粘度	Pa・s	12	12	12	18	33	71	121	18	13	13	12
	TI		0.7	0.7	0.7	0.8	1.0	1.1	1.2	0.8	0.7	0.8	0.7
	注入性	sec	91	111	111	116	165	232	250	116	110	160	130
	接着強度	N	353	353	353	363	363	372	372	363	363	363	363

[0049] 比較例1は、(C)成分が添加されていないエポキシ樹脂組成物を用いた例を示している。(C)成分を添加しない場合、試料のブリード長は2000μmであった。以下、これを基準に、1900μm以上のブリード長を示す試料をブリード試験において不良と判定した。実施例1～4および比較例

1～3は、(C)成分の含有量が増えている例を示している。樹脂組成物全量に対する(C)成分の含有量が増えるほど、ブリード長が短くなる。(C)成分の含有量が0.1質量%以上となると、ブリード長が1900 μ m未満となる。すなわち、(C)成分の含有量が0.1質量%以上となると、ブリードが抑制された。ただし、(C)成分の含有量が11質量%になると粘度が121Pa $\cdot$ sとなった。よって、封止剤としての適度な粘度の観点から(C)成分の含有量は、10質量%以下であることが好ましい。したがって、エポキシ樹脂組成物全量に対する(C)成分の含有量は、0.1～10質量%であることが好ましい。

[0050] 実施例2、5、および6、並びに比較例4は、(C)成分の平均粒径が変化している例を示している。なお比較例4においては、(C)成分の代わりに平均粒径0.2 μ m(すなわち200nm)の(D)成分を用いている。

(C)成分の平均粒径が小さくなると、ブリード長が短くなる。(C)成分の平均粒径が200nm以上になると、ブリード試験において不良が発生する。一方、平均粒径が10～100nmの範囲にあるときは、ブリードが抑制された。なお実施例2は、以下たびたび言及されるので、説明の便のため、表1～4に、実施例2が繰り返し記載されている。

[0051]

[表2]

			比較例 5	実施例 7	実施例 2	実施例 8	実施例 9	実施例 2	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 6
組成	(A)成分	a1	30.7	30.7	30.7	30.7	41.4	30.7	21.9			
		a2										
		a3										
		a4										
		a5								42.4	16.8	16.1
	(B)成分	b1	12.3	12.3	12.3	12.3	16.6	12.3	8.1	15.6	6.2	5.9
		b2										
		b3										
		b4										
		b5										
	(C)成分	10nm	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		50nm										
		100nm										
	(D)成分	0.2 μ m	55.0									
		0.3 μ m		55.0								
		0.6 μ m			55.0		40.0	55.0	68.0			
		1 μ m								40.0	75.0	76.0
		5 μ m				55.0						
	(D)成分の表面処理剤		e1	e1	e1	e1	e1	e1	e1	e1	e1	e1
	等量比		eq	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	促進剤											
	合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評価	ブリード	μ m	800	850	950	960	1081	950	850	1070	650	630
	粘度	Pa $\cdot$ s	179	48	18	17	9	18	88	4	30	46
	TI		0.3	0.7	0.8	1.2	1.0	0.8	0.8	1.0	0.4	0.4
	注入性	sec	411	200	116	130	47	116	450	51	900	×
	接着強度	N	421	392	363	343	363	363	402	323	402	402

[0052] 比較例5、並びに実施例2、7、および8は、(D)成分の平均粒径が変化している例を示している。(D)成分の平均粒径が大きくなると、粘度が改善する。(D)成分の平均粒径が0.2 μ m以下になると粘度が179 Pa $\cdot$ sとなった。封止剤としての適度な粘度の観点から、(D)成分の平均粒径は0.3 μ m以上であることが好ましい。

[0053] 実施例2および9～12、並びに比較例6は、(D)成分の含有量が変化している例を示している。(D)成分の含有量が少なくなると、注入性が向

上する。(D)成分の含有量が40～75質量%の範囲にあるとき、良好な注入性が示され、かつ、ブリードも抑制された。しかし、(D)成分の含有量が76質量%以上になると、注入性試験において不良が発生する。よって、封止剤としての適度な注入性の観点から、(D)成分の含有量が75質量%以下であることが好ましい。また、(C)成分および(D)成分は、樹脂組成物の全量に対し合計で40.1～77質量%含まれることが好ましい。

[0054] [表3]

