

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4265187号
(P4265187)

(45) 発行日 平成21年5月20日(2009.5.20)

(24) 登録日 平成21年2月27日(2009.2.27)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8G	59/62 (2006.01)	CO8G	59/62
CO8K	5/544 (2006.01)	CO8K	5/544
CO8L	3/00 (2006.01)	CO8L	3/00
CO8L	63/00 (2006.01)	CO8L	63/00
HO1L	23/29 (2006.01)	HO1L	23/30
			C
			R
請求項の数 10 (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2002-275593 (P2002-275593)	(73) 特許権者	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成14年9月20日(2002.9.20)	(74) 代理人	100083806 弁理士 三好 秀和
(65) 公開番号	特開2004-107584 (P2004-107584A)	(74) 代理人	100100712 弁理士 岩▲崎▼ 幸邦
(43) 公開日	平成16年4月8日(2004.4.8)	(74) 代理人	100100929 弁理士 川又 澄雄
審査請求日	平成17年8月23日(2005.8.23)	(74) 代理人	100095500 弁理士 伊藤 正和
		(74) 代理人	100101247 弁理士 高橋 俊一
		(74) 代理人	100098327 弁理士 高松 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 封止用エポキシ樹脂成形材料及び素子を備えた電子部品装置

(57) 【特許請求の範囲】

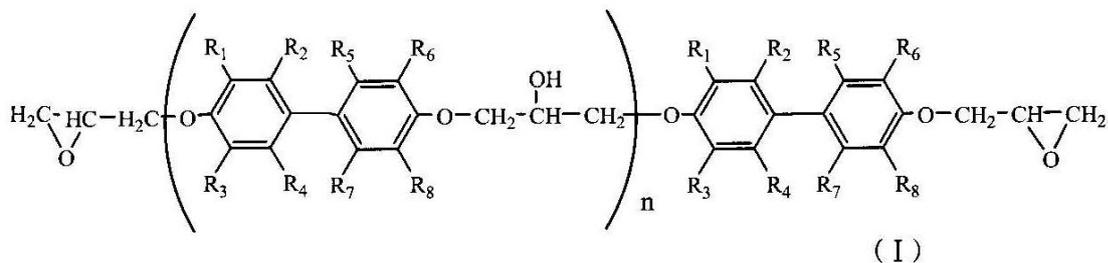
【請求項1】

(A) エポキシ樹脂と、(B) 硬化剤と、(C) 硬化促進剤とを含有する封止用エポキシ樹脂成形材料であって、

(A) エポキシ樹脂が、下記一般式(I)で示されるビフェニル型エポキシ樹脂と下記一般式(II)で示されるビフェニル・アラルキル型エポキシ樹脂とを含有し、

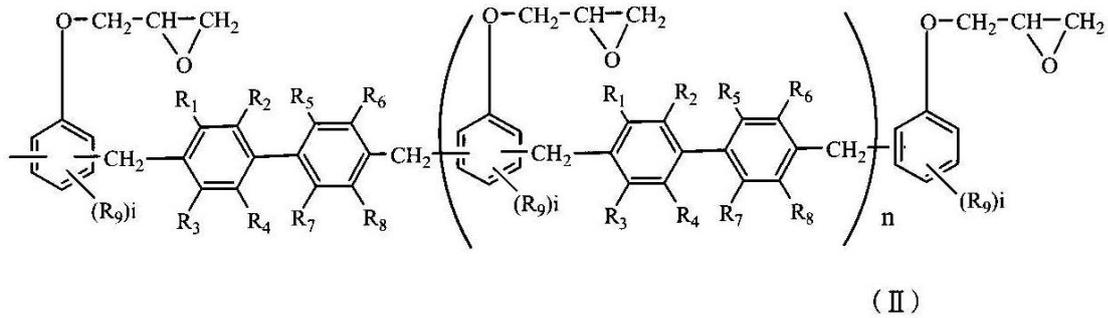
(C) 硬化促進剤が第3フォスフィンとキノン化合物との付加物を含有することを特徴とする封止用エポキシ樹脂成形材料。

【化1】



(ここで、R¹~R⁸は水素原子を表わし、nは0又は1~3の整数を示す。)

【化2】



10

(ここで、 $R^1 \sim R^8$ は水素原子、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。 R^9 は炭素数1～6のアルキル基を示し、 i 個全てが同一でも異なってもよい。 n 及び i は0又は1～3の整数を示す。)

【請求項2】

上記一般式(I)で示される無置換ビフェニル型エポキシ樹脂と上記一般式(II)で示されるビフェニル・アラルキル型エポキシ樹脂との配合重量比が、50/50～5/95であることを特徴とする請求項1記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項3】

上記一般式(I)で示される無置換ビフェニル型エポキシ樹脂と上記一般式(II)で示されるビフェニル・アラルキル型エポキシ樹脂との配合重量比が、30/70～15/80であることを特徴とする請求項1記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

20

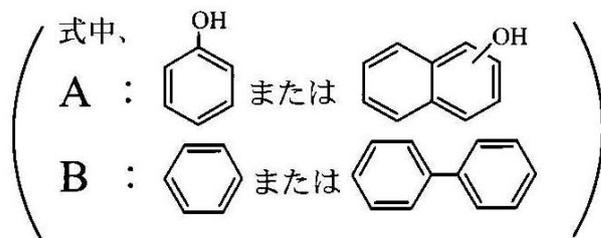
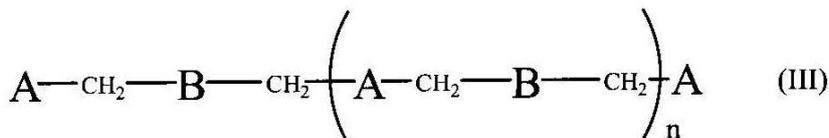
【請求項4】

