

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物およびそれを成型してなる半導体実装基板

技術分野

[0001] 本発明は、半導体実装基板に好適に用いられる樹脂組成物に関するものであり、またこれを成型してなる半導体実装基板に関する。

背景技術

[0002] 近年の電気機器の小型化、軽量化、高性能化に伴い、プリント配線基板上への電子部品の実装密度向上が求められており、半導体の実装方法もピン挿入タイプから表面実装が主流になっている。その中でフリップチップ実装は特に実装密度を高められる方法として注目されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] フリップチップ実装は、回路基板の配線パターン面に複数個の bumps という突起を介して半導体チップを一括接続する方式であり、実装後に絶縁のためにアンダーフィル材を半導体チップと回路基板の間に流し込み硬化させることで完成となる。この手法を応用したものとして、多層構造を有する半導体チップを封止する際にアンダーフィル材を回路基板からはみ出させることなく素子間などの隙間に流し込むためのダム材組成物が報告されている（特許文献 1）。

[0004] 一方、基板そのものが予め銅の bumps の形成された樹脂材料により構成されたものであれば、アンダーフィル材による絶縁は不要となり、飛躍的な生産性向上が期待できる。しかし、上述のアンダーフィル材用組成物や、特許文献 1 記載のダム組成物を用いてかかる基板の作製を試みた場合、樹脂硬化物の線膨張係数が銅に比べかなり大きいため、硬化時に大きな反りが発生してしまうとともに、樹脂硬化物の接着力および伸度が不十分であるため、得られた基板を湾曲させた際に銅と樹脂の界面に剥離が生じたり、樹脂にひび

割れが発生したりしてしまう問題があった。硬化物の反りやねじれ、難燃性を改良した、電子素子を封止するためのシート状樹脂組成物も報告されている（特許文献2）。

[0005] また、半導体封止用途に用いられる樹脂組成物として硬化剤にフェノール樹脂を用いて流動性、硬化性、成形性、耐ハンダ性を改善したものが報告されている（特許文献3）。

[0006] また、繊維強化複合材料の分野ではあるが、低温での硬化反応性に優れる硬化促進剤を配合したエポキシ樹脂組成物が報告されている（特許文献4）。

[0007] さらに、無機充填材を加えて熱膨張率の低減を図った、多層プリント配線板の層間絶縁用樹脂組成物も報告されている（特許文献5）。

[0008] 加えて、半導体実装基板など電子部品に係わる用途の樹脂には、火災に対する安全性の面からリン酸エステルなどを難燃剤として添加して、難燃性や自己消火性を付与することが行われてきた。具体的な手法として、例えば特定のアミノ基を含有するリン酸エステル化合物の添加が提案されている（特許文献6）。

特許文献1：特開2011-14885号公報

特許文献2：特開2011-246596号公報

特許文献3：特開2006-143784号公報

特許文献4：特開2003-128764号公報

特許文献5：特開2011-140652号公報

特許文献6：特開2009-292895号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、特許文献1の手法では、半導体チップのリフロー時に加熱した後、アンダーフィル材注入後に再度加熱する必要があり、製造プロセスが複雑となり、生産性が不十分なものであった。

[0010] 特許文献2の樹脂組成物は多官能エポキシ樹脂を多く含み、樹脂硬化物の

伸度が不十分であるため、銅と樹脂の界面に剥離が生じたり、樹脂にひび割れが発生したりしてしまう問題があった。

[0011] 特許文献3の樹脂組成物は硬化に高温を要し、また硬化時の収縮が大きい
ため、かかる基板の作製を試みた場合に成型後の基板に反りが発生してしま
い、適用は困難であった。

[0012] 特許文献4の樹脂組成物の硬化物の線膨張係数が大きいためかかる基板の
作製を試みた場合に基板に反りが発生するとともに、樹脂組成物の粘度が高
く、成型の際にボイドが多発し品位の低い基板となってしまう傾向があった
。

[0013] 特許文献5においては、硬化剤にフェノール樹脂を用いるため、硬化には
高温を要し生産性が低下すると共に、樹脂組成物の粘度が高く、成型の際に
ボイドが多発し品位の低い基板となってしまう傾向があった。

[0014] 特許文献6の樹脂組成物は硬化に高温を要し、また硬化時の収縮が大きい
ため、かかる基板の作製を試みると成型後の基板に反りが発生してしまい適
用は困難であった。

[0015] このように、上記課題を一挙に解消でき、半導体実装基板として適用可能
な樹脂組成物は、これまで存在しなかった。

[0016] 本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を改良し、低温での硬化性に優れ
、また硬化後の線膨張係数が十分に小さく、銅薄膜に塗布し成型した際に反
りを発生せず、さらに得られた基板を湾曲させても剥離やひび割れを生じな
い樹脂組成物、及び該樹脂組成物を成型してなる半導体実装基板を提供する
ことにある。

課題を解決するための手段

[0017] 上記課題を解決するため、本発明の樹脂組成物は次の構成を有する。すな
わち、少なくとも次の構成要素（A）～（E）を含んでなる樹脂組成物であ
って、エポキシ樹脂（A）が、2官能エポキシ樹脂を80～100質量%含
んでなり、樹脂組成物の総量100質量%に対して（D）を60～85質量
%含んでなり、実質的に溶剤を含まず常温において液状であることを特徴と

する樹脂組成物。

(A) エポキシ樹脂

(B) アミン系硬化剤

(C) ジメチルウレイド基、イミダゾール基、三級アミノ基の中から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する促進剤

(D) シリカ粒子

(E) シランカップリング剤

本発明の樹脂組成物の好ましい態様によれば、上記樹脂組成物に更に (F) リンを含む難燃剤を含んでなる。

[0018] 本発明の樹脂組成物の好ましい態様によれば、エポキシ樹脂 (A) は、ナフタレン構造、ビフェニル構造、ジシクロペンタジエン構造から選ばれる少なくとも一つの化学構造を有するエポキシ樹脂を含むものである。

[0019] 本発明の樹脂組成物の好ましい態様によれば、アミン系硬化剤 (B) は脂肪族アミン系硬化剤である。

[0020] 本発明の樹脂組成物の好ましい態様によれば、アミン系硬化剤 (B) はジシアンジアミドまたはその誘導体である。

[0021] 本発明の樹脂組成物の好ましい態様によれば、ジメチルウレイド基、イミダゾール基、三級アミノ基の中から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する促進剤 (C) はフェニルジメチルウレア、メチレンビス (フェニルジメチルウレア)、トリレンビス (ジメチルウレア)、およびこれらのハロゲン化誘導体から選ばれる少なくとも一つの化合物である。

[0022] 本発明の樹脂組成物の好ましい態様によれば、ジメチルウレイド基、イミダゾール基、三級アミノ基の中から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する促進剤 (C) はメチレンビス (フェニルジメチルウレア) またはトリレンビス (ジメチルウレア) である。

[0023] 本発明の樹脂組成物の好ましい態様によれば、シリカ粒子 (D) はレーザー回折式粒度分布計により定義される平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下である成分 d_1 と平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 未満である成分 d_2 を

d_1 / d_2 (質量比) = 85 / 15 ~ 95 / 5 で配合してなる。

[0024] 本発明の樹脂組成物の好ましい態様によれば、シリカ粒子 (D) 100 質量部に対してシランカップリング剤 (E) を 0.5 ~ 2 質量部含んでなる。

