(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
2011 年 5 月 5 日(05.05.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/052161 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/20 (2006.01) *H01L 33/56* (2010.01)
C08G 59/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/006217

(22) 国際出願日: 2010 年 10 月 20 日(20.10.2010)

(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 2009-248486 2009 年 10 月 29 日(29.10.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目１１番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川田 義浩 (KAWATA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂３－３１－１２日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 鎗田 正人(YARITA, Masato) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂３－３１－１２日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 佐伯 憲生(SAEKI, Norio); 〒1030027 東京都中央区日本橋三丁目１５番８号アミノ酸会館ビル４階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

(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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2011/052161 A1

(54) **Title**: CURABLE RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL SEMICONDUCTOR ENCAPSULATION, AND CURED PRODUCT OF SAME

(54) 発明の名称 : 光半導体封止用硬化性樹脂組成物、及びその硬化物

(57) **Abstract**: Disclosed is a curable resin composition for optical semiconductor encapsulation which contains: a multi-functional biphenyl novolac epoxy resin component (A); a bisphenol epoxy resin (B) having an epoxy equivalent weight of 500-800g/eq; a bisphenol epoxy resin (C) having an epoxy equivalent weight of 850-1500g/eq; a multi-functional anhydride curing component (D); a phenol curing component (E) having a biphenyl skeleton or an alicyclic skeleton; and a (meth)acrylate component (F) having a phosphoric acid group. During transfer molding the resin composition exhibits excellent reactivity, has a short gel time, and does not include voids; under the high temperatures during mold removal, the resin composition exhibits excellent hardness, and has excellent gate-break properties. Additionally the encapsulated optical semiconductor element which can be obtained using the composition exhibits excellent re-flow properties.

(57) 要約: 本発明は多官能ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂成分（Ａ），エポキシ当量５００～８００ｇ／ｅｑのビスフェノール型エポキシ樹脂（Ｂ），エポキシ当量８５０～１５００ｇ／ｅｑのビスフェノール型エポキシ樹脂（Ｃ）多官能酸無水物硬化剤成分（Ｄ）、ビフェニル骨格又は脂環式骨格含有フェノール系硬化剤成分（Ｅ）及びリン酸基を有する（メタ）アクリレート成分（Ｆ）を含有する光半導体封止用硬化性樹脂組成物に関するものであり，該樹脂組成物は，トランスファ成型時の反応性に優れ、ゲルタイムが短く，同時にボイドの巻き込みが無く、脱型時の高熱時硬度も高く、ゲートブレイク性に優れ，得られる封止光半導体素子のリフロー性も良好である。

明　細　書

発明の名称 ： 光半導体封止用硬化性樹脂組成物、及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は光半導体封止用硬化性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、混練行程のみで製造が可能であり、トランスファ成型に適し、反応性と熱時硬度、金型からの脱型性、ボイドの巻き込み防止、脱型後ランナー樹脂からリードフレームを外す工程（以降、ゲートブレイク工程と言う）に優れ、金型からの樹脂漏れがなく、且つ成形硬化した場合、吸湿後の鉛フリー半田耐性に優れた光半導体封止用硬化性樹脂組成物、及びその硬化物で封止された光半導体素子に関する。

背景技術

[0002] 従来から光半導体素子の封止方法として、量産性の観点から低圧トランスファモールディング法（以降トランスファ成型法と言う）が採用されている。該成型方法で用いられる封止材料としてエポキシ樹脂が、耐熱性、透明性、機械特性、経済性のバランスの点で採用されてきた。特にビスフェノールＡ型エポキシ樹脂と酸無水物硬化剤との組み合わせは、トランスファ成型の作業性として重要な項目である金型からの脱型性、熱時硬度の高さなどの点で優れており、さらに透明性の観点から酸無水物硬化剤としてヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物などを使用した組成物が広く用いられてきた。

しかし、前記酸無水物を使用した場合、混練または混合するなどの単純な調整作業だけでは、ゲル化時間が非常に長い樹脂組成物しか得られない。そのため、該組成物では、金型からの樹脂漏れとボイドの巻き込み等が発生し、トランスファ成型に適しない。そこで、特許文献１（特開平３－３２５８号公報）では、熟成などによる変成工程（またはＢステージ化と言う）を設けて、量産性に合わせる手段を別途講じているのが現状である。該変成工程は、樹脂組成物の製造工程において経済性が悪いことが問題視されている。

樹脂組成物の製造工程の観点からは、混練または混合行程のみでトランスファ成型時の量産性に適した組成物を得られることが望まれている。

[0003] 反応性の観点では、一般的に言えば、多官能酸無水物を使用することが有利である。しかし、市場で入手できる多官能酸無水物は結晶性の化合物であり、融点が通常トランスファ成型を実施する温度領域（１５０°前後）よりも高いのもが多い。具体的には、新日本理化のＴＭＥＧ１００(融点１７８℃)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物（融点１９０℃）などが挙げられる。そのため硬化剤として使用した場合には、トランスファ成型温度（１５０℃前後）の熱では結晶が溶けきらず、溶融しなかった硬化剤が異物の原因となる。そのため、光半導体用封止材用の成分として多官能酸無水物を使用する検討は十分にされていないのが現状である。

また、トランスファ成型後にランナー部からリードフレーム枠を外すゲートブレイク工程がある。多官能酸無水物硬化剤は密着性が高い。そのため、ランナー部からリードフレーム枠が外れにくいという課題がある。手で無理矢理外すと、リードフレーム枠が変形するという問題が発生する。多官能酸無水物を使用した場合のゲートブレイク性に関しても十分に検討されていないのが現状である。

光半導体用封止材における作業性を考慮する場合、その他、トランスファ成型時における樹脂漏れ、ボイドの巻き込みなどを防止することが重要である。

上記の課題及びトランスファ成型時の作業性の全てを同時に満足させることができる樹脂組成物の検討は未だ不十分である。

[0004] プリント基板等に多数の電子部品（半導体素子類を含む）を半田で固定することを半田実装工程と呼ぶ。具体的には、半田ペーストをあらかじめ塗布したプリント基板上に、エポキシ樹脂等で封止された半導体素子を搭載し、鉛フリー半田溶融炉（通常は半田リフロー炉とも呼ばれ、その炉内温度は半田の融点以上の２２０℃～２７０℃に達する）に投入し、半導体素子をプリント基板などに実装する。鉛フリー半田とは、近年環境保全の観点から鉛を

使用しない半田を意味する。鉛フリー半田は、その溶融温度が高く、２４０℃以上にリフロー炉を加熱する必要がある。通常エポキシ樹脂等で封止された半導体素子は、空気中の湿気（水分）を吸湿することが知られている。その水分を吸収した状態で、先に記述した鉛フリー半田実装工程を実施した場合、リフロー炉内の温度が鉛半田を使用する時よりも高い（２４０℃～２７０℃程度）ため、吸湿した水分が樹脂中で急激に体積膨張を起こし、封止樹脂内のリードフレームとの界面で剥離を起こすことが知られている。このような剥離は、金線ワイヤーへの損傷など、半導体素子の信頼性を低下させるため、鉛フリー半田工程で生じる剥離をできる限り抑える必要がある。

ＩＣ、フラッシュメモリ、ＬＳＩなどの半導体素子（以降は、光半導体素子と区別するために、「通常半導体素子」と記載する）を封止する場合には、先の鉛フリー半田実装工程での剥離を最小限に抑えるために、シリカなどの充填剤を８０重量（ｗｔ）%以上含有させ、水分の吸湿量を低下させる手段を講じている。一方、光半導体素子（フォトダイオード、ＬＥＤなどの封止樹脂中を光が透過する必要がある場合を示す）を封止する場合、特性上、光線透過率を確保する必要がある。先に記述した充填剤投入という手段は、封止樹脂中ににごりを発生するため、使用することができない。光半導体素子用の封止材は、通常半導体素子の封止材に比べ、吸湿した状態で行われる鉛フリー半田実装工程で剥離が多発し、鉛フリー半田耐性（半田リフロー性、耐半田性などと呼ばれる）が低下するという大変重要な課題を抱えている。つまり、通常半導体素子用の封止材は、シリカ充填剤を配合して特性を得ているところが大きい。つまり、通常半導体素子用の封止材から充填剤を単純に抜くことで、光半導体素子用の封止材に適用することは難しく、充填剤がない状態での封止用樹脂の最適化が必須である。

[0005] 特許文献２（特開２００１－２７５８）、特許文献３（国際公開番号WO２００４／０３１２５７）に記載されているように、吸湿後の半田耐性を改善するためにテルペン骨格フェノール硬化剤やビフェニル骨格エポキシ樹脂を含有した光半導体封止材の例がある。しかし、これらの特許文献には半田耐

性に優れていることは記載されているが、本発明の目的の一部であるトランスファ成型時における作業性についての記載はなく、金型からの脱型性などについては一切言及していない。これらの特許文献に記載のテルペン骨格フェノール硬化剤を使用した場合には、トランスファ成型時の金型からの脱型性が極端に劣ることが近年指摘されている。これら特許文献に記載の封止材は、光半導体素子用の封止材としての要求を満足するものではない。　また、特許文献４（特開４－３１８０２３）、特許文献５（特開４－３１８０５６）には、テルペン骨格フェノール硬化剤、シリカを必須成分として使用することで半導体素子封止用組成物の半田耐熱性が向上することが記載されている。しかし、この特許文献ではシリカを必須成分としており、先に挙げた理由で光半導体用の封止材に、引例の組成を単純に適用することはできないことは明白である。これらの特許文献には光半導体素子用の封止材として使用できるなどの記載もない。また、シリカを充填する効果は、先に記述したように水分の吸湿量の低減効果を含む他に、シリカを高充填することで封止樹脂の弾性率が上がるため金型からの脱型性にも有利に働くのは周知である。

脱型性を考慮した場合、光半導体素子用の封止材でシリカが充填できない制約下、特許文献４，５に記載のエポキシ樹脂組成物は、特許文献２，３と同様に光半導体素子用の封止材として、市場要求を満足するものではない。

[0006] 以上から明らかなように、光半導体素子用の封止材として、混練行程のみで製造が可能で、トランスファモールディング成型に適し、且つ、金型からの脱型性などの成型作業性や吸湿後の鉛フリー半田耐性を兼ね備えた封止材用樹脂組成物は知られていない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平３－３２５８号公報

特許文献2：特開２００１－２７５８号公報

特許文献3：WO２００４／０３１２５７号パンフレット

特許文献4：特開平４－３１８０２３号公報

特許文献5：特開平４－３１８０５６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

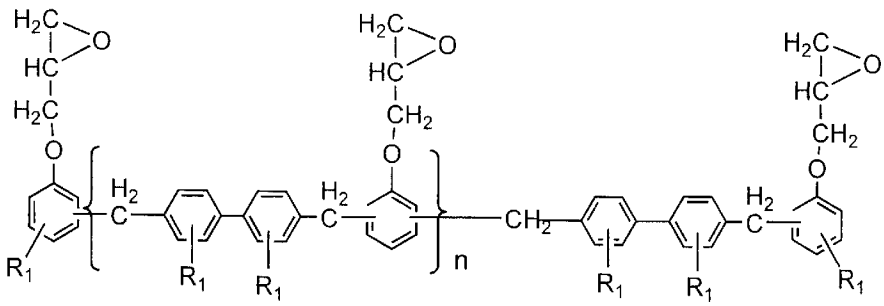
[0008] 本発明は、混練または混合行程のみで製造可能で、トランスファ成型時の量産性に適し、成型時における樹脂漏れを起こさず、ボイドの巻き込みを抑え、熱時硬度も高く、金型からの脱型性、ゲートブレイク性などのトランスファ成型時の作業性に優れ、且つ、吸湿後の鉛フリー半田耐性にも優れた光半導体封止用硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、上記問題点を満足させる光半導体用エポキシ樹脂組成物が得られることを見出したものである。即ち、本発明は次の（１）～（１１）に関する。

