

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 1 月 19 日 (19.01.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/006593 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/012831
- (22) 国際出願日: 2005 年 7 月 12 日 (12.07.2005)
- (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2004-206396 2004 年 7 月 13 日 (13.07.2004) 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 CO., 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): 池澤 良一 (IKEZAWA, Ryoichi). 吉沢 秀崇 (YOSHIZAWA, Hidetaka). 赤城 清一 (AKAGI, Seiichi).
- (74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EPOXY RESIN MOLDING MATERIAL FOR SEALING AND ELECTRONIC COMPONENT DEVICE

(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: An epoxy resin molding material for sealing includes (A) an epoxy resin, (B) a curing agent and (C) magnesium hydroxide. The magnesium hydroxide has a [101]/[001] peak intensity ratio of 0.9 or more in X-ray diffraction, a BET ratio surface area of $1\text{--}4\text{ m}^2/\text{g}$ and an average particle diameter of $5\text{ }\mu\text{m}$ or less. An electronic component device is provided with the epoxy resin molding material for sealing, which has excellent reliabilities in flame resistance, moldability, reflow resistance, moisture resistance, high-temperature shelf test and the like and is suitable for sealing a VLSI, and an element sealed with such molding material.

(57) 要約: 本発明は、(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) 水酸化マグネシウムを含有し、(C) 水酸化マグネシウムが X 線回折での [101]/[001] ピーク強度比が 0.9 以上で、BET 比表面積が $1\text{--}4\text{ m}^2/\text{g}$ 、かつ平均粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるものを含む封止用エポキシ樹脂成形材料に関し、これにより、難燃性、成形性、耐リフロー性、耐湿性及び高温放置特性等の信頼性に優れ、VLSI の封止用に好適な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を提供する。



WO 2006/006593 A1

明 細 書

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] 従来から、トランジスタ、IC等の電子部品装置の素子封止の分野では生産性、コスト等の面から樹脂封止が主流となり、エポキシ樹脂成形材料が広く用いられている。この理由としては、エポキシ樹脂が電気特性、耐湿性、耐熱性、機械特性、インサート品との接着性などの諸特性にバランスがとれているためである。これらの封止用エポキシ樹脂成形材料の難燃化は主にテトラブロモビスフェノールAのジグリシジルエーテル等のブROM化樹脂と酸化アンチモンとの組合せにより行われている。
- [0003] 近年、環境保護の観点からハロゲン化樹脂やアンチモン化合物に量規制の動きがあり、封止用エポキシ樹脂成形材料についてもノンハロゲン化(ノンブROM化)及びノンアンチモン化の要求が出てきている。また、プラスチック封止ICの高温放置特性にブROM化合物が悪影響を及ぼすことが知られており、この観点からもブROM化樹脂量の低減が望まれている。
- [0004] そこで、ブROM化樹脂や酸化アンチモンを用いずに難燃化を達成する手法としては、赤リンを用いる方法(例えば日本国特開平9-227765号公報参照。)、リン酸エステル化合物を用いる方法(例えば日本国特開平9-235449号公報参照。)、ホスファゼン化合物を用いる方法(例えば日本国特開平8-225714号公報参照。)、金属水酸化物を用いる方法(例えば日本国特開平9-241483号公報参照。)、金属水酸化物と金属酸化物を併用する方法(例えば日本国特開平9-100337号公報参照。)、フェロセン等のシクロペンタジエニル化合物(例えば日本国特開平11-269349号公報参照。)、アセチルアセトナート銅(例えば、加藤寛、機能材料(シーエムシー出版)、11(6)、34(1991)参照。)等の有機金属化合物を用いる方法などのハロゲン、アンチモン以外の難燃剤を用いる方法、充填剤の割合を高くする方法(例えば

日本国特開平7-82343号公報参照。)、難燃性の高い樹脂を使用する方法(例えば日本国特開平11-140277号公報参照。)、表面に処理を施した金属水酸化物を使用する方法(例えば日本国特開平1-24503号公報及び特開平10-338818号公報参照。)等が試みられている。

発明の開示

- [0005] しかしながら、封止用エポキシ樹脂成形材料に赤リンを用いた場合は耐湿性の低下の問題、リン酸エステル化合物やホスファゼン化合物を用いた場合は可塑化による成形性の低下や耐湿性の低下の問題、金属水酸化物を用いた場合は流動性や金型離型性の低下の問題、金属酸化物を用いた場合や、充填剤の割合を高くした場合は流動性の低下の問題がそれぞれある。また、アセチルアセトナート銅等の有機金属化合物を用いた場合は、硬化反応を阻害し成形性が低下する問題がある。さらには難燃性の高い樹脂を使用する方法では、難燃性が電子部品装置の材料に求められる規格UL-94 V-0を十分に満足するものではなかった。
- [0006] また金属水酸化物の中で水酸化マグネシウムは耐熱性が高く、封止用エポキシ樹脂成形材料に好適に使用される可能性が示唆されていた。しかし、多量に添加しないと難燃性が発現せず、これにより流動性等の成形性が損なわれるといった問題があった。また耐酸性に劣るため、半導体装置作製時の半田メッキ工程にて表面が腐食され白化現象が起こるといった問題も有していた。このような問題は上記表面処理にても解決できるものではなかった。
- [0007] 以上のようにこれらノンハロゲン、ノンアンチモン系の難燃剤、充填剤の割合を高くする方法及び難燃性の高い樹脂を使用する方法では、いずれの場合もブロム化樹脂と酸化アンチモンを併用した封止用エポキシ樹脂成形材料と同等の成形性、信頼性及び難燃性を得るに至っていない。
- [0008] 本発明はかかる状況に鑑みなされたもので、ノンハロゲンかつノンアンチモンで、成形性、耐リフロー性、耐湿性及び高温放置特性等の信頼性を低下させずに難燃性が良好な封止用エポキシ樹脂材料、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。
- [0009] 本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の水酸

化マグネシウムを配合した封止用エポキシ樹脂成形材料により上記の目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 本発明は以下の(1)～(27)に関する。

[0011] (1) (A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤、(C)水酸化マグネシウムを含有し、(C)水酸化マグネシウムがX線回折での[101]/[001]ピーク強度比が0.9以上で、BET比表面積が $1\sim 4\text{m}^2/\text{g}$ 、かつ平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下であるものを含む封止用エポキシ樹脂成形材料。

[0012] (2) (C)水酸化マグネシウム粒子が原料水酸化マグネシウムもしくは原料酸化マグネシウムの水懸濁液に、水酸化リチウムもしくは水酸化ナトリウムを、水酸化マグネシウム換算の固形分100質量%に対して、100質量%以上添加して湿式粉碎し、 $180\sim 230^\circ\text{C}$ で水熱処理して得られたものであることを特徴とする上記(1)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[0013] (3) (C)水酸化マグネシウムの表面に、Si化合物とAl化合物との混合被覆層を SiO_2 と Al_2O_3 換算の合計量で水酸化マグネシウム100質量%に対して、0.2～10質量%の割合で形成したものを含有する上記(1)又は(2)いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[0014] (4) Si化合物がケイ酸ソーダ、コロイダルシリカ及びこれらの前駆体からなる群の少なくとも1種の化合物、Al化合物が塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、アルミン酸ソーダ、アルミナゾル及びこれらの前駆体からなる群の少なくとも1種の化合物を各々含む上記(3)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

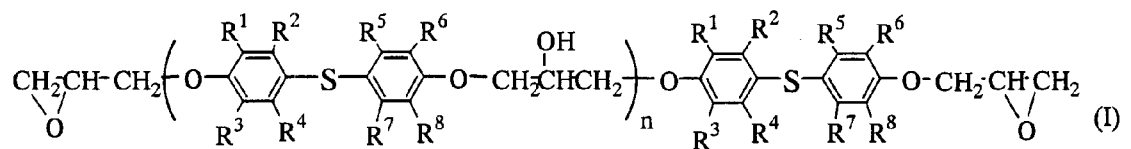
[0015] (5) Si化合物とAl化合物の混合被覆層を形成した水酸化マグネシウムがさらに脂肪族金属塩、シランカップリング剤の少なくとも1種により、水酸化マグネシウム100質量%に対して0.1～10質量%の割合で表面処理されているものを含む上記(3)又は(4)いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[0016] (6) (C)水酸化マグネシウムが(A)エポキシ樹脂100質量部に対し、5～300質量部含有する上記(1)～(5)いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[0017] (7) (D)金属酸化物をさらに含有する上記(1)～(6)いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

- [0018] (8) (D) 金属酸化物が典型金属元素の酸化物及び/又は遷移金属元素の酸化物から選ばれる上記(7)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [0019] (9) (D) 金属酸化物が亜鉛、マグネシウム、銅、鉄、モリブデン、タングステン、ジルコニウム、マンガン及びカルシウムの酸化物の少なくとも1種である上記(8)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [0020] (10) (A) エポキシ樹脂がビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、硫黄原子含有エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、ビフェニレン型エポキシ樹脂及びナフトール・アラルキル型フェノール樹脂の少なくとも1種を含有する上記(1)～(9)いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [0021] (11) 硫黄原子含有エポキシ樹脂が下記一般式(I)で示される化合物である上記(10)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

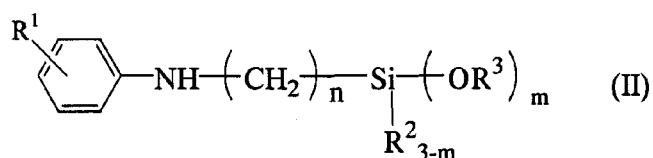
[化1]



- [0022] (一般式(I)で、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子、置換又は非置換の炭素数1～10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0～3の整数を示す。)
- (12) (B) 硬化剤がビフェニル型フェノール樹脂、アラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、トリフェニルメタン型フェノール樹脂及びノボラック型フェノール樹脂の少なくとも1種を含有する上記(1)～(11)いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [0023] (13) (E) 硬化促進剤をさらに含有する上記(1)～(12)いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [0024] (14) (E) 硬化促進剤がホスフィン化合物とキノン化合物との付加物を含む上記(13)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

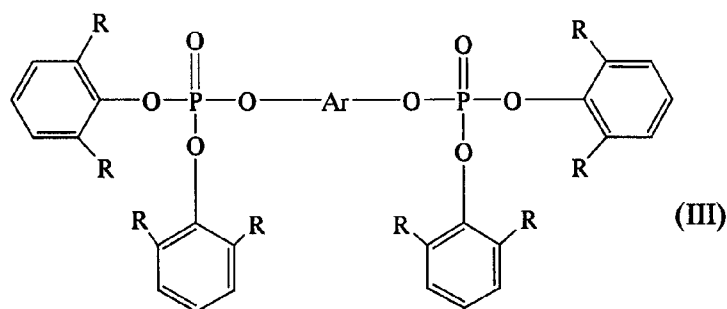
- [0025] (15) (E) 硬化促進剤が、リン原子に少なくとも一つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加物を含む上記(14)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [0026] (16) (F) カップリング剤をさらに含有する上記(1)～(15)いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [0027] (17) (F) カップリング剤が2級アミノ基を有するシランカップリング剤を含有する上記(16)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [0028] (18) 2級アミノ基を有するシランカップリング剤が下記一般式(II)で示される化合物を含有する上記(17)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[化2]



- [0029] (一般式(II)で、 R^1 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基及び炭素数1～2のアルコキシ基から選ばれ、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基及びフェニル基から選ばれ、 R^3 はメチル基又はエチル基を示し、 n は1～6の整数を示し、 m は1～3の整数を示す。)
- (19) (G) リン原子を有する化合物をさらに含有する上記(1)～(18)いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [0030] (20) (G) リン原子を有する化合物がリン酸エステル化合物を含有する上記(19)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [0031] (21) リン酸エステル化合物が下記一般式(III)で示される化合物を含有する上記(20)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

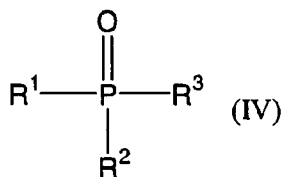
[化3]



[0032] (一般式(III)で、式中の8個のRは炭素数1～4のアルキル基を示し、全て同一でも異なってもよい。Arは芳香族環を示す。)

(22) (G)リン原子を有する化合物がホスフィンオキサイドを含有し、該ホスフィンオキサイドが下記一般式(IV)で示されるホスフィン化合物を含有する上記(19)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[化4]



[0033] (一般式(IV)で、R¹、R²及びR³は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、すべて同一でも異なってもよい。ただしすべてが水素原子である場合を除く。)

(23) (H) 重量平均分子量が4,000以上の直鎖型酸化ポリエチレン、および(I)炭素数5～30のα-オレフィンと無水マレイン酸との共重合物を炭素数5～25の一価のアルコールでエステル化した化合物をさらに含有する上記(1)～(22)いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[0034] (24) (H)成分および(I)成分の少なくとも一方が、(A)成分の一部または全部と予備混合されてなる上記(23)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[0035] (25) (J)無機充填剤をさらに含有する上記(1)～(24)いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

- [0036] (26) (C) 水酸化マグネシウムと(J) 無機充填剤の含有量の合計が封止用エポキシ樹脂成形材料に対して60～95質量%である上記(25)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [0037] (27) 上記(1)～(26)のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止された素子を備えた電子部品装置。
- [0038] 本発明による封止用エポキシ樹脂成形材料は難燃性が良好で、かつ成形性や耐リフロー性、耐湿性及び高温放置特性等の信頼性が良好な電子部品装置等の製品を得ることができ、その工業的価値は大である。
- [0039] 本願の開示は、2004年7月13日に出願された特願2004-206396号に記載の主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