			実施例 13	実施例 2	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 2	実施例 17
組成	(A)成分	a1	30.7	30.7	30.7	30.7	35.8	30.7	25.0
		a2							
		a3							
		a4							
		a5							
	(B)成分	b1	12.3	12.3	12.3	12.3	7.2	12.3	18.0
		b2							
		b3							
		b4							
		b5							
	(C)成分	10nm	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		50nm							
		100nm							
	(D)成分	0.2 μ m							
		0.3 μ m							
		0.6 μ m	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0
		1 μ m							
		5 μ m							
	(D)成分の表面処理剤		無	e1	e2	e3	e1	e1	e1
	等量比	eq	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.8
	促進剤								
	合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評価	ブリード	μ m	1200	950	940	1050	1490	950	900
	粘度	Pa $\cdot$ s	23	18	31	26	17	18	20
	TI		0.8	0.8	0.9	0.9	0.7	0.8	0.9
	注入性	sec	130	116	110	181	106	116	115
	接着強度	N	382	363	372	372	225	363	353

[0055] 実施例2および13～15は、(D)成分の表面処理剤が変化している例

を示している。表面処理を行うことにより、ブリードがさらに抑制される。

また、表面処理剤 e 1 を用いることにより、粘度および注入性が改善した。

[0056] 実施例 2、16、および 17 は、エポキシ樹脂（（A）成分）と硬化剤（（B）成分）との当量比が変化している例を示している。当量比が 0.5～1.8 の範囲にあるとき、ブリードが抑制されている。

[表4]

			実施例 2	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 2	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25
組成	(A)成分	a1	30.7					30.7	31.0	33.5	17.2	23.0
		a2		31.5								
		a3			29.8							
		a4				25.7						
		a5					31.5					
	(B)成分	b1	12.3	11.5	13.2	17.3	11.5	12.3				
		b2							12.0			
		b3								9.5		
		b4									25.4	
		b5										19.6
	(C)成分	10nm	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		50nm										
		100nm										
	(D)成分	0.2μm										
		0.3μm	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0
		0.6μm										
		1μm										
		5μm										
	(D)成分の表面処理剤		e1	e1	e1	e1	e1	e1	e1	e1	e1	e1
	等量比		eq	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	促進剤										0.4	0.4
	合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評価	ブリード	μm	950	800	600	1800	800	950	1420	1600	730	550
	粘度	Pa・s	18	36	83	16	4	18	12	9	14	48
	TI		0.8	0.9	0.9	0.8	0.7	0.8	0.8	0.9	1.3	1.2
	注入性	sec	116	130	145	110	105	116	104	88	112	189
	接着強度	N	363	382	421	353	343	363	284	108	294	314

[0057] 実施例 2 および 18～21 は、（A）成分変化している例を示している。

エポキシ樹脂 a 1～a 5 のうちのいずれを用いても、ブリードが抑制されて

いる。

[0058] 実施例 2 および 22～25 は、(B) 成分が変化している例を示している。
硬化剤 b1～b5 のうちのいずれを用いても、ブリードが抑制されている。

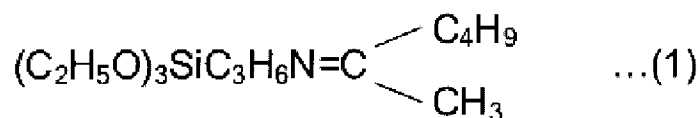
[0059] さらに、本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、以下の第 1～第 8 のエポキシ樹脂組成物であってもよい。

[0060] 上記第 1 のエポキシ樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂と、(B) 硬化剤と、(C) 0.1～10 質量%の、平均粒径 10～100 nm のシリカフィラーと、(D) 40～75 質量%の、平均粒径 0.3 μm～5 μm のシリカフィラーとを有し、上記 (C) 成分および上記 (D) 成分を、合計で 40.1～77 質量%含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。

[0061] 上記第 2 のエポキシ樹脂組成物は、上記 (C) 成分および上記 (D) 成分の少なくとも一方が、シランカップリング剤で表面処理されていることを特徴とする上記第 1 のエポキシ樹脂組成物である。

[0062] 上記第 3 のエポキシ樹脂組成物は、上記 (D) 成分が、式 (1) の構造のアミノシランで表面処理されていることを特徴とする上記第 1 または 2 のエポキシ樹脂組成物である。

[化3]



[0063] 上記第 4 のエポキシ樹脂組成物は、上記 (A) 成分と上記 (B) 成分との当量比が、0.5～1.8であることを特徴とする上記第 1～3 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物である。