上記一般式(I)で示される無置換ビフェニル型エポキシ樹脂と上記一般式(II)で示されるビフェニル・アラルキル型エポキシ樹脂との配合重量比が、20/80であることを特徴とする請求項1記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項5】

(B)硬化剤が下記一般式(III)で示されるアラルキル型フェノール樹脂を含有することを特徴とする請求項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3】



40

(ここで、 n は0又は1～3の整数を示す。)

【請求項6】

(D)無機充填剤をさらに含有し、その配合量が、70～95重量%であることを特徴とする請求項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。

【請求項7】

(E)カップリング剤をさらに含有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

50

【請求項 8】

(E) カップリング剤が 2 級アミノシランを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項 9】

(F) 難燃剤をさらに含有することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 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ことを特徴とする電子部品装置。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、封止用エポキシ樹脂成形材料、特に環境対応の観点から要求されるノンハロゲンかつノンアンチモンで難燃性の封止用エポキシ樹脂成形材料で、厳しい信頼性を要求される VLSI の封止用に好適な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。

【0002】

【従来の技術】

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、主にテトラプ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の組合せにより行われている。

20

【0003】

近年、環境保護の観点からダイオキシン問題に端を発し、デカブromをはじめとする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。

30

【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（特開平 9 - 227765 号公報）、リン酸エステル化合物を用いる方法（特開平 9 - 235449 号公報）、ホスファゼン化合物を用いる方法（特開平 8 - 225714 号公報）、金属水酸化物を用いる方法（特開平 9 - 241483 号公報）、金属水酸化物と金属酸化物を併用する方法（特開平 9 - 100337 号公報）、フェロセン等のシクロペンタジエニル化合物（特開平 11 - 269349 号公報）、アセチルアセトナート銅（加藤寛、機能材料、11（6）、34（1991））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（特開平 7 - 82343 号公報）等が試みられている。

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

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、金属水酸化物や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、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。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では、いずれの場合もブrom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、信頼性を得るにはさらなる改善の余地が多く残されていた。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

50

モンで、成形性、耐リフロー性及び耐湿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。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

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、ビフェニル型エポキシ樹脂とビフェニル・アラルキル型エポキシ樹脂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得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

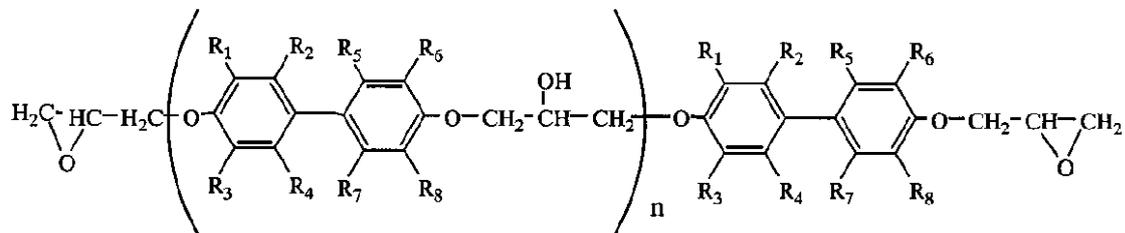
【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は以下の記載事項に関する。

10

(1) (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤を含有し、(A) エポキシ樹脂が、下記一般式 (I) で示されるビフェニル型エポキシ樹脂と下記一般式 (II) で示されるビフェニル・アラルキル型エポキシ樹脂とを含有する封止用エポキシ樹脂成形材料。

【化 4】

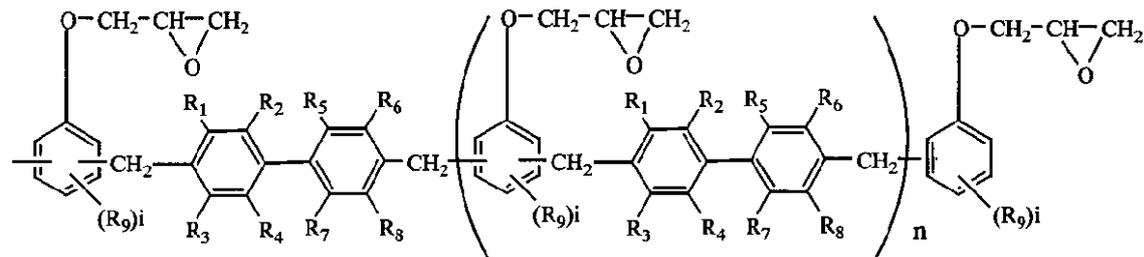


20

(I)

(ここで、 $R^1 \sim R^8$ 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。)

【化 5】



30

(II)

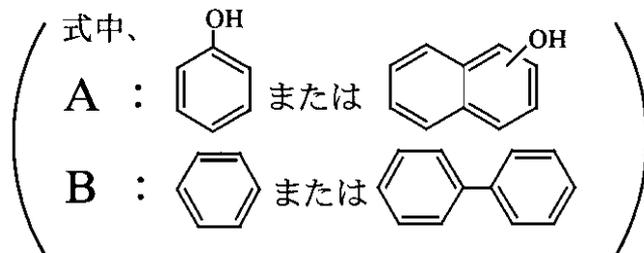
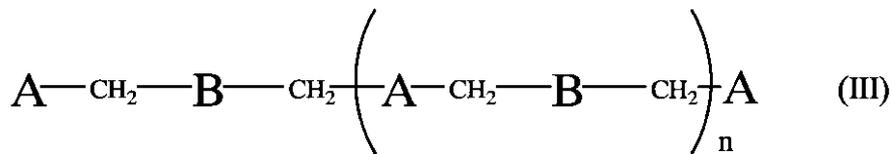
(ここで、 $R^1 \sim R^8$ は水素原子、置換又は非置換の炭素数1～10の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 R^9 は炭素数1～6のアルキル基を示し、 i 個全てが同一でも異なってもよい。 n 及び i は0又は1～3の整数を示す。)