発明を実施するための最良の形態

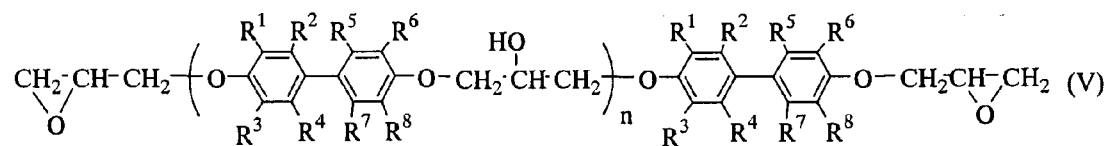
- [0040] 本発明において用いられる(A)エポキシ樹脂は、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、たとえば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン骨格を有するエポキシ樹脂(トリフェニルメタン型エポキシ樹脂)をはじめとする、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール類及び／又は α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリ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(ノボラック型エポキシ樹脂);ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、アルキル置換又は非置換のビ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リ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(ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂);ナフタレン環を有するエポキシ樹脂(ナフタレン型エポキシ樹脂);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;ビフェニレン型エポキシ樹脂;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;硫黄原子含有エポキシ樹脂などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0041] なかでも、耐リフロー性の観点からはビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂及び硫黄原子含有エポキシ樹脂が好ましく、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及びトリフェニルメタン型エポキシ樹脂が好ましく、難燃性の観点からはビフェニレン型エポキシ樹脂及びナフトール・アラルキル型エポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ樹脂の少なくとも1種を含有していることが好ましい。

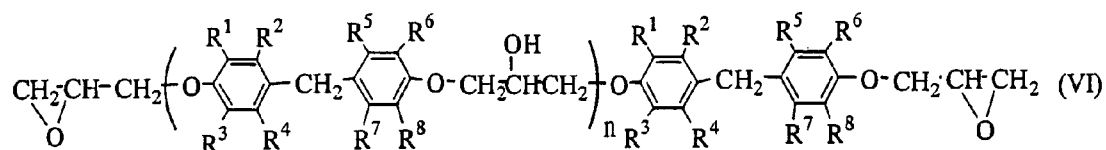
[0042] ビフェニル型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(V)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられ、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(VI)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられ、スチルベン型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(VII)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられ、硫黄原子含有エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(I)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[化5]



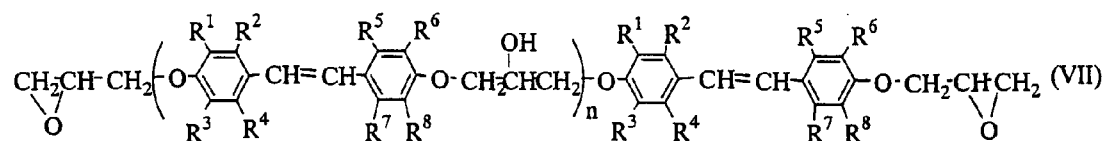
[0043] (一般式(V)で、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は0～3の整数を示す。)

[化6]



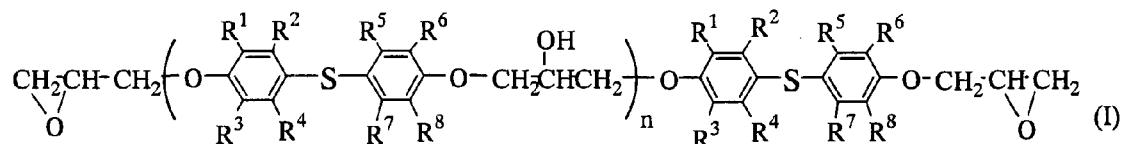
[0044] (一般式(VI)で、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシル基、炭素数6～10のアリール基、及び炭素数6～10のアラルキル基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は0～3の整数を示す。)

[化7]



[0045] (一般式(VII)で、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子及び炭素数1～5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0～10の整数を示す。)

[化8]



[0046] (一般式(I)で、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子、置換又は非置換の炭素数1～10のアルキル基及び置換又は非置換の炭素数1～10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0～3の整数を示す。)

上記一般式(V)で示されるビフェニル型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。n=0を主成分とするYX-4000(ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。

[0047] 上記一般式(VI)で示されるビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、例えば、 R^1 、 R^3 、 R^6 及び R^8 がメチル基で、 R^2 、 R^4 、 R^5 及び R^7 が水素原子であり、n=0を主成分とするYSLV-80XY(新日鐵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。

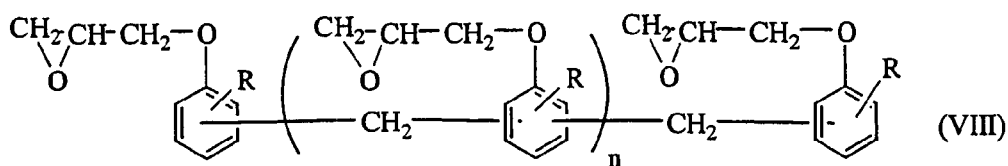
[0048] 上記一般式(VII)で示されるスチルベン型エポキシ樹脂は、原料であるスチルベン系フェノール類とエピクロルヒドリンとを塩基性物質存在下で反応させて得ることができる。この原料であるスチルベン系フェノール類としては、たとえば3-*t*-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシ-3', 5, 5'-トリメチルスチルベン、3-*t*-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシ-3', 5', 6-トリメチルスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ-*t*-ブチル-5, 5'-ジメチルスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ-*t*-ブチル-6, 6'-ジメチルスチルベン等が挙げられ、なかでも3-*t*-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシ-3', 5, 5'-トリメチルスチルベン、及び4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルスチルベンが好ましい。これらのスチルベン型フェノール類は単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0049] 上記一般式(I)で示される硫黄原子含有エポキシ樹脂のなかでも、 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 が水素原子で、 R^1 、 R^4 、 R^5 及び R^8 がアルキル基であるエポキシ樹脂が好ましく、 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 が水素原子で、 R^1 及び R^8 が-*t*-ブチル基で、 R^4 及び R^5 がメチル基であるエポキシ樹脂がより好ましい。このような化合物としては、YSLV-120TE(東都化成株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。

[0050] これらのエポキシ樹脂はいずれか1種を単独で用いても2種以上を組合わせて用いてもよいが、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に対して合わせて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。

[0051] 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。

[化9]



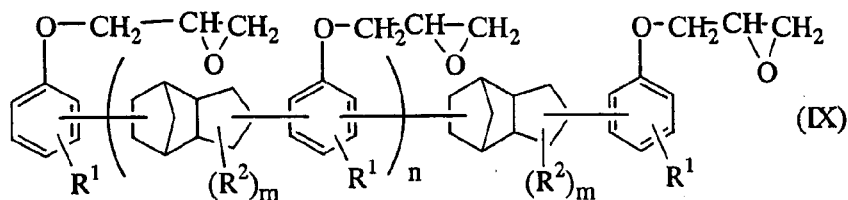
[0052] (一般式(VIII)で、Rは水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、nは0～10の整数を示す。)

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、一般式(VIII)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(VIII)で示されるノボラック型エポキシ樹脂のなかでも、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。N-600シリーズ(大日本インキ化学工業株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。

[0053] 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に対して20質量%以上とすることが好ましく、30質量%以上がより好ましい。

[0054] 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(IX)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[化10]



[0055] (一般式(IX)で、R¹及びR²は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価

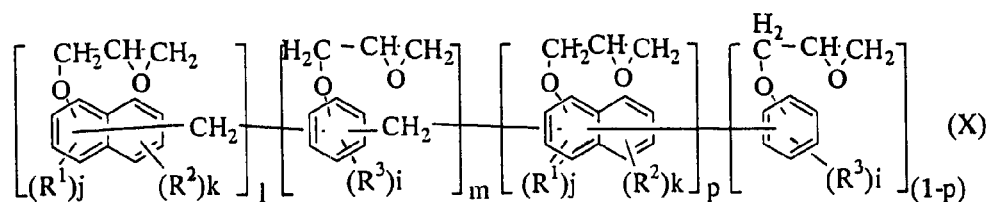
の炭化水素基からそれぞれ独立して選ばれ、 n は0～10の整数を示し、 m は0～6の整数を示す。)

上記式(IX)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、 t -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1～5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、 t -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1～5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。HP-7200(大日本インキ化学工業株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。

[0056] 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に対して20質量%以上とすることが好ましく、30質量%以上がより好ましい

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、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(XI)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[化11]

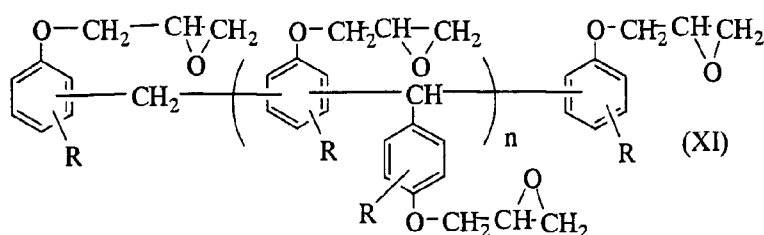


[0057] (一般式(X)で、 $R^1 \sim R^3$ は水素原子及び置換又は非置換の炭素数1～12の一価の炭化水素基から選ばれ、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。 p は1又は0で、 l 、 m はそれぞれ0～11の整数であって、 $(l+m)$ が1～11の整数でかつ $(l+p)$ が

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。)

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、1個の構成単位及びm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。

[化12]



[0058] (一般式(XI)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1～10の整数を示す。)

一般式(XI)で示されるトリフェニルメタン型エポキシ樹脂としては例えばEPPN-500シリーズ(日本化薬株式会社製商品名)が市販品として入手可能である。

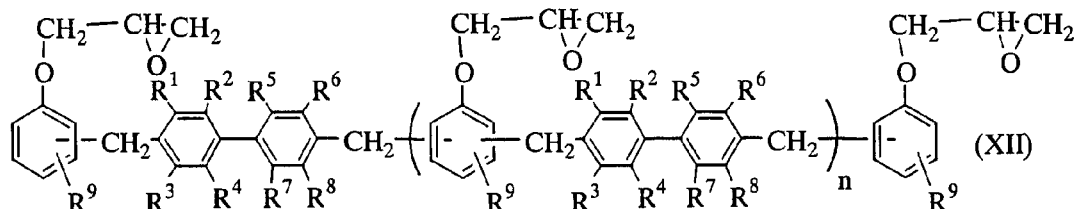
[0059] これらのエポキシ樹脂はいずれか1種を単独で用いても両者を組合わせて用いてもよいが、その配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して合わせて20質量%以上とすることが好ましく、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上とすることがさらに好ましい。

[0060] 上記のビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、硫黄原子含有エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂及びトリフェニルメタン型エポキシ樹脂は、いずれか1種を単独で用いても2種以上を組合わせて用いてもよいが、その配合量はエポキシ樹脂全量に対して合わせて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。

[0061] ビフェニレン型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(XII)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられ、ナフトール・アラルキル型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一

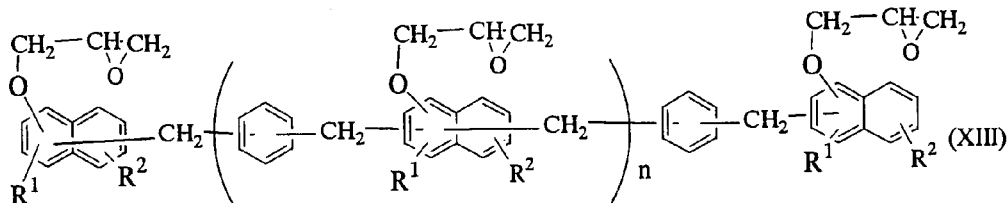
般式(XIII)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[化13]



[0062] (上記一般式(XII)中の $R^1 \sim R^9$ は全てが同一でも異なってもよく、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、イソブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～10のアリール基、及び、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数6～10のアラルキル基から選ばれ、なかでも水素原子とメチル基が好ましい。 n は0～10の整数を示す。)

[化14]



[0063] (一般式(XIII)で、 $R^1 \sim R^2$ は水素原子及び置換又は非置換の炭素数1～12の一価の炭化水素基から選ばれ、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。 n は1～10の整数を示す。)

ビフェニレン型エポキシ樹脂としてはNC-3000(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。またナフトール・アラルキル型エポキシ樹脂としてはESN-175(東都化成株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。

[0064] これらのビフェニレン型エポキシ樹脂及びナフトール・アラルキル型エポキシ樹脂はいずれか1種を単独で用いても両者を組合わせて用いてもよいが、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に対して合わせて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。

[0065] 上記エポキシ樹脂の中でも、特に耐リフロー性等の信頼性、成形性及び難燃性の観点からは上記一般式(I)で示される構造の硫黄原子含有エポキシ樹脂が最も好ましい。

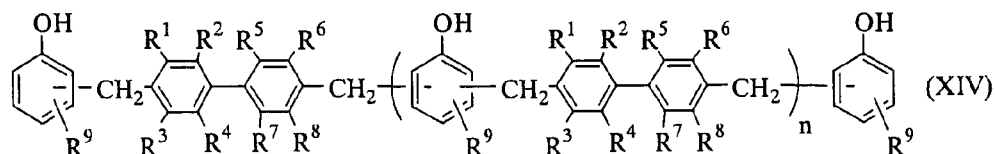
[0066] 本発明において用いられる(A)エポキシ樹脂の150℃における熔融粘度は、流動性の観点から2ポイズ以下が好ましく、1ポイズ以下がより好ましく、0.5ポイズ以下がさらに好ましい。ここで、熔融粘度とはICIコーンプレート粘度計で測定した粘度を示す。

[0067] 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、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キシパラキシレン又はビス(メキシメチル)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、ビフェニル・アラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂；フェノール類及び／又はナフトール類とジシクロペンタジエンから共重合により合成されるジシクロペンタジエン型フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂；トリフェニルメタン型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種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0068] なかでも、難燃性の観点からはビフェニル型フェノール樹脂が好ましく、耐リフロー性及び硬化性の観点からはアラルキル型フェノール樹脂が好ましく、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、耐熱性、低膨張率及び低そり性の観点からはトリフェニルメタ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。

[0069] ビフェニル型フェノール樹脂としては、たとえば下記一般式(XIV)で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。

[化15]



[0070] 上記式(XIV)中の $R^1 \sim R^9$ は全てが同一でも異なってもよく、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、イソブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、メキシ基、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、フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～10のアリール基、及び、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数6～10のアラルキル基から選ばれ、なかでも水素原子とメチル基が好ましい。 n は0～10の整数を示す。

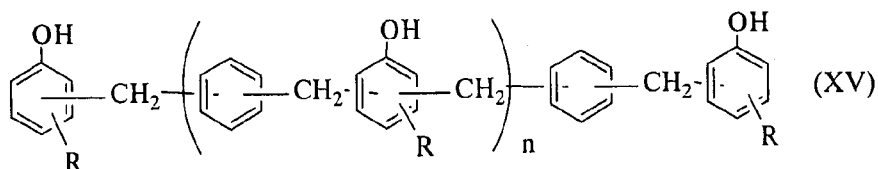
[0071] 上記一般式(XIV)で示されるビフェニル型フェノール樹脂としては、たとえば $R^1 \sim R^9$ が全て水素原子である化合物等が挙げられ、なかでも溶融粘度の観点から、 n が1以上の縮合体を50質量%以上含む縮合体の混合物が好ましい。このような化合物としては、MEH-7851(明和化成株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。

