

(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 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125624 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057702
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011)
- (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 2010-081523 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 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): 濱田 光祥 (HAMADA, Mitsuyoshi) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 中村 真也 (NAKAMURA, Shinya) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 増田 智也 (MASUDA, Tomoya) [JP/JP]; 〒3070015 茨城県結城市大字鹿窪 1 7 7 2 - 1 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 武宮 慶三 (TAKEMIYA, Keizo) [JP/JP]; 〒3070015 茨城県結城市大字鹿窪 1 7 7 2 - 1 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 馬場 徹 (BABA, Tooru) [JP/JP]; 〒3070015

茨城県結城市大字鹿窪 1 7 7 2 - 1 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号 虎ノ門琴平タワー 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))

(54) Title: EPOXY RESIN BASED MOLDING MATERIAL FOR USE IN SEALING, AND ELECTRONIC COMPONENTS AND DEVICES

(54) 発明の名称: 封止用エポキシ樹脂成形材料及び電子部品装置

(57) Abstract: Provided are: an epoxy resin composition for use in sealing, which exhibits excellent moldability and reflow resistance; and electronic components and devices which are provided with elements sealed with the resin composition. An epoxy resin composition for use in sealing, which comprises (A) an epoxy resin, (B) a curing agent, (C) a cure accelerator, (D) an inorganic filler, and (E) a silicon-containing polymer, said silicon-containing polymer (E) having a three-dimensional crosslinked structure and a weight-average molecular weight of 1500 to 7000.

(57) 要約: 成形性が良好で、耐リフロー性に優れる封止用エポキシ樹脂組成物、及びこれにより封止した素子を備えた電子部品装置を提供する。(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) 硬化促進剤、(D) 無機充てん剤、及び (E) ケイ素含有重合物を含有し、(E) ケイ素含有重合物が三次元架橋を有する重合体であり、かつ、重量平均分子量が、1500以上7000以下である封止用エポキシ樹脂組成物。



WO 2011/125624 A1

明 細 書

発明の名称： 封止用エポキシ樹脂成形材料及び電子部品装置

技術分野

[0001] 本発明は、封止用エポキシ樹脂成形材料、及びこの成形材料で封止した素子を備えた電子部品装置に関する。

背景技術

[0002] 近年の電子機器の小型化、軽量化、高性能化に伴い、実装の高密度化が進み、電子部品装置は従来のピン挿入型から、表面実装型のパッケージがなされるようになってきている。表面実装型のＩＣ、ＬＳＩ等は、実装密度を高くし、実装高さを低くするために薄型、小型のパッケージになっており、素子のパッケージに対する占有面積が大きくなり、パッケージの肉厚は非常に薄くなってきた。さらにこれらのパッケージは従来のピン挿入型のものと実装方法が異なっている。すなわち、配線板に取り付ける場合、従来のピン挿入型パッケージはピンを配線板に挿入した後、配線板裏面から半田付けを行うため、パッケージが直接高温にさらされることはなかった。しかし、表面実装型パッケージでは半導体装置全体が半田バスやリフロー装置などで処理されるため、直接半田付け温度（リフロー温度）にさらされる。この結果、パッケージが吸湿した場合、半田付け時に吸湿水分が急激に膨張し、発生した蒸気圧が剥離応力として働き、素子、リードフレーム等のインサートと封止材との間で剥離が発生し、パッケージクラックの発生や電気的特性不良の原因となる。このため、半田耐熱性（耐リフロー性）に優れた封止材料の開発が望まれている。

これらの要求に対応するために、これまで、主材となるエポキシ樹脂側から様々な検討がされているが、エポキシ樹脂側の改良だけでは、低吸湿下に伴う耐熱性の低下、密着性の向上に伴う硬化性の低下等が生じ、物性のバランスをとることが困難であった。従って、上記背景から種々のエポキシ樹脂改質剤が検討されており、その中の１例として素子、リードフレーム等のイ

ンサートとの密着力向上に注目した硫黄原子含有化合物（例えば特許文献 1、2 参照）及び硫黄原子含有シランカップリング剤（例えば特許文献 3 参照）や、インデン・スチレン・フェノール共重合オリゴマー（例えば特許文献 4 参照）がある。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開平 1 1－1 2 4 4 2 号公報
特許文献2：特開 2 0 0 2－3 7 0 4 号公報
特許文献3：特開 2 0 0 0－1 0 3 9 4 0 号公報
特許文献4：特開平 1 0－2 6 5 6 5 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかしながら、上記特許文献 3 に記載の硫黄原子含有シランカップリング剤を用いた場合は A g や A u のような貴金属との接着性向上効果が乏しく、また特許文献 1、2 に記載の硫黄原子含有化合物を用いて、文献開示の量を添加しても貴金属との接着性が十分に向上せず、場合によっては化合物中の硫黄に起因すると考えられる電気特性の悪化を引き起こす場合がある。特許文献 4 に記載のインデン・スチレン・フェノール共重合オリゴマーを用いた場合は他の特性の悪化はないが耐リフロー性の向上効果に乏しい。
- [0005] 上述したように、従来においては、耐リフロー性を満足するものは得られておらず、本発明はかかる状況に鑑みなされたもので、成形性や難燃性を低下させることなく耐リフロー性に優れる封止用エポキシ樹脂成形材料、及びこれにより封止した素子を備えた電子部品装置を提供しようとするものである。

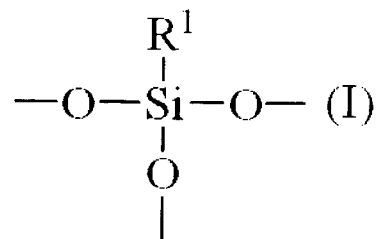
課題を解決するための手段

- [0006] 本発明は、特定のケイ素含有化合物を含有する封止用エポキシ樹脂成形材料及びこの封止用エポキシ樹脂成形材料により封止された素子を備える電子

部品装置に関する。より具体的には、以下の通りである。

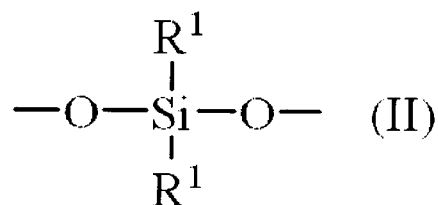
[0007] (1) 本発明は、(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) 硬化促進剤、(D) 無機充てん剤、及び(E) ケイ素含有重合物を含有し、(E) ケイ素含有重合物は、下記一般式(I)、下記一般式(II)、下記一般式(III)で示す構造のうちのいずれか2つまたは全ての構造を有し、(E) ケイ素含有重合物の重量平均分子量が、1500以上7000以下である封止用エポキシ樹脂成形材料に関する。

[0008] [化1]



(式(I)で、R¹は置換又は非置換の炭素数1～6の炭化水素基を示す。酸素原子の少なくとも1つはシロキサン結合を構成する酸素原子であり、当該酸素原子以外の酸素原子は水素原子と結合している。)

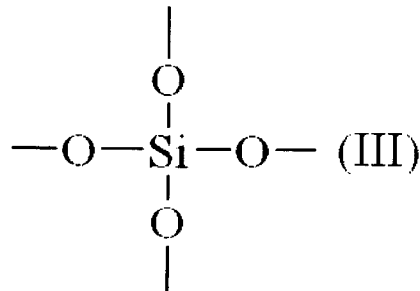
[0009] [化2]



(式(II)で、R¹は置換又は非置換の炭素数1～6の炭化水素基を示し、式中のR¹はそれぞれ同一でも異なってもよい。酸素原子の少なくとも一方はシロキサン結合を構成する酸素原子であり、当該酸素原子以外の酸素原子は水素原子と結合している。)

[0010]

[化3]



(式 (III)) で、酸素原子の少なくとも 1 つはシロキサン結合を構成する酸素原子であり、当該酸素原子以外の酸素原子は水素原子と結合している。
)

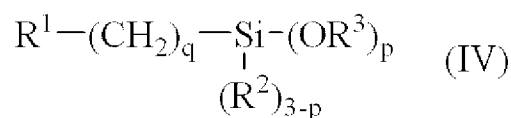
[0011] (2) 本発明は、(E) ケイ素含有重合物の含有量が、封止用エポキシ樹脂成形材料中の (A) エポキシ樹脂に対して、2.5 質量%以上 40 質量%以下である (1) に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料に関する。

[0012] (3) 本発明は、封止用エポキシ樹脂成形材料中の (E) ケイ素含有重合物の全 R¹における置換または非置換のフェニル基の割合が 40 モル%以上 100 モル%以下である (1) または (2) に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料に関する。

[0013] (4) 本発明は、インデンオリゴマーをさらに含有する (1) ~ (3) のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料に関する。

[0014] (5) 本発明は、下記一般式 (IV) で示すシラン化合物 (a) をさらに含有する (1) ~ (4) のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料に関する。

[0015] [化4]



(式 (IV)) で、R¹は炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基又はシクロアルケニル基を示し、R²は R¹と同じ又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を示し、R³は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を示し、R¹ ~ R³で示す基の水素原子の一部が置換

されていてもよく、 p は1～3の整数を示し、 q は0～3の整数を示す。)

[0016] (6) 本発明は(1)～(5)のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料により封止された素子を備える電子部品装置に関する。

発明の効果

[0017] 本発明によって得られる封止用エポキシ樹脂成形材料は、成形性や難燃性を低下させることなく耐リフロー性に優れる信頼性の高い電子部品装置を得ることができ、その工業的価値は大である。

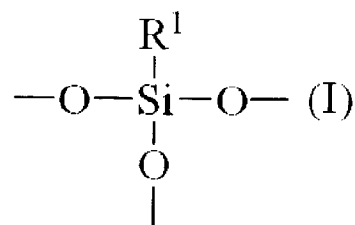
発明を実施するための形態

[0018] 本発明は、(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤、(C)硬化促進剤、(D)無機充てん剤及び(E)ケイ素含有重合物を含有する封止用エポキシ樹脂成形材料である。本発明の詳細について、以下に記載する。

[0019] [(E)ケイ素含有化合物]

本発明で用いられる(E)ケイ素含有重合物は、下記一般式(I)、一般式(II)、一般式(III)で示す構造のうちいずれか2つまたは全ての構造を有するケイ素含有重合物であることが必要である。このような重合物としては、分岐状ポリシロキサン、シリコーンレジン又はシリコーンレジン変性用中間体などの三次元架橋をもつケイ素含有重合物であり、直鎖状のポリシロキサンは含まれない。

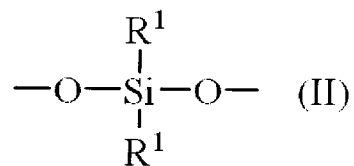
[0020] [化5]



(式(I)で、 R^1 は置換又は非置換の炭素数1～6の炭化水素基を示す。酸素原子の少なくとも1つはシロキサン結合を構成する酸素原子であり、当該酸素原子以外の酸素原子は水素原子と結合している。)

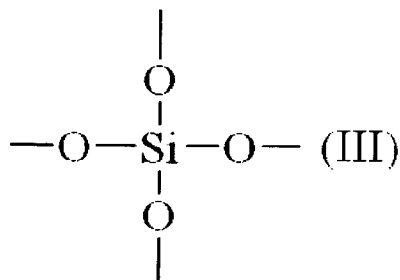
[0021]

[化6]



(式 (I I) で、 R^1 は置換又は非置換の炭素数 1～6 の炭化水素基を示し、式中の R^1 はそれぞれ同一でも異なってもよい。酸素原子の少なくとも一方はシロキサン結合を構成する酸素原子であり、当該酸素原子以外の酸素原子は水素原子と結合している。)

[0022] [化7]



(式 (I I I) で、酸素原子の少なくとも 1 つはシロキサン結合を構成する酸素原子であり、当該酸素原子以外の酸素原子は水素原子と結合している。)

[0023] 本発明に係るケイ素含有重合物は、上記一般式 (I)、一般式 (I I)、一般式 (I I I) で示す構造のうちいずれか 2 つまたは全ての構造を有するが、いずれか 2 つの場合においては、難燃性の観点から、一般式 (I) 及び一般式 (I I) が好ましい。

[0024] 上記一般式 (I) 及び (I I) 中の R^1 としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基等が挙げられ、なかでも入手の容易性からメチル基、プロピル基、フェニル基が好ましく、流動性及び難燃性の観点からフェニル基がさらに好ましい。

[0025] シリコンオイル等に代表される直鎖状ポリシロキサンでは、入手可能な化合物の多くが液状で、ハンドリング性に劣るとともに、耐リフロー性に関して十分な効果が得られず、硬化物表面への染みだし性、難燃性も悪化する。また分岐状ポリシロキサンであっても、本発明と異なる構造を有する場合、例えばエポキシ基含有分岐状ポリシロキサン等では、弾性率低減効果が充分でなく耐リフロー性に関して十分な効果が得られない。