[0025] 本発明の樹脂組成物の好ましい態様によれば、樹脂組成物中のリン成分が、樹脂組成物中の樹脂成分 (エポキシ樹脂 (A) とアミン系硬化剤 (B) とジメチルウレイド基、イミダゾール基、三級アミノ基の中から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する促進剤 (C) とリンを含む難燃剤 (F) からなる部分) 総量 100 質量% に対しリン原子として 0.5 ~ 5 質量% 含むことを特徴とする。

[0026] 本発明の樹脂組成物の好ましい態様によれば、リンを含む難燃剤 (F) が、ホスファゼン誘導体、縮合型リン酸エステル類から選ばれるものである。

[0027] また、本発明においては、前記した樹脂組成物を成型して成型品とすることができ、好ましくは前記した樹脂組成物を金属板に塗布し、硬化させて得られる半導体実装基板とすることができる。

発明の効果

[0028] 本発明によれば、成型した際に反りを発生せず、さらに湾曲させても剥離やひび割れを生じない半導体実装基板、および半導体実装基板に好適に用いられる樹脂組成物が得られる。更に、この樹脂組成物にリンを含む難燃剤を添加すると、その硬化物は薄い成型体であっても高い難燃性を有する。

発明を実施するための形態

[0029] 以下に、本発明の樹脂組成物およびこれを成型してなる半導体実装基板について詳細に説明する。

[0030] まず、本発明に係る樹脂組成物について説明する。

[0031] 本発明における成分 (A) はエポキシ樹脂である。エポキシ樹脂とは、1 分子内に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物を意味する。

[0032] 本発明における成分 (A) の具体例としては、水酸基を複数有するフェノールから得られる芳香族グリシジルエーテル、水酸基を複数有するアルコールから得られる脂肪族グリシジルエーテル、アミンから得られるグリシジル

アミン、カルボキシル基を複数有するカルボン酸から得られるグリシジルエステル、オキシラン環を有するエポキシ樹脂、リンを含有するエポキシ樹脂などが挙げられる。

[0033] 本発明における成分（A）として用いることができる芳香族グリシジルエーテルの例としては、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、ビスフェノールADのジグリシジルエーテル、ビスフェノールSのジグリシジルエーテル等のビスフェノールから得られるジグリシジルエーテル、フェノールやアルキルフェノール等から得られるノボラックのポリグリシジルエーテル、レゾルシノールのジグリシジルエーテル、ヒドロキノンのジグリシジルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルのジグリシジルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルのジグリシジルエーテル、1, 6-ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、9, 9'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンのジグリシジルエーテル、トリス（p-ヒドロキシフェニル）メタンのトリグリシジルエーテル、テトラキス（p-ヒドロキシフェニル）エタンのテトラグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルと2官能イソシアネートを反応させて得られるオキサゾリドン骨格を有するジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

[0034] 本発明における成分（A）として用いることができる脂肪族グリシジルエーテルの例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールのジグリシジルエーテル、グリセリンのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールエタンのジグリシジルエーテル、トリメチロールエタンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールのテトラグリシジルエーテル、ドデカヒドロビ

スフェノールAのジグリシジルエーテル、ドデカヒドロビスフェノールFのジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

[0035] 本発明における成分（A）として用いることができるグリシジルアミンの例としては、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、トリグリシジルアミノフェノール、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルキシリレンジアミンや、これらのハロゲン、アルキル置換体、水添品などが挙げられる。

[0036] 本発明における成分（A）として用いることができるオキシラン環を有するエポキシ樹脂の例としては、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ジペンテンジオキシド、3，4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸3，4-エポキシシクロヘキシルメチル、アジピン酸ビス（3，4-エポキシシクロヘキシルメチル）、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス（2，3-エポキシシクロペンチル）エーテル、4-ビニルシクロヘキセンジオキシドのオリゴマーなどが挙げられる。

[0037] 本発明における成分（A）として用いることができるグリシジルエステル型のエポキシ樹脂の例としては、グリシジルエステルとしては、フタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。

[0038] 本発明における成分（A）として用いることができるリンを含有するエポキシ樹脂の例としては、ジクロロフェニルホスフィンオキシドとグリシドールとから得られるエポキシ樹脂、ジクロロフェノキシホスフィンオキシドとグリシドールとから得られるエポキシ樹脂、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルと2-（6-オキシド-6H-ジベンズ〈c，e〉オキサホスホリン-6-イル）-1，4-ベンゼンジオール（ODOPB）とから得られるエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂と9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド（DOPPO）とから得られるエポキシ樹脂、ビスフェノールAのジグリシジルエ

ーテルとDOP Oとから得られるエポキシ樹脂、1, 6-ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテルとODOP Bとから得られるエポキシ樹脂などが挙げられる。成分(A)としてリンを含有するエポキシ樹脂を配合することで、組成物に難燃性を付与できる。難燃性を付与する目的でリンを含有するエポキシ樹脂を配合する場合、その添加量は、リン成分が、成分(A)、(B)、(C)、(F)の合計量を100質量%として、リン原子として0.5~5質量%含まれる添加量であることが好ましく、より好ましくは1.5~4質量%である。

[0039] 本発明における2官能エポキシ樹脂とは、1分子中にエポキシ基を2個有するエポキシ樹脂である。かかる2官能エポキシ樹脂は、1分子中にエポキシ基を3個以上有する多官能エポキシ樹脂に比べ、硬化物の架橋密度が低く抑えられることで分子構造の拘束が弱まることから、伸度の高い樹脂硬化物を得ることができる。その結果、かかる樹脂組成物を銅板上に塗布し成型した基板を曲げて、樹脂がひび割れを発生することなく銅板に密着し、ロールtoロールによる連続生産が可能となるといった利点がある。

[0040] 本発明における成分(A)は、2官能エポキシ樹脂を80~100質量%含んでなる。成分(A)中の2官能エポキシ樹脂が80質量%に満たない場合、樹脂硬化物に十分な伸度が得られず、基板を湾曲させた際に樹脂がひび割れを発生する場合がある。

[0041] 本発明における成分(A)は、ナフタレン構造、ビフェニル構造、ジシクロペンタジエン構造から選ばれる少なくとも一つの化学構造を有するエポキシ樹脂を含むものであることが好ましい。かかるナフタレン構造、ビフェニル構造、ジシクロペンタジエン構造は、剛直な構造のため耐熱性を高める効果があるとともに、線膨張係数を低く抑える効果があり、成型した基板に反りが発生しにくくなるメリットがある。

[0042] かかるナフタレン構造、ビフェニル構造、ジシクロペンタジエン構造から選ばれる少なくとも一つの化学構造を有するエポキシ樹脂は、成分(A)100質量%の中で20~100質量部含まれることが好ましく、40~10

0質量部含まれることがより好ましく、50～100質量部含まれることがさらに好ましい。

[0043] かかるナフタレン構造、ビフェニル構造、ジシクロペンタジエン構造から選ばれる少なくとも一つの化学構造を有するエポキシ樹脂の中でも、樹脂組成物がより低粘度となり、また樹脂硬化物がより高伸度となることから、ナフタレン構造を有するエポキシ樹脂が特に好適に用いられる。

[0044] ナフタレン構造を有するエポキシ樹脂の市販品としては、“エピクロン”（登録商標）HP-4032、HP-4032D、HP-4700、HP-4710、HP-4770（以上、DIC（株）製）、NC-7000（日本化薬（株）製）などが挙げられる。

[0045] ビフェニル構造を有するエポキシ樹脂の市販品としては、“JER”（登録商標）YX4000H、YX4000、YL6121H（以上、三菱化学（株）製）、NC-3000（日本化薬（株）製）などが挙げられる。