[0072] ビフェニル型フェノール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硬化剤全量に対して30質量%以上とすることが好ましく、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上がさらに好ましい。

[0073] アラルキル型フェノール樹脂としては、たとえばフェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等が挙げられ、下記一般式(XV)で示されるフェノール・アラルキル樹脂、下記一般式(XVI)で示されるナフトール・アラルキル樹脂が好ましい。一般式(XV)中の R が水素原子で、 n の平均値が0～8であるフェノール・アラルキル樹脂がより好ましい。具体例としては、 p -キシリレン型フェノール・アラルキル樹脂、 m -キシリレン型フェノール・アラルキル樹脂等が挙げられる。これらのアラルキル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に

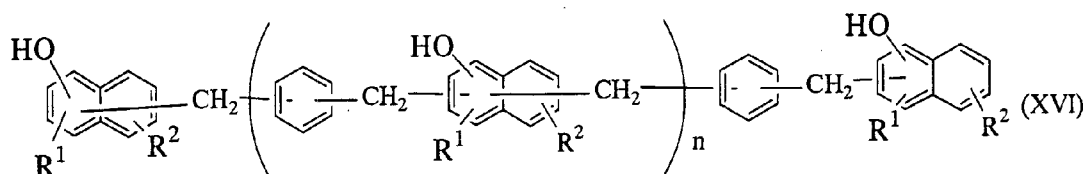
対して30質量%以上とすることが好ましく、50質量%以上がより好ましい。

[化16]



[0074] (一般式(XV)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。)

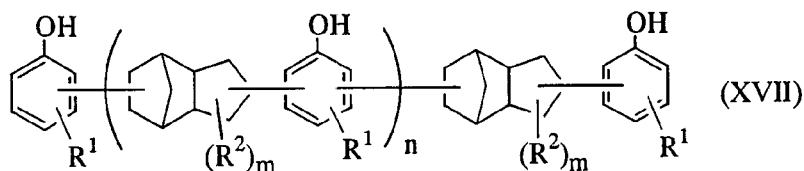
[化17]



[0075] (一般式(XVI)で、R¹～R²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、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。nは0～10の整数を示す。)

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(XVII)で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。

[化18]

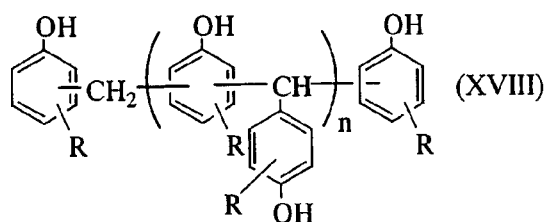


[0076] (一般式(XVII)で、R¹及びR²は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基からそれぞれ独立して選ばれ、nは0～10の整数を示し、mは0～6の整数を示す。)

ジシクロペンタジエン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に対して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。

[0077] トリフェニルメタン型フェノール樹脂としては、たとえば下記一般式(XVIII)で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。

[化19]



[0078] (一般式(XVIII)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1～10の整数を示す。)

トリフェニルメタン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に対して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。

[0079] ノボラック型フェノール樹脂としては、たとえばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂等が挙げられ、なかでもフェノールノボラック樹脂が好ましい。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に対して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。

[0080] 上記のビフェニル型フェノール樹脂、アラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、トリフェニルメタン型フェノール樹脂及びノボラック型フェノール樹脂は、いずれか1種を単独で用いても2種以上を組合わせて用いてもよい。その配合量は硬化剤全量に対して合わせて60質量%以上とすることが好ましく、80質量%以上がより好ましい。

[0081] 本発明において用いられる(B)硬化剤の150℃における熔融粘度は、流動性の観点から2ポイズ以下が好ましく、1ポイズ以下がより好ましい。ここで、熔融粘度とはICI

粘度を示す。

- [0082] (A)エポキシ樹脂と(B)硬化剤との当量比、すなわち、エポキシ樹脂中のエポキシ基数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。成形性及び耐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。
- [0083] 本発明において用いられる(C)水酸化マグネシウムは難燃剤として作用するもので、X線回折での[101]/[001]ピーク強度比が0.9以上で、BET比表面積が $1\sim 4\text{m}^2/\text{g}$ 、かつ平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下であるものを含む。上記のような水酸化マグネシウムの合成方法は特に限定するものではないが、原料水酸化マグネシウムもしくは原料酸化マグネシウムの水懸濁液に、水酸化リチウムもしくは水酸化ナトリウムを、水酸化マグネシウム換算の固形分100質量%に対して、100質量%以上添加して湿式粉碎し、 $180\sim 230^\circ\text{C}$ で水熱処理して得られたものが好ましい。
- [0084] なお、本発明では、平均粒子径は、レーザ回折散乱法で測定した粒度分布で累積50質量%となる粒径とし、日機装株式会社製マイクロトラック粒度分布測定装置を使用して測定した。また、BET比表面積はJIS Z8830に準拠して測定される。
- [0085] 上記水酸化マグネシウムは耐酸性の観点から表面を被覆することが好ましく、被覆はSi化合物とAl化合物との混合被覆層であることが好ましい。混合被覆層は SiO_2 と Al_2O_3 換算の合計量で水酸化マグネシウム100質量%に対して、0.2~10質量%の割合で形成したものであることが耐酸性の観点から好ましい。本混合被覆層はSi化合物がケイ酸ソーダ、コロイダルシリカ及びこれらの前駆体からなる群の少なくとも1種の化合物、Al化合物が塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、アルミン酸ソーダ、アルミナゾル及びこれらの前駆体からなる群の少なくとも1種の化合物を各々含むものであることが製造上の観点から好ましい。
- [0086] 水酸化マグネシウムをSi化合物にて被覆する方法は特に限定するものではないが、例えば水酸化マグネシウムを水中に分散させたスラリーに水溶性の珪酸ソーダを加え、酸で中和して水酸化マグネシウム表面に析出させる方法が好ましい。水溶液の

温度は被覆性の観点から5～100℃が好ましく、さらには50～95℃とすることがより好ましく、また中和は被覆性の観点からスラリーのpHを6～10とするのが好ましく、さらには6～9.5とするのがより好ましい。

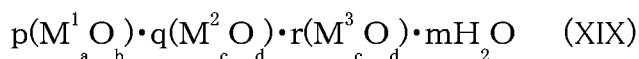
- [0087] また水酸化マグネシウムをAl化合物にて被覆する方法は特に限定するものではないが、例えばアルミン酸ソーダと酸をそれぞれ、水酸化マグネシウムスラリー中に加えて析出させる方法がある。また、Si化合物とAl化合物とを同時に水酸化マグネシウムに被覆させてもよい。同時に被覆させる場合は、例えば水酸化マグネシウムを珪酸ソーダと塩化アルミニウムとの水溶液に加える方法等がある。
- [0088] 本発明におけるSi化合物とAl化合物の混合被覆層を形成した水酸化マグネシウムには、さらなる耐酸性向上の観点から、さらに脂肪族金属塩、シランカップリング剤の少なくとも1種により表面処理されることが好ましい。表面処理量は水酸化マグネシウム100質量%に対して0.1～10質量%の割合であることが好ましい。
- [0089] 脂肪族金属塩としてはオレイン酸やステアリン酸等の高級脂肪酸のナトリウム塩、カリウム塩等が好ましい。
- [0090] シランカップリング剤としては、特に限定されるものではないが、例えばビニルエトキシシラン、ビニルトリス(2-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 -アミノプロピルトリメトキシシラン、 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 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。また、アルミニウムカップリング剤としては、例えばアセチルアルコキシアルミニウムジイソプロピレート为例示することができ、チタネートカップリング剤としては、例えば、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-アミノエチルアミノエチル)チタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート等を例示することができる。
- [0091] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で用いられる(C)水酸化マグネシウムは流動性の観点から、X線回折での[101]/[001]ピーク強度比が0.9以上であることが好ましい。0.9未満であると結晶の厚みが低下し、流動性が低下する傾向にある。またBET比表面積が1～4m²/gであることが難燃性、流動性の観点から好ましい。1m²/g未

満であると難燃性が低下し、 $4\text{m}^2/\text{g}$ を超える場合は流動性が低下する傾向がある。さらには平均粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $1\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ である。 $5\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合は難燃性が低下する傾向にある。また $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると流動性が低下する傾向にある。

[0092] (C) 水酸化マグネシウムの配合量は(A)エポキシ樹脂100質量部に対して、5～300質量部配合することが好ましい。10～200質量部がより好ましく、20～100質量部がさらに好ましい。配合量が5質量部未満であると難燃性に劣る傾向があり、300質量部を超える場合、流動性等の成形性、耐酸性に劣る傾向がある。

[0093] 上記水酸化マグネシウムを合成するために用いられる原料水酸化マグネシウムは特に限定するものではないが、天然鉱石を粉砕して得られた天然物、マグネシウム塩水溶液をアルカリで中和して得られた合成物、またこれら水酸化マグネシウムをホウ酸塩、リン酸塩、亜鉛塩等で処理したものでもよい。さらには下記組成式(XIX)で示される複合金属水酸化物でもよい。

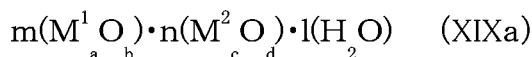
[0094] (化20)



(組成式(XIX)で、 M^1 、 M^2 及び M^3 は互いに異なる金属元素を示し、 M^1 がマグネシウム元素で、 a 、 b 、 c 、 d 、 p 、 q 及び m は正の数、 r は0又は正の数を示す。)

なかでも、上記組成式(XIX)中の r が0である化合物、すなわち、下記組成式(XIXa)で示される化合物がさらに好ましい。

[0095] (化21)



(組成式(XIXa)で、 M^1 及び M^2 は互いに異なる金属元素を示し、 M^1 がマグネシウム元素で、 a 、 b 、 c 、 d 、 m 、 n 及び l は正の数を示す。)

上記組成式(XIX)及び(XIXa)中の M^1 及び M^2 は M^1 がマグネシウム元素で一方はマグネシウム元素と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 と M^2 が同一とならないようにマグネシウム以外の元素が第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、 M^2 がカルシウム、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あることが好ましく、 M^1 がマグネシウムで M^2 が亜鉛であることがより好ましい。上記組成式(XIX)中のp、q、rのモル比は本発明の効果が得られれば特に制限はないが、 $r=0$ で、p及びqのモル比 p/q が $99/1 \sim 50/50$ であることが好ましい。すなわち、上記組成式(XIXa)中のm及びnのモル比 m/n が $99/1 \sim 50/50$ であることが好ましい。

[0096] 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。

[0097] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、難燃性を向上させる観点から(D)金属酸化物を用いることができる。(D)金属酸化物としてはIA族、IIA族、IIIA～VIA族に属する元素中の金属元素、いわゆる典型金属元素、及びIIIB～IIB族に属する遷移金属元素の酸化物から選ばれることが好ましく、難燃性の観点からはマグネシウム、銅、鉄、モリブデン、タングステン、ジルコニウム、マンガン及びカルシウムの酸化物の少なくとも一種であることが好ましい。

[0098] (D)金属酸化物の配合量は(A)エポキシ樹脂100質量部に対して0.1～100質量部であることが好ましく、1～50質量部であることがより好ましく、3～20質量部であることがさらに好ましい。0.1質量部未満であると、難燃性の効果に劣る傾向があり、また100質量部を超えると流動性や硬化性が低下する傾向にある。

[0099] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、(A)エポキシ樹脂と(B)硬化剤の反応を促進させるために必要に応じて(E)硬化促進剤を用いることができる。(E)硬化促進剤は、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、1,8-ジアザビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7,1,5-ジアザビスクロ(4,3,0)ノネン、5,6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7等のシクロア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3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ホスフィン化合物及びこれらのホスフィン化合物に無水マレイン酸、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、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、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、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。特にホスフィン化合物とキノン化合物との付加物を含むのが好ましい。

- [0100] なかでも、難燃性、硬化性の観点からは、トリフェニルホスフィンが好ましく、難燃性、硬化性、流動性及び離型性の観点からは第三ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物が好ましい。第三ホスフィン化合物としては、特に限定するものではないが、トリシクロヘキシルホスフィン、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(*t*-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)ホスフィンなどのアルキル基、アリール基を有する第三ホスフィン化合物が好ましい。またキノン化合物としては*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

ノン等があげられ、なかでも耐湿性、保存安定性の観点からp-ベンゾキノンが好ましい。トリス(4-メチルフェニル)ホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物が、離型性の観点からより好ましい。さらにはリン原子に少なくとも一つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加物が硬化性、流動性及び難燃性の観点から好ましい。

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制限されるものではないが、封止用エポキシ樹脂成形材料に対して0.005～2質量%が好ましく、0.01～0.5質量%がより好ましい。0.005質量%未満では短時間での硬化性に劣る傾向があり、2質量%を超えると硬化速度が速すぎて良好な成形品を得ることが困難になる傾向がある。

[0101] 本発明では必要に応じて(J)無機充填剤を配合することができる。無機充填剤は、吸湿性、線膨張係数低減、熱伝導性向上及び強度向上の効果があり、たとえば、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、ガラス繊維等が挙げられる。さらに、難燃効果のある無機充填剤としては水酸化アルミニウム、硼酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛などが挙げられる。ここで、ホウ酸亜鉛としてはFB-290、FB-500(U. S. Borax社製)、FRZ-500C(水澤化学工業株式会社製)等が、モリブデン酸亜鉛としてはKEMGARD911B、911C、1100(Sherwin-Williams社製)等が各々市販品として入手可能である。

[0102] これらの無機充填剤は単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、充填性、線膨張係数の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、無機充填剤の形状は充填性及び金型摩耗性の点から球形が好ましい。