[0064] 上記第 5 のエポキシ樹脂組成物は、上記 (B) 成分が、アミン硬化剤であることを特徴とする上記第 1～4 のいずれかのエポキシ樹脂組成物である。

[0065] 上記第 6 のエポキシ樹脂組成物は、上記 (A) 成分が、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ

樹脂、アミノフェノール型エポキシ樹脂のうち少なくとも1つを含むことを特徴とする上記第1～5のいずれかのエポキシ樹脂組成物である。

[0066] 上記第7のエポキシ樹脂組成物は、硬化物のブリード試験において、発生するブリードが $300\mu\text{m}$ 以上 $1900\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする上記第1～6のいずれかのエポキシ樹脂組成物である。

[0067] 上記第8のエポキシ樹脂組成物は、上記(A)成分の少なくとも一部に上記(C)成分を混合してマスターバッチを生成し、当該マスターバッチに他の成分を混合して製造されることを特徴とする請求項1～7のいずれかのエポキシ樹脂組成物である。

[0068] さらに、本発明に係る半導体封止剤は、上記第1～8のいずれかのエポキシ樹脂組成物を用いた半導体封止剤であってもよい。

[0069] さらに、本発明に係る半導体装置は、上記第9の半導体封止剤を用いた半導体装置であってもよい。

請求の範囲

[請求項1] (A) エポキシ樹脂と、
 (B) 硬化剤と、
 (C) 0.1～10質量%の、平均粒径10～100nmのシリカ
 フィラーと、
 (D) 40～75質量%の、平均粒径0.3μm～5μmのシリカ
 フィラーと
 を含み、
 前記(C)成分および前記(D)成分を、合計で40.1～77質
 量%含む

ことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

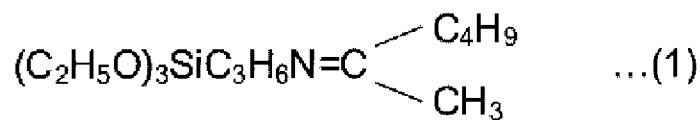
[請求項2] 前記(C)成分および前記(D)成分のうちの少なくとも一方が、
 シランカップリング剤で表面処理されている

ことを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項3] 前記(D)成分が、式(1)の構造式で表されるアミノシランによ
 り、表面処理されている

ことを特徴とする請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。

[化1]



[請求項4] 前記(A)成分と前記(B)成分との当量比が、0.5～1.8で
 ある

ことを特徴とする請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項5] 前記(B)成分が、アミン硬化剤である

ことを特徴とする請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項6] 前記(A)成分が、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノ
 ールA型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、およびアミノフ

エノール型エポキシ樹脂のうちの少なくとも1つを含む

ことを特徴とする請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項7] 前記エポキシ樹脂組成物の硬化物のブリード試験において、発生するブリードが $300\mu\text{m}$ 以上 $1900\mu\text{m}$ 未満である

ことを特徴とする請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。

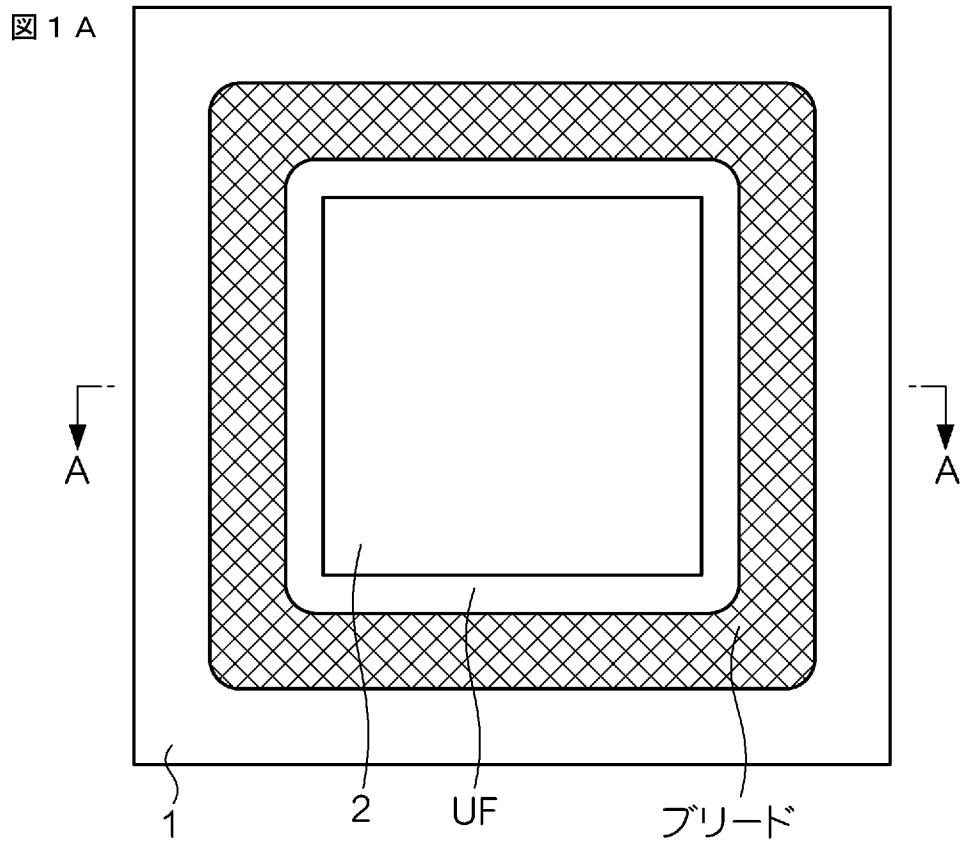
[請求項8] 前記(A)成分の少なくとも一部に前記(C)成分を混合することによりマスターバッチを生成し、当該マスターバッチに他の成分を混合して製造される