[0026] また、(E) ケイ素含有重合物の重量平均分子量 (M_w) は、1500以上7000以下であることが必要である。さらに、2000以上5500以下が好ましく、より好ましくは2000以上3500以下である。重量平均分子量 (M_w) が1500未満では、ケイ素含有重合物が常温で液状又は半液状となり、ハンドリング性に劣るとともに、低分子成分に起因した揮発分の増加により、耐リフロー性が充分に向上せず、さらに難燃性も充分に得られない。一方、重量平均分子量 (M_w) が7000を超えて大きいと、高温領域での弾性率低減効果が充分ではなく、耐リフロー性が充分に向上しない傾向にある。また、流動性の観点からは2000以上3500以下が好ましく、更にこの範囲の中でも分子量が低い程、流動性及び難燃性の点で優れる傾向にある。ここで、 M_w はゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC) により標準ポリスチレンによる検量線を用いて測定することで得られ、上記 M_w は、GPCとしてポンプ (株式会社日立製作所製 L-6200 型)、カラム (TSK gel-G5000HXL+TSK gel-G2000HXL、いずれも東ソー株式会社製商品名)、検出器 (株式会社日立製作所製 L-3300RI 型) を用い、テトラヒドロフランを溶離液として温度 30°C、流量 1.0 ml/min の条件で測定した結果を参照した。

[0027] さらに、成形性、耐リフロー性及び難燃性の観点から、(E) ケイ素含有重合物中の全 R¹ における置換または非置換のフェニル基の割合 (Ph 基の割合) が40モル%以上100モル%以下であることが好ましく、より好ましくは50モル%以上90モル%以下である。40モル%以上とすることで、エポキシ樹脂や硬化剤との相溶性が良く、硬化物表面に染み出しにくくなり

、外観不良を起こしにくくなる。また、室温領域及び高温領域での弾性率低減効果が十分に得られやすくなり、耐リフロー性が十分に向上する。更に、難燃性も向上する傾向もある。特に耐リフロー性及び難燃性の観点からは50モル%以上がより好ましい。また、ケイ素含有重合物の製造の容易性、ケイ素含有重合物の入手のしやすさの観点から、90モル%以下とすることが好ましい。更にこの範囲の中でもPh基の割合が高いほど、難燃性の点で優れる傾向にある。

ここで、Ph基の割合は、ケイ素含有重合物の ^1H NMR測定から算出することができ、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合のO原子を除く、Si原子上の各置換基（フェニル基、アルキル基、水酸基等）に対するフェニル基のモル比を算出し、Ph基の割合とする。

[0028] さらに、本発明において、上記の（E）ケイ素含有重合物中の全 R^1 における置換または非置換のフェニル基の割合（Ph基の割合）を分子量（ M_w ）で除した値（ Ph/M_w ）に注目すると、 Ph/M_w は簡易的にケイ素含有重合物全体に対するフェニル基の割合と考えられる。 Ph/M_w が高いほど、流動性に優れ、高温領域での弾性率低減効果に優れ耐リフロー性の点で優れる傾向にある。

[0029] このような（E）ケイ素含有重合物としては、以下に示す製造方法で得ることができるが、市販品としては、東レ・ダウコーニング（株）製シリコーンレジン又はシリコーンレジン変性用中間体として、SH-6018、217 FLAKE、220 FLAKE、233 FLAKE等が市販品として入手可能である。

[0030] （E）ケイ素含有重合物の製造方法は、特に制限なく公知の方法で製造することができる。例えば、加水分解縮合反応により上記一般式（I）、一般式（II）、一般式（III）で示す単位を形成し得るオルガノクロロシラン、オルガノアルコキシシラン、シロキサン、あるいはそれらの部分加水分解縮合物を原料及び反応生成物を溶解可能な有機溶剤と原料のすべての加水分解性基を加水分解可能な量の水との混合溶液中に混合し、加水分解縮合反

応させて得ることができる。この際、封止用エポキシ樹脂成形材料中に不純物として含有される塩素量を低減させるためにオルガノアルコキシシラン及び／又はシロキサンを原料とすることが好ましい。この場合、反応を促進する触媒として、酸、塩基、有機金属化合物を添加することが好ましい。また、ケイ素含有重合物の分子量（M_w）及びフェニル基の割合は、製造に用いる原料、有機溶剤、水、反応触媒等の仕込み比や反応温度、反応時間等の変更で調整可能である。分子量は主に有機溶剤中の原料濃度や仕込み比に、フェニル基の割合は主に原料の仕込み比に影響されやすい。

[0031] （E）ケイ素含有重合物の原料となるオルガノアルコキシシラン及び／又はシロキサンとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、フェニルビニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、フェニルビニルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、およびこれらの加水分解縮合物等が挙げられる。

[0032] 上記（E）ケイ素含有重合物の含有量は、本発明を達成できる範囲であれば特に制限は無いが、含有量の増加に伴い、室温領域の弾性率、高温領域の弾性率が低減し、耐リフロー性が向上し、難燃性も向上する傾向があり、配合量を減少させると、熱時硬度が向上する傾向がある。これらを鑑みて封止用エポキシ樹脂成形材料中の（A）エポキシ樹脂に対して、2.5質量%以上40質量%以下が好ましく、5質量%以上30質量%以下がより好ましく10質量%以上20質量%以下が更に好ましい。

[0033] [（A）エポキシ樹脂]

本発明において用いられる（A）エポキシ樹脂は、1分子中にエポキシ基

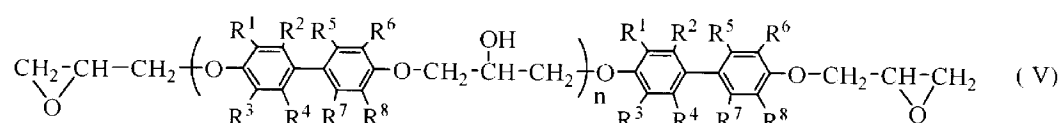
を2個以上含有するものであれば特に制限ないが、たとえばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン骨格を有するエポキシ樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール類及び／又は α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したもの、アルキル置換、芳香環置換又は非置換のビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビフェノール、チオジフェノール等のジグリシジルエーテル、スチルベン型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、フタル酸、ダイマー酸等の多塩基酸とエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンとフェノール類の共縮合樹脂のエポキシ化物、ナフタレン環を有するエポキシ樹脂、フェノール類及び／又はナフトール類とジメトキシパラキシレン又はビス（メトキシメチル）ビフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、テルペン変性エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0034] なかでも、流動性と硬化性の両立の観点からはアルキル置換、芳香環置換又は非置換のビフェノールのジグリシジルエーテルであるビフェニル型エポキシ樹脂を含有していることが好ましく、硬化性の観点からはノボラック型エポキシ樹脂を含有していることが好ましく、低吸湿性の観点からはジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を含有していることが好ましく、耐熱性及び

低反り性の観点からはナフタレン型エポキシ樹脂を含有していることが好ましく、流動性と難燃性の両立の観点からはアルキル置換、芳香環置換又は非置換のビスフェノールFのジグリシジルエーテルであるビスフェノールF型エポキシ樹脂を含有していることが好ましく、流動性とリフロー性の両立の観点からはアルキル置換、芳香環置換又は非置換のチオジフェノールのジグリシジルエーテルであるチオジフェノール型エポキシ樹脂を含有していることが好ましく、硬化性と難燃性の両立の観点からはアルキル置換、芳香環置換又は非置換のフェノールとジメトキシパラキシレン又はビス（メトキシメチル）ビフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂のエポキシ化物を含有していることが好ましく、保存安定性と難燃性の両立の観点からはアルキル置換、芳香環置換又は非置換のナフトール類とジメトキシパラキシレンから合成されるナフトール・アラルキル樹脂のエポキシ化物を含有していることが好ましい。

[0035] ビフェニル型エポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式（V）で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0036] [化8]



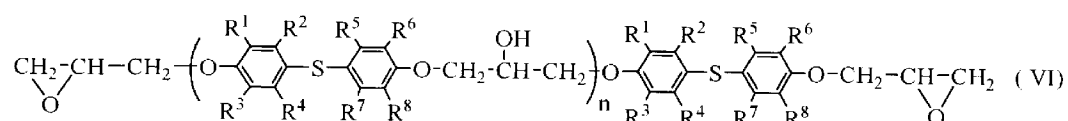
（ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は0又は1～3の整数を示す。）

[0037] 上記一般式（V）で示されるビフェニル型エポキシ樹脂は、ビスフェノール化合物にエピクロルヒドリンを公知の方法で反応させることによって得られる。一般式（V）中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ としては、たとえば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等の炭素数1～10のアルケニル基などが挙げられ、なかでも水素原

子又はメチル基が好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、たとえば、4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)ビフェニル又は4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂、エピクロルヒドリンと4, 4'-ビフェノール又は4, 4'-(3, 3', 5, 5'-テトラメチル)ビフェノールとを反応させて得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。なかでも4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂が好ましい。そのようなエポキシ樹脂としては市販品としてジャパンエポキシレジン株式会社製商品名 YX-4000、YL-6121Hとして入手可能である。上記ビフェニル型エポキシ樹脂の配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量中20質量%以上とすることが好ましく、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましい。

[0038] チオジフェノール型エポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式(VI)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0039] [化9]



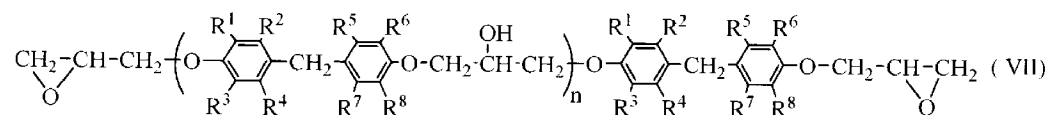
(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は0又は1～3の整数を示す。)

[0040] 上記一般式(VI)で示されるチオジフェノール型エポキシ樹脂は、チオジフェノール化合物にエピクロルヒドリンを公知の方法で反応させることによって得られる。一般式(VI)中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ としては、たとえば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等の炭素数1～10のアルケニル基などが挙げられ、

なかでも水素原子、メチル基又は *tert*-ブチル基が好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、たとえば、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドのジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂、2, 2', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドのジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジ-*tert*-ブチルジフェニルスルフィドのジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂等が挙げられ、なかでも2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジ-*tert*-ブチルジフェニルスルフィドのジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂が好ましい。そのようなエポキシ樹脂としては市販品として新日鐵化学株式会社製商品名 YSLV-120TE として入手可能である。上記チオジフェノール型エポキシ樹脂の配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量中20質量%以上とすることが好ましく、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましい。

[0041] ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式 (VII) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0042] [化10]



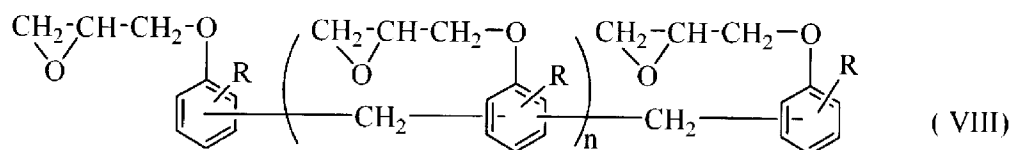
(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は0又は1～3の整数を示す。)

[0043] 上記一般式 (VII) で示されるビスフェノールF型エポキシ樹脂は、ビスフェノールF化合物にエピクロルヒドリンを公知の方法で反応させることによって得られる。一般式 (VII) 中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ としては、たとえば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イ

ソブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数 1～10 のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等の炭素数 1～10 のアルケニル基などが挙げられ、なかでも水素原子又はメチル基が好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、たとえば、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルフェノール)のジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂、4, 4'-メチレンビス(2, 3, 6-トリメチルフェノール)のジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂、4, 4'-メチレンビスフェノールのジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂等が挙げられ、なかでも 4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルフェノール)のジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂が好ましい。そのようなエポキシ樹脂としては市販品として新日鐵化学株式会社製商品名 YSLV-80XY として入手可能である。上記ビスフェノール F 型エポキシ樹脂の配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量中 20 質量%以上とすることが好ましく、30 質量%以上がより好ましく、50 質量%以上がさらに好ましい。

[0044] ノボラック型エポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式 (VIII) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0045] [化11]



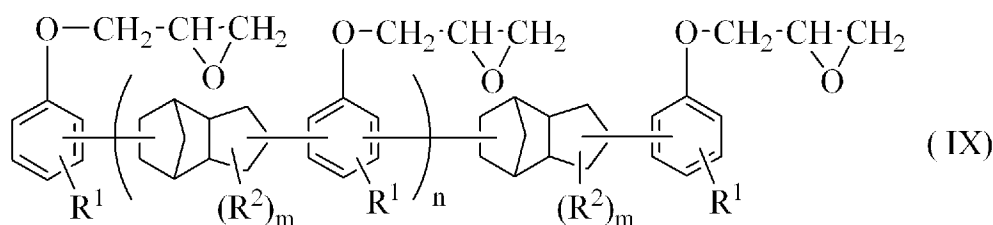
(ここで、Rは水素原子及び炭素数 1～10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、nは 0～10 の整数を示す。)

[0046] 上記一般式 (VIII) で示されるノボラック型エポキシ樹脂は、ノボラック型フェノール樹脂にエピクロルヒドリンを反応させることによって容易に得られる。なかでも、上記一般式 (V) 中の R としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基等の炭素数 1～10 のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基

等の炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。n は 0 ～ 3 の整数が好ましい。上記一般式 (V I I I) で示されるノボラック型エポキシ樹脂のなかでも、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、住友化学工業株式会社製商品名：E S C N - 1 9 0 が市販品として入手可能である。ノボラック型エポキシ樹脂を使用する場合、その配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量中 20 質量%以上とすることが好ましく、30 質量%以上がより好ましい。

