



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월08일

(11) 등록번호 10-2681999

(24) 등록일자 2024년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
C08K 3/013 (2018.01)

(21) 출원번호 10-2023-7042131

(22) 출원일자(국제) 2022년05월20일

심사청구일자 2023년12월06일

(85) 번역문제출일자 2023년12월06일

(65) 공개번호 10-2023-0172606

(43) 공개일자 2023년12월22일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/020956

(87) 국제공개번호 WO 2022/249987

국제공개일자 2022년12월01일

(30) 우선권주장

JP-P-2021-089965 2021년05월28일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP10060085 A

JP2011057734 A

(73) 특허권자

스미또모 베이클라이트 가부시키키가이샤

일본 도쿄도 시나가와구 히가시시나가와 2쵸메 5
방 8고

(72) 발명자

야마모토, 준

일본 1400002 도쿄도 시나가와구 히가시시나가와
2쵸메 5방 8고 스미또모 베이클라이트 가부시키키가
이샤 내

(74) 대리인

양영준, 박보현

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 봉지용 수지 조성물

(57) 요약

에폭시 수지와, 경화제와, 무기 충전제와, 고무 입자를 포함하는 봉지용 수지 조성물로서, 당해 봉지용 수지 조성물의 경화물의 25℃에 있어서의 인성 지수가, 80 이상 100 이하인, 봉지용 수지 조성물.

(52) CPC특허분류

- C08K 3/36* (2013.01)
 - C08L 21/00* (2013.01)
 - C08L 51/00* (2013.01)
 - H01L 23/295* (2013.01)
-

명세서

청구범위

청구항 1

에폭시 수지와,
경화제와,
무기 충전제와,
고무 입자를 포함하는 봉지용 수지 조성물로서,
당해 봉지용 수지 조성물의 경화물의 25℃에 있어서의 인성 지수가, 80 이상 100 이하이고,
당해 봉지용 수지 조성물의 경화물의 25℃에 있어서의 굽힘 탄성률이, 12000MPa 이하인, 봉지용 수지 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
당해 봉지용 수지 조성물의 경화물의 25℃에 있어서의 굽힘 강도가, 95MPa 이상인, 봉지용 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
당해 봉지용 수지 조성물의 경화물의 260℃에 있어서의 인성 지수가, 100 이상 160 이하인, 봉지용 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
당해 봉지용 수지 조성물의 경화물의 260℃에 있어서의 굽힘 탄성률이, 3000MPa 이하인, 봉지용 수지 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,
당해 봉지용 수지 조성물의 경화물의 260℃에 있어서의 굽힘 강도가, 20MPa 이상인, 봉지용 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,
당해 봉지용 수지 조성물의 유리 전이 온도가, 150℃ 이상 270℃ 이하인, 봉지용 수지 조성물.

청구항 7

청구항 1에 있어서,
상기 고무 입자의 1차 입자의 평균 입경이, 10nm 이상 500nm 이하인, 봉지용 수지 조성물.

청구항 8

청구항 1에 있어서,
상기 고무 입자가, 코어 셸형 고무 입자를 포함하는, 봉지용 수지 조성물.

청구항 9

청구항 8에 있어서,
상기 코어 셸형 고무 입자의 코어층이, 다이엔계 고무, 아크릴계 고무, 및 폴리실록세인계 고무로부터 선택되는

적어도 하나를 포함하는, 봉지용 수지 조성물.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 코어 셀형 고무 입자의 셀층이, 다이엔계 고무, 아크릴계 고무, 및 폴리실록세인계 고무로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 봉지용 수지 조성물.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 고무 입자가, 당해 봉지용 수지 조성물의 고형분 전체에 대하여, 0.1질량% 이상 10질량% 이하의 양인, 봉지용 수지 조성물.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 에폭시 수지가, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 및 바이페닐형 에폭시 수지로부터 선택되는 적어도 하나인, 봉지용 수지 조성물.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 무기 충전재가, 실리카, 텔크, 알루미나, 타이타늄 화이트, 질화 알루미늄, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 붕산 아연, 폴리브데넘산 아연 및 질화 규소로부터 선택되는 적어도 하나인, 봉지용 수지 조성물.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

경화 촉진제를 더 포함하는, 봉지용 수지 조성물.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

파워 반도체를 봉지하기 위하여 사용되는, 봉지용 수지 조성물.

청구항 16

에폭시 수지와 고무 입자를 혼합하여, 마스터 배치를 얻는 공정과,

상기 마스터 배치와, 경화제 및 무기 충전재를 혼합하여, 수지 조성물을 얻는 공정을 포함하는, 청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 기재된 봉지용 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 전자 부품의 봉지(封止)에 이용되는 봉지용 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 장치를 봉지하는 방법으로서, 에폭시 수지로 대표되는 열경화성 수지를 사용한 수지 봉지가 널리 실용화되어 있다. 특히 다관능 에폭시 수지, 노볼락형 페놀 수지 경화제, 무기 충전재를 주 성분으로 한 수지 조성물

이 내열성, 성형성, 전기 특성이 우수하기 때문에 봉지 수지의 주류가 되고 있다.

[0003] 반도체 장치용의 봉지체에 요구되는 성능 중 하나에 반도체 장치 내부의 응력 완화를 들 수 있다. 통상, 반도체 장치는 단결정 규소를 주 성분으로 하는 칩을, 에폭시 수지 등을 주 성분으로 하는 다이 본드체를 개재하여, 금속 혹은 플라스틱을 주 성분으로 하는 기판에 접합하고, 또한 이들을 에폭시 수지와 무기 충전재를 주 성분으로 하는 봉지체로 보호하기 때문에, 봉지체 내부 혹은 봉지체와 주변 부재의 계면에는, 이들 구성 부재의 특성, 즉 열팽창이나 탄성률의 상위(相違)에 의한 큰 응력이 발생한다. 그 때문에, 이와 같은 응력을 흡수 또는 발산하여 응력 완화할 것이 요구된다.

[0004] 상기의 응력 완화를 위한 수단 중 하나로서, 수지 조성물 중에, 실리콘 성분을 배합하는 방법이 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에는, 소정의 다관능 페놀 수지를 경화제로서 이용하고, 실리콘 고무 입자를 첨가함으로써 응력을 저감시키는 방법이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2005-264037호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 에폭시 수지와 실리콘 고무는, 본래, 상용성(相溶性)이 부족하고, 예를 들면 외적 충격에 의하여, 양자(兩者)의 계면이 기점이 되어 경화물에 결함이 발생하기 쉽다. 즉, 실리콘 고무 입자의 첨가량에 비례하여 경화물의 탄성률은 저하되지만, 기계적 특성, 예를 들면 굽힘 강도도 저하되는 경우가 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 상기 과제를 감안하여 이루어진 것이며, 저탄성과 고강도를 양립할 수 있는 반도체 봉지용 조성물, 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명에 의하면,

[0009] 에폭시 수지와,

[0010] 경화제와,

[0011] 무기 충전재와,

[0012] 고무 입자를 포함하는 봉지용 수지 조성물로서,

[0013] 당해 봉지용 수지 조성물의 경화물의 25℃에 있어서의 인성(靱性) 지수가, 80 이상 100 이하인, 봉지용 수지 조성물이 제공된다.

[0014] 또 본 발명에 의하면,

[0015] 에폭시 수지와 고무 입자를 혼합하여, 마스터 배치를 얻는 공정과,

[0016] 상기 마스터 배치와, 경화제 및 무기 충전재를 혼합하여, 수지 조성물을 얻는 공정을 포함하는, 상기 봉지용 수지 조성물의 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의하면, 저탄성과 고강도를 양립할 수 있는 반도체 봉지용 조성물, 및 그 제조 방법이 제공된다.

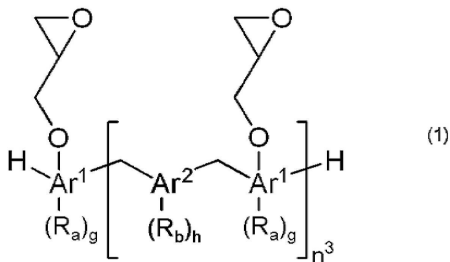
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명한다. 또한, 본 명세서 중, 수치 범위의 설명에 있어서의 "a~b"라는 표기는, 특별히 설명하지 않는 한, a 이상 b 이하를 나타낸다. 예를 들면, "1~5질량%"란 "1질량% 이상 5질량% 이

하"를 의미한다.