40

(2) 上記一般式 (I) で示されるビフェニル型エポキシ樹脂と上記一般式 (II) で示されるビフェニル・アラルキル型エポキシ樹脂との配合重量比が、1 / 1 ~ 1 / 9である請求項1記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(3) (B) 硬化剤が下記一般式 (III) で示されるアラルキル型フェノール樹脂を含有する請求項1または2記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【化 6】



10

(ここで、nは0又は1～3の整数を示す。)

(4) (C) 硬化促進剤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。

(5) (C) 硬化促進剤が第3フォスフィンとキノン化合物との付加物を含有する請求項1～4のいずれかに記載の記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

20

(6) (D) 無機充填剤をさらに含有し、そのその配合量が、70～95重量%である請求項1～5のいずれかに記載の記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(7) (E) カップリング剤をさらに含有する請求項1～6のいずれかに記載の記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(8) (E) カップリング剤が2級アミノシランを含有する請求項1～7のいずれかに記載の記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(9) (F) 難燃剤をさらに含有する請求項1～8のいずれかに記載の記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(10) 請求項1～9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。

30

【0008】

【発明の実施の形態】

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ノ又は -ナフトール、

-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、ピ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、ヒドロキノ型エポキシ樹脂、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、フェノール類及びノ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)ピフェニルから合成されるアラルキル型フェノール樹脂、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

40

50

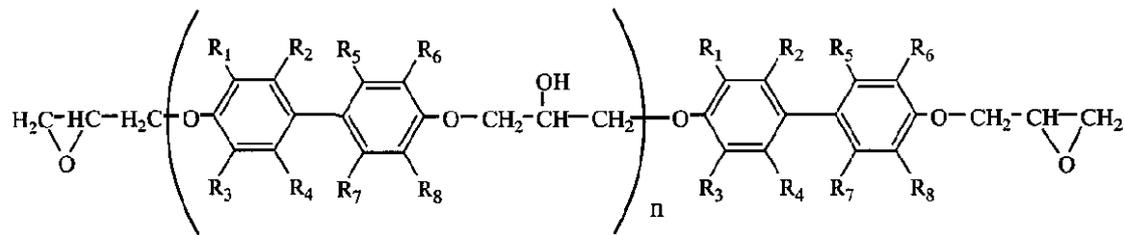
樹脂のエポキシ化物、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、テルペン変性エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、硫黄原子含有エポキシ樹脂などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0009】

なかでも、難燃性と耐リフロー性、流動性の両立の観点からは下記一般式(I)(II)で示されるエポキシ樹脂2種を含有していることが好ましく、特にその配合重量比は、(I)/(II) = 50/50 ~ 5/95であることが好ましく、40/60 ~ 10/90がより好ましく、30/70 ~ 15/85がさらに好ましい。このような配合重量比を満足する化合物としては、CER-3000L(日本化薬社製)等が市販品として入手可能である。

10

【化7】

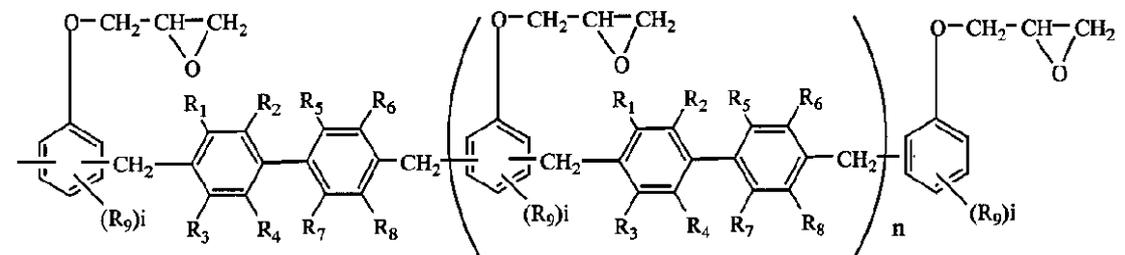


20

(I)

(ここで、 $R^1 \sim R^8$ 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。)

【化8】



30

(II)

(ここで、 $R^1 \sim R^8$ 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。 R^9 は炭素数1 ~ 6のアルキル基を示し、 i 個全てが同一でも異なってもよい。 n 及び i は0又は1 ~ 3の整数を示す。)

40

上記一般式(II)で示されるビフェニル型エポキシ樹脂は、ビフェノール化合物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(II)中の $R_1 \sim R_{10}$ 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、 t -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、エピクロロヒドリンと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

50

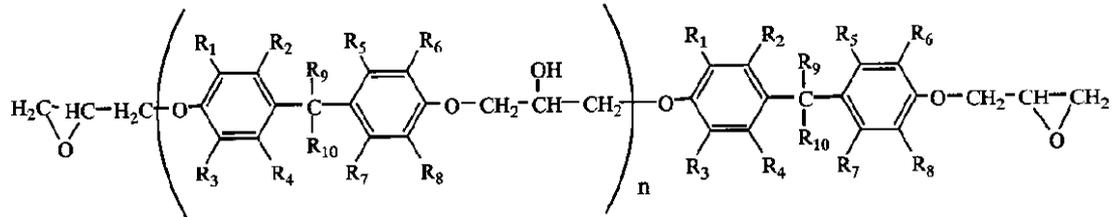
かでも 4, 4' - ビス (2, 3 - エポキシプロポキシ) - 3, 3', 5, 5' - テトラメチルピフェニルを主成分とするエポキシ樹脂が好ましい。

【 0 0 1 0 】

また、上記一般式 (II) と併用可能なエポキシ樹脂としては、下記一般式 (IV) ~ (VI) に示すようなビスフェノール型エポキシ樹脂、硫黄原子含有型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

ビス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 (IV) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