[0046] ジシクロペンタジエン構造を有するエポキシ樹脂の市販品としては、“エピクロン”（登録商標）HP-7200、HP-7200L、HP-7200H（以上、DIC（株）製）、Tactix556（ハンツマン・アドバンスト・マテリアル社製）、XD-1000（以上、日本化薬（株）製）などが挙げられる。

[0047] 本発明における成分（B）はアミン系硬化剤であり、エポキシ樹脂のエポキシ基と反応可能なアミノ基を1分子中に1個以上有する化合物を指し、エポキシ樹脂の硬化剤として作用する。この成分（B）は保存安定性や硬化性の観点から融点が80℃以上であることが好ましく、融点が100℃以上であることがより好ましい。

[0048] 本発明における成分（B）は、脂肪鎖もしくは脂環構造に直結したアミノ基を有するアミン化合物である脂肪族アミン系硬化剤、芳香環を有するアミン化合物である芳香族アミン系硬化剤に大別できる。中でも、低温での硬化反応性に優れる脂肪族アミン系硬化剤が好適に用いられる。

[0049] かかる脂肪族アミン系硬化剤の具体例としては、例えば脂肪族ポリアミン

、脂環式ポリアミン、およびそれらの変性品、ジシアンジアミドとその誘導体、有機酸ヒドラジドなどが挙げられる。

[0050] 中でも、融点が高く、低温領域でエポキシ樹脂との相溶性が抑えられることから、優れたポットライフが得られる意味で、ジシアンジアミドとその誘導体、有機酸ヒドラジドが好適に用いられる。とりわけ、ジシアンジアミドとその誘導体は、優れた硬化物力学特性を発現することから好適に用いられる。

[0051] 本発明における成分（Ｂ）として用いることができる前記芳香族アミン系硬化剤の例としては、ジアミノジフェニルメタン（融点 89℃）、ジアミノジフェニルスルホン（融点 175℃）などが挙げられる。

[0052] 本発明における成分（Ｂ）として用いることができる前記ジシアンジアミドとその誘導体類の例としては、ジシアンジアミド（融点 210℃）などが挙げられる。

[0053] 本発明における成分（Ｂ）として用いることができる前記有機酸ヒドラジドの例としては、アジピン酸ジヒドラジド（融点 180℃）などが挙げられる。

[0054] かかる成分（Ｂ）はエポキシ樹脂（Ａ）100質量部に対して5～35質量部配合することが好ましく、より好ましくは5～15質量部である。かかる成分（Ｂ）の配合量がこの好ましい範囲であると十分に硬化反応が進行して硬化物の耐熱性が向上し、一方、（Ｂ）が可塑剤として振る舞うことはないので硬化物の耐熱性が損なわれない。

[0055] 本発明における成分（Ｃ）はジメチルウレイド基、イミダゾール基、三級アミノ基の中から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する促進剤である。ジメチルウレイド基 $[-NH-C(=O)-N(CH_3)_2]$ を有する促進剤は、高温加熱によりイソシアネート基とジメチルアミンを生成し、これらが成分（Ａ）のエポキシ基や成分（Ｂ）の硬化剤を活性化し、硬化を促進する。イミダゾール基、三級アミノ基を有する促進剤はその構造の中に非共有電子対を有する窒素原子を有し、これが成分（Ａ）のエポキシ基や成分（Ｂ）の

硬化剤を活性化し、硬化を促進する。硬化促進能力が高く、かつ低温領域で優れたポットライフを発現させることから、本発明における促進剤として用いられる。

[0056] 本発明における成分 (C) のジメチルウレイド基を有する促進剤の具体例としては、ジメチルウレイド基が脂肪族に結合した脂肪族ジメチルウレイド芳香環に結合した芳香族ジメチルウレイドが挙げられる。

[0057] 本発明における成分 (C) として用いることができる脂肪族ジメチルウレイドの例としては、イソホロンジイソシアネートとジメチルアミンとから得られるジメチルウレイド、m-キシリレンジイソシアネートとジメチルアミンとから得られるジメチルウレイド、およびヘキサメチレンジイソシアネートとジメチルアミンとから得られるジメチルウレイドが挙げられる。

[0058] 本発明における成分 (C) として用いることができる芳香族ジメチルウレイドとしては、フェニルジメチルウレイド、メチレンジフェニルジメチルウレイド、トリレンジメチルウレイド、およびこれらのハロゲン化誘導体が好適に用いられる。具体例としては、3- (3, 4-ジクロロフェニル) -1, 1-ジメチルウレイド、3-フェニル-1, 1-ジメチルウレイド、2, 4-トリレンジメチルウレイド、4'-メチレンジメチルウレイド (フェニルジメチルウレイド)、3- (4-クロロフェニル) -1, 1-ジメチルウレイド、1, 1-ジメチル-3- [3- (トリフルオロメチル) フェニル] ウレイドなどが挙げられる。

[0059] 中でも、特に硬化促進能力に優れ、かつ回路の腐食等の原因となるハロゲン原子をその化学構造内に持たないメチレンジメチルウレイド (フェニルジメチルウレイド) やトリレンジメチルウレイド、とりわけ4, 4'-メチレンジメチルウレイド、2, 4-トリレンジメチルウレイド、1, 1-ジメチルウレイドが好ましく用いられる。

[0060] 本発明における成分 (C) のイミダゾール基を有する促進剤の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1, 2-ジメ

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、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2, 4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル-(1'))-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル-(1'))-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1'))-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル-(1'))-エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ(2-シアノエトキシ)メチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、イミダゾールアダクトなどが挙げられる。

[0061] 本発明における成分(C)の三級アミノ基を有する促進剤の具体例としては、N, N-ジメチルピペラジン、N, N-ジメチルアニリン、トリエチレンジアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1, 8-ジアザビスクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、脂肪族三級アミンアダクトなどが挙げられる。

[0062] かかる成分(C)は全エポキシ樹脂100質量部に対して1~5質量部配合してなることが好ましく、より好ましくは2~4質量部である。かかる成分(C)の配合量がこの好ましい範囲であると、硬化に高温を要さず、一方

、硬化物の伸度や耐熱性が低下するおそれもない。

[0063] 本発明における成分（D）はシリカ粒子であれば特に限定されるものではなく、公知のシリカ粒子を使用することができる。中でも、真球状の溶融シリカが樹脂組成物の粘度が低くなることから好適に用いられる。

[0064] かかる成分（D）は全樹脂組成物中に60～85質量％配合してなる。好ましくは65～80質量％である。85質量％を上回ると樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ、調製できなくなることがある。また、60質量％を下回ると、線膨張係数が高くなり、本発明の効果が得られない。

[0065] また、かかる成分（D）は、レーザー回折式粒度分布計により定義される平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である成分 d_1 と平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満である成分 d_2 とが d_1/d_2 （質量比） $=85/15\sim95/5$ で構成されることが好ましい。これにより、成分 d_1 の粒子同士の間隙に成分 d_2 が入り、効率よくシリカ粒子を樹脂組成物内に導入することができ、成分（D）を多量に加えなくても硬化物の線膨張係数を低く抑えることができる。

[0066] 本発明における成分（E）はシランカップリング剤であり、成分（D）の樹脂との親和性を高めるために添加することを必要とする。本発明における成分（E）の具体例としてはエポキシシラン、ビニルシラン、スチリルシラン、メタクリルシラン、アクリルシラン、アミノシラン、アリルシラン、ウレイドシラン、メルカプトシラン、スルフィドシラン、イソシアネートシランなどが挙げられる。

[0067] 本発明における成分（E）として用いることができるエポキシシランの例としては、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0068] 本発明における成分（E）として用いることができるビニルシランの例と