- [0019] 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환인지 무치환인지를 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 것과 치환기를 갖는 것의 양방을 포함하는 것이다. 예를 들면, "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것이다.
- [0020] 본 명세서에 있어서의 "유기"라는 용어는, 특별히 설명하지 않는 한, 유기 화합물로부터 하나 이상의 수소 원자를 제거한 원자단을 의미한다. 예를 들면, "1가의 유기"란, 임의의 유기 화합물로부터 하나의 수소 원자를 제거한 원자단을 나타낸다.
- [0021] [봉지용 수지 조성물]
- [0022] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물 (본 명세서 중, "수지 조성물"이라고 칭하는 경우가 있다)은, 에폭시 수지 (A), 경화제 (B), 무기 충전제 (C), 및 고무 입자 (D)를 포함한다. 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 그 경화물의 25℃에 있어서의 인성 지수가, 80 이상 100 이하이다.
- [0023] 본 실시형태의 수지 조성물은, 상기 성분을 포함함으로써, 그 경화물은 저탄성과 고강도를 고도로 양호한 밸런스로 갖는다. 여기에서, 수지 조성물의 경화물의 탄성률과 강도의 밸런스는, 인성 지수의 값을 지표로서 확인할 수 있다. 본 명세서에 있어서, "인성 지수"는, 경화물의 25℃에 있어서의 굽힘 강도를, 경화물의 25℃에 있어서의 굽힘 탄성률의 값으로 나누고, 10000을 곱한 값으로서 규정된다.
- [0024] 인성 지수=굽힘 강도/굽힘 탄성률×10000
- [0025] 경화물의 인성 지수가 80~100의 범위 내인 수지 조성물은, 저탄성 또한 고강도이며, 따라서 이것을 봉지재로서 사용하여 얻어지는 전자 장치는, 우수한 신뢰성을 갖는다. 또한, 본 실시형태에 있어서, 25℃에 있어서의 굽힘 탄성률은, JIS6911에 준하여 25℃에서 측정되는 탄성률을 말하고, 25℃에 있어서의 굽힘 강도는, JIS6911에 준하여 25℃에서 측정되는 강도를 말한다.
- [0026] 본 실시형태의 수지 조성물의 인성 지수는, 성분 (A)의 종류, 그 배합량, 수지 조성물의 제조 방법을 선택함으로써, 조정할 수 있다.
- [0027] 이하에, 본 실시형태의 수지 조성물에 이용되는 성분에 대하여 설명한다.
- [0028] (에폭시 수지 (A))
- [0029] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 에폭시 수지 (A)를 포함한다.
- [0030] 에폭시 수지로서는, 1분자 내에 에폭시기를 2개 이상 갖는(환언하면, 다관능의) 모노머, 올리고머, 폴리머 전반을 이용할 수 있다.
- [0031] 에폭시 수지로서는, 특히, 비할로젠화 에폭시 수지가 바람직하다.
- [0032] 에폭시 수지 (A)로서는, 예를 들면 바이페닐형 에폭시 수지; 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 테트라메틸비스페놀 F형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지; 스틸벤형 에폭시 수지; 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지; 트라이페놀메테인형 에폭시 수지, 알킬 변성 트라이페놀메테인형 에폭시 수지 등의 다관능 에폭시 수지; 페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 바이페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬형 에폭시 수지 등의 페놀아랄킬형 에폭시 수지; 다이하이드록시나프탈렌형 에폭시 수지, 다이하이드록시나프탈렌의 2량체를 글리시딜에터화하여 얻어지는 에폭시 수지 등의 나프톨형 에폭시 수지; 트라이글리시딜아이소사이아누레이트, 모노알릴다이글리시딜아이소사이아누레이트 등의 트리아진핵 함유 에폭시 수지; 다이사이클로펜타다이엔 변성 페놀형 에폭시 수지 등의 유교 환상 탄화 수소 화합물 변성 페놀형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0033] 에폭시 수지 (A)는, 비스페놀형 에폭시 수지, 바이페닐형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지(예를 들면 o-크레졸 노볼락 에폭시 수지), 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 및 트라이페놀메테인형 에폭시 수지 중 적어도 하나를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 고온의 탄성률을 제어하기 위해서는 바이페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬형 에폭시 수지가 특히 바람직하다.
- [0034] 에폭시 수지 (A)로서는, 예를 들면 하기 일반식 (1)로 나타나는 에폭시 수지, 하기 일반식 (2)로 나타나는 에폭시 수지, 하기 일반식 (3)으로 나타나는 에폭시 수지, 하기 일반식 (4)로 나타나는 에폭시 수지, 및 하기 일반식 (5)로 나타나는 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 이용할 수 있다. 이들 중에서

도, 하기 일반식 (1)로 나타나는 에폭시 수지, 및 하기 일반식 (4)로 나타나는 에폭시 수지가 보다 바람직한 양태의 하나로서 들 수 있다.



[0035]

[0036]

[0037]

[0038]

[0039]

[0040]

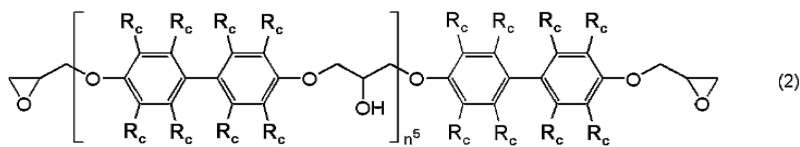
일반식 (1) 중,

Ar¹은 페닐렌기 또는 나프틸렌기를 나타내고, Ar¹이 나프틸렌기인 경우, 글리시딜에터기는 α 위, β 위 중 어느 하나에 결합되어 있어도 된다.

Ar²는 페닐렌기, 바이페닐렌기 또는 나프틸렌기 중 어느 하나의 기를 나타낸다.

R_a 및 R_b는, 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 탄화 수소기를 나타낸다.

g는 0~5의 정수이며, h는 0~8의 정수이다. n³은 중합도를 나타내고, 그 평균값은 1~3이다.



[0041]

[0042]

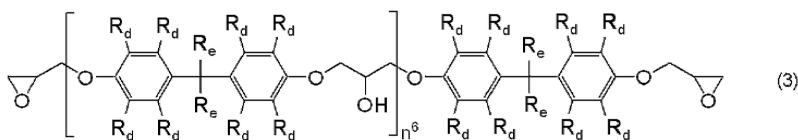
[0043]

[0044]

일반식 (2) 중,

복수 존재하는 Rc는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 탄화 수소기를 나타낸다.

n⁵는 중합도를 나타내고, 그 평균값은 0~4이다.



[0045]

[0046]

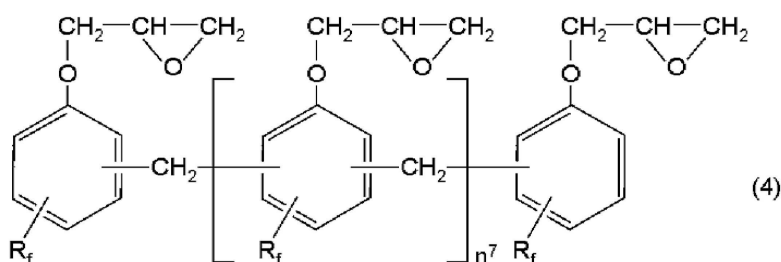
[0047]

[0048]

일반식 (3) 중,

복수 존재하는 Rd 및 Re는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 탄화 수소기를 나타낸다.

n⁶은 중합도를 나타내고, 그 평균값은 0~4이다.



[0049]

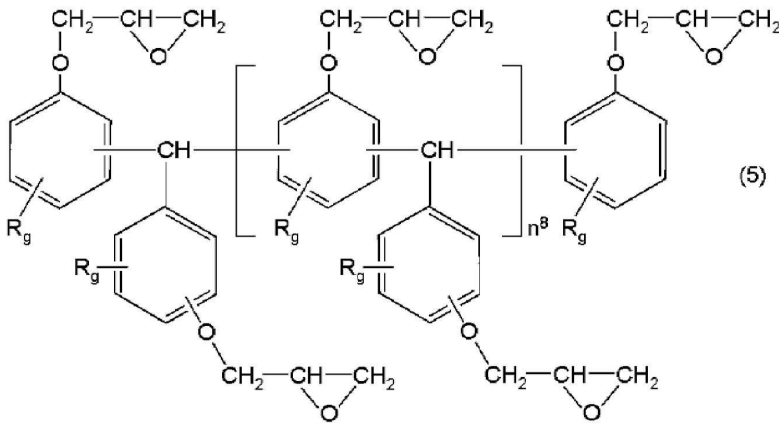
[0050]

[0051]

일반식 (4) 중,

복수 존재하는 R_f는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 탄화 수소기를 나타낸다.