【 化 9 】



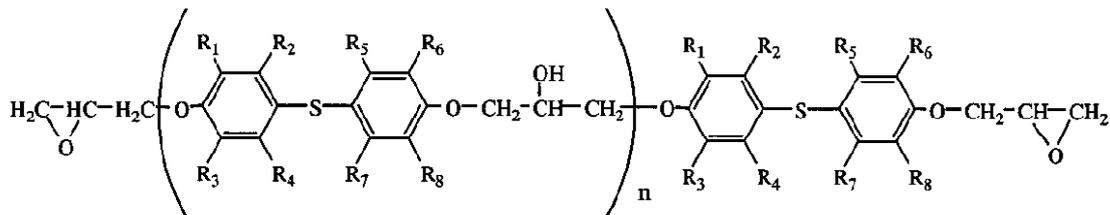
(IV)

(ここで、 $R_1 \sim R_{10}$ 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。)

【 0 0 1 1 】

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 (VII) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

【 化 1 0 】



(VII)

(ここで、 $R_1 \sim R_8$ 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。)

上記一般式 (VII) で示される硫黄原子含有エポキシ樹脂は、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 (VII) 中の $R_1 \sim R_8$ 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、*t*-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 *t*-ブチル基が好ましい。上記一般式 (VII) で示される硫黄原子含有エポキシ樹脂のなかでも、 R_1 、 R_4 、 R_5 及び R_8 が水素原子で、 R_2 、 R_3 、 R_6 及び R_7 がアルキル基であるエポキシ樹脂が好ましく、 R_1 、 R_4 、 R_5 及び R_8 が水素原子で、 R_2 及び R_7 がメチル基で、 R_3 及び R_6 が *t*-ブ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、Y S L V - 1 2 0 T E (新日鐵化学社製) 等が市販品として入手可能である。

【 0 0 1 2 】

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 (VIII) で示されるエポキシ樹脂

10

20

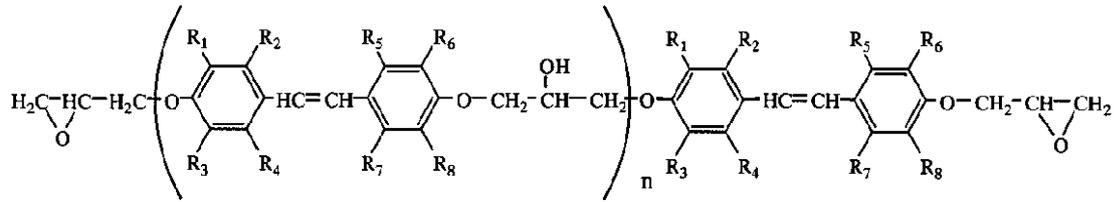
30

40

50

脂等が挙げられる。

【化 1 1】



(VIII)

10

(ここで、 $R_1 \sim R_8$ 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。)
 上記一般式 (VIII) 中の $R_1 \sim R_8$ 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、*t*-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 *t*-ブチル基が好ましい。上記一般式 (VIII) 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を公知の方法で反応させることによって得られる。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 種以上を組合わせて用いてもよい。このような化合物としては、ESLV - 210 (住友化学社製) 等が市販品として入手可能である。

20

【0013】

30

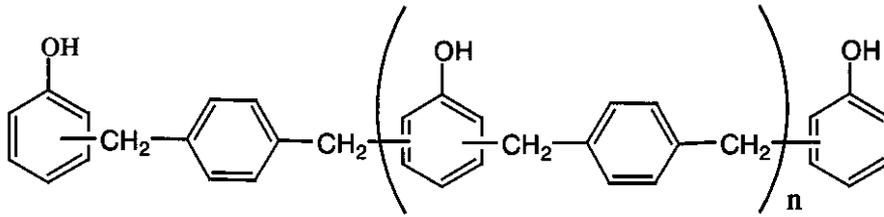
本発明において用いられる (B) 硬化剤は、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、たとえば、レゾルシン、カテコール、ビスフェノール A、ビスフェノール F、フェニルフェノール、アミノフェノール等のフェノール類及び / 又は *n*-ナフトール、*m*-ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック型フェノール樹脂、フェノール類及び / 又はナフトール類とジメトキシパラキシレンやビス (メトキシメチル) ビフェニルから合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、フェノール類及び / 又はナフトール類とシクロペンタジエンから共重合により合成される、ジクロペンタジエン型フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂等のジ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併用してもよい。

40

【0014】

なかでも、上記一般式 (III) で示されるアラルキル型フェノール樹脂が好ましい。
 上記一般式 (III) で示される A がフェノールであるフェノール・アラルキル樹脂としては、たとえば、下記一般式 (IX) 及び (X) で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。

【化 1 2】

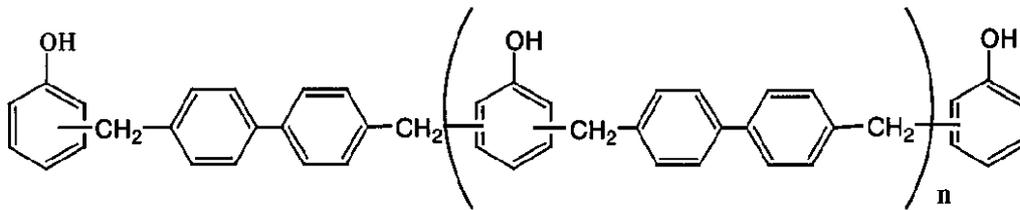


(IX)

10

(ここで、nは0又は1～10の整数を示す。)

【化13】



(X)

20

(ここで、nは0又は1～10の整数を示す。)