しては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシランなどが挙げられる。

[0069] 本発明における成分（E）として用いることができるスチリルシランの例としては、p-スチリルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0070] 本発明における成分（E）として用いることができるメタクリルシランの例としては、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

[0071] 本発明における成分（E）として用いることができるアクリルシランの例としては、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0072] 本発明における成分（E）として用いることができるアミノシランの例としては、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1, 3-ジメチルブチリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、などが挙げられる。

[0073] 本発明における成分（E）として用いることができるアリルシランの例としては、アリルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0074] 本発明における成分（E）として用いることができるウレイドシランの例としては、3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0075] 本発明における成分（E）として用いることができるメルカプトシランの例としては、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0076] 本発明における成分（E）として用いることができるスルフィドシランの

例としては、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドなどが挙げられる。

[0077] 本発明における成分（E）として用いることができるイソシアネートシランの例としては、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0078] かかる成分（E）は成分（D）100質量部に対して0.5～2質量部配合してなることが好ましい。かかる成分（E）の配合量がこの好ましい範囲であると、成分（D）の表面と樹脂との親和性が高まり、樹脂組成物の粘度が高くなりすぎることはなく、調製も容易である一方、成分（E）が可塑剤として振る舞うことはないので、硬化物の耐熱性が損なわれない。

[0079] 本発明の樹脂組成物は、少なくとも成分（A）～（E）を含んでなり、実質的に溶剤を含まず常温において液状であることが必要である。樹脂組成物が常温において液状であるとは、樹脂組成物が25℃において実質的に流動性を有することを意味する。かかる樹脂組成物が溶剤を含むと、かかる樹脂組成物を加熱してなる樹脂硬化物中に多くのボイドが発生し、半導体実装基板として剥離やひび割れが起こりやすくなる。また、かかる樹脂組成物が常温において液状で無い場合、かかる樹脂組成物を金属板に塗布し半導体実装基板を作製する際に作業性が損なわれる。

[0080] 本発明の樹脂組成物は、成分（A）～（E）を必須とし、必要に応じて（F）リンを含む難燃剤を含んでもよい。リン原子の難燃効果はリン原子の炭化物形成の促進効果によるものと考えられており、エポキシ樹脂組成物中のリン原子含有率の影響を受ける。成分（F）の添加量は、樹脂組成物中のリン成分が、成分（A）、（B）、（C）、（F）の合計量を100質量%として、リン原子として0.5～5質量%含まれる添加量であることが好ましく、より好ましくは1.5～4質量%である。この好ましい範囲であると、十分な難燃効果が発現し、一方、難燃剤が可塑剤として振る舞うことはないので、硬化物の耐熱性が損なわれない。尚、成分（A）としてリンを含有するエポキシ樹脂を用いた場合、成分（A）由来のリン成分と成分（F）由来

のリン成分を合わせて上記範囲に含まれることが好ましい。

[0081] 本発明における成分（F）は特に限定されるものではないが、ホスファゼン化合物類、モノマー型リン酸エステル類、縮合型リン酸エステル類、リン酸塩類等が挙げられる。

[0082] かかるホスファゼン化合物類は、分子中にホスファゼン構造を持つ化合物であれば特に限定されない。ここでいうホスファゼン構造とは、式： $-P(R_2)=N-$ 〔式中、Rは有機基〕で表される構造を表す。かかる成分（F）として用いることができるホスファゼン化合物類の例としては、ホスホニトリル酸フェニルエステル、ヘキサメトキシシクロトリホスファゼン、フッ素化されたシクロトリホスファゼン、シクロホスファゼンなどが挙げられる。

[0083] 本発明における成分（F）として用いることができるモノマー型リン酸エステル類の例としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシニルホスフェート、トリエチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシリルジフェニルホスフェート、クレジلبis（ジ-2，6-キシレニル）ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリス（クロロエチル）ホスフェート、トリス（クロロプロピル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリス（トリブromoproピル）ホスフェート、ジエチル-N，N-bis（2-ヒドロキシエチル）アミノメチルホスフォネートなどが挙げられる。中でも、回路の腐食等の原因となるハロゲン原子をその化学構造内に持たないトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシニルホスフェート、トリエチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシリルジフェニルホスフェート、クレジلبis（ジ-2，6-キシレニル）ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジエチル-N，N-bis（2-ヒドロキシエチル）アミノメチルホスフォネートが好ましく用いられる。

[0084] 本発明における成分（F）として用いることができる縮合型リン酸エステル類の例としては、レゾルシノルビス（ジフェニル）ホスフェート、ビスフェノールAビス（ジフェニル）ホスフェート、ビスフェノールAビス（ジク

レジル) ホスフェート、レゾルシノルビス (ジ-2, 6-キシレニル) ホスフェートなどが挙げられる。

[0085] 本発明における成分 (F) として用いることができるリン酸塩類の例としては、ポリリン酸アンモン、ポリリン酸メラミンなどが挙げられる。

[0086] この中で、難燃性と耐熱性の両立の観点から、本発明における成分 (F) はホスファゼン化合物類若しくは縮合型リン酸エステル類から選ばれるものであることが好ましい。特に、ホスファゼン化合物類は単位質量当たりのリンの含有量が多く、少量の添加で優れた難燃性が発現する場合がある。

[0087] これらの本発明における成分 (F) は、樹脂組成物中に相溶していても、相溶せず分散していても、また成分 (F) は単独で用いても、複数種を併用しても良い。

[0088] 本発明の樹脂組成物は、上記成分 (A) ~ (F) の他に、必要に応じてその他の無機充填材やカップリング剤を添加するが、更に成分 (F) 以外の難燃剤、カーボンブラック等の着色剤、ワックス等の離型剤、ゴムなどの低応力化剤などの添加剤を配合してもよい。成分 (F) 以外の難燃剤の例としては、ドデカクロロドデカヒドロジメタノジベンゾシクロオクテン、クロレンド酸、無水クロレンド酸、ヘキサブロモシクロデカン、テトラブロモビスフェノール A、ビス (ジブロモプロピル) テトラブロモビスフェノール A、トリス (ジブロモプロピル) イソシアヌレート、デカブロモジフェニルオキサイド、ビス (ペンタブロモ) フェニルエタン、トリス (トリブロモフェノキシ) トリアジン、エチレンビステトラブロモフタルイミド、ポリブロモフェニルインダン、テトラブロモフタレート、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、ジブロモメタクレゾール、ジブロモネオペンチルグリコール、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、三酸化アンチモン、硫化亜鉛、モリブデン化合物、錫化合物、酸化ジルコニウム、シリコーン系難燃剤、メラミンシアヌレート、グアニジン化合物、などが挙げられる。

[0089] 本発明の樹脂組成物の調製には、ニーダー、プラネタリーミキサー、三本ロールミル、2軸押出機などが好ましく用いられる。以下に、樹脂組成物の

調製手順を一例について説明するが、必ずしもかかる手順に限定されるものではない。成分（Ａ）～（Ｅ）およびその他の添加剤をビーカーに投入し、スパチュラを用いて予備分散させた後、三本ロールにて分散処理を行うことで、各成分が均一に分散した樹脂組成物を得ることができる。

[0090] 続いて、本発明の樹脂組成物を用いて得られる半導体実装基板の一例について説明するが、必ずしも以下の方法に限定されるものではない。

[0091] 本発明の樹脂組成物は銅板に塗布し、硬化させて使用する。銅板は、予め半導体部品を接続するバンプのパターンを形成させたものを用意する。パターンの形成方法は特に限定されるものではないが、エッチングなどが挙げられる。また銅板の厚さは特に限定されるものではないが、厚すぎると後の工程で無駄になる部分が多くなり、薄すぎると樹脂塗布時にしわが寄ることがある。そのため１００～５００μmであることが好ましい。