[0052] n^7 은 중합도를 나타내고, 그 평균값은 0~4이다.



[0053]

[0054] 일반식 (5) 중,

[0055] 복수 존재하는 R_g 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 탄화 수소를 나타낸다.

[0056] n^8 은 중합도를 나타내고, 그 평균값은 0~4이다.

[0057] 에폭시 수지(A)의 수분자량은 특별히 한정되지 않고, 유동성, 경화성 등의 관점에서 적절히 선택하면 된다. 일례로서 수분자량은 100~700 정도이다.

[0058] 또, 유동성 등의 관점에서, 에폭시 수지(A)의, 150℃에서의 ICI 점도는, 0.1~5.0poise인 것이 바람직하다.

[0059] 봉지용 수지 조성물은, 에폭시 수지(A)를 1종만 포함해도 되고, 2종 이상 포함해도 된다.

[0060] 에폭시 수지(A)의 에폭시 당량은, 바람직하게는 100~400g/eq, 보다 바람직하게는 150~350g/eq이다. 또한, 봉지용 수지 조성물이 복수의 에폭시 수지(A)를 포함하는 경우, 복수의 에폭시 수지(A) 전체로서의 에폭시 당량이, 상기 수치가 되는 것이 바람직하다.

[0061] 봉지용 수지 조성물 중의 에폭시 수지(A)의 양의 하한값은, 봉지용 수지 조성물의 전체에 대하여, 예를 들면 3질량% 이상인 것이 바람직하고, 4질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 5질량% 이상으로 하는 것이 특히 바람직하다. 에폭시 수지(A)의 함유량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 봉지용 수지 조성물의 유동성을 향상시켜, 성형성의 향상을 도모할 수 있다.

[0062] 한편, 에폭시 수지(A)량의 상한값은, 봉지용 수지 조성물의 전체에 대하여, 예를 들면 50질량% 이하인 것이 바람직하고, 30질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 20질량% 이하인 것이 더 바람직하다. 에폭시 수지(A)의 함유량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 봉지용 수지 조성물을 이용하여 형성되는 봉지재를 구비하는 파워 디바이스 등의 전자 장치의, 내습 신뢰성이나 내(耐)리플로성을 향상시킬 수 있다.

[0063] 에폭시 수지(A)의 에폭시 당량을 적절히 선택하거나, 봉지용 수지 조성물 중의 에폭시 수지(A)의 양을 적절히 조정하거나 함으로써, 조성물 중의 경화 반응이 최적화되기 쉬워진다. 또, 에폭시 당량이나 에폭시 수지의 양을 적절히 조정함으로써, 조성물의 경화/유동 특성 등을 적절히 조정할 수 있다.

[0064] (경화제(B))

[0065] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 경화제(B)를 포함한다.

[0066] 경화제(B)로서는, 에폭시 수지(A)와 반응할 수 있는 것이면 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 페놀계 경화제, 아민계 경화제, 산무수물계 경화제, 머캅탄계 경화제 등을 들 수 있다.

[0067] 이들 중에서도, 내연성, 내습성, 전기 특성, 경화성, 보존 안정성 등의 밸런스의 점에서, 페놀계 경화제가 바람직하다.

[0068] · 페놀계 경화제

[0069] 페놀계 경화제로서는, 봉지용 수지 조성물에 일반적으로 사용되고 있는 것이면 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 페놀 노블락 수지, 크레졸 노블락 수지를 비롯한 페놀, 크레졸, 레조신, 카테콜, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 페닐

페놀, 아미노페놀, α -나프톨, β -나프톨, 다이하이드록시나프탈렌 등의 페놀류와 폼알데하이드나 케톤류를 산성 촉매하에서 축합 또는 공축합시켜 얻어지는 노블락 수지, 상기한 페놀류와 다이메톡시과라자일렌 또는 비스(메톡시메틸)바이페닐로부터 합성되는 바이페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬 수지, 페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬 수지 등의 페놀아랄킬 수지, 트리스페닐메테인 골격을 갖는 페놀 수지 등을 들 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0070] · 아민계 경화제

[0071] 아민계 경화제로서는, 디에틸렌트리아민 (DETA)이나 트리에틸렌테트라민 (TETA)이나 메타자일렌다이아민 (MXDA) 등의 지방족 폴리아민, 디아미노다이페닐메테인 (DDM)이나 m-페닐렌다이아민 (MPDA)이나 다이아미노다이페닐설펜(DDS) 등의 방향족 폴리아민 외, 다이사이안다이아마이드 (DICY)나 유기산 다이하이드라자이드 등을 포함하는 폴리아민 화합물 등을 들 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0072] · 산무수물계 경화제

[0073] 산무수물계 경화제로서는, 헥사하이드로 무수 프탈산 (HHPA)이나 메틸테트라하이드로 무수 프탈산 (MTHPA)이나 무수 말레산 등의 지환족 산무수물, 무수 트라이멜리트산 (TMA)이나 무수 피로멜리트산 (PMDA)이나 벤조페논테트라카복실산 (BTDA), 무수 프탈산 등의 방향족 산무수물 등을 들 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0074] · 머캡탄계 경화제

[0075] 머캡탄계 경화제로서는, 트라이메틸올프로페인트리스(3-머캡토부틸레이트), 트라이메틸올에테인트리스(3-머캡토부틸레이트) 등을 들 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0076] · 그 외 경화제

[0077] 그 외의 경화제로서는, 아이소시아네이트 프리폴리머나 블록화 아이소시아네이트 등의 아이소시아네이트 화합물, 카복실산 함유 폴리에스터 수지 등의 유기산류 등을 들 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0078] 경화제 (B)에 대해서는, 이종(異種)의 것을 2종 이상 조합하여 이용해도 된다. 예를 들면, 페놀계 경화제와 아민계 경화제를 병용하는 것 등도 본 실시형태에 포함된다.

[0079] 경화제 (B)의 양은, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여 0.5질량% 이상인 것이 바람직하고, 1질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 1.5질량% 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0080] 한편, 경화제 (B)의 함유량은, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여 9질량% 이하인 것이 바람직하고, 8질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 7질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0081] 경화제 (B)의 양을 적절히 조정함으로써, 조성물의 경화/유동 특성 등을 적절히 조정할 수 있다.

[0082] 다른 관점에서, 경화제 (B)의 양은, 에폭시 수지 (A)의 양과의 관계에서 적절히 조정되는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 이른바 "물 당량" (반응성기의 몰비)이 적절히 조정되는 것이 바람직하다.

[0083] 예를 들면, 경화제 (B)가 페놀계 경화제인 경우, 페놀계 경화제에 대한 에폭시 수지 (A)의 양은, 관능기의 물당량(에폭시기/하이드록시기)으로, 바람직하게는 0.9~1.5, 보다 바람직하게는 1.0~1.4, 더 바람직하게는 1.0~1.3, 특히 바람직하게는 1.01~1.20이다.

[0084] (무기 충전제 (C))

[0085] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 무기 충전제 (C)를 포함한다.

[0086] 무기 충전제 (C)로서 구체적으로는, 실리카, 알루미늄, 타이타늄 화이트, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 붕산 아연, 질화 규소 등을 들 수 있다.

[0087] 무기 충전제 (C)로서는, 실리카가 바람직하다. 실리카로서는, 용융 파쇄 실리카, 용융 구상 실리카, 결정 실리카, 미분 실리카, 2차 응집 실리카 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 특히 용융 구상 실리카가 바람직하다.

[0088] 무기 충전제 (C)는, 통상, 입자이다. 입자의 형상은, 대략 진구(眞球)상인 것이 바람직하다.