[0103] 無機充填剤の配合量は、難燃性、成形性、吸湿性、線膨張係数低減、強度向上及び耐リフロー性の観点から、(C)水酸化マグネシウムと合計して封止用エポキシ樹脂成形材料に対して50質量%以上が好ましく、60～95質量%がより好ましく、70～90質量%がさらに好ましい。60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り、また難燃性も低下する傾向にある。

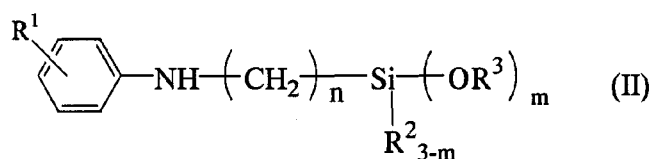
[0104] (J) 無機充填剤を用いる場合、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、樹脂成分と充填剤との接着性を高めるために、(F) カップリング剤をさらに配合することが好ましい。(F) カップリング剤としては、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、たとえば、1級及び／又は2級及び／又は3級アミノ基を有するシラン化合物、エポキシシラン、メルカプトシラン、アルキルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン等の各種シラン系化合物、チタン系化合物、アルミニウムキレート類、アルミニウム／ジルコニウム系化合物等が挙げられる。これらを例示すると、ビニルトリクロロシラン、ビニル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、 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メチルジメトキシシラン、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 -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アニロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニロプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N,N-ジメチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N,N-ジエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N,N-ジブチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-メチル)アニロプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-エチル)アニロプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N,N-ジメチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N,N-ジエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N,N-ジブチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N-メチル)アニロプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N-エチル)アニロプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N,N-ジメチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N,N-ジエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N,N-ジブチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N-メチル)アニロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N-エチル)アニロプロピルメチルジメトキシシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N-(ジメトキシメチルシリルイソプロピル)エチレンジアミン、メチルトリメトキシシラン、ジメチ

ルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、 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、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジ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-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-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、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、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。

- [0105] なかでも流動性、難燃性の観点からはシランカップリング剤、特に2級アミノ基を有するシランカップリング剤を含むのが好ましい。2級アミノ基を有するシランカップリング剤は分子内に2級アミノ基を有するシラン化合物であれば特に制限はないが、たとえば、 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、 γ -アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アニリノプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -アニリノプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -アニリノメチルトリメトキシシラン、 γ -アニリノメチルトリエトキシシラン、 γ -アニリノメチルメチルジメトキシシラン、 γ -アニリノメチルメチルジエトキシシラン、 γ -アニリノメチルエチルジエトキシシラン、 γ -アニリノメチルエチルジメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルエチルジメ

トキシシラン、 γ -(N-メチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-エチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-ブチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-ベンジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-メチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N-エチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N-ブチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N-ベンジル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N-メチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N-エチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N-ブチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N-ベンジル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(β -アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、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等が挙げられる。なかでも下記一般式(II)で示されるアミノシランカップリング剤を含むことが特に好ましい。

[化22]



[0106] (一般式(II)で、 R^1 は水素原子、炭素数1~6のアルキル基及び炭素数1~2のアルコキシ基から選ばれ、 R^2 は炭素数1~6のアルキル基及びフェニル基から選ばれ、 R^3 はメチル基又はエチル基を示し、 n は1~6の整数を示し、 m は1~3の整数を示す。)

カップリング剤の全配合量は、封止用エポキシ樹脂成形材料に対して0.037~5質量%であることが好ましく、0.05~4.75質量%であることがより好ましく、0.1~2.5質量%であることがさらに好ましい。0.037質量%未満ではフレームとの接着性が低下する傾向があり、5質量%を超えるとパッケージの成形性が低下する傾向がある。

[0107] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、難燃性を向上させる観点から(G)リン原子を有する化合物を用いることができる。(G)リン原子を有する化合物としては、本発明の効果が得られれば特に制限はなく、被覆又は無被覆の赤リン、シクロホスフ

アゼン等のリン及び窒素含有化合物、ニトリロトリスメチレンホスホン酸三カルシウム塩、メタン-1-ヒドロキシ-1,1-ジホスホン酸二カルシウム塩等のホスホン酸塩、トリフェニルホスフィンオキサイド、2-(ジフェニルホスフィニル)ハイドロキノン、2,2-[(2-(ジフェニルホスフィニル)-1,4-フェニレン)ビス(オキシメチレン)]ビス-オキシラン、トリ-n-オクチルホスフィンオキサイド等のホスフィン及びホスフィンオキサイド化合物、リン酸エステル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種以上を組合わせて用いてもよい。

[0108] 赤リンとしては、熱硬化性樹脂で被覆された赤リン、無機化合物及び有機化合物で被覆された赤リン等の被覆赤リンが好ましい。

[0109] 熱硬化性樹脂で被覆された赤リンに用いられる熱硬化性樹脂としては、たとえば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、シアナート樹脂、尿素-ホルマリン樹脂、アニリン-ホルマリン樹脂、フラン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂等が挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよい。また、これらの樹脂のモノマー又はオリゴマーを用いて被覆と重合を同時に行い、重合によって製造された熱硬化樹脂が被覆されるものでもよく、熱硬化性樹脂は、被覆後に硬化されていてもよい。なかでも、封止用エポキシ樹脂成形材料に配合されるベース樹脂との相溶性の観点からは、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及びメラミン樹脂が好ましい。

[0110] 無機化合物及び有機化合物で被覆された赤リンに用いられる無機化合物としては、たとえば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化チタン、水酸化ジルコニウム、含水酸化ジルコニウム、水酸化ビスマス、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ニッケル、酸化鉄等が挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよい。なかでも、リン酸イオン捕捉効果に優れる水酸化ジルコニウム、含水酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム及び酸化亜鉛が好ましい。

[0111] また、無機化合物及び有機化合物で被覆された赤リンに用いられる有機化合物としては、たとえば、カップリング剤やキレート剤など表面処理に用いられる低分子量の化合物、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の比較的高分子量の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種以上組み合わせて用いてもよい。なかでも、被覆効果の観点から熱硬化性樹脂が好ましく、封止用エポキシ樹脂成形材料に配合されるベース樹脂との相溶性の観点からエポキシ樹脂、フェノール樹脂及びメラミン樹脂がより好ましい。

[0112] 赤リンを無機化合物及び有機化合物で被覆する場合、その被覆処理の順序は、無機化合物で被覆した後に有機化合物で被覆しても、有機化合物で被覆した後に無機化合物で被覆しても、両者の混合物を用いて両者を同時に被覆してもよい。また、被覆形態は、物理的に吸着したものでも、化学的に結合したものでも、その他の形態であってもよい。また、無機化合物と有機化合物は、被覆後に別個に存在していても、両者の一部又は全部が結合した状態であってもよい。

[0113] 無機化合物及び有機化合物の量は、無機化合物と有機化合物の質量比(無機化合物/有機化合物)は、1/99～99/1が好ましく、10/90～95/5がより好ましく、30/70～90/10がさらに好ましく、このような質量比となるように無機化合物及び有機化合物又はその原料となるモノマー、オリゴマーの使用量を調整することが好ましい。

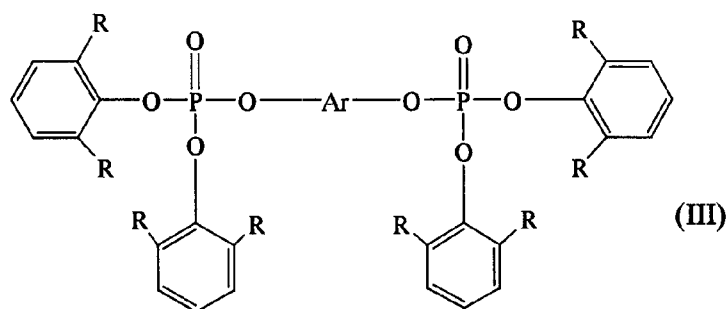
[0114] 熱硬化性樹脂で被覆された赤リン、無機化合物及び有機化合物で被覆された赤リン等の被覆赤リンの製造方法は、たとえば、特開昭62-21704号公報、特開昭52-131695号公報等に記載された公知の被覆方法を用いることができる。また、被覆膜の厚さは本発明の効果が得られれば特に制限はなく、被覆は、赤リン表面に均一に被覆されたものでも、不均一であってもよい。

[0115] 赤リンの粒径は、平均粒径(粒度分布で累積50質量%となる粒径)が1～100 μm が好ましく、5～50 μm がより好ましい。平均粒径が1 μm 未満では、成形品のリン酸イオン濃度が高くなって耐湿性に劣る傾向があり、100 μm を超えると、狭いパッドピッチの高集積・高密度化半導体装置に用いた場合、ワイヤの変形、短絡、切断等による不良が生じやすくなる傾向がある。

[0116] (G)リン原子を有する化合物のなかでも流動性の観点からは、リン酸エステル化合物、ホスフィンオキไซด์を含むことが好ましい。リン酸エステル化合物はリン酸とアルコール化合物又はフェノール化合物のエステル化合物であれば特に制限はないが、

例えばトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、トリス(2, 6ジメチルフェニル)ホスフェート及び芳香族縮合リン酸エステル等が挙げられる。なかでも耐加水分解性の観点からは、下記一般式(III)で示される芳香族縮合リン酸エステル化合物を含むことが好ましい。

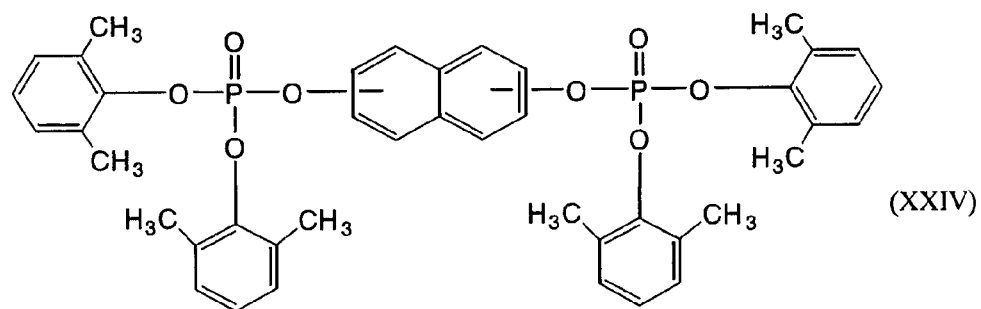
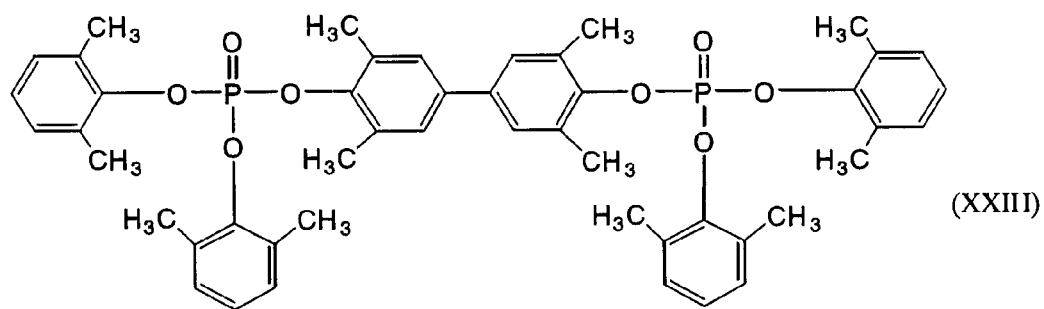
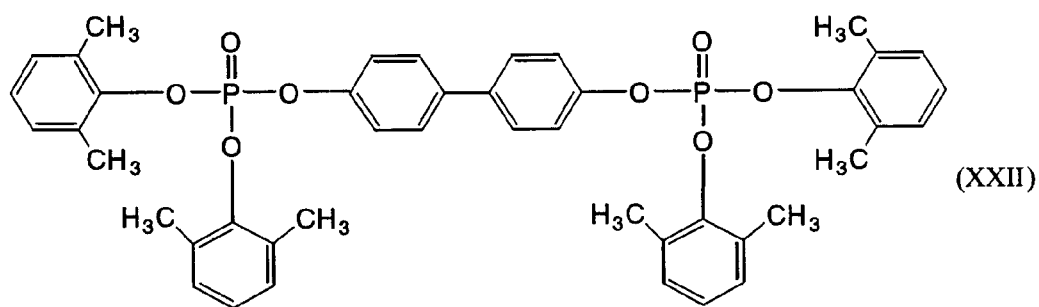
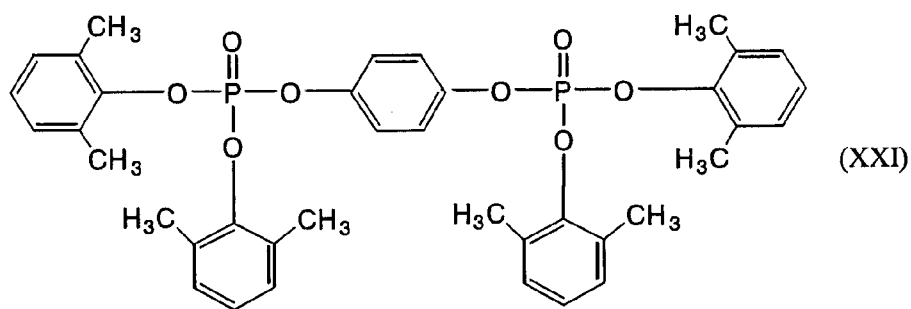
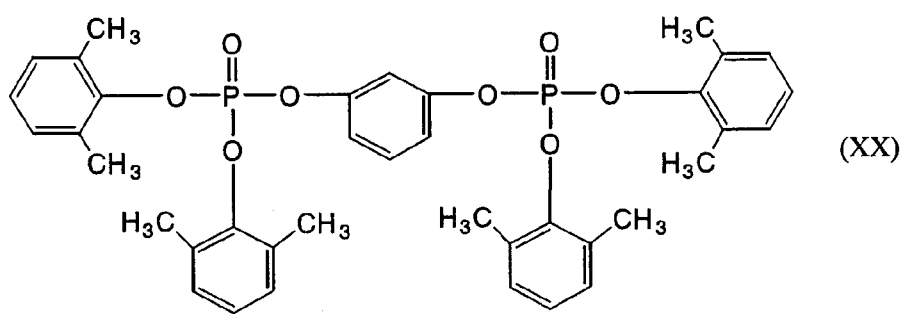
[化23]