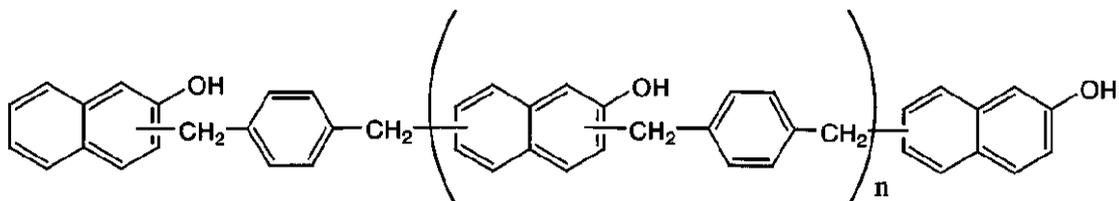
上記一般式 (IX) で示されるフェノール・アラルキル樹脂としては、市販品として三井化学株式会社製商品名XLCが挙げられ、上記一般式 (X) で示されるフェノール・アラルキル樹脂としては、市販品として明和化成株式会社製商品名MEH-7851が挙げられる。

【0015】

上記一般式 (III) で示されるAがナフトールであるナフトール・アラルキル樹脂としては、たとえば下記一般式 (XI)、(XII) で示されるナフトール・アラルキル樹脂等が挙げ

30

【化14】

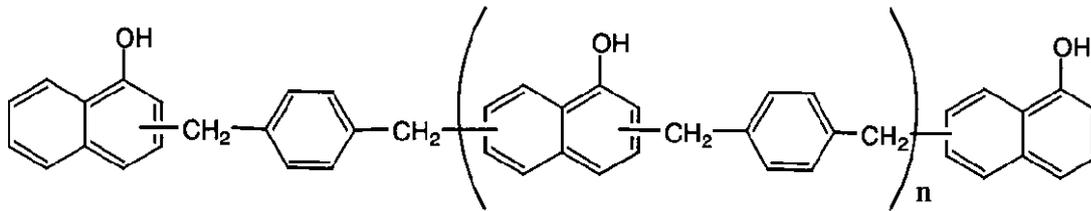


(XI)

40

(ここで、nは0又は1～10の整数を示す。)

【化15】



(XII)

10

(ここで、nは0又は1～10の整数を示す。)

上記一般式(XI)、(XII)で示されるナフトール・アラルキル樹脂の中で、成形性と難燃性の両立の観点からは一般式(XI)及び(XII)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(XI)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、上記一般式(XII)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が挙げられる。

【0016】

(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た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。

20

【0017】

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目的でアセナフチレンを含有することができる。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、触媒を用い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。

30

【0018】

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、ビニルピ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に対して20重量%以下が好ましく、9重量%以下がより好ましい。

40

【0019】

さらに、アセナフチレンとして、(B)硬化剤の一部又は全部と予備混合されたアセナフチレンを含有することもできる。(B)硬化剤の一部又は全部と、アセナフチレン、アセナフチレンの重合物及びアセナフチレンと他の芳香族オレフィンとの重合物の1種以上と

50

を予備混合したものをを用いてもよい。予備混合の方法としては、(B)及びアセナフチレン成分をそれぞれ微細に粉碎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、(B)及び/又はアセナフチレン成分の軟化点以上の温度で両者を溶融混合する方法等で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が好ましい。溶融混合は、(B)及び/又はアセナフチレン成分の軟化点以上の温度であれば制限はないが、100～250が好ましく、120～200がより好ましい。また、溶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、1～20時間が好ましく、2～15時間がより好ましい。

【0020】

(B)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成分が重合もしくは(B)硬化剤と反応しても構わない。本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料中には、アセナフチレン成分の分散性に起因する難燃性向上の観点から前述の予備混合物(アセナフチレン変性硬化剤)が(B)硬化剤中に90重量%以上含まれることが好ましい。アセナフチレン変性硬化剤中に含まれるアセナフチレン及び/又はアセナフチレンを含む芳香族オレフィンの重合物の量は5～40重量%が好ましく、8～25重量%がより好ましい。5重量%より少ないと難燃性が低下する傾向があり、40重量%より多いと成形性が低下する傾向がある。本発明のエポキシ樹脂成形材料中に含まれるアセナフチレン構造の含有率は、難燃性と成形性の観点からは0.1～5重量%が好ましく、0.3～3重量%がより好ましい。0.1重量%より少ないと難燃性に劣る傾向にあり、5重量%より多いと成形性が低下する傾向にある。このような化合物としては、ナフトール・アラルキル樹脂にアセナフチレンを添加した新日鐵化学社製商品名SN-170AR10等が市販化されている。

【0021】

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(C)硬化促進剤を配合することができる。(C)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-ピシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、1,5-ジアザ-ピシクロ(4,3,0)ノネン、5,6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザ-ピシクロ(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、2,5-トルキノ、1,4-ナフトキノ、2,3-ジメチルベンゾキノ、2,6-ジメチルベンゾキノ、2,3-ジメトキシ-5-メチル-1,4-ベンゾキノ、2,3-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノ、フェニル-1,4-ベンゾキノ等のキノ化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等の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、上記キノ化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等の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。なかでも、硬化性及び流動性の観点からは、ホスフィン化合物及びホスフィン化合物とキノ化合物との付加物が好ましく、トリフェニルホスフィン等の第三ホスフィン化合物及びトリフェニルホスフィンとキノ化合物との付加物がより好ましい。

【0022】

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はないが、封止用

10

20

30

40

50

エポキシ樹脂成形材料に対して0.005～2重量%が好ましく、0.01～0.5重量%がより好ましい。0.005重量%未満では短時間での硬化性に劣る傾向があり、2重量%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。

【0023】

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、さらに(D)無機充填剤を配合することが好ましい。(D)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ために成形材料に配合されるものであり、たとえば、溶融シリカ、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溶融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましく、充填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。

【0024】

(D)無機充填剤の配合量は、難燃性、成形性、吸湿性、線膨張係数低減及び強度向上の観点から、封止用エポキシ樹脂成形材料に対して70～95重量%が好ましく、75～92重量%がより好ましい。70重量%より少ないと難燃性及び耐リフロー性が低下する傾向があり、95重量%を超えると流動性が不足する傾向がある。