- [0089] 무기 충전재 (C)의 평균 입경은, 특별히 한정되지 않지만, 전형적으로는 1~100 μm , 바람직하게는 1~50 μm , 보다 바람직하게는 1~20 μm 이다. 평균 입경이 적당함으로써, 경화 시의 적절한 유동성을 확보하는 것 등을 할 수 있다.
- [0090] 무기 충전재 (C)의 평균 입경은, 레이저 회절/산란식 입자경 분포 측정 장치(예를 들면, 주식회사 호리바 세이사쿠쇼제의 습식 입도 분포 측정기 LA-950)에 의하여 체적 기준의 입자경 분포의 데이터를 취득하고, 그 데이터를 처리함으로써 구할 수 있다. 측정은, 통상, 건식으로 행해진다.
- [0091] 실리카 등의 무기 충전재 (C)에는, 미리(전체 성분을 혼합하여 봉지용 수지 조성물을 조제하기 전에) 실레인 커플링제 등의 커플링제에 의한 표면 수식이 행해져 있어도 된다.
- [0092] 이로써, 무기 충전재 (C)의 응집이 억제되어, 보다 양호한 유동성을 얻을 수 있다. 또, 무기 충전재 (C)와 다른 성분의 친화성이 높아져, 무기 충전재 (C)의 분산성이 향상된다. 이것은, 경화물의 기계적 강도의 향상이나, 마이크로 크랙의 발생 억제 등에 기여한다고 생각된다.
- [0093] 무기 충전재 (C)의 표면 처리에 이용되는 커플링제로서는, 후술하는 커플링제 (E)로서 들고 있는 것을 이용할 수 있다. 그 중에서도, γ -아미노프로필트라이에톡시실레인, γ -아미노프로필트라이메톡시실레인 등의 아미노실레인을 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0094] 무기 충전재 (C)의 표면에, 에폭시 수지 (A)와 반응할 수 있는 기(아미노기 등)를 수식시킴으로써, 봉지용 수지 조성물 중에서의 무기 충전재 (C)의 분산성을 높일 수 있다.
- [0095] 또, 무기 충전재 (C)의 표면 처리에 사용하는 커플링제의 종류를 적절히 선택하거나, 커플링제의 배합량을 적절히 조정하거나 함으로써, 봉지용 수지 조성물의 유동성이나, 경화 후의 강도 등을 제어할 수 있다.
- [0096] 커플링제에 의한 무기 충전재 (C)의 표면 처리는, 예를 들면 다음과 같이 행할 수 있다.
- [0097] 먼저, 믹서를 이용하여 무기 충전재 (C)와 커플링제를 혼합 교반한다. 혼합 교반에는, 공지의 믹서, 예를 들면 리본 믹서 등을 이용할 수 있다. 믹서의 가동 방법으로는, (i) 미리 무기 충전재 (C)와 커플링제를 믹서 내에 투입한 후에 날개를 돌려도 되고, (ii) 먼저 무기 충전재 (C)만을 투입하여 날개를 돌리면서, 스프레이 노즐 등으로 믹서 내에 조금씩 커플링제를 더하도록 해도 된다.
- [0098] 혼합 교반 시에는, 믹서 내를 저습도(예를 들면 습도 50% 이하)로 하는 것이 바람직하다. 저습도로 함으로써, 무기 충전재 (C)의 표면에 수분이 부착되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 커플링제에 수분이 혼입되어, 커플링제끼리가 반응해 버리는 것을 억제할 수 있다.
- [0099] 이어서, 얻어진 혼합물을 믹서로부터 취출하고, 에이징 처리하여, 커플링 반응을 촉진시킨다. 에이징 처리는, 예를 들면, 20 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$, 40~50% RH의 조건하에서, 1일간 이상(바람직하게는 1~7일간) 방치함으로써 행해진다. 이와 같은 조건으로 행함으로써, 무기 충전재 (C)의 표면에 커플링제를 균일하게 결합시킬 수 있다.
- [0100] 에이징 처리 후, 체로 걸러 조대 입자를 제거함으로써, 표면 처리(커플링 처리)가 실시된 무기 충전재 (C)가 얻어진다.
- [0101] 봉지용 수지 조성물은, 무기 충전재 (C)를 1종만 포함해도 되고, 2종 이상 포함해도 된다.
- [0102] 무기 충전재 (C)의 함유량의 하한값은, 봉지용 수지 조성물의 전체에 대하여 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 65질량% 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0103] 무기 충전재 (C)의 함유량의 상한값은, 예를 들면, 95질량% 이하인 것이 바람직하고, 93질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 90질량% 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0104] 무기 충전재 (C)의 양을 적절히 조정함으로써, 수지 조성물의 경화/유동 특성 등을 적절히 조정할 수 있다.
- [0105] (고무 입자 (D))
- [0106] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 고무 입자 (D)를 포함한다. 고무 입자 (D)를 포함하는 수지 조성물은, 고강도 또한 저탄성률을 갖고, 따라서 높은 인성을 갖는다. 고무 입자로서는, 코어 셸형 고무 입자가, 우수한 강인화 효과를 갖는 점에서 바람직하게 이용된다.
- [0107] 코어 셸형 고무 입자란, 가교된 고무상 폴리머를 주 성분으로 하는 입자상 코어 성분의 표면에, 상기 코어 성분과는 상이한 폴리머를 그래프트 중합함으로써 입자상 코어 성분 표면의 일부 또는 전부를 셸 성분으로 피복한

고무 입자를 말한다.

- [0108] 상기 코어 성분으로서는, 예를 들면, 가교 고무 입자를 들 수 있다. 가교 고무 입자로서는, 다이엔계 고무, 아크릴계 고무, 및 폴리실록세인계 고무를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 뷰타다이엔 고무, 아크릴 고무, 실리콘 고무, 뷰틸 고무, 나이트릴 고무, 스타이렌 고무, 합성 천연 고무, 에틸렌프로필렌 고무 등을 들 수 있다.
- [0109] 셀 성분으로서는, 예를 들면, 다이엔계 고무, 아크릴계 고무, 및 폴리실록세인계 고무를 들 수 있다. 바람직하게는, 아크릴산 에스터, 메타크릴산 에스터 및 방향족 바이닐 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되고 1종 또는 복수 종의 모노머로부터 중합된 중합체 등을 들 수 있다. 또한, 셀 성분은, 코어 성분에 그래프트 중합되어 있으며, 코어 성분을 구성하는 폴리머와 화학 결합되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 코어 성분으로서, 스타이렌과 뷰타다이엔의 중합체로 구성되는 가교 고무상 폴리머를 사용하는 경우, 셀 성분으로서는, 메타크릴산 에스터인 메타크릴산 메틸과 방향족 바이닐 화합물인 스타이렌의 중합체를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0110] 코어 셀형 고무 입자의 시판품으로서는, 예를 들면, 뷰타다이엔·메타크릴산 알킬·스타이렌 공중합물로 이루어지는 "파라로이드(등록 상표)" EXL-2655(구레하 가가쿠 고교 주식회사제), 아크릴산 에스터·메타크릴산 에스터 공중합체로 이루어지는 "스타파로이드(등록 상표)" AC-3355, TR-2122(다케다 야쿠힌 고교 주식회사제), 아크릴산 뷰틸·메타크릴산 메틸 공중합물로 이루어지는 "PARALOID(등록 상표)" EXL-2611, EXL-3387(Rohm&Haas사제), "카네에이스(등록 상표)" MX 시리즈(주식회사 가네카제) 등을 들 수 있다.
- [0111] 고무 입자 (D)의 함유량은, 고강도 또한 저탄성률을 갖는 경화물을 형성 가능한 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 봉지용 수지 조성물 전체에 대하여, 0.1질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.5질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 고무 입자의 함유량의 상한값은, 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0112] 또, 고무 입자 (D)의 1차 입자의 평균 입경은, 고강도 또한 저탄성률을 갖는 경화물을 형성 가능한 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 50~500nm의 범위가 바람직하고, 50~300nm의 범위가 보다 바람직하다.
- [0113] (커플링제 (E))
- [0114] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 바람직하게는, 커플링제 (E)를 포함한다. 또한, 여기에서의 커플링제 (E)는, 커플링제 (E) 단체로서 봉지용 수지 조성물에 포함되는 것이다. 예를 들면 상술한, 무기 충전제 (C)의 표면 처리에 이용된(무기 충전제 (C)와 결합된) 커플링제는, 여기에서의 커플링제 (E)에는 해당하지 않는다.
- [0115] 커플링제 (E)로서는, 예를 들면 에폭시실레인, 머캅토실레인, 아미노실레인, 알킬실레인, 유레이도실레인, 바이닐실레인, 메타크릴실레인 등의 각종 실레인계 화합물, 타이타늄계 화합물, 알루미늄 킬레이트류, 알루미늄/지르코늄계 화합물 등의 공지의 커플링제를 이용할 수 있다.
- [0116] 보다 구체적으로는, 이하를 예시할 수 있다.
- [0117] · 실레인계 커플링제
- [0118] 바이닐트라이클로로실레인, 바이닐트라이메톡시실레인, 바이닐트라이에톡시실레인, 바이닐트리스(β -메톡시에톡시)실레인, γ -메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인, γ -글리시독시프로필트라이메톡시실레인, γ -글리시독시프로필트라이에톡시실레인, γ -글리시독시프로필메틸다이메톡시실레인, γ -메타크릴옥시프로필메틸다이메톡시실레인, γ -메타크릴옥시프로필트라이에톡시실레인, 바이닐트라이아세톡시실레인, γ -머캅토프로필트라이메톡시실레인, γ -아미노프로필트라이에톡시실레인, γ -아닐리노프로필트라이메톡시실레인, γ -아닐리노프로필메틸다이메톡시실레인, γ -[비스(β -하이드록시에틸)]아미노프로필트라이에톡시실레인, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트라이메톡시실레인, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트라이에톡시실레인, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필메틸다이메톡시실레인, 페닐아미노프로필트라이메톡시실레인, γ -(β -아미노에틸)아미노프로필다이메톡시메틸실레인, N-(트라이메톡시실릴프로필)에틸렌다이아민, N-(다이메톡시메틸실릴아이소프로필)에틸렌다이아민, 메틸트라이메톡시실레인, 다이메틸다이메톡시실레인, 메틸트라이에톡시실레인, N- β -(N-바이닐벤질아미노에틸)- γ -아미노프로필트라이메톡시실레인, γ -클로로프로필트라이메톡시실레인, 핵사메틸다이실레인, 바이닐트라이메톡시실레인, γ -머캅토프로필메틸다이메톡시실레인, 3-아이소시아네이트프로필트라이에톡시실레인, 3-아크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, 3-트라이에톡시실릴-N-(1,3-다이메틸-뷰틸리덴)프로필아민의 가수분해물 등.
- [0119] · 타이타네이트계 커플링제