[0010] （１）下記（Ａ）～（Ｆ）の成分を含有することを特徴とする光半導体封止用硬化性樹脂組成物、

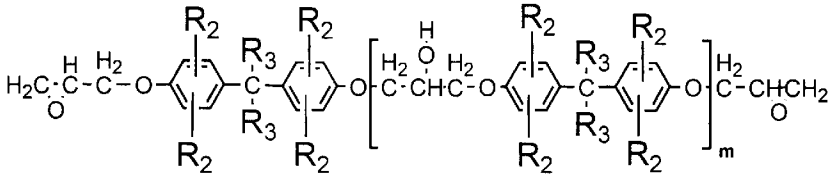
（Ａ）一般式（１）



(1)

（式中、R_1はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。ｎは０～１０の繰り返し数の平均値である。）で表わされるエポキシ樹脂、

（Ｂ）一般式（２）



(2)

（式中、R_2はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。R_3は、それぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。ｍは０～１０の繰り返し数の平均値である。）

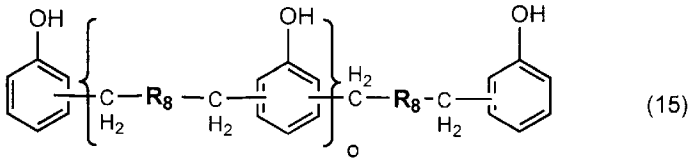
で表わされるエポキシ樹脂であってエポキシ当量が５００～８００ｇ／ｅｑを示すエポキシ樹脂、

（Ｃ）前記一般式（２）で表わされるエポキシ樹脂であってエポキシ当量が８５０～１５００ｇ／ｅｑを示すエポキシ樹脂、

（Ｄ）１分子中にカルボキシル基と酸無水物基を併せて２ヶ以上、もしくは酸無水物基のみを２ヶ以上有する多官能酸無水物硬化剤、

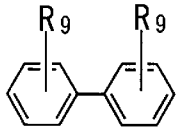
[0011] （Ｅ）フェノール系硬化剤として、下記式（１５）、（１８）及び（１９）で表わされる化合物からなる群から選択される少なくとも１種、

式（１５）



(15)

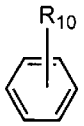
｛式中、ｏは０～１０の繰り返し数の平均値、R_8は下記式（１６）



(16)

（式中、R_9はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、またはハロゲン原

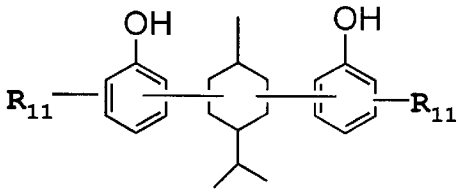
子を示す。）または下記式（１７）



(17)

（式中、R_{10}はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、またはハロゲン原子を示す。）を示す。｝、

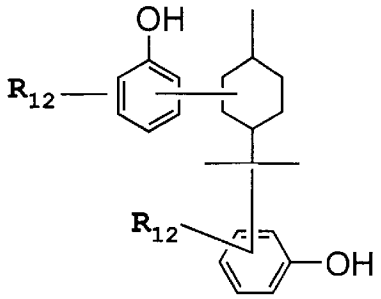
[0012] 式（１８）



(18)

（式中、R_{11}はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。）、

式（１９）



(19)

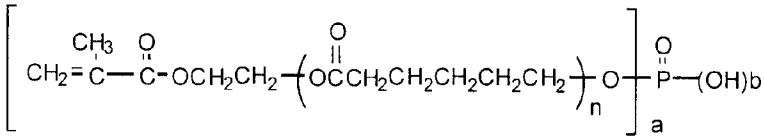
（式中、R_{12}はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。）、および

（Ｆ）リン酸基を有する（メタ）アクリレート。

[0013] （２）更に（Ｇ）硬化促進剤を含有する、上記（１）に記載の光半導体封止

用硬化性樹脂組成物。

（３）成分（Ｆ）が、下記式（２４）



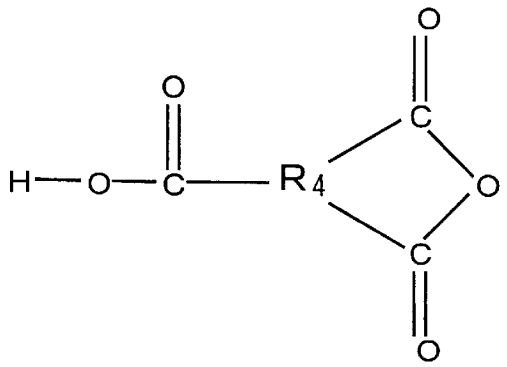
(24)

（式中、ｎは０～３の整数、ａは１～２の正数、ｂは１～２の正数を示す。但し

、ａ＋ｂ＝３を示す。）で表される化合物である上記（１）又は（２）に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

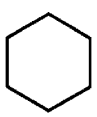
（４）　エポキシ樹脂全量を１００ｗｔ％として、成分（Ａ）が１０～３５ｗｔ％、成分（Ｂ）が２０～５５ｗｔ％、成分（Ｃ）が２０～５５ｗｔ％の含有比率である上記（１）～（３）のいずれか一項に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

[0014] （５）　成分（Ｄ）が、下記式（３）、式（６）および式（７）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である上記（１）～（４）のいずれか一項に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物、



(3)

（式中、R_4は式（４）



(4)

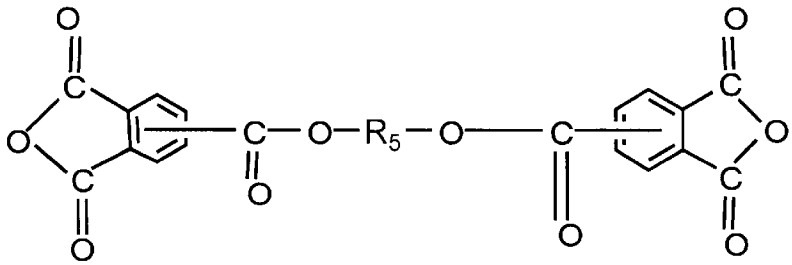
又は式（５）



(5)

を示し、結合位置は特に制限は受けない。）、

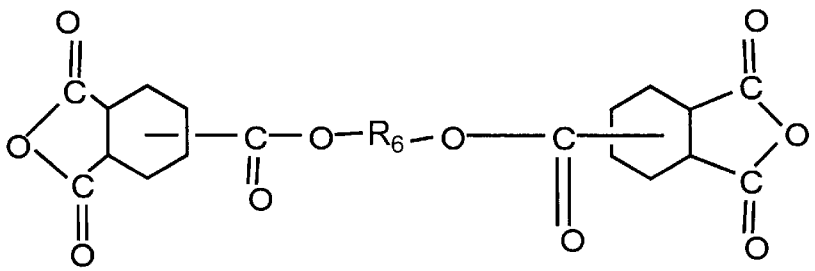
[0015] 式（６）



(6)

（式中、R_5は置換基を有してもよい直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～５のアルキレン鎖、置換基を有してもよいシクロヘキサン骨格またはベンゼン骨格を示す。）、

式（７）



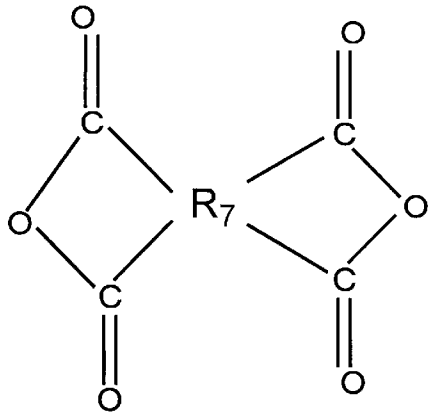
(7)

（式中、R_6は置換基を有してもよい直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～５のアルキレン基、置換基を有してもよいシクロヘキサン骨格またはベンゼン骨格を示す。）。

[0016] （６） 成分（Ｄ）が、下記式（８）で表される化合物である上記（１）～（５）のいずれか一項に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物、

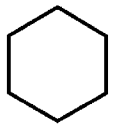
なお、式（８）中のR_7は下記式（９）又は式（１０）を示す。

式（８）



(8)

式（９）



(9)

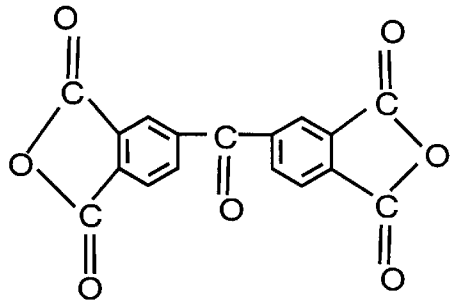
式（１０）



(10)

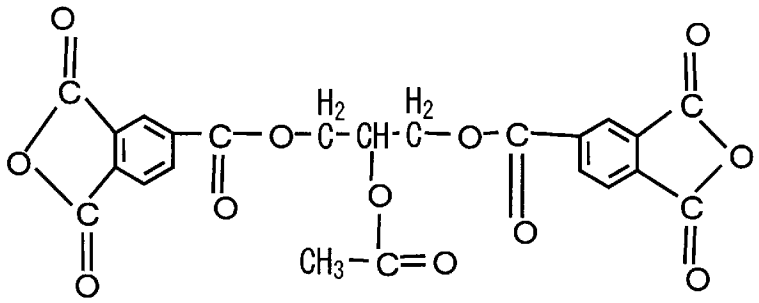
[0017] （７）成分（Ｄ）が、下記式（１１）、式（１２）、式（１３）または式（１４）で表される化合物である上記（１）～（６）のいずれか一項に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

式（１１）



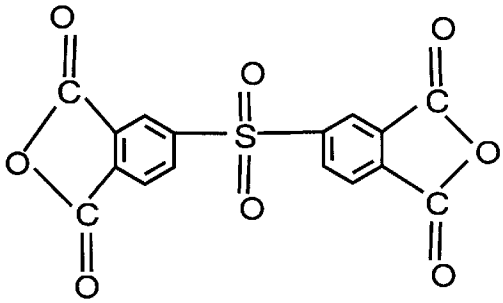
(11)

式（１２）



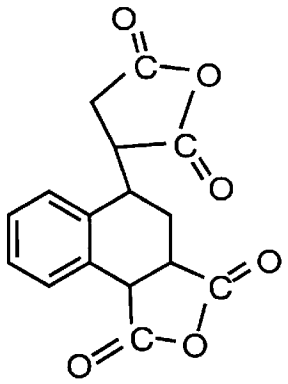
(12)

式（１３）



(13)

式（１４）



(14)

[0018] （８）エポキシ樹脂全量のエポキシ基１当量に対して、硬化剤成分（Ｄ）の配合当量値が０．３０～０．８０であり、成分（Ｅ）の配合当量値が０．２０～０．６０であり、成分（Ｄ）の配合当量値と成分（Ｅ）の配合当量値の合計が０．７０～１．２０の範囲である上記（１）～（７）のいずれか一項に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

（９） 更に（Ｇ）硬化促進剤を含有する上記（３）～（７）のいずれか一項に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

（１０）　成分（Ｆ）と成分（Ｇ）との含有比率が重量割合で、成分（Ｆ）／成分（Ｇ）＝０．２～３．０である上記（９）に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

（１１）　上記（１）～（１０）のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を加熱して得られる硬化物で封止された光半導体素子。

発明の効果

[0019] 本発明の光半導体封止用樹脂組成物は、混練または混合行程のみで製造が可能であり、かつ、トランスファ成型での量産性に優れている。そして、該樹脂組成物で封止された光半導体素子は、鉛フリー半田耐性に優れている。

即ち、該組成物は、トランスファ成型時における反応性が高く、ゲルタイムが短く、金型からの樹脂漏れを起こさず、ボイドの巻き込みを抑え、成形後の熱時硬度も高く、金型からの脱型性やゲートブレイク性などに優れ、トランスファ成型時の作業性に優れることから量産に適している。また、該樹脂組成物で封止された光半導体素子は、該樹脂組成物に充填剤が配合されていないにもかかわらず、吸湿後の鉛フリー半田耐性に優れている。

よって、本発明の硬化性樹脂組成物は光半導体用封止材として極めて有用である。

発明を実施するための形態

[0020] 成分（Ａ）について詳細に説明する。

本発明で用いられる成分（Ａ）は、前記一般式（１）で示されるビフェノール型エポキシ樹脂である。

一般式（１）において、R_1としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、または塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子が挙げられる。一般式（１）において複数存在するR_1の前記官能基はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよいが、全てが水素原子であるものが特に好ましい。一般式（１）中のｎは、０～１０の繰り返し数の平均値である。