【0025】

また、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、樹脂成分と無機充填剤との接着性を高めるために、(E)カップリング剤を添加することが好ましい。例えば、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、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の公知のカップリング剤を添加することができる。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(-メトキシエトキシ)シラン、 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - (3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -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、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシラン、 -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 -アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 - [ビス(-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 - - (アミノエチル) - -アミノプロピルトリメトキシシラン、 - (-アミノエチル)アミノプロピルジメトキシメチルシラン、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、N - - (N - ビニルベンジルアミノエチル) - -アミノプロピルトリメトキシシラン、 -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、 -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種以上を

10

20

30

40

50

組み合わせて用いてもよい。なかでも流動性、難燃性の観点からは2級アミノ基を有するシランカップリング剤が好ましい。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、
 - アニリノプロピルトリメトキシシラン、
 - アニリノプロピルトリエトキシシラン、
 - アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - アニリノプロピルメチルジエトキシシラン、
 - アニリノプロピルエチルジエトキシシラン、
 - アニリノプロピルエチルジメトキシシラン、
 - アニリノメチルトリメトキシシラン、
 - アニリノメチルトリエトキシシラン、
 - アニリノメチルメチルジメトキシシラン、
 - アニリノメチルメチルジエトキシシラン、
 - アニリノメチルエチルジエトキシシラン、
 - 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) - 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) - 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) - 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) - 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) - アミノプロピルエチルジエトキシシラン、
 N - (p - メトキシフェニル) - アミノプロピルエチルジメトキシシラン、
 - (N - メチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - (N - エチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - (N - ブチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - (N - ベンジル) アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - (N - メチル) アミノプロピルトリエトキシシラン、
 - (N - エチル) アミノプロピルトリエトキシシラン、
 - (N - ベンジル) アミノプロピルトリエトキシシラン、
 - (N - メチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - (N - エチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - (N - ブチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - (N - ベンジル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - (アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、
 N - (N - ビニルベンジルアミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン
 等が挙げられる。

10

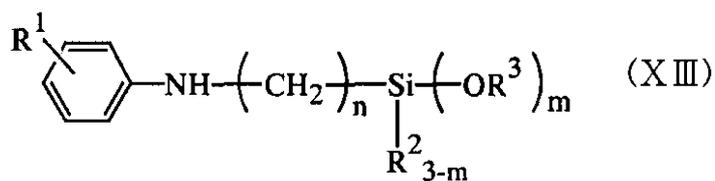
20

【0026】

なかでも流動性の観点からは、下記一般式(XIII)で示されるアミノシランカップリング剤が好ましい。

【化16】

30



(ここで、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。)

40

上記一般式(XIII)で示されるアミノシランカップリング剤としては、たとえば
 - アニリノプロピルトリメトキシシラン、
 - アニリノプロピルトリエトキシシラン、
 - アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - アニリノプロピルメチルジエトキシシラン、
 - アニリノプロピルエチルジエトキシシラン、
 - アニリノプロピルエチルジメトキシシラン、
 - アニリノメチルトリメトキシシラン、
 - アニリノメチルトリエトキシシラン、
 - アニリノメチルメチルジメトキシシラン、
 - アニリノメチルメチルジエトキシシラン、
 - アニリノメチルエチルジエトキシシラン、
 - 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) - 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) - 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) - 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) - 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) - アミノプロピルエチルジエトキシシラン、
 N - (p - メトキシフェニル) - アミノプロピルエチルジメトキシシラン、
 - (N - メチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - (N - エチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - (N - ブチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - (N - ベンジル) アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - (N - メチル) アミノプロピルトリエトキシシラン、
 - (N - エチル) アミノプロピルトリエトキシシラン、
 - (N - ベンジル) アミノプロピルトリエトキシシラン、
 - (N - メチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - (N - エチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - (N - ブチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - (N - ベンジル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - (アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、
 N - (N - ビニルベンジルアミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン
 等が挙げられる。

50

ニル) - - 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) -
 - アミノプロピルエチルジエトキシシラン、N - (p - メトキシフェニル) - - アミ
 ノプロピルエチルジメトキシシラン等が挙げられる。特に好ましくは、 - アニリノプロ
 ピルトリメトキシシランである。

【 0 0 2 7 】

2 級アミノ基を有するシランカップリング剤の配合量は、その性能を発揮するためにカッ
 プリング剤全量に対して 3 0 重量%以上とすることが好ましく、 5 0 重量%以上がより好
 ましい。

(E) 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 . 0 5 ~ 5
 重量%であることが好ましく、 0 . 1 ~ 2 . 5 重量%であることがより好ましい。 0 . 0
 3 7 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、 4 . 7 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。

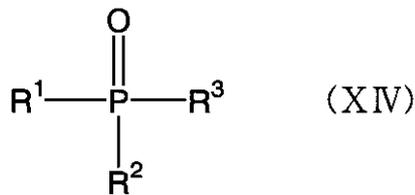
10

【 0 0 2 8 】

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には従来公知のノンハロゲン、ノンアンチモンの (F) 難燃剤を必要に応じて配合することができる。たとえば、下記一般式 (XIV) で示さ
 れるリン化合物や赤リン、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。

20

【 化 1 7 】



(ここで、R¹、R² 及び R³ は炭素数 1 ~ 1 0 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。)

30

上記一般式 (XIV) で示されるリン化合物の中でも、耐加水分解性の観点からは R¹ ~ R³
 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。

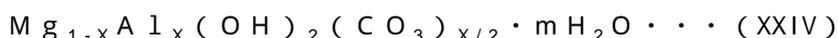
【 0 0 2 9 】

(F) 難燃剤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 . 0 1 ~
 0 . 2 重量%であることが必要である。好ましくは 0 . 0 2 ~ 0 . 1 重量%であり、さらに
 好ましくは 0 . 0 3 ~ 0 . 0 8 重量%である。 0 . 0 1 重量%未満であると難燃性が低下し
 、 0 . 2 重量%を超えると成形性、耐湿性が低下する。