ことを特徴とする請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。

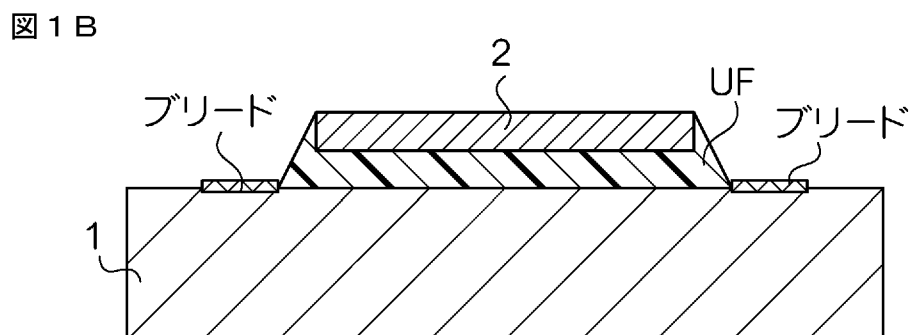
[請求項9] 請求項1ないし8のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を用いた半導体封止剤。

[請求項10] 請求項9の半導体封止剤を用いた半導体装置。

[図1A]



[図1B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/005966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L63/00(2006.01)i, C08J3/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

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, C08J3/22, C08K3/36, H01L21/60, H01L23/29, H01L23/31

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 A	JP 2011-6618 A (Namics Corp.), 13 January 2011 (13.01.2011), claims 1 to 8; paragraphs [0008], [0020], [0031], [0061], [0065], [0074] (Family: none)	1, 4-10 2, 3
X	JP 2012-149111 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 09 August 2012 (09.08.2012), claims 1 to 4; paragraphs [0012], [0024], [0028], [0043], [0050] & US 2012/0184646 A1 & CN 102604326 A & KR 10-2012-0092505 A & TW 201245269 A	1-10

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 January 2015 (05.01.15)

Date of mailing of the international search report
13 January 2015 (13.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/005966

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-211269 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 01 November 2012 (01.11.2012), claim 1; paragraphs [0037], [0044], [0059], [0067], [0068], [0135] to [0139], [0158] (Family: none)	1-8 9, 10

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)i, C08J3/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i,
H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

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, C08J3/22, C08K3/36, H01L21/60, H01L23/29, H01L23/31

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 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 請求項の番号
X A	JP 2011-6618 A（ナミックス株式会社）2011.01.13, 【請求項1】-【請求項8】、段落【0008】、【0020】、【0031】、【0061】、 【0065】、【0074】 （ファミリーなし）	1, 4-10 2, 3
X	JP 2012-149111 A（信越化学工業株式会社）2012.08.09, 【請求項1】-【請求項4】、段落【0012】、【0024】、【0028】、【0043】、 【0050】 & US 2012/0184646 A1 & CN 102604326 A & KR 10-2012-0092505 A &	1-10

☒ 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

0 5 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 1 . 2 0 1 5

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）

小森 勇

4 J

4 7 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 3

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 請求項の番号
X A	TW 201245269 A JP 2012-211269 A (積水化学工業株式会社) 2012. 11. 01, 【請求項 1】 , 段落 【0037】 , 【0044】 , 【0059】 , 【0067】 , 【0068】 , 【0135】 - 【0139】 , 【0158】 (ファミリーなし)	1-8 9, 10