[0117] (一般式(III)で、式中の8個のRは炭素数1～4のアルキル基を示し、全て同一でも異なってもよい。Arは芳香族環を示す。)

上記式(III)のリン酸エステル化合物を例示すると、下記構造式(XX)～(XXIV)で示されるリン酸エステル等が挙げられる。

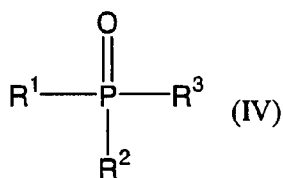
[化24]



[0118] これらリン酸エステル化合物の添加量は、充填剤を除く他の全配合成分に対して、リン原子の量で0.2～3.0質量%の範囲内であることが好ましい。0.2質量%より少ない場合は難燃効果が低くなる傾向がある。3.0質量%を超えた場合は成形性、耐湿性の低下や、成形時にこれらのリン酸エステル化合物がしみ出し、外観を阻害する場合がある。

[0119] ホスフィンオキサイドを難燃剤として用いる場合、ホスフィンオキサイドとしては下記一般式(IV)で示されるホスフィン化合物を含むことが好ましい。

[化25]



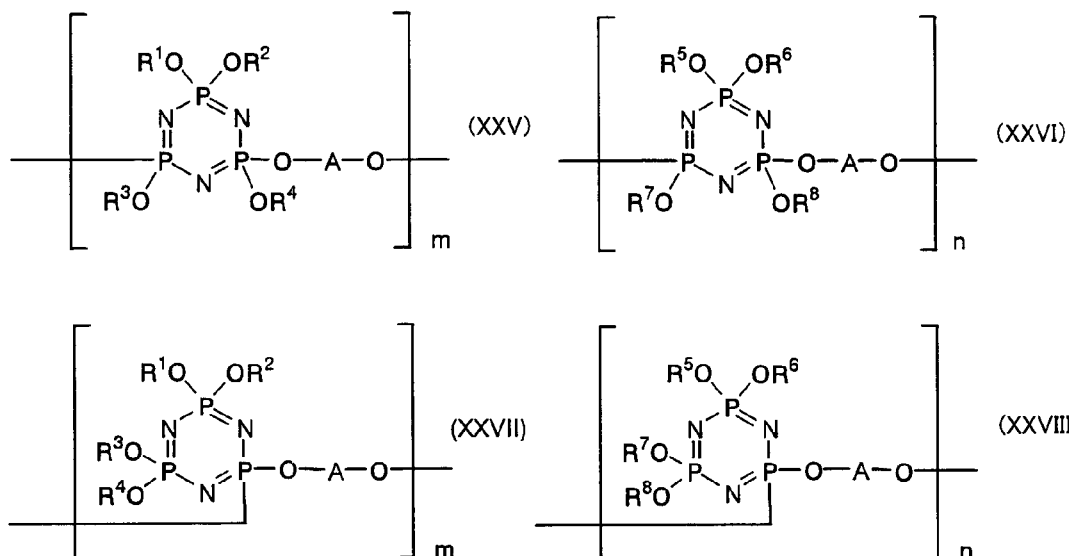
[0120] (一般式(IV)で、 R^1 、 R^2 及び R^3 は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基及び水素原子のいずれかを示し、すべて同一でも異なってもよい。ただしすべてが水素原子である場合を除く。)

上記一般式(IV)で示されるホスフィン化合物の中でも、耐加水分解性の観点からは $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ が置換又は非置換のアリール基であることが好ましく、特に好ましくはフェニル基である。

[0121] ホスフィンオキサイドの配合量は封止用エポキシ樹脂成形材料に対してリン原子の量が0.01～0.2質量%であることが好ましい。より好ましくは0.02～0.1質量%であり、さらに好ましくは0.03～0.08質量%である。0.01質量%未満であると難燃性が低下する傾向があり、0.2質量%を超えると成形性、耐湿性が低下する傾向がある。

[0122] またシクロホスファゼンとしては主鎖骨格中に次式(XXV)及び／又は次式(XXVI)を繰り返し単位として含む環状ホスファゼン化合物、あるいはホスファゼン環中のリン原子に対する置換位置が異なる次式(XXVII)及び／又は次式(XXVIII)を繰り返し単位として含む化合物等が挙げられる。

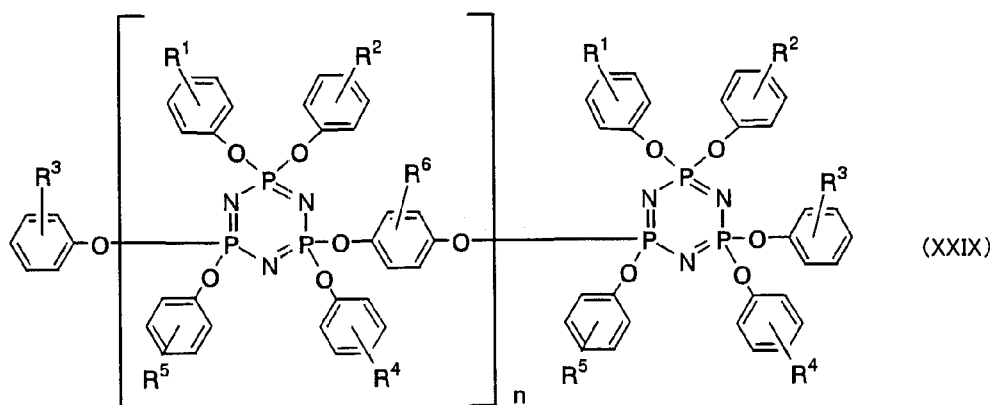
[化26]



[0123] ここで、式(XXV)及び式(XXVII)中の m は1～10の整数で、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は置換基を有しても良い炭素数1～12のアルキル基、アリール基及び水酸基から選ばれ、全て同一でも異なっても良い。 A は炭素数1～4のアルキレン基又はアリレン基を示す。式(XXVI)及び式(XXVIII)中の n は1～10の整数で、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は置換基を有しても良い炭素数1～12のアルキル基又はアリール基から選ばれ、全て同一でも異なっても良く、 A は炭素数1～4のアルキレン基又はアリレン基を示す。また、式中 m 個の $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ は m 個全てが同一でも異なっても良く、 n 個の $\text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8$ は n 個全てが同一でも異なっても良い。上記式(XXV)～式(XXVIII)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ で示される置換基を有しても良い炭素数1～12のアルキル基又はアリール基としては特に制限はないが、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等のアリール基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、メシチル基等のアルキル基置換アリール基、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などが挙げられ、さらにこれらに置換する置換基としては、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、水酸基、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアミノ基等が挙げられる。

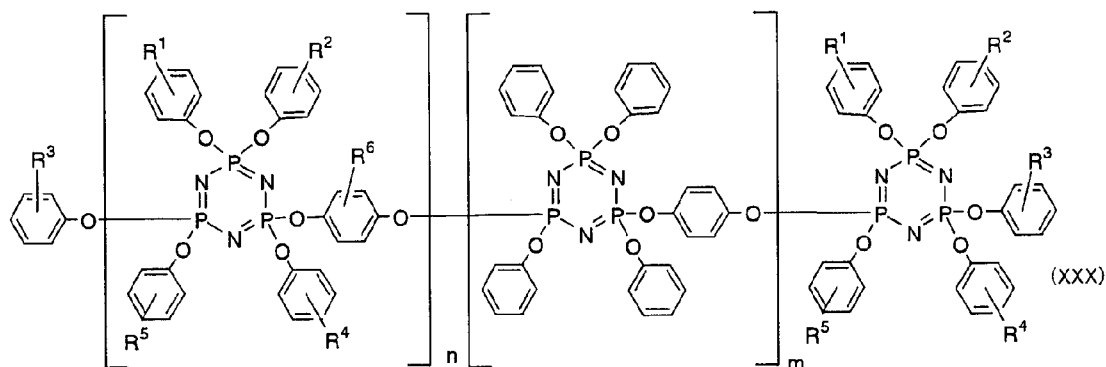
- [0124] これらの中で、エポキシ樹脂成形材料の耐熱性、耐湿性の観点からはアリール基が好ましく、より好ましくはフェニル基もしくはヒドロキシフェニル基である。
- [0125] また、上記式(XXV)～式(XXVIII)中のAで示される炭素数1～4のアルキレン基又はアリレン基としては特に制限はないが、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基及びビフェニレン基等が挙げられ、エポキシ樹脂成形材料の耐熱性、耐湿性の観点からはアリレン基が好ましく、中でもフェニレン基がより好ましい。
- [0126] 環状ホスファゼン化合物は、上記式(XXV)～式(XXVIII)のいずれかの重合物、上記式(XXV)と上記式(XXVI)との共重合物、又は上記式(XXVII)と上記式(XXVIII)との共重合物が挙げられるが、共重合物の場合、ランダム共重合物でも、ブロック共重合物でも、交互共重合物のいずれでも良い。その共重合モル比 m/n は特に限定するものではないが、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性や強度向上の観点から $1/0 \sim 1/4$ が好ましく、 $1/0 \sim 1/1.5$ がより好ましい。また、重合度 $m+n$ は $1 \sim 20$ であり、好ましくは $2 \sim 8$ 、より好ましくは $3 \sim 6$ である。
- [0127] 環状ホスファゼン化合物として好ましいものを例示すると、次式(XXIX)の重合物、次式(XXX)の共重合物等が挙げられる。

[化27]



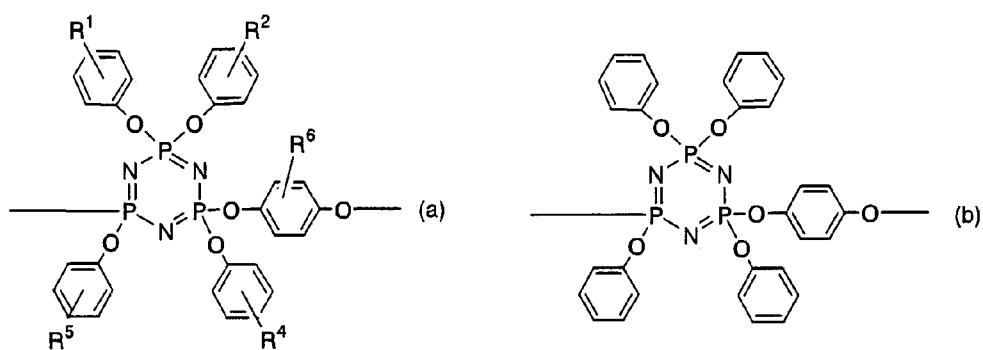
- [0128] (ここで、一般式(XXIX)中の n は、 $0 \sim 9$ の整数で、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素原子又は水酸基を示す。)

[化28]



[0129] ここで、上記一般式(XXX)中の m 、 n は、0～9の整数で、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素原子または水酸基から選ばれる。また、上記一般式(XXX)で示される環状ホスファゼン化合物は、次に示す m 個の繰り返し単位(a)と n 個の繰り返し単位(b)を交互に含むもの、ブロック状に含むもの、ランダムに含むもののいずれであってもかまわないが、ランダムに含むものが好ましい。

[化29]



[0130] (上記一般式(a)中の $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素原子または水酸基から選ばれる。)

中でも、上記式(XXIX)でnが3～6の重合体を主成分とするものや、上記式(XXX)でR¹～R⁶が全て水素原子又は1つが水酸基であり、n/mが1/2～1/3で、n+mが3～6の共重合体を主成分とするものが好ましい。また、市販のホスファゼン化合物としては、SPE-100(大塚化学株式会社製商品名)等が入手可能である。

[0131] (G)リン原子を有する化合物の配合量は特に制限はないが、(I)無機充填剤を除く

他の全配合成分に対して、リン原子の量で0.01～50質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましく、0.5～3質量%がさらに好ましい。配合量が0.01質量%未満では難燃性が不十分となる傾向があり、50質量%を超えると成形性、耐湿性が低下する傾向がある。

[0132] 本発明においては離型性の観点から(H)重量平均分子量が4,000以上の直鎖型酸化ポリエチレン、および(I)炭素数5～30の α -オレフィンと無水マレイン酸との共重合物を炭素数5～25の一価のアルコールでエステル化した化合物をさらに含有させてもよい。(H)重量平均分子量が4,000以上の直鎖型酸化ポリエチレンは、離型剤として働くものである。ここで、直鎖型ポリエチレンとは、側鎖アルキル鎖の炭素数が主鎖アルキル鎖の炭素数の10%程度以下のポリエチレンをいい、一般的には、針入度が2以下のポリエチレンとして分類される。

[0133] また、酸化ポリエチレンとは、酸価を有するポリエチレンをいう。

[0134] (H)成分の重量平均分子量は、離型性の観点から4,000以上であることが好ましく、接着性、金型・パッケージの汚れ防止の観点からは30,000以下であることが好ましく、5,000～20,000がより好ましく、7,000～15,000がさらに好ましい。ここで、重量平均分子量は、高温GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)で測定した値をいう。なお、本発明での高温GPC測定方法は以下のとおりである。

[0135] 測定器:Waters社製高温GPC

(溶媒:ジクロロベンゼン)

温度:140℃、

標準物質:ポリスチレン)

カラム:ポリマーラボラトリーズ社製商品名PLgel MIXED-B

10 μ m(7.5mm×300mm)×2本

流量:1.0ml/分(試料濃度:0.3wt/vol%)

(注入量:100 μ l)

また、(H)成分の酸価は、特に制限はないが、離型性の観点から2～50mg/KOHであることが好ましく、10～35mg/KOHがより好ましい。

[0136] (H)成分の配合量は、特に制限はないが、(A)エポキシ樹脂に対して0.5～10質

量%が好ましく、1～5質量%がより好ましい。配合量が0.5質量%未満では離型性が低下する傾向にあり、10質量%を超えると接着性及び金型・パッケージ汚れの改善効果が不十分となる場合がある。

[0137] 本発明において用いられる(I)炭素数5～30の α -オレフィンと無水マレイン酸との共重合物を炭素数5～25の一価のアルコールでエステル化した化合物も、離型剤として働くもので、(H)成分の直鎖型酸化ポリエチレンおよび(A)成分のエポキシ樹脂のいずれとも相溶性が高く、接着性の低下や金型・パッケージ汚れを防ぐ効果がある。