[0021] 本発明においては、トランスファ成型時の量産性（タクト性能）を満足するために、該樹脂組成物の反応性が高いこと、さらに、脱型時に使用するイジェクトピン（押し出し棒）に対する樹脂変形を防ぐため、高い熱時硬度を発現することが要求される。その点で、成分（Ａ）のビフェノール型エポキシ樹脂の軟化点は５０℃以上が好ましい。軟化点が低すぎると、熱時硬度の低下や反応性が低下する。また、該組成物の溶融時の粘度も低下し、トランスファ成型時に樹脂漏れ、またはボイドの巻き込みが発生する。トランスファ成型時における前記問題をより少なくするためには、成分（Ａ）の軟化点は６０℃以上がより好ましい。特に上限は無いが通常１５０℃以下、好ましくは１２０℃以下である。

このようなエポキシ樹脂としては、例えば、一般式（１）のR_1が水素原子である日本化薬株式会社製のＮＣ－３０００、ＮＣ－３０００Ｈなどが市場より入手可能である。

また、一般式（１）で表される化合物の製造方法としては、ベンゼン環上に前記アルキル基又はハロゲン原子を有していてもよい４，４’－ビスアルコキシメチルビフェニルまたは４，４‘－ビスハロゲノメチルビフェニル等の置換メチレンビフェニル化合物とフェノール類を酸性条件下縮合することでフェノール樹脂を合成する。さらに、このフェノール樹脂とエピハロヒドリン類とをアルカリ金属水酸化物の存在下に反応させることで、一般式（１）の化合物を得ることができる。なお、上記の反応に使用されるフェノール類としては、フェノール、オルソクレゾール、パラクレゾール、メタクレゾールなどが挙げられる。これらは好ましいものの例示であり、これらに限定されない。

[0022] 次いで、成分（Ｂ）、（Ｃ）について詳細に説明する。

本発明で用いられる成分（Ｂ）、成分（Ｃ）はともに、前記一般式（２）で表されるビスフェノール型エポキシ樹脂であり、成分（Ｂ）のエポキシ当量は５００～８００ｇ／ｅｑであり、成分（Ｃ）のエポキシ当量は８５０～１５００ｇ／ｅｑである。本発明においては、上記成分（Ａ）と共に、この成

分（Ｂ）及び成分（Ｃ）を使用することが重要である。

一般式（２）中のR_2としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、又は塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子が挙げられる。一般式（２）において複数存在する前記R_2の官能基はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよいが、全てが水素原子であるものが特に好ましい。

一般式（２）中のR_3としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、又は塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子が挙げられる。一般式（２）において複数存在する前記R_3はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよいが、全てがメチル基であるものが特に好ましい。一般式（２）中のｍは、０～１０の繰り返し数の平均値である。

例えば、このようなエポキシ樹脂としては、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、テトラメチルビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ジメチルビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ジメチルビスフェノールＦ型エポキシ樹脂などがあげられ、いずれも市場より入手することができる。

[0023] また、本発明においては、トランスファ成型脱型時に使用するイジェクトピンで樹脂が変形するのを防ぐため、高い熱時硬度を発現することが要求される。この要求を満たすため、成分（Ｂ）として、エポキシ当量が５００～８００ｇ／ｅｑの範囲にある式（２）ビスフェノール型エポキシ樹脂を使用するのが好ましい。特に該エポキシ当量は６００～７００ｇ／ｅｑの範囲が好ましい。エポキシ当量が低すぎると、高い熱時硬度を発現できても、該組成物の溶融時の粘度が低下し、トランスファ成型時に樹脂漏れ、またはボイドの巻き込みを引き起こす傾向がある。また、樹脂の軟化点が低くなるので取り扱い作業性も劣ることがある。

エポキシ当量が５００～８００ｇ／ｅｑの範囲にあるエポキシ樹脂として、例えば一般式（２）のR_2が水素原子、R_3がメチル基であるＪＥＲ（ジャパンエポキシレジン）製のＥ１００１及びＥ１００２、東都化成株式会社製のＹＤ－０１２及びＹＤ－９０２などが挙げられる。

[0024] 本発明において、トランスファ成型時において、ボイドの巻き込みを抑制することは透明封止樹脂として非常に重要である。ボイドの巻き込みが多く発生すると光が透過する際に、光が散乱するため、その影響で、光半導体としての製品特性が低下する。成分（Ｃ）のビスフェノール型エポキシ樹脂のエポキシ当量が８５０～１５００ｇ／ｅｑの範囲の時、ボイドの巻き込みを抑制し、かつ、他の性質への悪影響が無いので好ましい。エポキシ当量が高すぎる場合、ボイド巻き込みの抑制では問題ないが、熱時硬度が著しく低下するので好ましくない。さらに軟化点が高すぎて取り扱い作業性に劣る傾向がある。上記のエポキシ当量が８５０～１２００ｇ／ｅｑの時、熱時硬度とボイド抑制のバランスの点でより好ましい。エポキシ当量が８５０～１５００ｇ／ｅｑの範囲にあるエポキシ樹脂としては、例えば一般式（２）のR_2が水素原子、R_3がメチル基であるＪＥＲ（ジャパンエポキシレジン）製のＥ１００４など、東都化成株式会社製のＹＤ－９０４，ＹＤ－９０７、ＹＤ－０１４、ＹＤ－０１７などが挙げられる。

[0025] 本発明の硬化性樹脂組成物においては、前記のようにトランスファ成型時の量産性を上げるための作業性における要求項目、例えば、該組成物の反応性を高くすること、脱型時には高い熱時硬度を発現すること、さらに、トランスファ成型時の樹脂漏れとボイド巻き込みの発生を抑制することなどを全て満たすこと、さらに硬化物に関する、該樹脂組成物の硬化物で封止された光半導体素子が優れた吸湿後の鉛フリー半田耐性を有すること、という要求項目を同時に満たすことが重要である。これら要件を克服するためには、前記した成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）の配合比率を制御することが好ましい。すなわち、該組成物で使用されるエポキシ樹脂全量を１００ｗｔ％として、成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）各成分の含有比率が下記条件を満たす

ように調整して配合する必要がある。

成分（Ａ）：１０～３５ｗｔ％

成分（Ｂ）：２０～５５ｗｔ％

成分（Ｃ）：２０～５５ｗｔ％

また、上記において、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）の合計含量は、成分（Ａ）～（Ｃ）の合計に対して、６５～９０ｗｔ％が好ましく、より好ましくは７０～９０ｗｔ％、更に好ましくは８０～９０ｗｔ％程度である。残部は成分（Ａ）である。

[0026] この際、成分（Ａ）が少なすぎると該組成物の反応性が低下し、さらに熱時硬度の低下を引き起こすため、前記要求事項を満たせない傾向にある。また、成分（Ａ）が多すぎると該組成物の溶融時の粘度が急激に低下して、樹脂漏れまたはボイドの巻き込みが発生することがある。

成分（Ｂ）が少なすぎると熱時硬度の低下を引き起こし、また、多すぎると該組成物の溶融時の粘度が低下して、樹脂漏れまたはボイドの巻き込みが発生することがある。

成分（Ｃ）が少なすぎると、ボイド巻き込みが発生する。また、多すぎると、熱時硬度の低下を引き起こすことがある。

（Ａ），（Ｂ），（Ｃ）各成分を前記範囲内で調整すると、後記する成分（Ｄ）～（Ｆ）と組み合わせることにより、反応性、熱時硬度、樹脂漏れ、ボイド巻き込み、吸湿後の鉛フリー半田耐性に関する要求事項を同時に全て満たす本発明の樹脂組成物を容易に調製することができるので好ましい。

なお、本発明において、エポキシ樹脂全量とは通常は成分（Ａ），（Ｂ），（Ｃ）の総和である。しかし、必要により、後述する他のエポキシ樹脂も加える場合はその分も加えて総和としても差し支えない。また、本発明の硬化性樹脂組成物の総量に対するエポキシ樹脂全量の割合は４０～９０ｗｔ％程度であり、好ましくは５０～８５wt%であり、更に好ましくは６０～８５wt%である。これらのエポキシ樹脂の含量が、成分（Ａ），（Ｂ）及び（Ｃ）の総量である時、より好ましい。

[0027] 本発明において、成分（Ａ），（Ｂ），（Ｃ）以外にも、前記トランスファ成型時の作業性に弊害を及ぼさない限り、他の樹脂を添加することができる。

例えば、前記一般式（１）および一般式（２）以外のジグリシジルエーテル化物、具体的には、多官能エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。

多官能エポキシ樹脂としては、ポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物および各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物を挙げることができる。ポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物としては、ビスフェノールＳ、４，４’－ビフェニルフェノール、テトラメチルビスフェノールＳ、ジメチルビスフェノールＳ、テトラメチル－４，４’－ビフェノール、ジメチル－４，４’－ビフェニルフェノール、１－（４－ヒドロキシフェニル）－２－［４－（１，１－ビス－（４－ヒドロキシフェニル）エチル）フェニル］プロパン、２，２’－メチレン－ビス（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデン－ビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、１，１－ジ－４－ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物が挙げられる。各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物としては、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル

化物が挙げられる。

[0028] 脂環式エポキシ樹脂としては３，４－エポキシシクロヘキシルメチル３’，４’－シクロヘキシルカルボキシレート等シクロヘキサン等の脂肪族骨格を有する脂環式エポキシ樹脂が挙げられる。

脂肪族系エポキシ樹脂としては１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、キシリレングリコール誘導体等の多価アルコールのグリシジルエーテル類が挙げられる。

複素環式エポキシ樹脂としてはイソシアヌル環、ヒダントイン環等の複素環を有する複素環式エポキシ樹脂が挙げられる。

グリシジルエステル系エポキシ樹脂としてはヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のカルボン酸類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。

グリシジルアミン系エポキシ樹脂としてはアニリン、トルイジン、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン誘導体、ジアミノメチルベンゼン誘導体等のアミン類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。

ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂としてはブロム化ビスフェノールＡ、ブロム化ビスフェノールＦ、ブロム化ビスフェノールＳ、ブロム化フェノールノボラック、ブロム化クレゾールノボラック、クロル化ビスフェノールＳ、クロル化ビスフェノールＡ等のハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。

[0029] これらエポキシ樹脂の使用にあたっては特に制限はないが、透明性の観点から着色性の少ないものがより好ましい。通常、ビスフェノールＳ、４，４’－ビフェニルフェノール、テトラメチル－４，４’－ビフェノール、１－（４－ヒドロキシフェニル）－２－［４－（１，１－ビス－（４－ヒドロキシフェニル）エチル）フェニル］プロパン、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、２，６－ｊｅｒｔ－ブチルハイドロキノン、ジイソプロ

ピリデン骨格を有するフェノール類、１，１－ジー４－ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類のグリシジル化物である多官能エポキシ樹脂；フェノール、クレゾール類、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＳ、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物；３，４－エポキシシクロヘキシルメチル３’，４’－シクロヘキシルカルボキシレート等のシクロヘキサン骨格を有する脂環式エポキシ樹脂；１，６－ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールのグリシジルエーテル類；トリグリシジルイソシアヌレート、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルが用いられ、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂が好ましい。 更に、これらエポキシ樹脂は必要に応じ１種又は２種以上の混合物として併用することが出来る。これらエポキシ樹脂のエポキシ当量は、１００～１７００ｇ／ｅｑ、好ましくは２００～１０００ｇ／ｅｑの物が使用できる。さらにこれらエポキシ樹脂の軟化点は、製造時の作業性を考慮すると１３０℃以下のものが好ましい。これらのエポキシ樹脂は、必要により、成分（Ａ）～（Ｃ）の総量に対して、０～２０wt%の範囲内で適宜添加し得る。

[0030] 次いで、成分（Ｄ）及び（Ｅ）について詳細を説明する。

本発明においては、熟成工程を経ずに、混練または混合製造工程のみでトランスファ成型に適した高い反応性、または、高い熱時硬度、樹脂漏れとボイド巻き込み防止、金型からの脱型性、後のゲートブレイク性を全て満たし、さらに吸湿後の鉛フリー半田耐性を満足させるためには、成分（Ｄ）として１分子中にカルボキシル基と酸無水物基を併せて２ヶ以上、もしくは酸無水物基のみを２ヶ以上有する多官能酸無水物硬化剤、及び、成分（Ｅ）としてフェノール系硬化剤を併用することが重要である。