[0047] ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式 (I X) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0048] [化12]



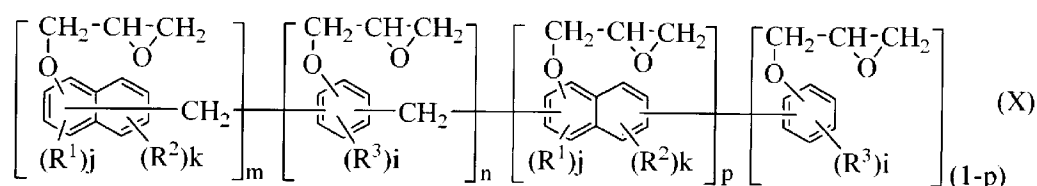
(ここで、 R^1 は水素原子及び炭素数 1 ～ 10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から、 R^2 は炭素数 1 ～ 10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基からそれぞれ独立して選ばれ、n は 0 ～ 10 の整数を示し、m は 0 ～ 6 の整数を示す。)

[0049] 上記一般式 (I X) 中の R^1 としては、たとえば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基、ハロゲン化アルキル基、アミノ基置換アルキル基、メルカプト基置換アルキル基などの炭素数 1 ～ 10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基が挙げられ、なかでもメチル基、エチル基等のアルキル基及び水素原子が好ましく、メチル基及び水素原子がより好ましい。 R^2 としては、たとえば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基、ハロゲ

ン化アルキル基、アミノ基置換アルキル基、メルカプト基置換アルキル基などの炭素数 1 ～ 10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基が挙げられ、なかでも水素原子が好ましい。ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を使用する場合、その配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量中 20 質量%以上とすることが好ましく、30 質量%以上がより好ましい。

[0050] ナフタレン型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式 (X) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0051] [化13]



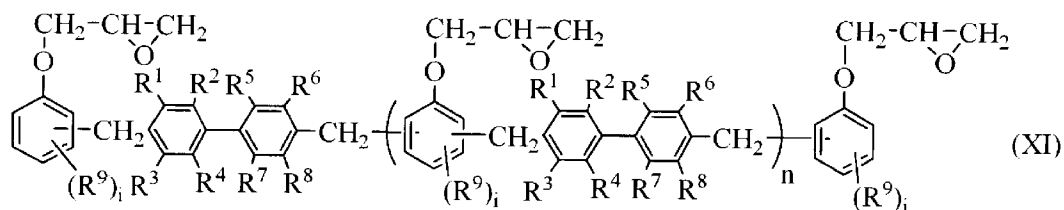
(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は炭素数 1 ～ 12 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、これらは全てが同一でも異なってもよい。 p は 1 又は 0 で、 m 、 n はそれぞれ 0 ～ 11 の整数であって、 $(m+n)$ が 1 ～ 11 の整数でかつ $(m+p)$ が 1 ～ 12 の整数となるよう選ばれる。 i は 0 ～ 3 の整数、 j は 0 ～ 2 の整数、 k は 0 ～ 4 の整数を示す。)

[0052] 上記一般式 (X) で示されるナフタレン型エポキシ樹脂としては、 m 個の構成単位及び n 個の構成単位をランダムに含むランダム共重合体、交互に含む交互共重合体、規則的に含む共重合体、ブロック状に含むブロック共重合体が挙げられ、これらのいずれか 1 種を単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。このようなエポキシ樹脂としては、日本化薬株式会社製商品名：NC-7300 が市販品として入手可能である。これらナフタレン型エポキシ樹脂を使用する場合、その配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量中、合わせて 20 質量%以上とすることが好ましく、30 質量%以上がより好ましく、50 質量%以上とすることがさらに好ましい。

[0053] フェノール・アラルキル樹脂のエポキシ化物としては、たとえば下記一般

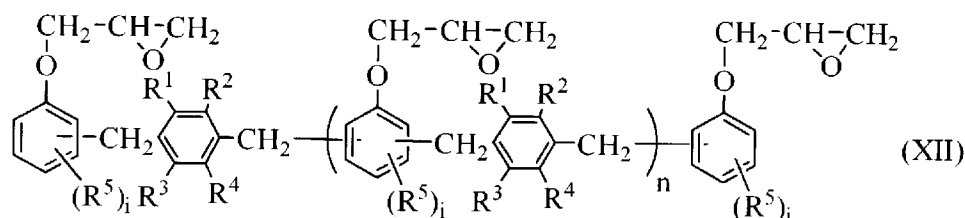
式 (X I) 又は (X I I) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0054] [化14]



(ここで、 $R^1 \sim R^9$ は水素原子、炭素数1～12の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、すべてが同一でも異なってもよい。 i は0又は1～3の整数を示し、 n は0又は1～10の整数を示す。)

[0055] [化15]



(ここで、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、炭素数1～12の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、すべてが同一でも異なってもよく、 R^5 は炭素数1～12の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれる。 i は0又は1～3の整数を示し、 n は0又は1～10の整数を示す。)

[0056] 上記一般式 (X I) で示されるビフェニレン骨格含有フェノール・アラルキル樹脂のエポキシ化物は、アルキル置換、芳香環置換又は非置換のフェノールとビス (メトキシメチル) ビフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂にエピクロロヒドリンを公知の方法で反応させることによって得られる。一般式 (X I) 中の $R^1 \sim R^9$ としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環状アルキル基

、ベンジル基、フェネチル基等のアリール基置換アルキル基、メトキシ基置換アルキル基、エトキシ基置換アルキル基、ブトキシ基置換アルキル基等のアルコキシ基置換アルキル基、アミノアルキル基、ジメチルアミノアルキル基、ジエチルアミノアルキル基等のアミノ基置換アルキル基、水酸基置換アルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等の無置換アリール基、トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、ジメチルナフチル基等のアルキル基置換アリール基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、tert-ブトキシフェニル基、メトキシナフチル基等のアルコキシ基置換アリール基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アリール基、水酸基置換アリール基などが挙げられ、なかでも水素原子又はメチル基が好ましい。また一般式 (X I) 中の n としては平均で 6 以下がより好ましく、そのようなエポキシ樹脂としては、市販品として日本化薬株式会社製商品名 NC-3000S として入手可能である。

[0057] また、難燃性と耐リフロー性、流動性の両立の観点からは上記一般式 (V) で示されるエポキシ樹脂と併用することが好ましく、なかでも上記一般式 (X I) の $R^1 \sim R^8$ が水素原子で上記一般式 (V) の $R^1 \sim R^8$ が水素原子で $n=0$ であることがより好ましい。

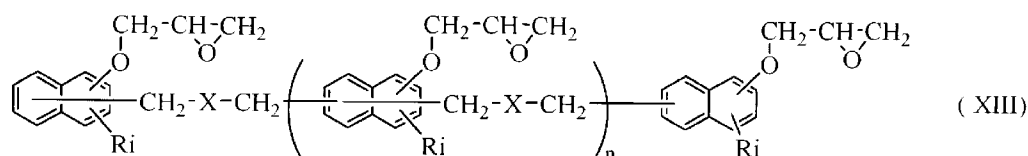
また、特にその配合質量比は、(V) / (X I) = 50 / 50 ~ 5 / 95 であることが好ましく、40 / 60 ~ 10 / 90 であるものがより好ましく、30 / 70 ~ 15 / 85 であるものがさらに好ましい。このような配合質量比を満足する化合物としては、CER-3000L (日本化薬株式会社製商品名) 等が市販品として入手可能である。

[0058] 上記一般式 (X I I) で示されるフェノール・アラルキル樹脂のエポキシ化合物は、アルキル置換、芳香環置換又は非置換のフェノールとジメトキシパラキシレンから合成されるフェノール・アラルキル樹脂にエピクロルヒドリンを公知の方法で反応させることによって得られる。一般式 (X I I) 中の $R^1 \sim R^5$ としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロ

ピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環状アルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアリール基置換アルキル基、メトキシ基置換アルキル基、エトキシ基置換アルキル基、ブトキシ基置換アルキル基等のアルコキシ基置換アルキル基、アミノアルキル基、ジメチルアミノアルキル基、ジエチルアミノアルキル基等のアミノ基置換アルキル基、水酸基置換アルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等の無置換アリール基、トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、ジメチルナフチル基等のアルキル基置換アリール基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、*tert*-ブトキシフェニル基、メトキシナフチル基等のアルコキシ基置換アリール基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アリール基、水酸基置換アリール基などが挙げられ、なかでも水素原子又はメチル基が好ましい。また一般式 (X I I) 中の *n* としては平均で 6 以下がより好ましく、そのようなエポキシ樹脂としては、市販品として日本化薬株式会社製商品名 NC-2000L として入手可能である。

[0059] ナフトール・アラルキル樹脂のエポキシ化物としては、たとえば下記一般式 (X I I I) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0060] [化16]



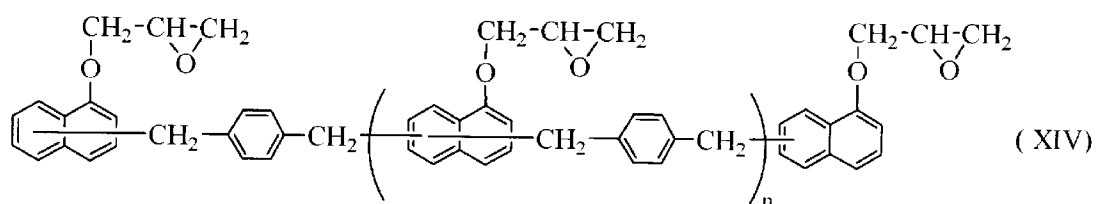
(ここで、Rは炭素数1～12の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、すべてが同一でも異なってもよい。iは0又は1～3の整数を示し、Xは芳香環を含む二価の有機基を示し、nは0又は1～10の整数を示す。)

[0061] Xは、たとえばフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基、トリレン基等のアルキル基置換アリーレン基、アルコキシ基置換アリーレン基、アラルキル基置換アリーレン基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基から得られる二価の基、キシリレン基等のアリーレン基を含む二価の基などが挙げられ、なかでも、難燃性及び保存安定性の両立の観点からはフェニレン基、ビフェニレン基が好ましい。

[0062] 上記一般式 (X I I I) で示されるナフトール・アラルキル樹脂のエポキシ化物は、アルキル置換、芳香環置換又は非置換のナフトールとジメトキシパラキシレン又はビス (メトキシメチル) ビフェニルから合成されるナフトール・アラルキル樹脂にエピクロルヒドリンを公知の方法で反応させることによって得られる。一般式 (X I I I) 中のRとしてはたとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環状アルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアリール基置換アルキル基、メトキシ基置換アルキル基、エトキシ基置換アルキル基、ブトキシ基置換アルキル基等のアルコキシ基置換アルキル基、アミノアルキル基、ジメチルアミノアルキル基、ジエチルアミノアルキル基等のアミノ基置換アルキル基水酸基置換アルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等の無置換アリール基、トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、ジメチルナフチル基等のアルキル基置換アリール基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、tert-ブトキシフェニル基、メトキシナフチル基等のアルコキシ基置換アリール基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アリール基、水酸基置換アリール基などが挙げられ、なかでも水素原子又はメチル基が好ましく、たとえば下記一般式 (X I V) 又は (X V) で示されるナフトール・アラルキル樹脂のエポキシ化物が挙げられる。nは0又は1~1

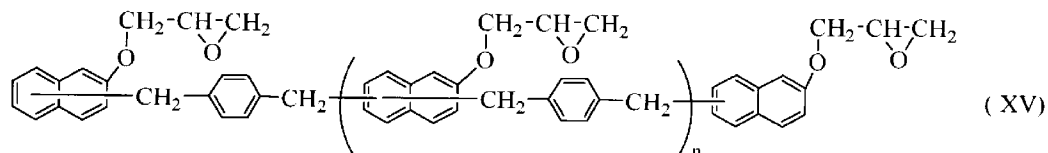
0の整数を示し、平均で6以下がより好ましい。下記一般式(XIV)で示されるエポキシ樹脂としては市販品として新日鐵化学株式会社製商品名ESN-375が挙げられ、下記一般式(XV)で示されるエポキシ樹脂としては市販品として新日鐵化学株式会社製商品名ESN-175が挙げられる。上記ナフトール・アラルキル樹脂のエポキシ化物の配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量中20質量%以上とすることが好ましく、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましい。

[0063] [化17]



(ここで、nは0又は1～10の整数を示す。)

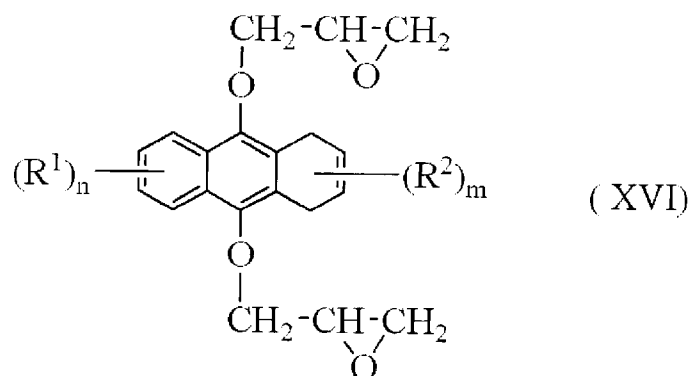
[0064] [化18]