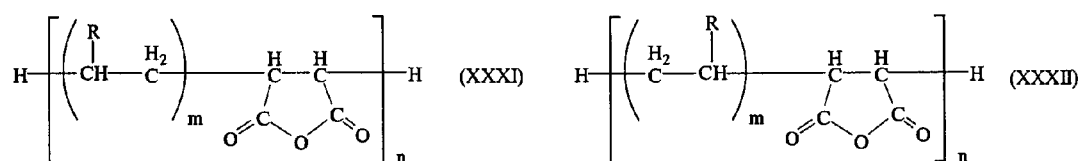
[0138] (I)成分に用いられる炭素数5～30の α -オレフィンとしては、特に制限はないが、たとえば、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-トリコセン、1-テトラコセン、1-ペンタコセン、1-ヘキサコセン、1-ヘプタコセン等の直鎖型 α -オレフィン、3-メチル-1-ブテン、3,4-ジメチル-ペンテン、3-メチル-1-ノネン、3,4-ジメチル-オクテン、3-エチル-1-ドデセン、4-メチル-5-エチル-1-オクタデセン、3,4,5-トリエチル-1-エイコセン等の分岐型 α -オレフィン等が挙げられ、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。中でも炭素数10～25の直鎖型 α -オレフィンが好ましく、1-エイコセン、1-ドコセン、1-トリコセン等の炭素数15～25の直鎖型 α -オレフィンがより好ましい。

[0139] (I)成分に用いられる炭素数5～25の一価のアルコールとしては、特に制限はないが、たとえば、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール等の直鎖型または分岐型の脂肪族飽和アルコール、ヘキセノール、2-ヘキセン-1-オール、1-ヘキセン-3-オール、ペンテノール、2-メチル-1-ペンテノール等の

直鎖型または分岐型の脂肪族不飽和アルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール等の脂環式アルコール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール等の芳香族アルコール、フルフリルアルコール等の複素環式アルコール等が挙げられ、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。中でも炭素数10～20の直鎖型アルコールが好ましく、炭素数15～20の直鎖型脂肪族飽和アルコールがより好ましい。

- [0140] 本発明の(I)成分における炭素数5～30の α -オレフィンと無水マレイン酸との共重合物は、特に制限はないが、たとえば、下記一般式(XXXI)で示される化合物、下記一般式(XXXII)で示される化合物等が挙げられ、市販品としては、1-エイコセン、1-ドコセンおよび1-テトラコセンを原料としたニッサンエレクトールWPB-1(日本油脂株式会社製商品名)等が入手可能である。

[化30]



- [0141] (一般式(XXXI)および(XXXII)で、Rは炭素数3～28の一価の脂肪族炭化水素基から選ばれ、nは1以上の整数、mは正の数を示す。)

上記一般式(XXXI)および(XXXII)中のmは、無水マレイン酸1モルに対し α -オレフィンを何モル共重合させたかを示し、特に制限はないが、0.5～10が好ましく、0.9～1.1がより好ましい。

- [0142] (I)成分の共重合物の製造方法としては、特に制限はなく、一般的な共重合法を用いることができる。反応には、 α -オレフィンと無水マレイン酸が可溶な有機溶媒等を用いてもよい。有機溶媒としては特に制限はないが、トルエンが好ましく、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、アミン系溶媒等も使用できる。反応温度は、使用する有機溶媒の種類によっても異なるが、反応性、生産性の観点から、50～200℃とすることが好ましく、80～120℃がより好ましい。反応時間は、共重合物が得られれば特に制限はないが、生産性の観点から1～30時間とするのが好ましく、2～15時間とするの

がより好ましく、4～10時間とするのがさらに好ましい。反応終了後、必要に応じて、加熱減圧下等で未反応分、溶媒等を除去することができる。その条件は、温度を100～220℃、より好ましくは120～180℃、圧力を 13.3×10^3 Pa以下、より好ましくは 8×10^3 Pa以下、時間を0.5～10時間とすることが好ましい。また、反応には、必要に応じてアミン系触媒、酸触媒等の反応触媒を加えてもよい。反応系のpHは、1～10程度とするのが好ましい。

- [0143] (I)成分の共重合物を炭素数5～25の一価のアルコールでエステル化する方法としては、特に制限はなく、共重合物に一価のアルコールを付加反応させる等の一般的な方法を用いることができる。共重合物と一価のアルコールの反応モル比は、特に制限はなく、任意に設定可能であるが、この反応モル比を調整することによって親水性の度合いをコントロールすることができるので、目的の封止用エポキシ樹脂成形材料に合わせて適宜設定することが好ましい。反応には、共重合物が可溶な有機溶媒等を用いてもよい。有機溶媒としては特に制限はないが、トルエンが好ましく、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、アミン系溶媒等も使用できる。反応温度は、使用する有機溶媒の種類によっても異なるが、反応性、生産性の観点から、50～200℃とすることが好ましく、80～120℃がより好ましい。反応時間は、特に制限はないが、生産性の観点から1～30時間とするのが好ましく、2～15時間とするのがより好ましく、4～10時間とするのがさらに好ましい。反応終了後、必要に応じて、加熱減圧下等で未反応分、溶媒等を除去することができる。その条件は、温度を100～220℃、より好ましくは120～180℃、圧力を 13.3×10^3 Pa以下、より好ましくは 8×10^3 Pa以下、時間を0.5～10時間とすることが好ましい。また、反応には、必要に応じてアミン系触媒、酸触媒等の反応触媒を加えてもよい。反応系のpHは、1～10程度とするのが好ましい。

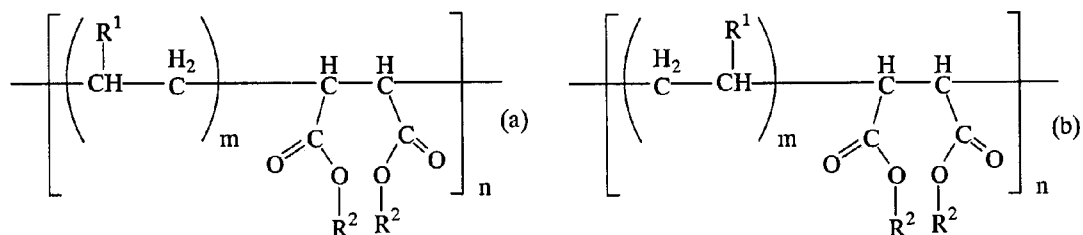
- [0144] (I)成分の α -オレフィンと無水マレイン酸との共重合物を一価のアルコールでエステル化した化合物としては、たとえば、下記の式(a)または(b)で示されるジエステル、および式(c)～(f)で示されるモノエステルから選ばれる1種以上を繰り返し単位として構造中に含む化合物等が挙げられる。また、式(g)または(h)で示されるノンエステルを含んでいても、無水マレイン酸が開環して二つの-COOH基を有する構造

を含んでもよい。このような化合物としては、

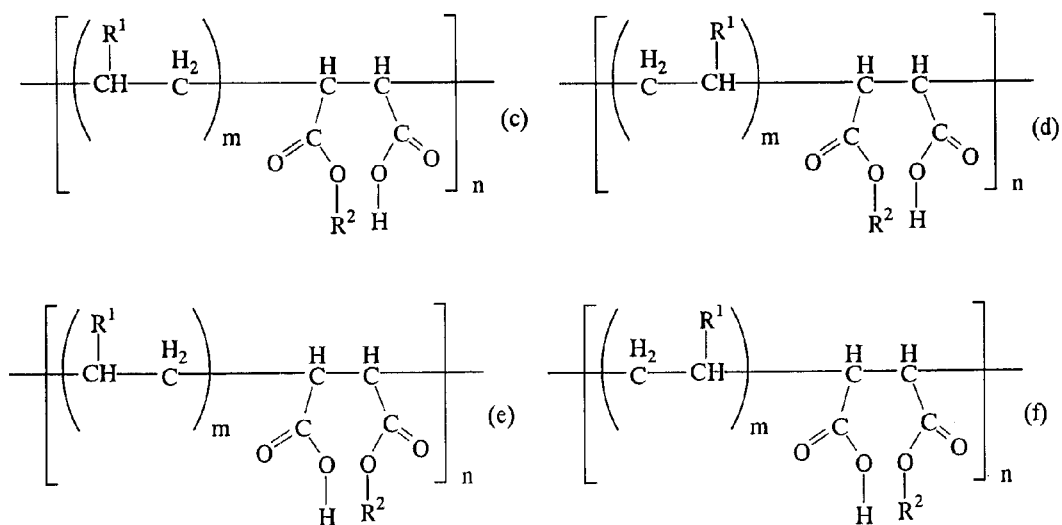
- (1) 主鎖骨格が式(a)～(f)のいずれか1種単独で構成されるもの、
 - (2) 主鎖骨格中に式(a)～(f)のいずれか2種以上をランダムに含むもの、規則的に含むもの、ブロック状に含むもの、
 - (3) 主鎖骨格中に式(a)～(f)のいずれか1種または2種以上と式(g)および(h)の少なくとも一方とをランダムに含むもの、規則的に含むもの、ブロック状に含むもの、
- 等が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0145] また、(4) 主鎖骨格中に式(g)および(h)をランダムに含むもの、規則的に含むもの、ブロック状に含むもの、と
- (5) 主鎖骨格が式(g)または(h)のいずれか単独で構成されるもの、との、いずれかまたは両方を含んでもよい。

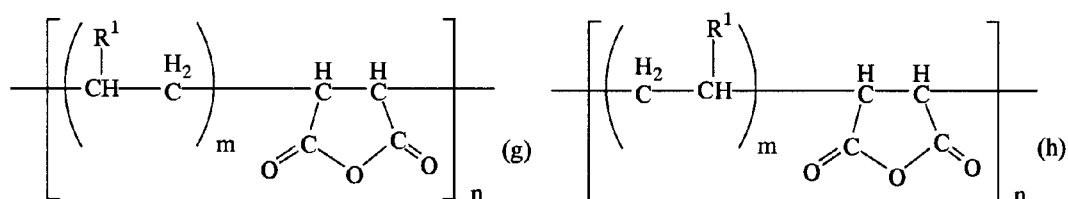
[化31]



[化32]



[化33]



[0146] (上記式(a)～(h)で、 R^1 は炭素数3～28の一価の脂肪族炭化水素基、 R^2 は炭素数5～25の一価の炭化水素基から選ばれ、 m は正の数を示す。)

上記式(a)～(h)中の m は、無水マレイン酸1モルに対し α -オレフィンを何モル共重合させたかを示し、特に制限はないが、0.5～10が好ましく、0.9～1.1がより好ましい。

[0147] (I)成分のモノエステル化率は、(H)成分との組み合わせにより適宜選択可能であるが、離型性の観点から20%以上とすることが好ましく、(I)成分としては式(c)～(f)で示されるモノエステルのいずれか1種または2種以上を併せて20モル%以上含む化合物が好ましく、30モル%以上含む化合物がより好ましい。

[0148] また、(I)成分の重量平均分子量は、金型・パッケージ汚れ防止及び成形性の観点から5,000～100,000とすることが好ましく、10,000～70,000がより好ましく、15,000～50,000がさらに好ましい。重量平均分子量が5,000未満では金型・パッケージ汚れを防ぐ効果が低い傾向にあり、100,000を超えると化合物の軟化点が上昇し、混練性等に劣る傾向がある。ここで、重量平均分子量は、常温GPCで測定した値をいう。本発明での常温GPCによる重量平均分子量の測定方法は以下のとおりである。

[0149] 測定器：島津製作所製LC-6C

カラム：shodex KF-802.5+KF-804+KF-806

溶媒：THF(テトラヒドロフラン)

温度：室温(25℃)

標準物質：ポリスチレン

流量：1.0ml/分(試料濃度 約0.2wt/vol%)

注入量:200 μ l

(I)成分の配合量は、特に制限はないが、(A)エポキシ樹脂に対して0.5～10質量%が好ましく、1～5質量%がより好ましい。配合量が0.5質量%未満では離型性が低下する傾向にあり、10質量%を超えると耐リフロー性が低下する傾向にある。

[0150] 耐リフロー性や金型・パッケージ汚れの観点から、本発明における離型剤である(H)成分および(I)成分の少なくとも一方は、本発明のエポキシ樹脂成形材料の調製時に(A)成分のエポキシ樹脂の一部または全部と予備混合することが好ましい。(H)成分および(I)成分の少なくとも一方を(A)成分と予備混合すると、これらのベース樹脂中での分散性が上がり、耐リフロー性の低下や金型・パッケージ汚れを防ぐ効果がある。

[0151] 予備混合の方法は、特に制限するものではなく、(H)成分および(I)成分の少なくとも一方が(A)成分のエポキシ樹脂中に分散されればいかなる方法を用いてもよいが、たとえば、室温～220℃で0.5～20時間攪拌する等の方法が挙げられる。分散性、生産性の観点からは、温度を100～200℃、より好ましくは150～170℃、攪拌時間を1～10時間、より好ましくは3～6時間とすることが好ましい。

[0152] 予備混合するための(H)成分および(I)成分の少なくとも一方は、(A)成分の全量と予備混合してもよいが、一部と予備混合することでも十分な効果が得られる。その場合、予備混合する(A)成分の量は、(A)成分の全量の10～50質量%とすることが好ましい。

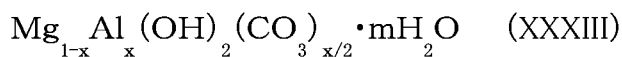
[0153] また、(H)成分と(I)成分とのいずれか一方を(A)成分と予備混合することで、分散性向上の効果が得られるが、(H)成分および(I)成分の両方を(A)成分と予備混合した方がより効果が高く好ましい。予備混合する場合の3成分の添加順序は、特に制限はなく、全てを同時に添加混合しても、(H)成分と(I)成分とのいずれか一方を先に(A)成分と添加混合し、その後残りの成分を添加混合してもよい。

[0154] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、さらに難燃性を向上する目的で従来公知のノンハロゲン、ノンアンチモン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、水酸化ア

ルミニウム、錫酸亜鉛、硼酸亜鉛、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種以上を組合わせて用いてもよい。

[0155] また、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、IC等の半導体素子の耐湿性及び高温放置特性を向上させる観点から陰イオン交換体を添加することもできる。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、ビスマス等から選ばれる元素の含水酸化物等が挙げられ、これらを単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。なかでも、下記組成式(XXXIII)で示されるハイドロタルサイトが好ましい。