[0092] 続いて、銅板上に本発明の樹脂組成物を塗布する。樹脂組成物は均一に塗布することが好ましいが、方法は特に限定されない。例としては、バーコーターや真空環境下で塗布する真空印刷が挙げられるが、ボイドの発生を抑制する観点から真空印刷を用いることが好ましい。

[0093] 本発明の樹脂組成物が塗布された銅板を、加熱炉に入れ樹脂を硬化させる。この際、初めに粘度が低くなるが硬化が始まらない程度の温度で３０分ほど保持し樹脂表面を平坦にするレベリングを行うことが好ましいが、必須ではない。続いて、硬化が始まる温度以上の温度に保持し硬化させ、６０分ほど保持後、加熱炉より取り出し冷却させる。

[0094] この後、樹脂表面を銅バンプが露出する程度まで研磨し、裏面の銅板をエッチングなどの方法で除去すると、銅のビアが貫通した半導体実装基板が形成される。

[0095] 本発明による樹脂組成物は、比較的低温での硬化が可能であり、銅薄膜に塗布し成型した際にも、硬化物の線膨張係数が銅に近いこと銅板に反りが発生せず、また伸度と接着性に優れるため基板を湾曲させてもひび割れや剥離が生じないため、半導体実装基板に好ましく用いられる。

実施例

[0096] 以下、実施例により、本発明のエポキシ樹脂組成物についてさらに詳細に説明する。

〈樹脂原料〉

各実施例の樹脂組成物を得るために、以下の樹脂原料を用いた。

I. エポキシ樹脂

- ・ “エポトート”（登録商標）YD-128（新日鉄住金化学（株）製）：ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量189、エポキシ基数2
- ・ “EPICLON”（登録商標）HP-4032D（DIC（株）製）：ナフタレン構造を有するエポキシ樹脂、エポキシ当量142、エポキシ基数2
- ・ “EPICLON”（登録商標）HP-7200L（DIC（株）製）：ジシクロペンタジエン構造を有するエポキシ樹脂、エポキシ当量245、エポキシ基数2.2（エポキシ基数2が80%以上）
- ・ “JER”（登録商標）YX4000（三菱化学（株）製）：ビスフェニル構造を有するエポキシ樹脂、エポキシ当量186、エポキシ基数2
- ・ ELM-434（住友化学（株）製）：グリシジルアミン型エポキシ樹脂、エポキシ当量120、エポキシ基数4
- ・ FX-289Z-1（新日鉄化学（株）製）：ビスフェノールAのジグリシジルエーテルとDOPPOとから得られるリン含有エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂、エポキシ当量230、リン含量2%、エポキシ基数2

II. 硬化剤

〔アミン系硬化剤（B）〕

- ・ “JERキュア”（登録商標）DICY7（三菱化学（株）製）：ジシアンジアミド微粉碎物（融点：210℃）
- ・ ADH（日本化成（株）製）：アジピン酸ジヒドラジド（融点：180℃）

〔（B）以外の硬化剤〕

・HN-5500（日立化成工業（株）製）：メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（常温で液状）

III. ジメチルウレイド基、イミダゾール基、3級アミノ基の中から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する促進剤（C）

・“オミキュア”（登録商標）52（パイ・ティ・アイ・ジャパン（株）製）：4, 4'-メチレンビス（フェニルジメチルウレア）

・“オミキュア”（登録商標）24（パイ・ティ・アイ・ジャパン（株）製）：2, 4-トリレンビス（1, 1-ジメチルウレア）

・DCMU（保土谷化学（株）製）：3-（3, 4-ジクロロフェニル）-1, 1-ジメチルウレア

・“キュアゾール”（登録商標）2PZ-CN（四国化成工業（株）製）：1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール

・“アミキュア”（登録商標）PN-23（味の素ファインテクノ（株）製）：イミダゾールアダクト

・“アミキュア”（登録商標）MY-24（味の素ファインテクノ（株）製）：脂肪族3級アミンアダクト

IV. シリカ粒子（D）

・FB-950（電気化学工業（株）製）：平均粒径23.8 μm

・SOC5（（株）アドマテックス製）：平均粒径1.6 μm

V. シランカップリング剤（E）

・KBM-403（信越化学工業（株）製）：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

VI. カーボンブラック

・“トーカブラック”（登録商標）#7050（東海カーボン（株）製）

VII. 溶剤

・メチルエチルケトン（丸善石油化学（株）製）

VIII. 難燃剤

〔リンを含む難燃剤（F）〕

- ・ “ラビトル”（登録商標）F P - 1 1 0（（株）伏見製薬所製）：ホスファゼン化合物類、ホスホニトリル酸フェニルエステル、リン含量13.4%
- ・ P X - 2 0 0（大八化学工業（株）製）：縮合型リン酸エステル類、レゾルシノルビス（ジ-2, 6-キシレニル）ホスフェート、リン含量9.0%
- ・ T P P（大八化学工業（株）製）：モノマー型リン酸エステル類、トリフェニルホスフェート、リン含量9.5%
- ・ “MELAPUR”（登録商標）2 0 0（B A S Fジャパン（株）製）：リン酸塩類、ポリリン酸メラミン、リン含量13%

〈エポキシ樹脂組成物の調製〉

表1～6に記載した配合比で各成分を混合し、三本ロールミルを用いてエポキシ樹脂組成物を得た。

〈樹脂組成物の発熱ピーク温度の測定〉

樹脂組成物の発熱ピークを示差走査熱量計（D S C）により測定した。装置はパーキン・エルマー社D S C・パイリス1を用い、樹脂組成物をアルミニウムパン（N o. 0 2 1 9 - 0 0 6 2）に1 0 m g入れ、室温から昇温速度1 0 °C/minで測定した。得られた発熱チャートのピークトップの温度を発熱ピーク温度とした。

〈樹脂硬化板の作製〉

プレス装置下面に、一辺5 0 m mの正方形をくり抜いた厚さ2 m mの銅製スペーサーを設置し、プレスの温度を「樹脂組成物の発熱ピーク温度+ 1 0 °C」に設定し、樹脂組成物をスペーサーの内側に注ぎ、プレスを閉じた。2 0 分後にプレスを開け、樹脂硬化板を得た。

〈樹脂硬化物のガラス転移温度T_g測定〉

樹脂硬化板から幅1 2. 7 m m、長さ4 0 m mの試験片を切り出し、レオメーター（T Aインスツルメンツ社製A R E S）を用いてねじりDMA測定を行った。測定条件は、昇温速度5 °C/minである。測定で得られた貯蔵弾性率G'の変曲点での温度をT_gとした。

〈硬化物線膨張係数測定〉

樹脂硬化板から5 mm四方の試験片を切り出し、熱機械測定装置（TMA）を用いて熱膨張係数を測定した。予め、試験片上下面を耐水研磨紙＃1500で面出しを行った。0.05 Nの荷重を掛けながら、昇温速度5℃/minで測定した。得られた直線の25～50℃における平均の傾きから線膨張係数を算出した。硬化物線膨張係数の単位は $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ である。

〈基板曲げ特性評価〉

70 mm×250 mmの銅板（200 μm 厚）上に、樹脂組成物をバーナー（番線No. 15）を用いて塗布した。この銅板をオープン中で「樹脂組成物の発熱ピーク温度+10℃」に設定し、1時間加熱硬化させ、基板を得た。この基板を、水平な台上へ置き、反りの発生状態を確認した。基板の長手方向の端部が、台の表面から10 mm以上反り上がっているものをbad、5～10 mm反り上がっているものをfair、反りが5 mm未満であるものをgoodとした。