[0031] 本発明においては、トランスファ成型に適した高い反応性、高い熱時硬度

を満たすために、成分（Ｄ）としては、多官能酸無水物が使用される。多官能酸無水物であれば、特に制限を受けることはない。反応基として、１分子中にカルボキシル基と酸無水物基を併せて２ヶ以上、もしくは酸無水物基のみを２ヶ以上有することが重要である。本発明で使用する多環能酸無水物としては、前記した式（３）、式（６）、式（７）、式（８）、式（１１）、式（１２）、式（１３）、式（１４）で表される多官能酸無水物が好ましい。

式（３）化合物中のR_4としては、式（４）のシクロヘキサン環、または式（５）のベンゼン環の３価の基が挙げられる。結合位置は特に制限は受けない。R_4が式（４）のシクロヘキサン環の場合には、例えば１，２，４シクロヘキサントリカルボン酸－１，２無水物（三菱瓦斯化学株式会社製、Ｈ－ＴＭＡ）、R_4が式（５）のベンゼン環の場合には、例えばトリメリット酸無水物（三菱瓦斯化学株式会社製）などが市場から入手できる。

式（６）中のR_5、及び式（７）中のR_6としては、直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキレン鎖、置換基を有するシクロヘキサン骨格の２価の基、またはベンゼン骨格の２価の基などがあげられる。置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、又は塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子が挙げられる。通常、式（６）中のR_5、及び式（７）中のR_6として、作業性を考慮すると、直鎖状の炭素数１～５のアルキレン鎖が好ましい。このような化合物としては、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）（一部トリメリット酸無水物を含む）を挙げることができ、例えば、リカシッドＴＭＥＧ－Ｓ（以下単にＴＭＥＧ－Ｓという）又はリカシッドＴＭＥＧ－６００（以下単にＴＭＥＧ－６００という）等、リカシッドＴＭＥＧシリーズ（新日本理化株式会社製）として、市場から入手可能である。

通常、式（３）、式（６）及び式（７）からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0032] 次に、式（８）中のR_7としては、式（９）のシクロヘキサン環の４価の基、又は式（１０）のベンゼン環の４価の基を挙げることができる。例えば、式（９）のシクロヘキサン環の場合には、ピロメリット酸無水物の核水素添加体を、また、式（１０）のベンゼン環の場合には、ピロメリット酸無水物を、それぞれ市場より入手可能である。

その他に、多官能酸無水物硬化剤（Ｄ）としては、前記式（１１）～式（１４）で示される化合物などが使用できる。例えば、式（１１）の化合物はベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物として、また、式（１２）の化合物はリカシッドＴＭＴＡ－Ｃ（新日本理化株式会社製）として、また、式（１３）の化合物はリカシッドＤＳＤＡ（新日本理化株式会社製）として、また、式（１４）の化合物はリカシッドＴＤＡ－１００（新日本理化株式会社製）として、それぞれ市場より入手が可能である。

[0033] 成分（Ｅ）としては、脱型後のゲートブレイク性の点において、式（１５）、式（１８）、および式（１９）に示すようなフェノール系硬化剤が必須である。

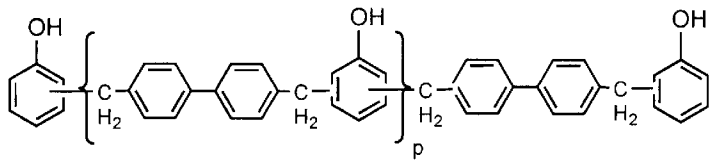
式（１５）中のR_8としては、式（１６）の置換基を有しても良いビフェニレン基、または式（１７）の置換基を有しても良いフェニレン基を示す。式（１５）中のｏは、０～１０の繰り返し数の平均値である。

式（１６）中のR_9、式（１７）中のR_{10}、式（１８）中のR_{11}、式（１９）中のR_{12}としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、又は塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子を示す。複数存在する場合は、それぞれ互いに同一であっても異なっていてもよい。通常、これらの置換基は水素原子が好ましい。

[0034] 成分（Ｅ）として、トランスファ成型時の作業性を考慮すると、軟化点５０℃以上、１３０℃以下のものがより好ましい。このような硬化剤としては、例えば下記式（２０）のＧＰＨ－６５、ＧＰＨ－１０３（日本化薬株式会社製）、下記式（２１）のザイロックＸＥＬ－３Ｌ（三井化学株式会社製）

、下記式（２２）と下記式（２３）の混合物であるＹＰ９０（ヤスハラケミカル株式会社製）などが市場より入手可能である。

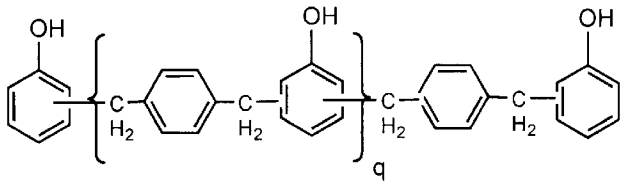
式（２０）（ＧＰＨ－６５、ＧＰＨ－１０３の具体的構造）



(20)

（式中、ｐは０～１０の繰り返し数の平均値を示す）

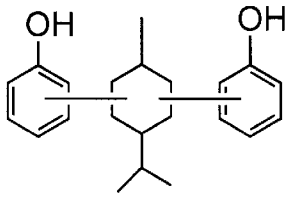
式（２１）（ザイロックＸＥＬ－３Ｌの具体的構造）



(21)

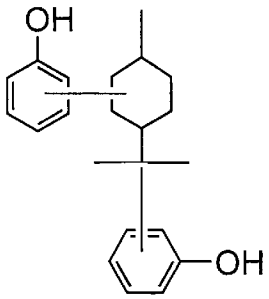
（式中、ｑは０～１０の繰り返し数の平均値を示す）

式（２２）



(22)

式（２３）



(23)

[0035] 本発明の硬化性樹脂組成物は、光半導体用封止材として使用されるので、透明性を阻害することは避けた方が好ましい。成分（Ｄ）は融点が１５０℃

以上のものが多い。そのため、成分（Ｄ）の融点が１５０℃以上の状態で該組成物を混練または混合製造して使用すると、成分（Ｄ）の未溶解物のため硬化物にムラが生じたり、異物が残ることになる。この不具合を避けるためにも、成分（Ｄ）については、あらかじめ結晶を融解した状態で使用することが好ましい。その手段としては、特に制限を受けないが、たとえば、前記した成分（Ｄ）として使用できる化合物２種類以上を一旦溶解混合し、融点降下の現象を利用して融点を下げる方法が挙げられる。ここで混合後の融点としては、トランスファの成型温度より低く調整することが重要である。また、別の方法として、成分（Ｅ）を溶解することができる有機溶剤（例えば、メチルエチルケトン（ＭＥＫ））に、あらかじめ成分（Ｅ）を溶かしておき、そこに成分（Ｄ）として使用できる化合物類を混合する。その後、真空加熱装置にて成分（Ｄ）の融点近くの温度で溶剤除去を行い、混合物の融点がトランスファ成型温度以下になるように調整することができる。また、成分（Ｄ）を製造した段階で、該化合物類が２種以上含有することで融点降下の現象により、その融点がトランスファ成型温度以下になるものを使用することもできる。

[0036] 本発明では、ゲートブレイク工程にも優れた該樹脂組成物を提供することが目的である。

ゲートブレイク工程について詳細に説明をする。

トランスファ成型おいて、脱型後ランナー部からリードフレーム枠を手で取り外すゲートブレイク工程というものがある。この際に、リードフレームが曲がらずに手で無理なく、良好に取り外せることが重要であり、良好な場合はゲートブレイク性に優れるという。

逆に、かなり力を掛けないと取り外すことができず、結果リードフレームが曲がる等の不都合を生じる場合を、ゲートブレイク性に劣るという。リードフレームが曲った場合には、次工程へ進むことができない。

トランスファ成型において、反応性、熱時硬度、ゲートブレイク性、吸湿後の鉛フリー半田耐性を両立するためには、成分（Ｄ）の多官能酸無水物硬

化剤、成分（Ｅ）のフェノール系硬化剤を単に含有するだけでは前記要求事項を達成することができない場合がある。そこで、エポキシ樹脂全量のエポキシ基１当量に対して、多官能酸無水物硬化剤（Ｄ）の配合当量（酸無水物基及びカルボキシル基の当量）及びフェノール系硬化剤（Ｅ）の配合当量（水酸基当量）を下記の条件で制御することがより好ましい。

硬化剤成分（Ｄ）の配合当量値：０．３０～０．８０当量

硬化剤成分（Ｅ）の配合当量値：０．２０～０．６０当量

〔但し、（成分（Ｄ）の配合当量値）＋（成分（Ｅ）の配合当量値）＝０．７０～１．２０当量の範囲である。〕

[0037] 成分（Ｄ）の配合当量値が小さすぎるとトランスファ成型時の反応性に劣り、さらに熱時硬度の低下も招く。また、成分（Ｄ）の配合当量値が大きすぎると、ゲートブレイク性が極端に劣る。成分（Ｅ）の配合当量値が大きすぎると、熱時硬度の低下、吸湿後の半田耐性の低下を招く。また、成分（Ｄ）の配合当量値と成分（Ｅ）の配合当量値の合計が小さすぎると、ガラス転移点（以降、Ｔｇ）が低くなることがある。また該合計が大きすぎると、Ｔｇの上昇を招き、半田実装工程においてクラックを引き起こしやすい。

[0038] 本発明においては、硬化剤成分として、前記硬化剤成分（Ｄ）及び（Ｅ）両者で１００wt%となるよう併用するのが好ましいが、必要に応じてそれ以外にも、トランスファ成型時の作業性に弊害を起こさない範囲で他の硬化剤を使用することができる。例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、４，４’－ビフェニルフェノール、テトラメチルビスフェノールＡ、ジメチルビスフェノールＡ、テトラメチルビスフェノールＦ、ジメチルビスフェノールＦ、テトラメチルビスフェノールＳ、ジメチルビスフェノールＳ、テトラメチル－４，４’－ビフェノール、ジメチル－４，４’－ビフェニルフェノール、１－（４－ヒドロキシフェニル）－２－［４－（１，１－ビス－（４－ヒドロキシフェニル）エチル）フェニル］プロパン、２，２’－メチレン－ビス（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデン－ビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール

）、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール；１，１－ジー４－ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類；フェノール化ポリブタジエン；フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂；キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂；ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂；フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂；等の各種ノボラック樹脂等が挙げられる。

また、上記以外にも物性の妨げにならない範囲内で、他の硬化剤を組み合わせて用いることが出来る。例えば、酸無水物硬化剤としては、フタル酸無水物等の芳香族カルボン酸無水物、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族カルボン酸の無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物等の脂環式カルボン酸無水物が挙げられる。　これら硬化剤を併用する場合、硬化剤成分（Ｄ）及び（Ｅ）以外の硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂全量のエポキシ基１当量に対して、０～０．３当量程度であり、成分（Ｄ）及び（Ｅ）を含めた全硬化剤成分の配合量は、エポキシ樹脂全量のエポキシ基１当量に対して、０．７～１．５当量の範囲が好ましい。

[0039] 次いで、リン酸基を有する（メタ）アクリレート成分（Ｆ）について詳細を説明する。

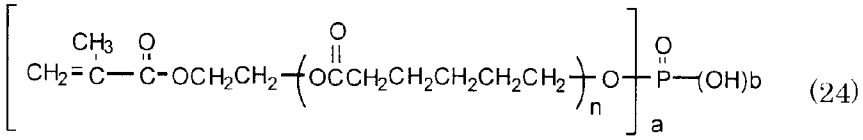
本発明の目的は、反応性、金型からの脱型性、ゲートブレイク性などのトランスファ成型時における作業性を両立しながら、さらに吸湿後の鉛フリー半田耐性にも優れた光半導体封止用硬化性樹脂組成物を提供することである。

成分（Ｆ）は、本発明に沿って構成した組成物に対して、量を適宜変更して用いることは差し支えない。好ましくはある範囲内で添加することにより、本発明の目的をよりよく達成できる。本発明の樹脂組成物全量に対する成