[0156] (化34)



(上記式(XXXIII)中 $0 < x \leq 0.5$ 、 m は正の数)

さらに、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、その他の添加剤として、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、エステル系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、ポリエチレン、酸化ポリエチレン等の離型剤、カーボンブラック等の着色剤、シリコンオイルやシリコンゴム粉末等の応力緩和剤などを必要に応じて配合することができる。

[0157] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は、各種原材料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、所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、押出機、らいかい機、プラネタリミキサ等によって混合又は溶融混練した後、冷却し、必要に応じて脱泡、粉碎する方法等を挙げることができる。また、必要に応じて成形条件に合うような寸法及び質量でタブレット化してもよい。

[0158] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料を封止材として用いて、半導体装置等の電子部品装置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、圧縮成形法等も挙げられる。ディスペンス方式、注型方式、印刷方式等を用いてもよい。

[0159] 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本発

明の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や実装基板に、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、電子部品装置等が挙げられる。

[0160] ここで、実装基板としては特に制限するものではなく、たとえば、有機基板、有機フィルム、セラミック基板、ガラス基板等のインターポーザ基板、液晶用ガラス基板、MCM(Multi Chip Module)用基板、ハイブリットIC用基板等が挙げられる。

[0161] このような素子を備えた電子部品装置としては、たとえば半導体装置が挙げられ、具体的には、リードフレーム(アイランド、タブ)上に半導体チップ等の素子を固定し、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など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)等の樹脂封止型IC、テープキャリアにリードボンディング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)、COG(Chip On Glass)等のベアチップ実装した半導体装置、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ハイブリッドIC、MCM(Multi Chip Module)マザーボード接続用の端子を形成したインターポーザ基板に半導体チップを搭載し、バンプまたはワイヤボンディングにより半導体チップとインターポーザ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半導体チップ搭載側を封止したBGA(Ball

Grid Array)、CSP (Chip Size Package)、MCP (Multi Chip Package) などが挙げられる。また、これらの半導体装置は、実装基板上に素子が2個以上重なった形で搭載されたスタックド (積層) 型パッケージであっても、2個以上の素子を一度に封止用エポキシ樹脂成形材料で封止した一括モールド型パッケージであってもよい。

実施例

[0162] 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。

[0163] (実施例用水酸化マグネシウムの合成例)

(1) 水酸化マグネシウム1

原料となる水酸化マグネシウム100gを懸濁させた水溶液2リットルに水酸化リチウム150gを攪拌しながら添加し、水酸化リチウムを完全に溶解させた。この水懸濁液をミキサーにて湿式粉碎した後、オートクレーブに移し、200℃/1時間加熱処理した。その後、室温まで冷却した後、ろ過にて分離、水洗、乾燥して水酸化マグネシウム1を得た。

[0164] (2) 水酸化マグネシウム2

水酸化リチウムの添加量を300gとした以外は(1)と同様にして水酸化マグネシウム2を得た。

[0165] (3) 水酸化マグネシウム3

水酸化リチウムの添加量を50gとした以外は(1)と同様にして水酸化マグネシウム3を得た。

[0166] (4) 水酸化マグネシウム4

100gの水酸化マグネシウム1をケイ酸ソーダ1g、塩化アルミニウム1gを溶解した水溶液2リットルに加え、80℃/1時間攪拌した後、ろ過にて分離、水洗、乾燥して水酸化マグネシウム4を得た。

[0167] (5) 水酸化マグネシウム5

ケイ酸ソーダ0.05g、塩化アルミニウム0.05gとした以外は(4)と同様にして水酸化マグネシウム5を得た。

[0168] (6)水酸化マグネシウム6

ケイ酸ソーダ15g、塩化アルミニウム15gとした以外は(4)と同様にして水酸化マグネシウム6を得た。

[0169] (7)水酸化マグネシウム7

BET比表面積 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $8\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウムをそのまま水酸化マグネシウム7として用いた。

[0170] (8)水酸化マグネシウム8

BET比表面積 $8\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウムをそのまま水酸化マグネシウム7として用いた。

[0171] 合成した各種水酸化マグネシウムの処理比率を表1に示す。

[表1]

表1 各種水酸化マグネシウム

項目	実施例用水酸化マグネシウム							
	1	2	3	4	5	6	7	8
水酸化マグネシウム	100	100	100	100	100	100	100	100
シリカ	-	-	-	1	0.05	15	-	-
アルミナ	-	-	-	1	0.05	15	-	-
[101]/[001]ピーク強度比	1.0	1.8	0.5	1.1	1.0	1.5	3.6	0.3
BET比表面積(m^2/g)	3.5	1.7	5.8	3.2	3.5	2.4	0.5	8.0
平均粒径(μm)	2.0	3.5	0.8	2.1	2.0	2.5	8.0	0.5

[0172] (離型剤の合成例)

α -オレフィンと無水マレイン酸との共重合物として1-エイコセン、1-ドコセンおよび1-テトラコセンの混合物と無水マレイン酸との共重合物(日本油脂株式会社製商品名ニッサンエレクトールWPB-1)、一価のアルコールとしてステアリルアルコールを用い、これらをトルエンに溶解して 100°C で8時間反応させた後、 160°C まで段階的に昇温しながらトルエンを除去し、さらに減圧下 160°C で6時間反応させて未反応分を除去し、重量平均分子量34,000、モノエステル化率70モル%のエステル化

化合物((I)成分:離型剤3)を得た。ここで、重量平均分子量は、溶媒としてTHF(テトラヒドロフラン)を用いてGPCで測定した値である。

[0173] (実施例1~19、比較例1~8)

エポキシ樹脂として、エポキシ当量196、融点106℃のビフェニル型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名エピコートYX-4000H)(エポキシ樹脂1)、エポキシ当量245、融点110℃の硫黄原子含有エポキシ樹脂(東都化成株式会社製商品名YSLV-120TE)(エポキシ樹脂2)、エポキシ当量266、軟化点67℃のβ-ナフトール・アラルキル型エポキシ樹脂(東都化成株式会社製商品名ESN-175)(エポキシ樹脂3)及びエポキシ当量195、軟化点65℃のo-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(住友化学工業株式会社製商品名ESCN-190)(エポキシ樹脂4)、

硬化剤として軟化点70℃、水酸基当量175のフェノール・アラルキル樹脂(三井化学株式会社製商品名ミレックスXLC-3L)(硬化剤1)、軟化点80℃、水酸基当量199のビフェニル・アラルキル樹脂(明和化成株式会社製商品名MEH-7851)(硬化剤2)及び軟化点80℃、水酸基当量106のフェノールノボラック樹脂(明和化成株式会社製商品名H-1)(硬化剤3)、

硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(硬化促進剤1)、トリフェニルホスフィンと1,4-ベンゾキノン(硬化促進剤2)及びトリブチルホスフィンと1,4-ベンゾキノンの付加物(硬化促進剤3)、

カップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(エポキシシラン)、2級アミノ基を含有するシランカップリング剤としてγ-アニリノプロピルトリメトキシシラン(アニリノシラン)、

難燃剤として上記表1に示す各種水酸化マグネシウム(水酸化マグネシウム1~8)、酸化亜鉛、芳香族縮合リン酸エステル(大八化学工業株式会社製商品名PX-200)、トリフェニルホスフィンオキサイド、三酸化アンチモン及びエポキシ当量397、軟化点69℃、臭素含量49質量%のビスフェノールA型ブロム化エポキシ樹脂(東都化成株式会社製商品名YDB-400)、

無機充填剤として平均粒径14.5 μm、比表面積2.8 m²/gの球状溶融シリカ、

その他の添加剤としてカルナバワックス(離型剤1)、重量平均分子量8,800、針入度1、酸価30mg/KOHの直鎖型酸化ポリエチレン((H)成分:離型剤2:クラリアント社製商品名PED153)、上記で調製した(I)成分(離型剤3)、及びカーボンブラック(三菱化学株式会社製商品名MA-100)をそれぞれ表2～表5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1～19、比較例1～8を作製した。

[表2]

表2 配合組成1

配合成分	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
エポキシ樹脂1	100	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂2								
エポキシ樹脂3								
エポキシ樹脂4								
臭素化IPAC樹脂								
硬化剤1	89	89	89	89	89	89	89	89
硬化剤2								
硬化剤3								
硬化促進剤1								
硬化促進剤2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬化促進剤3								
水酸化マグネシウム1	100					100	100	100
水酸化マグネシウム2		100						
水酸化マグネシウム3								
水酸化マグネシウム4			100					
水酸化マグネシウム5				100				
水酸化マグネシウム6					100			
水酸化マグネシウム7								
水酸化マグネシウム8								
酸化亜鉛							5.0	
リン酸エステル								10.0
トリフェニルジメチルシリル								
三酸化アンチモン								
エポキシシラン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0
アミノシラン						1.0		
離型剤1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
離型剤2								
離型剤3								
カーボンブラック	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
溶融シリカ	953	953	953	953	953	953	948	1007
充填剤量(重量%)	84	84	84	84	84	84	84	84

[表3]

表3 配合組成2

配合成分	実施例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
エポキシ樹脂 1	100	100	100				100	
エポキシ樹脂 2				100				
エポキシ樹脂 3					100			
エポキシ樹脂 4						100		100
臭素化エポキシ樹脂								
硬化剤 1	89	89	89	71	66	90		
硬化剤 2							102	
硬化剤 3								54
硬化促進剤 1			2.0					
硬化促進剤 2	2.0			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬化促進剤 3		2.0						
水酸化マグネシウム 1	100	100	100	100	100	100	100	150
水酸化マグネシウム 2								
水酸化マグネシウム 3								
水酸化マグネシウム 4								
水酸化マグネシウム 5								
水酸化マグネシウム 6								
水酸化マグネシウム 7								
水酸化マグネシウム 8								
酸化亜鉛								
リン酸エステル								
トリフェニルホスフィンオキサイド	10.0							
三酸化アンチモン								
エポキシシラン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
アミノシラン								
離型剤 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
離型剤 2								
離型剤 3								
カーボンブラック	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
熔融シリカ	1007	953	953	858	827	956	1019	716
充填剤量(重量%)	84	84	84	84	84	84	84	84

[表4]

表4 配合組成3

配合成分	実施例		
	17	18	19
エポキシ樹脂 1	100	100	100
エポキシ樹脂 2			
エポキシ樹脂 3			
エポキシ樹脂 4			
臭素化エポキシ樹脂			
硬化剤 1	89	89	89
硬化剤 2			
硬化剤 3			
硬化促進剤 1	2.0	2.0	2.0
硬化促進剤 2			
硬化促進剤 3			
水酸化マグネシウム 1	10	200	100
水酸化マグネシウム 2			
水酸化マグネシウム 3			
水酸化マグネシウム 4			
水酸化マグネシウム 5			
水酸化マグネシウム 6			
水酸化マグネシウム 7			
水酸化マグネシウム 8			
酸化亜鉛			
リン酸エステル			
トリフェニルメチル			
三酸化アンチモン			
エポキシシラン	1.0	1.0	1.0
アミノシラン			
離型剤 1	2.0	2.0	2.0
離型剤 2			
離型剤 3			
カーボンブラック	2.5	2.5	2.5
熔融シリカ	1043	853	964
充填剤量(重量%)	84	84	84

[表5]

表 5 配合組成 4

配合成分	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
エポキシ樹脂 1	100	100	100	100	100	100	100	85
エポキシ樹脂 2								
エポキシ樹脂 3								
エポキシ樹脂 4								
臭素化エポキシ樹脂								15
硬化剤 1	89	89	89	89	89	89	89	83
硬化剤 2								
硬化剤 3								
硬化促進剤 1								
硬化促進剤 2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬化促進剤 3								
水酸化マグネシウム 1	100							
水酸化マグネシウム 2								
水酸化マグネシウム 3								
水酸化マグネシウム 4								
水酸化マグネシウム 5		100						
水酸化マグネシウム 6								
水酸化マグネシウム 7								
水酸化マグネシウム 8			100					
酸化亜鉛					5.0			
リン酸エステル						20.0		
トリフェニルメチルホスフィンオキサイド							20.0	
三酸化アンチモン								6.0
エポキシシラン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
アニリノシラン								
離型剤 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
離型剤 2								
離型剤 3								
カーボンブラック	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
熔融シリカ	953	953	953	1053	1048	1160	1160	1038
充填剤量(重量%)	84	84	84	84	84	84	84	84

[0174] 作製した実施例1～19、比較例1～8の封止用エポキシ樹脂成形材料の特性を、次の各試験により求めた。結果を表6～表9に示す。

[0175] (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、封止用エポキシ樹脂成形材料をトランスファ成形機により、金型温度180℃、成形圧力6.9MPa、硬化時間90秒の条件で成形し、流動距離(cm)を求めた。

[0176] (2)熱時硬度

封止用エポキシ樹脂成形材料を上記(1)の成形条件で直径50mm×厚さ3mmの円板に成形し、成形後直ちにショアD型硬度計を用いて測定した。

[0177] (3)難燃性

厚さ1/16インチ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(1)の成形条件で成形して、さらに180℃で5時間後硬化を行い、UL-94試験法に従って難燃性を評価した。

[0178] (4)耐酸性

8mm×10mm×0.4mmのシリコンチップを搭載した外形寸法20mm×14mm×2mmの80ピンフラットパッケージ(QFP)を、封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて上記(3)の条件で成形、後硬化して作製し、半田メッキ処理を行い、表面の腐食の度合いを目視で観察した。

[0179] (5)せん断離型性

縦50mm×横35mm×厚さ0.4mmのクロムめっきステンレス板を挿入し、この上に直径20mmの円板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、成形後直ちに該ステンレス板を引き抜いて最大引き抜き力を記録した。これを同一のステンレス板に対して連続で10回繰り返し、2回目から10回目までの引き抜き力の平均値を求めて評価した。

[0180] (6)耐リフロー性

8mm×10mm×0.4mmのシリコンチップを搭載した外形寸法20mm×14mm×2mmの80ピンフラットパッケージ(QFP)を、封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて上記(3)の条件で成形、後硬化して作製し、85℃、85%RHの条件で加湿して所定時間毎に240℃、10秒の条件でリフロー処理を行い、クラックの有無を観察し、試験パッケージ数(5個)に対するクラック発生パッケージ数で評価した。