[0120] 아이소프로필트라이아이소스테아로일타이타네이트, 아이소프로필트리스(다이옥틸파이로포스페이트)타이타네이트, 아이소프로필트라이(N-아미노에틸-아미노에틸)타이타네이트, 테트라옥틸비스(다이트라이테실포스파이트)타이타네이트, 테트라(2,2-다이알릴옥시메틸-1-뷰틸)비스(다이트라이테실)포스파이트타이타네이트, 비스(다이옥틸파이로포스페이트)옥시아세테이트타이타네이트, 비스(다이옥틸파이로포스페이트)에틸렌타이타네이트, 아이소프로필트라이옥타노일타이타네이트, 아이소프로필다이메타크릴아이소스테아로일타이타네이트, 아이소프로필트라이도데실벤젠설폰일타이타네이트, 아이소프로필아이소스테아로일다이아크릴타이타네이트, 아이소프로필트라이(다이옥틸포스페이트)타이타네이트, 아이소프로필트라이큐밀페닐타이타네이트, 테트라아이소프로필비스(다이옥틸포스파이트)타이타네이트 등.

[0121] 봉지용 수지 조성물이 커플링제 (E)를 포함하는 경우, 1종만의 커플링제 (E)를 포함해도 되고, 2종 이상의 커플링제 (E)를 포함해도 된다.

[0122] 커플링제 (E)의 함유량은, 봉지용 수지 조성물의 전체에 대하여 0.1질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.15질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 커플링제 (E)의 함유량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 무기 충전제의 분산성을 양호한 것으로 할 수 있다.

[0123] 한편, 커플링제 (E)의 함유량은, 봉지용 수지 조성물의 전체에 대하여 1질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 커플링제 (E)의 함유량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 봉지 성형 시에 있어서의 봉지용 수지 조성물의 유동성을 향상시켜, 충전성이나 성형성의 향상을 도모할 수 있다.

[0124] [경화 촉진제 (F)]

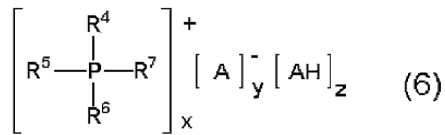
[0125] 일 실시형태에 있어서, 봉지용 수지 조성물은, 경화 촉진제 (F)를 포함해도 된다. 경화 촉진제 (F)는, 에폭시 수지 (A)와, 경화제 (B)의 반응(전형적으로는 가교 반응)을 촉진시키는 것이면 된다.

[0126] 경화 촉진제 (F)로서는, 예를 들면, 유기 포스핀, 테트라 치환 포스포늄 화합물, 포스포베타인 화합물, 포스핀 화합물과 퀴논 화합물의 부가물, 포스포늄 화합물과 실레인 화합물의 부가물 등의 인 원자 함유 화합물; 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]-7-운데센, 벤질다이메틸아민, 2-메틸이미다졸 등이 예시되는 아미딘이나 3급 아민, 아미딘이나 아민의 4급염 등의 질소 원자 함유 화합물로부터 선택되는 1종류 또는 2종류 이상을 포함할 수 있다.

[0127] 이들 중에서도, 수지 조성물의 경화성을 향상시키는 관점에서는 인 원자 함유 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 또, 성형성과 경화성의 밸런스를 향상시키는 관점에서는, 테트라 치환 포스포늄 화합물, 포스포베타인 화합물, 포스핀 화합물과 퀴논 화합물의 부가물, 포스포늄 화합물과 실레인 화합물의 부가물 등의 중복성을 갖는 것을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0128] 유기 포스핀으로서, 예를 들면 에틸포스핀, 페닐포스핀 등의 제1 포스핀; 다이메틸포스핀, 다이페닐포스핀 등의 제2 포스핀; 트라이메틸포스핀, 트라이에틸포스핀, 트라이뷰틸포스핀, 트라이페닐포스핀 등의 제3 포스핀을 들 수 있다.

[0129] 테트라 치환 포스포늄 화합물로서는, 예를 들면 하기 일반식 (6)으로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다.



[0130] [0131] 일반식 (6)에 있어서,

[0132] P는 인 원자를 나타낸다.

[0133] R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은, 각각 독립적으로, 방향족기 또는 알킬기를 나타낸다.

[0134] A는 하이드록실기, 카복실기, 싸이올기로부터 선택되는 관능기 중 어느 하나를 방향환에 적어도 하나 갖는 방향족 유기산의 음이온을 나타낸다.

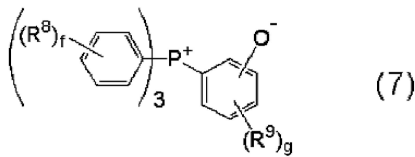
[0135] AH는 하이드록실기, 카복실기, 싸이올기로부터 선택되는 관능기 중 어느 하나를 방향환에 적어도 하나 갖는 방향족 유기산을 나타낸다.

[0136] x, y는 1~3, z는 0~3이고, 또한 x=y이다.

[0137] 일반식 (6)으로 나타나는 화합물은, 예를 들면 이하와 같이 하여 얻어진다.

[0138] 먼저, 테트라 치환 포스포늄 할라이드와 방향족 유기산과 염기를 유기 용제에 섞어 균일하게 혼합하고, 그 용액 내에 방향족 유기산 음이온을 발생시킨다. 이어서 물을 첨가하면, 일반식 (6)으로 나타나는 화합물을 침전시킬 수 있다. 일반식 (6)으로 나타나는 화합물에 있어서, 인 원자에 결합하는 R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷이 페닐기이고, 또한 AH는 하이드록실기를 방향환에 갖는 화합물, 즉 페놀류이며, 또한 A는 그 페놀류의 음이온인 것이 바람직하다. 상기 페놀류로서는, 페놀, 크레졸, 레조신, 카테콜 등의 단환식 페놀류, 나프톨, 다이하이드록시나프탈렌, 안트라퀴놀 등의 축합 다환식 페놀류, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S 등의 비스페놀류, 페닐페놀, 바이페놀 등의 다환식 페놀류 등이 예시된다.

[0139] 포스포베타인 화합물로서는, 예를 들면, 하기 일반식 (7)로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다.



[0140]

[0141] 일반식 (7)에 있어서,

[0142] P는 인 원자를 나타낸다.

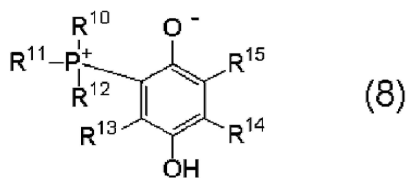
[0143] R⁸은 탄소수 1~3의 알킬기, R⁹는 하이드록실기를 나타낸다.

[0144] f는 0~5이고, g는 0~3이다.

[0145] 일반식 (7)로 나타나는 화합물은, 예를 들면 이하와 같이 하여 얻어진다.

[0146] 먼저, 제3 포스핀인 트라이 방향족 치환 포스핀과 다이아조늄염을 접촉시키고, 트라이 방향족 치환 포스핀과 다이아조늄염이 갖는 다이아조늄기를 치환시키는 공정을 거쳐 얻어진다.

[0147] 포스핀 화합물과 퀴논 화합물의 부가물로서는, 예를 들면, 하기 일반식 (8)로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다.