分（Ｆ）の含有量としては、０．０１ｗｔ％～５．０ｗｔ％の範囲が好ましい。少なすぎると、密着性が低下するため吸湿後の半田耐性に劣ることがあり、また多すぎると、密着性は向上するものの、樹脂組成物の硬化促進作用へ悪影響を与え、加熱硬化後の硬化物がもろくなり、トランスファ成型での脱型時にランナー樹脂部が折れ、最終的に脱型できないという不具合が生じることがある。前記鉛フリー半田耐性と脱型性のバランスの点から、特に好ましくは樹脂組成物全量に対して、０．１ｗｔ％～２．０ｗｔ％の範囲、より好ましくは０．１ｗｔ％～１．０ｗｔ％で成分（Ｆ）を含有するのが良い。

成分（Ｆ）は、硬化促進へ影響を与える場合があるので、更に、後述する成分（Ｇ）の併用は好ましい。成分（Ｇ）を併用する場合、成分（Ｆ）との使用比率を制御することでより良い効果を得ることができる。具体的には、成分（Ｆ）／成分（Ｇ）＝０．２～３．０、好ましくは０．２～２．０の範囲で添加すると密着と硬化性のバランスが良い。　成分（Ｆ）については、例えば、日本化薬株式会社製のＰＭ－２（下記式（２４）でｎ＝０，　ａが平均で１．５、ｂが平均で１．５を示す）、ＰＭ－２１（下記式（２４）でｎ＝１，　ａが平均で１．５、ｂが平均で１．５を示す）などが市場から入手可能である。

式（２４）



(24)

（式中、ｎは０～３の整数、ａは１～２の正数、ｂは１～２の正数を示す。但し、ａ＋ｂ＝３を示す。）

[0040] 本発明では、更に、成分（Ｇ）硬化促進剤を使用することができる。成分（Ｇ）を含む本発明の樹脂組成物は、本発明の好ましい実施態様の１つである。

成分（Ｇ）は、エポキシ樹脂と硬化剤との反応を促進する作用のものであ

れば特に限定されるものではない。例えば、２－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾール、２，４－ジアミノ－６（２’－メチルイミダゾール（１’））エチル－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６（２’－ウンデシルイミダゾール（１’））エチル－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６（２’－エチル，４－メチルイミダゾール（１’））エチル－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６（２’－メチルイミダゾール（１’））エチル－ｓ－トリアジン・イソシアヌル酸付加物、２-メチルイミダゾール・イソシアヌル酸の２：３付加物、２－フェニルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、２－フェニル－３，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４－ヒドロキシメチル－５－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニル－３，５－ジシアノエトキシメチルイミダゾールの各種イミダゾール類；及び、それらイミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蓚酸等の多価カルボン酸との塩類；ジシアンジアミド等のアミド類；１，８－ジアザービシクロ（５．４．０）ウンデセン－７等のジアザ化合物及び、それらと、フェノール類、前記多価カルボン酸類、又はホスフィン酸類との塩類；テトラブチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリオクチルメチルアンモニウムブロマイド等のアンモニウム塩；トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスフィン類；２，４，６－トリスアミノメチルフェノール等のフェノール類；アミンアダクト；及びこれら硬化剤をマイクロカプセルにしたマイクロカプセル型硬化促進剤；等が挙げられる。これら促進剤の中でも、リードフレームとの密着という観点では、ホスフィン類が好ましい。さらにエポキシ樹脂同士の反応を抑制

するという点ではトリフェニルホスフィンがより好ましい。

[0041] 本発明においては、反応性の観点から、１５０℃におけるゲルタイムを６０秒以下にする必要性がある。光半導体封止用樹脂組成物の反応性を制御する方法として、組成物を調整後に加温の手段などによる変成期間を設けて反応性を調整する、または硬化促進剤（Ｇ）の量により調整するなどの方法が挙げられる。加温で反応性を調整する手法は、ある程度の時間を必要とする。さらには、変成停止時期などの見極めの難しさなど、経済性、技術的難易度の点では、好ましくない。一方、硬化促進剤（Ｇ）の量による調整は、添加量による制御のみで、反応性を調整することが可能なため、前記変成手段に比べ、経済性、且つ簡便である点で優れている。硬化促進剤（Ｇ）の量による調整方法としては、例えばゲルタイム測定機を使用することができる。具体的には、１５０℃におけるゲルタイムの時間が６０秒以下、好ましくは、５０秒以下に調整するのが好ましい。この際に、１５０℃におけるゲルタイムが長いと脱型時の脱型性とタクト性に劣り、さらには熱時硬度を高く維持できない。これら促進剤は、前記ゲルタイムを調整すべき範囲内になるように添加するのが好ましい。具体的には、該組成物全量に対して０．０１～５．０ｗｔ％の範囲であり、好ましくは０．０５～３．０ｗｔ％、より好ましくは０．１～２．０ｗｔ％の範囲である。また、成分（Ｆ）との使用比率を制御することが好ましいことについては、前記した通りである。

上記した成分（Ｄ）～（Ｇ）の総量は、樹脂組成物の総量に対して、１０～６０wt%が好ましく、より好ましくは１５～５０wt%であり、更に好ましくは１５～４０wt%である。

[0042] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、目的に応じ着色剤、レベリング剤、カップリング剤、滑剤、接着付与剤等を適宜添加することが出来る。

着色剤としては特に制限はなく、フタロシアニン、アゾ、ジスアゾ、キナクリドン、アントラキノン、フラバントロン、ペリノン、ペリレン、ジオキサジン、縮合アゾ、アゾメチン系、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤などの各種有機系色素、酸化チタン、硫酸鉛、クロムエロー、ジンクエロー、クロムバ

ーミリオン、弁殻、コバルト紫、紺青、群青、カーボンブラック、クロムグリーン、酸化クロム、コバルトグリーン等の無機顔料が挙げられる。

[0043] レベリング剤としてはエチルアクリレート、ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート等のアクリレート類からなる分子量４０００～１２０００のオリゴマー類、エポキシ化大豆脂肪酸、エポキシ化アビエチルアルコール、水添ひまし油、チタン系カップリング剤等が挙げられる。滑剤としてはパラフィンワックス、マイクロワックス、ポリエチレンワックス等の炭化水素系滑剤、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸等の高級脂肪酸系滑剤、ステアリルアミド、パルミチルアミド、オレイルアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等の高級脂肪酸アミド系滑剤、硬化ひまし油、ブチルステアレート、エチレングリコールモノステアレート、ペンタエリスリトール（モノー，ジー，トリー，又はテトラー）ステアレート等の高級脂肪酸エステル系滑剤、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリグリセロール等のアルコール系滑剤、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リシノール酸、ナフテン酸等のマグネシウム、カルシウム、カドニウム、バリウム、亜鉛、鉛等の金属塩である金属石鹸類、カルナウバロウ、カンデリラロウ、密ロウ、モンタンロウ等の天然ワックス類が挙げられる。

[0044] カップリング剤としては、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）３－アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－（ビニルベンジルアミノ）エチル）３－アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプ

ロピルメチルジメトキシシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤；イソプロピル（Ｎ－エチルアミノエチルアミノ）チタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、チタニウムジ（ジオクチルピロフォスフェート）オキシアセテート、テトライソプロピルジ（ジオクチルフォスファイト）チタネート、ネオアルコキシトリ（p－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノフェニル）チタネート等のチタン系カップリング剤；Ｚｒ－アセチルアセトネート、Ｚｒ－メタクリレート、Ｚｒ－プロピオネート、ネオアルコキシジルコネート、ネオアルコキシトリスネオデカノイルジルコネート、ネオアルコキシトリス（ドデカノイル）ベンゼンスルフォニルジルコネート、ネオアルコキシトリス（エチレンジアミノエチル）ジルコネート、ネオアルコキシトリス（m－アミノフェニル）ジルコネート、アンモニウムジルコニウムカーボネート等のジルコニウム系カップリング剤；Ａｌ－アセチルアセトネート、Ａｌ－メタクリレート、Ａｌ－プロピオネート等のアルミニウム系カップリング剤が挙げられる。好ましくはシリコン系カップリング剤である。カップリング剤を使用する事により耐湿信頼性が優れ、吸湿後の接着強度の低下が少ない硬化物が得られる。

[0045] 接着付与剤としては、成分（Ｆ）以外にも、フォスファイト化合物及び／またはフォスフェイト化合物及び／またはＳ元素を含んだ化合物を添加することが可能である。

フォスファイト化合物及び／またはフォスフェイト化合物として、具体的には、ジ－２－エチルヘキシルハイドロゼンフォスファイト、ジラウリルハイドロゼンフォスファイト、ジオレイルハイドロゼンフォスファイト、メチルアシッドフォスフェイト、エチルアシッドフォスフェイト、イソプロピルアシッドフォスフェイト、ブチルアシッドフォスフェイト、２－エチルヘキシルアシッドフォスフェイト、イソデシルアシッドフォスフェイト、ラウリルアシッドフォスフェイト、トリデシルアシッドフォスフェイトなどが挙げられる。

これらは単独でもしくは２種以上併せて用いられるが、これに限定される

ものではない。そして、上記フォスファイト化合物及び／またはフォスフェイト化合物の添加量は、本発明の特性を損なわない範囲であれば特に限定されるものではない。

[0046] 上記フォスファイト化合物及び／またはフォスフェイト化合物の添加量は、接着性の観点から、該組成物中に０．０１～５ｗｔ％に設定することが好ましく、より好ましくは０．１～３ｗｔ％の範囲である。添加量が少ないと接着性効果が得られにくくなり、また添加量が前記範囲を超えるとＴｇ（ガラス転移点）などの低下を招くおそれがある。

また、Ｓ元素を含んだ化合物として、具体的には、ｎ－ドデカンチオール、ｎ－ノナンチオール、ｎ－ペンタンチオール、エチレングリコールービス－３－メルカプトプロピオネート、ジエチレングリコールービス－３－メルカプトプロピオネート、トリエチレングリコールービス－３－メルカプトプロピオネート、テトラエチレングリコールービス－３－メルカプトプロピオネート、プロピレングリコールービス－３－メルカプトプロピオネート、ジプロピレングリコールービス－３－メルカプトプロピオネート、トリプロピレングリコールービス－３－メルカプトプロピオネート、トリメチロールプロパントリス－３－メルカプトプロピオネート、トリス－（エチル－３－メルカプトプロピオネート）イソシアヌレート、ペンタエリスリトールーテトラキス－３－メルカプトプロピオネート、ジペンタエリスリトールーヘキサー３－メルカプトプロピオネート、トリス（３－メルカプトプロピオアミノ）－１，３，５－トリアジン、３，３’－チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸、ラウリルチオプロピオン酸、チオグリコール酸、チオグリコール酸アンモニウム、チオグリコール酸モノエタノールアミン、ジチオジグリコール酸ジアンモニウム等があげられる。

[0047] これらは単独でもしくは２種以上併せて用いられる。なかでも、テトラエチレングリコールービス－３－メルカプトプロピオネート、トリメチロールプロパントリス－３－メルカプトプロピオネート、トリス－（エチル－３－メルカプトプロピオネート）イソシアヌレート、ペンタエリスリトールー

テトラキス－３－メルカプトプロピオネートおよびジペンタエリスリトール－ヘキサ－３－メルカプトプロピオネート、３，３’－チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸、ラウリルチオプロピオン酸、チオグリコール酸、チオグリコール酸アンモニウム、チオグリコール酸モノエタノールアミン、ジチオジグリコール酸ジアンモニウムなどを単独でもしくは２種以上併せて用いることが好ましい。さらに、接着性という観点から、一分子中に２ケ以上のＳ元素を有するものが特に好ましい。

そして、上記特定のチオール化合物の添加量は、本発明の特性を損なわない範囲であれば特に限定されるものではない。接着性の観点から、該組成物中に０．０１～１０ｗｔ％に設定することが好ましく、より好ましくは０．１～５ｗｔ％の範囲である。添加量が少ないと接着性効果が得られにくくなり、また添加量が前記範囲を超えるとＴｇ（ガラス点移転）などの低下を招くおそれがある。これら接着付与剤は、単独でもしくは２種以上併せて用いられることが可能である。