[0181] (7)耐湿性

5μm厚の酸化膜上に線幅10μm、厚さ1μmのアルミ配線を施した6mm×6mm×0.4mmのテスト用シリコンチップを搭載した外形寸法20mm×14mm×2.7mmの80ピンフラットパッケージ(QFP)を、封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて上記(3)の条件で成形、後硬化して作製し、前処理を行った後、加湿して所定時間毎にア

ルミ配線腐食による断線不良を調べ、試験パッケージ数(10個)に対する不良パッケージ数で評価した。

[0182] なお、前処理は85℃、85%RH、72時間の条件でフラットパッケージを加湿後、215℃、90秒間のベーパーフェーズリフロー処理を行った。その後の加湿は0.2MPa、121℃の条件で行った。

[0183] (8)高温放置特性

5 μ m厚の酸化膜上に線幅10 μ m、厚さ1 μ mのアルミ配線を施した5mm $\times$ 9mm $\times$ 0.4mmのテスト用シリコンチップを、部分銀メッキを施した42アロイのリードフレーム上に銀ペーストを用いて搭載し、サーモニック型ワイヤボンダにより、200℃でチップのボンディングパッドとインナリードをAu線にて接続した16ピン型DIP (Dual In-line Package)を、封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて上記(3)の条件で成形、後硬化して作製して、200℃の高温槽中に保管し、所定時間毎に取り出して導通試験を行い、試験パッケージ数(10個)に対する導通不良パッケージ数で、高温放置特性を評価した。

[表6]

表 6 封止材物性 1

[illegible]

[表7]

表7 封止材物性2

特性	実施例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
難燃性 総残炎時間 (s) 判定	8 V-0	13 V-0	20 V-0	22 V-0	10 V-0	35 V-0	9 V-0	43 V-0
スライアルフロー (cm)	125	127	120	122	120	108	122	99
熱時硬度 (ShoreD)	73	80	70	72	77	82	70	82
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○
離型性	4.8	3.1	5.3	5.3	3.5	4.1	5.9	3.2
耐リフロー性 48h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	2/5
72h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	5/5
96h	0/5	1/5	0/5	0/5	1/5	5/5	0/5	5/5
168h	5/5	5/5	5/5	0/5	5/5	5/5	5/5	5/5
耐湿性 100h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
高温放置特性 500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
2000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10

[表8]

表8 封止材物性3

特性	実施例		
	17	18	19
難燃性 総残炎時間 (s) 判定	48 V-0	0 V-0	17 V-0
スライアルフロー (cm)	133	102	128
熱時硬度 (ShoreD)	78	70	75
耐酸性	○	△	○
離型性	3.6	8.5	4.1
耐リフロー性 48h	0/5	0/5	0/5
72h	0/5	0/5	0/5
96h	0/5	3/5	0/5
168h	2/5	5/5	5/5
耐湿性 100h	0/10	0/10	0/10
500h	0/10	0/10	0/10
1000h	0/10	0/10	0/10
1500h	0/10	0/10	0/10
高温放置特性 500h	0/10	0/10	0/10
1000h	0/10	0/10	0/10
1500h	0/10	0/10	0/10
2000h	0/10	0/10	0/10

[表9]

表9 封止材物性3

特性	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
難燃性 総残炎時間 (s) 判定	12 V-0	58 V-1	77 V-1	125 NG	83 NG	18 V-0	22 V-0	4 V-0
スパイラル径 (cm)	88	140	80	146	133	155	149	143
熱時硬度 (ShoreD)	65	77	62	76	72	70	71	78
耐酸性	×	○	×	◎	◎	◎	◎	◎
離型性	10.7	4.0	12.5	3.2	4.5	8.8	7.6	3.3
耐リフロー性								
48h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
72h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
96h	0/5	0/5	2/5	0/5	0/5	0/5	0/2	0/5
168h	5/5	5/5	5/5	2/5	5/5	3/5	5/5	1/5
耐湿性								
100h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	3/10	1/10	0/10
1500h	0/10	0/10	0/10	2/10	0/10	7/10	3/10	2/10
高温放置特性								
500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	3/10
1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	10/10
1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	10/10
2000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	10/10

[0184] 本発明の構成からなる水酸化マグネシウムを含まない水酸化マグネシウムを使用した比較例1、3は耐酸性に劣り、比較例2、3は難燃性に劣りUL-94 V-0を達成していない。また難燃剤を配合していない比較例4及び酸化亜鉛のみを用いた比較例5は難燃性に劣っており、UL-94 V-0を達成していない。またリン系難燃剤のみを使用した比較例6、7は耐湿性に劣っている。臭素系難燃剤/アンチモン系難燃剤を使用した比較例8は高温放置特性に劣っている。

[0185] これに対し、本発明の構成成分を全て含んだ実施例1～19は全てUL-94 V-0を達成し、難燃性が良好で、また耐酸性、成形性も良好である。さらには実施例1～15、16～19は耐リフロー性に優れ、実施例1～19は耐湿性及び高温放置特性に優れるといった信頼性にも優れている。

産業上の利用の可能性

[0186] 本発明による封止用エポキシ樹脂成形材料は難燃性が良好で、かつ成形性や耐リフロー性、耐湿性及び高温放置特性等の信頼性が良好な電子部品装置等の製品を

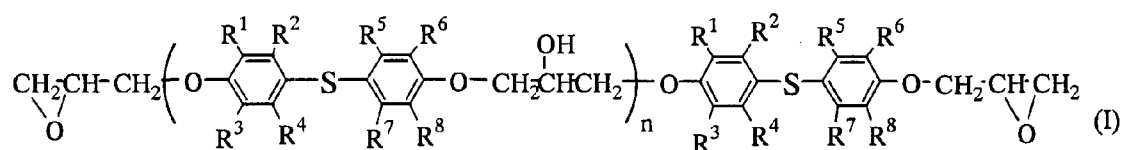
得ることができ、その工業的価値は大である。

請求の範囲

- [1] (A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤、(C)水酸化マグネシウムを含有し、(C)水酸化マグネシウムがX線回折での[101]/[001]ピーク強度比が0.9以上で、BET比表面積が $1\sim 4\text{m}^2/\text{g}$ 、かつ平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下であるものを含む封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [2] (C)水酸化マグネシウム粒子が原料水酸化マグネシウムもしくは原料酸化マグネシウムの水懸濁液に、水酸化リチウムもしくは水酸化ナトリウムを、水酸化マグネシウム換算の固形分100質量%に対して、100質量%以上添加して湿式粉碎し、 $180\sim 230^\circ\text{C}$ で水熱処理して得られたものである請求項1記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [3] (C)水酸化マグネシウムの表面に、Si化合物とAl化合物との混合被覆層を SiO_2 と Al_2O_3 換算の合計量で水酸化マグネシウム100質量%に対して、0.2～10質量%の割合で形成したものを含有する請求項1又は2記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [4] Si化合物がケイ酸ソーダ、コロイダルシリカ及びこれらの前駆体からなる群の少なくとも1種の化合物、Al化合物が塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、アルミン酸ソーダ、アルミナゾル及びこれらの前駆体からなる群の少なくとも1種の化合物を各々含む請求項3記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [5] Si化合物とAl化合物の混合被覆層を形成した水酸化マグネシウムがさらに脂肪族金属塩、シランカップリング剤の少なくとも1種により、水酸化マグネシウム100質量%に対して0.1～10質量%の割合で表面処理されているものを含む請求項3又は4記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [6] (C)水酸化マグネシウムが(A)エポキシ樹脂100質量部に対し、5～300質量部含有する請求項1～5いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [7] (D)金属酸化物をさらに含有する請求項1～6いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [8] (D)金属酸化物が典型金属元素の酸化物及び遷移金属元素の酸化物から選ばれる請求項7記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

- [9] (D) 金属酸化物が亜鉛、マグネシウム、銅、鉄、モリブデン、タングステン、ジルコニウム、マンガン及びカルシウムの酸化物の少なくとも1種である請求項8記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [10] (A) エポキシ樹脂がビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、硫黄原子含有エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、ビフェニレン型エポキシ樹脂及びナフトール・アラルキル型フェノール樹脂の少なくとも1種を含有する請求項1～9いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [11] 硫黄原子含有エポキシ樹脂が下記一般式(I)で示される化合物である請求項10記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[化1]



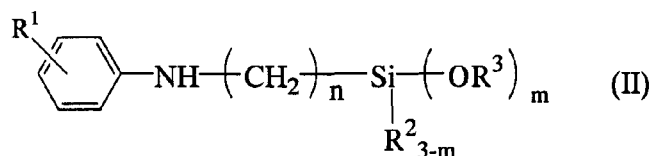
(一般式(I)で、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子、置換又は非置換の炭素数1～10の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は0～3の整数を示す。)

- [12] (B) 硬化剤がビフェニル型フェノール樹脂、アラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、トリフェニルメタン型フェノール樹脂及びノボラック型フェノール樹脂の少なくとも1種を含有する請求項1～11いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [13] (E) 硬化促進剤をさらに含有する請求項1～12いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [14] (E) 硬化促進剤がホスフィン化合物とキノン化合物との付加物を含む請求項13記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [15] (E) 硬化促進剤が、リン原子に少なくとも一つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加物を含む請求項14記載の封止用エポキシ樹脂成形材

料。

- [16] (F)カップリング剤をさらに含有する請求項1～15いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [17] (F)カップリング剤が2級アミノ基を有するシランカップリング剤を含有する請求項16記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [18] 2級アミノ基を有するシランカップリング剤が下記一般式(II)で示される化合物を含有する請求項17記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

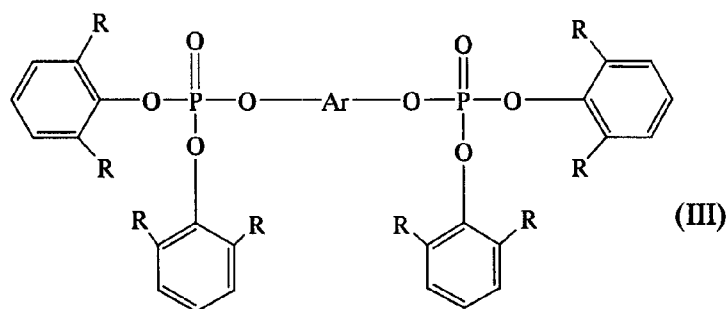
[化2]



(一般式(II)で、R¹は水素原子、炭素数1～6のアルキル基及び炭素数1～2のアルコキシ基から選ばれ、R²は炭素数1～6のアルキル基及びフェニル基から選ばれ、R³はメチル基又はエチル基を示し、nは1～6の整数を示し、mは1～3の整数を示す。)

- [19] (G)リン原子を有する化合物をさらに含有する請求項1～18のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [20] (G)リン原子を有する化合物がリン酸エステル化合物を含有する請求項19記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [21] リン酸エステル化合物が下記一般式(III)で示される化合物を含有する請求項20記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

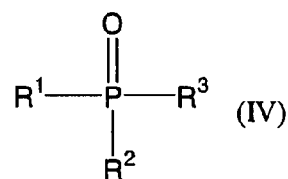
[化3]



(一般式(III)で、式中の8個のRは炭素数1～4のアルキル基を示し、全て同一でも異なってもよい。Arは芳香族環を示す。)

- [22] (G)リン原子を有する化合物がホスフィンオキไซด์を含有し、該ホスフィンオキไซด์が下記一般式(IV)で示されるホスフィン化合物を含有する請求項19記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[化4]



(一般式(IV)で、R¹、R²及びR³は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、すべて同一でも異なってもよい。ただしすべてが水素原子である場合を除く。)

- [23] (H)重量平均分子量が4,000以上の直鎖型酸化ポリエチレン、および(I)炭素数5～30のα-オレフィンと無水マレイン酸との共重合物を炭素数5～25の一価のアルコールでエステル化した化合物をさらに含有する請求項1～22いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [24] (H)成分および(I)成分の少なくとも一方が、(A)成分の一部または全部と予備混合されてなる請求項23記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [25] (J)無機充填剤をさらに含有する請求項1～24いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [26] (C)水酸化マグネシウムと(J)無機充填剤の含有量の合計が封止用エポキシ樹脂成形材料に対して60～95質量%である請求項25記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [27] 請求項1～26のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止された素子を備えた電子部品装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L63/00 (2006.01), **C08K3/22** (2006.01), **H01L23/29** (2006.01), **H01L23/31** (2006.01)

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)

C08L63/00-63/10 (2006.01), **C08K3/00-13/08** (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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	JP 2002-212392 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims; Par. Nos. [0007], [0019], [0023] to [0026], [0028], [0031] to [0032] (Family: none)	1, 2, 6-17, 19, 20, 22, 24-27 18, 21, 23
Y	JP 2003-289123 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 October, 2003 (10.10.03), Claims; Par. No. [0012] & US 2003/0201548 A1	18, 21
Y	JP 2003-253093 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Claims & WO 2003/072655 A1	23



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

06 October, 2005 (06.10.05)

Date of mailing of the international search report

01 November, 2005 (01.11.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012831

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 2001-214065 A (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.), 07 August, 2001 (07.08.01), Claims & EP 1153984 A1 & US 6506828 B1	1-27

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L63/00 (2006.01), C08K3/22 (2006.01), H01L23/29 (2006.01), H01L23/31 (2006.01)

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.⁷ C08L63/00-63/10 (2006.01), C08K3/00-13/08 (2006.01)

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
X	JP 2002-212392 A (日立化成工業株式会社) 2002.07.31, 特許請求の範囲、0007、0019、0023-0026、0028、0031-0032段落 (ファミリーなし)	1, 2, 6-17, 19, 20, 22, 24-27
Y		18, 21, 23
Y	JP 2003-289123 A (日立化成工業株式会社) 2003.10.10, 特許請求の範囲、0012段落 & US 2003/0201548 A1	18, 21
Y	JP 2003-253093 A (日立化成工業株式会社) 2003.09.10, 特許請求の範囲 & WO 2003/072655 A1	23

☒ 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

06.10.2005

国際調査報告の発送日

01.11.2005

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)

吉宗 亜弓

4 J

3347

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 請求の範囲の番号
A	JP 2001-214065 A (協和化学工業株式会社) 2001.08.07, 特許請求 の範囲 EP 1153984 A1 & US 6506828 B1	1-27