[0148]

[0149] 일반식 (8)에 있어서,

[0150] P는 인 원자를 나타낸다.

[0151] R¹⁰, R¹¹ 및 R¹²는, 탄소수 1~12의 알킬기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타내며, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0152] R¹³, R¹⁴ 및 R¹⁵는 수소 원자 또는 탄소수 1~12의 탄화 수소기를 나타내며, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, R¹⁴와 R¹⁵가 결합하여 환상 구조로 되어 있어도 된다.

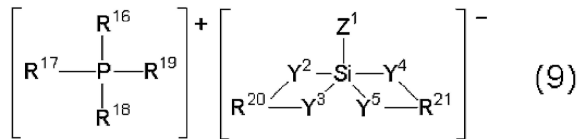
[0153] 포스핀 화합물과 퀴논 화합물의 부가물에 이용하는 포스핀 화합물로서는, 예를 들면 트라이페닐포스핀, 트리스(알킬페닐)포스핀, 트리스(알콕시페닐)포스핀, 트라이나프틸포스핀, 트리스(벤질)포스핀 등의 방향환에 무치환 또는 알킬기, 알콕실기 등의 치환기가 존재하는 것이 바람직하고, 알킬기, 알콕실기 등의 치환기로서는 1~6의 탄소수를 갖는 것을 들 수 있다. 입수 용이성의 관점에서는 트라이페닐포스핀이 바람직하다.

[0154] 또, 포스핀 화합물과 퀴논 화합물의 부가물에 사용하는 퀴논 화합물로서는, 벤조퀴논, 안트라퀴논류를 들 수 있고, 그 중에서도 p-벤조퀴논이 보존 안정성의 점에서 바람직하다.

[0155] 포스핀 화합물과 퀴는 화합물의 부가물의 제조 방법으로서, 유기 제3 포스핀과 벤조퀴논류의 양자를 용해할 수 있는 용매 중에서 접촉, 혼합시킴으로써 부가물을 얻을 수 있다. 용매로서는 아세톤이나 메틸에틸케톤 등의 케톤류이며 부가물에 대한 용해성이 낮은 것이 좋다. 그러나 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0156] 일반식 (8)로 나타나는 화합물에 있어서, 인 원자에 결합하는 R¹⁰, R¹¹ 및 R¹²가 페닐기이고, 또한 R¹³, R¹⁴ 및 R¹⁵가 수소 원자인 화합물, 즉 1,4-벤조퀴논과 트라이페닐포스핀을 부가시킨 화합물이 봉지용 수지 조성물의 경화물의 열시 탄성률을 저하시키는 점에서 바람직하다.

[0157] 포스포늄 화합물과 실레인 화합물의 부가물로서는, 예를 들면 하기 일반식 (9)로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다.



[0158]

[0159] 일반식 (9)에 있어서,

[0160] P는 인 원자를 나타내고, Si는 규소 원자를 나타낸다.

[0161] R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ 및 R¹⁹는, 각각, 방향환 또는 복소환을 갖는 유기기, 혹은 지방족기를 나타내며, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0162] R²⁰은, 기 Y² 및 Y³과 결합하는 유기기이다.

[0163] R²¹은, 기 Y⁴ 및 Y⁵와 결합하는 유기기이다.

[0164] Y² 및 Y³은, 프로톤 공여성기가 프로톤을 방출하여 이루어지는 기를 나타내고, 동일 분자 내의 기 Y² 및 Y³이 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다.

[0165] Y⁴ 및 Y⁵는 프로톤 공여성기가 프로톤을 방출하여 이루어지는 기를 나타내고, 동일 분자 내의 기 Y⁴ 및 Y⁵가 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다.

[0166] R²⁰ 및 R²¹은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, Y², Y³, Y⁴, 및 Y⁵는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0167] Z¹은 방향환 또는 복소환을 갖는 유기기, 혹은 지방족기이다.

[0168] 일반식 (9)에 있어서, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ 및 R¹⁹로서는, 예를 들면, 페닐기, 메틸페닐기, 메톡시페닐기, 하이드록시페닐기, 나프틸기, 하이드록시나프틸기, 벤질기, 메틸기, 에틸기, n-뷰틸기, n-옥틸기 및 사이클로헥실기 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 페닐기, 메틸페닐기, 메톡시페닐기, 하이드록시페닐기, 하이드록시나프틸기 등의 알킬기, 알콕시기, 수산기 등의 치환기를 갖는 방향족기 혹은 무치환의 방향족기가 보다 바람직하다.

[0169] 일반식 (9)에 있어서, R²⁰은, Y² 및 Y³과 결합하는 유기기이다. 동일하게, R²¹은, 기 Y⁴ 및 Y⁵와 결합하는 유기기이다. Y² 및 Y³은 프로톤 공여성기가 프로톤을 방출하여 이루어지는 기이고, 동일 분자 내의 기 Y² 및 Y³이 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. 동일하게 Y⁴ 및 Y⁵는 프로톤 공여성기가 프로톤을 방출하여 이루어지는 기이고, 동일 분자 내의 기 Y⁴ 및 Y⁵가 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. 기 R²⁰ 및 R²¹은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 기 Y², Y³, Y⁴, 및 Y⁵는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 이와 같은 일반식 (9) 중의 -Y²-R²⁰-Y³-, 및 Y⁴-R²¹-Y⁵-로 나타나는 기는, 프로톤 공여체가, 프로톤을 2개 방출하여 이루어지는 기로 구성되는 것이며, 프로톤 공여체로서는, 분자 내에 카복실기, 또는 수산기를 적어도 2개 갖는 유기산이 바람직하고, 나아가서는 방향환을 구성하는 인접하는 탄소에 카복실기 또는 수산기를 적어도 2개 갖는 방향족 화합물이 바람직하고, 방향환을 구성하는 인접하는 탄소에 수산기를 적어도 2개 갖는 방향족 화합물이 보다 바람직하며, 예를 들면 카테콜, 파이로갈롤, 1,2-다이하이드록시나프탈렌, 2,3-다이하이드록시나프탈렌, 2,2'-바이페놀, 1,1'-바이-2-나프톨, 살리실산, 1-하이드록시-2-나프토산, 3-하이드록시-2-나프토산, 클로라닐

산, 탄닌산, 2-하이드록시벤질알코올, 1,2-사이클로헥세인다이올, 1,2-프로페인다이올 및 글리세린 등을 들 수 있지만, 이들 중에서도, 카테콜, 1,2-다이하이드록시나프탈렌, 2,3-다이하이드록시나프탈렌이 보다 바람직하다.