[0097] この基板を、直径20 cmの円筒の側面に押し当てて湾曲させ、そのときに樹脂硬化物へのひび割れ、および剥離の発生状態を確認した。ひび割れに関しては、全くひび割れないものをgood、僅かにひび割れが発生したものをfair、ひび割れが発生したものをbadとした。剥離に関しては、全く剥離のないものをgood、僅かに剥離が発生したものをfair、剥離が発生したものをbadとした。

〈難燃性評価〉

表5、6に示した実施例20～30の熱硬化性樹脂組成物を、「樹脂組成物の発熱ピーク温度+10℃」に設定したオープン中で1時間加熱硬化させ、厚さ0.5 mmの硬化物を得た。ただし、実施例21、22、23、31については厚さ1 mmの硬化物を得た。難燃性は、UL94規格に基づき、垂直燃焼試験により難燃性を評価した。成形された硬化物から、幅13 mm、長さ125 mmの試験片5本を切り出した。バーナーの炎の高さを19 mmに調整し、垂直に保持した試験片中央下端を炎に10秒間さらした後、炎から離し燃焼時間を記録した。消炎後は、ただちにバーナー炎を更に10秒

間当てて炎から離し燃焼時間を計測した。有炎滴下物（ドリップ）が無く、1回目、2回目とも消火までの時間が10秒以内、かつ5本の試験片に10回接炎した後の燃焼時間の合計が50秒以内ならばV-0と判定し、燃焼時間が30秒以内かつ5本の試験片に10回接炎した後の燃焼時間の合計が250秒以内であればV-1と判定した。また、V-1と同じ燃焼時間でも有炎滴下物がある場合はV-2と判定し、燃焼時間がそれより長い場合、あるいは試験片保持部まで燃焼した場合はV-outと判定した。

（実施例1～19）

前記したようにして表1～3記載の組成で樹脂組成物を調製し、発熱ピーク温度、硬化物のガラス転移温度、線膨張係数、基板曲げ特性を評価した。

[0098] 表1～3に示したように、本発明のエポキシ樹脂組成物は150℃付近に発熱ピークが存在し比較的低温で硬化でき、電子部品をいためることなく、また少ないエネルギーで硬化させることが可能となる。線膨張係数が銅に近い領域にあるため、銅板と一体成型して得られた基板の反り発生が抑えられる。また、基板を湾曲させた際にも、樹脂のひび割れや剥離が生じることがないことから、連続的な製造工程を用いた場合でも、歩留まり良く基板を製造することが可能となる。

（比較例1～7）

前記したようにして、表4記載の組成でエポキシ樹脂組成物を調製し、発熱ピーク温度、硬化物のガラス転移温度、線膨張係数、基板曲げ特性を評価した。

[0099] 表4に示したように、本発明の範囲を外れるエポキシ樹脂組成物は満足な特性を得られていない。まず、比較例1は、成分（C）を含まないため発熱ピーク温度が高くなり、より高温での成型が必要となり、反りやひび割れが多発した。比較例2は、成分（D）が少ないため線膨張係数が大きくなり、基板に顕著な反りが発生してしまった。比較例3は、成分（D）を過剰に含むため、樹脂調製時の粘度が非常に高くなり樹脂組成物を得ることができなかった。比較例4は、酸無水物系硬化剤を用いており成分（B）を含まない

ため、樹脂の伸度と接着性が不十分となり、ひび割れや剥離が多発した。比較例 5 は、成分 (E) を含まないため、樹脂とシリカ粒子の接着性が不十分となり、ひび割れが多発した。比較例 6 は成分 (A) 中の 2 官能エポキシ樹脂が少ないため、樹脂の伸度が不十分となり、ひび割れや剥離が多発した。比較例 7 は溶剤を含むため、樹脂硬化物中にボイドが多数発生し、ひび割れや剥離が多発した。

(実施例 20)

前記したようにして表 5、6 記載の成分 (F) リンを含む難燃剤を含む組成で樹脂組成物を調製し、発熱ピーク温度、硬化物のガラス転移温度、線膨張係数、基板曲げ特性、難燃性を評価した。

[0100] (F) リンを含む難燃剤として、ホスファゼン化合物類である“ラビトル”（登録商標）FP-110 を、樹脂成分（成分 (A) と成分 (B) と成分 (C) と成分 (F) からなる部分）中リン含量換算で 0.6 質量%配合した結果、硬化物 Tg や基板曲げ特性は十分な特性が得られ、難燃性も許容できるレベルであった。

(実施例 21、23、25)

“ラビトル”（登録商標）FP-110 を増量しエポキシ樹脂組成物を調製し評価を行った結果、難燃性が向上し、硬化物 Tg、基板曲げ特性も問題ないレベルとなった。以上より、連続的な製造工程を用いた場合でも、歩留まり良く高い難燃性を有する基板を製造することが可能となる。

(実施例 22、24、26)

(F) リンを含む難燃剤として、縮合型リン酸エステル類である PX-200 を、表 5、6 記載の通り配合しエポキシ樹脂組成物を調製し評価を行った結果、難燃性、硬化物 Tg、基板曲げ特性は問題ないレベルとなった。以上より、連続的な製造工程を用いた場合でも、歩留まり良く高い難燃性を有する基板を製造することが可能となる。

(実施例 27)

“ラビトル”（登録商標）FP-110 を樹脂成分（成分 (A) と成分 (

B)と成分(C)と成分(F)からなる部分)中リン含量換算で4.7質量%配合しエポキシ樹脂組成物を調製し評価を行った結果、高い難燃性と基板曲げ特性を両立でき、硬化物T_gが低下したものの許容できるレベルであった。

(実施例28)

(F)リンを含む難燃剤として、モノマー型リン酸エステル類であるTPP(トリフェニルホスフェート)を、樹脂成分(成分(A)と成分(B)と成分(C)と成分(F)からなる部分)中リン含量換算で2.1質量%配合しエポキシ樹脂組成物を調製し評価を行った結果、硬化物T_gの低下が見られたが、高い難燃性を示した。

(実施例29)

(F)リンを含む難燃剤として、リン酸塩類である“MELAPUR”(登録商標)200を、樹脂成分(成分(A)と成分(B)と成分(C)と成分(F)からなる部分)中リン含量換算で2.1質量%配合しエポキシ樹脂組成物を調製し評価を行った結果、若干の銅板の反り、難燃性の低下が見られたが、硬化物T_gは許容範囲内となった。

(実施例30)

(A)エポキシ樹脂として、リン含有エポキシ樹脂であるFX-289Z-1を、樹脂成分(成分(A)と成分(B)と成分(C)と成分(F)からなる部分)中リン含量換算で1.5質量%配合しエポキシ樹脂組成物を調製し評価を行った結果、若干硬化物T_gの低下が見られたが、高い難燃性を示した。