40

【 0 0 3 0 】

また、本発明の電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料には、 I C 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
 わせて用いることができる。なかでも、下記組成式 (XXIV) で示されるハイドロタルサイト
 が好ましい。



(0 < x ≤ 0 . 5、m は正の数)

50

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、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。

【0031】

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。成形条件に合うような寸法及び重量でタブレット化すると使いやすい。

10

【0032】

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、たとえば半導体装置が挙げられる。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。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。

20

30

【0033】

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。

40

【0034】

【実施例】

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。

【0035】

実施例1～11、比較例1～12、参考例1～5

エポキシ樹脂として、エポキシ当量242、軟化点95で、上記一般式(I)の $R^1 \sim R^8$ が水素原子で $n=0$ であるビフェニル型エポキシ樹脂と上記一般式(II)の $R^1 \sim R^8$ が水素原子であるビフェニル・アラルキル型エポキシ樹脂との重量比20/80の混合物（エポキシ樹脂1、日本化薬株式会社製商品名CER-3000L）、エポキシ当量1

50

95、軟化点65 のo-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂2、住友化学工業株式会社製商品名ESC N - 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3、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）、エポキシ当量188、融点77 のビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂4、新日鐵化学工業株式会社製商品名YSLV - 80XY）、エポキシ当量242、融点110 の硫黄原子含有エポキシ樹脂（エポキシ樹脂5、新日鐵化学株式会社製商品名YSLV - 120TE）、エポキシ当量210、融点120 のスチルベン型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂6、住友化学工業株式会社製商品名ESLV - 210）、エポキシ当量282、軟化点60 のビフェニレン基を含有するアラルキル型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂7、日本化薬株式会社製商品名NC - 3000）；硬化剤として水酸基当量172、軟化点70 のフェノール・アラルキル樹脂（硬化剤1、三井化学株式会社製商品名ミレックスXLC - 3L）、水酸基当量200、軟化点73 のビフェニル・アラルキル樹脂（硬化剤2、明和化成株式会社製商品名MEH - 7851）、水酸基当量185、軟化点67 の - ナフトール・アラルキル樹脂（硬化剤3、新日鐵化学株式会社製商品名SN - 170L）、水酸基当量205、軟化点80 の - ナフトール・アラルキル樹脂（硬化剤4、新日鐵化学株式会社製商品名SN - 475）、水酸基当量209、軟化点73 の - ナフトール・アラルキル樹脂にアセナフチレンを10重量%添加した樹脂（硬化剤5、新日鐵化学株式会社製商品名SN - 170AR10）；硬化促進剤としてトリフェニルホスフィンと1,4 - ベンゾキノンとの付加物（硬化促進剤1）、トリブチルホスフィンと1,4 - ベンゾキノンとの付加物（硬化促進剤2）；無機充填剤として平均粒径17.5 μm、比表面積3.8 m²/gの球状溶融シリカ；難燃剤として、水酸化マグネシウム（難燃剤1、協和化学工業株式会社製商品名キスマ5A）、トリフェニルフォスフィンオキサイド（難燃剤2、北興化学株式会社製商品名TPPO）；カップリング剤として - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（カップリング剤1、日本ユニカー株式会社製商品名A - 187）、N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン（カップリング剤2、信越化学株式会社製商品名KBM - 573）；その他の添加剤としてカルナバワックス（クラリアント社製）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1～表3に示す重量部で配合し、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1～11、比較例1～12及び参考例1～5の封止用エポキシ樹脂成形材料を作製した。

【0036】

作製した実施例及び比較例の封止用エポキシ樹脂成形材料を、次の各試験により評価した。結果を表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、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秒の条件で行った。また、後硬化は180で5時間行った。

【0037】

(1) 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条件で成形して後硬化を行い、UL - 94試験法に従って燃焼試験を行い、試験片5本で評価し、最大残炎時間と残炎時間の合計を総残炎時間として評価した。

【0038】

(2) スパイラルフロー（流動性の指標）

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上記条件で成形し、流動距離（cm）を求めた。

【0039】

(3) 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型硬度計を用いて測定した。

【0040】

(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(n = 5)に対するクラック発生パッケージ数で評価した。

【0041】

(5) 耐湿性

線幅10 μm、厚さ1 μmのアルミ配線を施した6 mm × 6 mm × 0.4 mmのテスト用シリコンチップを搭載した外形寸法19 mm × 14 mm × 2.7 mmの80ピンフラットパッケージを、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、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(n = 7)に対する不良パッケージ数で評価した。

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秒間のペーパーフェーズリフロー処理を行った。その後の加湿は0.2 MPa、121の条件で行った。

【0042】

(6) 高温放置特性

外形サイズ5 × 9 (mm)で5 μmの酸化膜を有するシリコンサブストレート上にライン/スペースが10 μmのアルミ配線を形成したテスト素子を使用して、部分銀メッキを施した42アロイのリードフレームに銀ペーストで接続し、サーモソニック型ワイヤボンダにより200で素子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。その後、トランスファ成形により28PIN型SOP (Small Outline Package) を作製し、得られた試験用ICを200の高温槽に保管し、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(n = 7)に対する不良パッケージ数で評価した。