- [0170] 일반식 (9) 중의 Z¹은, 방향환 또는 복소환을 갖는 유기기 또는 지방족기를 나타내고, 이들의 구체적인 예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 헥실기 및 옥틸기 등의 지방족 탄화 수소기나, 페닐기, 벤질기, 나프틸기 및 바이페닐기 등의 방향족 탄화 수소기, 글리시딜옥시프로필기, 머캅토프로필기, 아미노프로필기 등의 글리시딜옥시기, 머캅토키, 아미노기를 갖는 알킬기 및 바이닐기 등의 반응성 치환기 등을 들 수 있지만, 이들 중에서도, 메틸기, 에틸기, 페닐기, 나프틸기 및 바이페닐기가 열안정성의 면에서, 보다 바람직하다.
- [0171] 포스포늄 화합물과 실레인 화합물의 부가물의 제조 방법은, 예를 들면 이하이다.
- [0172] 메탄올을 넣은 플라스크에, 페닐트라이메톡시실레인 등의 실레인 화합물, 2,3-다이하이드록시나프탈렌 등의 프로톤 공여체를 더하여 녹이고, 다음으로 실온 교반하 나트륨 메톡사이드-메탄올 용액을 적하한다. 또한 그것에 미리 준비한 테트라페닐포스포늄 브로마이드 등의 테트라 치환 포스포늄 할라이드를 메탄올에 녹인 용액을 실온 교반하 적하하면 결정이 석출된다. 석출된 결정을 여과, 수세, 진공 건조하면, 포스포늄 화합물과 실레인 화합물의 부가물이 얻어진다.
- [0173] 봉지용 수지 조성물은, 경화 촉진제 (F)를 1종만 포함해도 되고, 2종 이상 포함해도 된다.
- [0174] 경화 촉진제 (F)의 함유량은, 봉지용 수지 조성물의 전체에 대하여 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.05질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 0.10질량% 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0175] 한편, 경화 촉진제 (F)의 함유량은, 봉지용 수지 조성물의 전체에 대하여 2.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 1.5질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 1.0질량% 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0176] 경화 촉진제 (F)의 양을 적절히 조정함으로써, 수지 조성물의 경화/유동 특성 등을 적절히 조정할 수도 있다.
- [0177] (그 외의 성분)
- [0178] 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물은, 필요에 따라, 이온 포착제, 난연제, 착색제, 이형제, 저응력제, 산화 방지제, 중금속 불활성화제 등의 각종 첨가제를 더 포함해도 된다.
- [0179] 이온 포착제(이온 캐처, 이온 트랩제 등이라고도 불린다)로서는, 예를 들면, 하이드로탈사이트를 이용할 수 있다. 또, 비스무트 산화물이나 이트륨 산화물 등도 이온 포착제로서 알려져 있다.
- [0180] 이온 포착제를 이용하는 경우, 1종만을 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0181] 이온 포착제를 이용하는 경우, 그 양은, 봉지용 수지 조성물의 전체에 대하여 예를 들면 0.01~0.5질량%, 바람직하게는 0.05~0.3질량%이다.
- [0182] 난연제로서는, 무기계 난연제(예를 들면 수산화 알루미늄 등의 수화 금속계 화합물, 스미토모 가가쿠 주식회사 등으로부터 입수 가능), 할로젠계 난연제, 인계 난연제, 유기 금속염계 난연제 등을 들 수 있다.
- [0183] 난연제를 이용하는 경우, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0184] 난연제의 양은, 봉지용 수지 조성물의 전체에 대하여 예를 들면 0~15질량%, 바람직하게는 0~10질량%이다.
- [0185] 착색제로서는, 구체적으로는, 카본 블랙, 벵갈라, 산화 타이타늄 등을 들 수 있다.
- [0186] 착색제를 이용하는 경우, 1종 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0187] 착색제를 이용하는 경우, 그 양은, 봉지용 수지 조성물의 전체에 대하여 예를 들면 0.1~0.8질량%, 바람직하게는 0.2~0.5질량%이다.
- [0188] 이형제로서는, 천연 왁스, 몬탄산 에스터 등의 합성 왁스, 고급 지방산 혹은 그 금속염류, 파라핀, 산화 폴리에틸렌 등을 들 수 있다.
- [0189] 이형제를 이용하는 경우, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0190] 이형제를 이용하는 경우, 그 양은, 봉지용 수지 조성물의 전체에 대하여 예를 들면 0.1~0.8질량%, 바람직하게는 0.2~0.5질량%이다.
- [0191] 저응력제로서는, 예를 들면, 실리콘 오일, 실리콘 고무, 폴리아이소프렌, 1,2-폴리뷰타다이엔, 1,4-폴리뷰타다

이엔 등의 폴리뷰타다이엔, 스타이렌-뷰타다이엔 고무, 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔 고무, 폴리클로로프렌, 폴리(옥시프로필렌), 폴리(옥시테트라메틸렌)글라이콜, 폴리올레핀글라이콜, 폴리-ε-카프로락톤 등의 열가소성 엘라스토퍼, 폴리설파이드 고무, 불소 고무 등을 들 수 있다.

- [0192] 이들 중에서도, 실리콘 고무, 실리콘 오일, 및 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔 고무 등이, 굽힘 탄성률이나 수축률을 원하는 범위로 제어하여, 얻어지는 파워 디바이스의 힘의 발생을 억제하는 관점에서, 특히 바람직하다.
- [0193] 저응력제를 이용하는 경우, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0194] 저응력제의 양은, 봉지용 수지 조성물의 전체에 대하여 예를 들면 0~5질량%, 바람직하게는 0~3질량%이다.
- [0195] 산화 방지제로서는, 예를 들면, 폐쇄계 산화 방지제(다이뷰틸하이드록시톨루엔 등), 황계 산화 방지제(머캅토프로피온산 유도체 등), 인계 산화 방지제(9,10-다이하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 등) 등을 들 수 있다.
- [0196] 산화 방지제를 이용하는 경우, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0197] 산화 방지제를 이용하는 경우, 그 양은, 봉지용 수지 조성물의 전체에 대하여 예를 들면 0~3질량%, 바람직하게는 0~2질량%이다.
- [0198] 중금속 불활성화제로서는, 예를 들면, 아데카스타브 CDA 시리즈(주식회사 ADEKA사제) 등을 들 수 있다.
- [0199] 중금속 불활성화제를 이용하는 경우, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0200] 중금속 불활성화제의 양은, 봉지용 수지 조성물의 전체에 대하여, 예를 들면 0~1질량%, 바람직하게는 0~0.5질량%이다.
- [0201] [봉지용 수지 조성물의 제조 방법]
- [0202] 상술한 바와 같이, 본 실시형태의 봉지용 수지 조성물에 있어서, 그 경화물의 25℃에 있어서의 인성 지수를 80 이상 100 이하의 범위 내로 하기 위해서는, 봉지용 수지 조성물의 제조 방법(조제 방법)이 매우 중요하다.
- [0203] 예를 들면, 상술한 각 성분을, 공지의 믹서 등으로 혼합하고, 또한 롤, 니더 또는 압출기 등의 혼련기로 용융 혼련하며, 그리고 냉각, 분쇄함으로써 봉지용 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0204] 봉지용 수지 조성물의 성상(性狀)은, 분쇄한 상태 그대로의 파우더상 또는 과립상의 것, 분쇄 후에 테이블릿상으로 타정 성형한 것, 분쇄한 것을 체가름한 것, 원심 제분법, 핫컷법 등으로 적절히 분산도나 유동성 등을 조정한 조과 방법에 의하여 제조한 과립상의 것 등일 수 있다.
- [0205] 본 실시형태의 수지 조성물은,
- [0206] · 먼저, 예폭시 수지 (A)와 고무 입자 (D)만을, 혼합하여 마스터 배치로 하고,
- [0207] · 그 후, 이 마스터 배치를, 다른 성분(경화제 (B), 무기 충전제 (C) 등)과 혼합하는 수순으로 제조하는 것이 바람직하다.
- [0208] 이와 같은 제조 방법을 채용함으로써, 봉지용 수지 조성물 중의 고무 입자 (D)의 분산성이 고도로 균일화되고, 경화물의 인성 지수, 및 강도 및 탄성률을 원하는 범위로 할 수 있다.
- [0209] 상기 방법으로 얻어지는 본 실시형태의 수지 조성물은, 25℃에 있어서의 인성 지수가, 80 이상 100 이하이다.
- [0210] 또 상기 방법으로 얻어지는 본 실시형태의 수지 조성물의 경화물의 25℃에 있어서의 굽힘 탄성률은, 예를 들면, 1200MPa 이하이며, 바람직하게는, 1100MPa 이하이다. 본 실시형태의 수지 조성물의 경화물의 25℃에 있어서의 굽힘 탄성률의 하한값은, 예를 들면, 900MPa 이상이다.
- [0211] 또 본 실시형태의 수지 조성물의 경화물의 25℃에 있어서의 굽힘 강도는, 예를 들면, 95MPa 이상이며, 바람직하게는, 98MPa 이상이다. 수지 조성물의 경화물의 25℃에 있어서의 굽힘 강도의 상한값은, 예를 들면, 120MPa 이하이다.
- [0212] 본 실시형태의 수지 조성물의 경화물의 260℃에 있어서의 인성 지수는, 예를 들면, 100 이상 160 이하이다. 또 본 실시형태의 수지 조성물의 경화물의 260℃에 있어서의 굽힘 탄성률은, 예를 들면, 3000MPa 이하이며, 바람직하게는, 2500MPa 이하이다. 본 실시형태의 수지 조성물의 경화물의 260℃에 있어서의 굽힘 탄성률의 하한값은, 예를 들면, 1000MPa 이상이다.