[0048] 本発明の硬化性樹脂組成物の好ましい態様を挙げると下記の通りである。

１．成分（Ａ）が、前記一般式（１）において、R_1が水素原子、ｎが０～１０の繰り返し数の平均値であるエポキシ樹脂、

成分（Ｂ）が、前記一般式（２）において、R_2が水素原子、R_3がメチル基、ｍが０～１０の繰り返し数の平均値であり、エポキシ当量が５００～８００ｇ／ｅｑであるエポキシ樹脂，

成分（Ｃ）が、前記一般式（２）において、R_2が水素原子、R_3がメチル基、ｍが０～１０の繰り返し数の平均値であり、エポキシ当量が８５０～１５００ｇ／ｅｑであるエポキシ樹脂，

成分（Ｄ）の多官能無水物硬化剤が前記式（３）、式（６）、式（７）、式（８）、式（１１）、式（１２）、式（１３）および式（１４）で表される多官能酸無水物からなる群から選択される少なくとも１種の酸無水物、

成分（Ｅ）のフェノール系硬化剤が、前記式（１５）、（１８）及び（１９）で表わされる化合物からなる群から選択される少なくと１種、および

成分（Ｆ）リン酸基を有する（メタ）アクリレート、

を含有する光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

２．成分（Ｄ）の多官能無水物硬化剤が前記式（３）又は式（６）で表される多官能酸無水物である上記１に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

３．前記式（３）の化合物がトリメリット酸無水物であり、式（６）の化合物がトリメリット酸無水物のエチレングリコールエステル化物（式（６）のR_5がエチレン）である上記２に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

[0049] ４．成分（Ｅ）のフェノール系硬化剤が、前記式（２１）、（２２）、（２３）および（２４）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種である上記１～３の何れか一項に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

５．成分（Ｆ）が式（２４）で表されるリン酸メタクリレートである上記１～４の何れか一項に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

６．更に、成分（Ｇ）硬化促進剤を含む上記１～５の何れか一項に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

７．樹脂組成物の総量に対して、上記成分（Ａ）、成分（Ｂ）および成分（Ｃ）の総量の割合が４０～９０wt%である上記１～６の何れか一項に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

８．　エポキシ樹脂の総量に対して、成分（Ａ）が１０～３５ｗｔ%、成分（Ｂ）が２０～５５ｗｔ%および成分（Ｃ）が２０～５５ｗｔ%の割合で含有し、三者の合計が１００ｗｔ%（エポキシ樹脂の総量）となるように含有する上記７に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

９．樹脂組成物の総量に対して、成分（Ｄ）～（Ｇ）の総量が１０～６０wt%である上記７に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

１０．エポキシ樹脂全量のエポキシ基１当量に対して、

硬化剤成分（Ｄ）の配合当量値：０．３０～０．８０当量

硬化剤成分（Ｅ）の配合当量値：０．２０～０．６０当量

であり、成分（Ｄ）の配合当量値と成分（Ｅ）の配合当量値の合計が０．７

０～１．２０当量の範囲である上記１～９の何れか一項に記載の光半導封止体用硬化性樹脂組成物。

[0050] １１．樹脂組成物の総量に対して、成分（Ｆ）の含量が、０．１～２wt%である上記１～１０の何れか一項に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

１２．樹脂組成物の総量に対して、成分（Ｇ）の含量が、０．０１～５wt%である上記６～１１の何れか一項に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

１３．　成分（Ｆ）と成分（Ｇ）との含有比率が重量割合で、成分（Ｆ）／成分（Ｇ）＝０．２～３．０である上記６～１２の何れか一項に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

１４．成分（Ｇ）がホスフィン類（好ましくはトリフェニルホスフィン）である上記６～１３の何れか一項に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

[0051] 本発明の硬化性樹脂組成物を調製するには、成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）、（Ｅ）、（Ｆ）、及び必要により（Ｇ）、更には他のエポキシ樹脂、他の硬化剤、他の硬化促進剤、並びに必要によりカップリング剤、着色剤及びレベリング剤等の添加材成分を配合することができる。配合成分が固形の場合はヘンシェルミキサー、ナウターミキサー等の配合機を用いて混合後、ニーダー、エクストルーダー、加熱ロールを用いて８０～１３０℃で混練し冷却後、粉砕して粉末状として本発明の硬化性樹脂組成物が得られる。一方、配合成分が液状の場合はプラネタリーミキサー等を用いて均一に分散して本発明の硬化性樹脂組成物とする。こうして得られた本発明の硬化性樹脂組成物が固形の場合はトランスファー成型機等の成型機で、光半導体素子を封止するように成形後、又液状の場合は、光半導体素子を封止するように、型に注型或いはディスペンス後、１００～２００℃に加熱して２０秒から５時間の範囲で硬化させ、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物で封止された本発明の光半導体素子を得ることができる。

[0052] 本発明の光半導体素子は前記の本発明の硬化性樹脂組成物で封止された受光素子や発光素子等の光半導体素子であり、該光半導体素子を含む半導体装

置としては、例えばＤＩＰ（デュアルインラインパッケージ）、ＱＦＰ（クワッドフラットパッケージ）、ＢＧＡ（ボールグリッドアレイ）、ＣＳＰ（チップサイズパッケージ）、ＳＯＰ（スモールアウトラインパッケージ）、ＴＳＯＰ（シンスモールアウトラインパッケージ）、ＴＱＦＰ（シンクワッドフラットパッケージ）等が挙げられる。

実施例

[0053] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各測定結果、物性値は以下の方法で測定した。

（ゲルタイム試験）

実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物を粉砕し、ゲルタイマー試験機にて１５０℃における硬化性を測定した。

ゲルタイマー試験機：イヨテクニカル株式会社製、モデル２２３８－００１

判定基準

ゲルタイムが６０秒以下：○

ゲルタイムが６０秒より長い：×

[0054] （熱時硬度試験：ショアＡ測定）

実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物をトランスファモールディング成型し、下記条件で熱時の硬度を測定した。

熱時硬度測定条件

金型予熱温度：１５０℃設定

金型種類：φ５０ｍｍ、厚さ５ｍｍ、４つ取りの円盤金型

金型注入後保持時間：１８０秒

硬度測定器：ショアＡゴム硬度計

測定タイミング：保持時間１８０秒後、上金型を開けてすぐにφ５０ｍｍ円盤樹脂の表面にショアＡ測定器を刺してその最大値をショアＡの値とした。

ショアＡの判定基準

ショアＡが５５未満のもの：×

ショアＡが５５以上で６５未満のもの：△

ショアＡが６５以上のもの：○

（Ｔｇ測定）

実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物をトランスファモールディング成型し、下記条件で後硬化を実施しＴｇ（ガラス転移点）を測定した。

Ｔｇ用サンプル作成条件

金型予熱温度：１５０℃設定

金型種類：φ５０ｍｍ、厚さ５ｍｍ、４つ取りの円盤金型

金型注入後保持時間：１８０秒

後硬化：１５０℃×４時間

サンプル切り出し：底面５ｍｍ×５ｍｍ、長さ１０ｍｍ程度に成型したサンプルを用いる

Ｔｇ測定条件：ＳＩＩ（セイコーインスツルメンツ）製ＴＭＡ装置を用いて、昇温条件２℃／分、圧縮モードで測定をした。線膨張係数の変化点をＴｇとした。

[0055] 金型からの脱型性試験／ゲートブレイク性試験／金型からの漏れ試験／異物観察試験／ボイド観察試験

実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物を、表面にＡｇ無光沢メッキした模擬銅製リードフレームを使用して、下記条件で評価用サンプルを得た。

成型条件

金型予熱温度：１５０℃設定

金型種類：模擬リードフレーム金型

金型注入後保持時間：１８０秒

後硬化条件：１５０℃、４時間

（金型からの脱型性試験）

トランスファ成型脱型時、下金型ランナー部からの樹脂の抜けやすさについて、その程度について観察をした。

金型からの脱型性の判定基準

ランナー部から樹脂が抜けないものは量産適正がないとして：×

ランナー部から樹脂が抜けるものは、量産適正があるとして：○

（ゲートブレイク性試験）

トランスファ成型脱型後、樹脂ランナーについている模擬リードフレームを手で外す際に、外れ難さの程度について評価した。

ゲートブレイク性の判定基準

外れにくいために、リードフレームが曲がってしまったもの：×

簡単にとれて、リードフレームが曲がらなかったもの：○

[0056] （金型からの漏れ試験）

さらに、ゲートブレイク後、本来は樹脂が漏れてはならない箇所に樹脂が漏れ出しているかを確認した。

樹脂漏れの判定基準

漏れがある：×

漏れがない：○

（異物観察試験）

さらに、後硬化後の模擬リードフレームの樹脂部を実態光学顕微鏡（倍率５０倍）で観察をして、異物があるかを観察した。

（ボイド観察試験）

さらに、後硬化後の模擬リードフレームの樹脂部を実態光学顕微鏡（倍率５０倍）で観察をして、ボイドがあるかを観察した。

[0057] （リフロー試験＝鉛フリー半田耐性）

２０ピンリードフレームタイプの模擬半導体素子（リードフレーム素材は銅製、表面銀メッキ処理）をトランスファ金型にセットし、各サンプルで未充填が起きないように成型を行う。脱型後、１５０℃×４時間後硬化をさせて鉛フリー半田リフロー試験（以降リフロと記述）用のサンプルとした。

リフロ試験を、サンプルを高湿度条件（下記吸湿条件）下に放置後、サンプルを鉛フリー半田溶融炉に下記の条件で浸すことによって行った。

評価は、リフロ試験後に顕微鏡で、リードフレームから剥離をしているリードピン数を数え、その結果を、剥離したリードピン本数／全体リードピン本数（２０）で記載した。その結果に基づいて、下記の基準で判定を行った。

リフロを実施前の吸湿条件：３０℃７０％（相対湿度）中に４８時間放置

リフロ時の温度条件：最大到達温度２４０℃で１０秒間保持

リフロの判定基準

０～５／２０：剥離耐性があるとして：○

５～１０／２０：多少剥離耐性があるとして：△

１０～２０／２０：剥離耐性が低いとして：×

[0058] 本発明の実施例、比較例で使用した原料について、詳細に説明をする。

＊Ａ－１（エポキシ樹脂）：ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量２９０ｇ／ｅｑ、日本化薬株式会社製、ＮＣ－３０００Ｈ

＊Ｂ－１（エポキシ樹脂）：ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、エポキシ当量６７０ｇ／ｅｑ、東都化成株式会社製、ＹＤ－０１２

＊Ｃ－１（エポキシ樹脂）：ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、エポキシ当量９３２ｇ／ｅｑ、東都化成株式会社製、ＹＤ－９０４

＊Ｄ－１（硬化剤）：多官能酸無水物硬化剤　新日本理化株式会社製、ＴＭＥＧ－Ｓ（トリメリット酸無水物のエチレングリコールエステル化物の純度が５０％、トリメリット酸無水物の純度が２０％）、融点６０℃、酸無水物当量２３５ｇ／ｅｑ

＊Ｄ－２（硬化剤）：多官能酸無水物硬化剤　新日本理化株式会社製、ＴＭＥＧ－６００（トリメリット酸無水物のエチレングリコールエステル化物の純度が９０％）、融点１６０℃、酸無水物当量２０７ｇ／ｅｑ

＊ＳＤ（硬化剤）　：単官能酸無水物硬化剤　新日本理化株式会社製、ＴＨ（テトラヒドロフタル酸無水物）、酸無水物当量１５０ｇ／ｅｑ

＊Ｅ－１（硬化剤）：ビフェニルノボラック型フェノール樹脂、フェノール当量１９８ｇ／ｅｑ、日本化薬株式会社製、ＧＰＨ－６５、式（２０）の化

合物

＊Ｅ－２（硬化剤）：テルペンジフェノール樹脂、フェノール当量１９４ｇ／ｅｑ、ヤスハラケミカル株式会社製、ＹＰ－９０：式（２２）と式（２３）の混合物

＊Ｆ－１：リン酸メタクリレート：ＰＭ２、日本化薬株式会社製、式（２４）の化合物（ｎ＝０，ａが平均で１．５、ｂが平均で１．５）

＊Ｇ－１（硬化促進剤）：ＴＰＰ（トリフェニルフォスフィン）

＊Ｇ－２（硬化促進剤）：２Ｐ４ＭＺ（２フェニル４メチルイミダゾール）

[0059] 比較例１～３

特許文献１の実施例で使用されている単官能酸無水物であるテトラヒドロフタル酸無水物を使用して各樹脂における反応性を確認するために、下記表１に示す組成を有する組成物を調製した。混練は栗本鉄鋼株式会社製のＳ１ニーダーを用いて溶融混練し、得られた混練物を冷却後粉砕した。該粉砕物で１５０℃のゲルタイムを測定した。さらに該粉砕物をタブレットマシーンで必要量のタブレットを作成後、トランスファ成型機にて、１５０℃予熱された円盤金型にて成型を実施した。その結果を表１に併記した。