【0043】

【表1】

10

20

表1

項目	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
エポキシ樹脂1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
硬化剤1	71.4										
硬化剤2		82.9									
硬化剤3			76.8								
硬化剤4				85.1							
硬化剤5					86.7	86.7	86.7	86.7	86.7	86.7	86.7
硬化促進剤1	2.0	3.0	2.5	2.5	2.5	2.5		2.5		2.5	
硬化促進剤2							3.0		3.0		3.0
難燃剤1								50.0	50.0		
難燃剤2										5.0	5.0
カルナバワックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
カーボンブラック	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
カップリング剤1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5						
カップリング剤2						7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
溶融シリカ	1098.6	1173.0	1133.7	1183.1	1192.7	1192.7	1195.6	1490.4	1493.4	1222.4	1225.4
充填割合 (wt%)	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86
最大残炎時間 (秒)	10.0	7.1	7.9	6.3	7.1	5.8	5.5	4.0	3.0	5.1	3.0
総残炎時間 (秒)	50	35	42	30	35	30	30	27	22	25	20
判定	V-0										
スパイラルフロー (cm)	40	40	45	35	42	43	46	38	39	45	47
熱時硬度 (-)	78	73	75	80	77	80	85	75	83	77	85
耐リフロー性 *											
48h	0/5	0/5	0/5	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	0/5	0/5	0/5
96h	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
168h	-	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
耐湿性 *											
200h	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7
400h	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7
600h	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7
800h	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7
1000h	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7
高温放置特性 *											
1000h	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7
2000h	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7
3000h	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7

*不良数/母数

【 0 0 4 4 】

【 表 2 】

10

20

30

表2

項目	参考例				
	1	2	3	4	5
エポキシ樹脂3	100.0	70.0	50.0	30.0	
エポキシ樹脂7		30.0	50.0	70.0	100.0
硬化剤5	106.6	96.9	90.4	83.9	74.1
硬化促進剤1	3.5	3.5	3.0	3.0	3.0
硬化促進剤2					
難燃剤1					
難燃剤2					
カルナバワックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
カーボンブラック	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
カップリング剤1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
カップリング剤2					
熔融シリカ	1317.1	1259.4	1217.7	1179.0	1120.6
充填剤量 (wt%)	86	86	86	86	86
最大残炎時間 (秒)	16.0	14.2	9.8	8.0	7.2
総残炎時間 (秒)	90	80	50	45	35
判定	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0
スパイラルフロー (cm)	60	55	50	45	40
熱時硬度 (-)	76	75	74	74	68
耐リフロー性 *	48h	0/5	0/5	0/5	0/5
	72h	0/5	0/5	0/5	0/5
	96h	0/5	0/5	0/5	0/5
	168h	0/5	0/5	0/5	0/5
耐湿性 *	200h	0/7	0/7	0/7	0/7
	400h	0/7	0/7	0/7	0/7
	600h	0/7	0/7	0/7	0/7
	800h	2/7	1/7	2/7	1/7
	1000h	3/4	2/6	1/5	1/6
高温放置特性 *	1000h	0/7	0/7	0/7	0/7
	2000h	0/7	0/7	0/7	0/7
	3000h	0/7	0/7	0/7	0/7

* 不良数/母数

【 0 0 4 5 】

【 表 3 】

10

20

30

表3

項目	比較例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
エポキシ樹脂1												
エポキシ樹脂2	100.0						100.0					
エポキシ樹脂3		100.0						100.0				
エポキシ樹脂4			100.0						100.0			
エポキシ樹脂5				100.0						100.0		
エポキシ樹脂6					100.0						100.0	
エポキシ樹脂7						100.0						100.0
硬化剤1	88.2	87.8	91.5	71.1	81.9	61.0						
硬化剤2							102.6	102.0	106.4	82.6	95.2	70.9
硬化剤3												
硬化剤4												
硬化剤5												
硬化促進剤1	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硬化促進剤2												
カルナバックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
カーボンブラック	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
カップリング剤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
カップリング剤2												
熔融シリカ	1204.6	1202.2	1202.2	1102.8	1167.1	1042.6	1290.3	1286.7	1202.2	1171.2	1246.3	1101.6
Front. (wt%)	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86
最大残炭時間 (秒)	25.0	19.0	16.2	18.0	18.0	14.0	18.5	15.0	13.5	14.0	14.5	7.8
総残炭時間 (秒)	190	150	130	142	144	90	150	90	75	95	96	38
判定	V-1	V-0										
スパイラルフロー (cm)	30	55	55	54	56	32	35	60	62	60	61	32
熱時硬度 (-)	80	75	72	73	75	72	74	69	65	68	70	65
耐リフロー性 *	48h	5/5	0/5	0/5	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	0/5	0/5
	96h	-	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	168h	-	3/5	3/5	3/5	3/5	3/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
耐湿性 *	200h	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7
	400h	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7
	600h	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7
	800h	0/7	2/7	1/7	2/7	2/7	1/7	2/7	2/7	2/7	1/7	0/7
	1000h	0/7	3/5	4/6	3/5	3/5	1/6	3/5	3/5	3/5	1/6	0/7
高温放置特性 *	1000h	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7
	2000h	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7
	3000h	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7

*不良数/母数

【0046】

本発明における比較例1~11は、同じ樹脂組成の実施例と比較して、いずれも難燃性に劣っている。また、ピフェニル・アラルキル型エポキシ樹脂を用いた比較例12は難燃性には優れるものの、流動性と硬化性に劣っている。これに対して、実施例1~11は難燃性に優れており、流動性や熱時硬度等の成形性、及び耐リフロー性、耐湿性及び高温放置特性等の信頼性のいずれも良好である。

【0047】

【発明の効果】

本発明になる封止用エポキシ樹脂成形材料は実施例で示したようにノンハロゲンかつノンアンチモンで難燃化を達成でき、これを用いてIC、LSI等の電子部品を封止すれば流動性や硬化性等の成形性が良好で、かつ耐リフロー性、耐湿性及び高温放置性等の信頼性が良好な製品を得ることができ、その工業的価値は大である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 1 L 23/31 (2006.01)

- (72)発明者 赤城 清一
茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 天童 一良
茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 片寄 光雄
茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 池澤 良一
茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社 総合研究所内

審査官 川上 智昭

- (56)参考文献 特開平10-338735(JP,A)
特開2002-179773(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L63/00-63/10, C08G59/00-59/72