(ここで、nは0又は1～10の整数を示す。)

[0065] また(A)エポキシ樹脂として下記構造式(XVI)のエポキシ樹脂も使用することができる。

[0066] [化19]

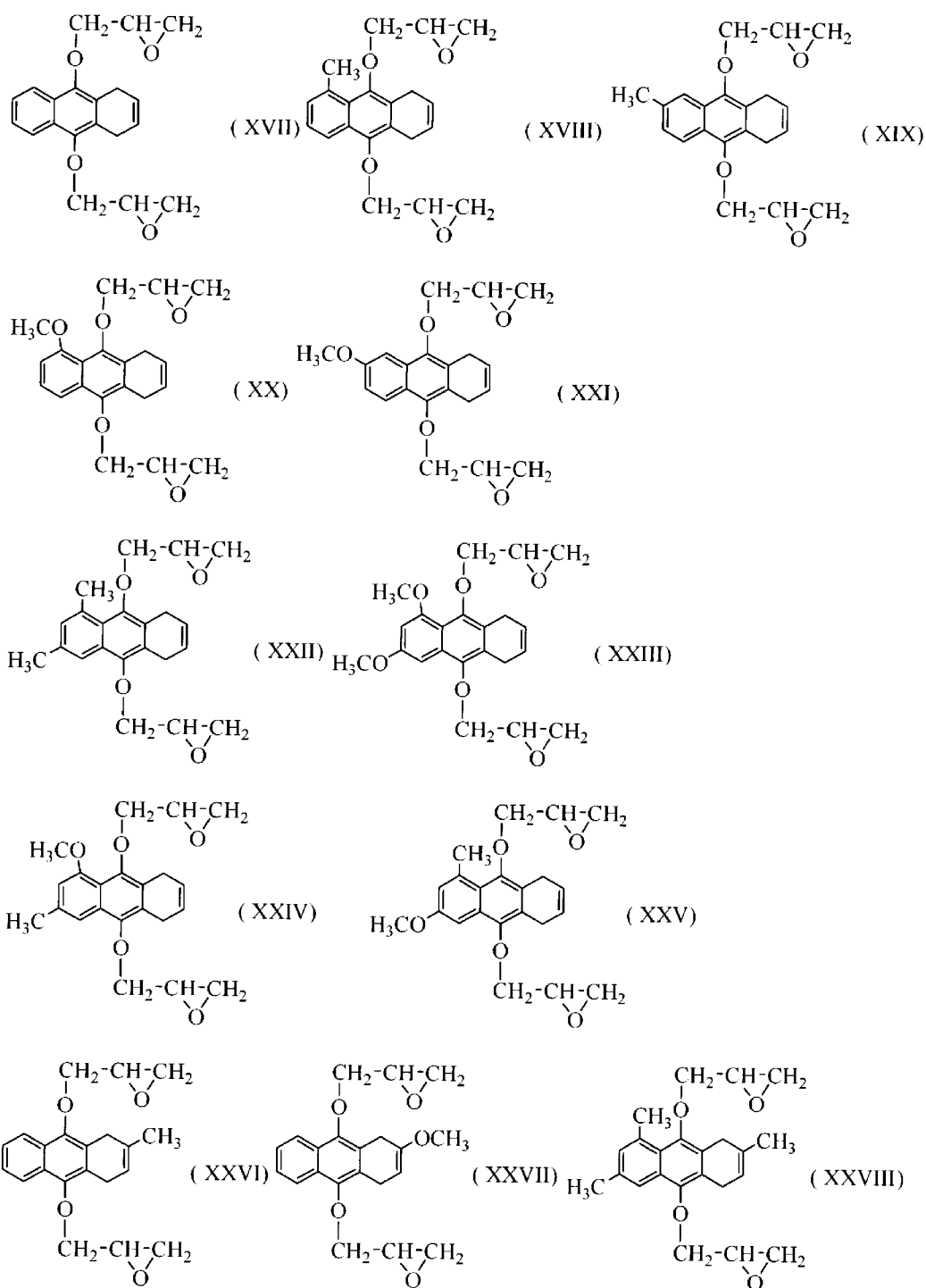


(一般式 (X V I) 中の R^1 は、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基及び置換又は非置換の炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は 0 ～ 4 の整数を示す。また R^2 は、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基及び置換又は非置換の炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 m は 0 ～ 2 の整数を示す。)

[0067] 上記一般式 (X V I) で示されるエポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式 (X V I I) ～ (X X X V) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

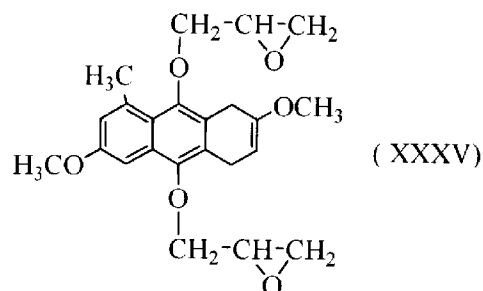
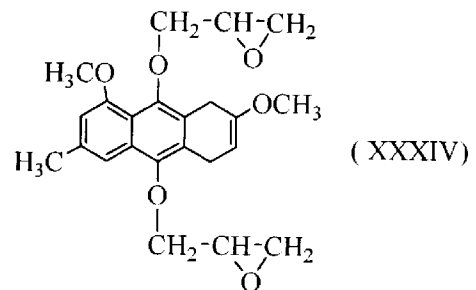
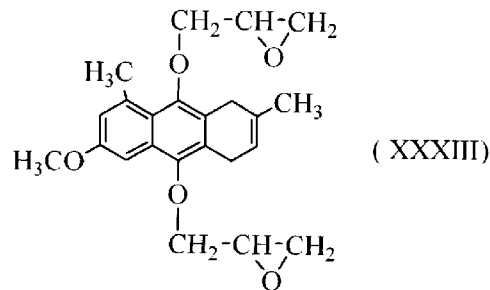
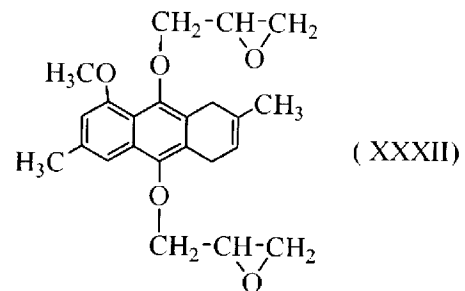
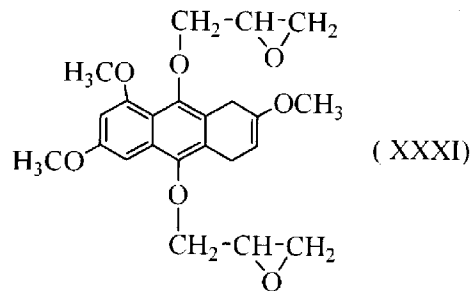
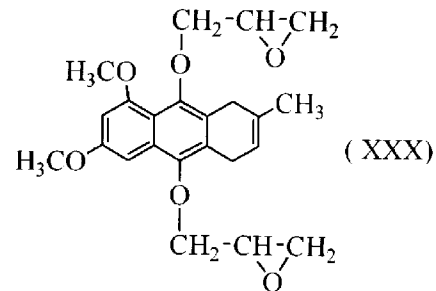
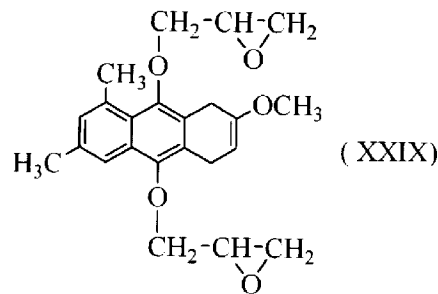
[0068]

[化20]



[0069]

[化21]



上記一般式（X V I）で示されるエポキシ樹脂のなかでも、難燃性、成形性の観点からは上記一般式（X V I I）で示されるエポキシ樹脂が好ましい。このような化合物としてはY X－8 8 0 0（ジャパンエポキシレジン社製商品名）等が入手可能である。

[0070] 上記エポキシ樹脂を各々の観点で性能を発揮するためには、その配合量は、エポキシ樹脂全量に対して3 0質量%以上とすることが好ましく、5 0質

量%以上がより好ましく、60質量%以上とすることがさらに好ましい。

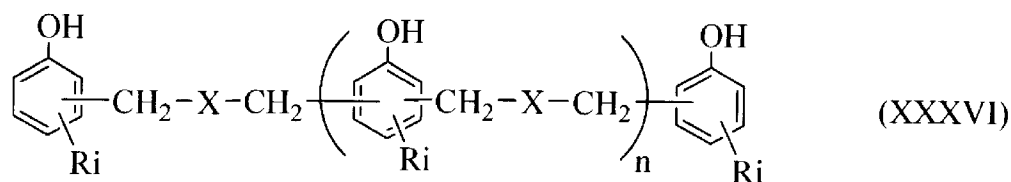
[0071] 本発明において用いられる(B)硬化剤は、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、たとえば、フェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェニルフェノール、チオジフェノール、アミノフェノール等のフェノール類及び／又は α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック型フェノール樹脂、フェノール類及び／又はナフトール類とジメトキシパラキシレン又はビス(メトキシメチル)ビフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂、フェノール・ノボラック構造とフェノール・アラルキル構造がランダム、ブロック又は交互に繰り返された共重合型フェノール・アラルキル樹脂、パラキシリレン及び／又はメタキシリレン変性フェノール樹脂、メラミン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、シクロペンタジエン変性フェノール樹脂、多環芳香環変性フェノール樹脂などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組合わせて用いてもよい。

[0072] なかでも、流動性、難燃性及び耐リフロー性の観点からはフェノール・アラルキル樹脂及びナフトール・アラルキル樹脂が好ましく、低吸湿性の観点からはジシクロペンタジエン型フェノール樹脂が好ましく、硬化性の観点からはノボラック型フェノール樹脂が好ましく、これらのフェノール樹脂の少なくとも1種を含有していることが好ましい。

[0073] フェノール・アラルキル樹脂としては、たとえば下記一般式(X X X V I)で示される樹脂が挙げられる。

[0074]

[化22]



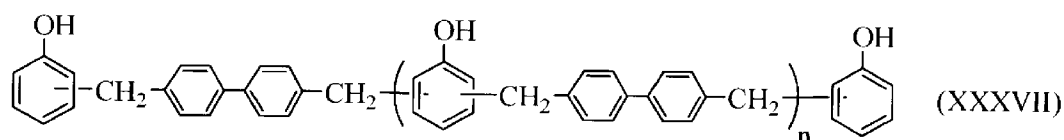
(ここで、Rは水素原子、炭素数1～12の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、すべてが同一でも異なってもよい。iは0又は1～3の整数を示し、Xは芳香環を含む二価の有機基を示し、nは0又は1～10の整数を示す。)

[0075] 上記一般式(XXXVI)中のRとしては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環状アルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアリール基置換アルキル基、メトキシ基置換アルキル基、エトキシ基置換アルキル基、ブトキシ基置換アルキル基等のアルコキシ基置換アルキル基、アミノアルキル基、ジメチルアミノアルキル基、ジエチルアミノアルキル基等のアミノ基置換アルキル基水酸基置換アルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等の無置換アリール基、トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、ジメチルナフチル基等のアルキル基置換アリール基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、tert-ブトキシフェニル基、メトキシナフチル基等のアルコキシ基置換アリール基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アリール基、水酸基置換アリール基などが挙げられ、なかでも水素原子又はメチル基が好ましい。

[0076] また、Xは芳香環を含む基を示し、たとえばフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基、トリレン基等のアルキル基置換アリー

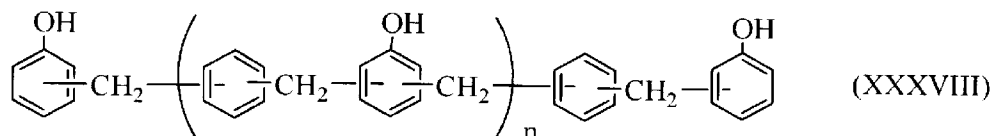
レン基、アルコキシル基置換アリーレン基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基から得られる二価の基、アラルキル基置換アリーレン基、キシリレン基等のアリーレン基を含む二価の基などが挙げられる。なかでも、難燃性と耐リフロー性の両立の観点からは置換又は非置換のビフェニレン基が好ましく、例えば、下記一般式（X X X V I I）で示されるフェノール・アラルキル樹脂が挙げられ、難燃性、流動性と硬化性の両立の観点からは置換又は非置換のフェニレン基が好ましく、例えば下記一般式（X X X V I I I）で示されるフェノール・アラルキル樹脂が挙げられる。nは0又は1～10の整数を示し、平均で6以下がより好ましい。

[0077] [化23]



(ここで、 n は0又は1～10の整数を示す。)

[0078] [化24]

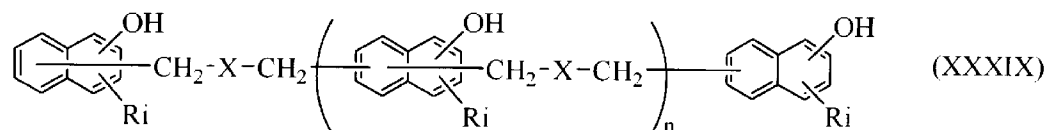


(ここで、 n は 0 又は 1 ~ 10 の整数を示す。)