【表1】

(単位)										
エポキシ樹脂組成物	(A) エポキシ樹脂	成分(A)全体を100質量部とした時の質量部	YD128	100	60	50	60	50	60	65
			HP-4032D		40			50		
			HP-7200L						40	35
			YX4000				40			
			ELM-434							
(B) アミン系硬化剤	成分(A)100質量部に 対する質量部	DICY7	6	7	7	6	7		22	22
その他の硬化剤	成分(A)100質量部に 対する質量部	HN-5500								
		オミキュア52								
		オミキュア24	3	3	3					
		DCMU				4	5			
(C) 促進剤	成分(A)100質量部に 対する質量部	キュアゾール2PZ-CN						5		
		アミキュアPN-23							4	
		アミキュアMY-24								
(D) シリカ粒子	成分(A)100質量部に 対する質量部	d ₁ FB-950	315	315	315	241	315	310	321	
		d ₂ SO-C5	35	35	35	43	35	16	36	
(E) シラソカッ ブリアング剤	成分(D)100質量部に 対する質量部	KBM-403	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	
カーボンブラック	樹脂組成物全体に 対する質量%	#7050	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
樹脂組成物全体に対する成分(D)の配合量(質量%)			76	76	76	72	76	72	74	
成分(D)におけるd ₁ /d ₂ (質量比)			90/10	90/10	90/10	85/15	90/10	95/5	90/10	
樹脂組成物・硬化物物性		組成物発熱ピーク温度(℃)	149	147	146	145	153	152	143	
		硬化物線膨張係数(μm/(m・℃))	17	14	12	15	12	17	16	
		硬化物Tg(℃)	125	146	151	164	149	151	149	
		反り	good	good	good	good	good	good	good	
		ひび割れ	good	good	good	good	good	good	good	
基板曲げ特性		剥離	good	good	good	good	good	good	good	

【表1】

[0102] [表2]

【表2】

(単位)				実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
エポキシ樹脂組成物	(A) エポキシ樹脂	成分(A)全体を100質量部とした時の質量部	YD128	70	50	50	50	50	50
			HP-4032D		50	50	50	50	50
			HP-7200L	30					
			YX4000						
			ELM-434						
	(B) アミン系硬化剤	成分(A)100質量部に対する質量部	DICY7		7	7	7	7	7
			ADH	22					
	その他の硬化剤	成分(A)100質量部に対する質量部	HN-5500						
	(C) 促進剤	成分(A)100質量部に対する質量部	オミキュア52						
			オミキュア24		3	3	3	3	3
			DCMU						
			キュアゾール2PZ-CN						
			アミキュアPN-23						
			アミキュアMY-24	4					
	(D) シリカ粒子	成分(A)100質量部に対する質量部	d ₁ FB-950	303	148	561	298	250	280
			d ₂ SO-C5	54	17	62	52	13	70
	(E) シランカップリング剤	成分(D)100質量部に対する質量部	KBM-403	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	カーボンブラック	樹脂組成物全体に対する質量%	#7050	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
樹脂組成物全体に対する成分(D)の配合量(質量%)				74	60	85	76	70	75
成分(D)におけるd ₁ /d ₂ (質量比)				85/15	90/10	90/10	85/15	95/5	80/20
樹脂組成物・硬化物物性			組成物発熱ピーク温度 (°C)	146	146	146	146	147	146
			硬化物線膨張係数 (μm/(m・°C))	15	23	6	11	19	9
			硬化物T _g (°C)	147	150	150	151	151	149
基板曲げ特性			反り	good	fair	fair	good	good	fair
			ひび割れ	good	good	fair	good	good	good
			剥離	good	good	good	good	good	good

[0103]

[表3]

【表3】

(単位)		実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
エポキシ樹脂組成物	(A) エポキシ樹脂	成分(A)全体を100質量部とした時の質量部	YD128	50			
			HP-4032D	50	50	70	80
			HP-7200L	50	50	30	
			YX4000		50		
			ELM-434				20
	(B) アミン系硬化剤	成分(A)100質量部に對する質量部	DICY7	7	7	7	7
			ADH				
	その他の硬化剤	成分(A)100質量部に對する質量部	HN-5500				
			オミキュア52	5	5	5	7
	(C) 促進剤	成分(A)100質量部に對する質量部	オミキュア24	3			
樹脂組成物		成分(A)100質量部に對する質量部	DCMU				
			キュアゾール2PZ-CN				
			アミキュアPN-23				
			アミキュアMY-24				
	(D) シリカ粒子	成分(A)100質量部に對する質量部	d ₁	260	230	315	315
			d ₂		25	35	35
	(E) シランカップリング剤	成分(D)100質量部に對する質量部	KBM-403	0.6	0.6	0.6	0.6
	カーボンブラック	樹脂組成物全体に對する質量%	#7050	0.3	0.3	0.3	0.3
	メチルエチルケトン	樹脂組成物全体に對する質量%					
	樹脂組成物全体に對する成分(D)の配合量(質量%)						
成分(D)におけるd ₁ /d ₂ (質量比)			70	70	70	76	75
樹脂組成物・硬化物物性		組成物発熱ピーク温度 (°C)	100/0	90/10	90/10	90/10	90/10
		硬化物線膨張係数 (μm/(m・°C))	146	146	147	147	142
		硬化物T _g (°C)	22	17	16	15	17
		反り	149	183	153	142	139
基板曲げ特性		ひび割れ	fair	good	good	good	good
		剥離	good	good	good	good	good

[0104]

[表4]

(単位)				比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
エポキシ樹脂組成物	(A) エポキシ樹脂	成分(A)全体を100質量部とした時の質量部	YD128	50	50	50	50	50	40	
			HP-4032D	50	50	50	50	50		50
			HP-7200L							50
			YX4000							
			ELM-434						60	
	(B) アミン系硬化剤	成分(A)100質量部に対する質量部	DICY7	7	7	7		7	8	7
			ADH							
	その他の硬化剤	成分(A)100質量部に対する質量部	HN-5500				100			
	(C) 促進剤	成分(A)100質量部に対する質量部	オミキュア52						5	
			オミキュア24		3	3	3	3		
			DCMU							4
			キュアゾール2PZ-CN							
			アミキュアPN-23							
			アミキュアMY-24							
	(D) シリカ粒子	成分(A)100質量部に対する質量部	d ₁ FB-950	315	121	891	550	315	315	241
			d ₂ SO-C5	35	13	99	61	35	35	43
	(E)シランカップリング剤	成分(D)100質量部に対する質量部	KBM-403	0.6	0.6	0.6	0.6		0.6	0.7
	カーボンブラック	樹脂組成物全体に対する質量%	#7050	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	メチルエチルケトン	樹脂組成物全体に対する質量%								2.0
樹脂組成物全体に対する成分(D)の配合量(質量%)				77	55	90	75	76	75	70
成分(D)におけるd ₁ /d ₂ (質量比)				90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	85/15
樹脂組成物・硬化物物性			組成物発熱ピーク温度 (°C)	197	146	—	132	147	146	144
			硬化物線膨張係数 (μm/(m・°C))	14	28	—	13	12	17	17
			硬化物T _g (°C)	140	149	—	125	152	158	179
基板曲げ特性			反り	fair	bad	—	fair	good	good	good
			ひび割れ	bad	good	—	bad	bad	bad	bad
			剥離	fair	good	—	bad	fair	bad	bad

【表4】

[表5]