[0060] 表１

	比較例１	比較例２	比較例３
Ａ－１	１００部	－	－
Ｂ－１	－	１００部	－
Ｃ－１	－	－	１００部
Ｄ－１	－	－	－
Ｄ－２	－	－	－
ＳＤ	５１．７部	２２．３部	１６．０部
Ｅ－１	－	－	－
Ｅ－２	－	－	－
Ｆ－１			
Ｇ－１	１．０部	－	－

Ｇ－２	－	０．５部	０．５部
ゲルタイム	1分４９秒	３分００秒	４分５４秒
（判定）	（×）	（×）	（×）
タブレット作業性	作成不可	ベタツキ	ベタツキ
（判定）	（×）	（×）	（×）
漏れ性	漏れひどい	漏れひどい	漏れひどい
（判定）	（×）	（×）	（×）
ショアＡ	測定不可	未硬化	未硬化
（判定）	（×）	（×）	（×）
総合評価	（×）	（×）	（×）

[0061] 表１の結果より、文献１に記載の単官能酸無水物を使用した樹脂組成物（比較例１～３）は、ベタツキがひどくそのままの状況ではタブレット作成も難しい状況であった。また、１５０℃における反応性が非常に遅く、１５０℃のゲルタイムが１分以下という目標には到底及ばないことが明らかになった。上記の結果より、従来使用されてきた単官能酸無水物を使用した系は熟成などの工程を別途行い、樹脂の粘度及びゲルタイムを別途調整する必要があることを確認した。

[0062] 比較例４、５

成分（Ｄ）である多官能酸無水物を使用して、下記表２に示す割合で配合し、混練を行った。評価を前記比較例１～３と同様に実施し、その結果を表２に併記した。

[0063] 表２

	比較例４	比較例５
Ａ－１	－	－
Ｂ－１	１００部	－
Ｃ－１	－	１００部
Ｄ－１	３０．９部	２２．２部
Ｄ－２	－	－

ＳＤ	－	－
Ｅ－１	－	－
Ｅ－２	－	－
Ｇ－１	０．５２部	０．３７部
Ｇ－２	－	－
ゲルタイム	５４秒	４８秒
（判定）	（○）	（○）
タブレット作業性	良好	良好
（判定）	（○）	（○）
漏れ性	漏れなし	漏れなし
（判定）	（○）	（○）
ショアＡ	８２	７６
（判定）	（○）	（○）
ゲートブレイク性	変形あり	変形あり
（判定）	（×）	（×）
総合評価	（×）	（×）

[0064] 表２の結果より、多官能酸無水物を使用した場合（比較例４、５）は、１５０℃に於けるゲルタイムが、目標値である６０秒以下にするのが容易であり、且つ１８０秒後のショアＡも７０以上あり、従来使用されていた単官能酸無水物と比べ、反応性及び熱時硬度、ランナー部からの抜け性にも優れることを確認した。しかし、ゲートブレイク性においては、ランナー硬化部とリードフレームとの剥離性に劣り、取り外す際にリードフレームがひどく変形してしまった。ゲートブレイク性の点においては、光半導体用封止用樹脂組成物として、適用できないことが判明した。

[0065] 実施例１～４、比較例６，７

次に本発明を実施例で具体的に説明する。

実施例及び比較例の組成物は、何れもそれぞれの表に記載の組成で、二軸ニーダーを使用して樹脂の溶融温度に合わせて、溶融混練し、得られた混練

物を粉砕後、トランスファ成型機用のタブレットとした。得られたタブレットを用いて、トランスファ成型機にて、前記した条件で試験用光半導体素子を作成し、評価用サンプルとした。

実施例１，２及び比較例６を表４に、実施例３，４及び比較例７を表５に、実施例５を表６に、比較例８及び９を表７にそれぞれ示した。

なお、表中に記載していない硬化物中の異物及びボイドは、本発明の実施例１～５の何れにおいても、また、比較例４～９においても認められなかった。

[0066] マスターバッチ調製例

成分（Ｄ）として、融点が１５０℃以上の物を使用する場合には、成分（Ｄ）と成分（Ｅ）をあらかじめ溶解混合して、トランスファ成型温度以下に融点を下げる必要がある。

多官能硬化剤成分（Ｄ）としてＴＭＥＧ－６００（融点１６５℃）（Ｄ－２）とフェノール系硬化剤成分（Ｅ）としてカハヤードＧＰＨ－６５（軟化点６５℃）（Ｅ－１）又はＹＰ－９０を下記表３に従い配合した。

さらにその溶液を油浴温度１５０℃で２時間掛けて真空溶剤除去工程を行い、最終的に室温まで冷却したところ、樹脂状固形物（マスターバッチ１／ＭＢ１又はマスターバッチ２／ＭＢ２）を得た。顕微鏡にて観察した結果、ＴＭＥＧ－６００の溶け残りは観察されなかった。

[0067] 表３

ＭＢ１調製例

Ｄ－２	ＴＭＥＧ６００	：１４３部
Ｅ－２	ＧＰＨ－６５	：１００部
溶媒	ＭＥＫ	：２００部

ＭＢ２調製例

Ｄ－２	ＴＭＥＧ６００	：１４３部
Ｅ－１	ＹＰ－９０	：１００部
溶媒	ＭＥＫ	：２００部

＊（注）１．溶剤除去後の状態：ＴＭＥＧ－６００の溶け残りなし

２．ＭＥＫはメチルエチルケトンを表す。

[0068] 表４

	実施例１	実施例２	比較例６
Ａ－１	15.0 部	15.0 部	15.0 部
Ｂ－１	42.5 部	42.5 部	42.5 部
Ｃ－１	42.5 部	42.5 部	42.5 部
Ｄ－１	－	－	－
Ｄ－２	15 部 *1)	15 部 *1)	15 部 *1)
（Ｄ２配合当量）	0.45	0.45	0.45
ＳＤ	－	－	－
Ｅ－１	14.3 部	14.3 部	14.3 部
（Ｅ１配合当量）	0.45	0.45	0.45
Ｅ－２	－	－	－
Ｆ－１	0.13 部	0.65 部	0 部
Ｆ含有量	(0.1 wt%)	(0.5 wt%)	(0 wt%)
G--１	0.65 部	0.58 部	0.65 部
Ｇ含有量	(0.5 wt%)	(0.45 wt%)	(0.5 wt%)
F/G成分の比	0.2	1.11	0
ゲルタイム	５６秒	５７秒	５７秒
ショアＡ	６７	６７	６９
（判定）	（○）	（○）	（○）
ゲートブレイク性	変形なし	変形なし	変形なし
（判定）	（○）	（○）	（○）
リフロ時剥離率	５／２０	４／２０	１６／２０
（判定）	（○）	（○）	（×）
総合評価	（○）	（○）	（×）

＊１）は、成分Ｄ－２（及び成分Ｅ－２の一部）について前記ＭＢ１の形で

配合し、Ｅ－２の不足分は、表４記載の量になるよう他成分と共に追加して配合した。

[0069] 表５

	実施例３	実施例４	比較例７
Ａ－１	15.0 部	15.0 部	15.0 部
Ｂ－１	42.5 部	42.5 部	42.5 部
Ｃ－１	42.5 部	42.5 部	42.5 部
Ｄ－１	－	－	－
Ｄ－２	15 部 *1)	15 部 *1)	15 部 *1)
（Ｄ２配合当量）	0.45	0.45	0.45
ＳＤ	－	－	－
Ｅ－１	－	－	－
Ｅ－２	12.6部	12.6部	12.6部
（Ｅ２配合当量）	0.4	0.4	0.4
Ｆ－１	0.12 部	0.64 部	－
含有量	(0.1 wt%)	(0.5 wt%)	(0 wt%)
G--１	0.51 部	0.51 部	0.51 部
Ｇ含有量	(0.4 wt%)	(0.4 wt%)	(0.4 wt%)
F/G成分の比	0.2	1.11	0
ゲルタイム	６０秒	５８秒	５０秒
ショアＡ	６５	６５	６８
（判定）	（○）	（○）	（○）
ゲートブレイク性	変形なし	変形なし	変形なし
（判定）	（○）	（○）	（○）
リフロ時剥離率	４／２０	１／２０	１９／２０
（判定）	（○）	（○）	（×）

総合評価	（○）	（○）	（×）

＊１）は、成分Ｄ－２（及び成分Ｅ－２の一部）について前記ＭＢ２の形で配合し、Ｅ－１は、表５記載の量になるよう他成分と共に追加して配合した。

[0070] 表６

	実施例５
Ａ－１	15.0 部
Ｂ－１	42.5 部
Ｃ－１	42.5 部
Ｄ－１	16.6 部
（Ｄ１配合当量）	0.44
Ｄ－２	－
ＳＤ	－
Ｅ－１	12.7 部
（Ｅ１配合当量）	0.4
Ｅ－２	－
Ｆ－１	0.96 部
Ｆ含有量	(0.75wt%)
G--１	0.7 部
Ｇ含有量	(0.55 wt%)
F/G成分の比	1.37
ゲルタイム	４５秒
ショアＡ	６８
（判定）	（○）
ゲートブレイク性	変形なし
（判定）	（○）
リフロ時剥離率	４／２０
（判定）	（○）

総合評価 （○）

表４、５、６の結果より、比較例６、７に比べ、成分（Ｆ）を含む実施例１，２、３，４、５は、トランスファの作業性に影響を与えることなく、吸湿後のリフロー試験においてリードフレームから樹脂が剥がれる確率が格段に低いことが判明した。

[0071] 比較例８，９

次いで、比較例８，９としてエポキシ樹脂及び硬化剤の組み合わせを、本発明の範囲外とした組成物に、成分（Ｆ）を加えた樹脂組成物を用いて、試験サンプルを作成して、前記の試験を行い、その結果を、組成と共に、表７に示した。

[0072] 表７

	比較例８	比較例９
Ａ－１	－	－
Ｂ－１	２０．０部	１００部
Ｃ－１	８０．０部	－
Ｄ－１	－	３０．９部
（Ｄ１配合当量）	－	1.0
Ｄ－２	１４．４部	－
（Ｄ２配合当量）	0.6	－
ＳＤ	－	－
Ｅ－１	９．２部	－
（Ｄ２配合当量）	0.４	－
Ｅ－２	－	－
Ｅ－３	－	－
Ｆ－１	０．９３部	０．９８部
Ｇ－１	０．５０部	０．５２部
成分F/G成分の比	２．１	１．９

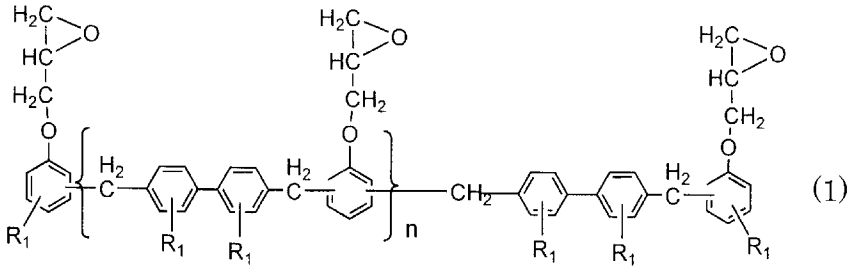
ゲルタイム	４４秒	５２秒
（判定）	（○）	（○）
タブレット作業性	良　好	良　好
（判定）	（○）	（○）
漏れ性	漏れなし	漏れなし
（判定）	（○）	（○）
ショアＡ	６８	７８
（判定）	（○）	（○）
異物	なし	なし
（判定）	（○）	（○）
ボイド	なし	なし
（判定）	（○）	（○）
ランナー部脱型性	抜ける	抜ける
（判定）	（○）	（○）
ゲートブレイク性	変形なし	変形あり
（判定）	（○）	（×）
リフロー時剥離率	１６／２０	２０／２０
（判定）	（×）	（×）
総合評価	（×）	（×）