[0079] 上記一般式（ X X X V I I ）で示されるビフェニレン骨格含有フェノール・アラルキル樹脂としては、市販品として明和化成株式会社製商品名MEH-7851が挙げられ、一般式（ X X X V I I I ）で示されるフェノール・アラルキル樹脂としては、市販品として三井化学株式会社製商品名XLCが挙げられる。上記フェノール・アラルキル樹脂の配合量は、その性能を発揮するために硬化剤全量中20質量%以上とすることが好ましく、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましい。

[0080] ナフトール・アラルキル樹脂としては、たとえば下記一般式（X X X I X）で示される樹脂が挙げられる。

[0081] [化25]



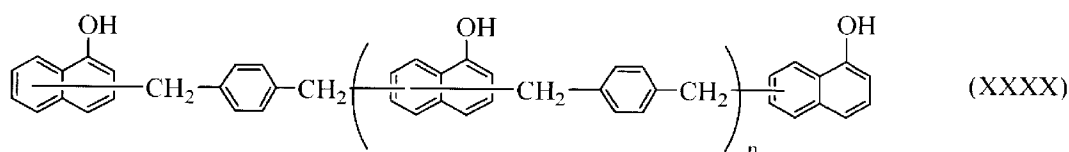
(ここで、Rは水素原子、炭素数1～12の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、すべてが同一でも異なってもよい。iは0又は1～3の整数を示し、Xは芳香環を含む二価の有機基を示し、nは0又は1～10の整数を示す。)

[0082] 上記一般式 (XXXIX) 中のRとしては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環状アルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアリール基置換アルキル基、メトキシ基置換アルキル基、エトキシ基置換アルキル基、ブトキシ基置換アルキル基等のアルコキシ基置換アルキル基、アミノアルキル基、ジメチルアミノアルキル基、ジエチルアミノアルキル基等のアミノ基置換アルキル基水酸基置換アルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等の無置換アリール基、トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、ジメチルナフチル基等のアルキル基置換アリール基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、tert-ブトキシフェニル基、メトキシナフチル基等のアルコキシ基置換アリール基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アリール基、水酸基置換アリール基などが挙げられ、なかでも水素原子又はメチル基が好ましい。

[0083] また、Xは芳香環を含む二価の有機基を示し、たとえばフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基、トリレン基等のアルキル基置換アリーレン基、アルコキシル基置換アリーレン基、アラルキル基置換ア

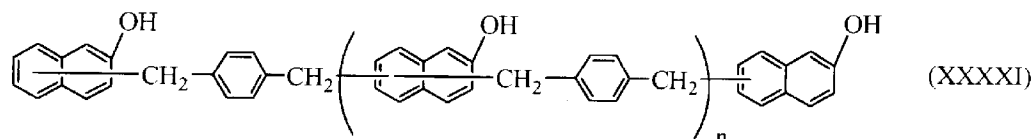
リーレン基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基から得られる二価の基、キシリレン基等のアリーレン基を含む二価の基などが挙げられ、なかでも、保存安定性と難燃性の観点からは置換又は非置換のフェニレン基及びビフェニレン基が好ましく、フェニレン基がより好ましく、たとえば下記一般式（XXXX）及び（XXXXI）で示されるナフトール・アラルキル樹脂が挙げられる。nは0又は1～10の整数を示し、平均で6以下がより好ましい。

[0084] [化26]



（ここで、nは0又は1～10の整数を示す。）

[0085] [化27]



（ここで、nは0又は1～10の整数を示す。）

[0086] 上記一般式（XXXX）で示されるナフトール・アラルキル樹脂としては、市販品として新日鐵化学株式会社製商品名SN-475が挙げられ、上記一般式（XXXXI）で示されるナフトール・アラルキル樹脂としては、市販品として新日鐵化学株式会社製商品名SN-170が挙げられる。上記ナフトール・アラルキル樹脂の配合量は、その性能を発揮するために硬化剤全量中20質量%以上とすることが好ましく、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましい。

[0087] 上記一般式（XXXXVI）で示されるフェノール・アラルキル樹脂、一般式（XXXXIX）で示されるナフトール・アラルキル樹脂は、難燃性の観点からその一部又は全部がアセナフチレンと予備混合されていることが好まし

い。アセナフチレンはアセナフテンを脱水素して得ることができるが、市販品を用いてもよい。また、アセナフチレンの代わりにアセナフチレンの重合物又はアセナフチレンと他の芳香族オレフィンとの重合物として用いることもできる。アセナフチレンの重合物又はアセナフチレンと他の芳香族オレフィンとの重合物を得る方法としては、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等が挙げられる。また、重合に際しては従来公知の触媒を用いることができるが、触媒を使用せずに熱だけで行うこともできる。この際、重合温度は80～160℃が好ましく、90～150℃がより好ましい。得られるアセナフチレンの重合物又はアセナフチレンと他の芳香族オレフィンとの重合物の軟化点は、60～150℃が好ましく、70～130℃がより好ましい。

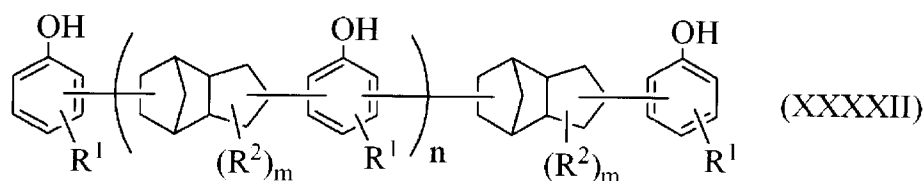
60℃より低いと成形時の染み出しにより成形性が低下する傾向にあり、150℃より高いと樹脂との相溶性が低下する傾向にある。アセナフチレンと共重合させる他の芳香族オレフィンとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、インデン、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル又はそれらのアルキル置換体等が挙げられる。また、上記した芳香族オレフィン以外に本発明の効果に支障の無い範囲で脂肪族オレフィンを併用することもできる。脂肪族オレフィンとしては、(メタ)アクリル酸及びそれらのエステル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、フマル酸及びそれらのエステル等が挙げられる。これら脂肪族オレフィンの使用量は重合モノマー全量中20質量%以下が好ましく、9質量%以下がより好ましい。

[0088] 硬化剤の一部又は全部とアセナフチレンとの予備混合の方法としては、硬化剤及びアセナフチレンをそれぞれ微細に粉砕し固体状態のままミキサー等で混合する方法、両成分を溶解する溶媒に均一に溶解させた後、溶媒を除去する方法、硬化剤及び／又はアセナフチレンの軟化点以上の温度で両者を溶融混合する方法等を行うことができるが、均一な混合物が得られて不純物の混入が少ない溶融混合法が好ましい。前記の方法により予備混合物（アセナフチレン変性硬化剤）が、製造される。溶融混合は、硬化剤及び／又はアセ

ナフチレンの軟化点以上の温度であれば制限はないが、 $100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $120 \sim 200^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。また、熔融混合は両者が均一に混合すれば混合時間に制限はないが、 $1 \sim 20$ 時間が好ましく、 $2 \sim 15$ 時間がより好ましい。硬化剤とアセナフチレンを予備混合する場合、混合中にアセナフチレンが重合もしくは硬化剤と反応しても構わない。

[0089] ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂としては、たとえば下記一般式（XXXXI）で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。

[0090] [化28]

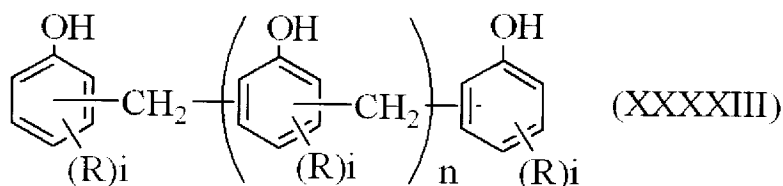


（ここで、 R^1 及び R^2 は水素原子及び炭素数 $1 \sim 10$ の置換又は非置換の一価の炭化水素基からそれぞれ独立して選ばれ、 n は $0 \sim 10$ の整数を示し、 m は $0 \sim 6$ の整数を示す。）

R^1 及び R^2 が水素原子である上記化合物としてはDPP（新日本石油化学株式会社製商品名）等が市販品として入手可能である。

[0091] ノボラック型フェノール樹脂としては、たとえば下記一般式（XXXXI）で示されるフェノール樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が挙げられ、なかでも下記一般式（XXXXIII）で示されるノボラック型フェノール樹脂が好ましい。

[0092] [化29]



（ここで、 R は水素原子及び炭素数 $1 \sim 10$ の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、 i は $0 \sim 3$ の整数を示し、 n は $0 \sim 10$ の整数を示す。）

)

[0093] 上記一般式 (X X X X I I I) 中の R としては、たとえば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基、ハロゲン化アルキル基、アミノ基置換アルキル基、メルカプト基置換アルキル基などの炭素数 1 ~ 10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基が挙げられ、なかでもメチル基、エチル基等のアルキル基及び水素原子が好ましく、水素原子がより好ましく、n の平均値が 0 ~ 8 であることが好ましい。上記一般式 (X X X X I I I) で示されるノボラック型フェノール樹脂としては、明和化成株式会社製商品名：H-4 が市販品として入手可能である。

ノボラック型フェノール樹脂を用いる場合、その配合量はその性能を発揮するために硬化剤全量中 30 質量%以上とすることが好ましく、50 質量%以上がより好ましい。

[0094] 上記の硬化剤は、いずれか 1 種を単独で用いても 2 種以上を組み合わせる用いてもよいが、2 種以上を組み合わせる用いる場合の配合量は、フェノール樹脂全量中合わせて 50 質量%以上とすることが好ましく、60 質量%以上がより好ましく、80 質量%以上がさらに好ましい。

[0095] 本発明において、(A) エポキシ樹脂と (B) 硬化剤との当量比、すなわちエポキシ基に対する硬化剤中の水酸基数の比 (硬化剤中の水酸基数 / エポキシ樹脂中のエポキシ基数) は、特に制限はないが、それぞれの未反応分を少なく抑えるために 0.5 ~ 2 の範囲に設定されることが好ましく、0.6 ~ 1.3 がより好ましい。成形性、耐半田リフロー性に優れる封止用エポキシ樹脂成形材料を得るためには 0.8 ~ 1.2 の範囲に設定されることがさらに好ましい。

[0096] [(C) 硬化促進剤]

本発明で用いられる (C) 硬化促進剤としては、封止用エポキシ樹脂成形材料で一般に使用されているもので特に限定はない。たとえば、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7、1, 5-ジアザビシクロ [4

3. 0] ノネン-5, 5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7等のシクロアミジン化合物及びこれらの化合物に無水マレイン酸、1, 4-ベンゾキノン、2, 5-トルキノン、1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジメチルベンゾキノン、2, 6-ジメチルベンゾキノン、2, 3-ジメトキシ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノン、2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノン、フェニル-1, 4-ベンゾキノン等のキノン化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等の π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の三級アミン類及びこれらの誘導体、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール類及びこれらの誘導体、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス（4-メチルフェニル）ホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン等の有機ホスフィン類及びこれらのホスフィン類に無水マレイン酸、上記キノン化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等の π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有するリン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムエチルトリフェニルボレート、テトラブチルホスホニウムテトラブチルボレート等のテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩及びこれらの誘導体などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上組み合わせ用いてもよい。

[0097] なかでも、硬化性及び流動性の観点からは第三ホスフィンとキノン化合物との付加物が好ましく、トリフェニルホスフィンとベンゾキノンとの付加物又はトリブチルホスフィンとベンゾキノンとの付加物がより好ましい。保存安定性の観点からはシクロアミジン化合物とフェノール樹脂との付加物が好

ましく、ジアザビスクロウンデセンのノボラック型フェノール樹脂塩がより好ましい。

これらの硬化促進剤の配合量は硬化促進剤全量中合わせて60質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましい。

[0098] 第三ホスフィンとキノン化合物との付加物に用いられる第三ホスフィンとしては特に制限はないが、たとえば、トリブチルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、ブチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-エチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-プロピルフェニル)ホスフィン、トリス(4-ブチルフェニル)ホスフィン、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフィン、トリス(*tert*-ブチルフェニル)ホスフィン、トリス(2,4-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリス(2,6-ジメチル-4-エトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-エトキシフェニル)ホスフィン等のアリール基を有する第三ホスフィンが挙げられ、成形性の点からはトリフェニルホスフィン及びトリブチルホスフィンが好ましい。

[0099] また、第三ホスフィンとキノン化合物との付加物に用いられるキノン化合物としては特に制限はないが、たとえば、*o*-ベンゾキノン、*p*-ベンゾキノン、ジフェノキノン、1,4-ナフトキノン、アントラキノン等が挙げられ、耐湿性又は保存安定性の観点からは*p*-ベンゾキノンが好ましい。

[0100] 硬化促進剤の配合量は、硬化促進効果が達成される量であれば特に限定されるものではないが、(A)エポキシ樹脂と(B)硬化剤の合計量100質量部に対して0.1~10質量部が好ましく、0.3~5質量部がより好ましい。0.1質量部未満では短時間で硬化させることが困難となり、10質量部を超えると硬化速度が早すぎて良好な成形品が得られない傾向がある。

[0101] [(D) 無機充てん剤]