【表 5】

(単位)				実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25			
エポキシ樹脂組成物	(A) エポキシ樹脂	成分(A)全体を100質量部とした時の質量部	YD128		60	60	70	60	70	60		
			HP-4032D		40	40		40		40		
			HP-7200L				30		30			
			FX-289Z-1									
	(B) アミン系硬化剤	成分(A)100質量部に対する質量部	DICY7		7	7		7		7		
			ADH				22		22			
	(C) 促進剤	成分(A)100質量部に対する質量部	オミキュア52			5				5		
			オミキュア24		3			3				
			キュアゾール2PZ-CN									
			アミキュアPN-23									
	(D) シリカ粒子	成分(A)100質量部に対する質量部	d ₁ FB-950		415	261	386	274	422	330		
			d ₂ SO-C5		46	29	68	30	74	37		
			(E) シランカップリング剤	成分(D)100質量部に対する質量部	KBM-403		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
					カーボンブラック		樹脂組成物全体に対する質量%	#7050	0.3	0.3	0.3	0.3
	(F) リンを含む難燃剤	成分(A)100質量部に対する質量部	FP-110		5	14		20		46		
			PX-200				25		38			
			TPP									
			MELAPUR 200									
	樹脂組成物全体に対する成分(D)の配合量(質量%)				80	70	75	70	75	70		
成分(D)におけるd ₁ /d ₂ (質量比)				90/10	90/10	85/15	90/10	85/15	90/10			
樹脂部分((A)+(B)+(C)+(F))に対するリン成分(質量%)				0.6	1.5	1.5	2.1	2.1	3.9			
樹脂組成物・硬化物物性			組成物発熱ピーク温度 (°C)	146	146	145	147	145	146			
			硬化物線膨張係数(μm/(m・°C))	11	17	13	18	15	18			
			硬化物Tg (°C)	144	138	141	136	129	121			
基板曲げ特性			反り	good	good	good	good	good	good			
			ひび割れ	good	good	good	good	good	good			
			剥離	good	good	good	good	good	good			
難燃性			UL-94規格(0.5mm)	※V-1	※V-0	※V-0	V-0	V-0	V-0			

※1mm厚の板にて測定

[表6]

【表6】		(単位)	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
エポキシ樹脂組成物	(A) エポキシ樹脂	成分(A)全体を100質量部とした時の質量部	YD128 HP-4032D HP-7200L FX-289Z-1	70 60 40 7	50 50 50 7	50 50 50 7	50 50 50 7
	(B) アミン系硬化剤	成分(A)100質量部に 対する質量部	DICY7 ADH	7 5	7 5	7 5	7 5
	(C) 促進剤	成分(A)100質量部に 対する質量部	オミキュア52 オミキュア24 キュアゾール2PZ-CN アミキュアPN-23 アミキュアMY-24	5 3 3 3 3	5 3 3 3 3	5 3 3 3 3	5 3 3 3 3
	(D) シリカ粒子	成分(A)100質量部に 対する質量部	d ₁ d ₂	282 71	282 50	260 46	415 22
	(E) シランカップリング剤	成分(D)100質量部に 対する質量部	KBM-403	0.6	0.6	0.6	0.6
	カーボンブラック	樹脂組成物全体に 対する質量%	#7050	0.3	0.3	0.3	0.3
	(F) リンを含む 難燃剤	成分(A)100質量部に 対する質量部	FP-110 PX-200 TTP MELAPUR 200	60 63 32 21	60 63 32 21	60 63 32 21	60 63 32 21
	樹脂組成物全体に対する成分(D)の配合量(質量%)		65 80/20 3.0	65 95/5 4.7	70 85/15 2.1	70 85/15 2.1	80 95/5 1.5
	成分(D)におけるd ₁ /d ₂ (質量比)		3.0 146 20	4.7 145 19	2.1 144 20	2.1 150 18	1.5 150 14
	樹脂部分((A)+(B)+(C)+(F))に対するリン成分(質量%)		120 good good good	112 good good good	112 fair good fair	125 fair fair good	118 good good fair
樹脂組成物・硬化物物性		組成物発熱ピーク温度(°C) 硬化物線膨張係数(μm/(m・°C)) 硬化物Tg(°C)	120 good good good	112 good good good	112 fair good fair	125 fair fair good	118 good good fair
基板曲げ特性		反り ひび割れ 剥離	good good good	good good good	fair good fair	fair fair good	good good fair
難燃性		UL-94規格(0.5mm)	V-0	V-0	V-0	V-1	※V-0

※1mm厚の板にて測定

[0107] 以上のように、本発明による樹脂組成物は、比較的低温での硬化が可能であり、銅薄膜に塗布し成型した際にも、硬化物の線膨張係数が銅に近いいため銅板に反りが発生せず、また伸度と接着性に優れるため基板を湾曲させてもひび割れや剥離が生じないため、半導体実装基板に好ましく用いられる。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明による樹脂組成物は、比較的低温での硬化が可能であり、銅薄膜に塗布し成型した際にも、硬化物の線膨張係数が銅に近いため銅板に反りが発生せず、また伸度と接着性に優れるため基板を湾曲させてもひび割れや剥離が生じないため、半導体実装基板を高い生産性で提供可能となる。これにより、特に電子機器の製造コスト低減、および環境負荷低減に繋がることが期待される。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも次の構成要素（Ａ）～（Ｅ）を含んでなる樹脂組成物であって、エポキシ樹脂（Ａ）が２官能エポキシ樹脂を８０～１００質量％含んでなり、樹脂組成物の総量１００質量％に対して（Ｄ）を６０～８５質量％含んでなり、実質的に溶剤を含まず常温において液状である樹脂組成物。
- （Ａ）エポキシ樹脂
- （Ｂ）アミン系硬化剤
- （Ｃ）ジメチルウレイド基、イミダゾール基、三級アミノ基の中から選ばれる少なくとも１つの官能基を有する促進剤
- （Ｄ）シリカ粒子
- （Ｅ）シランカップリング剤
- [請求項2] 請求項１に記載の樹脂組成物に、更に（Ｆ）リンを含む難燃剤を含んでなる樹脂組成物。
- [請求項3] エポキシ樹脂（Ａ）が、ナフタレン構造、ビフェニル構造、ジシクロペンタジエン構造から選ばれる少なくとも一つの化学構造を有するエポキシ樹脂を含むものである請求項１または２に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] アミン系硬化剤（Ｂ）が脂肪族アミン系硬化剤である請求項１～３のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項5] アミン系硬化剤（Ｂ）がジシアンジアミドまたはその誘導体である請求項１～４のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項6] ジメチルウレイド基、イミダゾール基、三級アミノ基の中から選ばれる少なくとも１つの官能基を有する促進剤（Ｃ）がフェニルジメチルウレア、メチレンビス（フェニルジメチルウレア）、トリレンビス（ジメチルウレア）、およびこれらのハロゲン化誘導体から選ばれる少なくとも一つの化合物である請求項１～５のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項7] ジメチルウレイド基、イミダゾール基、三級アミノ基の中から選ばれ

る少なくとも1つの官能基を有する促進剤（C）がメチレンビス（フェニルジメチルウレア）またはトリレンビス（ジメチルウレア）である請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項8] シリカ粒子（D）がレーザー回折式粒度分布計により定義される平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である成分 d_1 と平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満である成分 d_2 を d_1/d_2 （質量比） $=85/15\sim95/5$ で配合してなる請求項1～7のいずれかに記載の樹脂組成物。

シリカ粒子（D） 100 質量部に対してシランカップリング剤（E）を $0.5\sim2$ 質量部含んでなる請求項1～8のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項9] シリカ粒子（D） 100 質量部に対してシランカップリング剤（E）を $0.5\sim2$ 質量部含んでなる請求項1～8のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項10] 樹脂組成物中のリン成分が、成分（A）、（B）、（C）、（F）の合計量を 100 質量%として、リン原子として $0.5\sim5$ 質量%含む請求項2～9のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項11] リンを含む難燃剤（F）がホスファゼン化合物類、縮合型リン酸エステル類から選ばれるものである請求項2～10のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項12] 請求項1～11のいずれかに記載の樹脂組成物を成型してなる成型品。

[請求項13] 請求項1～11のいずれかに記載の樹脂組成物を金属板に塗布し、硬化させて得られる半導体実装基板。