- [0213] 또 본 실시형태의 수지 조성물의 경화물의 260℃에 있어서의 굽힘 강도는, 예를 들면, 20MPa 이상이며, 바람직하게는, 25MPa 이상이다. 수지 조성물의 경화물의 260℃에 있어서의 굽힘 강도의 상한값은, 예를 들면, 40MPa 이하이다.
- [0214] 본 실시형태의 수지 조성물은, 상술한 성분을 특정 배합량으로 사용함으로써, 또는 특정 방법으로 조제됨으로써, 특히 실온에 있어서의 경화물의 고강도화 및 저탄성화가 달성되어, 결과적으로 고인성화가 달성된다.
- [0215] [용도]
- [0216] 본 실시형태의 수지 조성물은, 반도체 장치의 봉지 용도에 적합하게 이용된다. 특히, 인성이 우수한 점에서, 파워 디바이스용의 봉지재로서 적합하게 사용된다.
- [0217] 이상, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명했지만, 이들은 본 발명의 예시이며, 상기 이외의 다양한 구성을 채용할 수도 있다.
- [0218] 실시예
- [0219] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의하여 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0220] [실시예 1~6, 비교예 1~3]
- [0221] (봉지용 수지 조성물의 조제)
- [0222] 표 1에 나타내는 각 성분의 동 표에 나타내는 양(중량부)을, 상온에서 헨셀 믹서를 이용하여 혼합하여, 혼합물을 얻었다. 그 후, 그 혼합물을, 70~100℃에서 물 혼련하고, 혼련물을 얻었다. 얻어진 혼련물을 냉각하고, 그 후, 분쇄하여, 봉지용 수지 조성물을 얻었다.
- [0223] 각 성분의 양비(질량부)는 표 1에 기재된 바와 같다. 또, 표 1에 기재된 성분의 상세를 이하에 나타낸다.
- [0224] (에폭시 수지)
- [0225] · 에폭시 수지 1: 트라이페놀메테인형 에폭시 수지(미쓰비시 가가쿠사제, 1032H60)
- [0226] · 에폭시 수지 2: 오쏘크레졸 노볼락형 에폭시 수지(닛폰 가야쿠사제, EOCN-1020-55)
- [0227] (경화제)
- [0228] · 경화제 1: 트라이페놀메테인형 페놀 수지(메이와 가세이사제, MEH-7500)
- [0229] · 경화제 2: 노볼락형 페놀 수지(스미토모 베이클라이트사제, PR-HF-3)
- [0230] (고무 입자)
- [0231] · 고무 입자 1: 코어 셸 고무(뷰타다이엔계 고무)(미쓰비시 케미컬사제, S-2030)
- [0232] · 고무 입자 2: 코어 셸 고무(아크릴계 고무)(아이카 고교사제, AC-3832SD)
- [0233] · 고무 입자 3: 코어 셸 고무(아크릴계 고무)(아이카 고교사제, AC-4030)
- [0234] · 고무 입자 4: 코어 셸 고무(코어: 뷰타다이엔계 고무, 셸: 아크릴계 고무)(다우 케미컬사제, EXL-2655)
- [0235] · 고무 입자 5: 코어 셸 고무(코어: 뷰타다이엔계 고무, 셸: 아크릴계 고무)(다우 케미컬사제, TMS-2670J)
- [0236] · 고무 입자 6: 실리콘 고무(도레이·다우코닝사제, CF-2152)
- [0237] (무기 충전제)
- [0238] · 무기 충전제 1: 용융 구상 실리카(텐카 주식회사제, FB-105)
- [0239] · 무기 충전제 2: 용융 구상 실리카(아드마텍스사제, SC-2500-SQ)
- [0240] · 무기 충전제 3: 용융 구상 실리카(아드마텍스사제, SC-5500-SQ)
- [0241] (경화 촉진제)
- [0242] · 경화 촉진제 1: 테트라페닐포스포늄 4,4'-설포닐다이페놀레이트

- [0243] · 경화 촉진제 2: 2,3-다이하이드록시나프탈렌
- [0244] (착색제)
- [0245] · 착색제 1: 카본 블랙(미쓰비시 가가쿠사제, 카본#5)
- [0246] (커플링제)
- [0247] · 커플링제 1: N-페닐-3-아미노프로필트라이메톡시실레인(도레이 · 다우코닝사제, CF-4083)
- [0248] (이형제)
- [0249] · 이형제 1: 산화 폴리에틸렌 왁스(클라리언트 · 재팬사제, 리코 왁스 PED191)
- [0250] (저응력제)
- [0251] · 저응력제 1: 에폭시 · 폴리에터 변성 실리콘 오일(도레이 · 다우코닝사제, FZ-3730)
- [0252] · 저응력제 2: 실리콘 레진(신에쓰 가가쿠 고교사제, KR-480)
- [0253] (봉지용 수지 조성물의 물성 평가)
- [0254] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 봉지용 수지 조성물에 대하여, 이하의 물성을 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0255] (스파이럴 플로)
- [0256] 각 예에서 얻어진 수지 조성물을 이용하여 스파이럴 플로 시험을 행했다.
- [0257] 시험은, 저압 트랜스퍼 성형기(고타키 세이키(주)제 "KTS-15")를 이용하여, EMMI-1-66에 준한 스파이럴 플로 측정용의 금형에, 금형 온도 175℃, 주입 압력 6.9MPa, 경화 시간 120초의 조건에서 수지 성형 재료를 주입하고, 유동 길이를 측정함으로써 행했다.
- [0258] (젤 타임)
- [0259] 각 예에서 얻어진 수지 조성물의 젤 타임을 측정했다. 젤 타임의 측정은, 120℃로 가열한 열판 상에서 수지 조성물을 용융한 후, 주걱으로 반죽하면서 경화될 때까지의 시간(젤 타임: 초)을 측정함으로써 행했다.
- [0260] (굽힘 탄성률)
- [0261] 수지 조성물을, 180℃/3분에서의 트랜스퍼 성형 후에, 추가로 180℃/4시간으로 경화하여, JIS6911에 준하여, 25℃ 및 260℃에서의 굽힘 탄성률을 측정했다.
- [0262] (굽힘 강도)
- [0263] 상기의 굽힘 탄성률의 측정과 동일하게 경화물을 작성하고, JIS6911에 준하여, 25℃ 및 260℃에서의 굽힘 강도를 측정했다.
- [0264] (인성 지수)
- [0265] 이하의 식으로부터, 25℃ 및 260℃에 있어서의 인성 지수를 산출했다.
- [0266] 인성 지수=굽힘 강도/굽힘 탄성률×10000

표 1

표 1

〈수지 조성물의 조성〉		단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1	비교예 2	비교예 3
에폭시 수지	에폭시 수지 1	질량%	9.53	9.53	9.53	9.53	9.53	-	11.50	9.53	9.53
	에폭시 수지 2	질량%	-	-	-	-	-	9.78	-	-	-
경화제	경화제 1	질량%	4.85	4.85	4.85	4.85	4.85	-	5.84	4.85	4.85
	경화제 2	질량%	-	-	-	-	-	4.60	-	-	-
고무 입자	고무 입자 1	질량%	3.00	-	-	-	-	-	-	-	-
	고무 입자 2	질량%	-	3.00	-	-	-	-	-	-	-
	고무 입자 3	질량%	-	-	3.00	-	-	-	-	-	-
	고무 입자 4	질량%	-	-	-	3.00	-	-	-	-	-
	고무 입자 5	질량%	-	-	-	-	3.00	3.00	-	-	-
	고무 입자 6	질량%	-	-	-	-	-	-	-	3.00	-
무기 충전제	무기 충전제 1	질량%	61.30	61.30	61.30	61.30	61.30	61.30	61.30	61.30	61.30
	무기 충전제 2	질량%	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	무기 충전제 3	질량%	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
경화 촉진제	경화 촉진제 1	질량%	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.23	0.19	0.19
	경화 촉진제 2	질량%	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
착색제	착색제 1	질량%	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
커플링제	커플링제 1	질량%	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
이형제	이형제 1	질량%	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
저응력제	저응력제 1	질량%	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	저응력제 2	질량%	-	-	-	-	-	-	-	-	3.00
〈수지 조성물의 물성〉											
스파이럴 플로		cm	45	79	83	63	79	115	83	83	107
겔 타임		sec	51	54	55	47	46	50	46	46	48
굽힘 강도(25℃)		MPa	92	109	100	95	96	100	120	86	96
굽힘 탄성률(25℃)		MPa	10600	12400	11500	10600	10200	10300	17000	14800	14000
인성 지수(25℃)		-	86	88	87	90	94	97	71	58	68
굽힘 강도(260℃)		MPa	23	29	27	24	23	20	23	23	26
굽힘 탄성률(260℃)		MPa	1800	2700	2400	1900	1900	1300	2900	2800	2900
인성 지수(260℃)		-	130	109	111	128	122	154	79	82	90

[0267]

[0268]

각 예의 수지 조성물은 모두 봉지재로서 사용할 수 있고, 특히 실시예의 수지 조성물은 그 경화물의 25℃에 있어서의 인성 지수가 소정의 범위 내에 있으며, 저탄성과 고강도를 양립하여 구비하는 것이었다.

[0269]

이 출원은, 2021년 5월 28일에 출원된 일본 특허출원 2021-089965호를 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시의 모두를 여기에 인용한다.