本発明で用いられる（Ｄ）無機充てん剤は、吸湿性、線膨張係数低減、熱伝導性向上及び強度向上のために成形材料に配合されるものであり、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているものであれば特に制限されるものではないが、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、又はこれらを球形化したビーズ、ガラス繊維などが挙げられ、これらを単独で用いても２種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、線膨張係数低減の観点からは熔融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましく、充てん剤形状は成形時の流動性及び金型摩耗性の点から球形が好ましい。特にコストと性能のバランスの観点からは球状熔融シリカが好ましい。

[0102] 無機充てん剤の配合量は、本発明が達成される範囲であれば特に制限はないが、難燃性、成形性、吸湿性、線膨張係数低減及び強度向上の観点から、封止用エポキシ樹脂成形材料中 70～95 質量%が好ましく、吸湿性、線膨張係数低減の観点から 85～95 質量%がより好ましい。70 質量%未満では、難燃性及び耐リフロー性が低下する傾向があり、95 質量%を超えると流動性が不足する傾向がある。

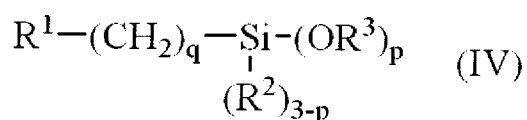
[0103] 本発明の成形材料は、耐リフロー性の向上の観点から、インデンオリゴマーを含むことが好ましい。インデンオリゴマーはインデン、アルキルインデン等のインデン類とスチレン、アルキルスチレン等のスチレン類とフェノール類の共重合樹脂である。製造方法としては、これらのモノマーをルイス酸、ブレンステッド酸、固体酸を触媒として、カチオン重合して得られる。インデン類の割合は共重合樹脂成分全体に対して 60 質量%以上であることが好ましく、他の構成モノマーとして、クマロン等の芳香族オレフィンを含有しても良い。インデン系オリゴマーとしては特に限定はないが、数平均分子量が 300～1000、軟化点が 50～160℃のものが特に好ましい。これらの具体例としては、東都化成株式会社製商品名 I-100 等が挙げられ

る。インデン系オリゴマーの配合量は特に限定はないが、(A)成分のエポキシ樹脂 100 質量部に対して 1 ~ 20 質量部であることが好ましい。

[0104] [一般式 (I V) で示すシラン化合物 (a)]

本発明の成形材料は、耐リフロー性向上の観点から、下記一般式 (I V) で示すシラン化合物 (a) を含むことが好ましい。下記一般式 (I) で示される化合物であれば特に制限は無く、いずれか 1 種を単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0105] [化30]



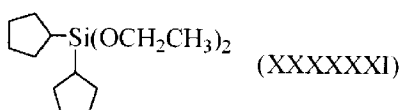
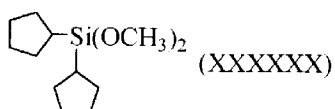
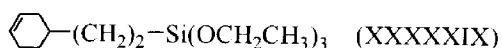
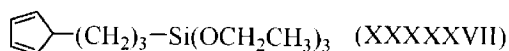
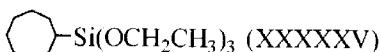
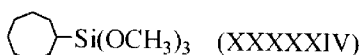
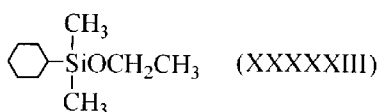
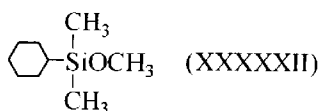
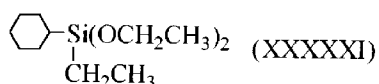
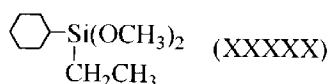
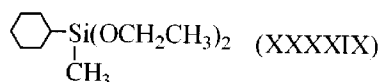
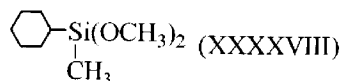
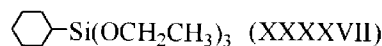
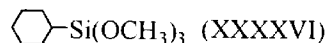
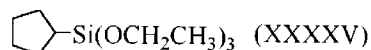
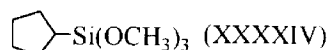
(式 (I V) で、 R^1 は炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基又はシクロアルケニル基を示し、 R^2 は R^1 と同じ又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を示し、 R^3 は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ で示す基の水素原子の一部が置換されていてもよく、 p は 1 ~ 3 の整数を示し、 q は 0 ~ 3 の整数を示す。)

[0106] 前記一般式 (I V) 中の R^1 としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキセニル基、シクロペンテニル基等が挙げられ、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が好ましい。 R^2 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、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、フェニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキセニル基、シクロペンテニル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が好ましい。 R^3 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、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、フェニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、メチル基及びエチル基が好ましい。また、これらの基は置換されていてもよい。

[0107] 上記一般式 (I V) で示されるシラン化合物の好ましい構造の具体例とし

ては、下記で示される化合物が挙げられる。

[0108] [化31]



[0109] 中でも流動性と成形性及び耐リフロー性のバランスに優れ、入手が容易である点から上記一般式 (XXXXVII) 及び (XXXXX) で示される化合物が特に好ましい。

一般式 (XXXXVII) で示される化合物としては、東レ・ダウコーニング株式会社製商品名：Z6187が市販品として入手可能で、一般式 (XXXXX) で示される化合物としては、東レ・ダウコーニング株式会社製商品名：Z6228が市販品として入手可能である。

[0110] また一般的にアルコキシシリル基又はフェノキシシリル基等の加水分解性基を有するシラン化合物は空気中の水分等で加水分解してシラノール基を生

成し、シラノール基同士の脱水縮合物を生じることが知られている。従って本発明で用いられる上記一般式（I V）で示されるシラン化合物（a）は、シラン化合物が加水分解して生成したシラノール基及び脱水縮合物を含んでもいても良い。

[0111] 上記一般式（I V）で示されるシラン化合物（a）の全配合量は、本発明の効果が達成される範囲であれば特に制限は無いが、流動性、成形性及び耐リフロー性の観点から封止用エポキシ樹脂成形材料中0.03～0.80質量%が好ましく、0.04～0.75質量%がより好ましく、0.05～0.7質量%がさらに好ましい。0.03質量%未満では発明の効果が小さくなる傾向にあり、0.8質量%を超える場合には流動性は向上するが成形性及び耐リフロー性が大幅に低下する傾向がある。

[0112] 本発明の成形材料は、成形材料中の樹脂成分と無機成分との接着性の向上等の観点から、必要に応じてシラン化合物（b）を含有することが好ましい。シラン化合物（b）とは、エポキシシラン、メルカプトシラン、アミノシラン、アルキルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン等の各種シラン系化合物であり、なお、シラン化合物（b）は、前記シラン化合物（a）と重複するシラン系化合物を除くものとする。

これらを例示すると、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(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、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメ

チルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -[ビス（ β -ヒドロキシエチル）]アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（トリメトキシシリルプロピル）エチレンジアミン、イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルシランジオール、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、トリフェニルシラノール、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリエトキシシラン、2-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、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、N-（3-トリエトキシシリルプロピル）フェニルイミン、3-（3-（トリエトキシシリル）プロピルアミノ）-N，N-ジメチルプロピオンアミド、N-トリエトキシシリルプロピル- β -アラニンメチルエステル、3-（トリエトキシシリルプロピル）ジヒドロ-3，5-フランジオン、ビス（トリメトキシシリル）ベンゼン等のシラン系化合物、1H-イミダゾール、2-アルキルイミダゾール、2，4-ジアアルキルイミダゾール、4-ビニルイミダゾール等のイミダゾール化合物と γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等の γ -グリシドキシプロピルアルコキシシランの反応物

であるイミダゾール系シラン化合物が挙げられる。これらの１種を単独で用いても２種以上を組み合わせ用いてもよい。

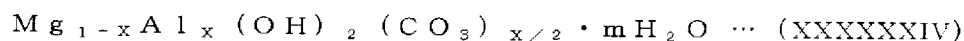
[0113] シラン化合物（ｂ）を配合する場合、その全配合量は成形性及び接着性の観点から封止用エポキシ樹脂成形材料中０．０６～２質量％が好ましく、０．１～０．７５質量％がより好ましく、０．２～０．７質量％がさらに好ましい。０．０６質量％未満では接着性向上効果が現れにくく、２質量％を超える場合にはボイド等の成形不良が発生しやすい傾向がある。

[0114] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、成形材料中の樹脂成分と無機成分との接着性を向上等の観点から、上記シラン化合物（ｂ）以外の従来公知のカップリング剤を配合してもよい。たとえば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（Ｎ－アミノエチルーアミノエチル）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（２，２－ジアリルオキシメチルー１－ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート等のチタネート系カップリング剤、アルミニウムキレート類、アルミニウム／ジルコニウム系化合物等が挙げられ、これらの１種を単独で用いても２種以上を組み合わせ用いてもよい。またこれらカップリング剤を配合する場合、その全配合量は成形性及び接着性の観点から封止用エポキシ樹脂成形材料中０．０６～２質量％が好ましく、０．１～０．７５質量％がより好ましく、０．２～０．７質量％がさらに好ましい。０．０６質量％未満では各種パッケージ部材との接着性が低下する傾向にあり、２質量％を超える場合にはボイド等の成形不良が発生しやすい

傾向がある。

[0115] また、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、I Cの耐湿性、高温放置特性を向上させる目的で陰イオン交換体を必要に応じて配合することができる。陰イオン交換体としては特に制限はなく、従来公知のものを用いることができるが、たとえば、ハイドロタルサイト類や、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ビスマスから選ばれる元素の含水酸化物等が挙げられ、これらを単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、下記組成式（XXXXXXIV）で示されるハイドロタルサイトが好ましい。

[0116] [化32]



（式（XXXXXXIV）中、 $0 < x \leq 0.5$ 、 m は正の数）

[0117] 陰イオン交換体の配合量は、ハロゲンイオンなどの陰イオンを捕捉できる充分量であれば特に限定されるものではないが、（A）エポキシ樹脂100質量部に対して、0.1～30質量部が好ましく、1～5質量部がより好ましい。

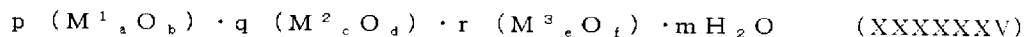
[0118] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、接着性をより向上させるために、必要に応じて接着促進剤を用いることができる。接着促進剤としては、たとえば、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、トリアジン等の誘導体、アントラニル酸、没食子酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アミノフェノール、キノリン等及びこれらの誘導体、脂肪族酸アミド化合物、ジチオカルバミン酸塩、チアジアゾール誘導体などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0119] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、必要に応じて離型剤を用いてもよい。離型剤としては、酸化型又は非酸化型のポリオレフィンを（A）エポキシ樹脂100質量部に対して0.01～10質量部用いることが好ましく、0.1～5質量部用いることがより好ましい。0.01質量部未満では

離型性が不十分となる傾向があり、10質量部を超えると接着性が低下する傾向がある。酸化型又は非酸化型のポリオレフィンとしては、ヘキスト株式会社製商品名H4やPE、PEDシリーズ等の数平均分子量が500~10000程度の低分子量ポリエチレンなどが挙げられる。また、これ以外の離型剤としては、たとえばカルナバワックス、モンタン酸エステル、モンタン酸、ステアリン酸等が挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上組み合わせ用いてもよい。酸化型又は非酸化型のポリオレフィンに加えてこれら他の離型剤を併用する場合、その配合量は合わせて(A)エポキシ樹脂100質量部に対して0.1~10質量部が好ましく、0.5~3質量部がより好ましい。

[0120] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、成形材料の難燃性向上のために、従来公知の難燃剤を必要に応じて配合することができる。たとえば、ブロム化エポキシ樹脂、三酸化アンチモン、赤リン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛等の無機物及び／又はフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂等で被覆された赤リン、リン酸エステル等のリン化合物、メラミン、メラミン誘導体、メラミン変性フェノール樹脂、トリアジン環を有する化合物、シアヌル酸誘導体、イソシアヌル酸誘導体等の窒素含有化合物、シクロホスファゼン等のリン及び窒素含有化合物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及び下記組成式(XXXXXXV)で示される複合金属水酸化物などが挙げられる。

[0121] [化33]



(式(XXXXXXV)で、 M^1 、 M^2 及び M^3 は互いに異なる金属元素を示し、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 p 、 q 及び m は正の数、 r は0又は正の数を示す。)

[0122] 上記組成式(XXXXXXV)中の M^1 、 M^2 及び M^3 は互いに異なる金属元素であれば特に制限はないが、難燃性の観点からは、 M^1 が第3周期の金属元

素、ⅠⅠA族のアルカリ土類金属元素、ⅠⅤB族、ⅠⅠB族、ⅤⅠⅠⅠ族、ⅠB族、ⅠⅠⅠA族及びⅠⅤA族に属する金属元素から選ばれ、 M^2 がⅠⅠⅠB～ⅠⅠB族の遷移金属元素から選ばれることが好ましく、 M^1 がマグネシウム、カルシウム、アルミニウム、スズ、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛から選ばれ、 M^2 が鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛から選ばれることがより好ましい。流動性の観点からは、 M^1 がマグネシウム、 M^2 が亜鉛又はニッケルで、 $r = 0$ のものが好ましい。p、q及びrのモル比は特に制限はないが、 $r = 0$ で、 p/q が $1/99 \sim 1/1$ であることが好ましい。なお、金属元素の分類は、典型元素をA亜族、遷移元素をB亜族とする長周期型の周期律表（出典：共立出版株式会社発行「化学大辞典4」1987年2月15日縮刷版第30刷）に基づいて行った。また、酸化亜鉛、錫酸亜鉛、硼酸亜鉛、酸化鉄、酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛、ジシクロペンタジエニル鉄等の金属元素を含む化合物などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。難燃剤の配合量は特に制限はないが、（A）エポキシ樹脂100質量部に対して1～30質量部が好ましく、2～15質量部がより好ましい。