[0073] 表７の結果より、エポキシ樹脂、硬化剤を本発明の範囲外とした樹脂組成物に対して、接着力の向上効果のある成分（Ｆ）を同様な使用量形態で導入しても、吸湿後のリフロー性については、本発明の樹脂組成物には到底及ばないことが判明した。つまり、本発明のエポキシ樹脂及び硬化剤の組合せを有しないエポキシ樹脂組成物に、単純に成分（Ｆ）を添加しても、本発明の樹脂組成物において達成されるような著しく優れたリフロー性は得られないことが判明した。

請求の範囲

[請求項1] 下記（Ａ）～（Ｆ）の成分を含有することを特徴とする光半導体封止用硬化性樹脂組成物、

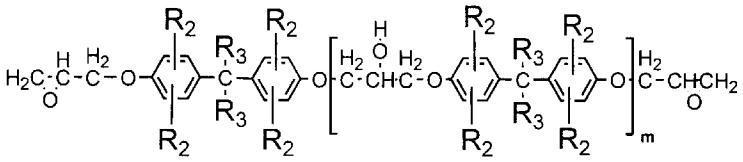
（Ａ）一般式（１）



(1)

（式中、R_1はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。ｎは０～１０の繰り返し数の平均値である。）で表わされるエポキシ樹脂、

（Ｂ）一般式（２）



(2)

（式中、R_2はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。R_3は、それぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。ｍは０～１０の繰り返し数の平均値である。）

で表わされるエポキシ樹脂であってエポキシ当量が５００～８００ｇ／ｅｑを示すエポキシ樹脂、

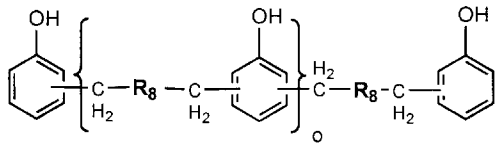
（Ｃ）前記一般式（２）で表わされるエポキシ樹脂であってエポキシ

当量が８５０～１５００ｇ／ｅｑを示すエポキシ樹脂、

（Ｄ）１分子中にカルボキシル基と酸無水物基を併せて２ヶ以上、もしくは酸無水物基のみを２ヶ以上有する多官能酸無水物硬化剤、

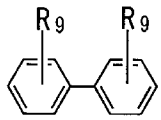
（Ｅ）フェノール系硬化剤として、下記式（１５）、（１８）及び（１９）で表わされる化合物からなる群から選択される少なくとも１種、

式（１５）



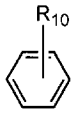
(15)

[式中、ｏは０～１０の繰り返し数の平均値、R_8は下記式（１６）



(16)

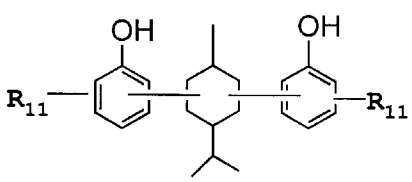
（式中、R_9はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、またはハロゲン原子を示す。）または下記式（１７）



(17)

（式中、R_{10}はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、またはハロゲン原子を示す。）を示す。]、

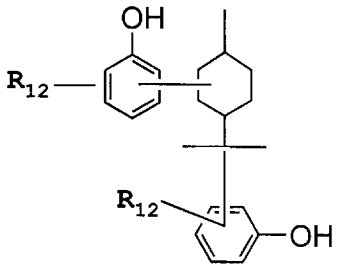
式（１８）



(18)

（式中、R_{11}はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。）及び

式（１９）



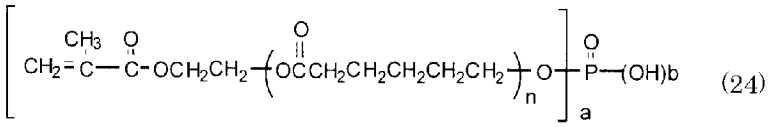
(19)

（式中、R_{12}はそれぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～８のアルキル基、又はハロゲン原子を示す。）、及び

（Ｆ）リン酸基を有する（メタ）アクリレート。

[請求項2] 更に（Ｇ）硬化促進剤を含有する、請求項１に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 成分（Ｆ）が、下記式（２４）



(24)

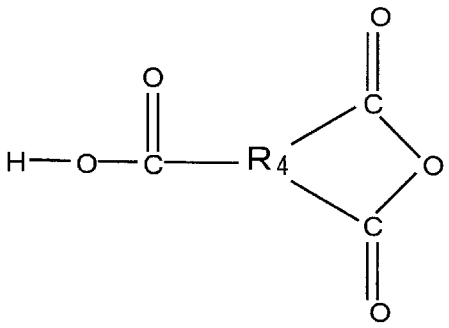
（式中、ｎは０～３の整数、ａは１～２の正数、bは１～２の正数を示す。但し、ａ＋ｂ＝３を示す。）で表される化合物である請求項１に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

[請求項4] エポキシ樹脂全量を１００ｗｔ％として、成分（Ａ）が１０～３５ｗｔ％、成分（Ｂ）が２０～５５ｗｔ％、成分（Ｃ）が２０～５５ｗｔ％の含有比率である請求項１に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 成分（Ｄ）が、下記式（３）、式（６）および式（７）で表される

化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項１に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物、

式（３）



(3)

（式中、R_4は、

式（４）



(4)

又は、

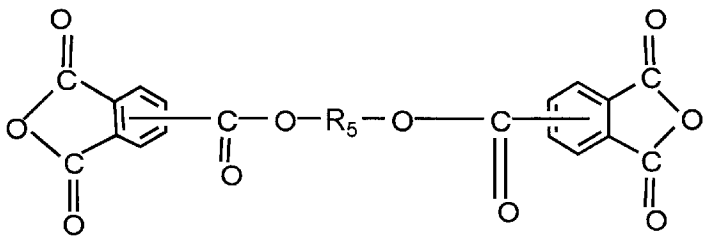
式（５）



(5)

を示し、結合位置は特に制限は受けない。）、

式（６）

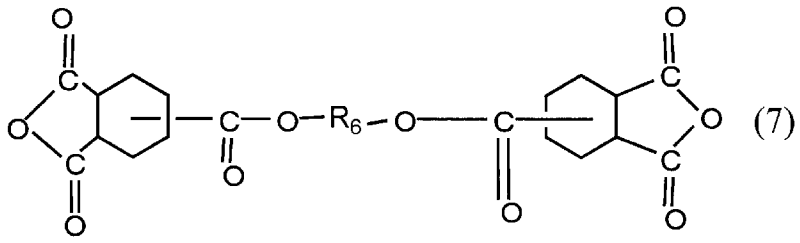


(6)

（式中、R_5は置換基を有してもよい直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～５のアルキレン鎖、置換基を有してもよいシクロヘキサン骨格

またはベンゼン骨格を示す。）、

式（７）

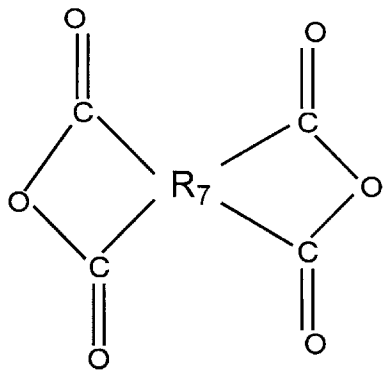


(7)

（式中、R_6は置換基を有してもよい直鎖状または枝分かれ状の炭素数１～５のアルキレン基、置換基を有してもよいシクロヘキサン骨格またはベンゼン骨格を示す。）。

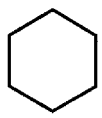
[請求項6] 成分（Ｄ）が、下記式（８）で表される化合物である請求項１に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物、なお、式（８）中、R_7は下記式（９）又は式（１０）を示す。

式（８）



(8)

式（９）



(9)

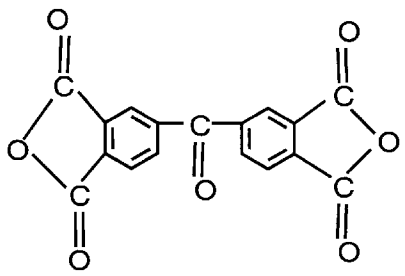
式（１０）



(10)

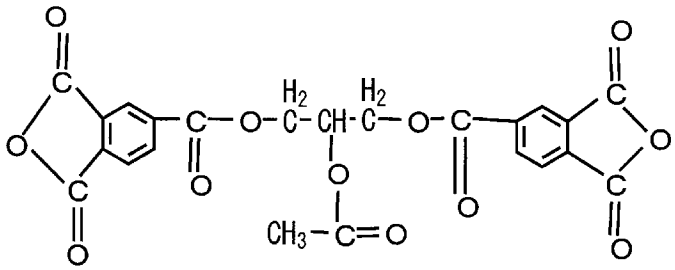
[請求項7] 成分（Ｄ）が、下記式（１１）、式（１２）、式（１３）または式（１４）で表される化合物である請求項１に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

式（１１）



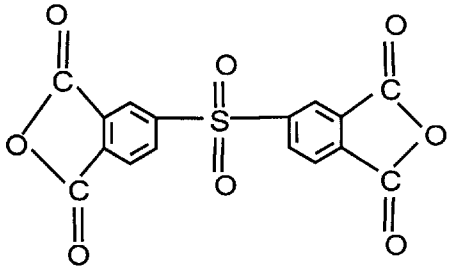
(11)

式（１２）



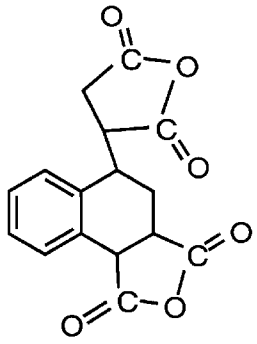
(12)

式（１３）



(13)

式（１４）



(14)

[請求項8] エポキシ樹脂全量のエポキシ基１当量に対して、硬化剤成分（Ｄ）の配合当量値が０．３０～０．８０であり、成分（Ｅ）の配合当量値が０．２０～０．６０であり、成分（Ｄ）の配合当量値と成分（Ｅ）の配合当量値の合計が０．７０～１．２０の範囲である請求項１に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 更に（Ｇ）硬化促進剤を含有する請求項３～７のいずれか一項に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

[請求項10] 成分（Ｆ）と成分（Ｇ）との含有比率が重量割合で、成分（Ｆ）／成分（Ｇ）＝０．２～３．０である請求項９に記載の光半導体封止用硬化性樹脂組成物。

[請求項11] 請求項１に記載の硬化性樹脂組成物を加熱して得られる硬化物で封止された光半導体素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/006217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/20(2006.01)i, *C08G59/40*(2006.01)i, *H01L33/56*(2010.01)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)
C08G59/20, C08G59/40, H01L33/56

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
A	JP 2008-31291 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 14 February 2008 (14.02.2008), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2005-89486 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 07 April 2005 (07.04.2005), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2002-356538 A (Toray Industries, Inc.), 13 December 2002 (13.12.2002), entire text (Family: none)	1-11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
02 December, 2010 (02.12.10)	21 December, 2010 (21.12.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/006217

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-257220 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 21 September 2001 (21.09.2001), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 11-269452 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 05 October 1999 (05.10.1999), entire text (Family: none)	1-11
P,A	JP 2010-202758 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), entire text (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／００６２１７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/20(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, H01L33/56(2010.01)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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/20, C08G59/40, H01L33/56

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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
A	JP 2008-31291 A (住友ベークライト株式会社) 2008.02.14, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2005-89486 A (住友ベークライト株式会社) 2005.04.07, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2002-356538 A (東レ株式会社) 2002.12.13, 全文 (ファミリーなし)	1-11

☑　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 ０２．１２．２０１０	国際調査報告の発送日 ２１．１２．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｊ　３４４６ 大久保　智之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
A	JP 2001-257220 A (住友ベークライト株式会社) 2001.09.21, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 11-269452 A (住友ベークライト株式会社) 1999.10.05, 全文 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 2010-202758 A (日本化薬株式会社) 2010.09.16, 全文 (ファミリーなし)	1-11