[0123] また、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、カーボンブラック、有機染料、有機顔料、酸化チタン、鉛丹、ベンガラ等の着色剤を用いても良い。さらに、その他の添加剤として、シリコンオイルやシリコンゴム粉末等の応力緩和剤等を必要に応じて配合することができる。

[0124] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は、各種成分を均一に分散混合できるのであれば、いかなる手法を用いても調製できるが、一般的な手法として、所定の配合量の成分をミキサー等によって充分混合した後、ミキシングロール、押出機等によって熔融混練した後、冷却、粉碎する方法を挙げることができる。たとえば、上述した成分の所定量を均一に攪拌、混合し、予め70～140℃に加熱してあるニーダー、ロール、エクストルーダーなどで混練、冷却し、粉碎するなどの方法で得ることができる。成形条件に合うような寸法及び質量でタブレット化すると使いやすい。

[0125] 本発明で得られる封止用エポキシ樹脂成形材料により封止した素子を備えた電子部品装置としては、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス、シリコンウエハ等の支持部材に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子等の素子を搭載し、必要な部分を本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止した、電子部品装置などが挙げられる。このような電子部品装置としては、たとえば、リードフレーム上に半導体素子を固定し、ボンディングパッド等の素子の端子部とリード部をワイヤボンディングやバンプで接続した後、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料を用いてトランスファ成形等により封止してなる、DIP (Dual Inline Package)、PLCC (Plastic Leaded Chip Carrier)、QFP (Quad Flat Package)、SOP (Small Outline Package)、SOJ (Small Outline J-lead package)、TSOP (Thin Small Outline Package)、TQFP (Thin Quad Flat Package) 等の一般的な樹脂封止型IC、テープキャリアにバンプで接続した半導体チップを、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したTCP (Tape Carrier Package)、配線板やガラス上に形成した配線に、ワイヤボンディング、フリップチップボンディング、はんだ等で接続した半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子及び／又はコンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子を、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したCOB (Chip On Board) モジュール、ハイブリッドIC、マルチチップモジュール、裏面に配線板接続用の端子を形成した有機基板の表面に素子を搭載し、バンプ又はワイヤボンディングにより素子と有機基板に形成された配線を接続した後、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で素子を封止したBGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package) などが挙げられる。また、プリント回路板にも本発明の封止用エポキシ

樹脂成形材料は有効に使用できる。

- [0126] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて素子を封止する方法としては、低圧トランスファ成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形法、圧縮成形法等を用いてもよい。

実施例

- [0127] 次に実施例により本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

- [0128] [本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料の作製]

(実施例 1～26、比較例 1～13)

以下の成分をそれぞれ下記表 1～表 3 に示す質量部で配合し、混練温度 80℃、混練時間 10 分の条件でロール混練を行い、実施例 1～26 及び比較例 1～13 の封止用エポキシ樹脂成形材料を作製した。なお表中の空欄は配合無しを表す。

- [0129] (A) エポキシ樹脂としては、

エポキシ当量 200、軟化点 67℃のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂 1、住友化学工業株式会社製商品名 ESCN-190）、

エポキシ当量 196、融点 106℃のビフェニル型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂 2、ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名 YX-4000H）、

エポキシ当量 242、融点 118℃のチオジフェノール型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂 3、新日鐵化学株式会社製商品名 YSLV-120TE）、

エポキシ当量 241、軟化点 96℃のビフェニレン骨格含有フェノール・アラルキル型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂 4、日本化薬株式会社製商品名 CER-3000L）、

エポキシ当量 238、軟化点 52℃のフェノール・アラルキル樹脂のエポキシ化物（エポキシ樹脂 5、日本化薬株式会社製商品名 NC-2000L）

エポキシ当量 375、軟化点 80℃、臭素含有量 48 質量%のビスフェノール A 型ブロム化エポキシ樹脂（エポキシ樹脂 6）を使用した。

[0130] (B) 硬化剤としては、

水酸基当量 199、軟化点 89℃のフェノール・アラルキル樹脂（硬化剤 1、明和化成株式会社製商品名 MEH-7851）、

水酸基当量 176、軟化点 70℃のフェノール・アラルキル樹脂（硬化剤 2、三井化学株式会社製商品名 ミレックス XLC）、

水酸基当量 106、軟化点 64℃のノボラック型フェノール樹脂（硬化剤 3、明和化成株式会社製商品名 H-4）を使用した。

[0131] (C) 硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィンと p-ベンゾキノンのベタイン型付加物（硬化促進剤 1）、トリブチルホスフィンと p-ベンゾキノンのベタイン型付加物（硬化促進剤 2）を、(D) 無機充てん剤としては平均粒径 17.5 μm 、比表面積 3.8 m^2/g の球状溶融シリカを使用した。

[0132] (E) 成分のケイ素含有重合物としては、

重量平均分子量 (M_w) 2150、(E) ケイ素含有重合物中の全 R^1 における置換または非置換のフェニル基の割合 (Ph 基の割合) 75 モル%、Ph 基の割合を M_w で除した値 (Ph/M_w) 0.0349 のケイ素含有重合物（ケイ素含有重合物 1、東レ・ダウコーニング株式会社製商品名 217 FLAKE）、

M_w 3700、Ph 基の割合 46 モル%、 Ph/M_w 0.0124 のケイ素含有重合物

（ケイ素含有重合物 2、東レ・ダウコーニング株式会社製商品名 233 FLAKE）、

M_w 5350、Ph 基の割合 67 モル%、 Ph/M_w 0.0125 のケイ素含有重合物

（ケイ素含有重合物 3、東レ・ダウコーニング株式会社製商品名 220 FLAKE）、

M_w 3500、Ph 基の割合 52 モル%、 Ph/M_w 0.0149 のケイ素含有重合物

(ケイ素含有重合物 4、東レ・ダウコーニング株式会社製商品名 S H 6 0 1 8) を使用した。

なお、ケイ素含有重合物 1 及び 3 は一般式 (I) 及び一般式 (I I) で示す構造を有し、ケイ素含有重合物 2 及び 4 は一般式 (I) ~ (I I I) で示す構造の全てを有する。

[0133] (E) 成分以外、すなわち本発明達成するための好ましい範囲以外のケイ素含有重合物としては、

Mw 8 5 0、Ph 基の割合 1 5 モル%、Ph/Mw 0. 0 1 7 7 のケイ素含有重合物 (ケイ素含有重合物 5、東レ・ダウコーニング株式会社製商品名 D C 3 0 3 7)、

Mw 1 3 5 0、Ph 基の割合 3 3 モル%、Ph/Mw 0. 0 2 4 4 のケイ素含有重合物

(ケイ素含有重合物 6、東レ・ダウコーニング株式会社製商品名 D C 3 0 7 4)

Mw 7 9 0 0、フェニル基の割合 3 4 モル%、Ph/Mw 0. 0 0 4 3 のケイ素含有重合物 (ケイ素含有重合物 7、東レ・ダウコーニング株式会社製商品名 2 4 9 F L A K E)

室温における粘度 4 0 0 m P a · S のフェニルメチルシリコーン (ケイ素含有重合物 8、信越化学株式会社製商品名 K F 5 4)

エポキシ当量 1 6 6 0、軟化点 8 0 °C のポリシロキサン (ケイ素含有重合物 9、東レ・ダウコーニング株式会社製商品名 A Y 4 2 - 1 1 9) を使用した。

なお、ケイ素含有重合物 5 及び 6 は、一般式 (I) ~ (I I I) で示す各構造において、酸素原子と結合している水素原子がメチル基に置換された構造の全てを有し、ケイ素含有重合物 7 は、一般式 (I) ~ (I I I) で示す構造の全てを有し、ケイ素含有重合物 8 は、一般式 (I I) で示す構造のみを有し、ケイ素含有重合物 9 は、構造中にエポキシ基を含有する。

[0134] インデンオリゴマーとしては、東都化成株式会社製商品名 I - 1 0 0 を使

用した。

シラン化合物（a）としては、ビスーシクロペンチルジメトキシシラン（東レ・ダウコーニング株式会社製商品名Z6228）を使用した。

シラン化合物（b）としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（シラン化合物（b）-1）、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン（シラン化合物（b）-2）、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン（シラン化合物（b）-3）を使用した。

その他の添加成分としては、カルナバワックス、三酸化アンチモン、カーボンブラックを使用した。

[0135] [封止用エポキシ樹脂製形材料の評価]

実施例1～26及び比較例1～13で作製した封止用エポキシ樹脂成形材料の特性を、次の（1）～（5）の各特性試験により評価した。評価結果を下記表1～表3に示す。なお、封止用エポキシ樹脂成形材料の成形は、明記しない限りトランスファ成形機により、金型温度180℃、成形圧力6.9 MPa、硬化時間90秒で成形した。また、必要に応じて後硬化は180℃で5時間の条件で行った。

（1）スパイラルフロー

EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて、封止用エポキシ成形材料を上記条件で成形し、流動距離（cm）を求めた。

（2）熱時硬度

封止用エポキシ樹脂成形材料を上記条件で直径50mm×厚さ3mmの円板に成形し、成形後直ちにショアD型硬度計（（株）上島製作所製HD-1120（タイプD））を用いて測定した。

（3）室温曲げ弾性率及び260℃曲げ弾性率

封止用エポキシ樹脂成形材料を上記条件で10mm×70mm×3mmに成形、後硬化して試験片を作製し、A&D社製テンシロンを用い、JIS-K-6911に準拠した3点支持型曲げ試験を室温及び260℃の恒温槽内で行い、それぞれ室温曲げ弾性率（GPa）及び260℃曲げ弾性率（MP

a) を求めた。

(4) 耐リフロー性

8 mm × 10 mm × 0.4 mm のシリコンチップを搭載した外形寸法 20 mm × 14 mm × 2 mm の 80 ピンフラットパッケージ (QFP) (リードフレーム材質: 銅合金、ダイパッド部上面およびリード先端銀メッキ処理品) を、封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて上記条件で成形、後硬化して作製し、85℃、85%RH の条件で 168 時間加湿した後、所定温度 (235℃、245℃、255℃、265℃)、10 秒の条件でリフロー処理を行い、パッケージ外部のクラックの有無を目視で、パッケージ内部の剥離発生の有無を超音波探傷装置 (日立建機 (株) 製 HYE-FOCUS) でそれぞれ観察し、試験パッケージ数 (10) に対するクラック及び剥離発生パッケージ数の総和で評価した。

(5) 難燃性

厚さ 1/16 インチ (約 1.6 mm) の試験片を成形する金型を用いて、封止用エポキシ樹脂成形材料を上記条件で成形して後硬化を行い、UL-94 試験法に従って難燃性を評価した。

[0136]

[表1]

項目			実施例												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
封止用エポキシ樹脂成形材料の配合組成	エポキシ樹脂	1	85												
		2		100											
		3			100										
		4				100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		6	15												
	硬化剤	1				82.2									
		2		89.8	72.7		72.7	72.7	72.7	72.7	72.7	72.7	72.7	72.7	72.7
		3	49.3												
	ケイ素含有重合物	1	10.0	10.0	10.0	10.0	2.5	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0	10.0	10.0	10.0
	シラン化合物(a)														5.0
	シラン化合物(b)	1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5		7.5	7.5
		2											7.5		
	硬化促進剤	1	2.8		3.8		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		2		4.5		3.0									
	インデンオリゴマー													10.0	10.0
	三酸化アンチモン		6.0												
	カルナバワックス		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	カーボンブラック		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	溶融シリカ		1254	1615	1481	1512	1388	1406	1443	1516	1589	1663	1443	1516	1553
エポキシ樹脂に対するケイ素含有重合物量(質量%)			10.0	10.0	10.0	10.0	2.5	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0	10.0	10.0	10.0
判定項目	スパイラルフロー(cm)		78	100	97	97	87	91	92	94	92	90	92	93	120
	熱時硬度		82	81	81	81	82	82	81	79	77	75	83	80	79
	室温曲げ弾性率(GPa)		21.6	27.5	27.5	26.0	28.3	27.2	26.0	24.8	24.0	23.5	26.1	26.0	26.0
	260℃曲げ弾性率(MPa)		800	640	630	550	680	640	620	590	570	550	660	530	450
	耐リフロー性	235℃	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
		245℃	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
		255℃	4/10	1/10	0/10	0/10	1/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
		265℃	5/10	4/10	3/10	3/10	9/10	4/10	3/10	2/10	2/10	2/10	4/10	2/10	1/10
	難燃性 総残炎時間(s)		15	46	44	19	40	36	32	32	32	31	28	34	34
	判定		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[0137]

[表2]

項目			実施例												
			14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
封止用エポキシ樹脂成形材料の配合組成	エポキシ樹脂	2							100						
		3								100					
		4					100				100	100		100	
		5	100	100	100	100		100					100		100
	硬化剤	1									82.2				
		2	73.9	73.9	73.9	73.9	72.7	73.9	89.8	72.7		72.7	73.9	72.7	73.9
	ケイ素含有重合物	1	10.0	10.0	10.0	10.0									
		2					10.0	10.0							
		3							10.0	10.0	10.0	10.0	10.0		
		4												10.0	10.0
	シラン化合物(a)					5.0									
	シラン化合物(b)	1	7.5		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
		2		7.5											
	硬化促進剤	1	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		3.8		3.0	3.0	3.0	3.0
		2							4.5		3.0				
	インデンオリゴマー				10.0	10.0									
カルナバワックス		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
カーボンブラック		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
溶融シリカ		1419	1419	1490	1526	1443	1419	1615	1481	1512	1443	1419	1443	1419	
エポキシ樹脂に対するケイ素含有重合物量(質量%)			10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
判定項目	スパイラルフロー(cm)		93	93	95	120	86	87	94	91	91	86	87	88	89
	熱時硬度		80	82	79	79	81	80	81	81	81	81	80	81	80
	室温曲げ弾性率(GPa)		24.5	24.5	24.5	24.5	25.8	24.2	27.5	27.5	26.0	25.8	24.0	26.0	24.5
	260℃曲げ弾性率(MPa)		590	640	490	420	650	630	640	630	550	650	630	640	610
	耐リフロー性	235℃	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
		245℃	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
		255℃	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	1/10	1/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
		265℃	4/10	4/10	3/10	2/10	5/10	5/10	5/10	4/10	4/10	4/10	5/10	3/10	4/10
	難燃性 総残炎時間(s)		35	31	37	37	41	42	48	48	22	39	39	39	41
	判定		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[0138]

[表3]

項目			比較例												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
封止用エポキシ樹脂成形材料の配合組成	エポキシ樹脂	1	85												
		2		100											
		3			100										
		4				100	100		100	100	100	100	100	100	100
		5						100							
		6	15												
	硬化剤	1				82.2									
		2		89.8	72.7		72.7	73.9	72.7	72.7	72.7	72.7	72.7	72.7	72.7
		3	49.3												
	ケイ素含有重合物	5									10.0				
		6										10.0			
		7											10.0		
		8												10.0	
		9													10.0
	シラン化合物(a)														
	シラン化合物(b)	1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
		2													
		3								5.0					
	硬化促進剤	1	2.8		3.8		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		2		4.5		3.0									
	インデンオリゴマー								10.0						
	三酸化アンチモン		6.0												
	カルナバワックス		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	カーボンブラック		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	熔融シリカ		1184	1540	1406	1439	1369	1347	1443	1406	1443	1443	1443	1443	1443
	エポキシ樹脂に対するケイ素含有重合物量(質量%)		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
判定項目	スパイラルフロー(cm)		73	95	92	92	87	88	88	83	92	92	80	78	90
	熱時硬度		82	81	81	81	82	80	81	84	80	80	80	80	80
	室温曲げ弾性率(GPa)		24.0	30.6	30.6	28.9	28.9	27.2	28.9	28.9	28.3	28.3	25.5	28.2	27.5
	260°C曲げ弾性率(MPa)		880	700	690	600	690	660	620	730	600	620	710	630	690
	耐リフロー性	235°C	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
		245°C	1/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	2/10	1/10	1/10	1/10	1/10	0/10
		255°C	5/10	5/10	4/10	4/10	4/10	4/10	2/10	8/10	5/10	5/10	6/10	6/10	5/10
		265°C	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	6/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	難燃性 総残炎時間(s)		15	48	48	22	40	41	41	41	67	60	46	70	33
	判定		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0	V-1	V-0

[0139] 表1～表3から以下のことがわかった。

(E) 成分の化合物を配合していない比較例1～13は耐リフロー性が劣っている。直鎖状のポリシロキサンを配合した比較例12は難燃性に劣り、エポキシ基含有分岐状ポリシロキサンを配合した14は曲げ弾性率が十分に低下できていないことがわかる。(E) 成分の化合物の重量平均分子量が、本発明の範囲外である比較例9～11は耐リフロー性に劣っており、比較例9及び10は難燃性にも劣っておりUL-94 V-0を達成していない。

[0140] これに対し、(E) 成分の化合物を本発明の範囲内に配合し、(E) 成分

以外のケイ素含有重合物、シラン化合物（b）の配合組成が一部異なる以外は同一樹脂組成の比較例と比べ、実施例 1～26 は耐リフロー性が良好で、全て UL-94 V-0 を達成し、難燃性が良好で、また成形性も良好である。さらにはインデンオリゴマーを含む実施例 12 及び 16、シラン化合物（a）をさらに含む実施例 13 及び 17 では耐リフロー性に特に優れている。

請求の範囲

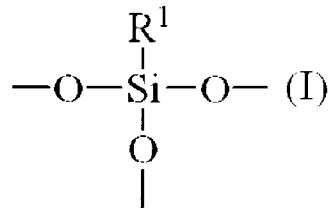
[請求項1]

(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) 硬化促進剤、(D) 無機充てん剤、及び (E) ケイ素含有重合物を含有し、

(E) ケイ素含有重合物は、下記一般式 (I)、下記一般式 (I I)、下記一般式 (I I I) で示す構造のうちのいずれか 2 つまたは全ての構造を有し、

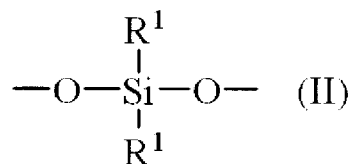
(E) ケイ素含有重合物の重量平均分子量が、1500 以上 7000 以下である封止用エポキシ樹脂成形材料。

[化1]



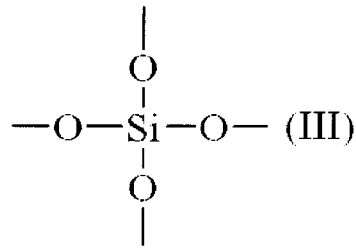
(式 (I) で、 R^1 は置換又は非置換の炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を示す。酸素原子の少なくとも 1 つはシロキサン結合を構成する酸素原子であり、当該酸素原子以外の酸素原子は水素原子と結合している。)

[化2]



(式 (I I) で、 R^1 は置換又は非置換の炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を示し、式中の R^1 はそれぞれ同一でも異なってもよい。酸素原子の少なくとも一方はシロキサン結合を構成する酸素原子であり、当該酸素原子以外の酸素原子は水素原子と結合している。)

[化3]



(式 (I I I) で、酸素原子の少なくとも 1 つはシロキサン結合を構成する酸素原子であり、当該酸素原子以外の酸素原子は水素原子と結合している。)

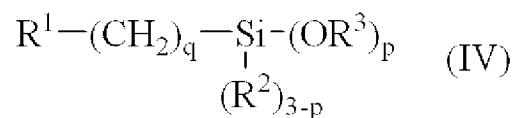
[請求項2] (E) ケイ素含有重合物の含有量が、封止用エポキシ樹脂成形材料中の (A) エポキシ樹脂に対して、2.5 質量%以上 40 質量%以下である封止用エポキシ樹脂成形材料。

[請求項3] 封止用エポキシ樹脂成形材料中の (E) ケイ素含有重合物中の全 R¹における置換または非置換のフェニル基の割合が 40 モル%以上 100 モル%以下である請求項 1 又は 2 に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[請求項4] インデンオリゴマーをさらに含有する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[請求項5] 下記一般式 (I V) で示すシラン化合物 (a) をさらに含有する請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[化4]



(式 (I V) で、R¹は炭素数 5 ～ 8 のシクロアルキル基又はシクロアルケニル基を示し、R²はR¹と同じ又は炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を示し、R³は炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を示し、R¹～R³で示す基の水素原子の一部が置換されていてもよく、p は 1 ～ 3 の整数を示

し、 q は0～3の整数を示す。)

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料により封止された素子を備える電子部品装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L63/00(2006.01)i, C08L83/04(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, C08L83/04, 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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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 Y A	JP 61-254654 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 12 November 1986 (12.11.1986), claims; page 3, upper left column, line 16 to upper right column, line 10; page 4, upper right column, line 2 to page 5, upper right column, line 12; examples (Family: none)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 63-75024 A (Toshiba Corp.), 05 April 1988 (05.04.1988), claims; page 4, lower right column, line 12 to page 5, upper right column, line 14; examples (Family: none)	1-3, 6 4 5

☒ 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
16 May, 2011 (16.05.11)Date of mailing of the international search report
24 May, 2011 (24.05.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057702

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 63-142025 A (Toshiba Chemical Corp.), 14 June 1988 (14.06.1988), claims; page 3, lower left column, lines 3 to 13; examples (Family: none)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 1-161037 A (Toshiba Chemical Corp.), 23 June 1989 (23.06.1989), claims; page 3, lower left column, lines 3 to 12; examples (Family: none)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 63-230725 A (Fujitsu Ltd.), 27 September 1988 (27.09.1988), claims; examples (Family: none)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 4-53865 A (Toray Industries, Inc.), 21 February 1992 (21.02.1992), claims; page 7, upper right column, line 2 to page 8, upper left column, line 1; examples (Family: none)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 4-53823 A (Toray Industries, Inc.), 21 February 1992 (21.02.1992), claims; page 6, lower left column, line 2 to page 8, upper left column, line 2; examples (Family: none)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 4-53822 A (Toray Industries, Inc.), 21 February 1992 (21.02.1992), claims; page 6, lower left column, line 2 to page 8, upper left column, line 2; examples (Family: none)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 4-15219 A (Toray Industries, Inc.), 20 January 1992 (20.01.1992), claims; page 6, upper right column, line 5 to page 7, lower right column, line 5; examples (Family: none)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 8-81544 A (Toshiba Chemical Corp.), 26 March 1996 (26.03.1996), claims; paragraph [0011]; examples (Family: none)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 8-104795 A (Toshiba Chemical Corp.), 23 April 1996 (23.04.1996), claims; paragraph [0011]; examples (Family: none)	1-3, 6 4 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057702

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2000-17149 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 18 January 2000 (18.01.2000), claims; paragraph [0009]; examples (Family: none)	1-3, 6 4 5
Y A	JP 2001-151861 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 05 June 2001 (05.06.2001), claims; paragraph [0020]; examples (Family: none)	4 1-3, 5, 6
Y A	JP 2009-102622 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 May 2009 (14.05.2009), claims; paragraphs [0101] to [0107]; examples (Family: none)	4 1-3, 5, 6
A	JP 2005-247890 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 September 2005 (15.09.2005), claims; examples (Family: none)	1-6
P, A	JP 2011-1519 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims; examples (Family: none)	1-6

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, C08L83/04(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, C08L83/04, 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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 Y A	JP 61-254654 A (株式会社豊田中央研究所) 1986. 11. 12, 特許請求の範囲、3 頁左上欄 1 6 行 - 同右上欄 1 0 行、4 頁右上欄 2 行 - 5 頁右上欄 1 2 行、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 63-75024 A (株式会社東芝) 1988. 04. 05, 特許請求の範囲、4 頁右下欄 1 2 行 - 5 頁右上欄 1 4 行、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6 4 5

☒ 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

1 6 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 5 . 2 0 1 1

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)

大久保 智之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 4 4 6

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 Y A	JP 63-142025 A (東芝ケミカル株式会社) 1988.06.14, 特許請求の 範囲、3 頁左下欄 3 - 1 3 行、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 1-161037 A (東芝ケミカル株式会社) 1989.06.23, 特許請求の範 囲、3 頁左下欄 3 - 1 2 行、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 63-230725 A (富士通株式会社) 1988.09.27, 特許請求の範囲、 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 4-53865 A (東レ株式会社) 1992.02.21, 特許請求の範囲、7 頁 右上欄 2 行 - 8 頁左上欄 1 行、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 4-53823 A (東レ株式会社) 1992.02.21, 特許請求の範囲、6 頁 左下欄 2 行 - 8 頁左上欄 2 行、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 4-53822 A (東レ株式会社) 1992.02.21, 特許請求の範囲、6 左 下欄 2 行 - 8 頁左上欄 2 行、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 4-15219 A (東レ株式会社) 1992.01.20, 特許請求の範囲、6 頁 右上欄 5 行 - 7 頁右下欄 5 行、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 8-81544 A (東芝ケミカル株式会社) 1996.03.26, 特許請求の範 囲、【0 0 1 1】、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 8-104795 A (東芝ケミカル株式会社) 1996.04.23, 特許請求の範 囲、【0 0 1 1】、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6 4 5
X Y A	JP 2000-17149 A (日本化薬株式会社) 2000.01.18, 特許請求の範囲、 【0 0 0 9】、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6 4 5

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
Y A	JP 2001-151861 A (松下電工株式会社) 2001.06.05, 特許請求の範囲、【0020】、実施例 (ファミリーなし)	4 1-3, 5, 6
Y A	JP 2009-102622 A (日立化成工業株式会社) 2009.05.14, 特許請求の範囲、【0101】 - 【0107】、実施例 (ファミリーなし)	4 1-3, 5, 6
A	JP 2005-247890 A (日立化成工業株式会社) 2005.09.15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6
P, A	JP 2011-1519 A (日立化成工業株式会社) 2011.01.06, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6