

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 8 日(08.12.2016)



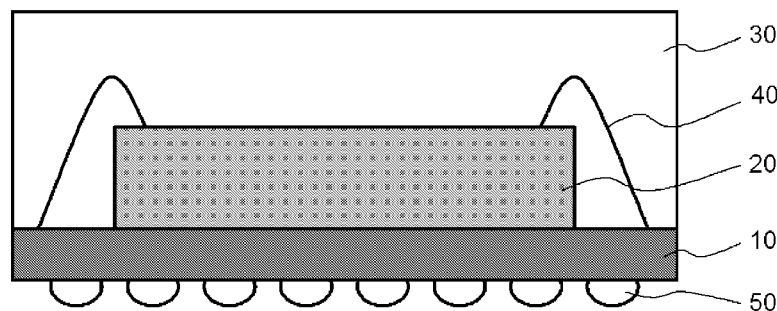
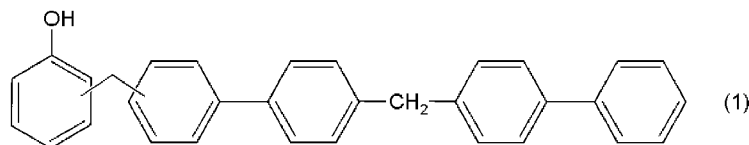
(10) 国際公開番号
WO 2016/194034 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/62 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/065523
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 29 日(29.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 住友ベークライト株式会社(SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉田 顕二(YOSHIDA Kenji); 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田 7 丁目 9 番 2 号 五反田 T G ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SEALING RESIN COMPOSITION, SEMICONDUCTOR DEVICE, AND STRUCTURE

(54) 発明の名称: 封止用樹脂組成物、半導体装置、および構造体



100

(57) Abstract: Provided is a sealing resin composition comprising an epoxy resin (A), a phenol aralkyl resin (B) having a biphenylene scaffold, and a compound (C) having only one phenolic hydroxyl group. The compound (C) comprises a compound represented by formula (1).

(57) 要約: 封止用樹脂組成物は、エポキシ樹脂 (A) と、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂 (B) と、フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物 (C) と、を含み、上記化合物 (C) は、下記式 (1) により示される化合物を含む。

WO 2016/194034 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：封止用樹脂組成物、半導体装置、および構造体
技術分野

[0001] 本発明は、封止用樹脂組成物、半導体装置、および構造体に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置は、たとえば基板上に搭載された半導体素子を、封止用樹脂組成物を用いて封止成形することにより形成される。このような封止用樹脂組成物として、たとえばエポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物が用いられる場合がある。

[0003] 特許文献1には、エポキシ樹脂用硬化剤として用いられるフェノールノボラック縮合体に関する技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平8－143648号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 半導体素子の封止を安定的に行うため、封止用樹脂組成物の成形性を向上させることが求められる。本発明者は、封止用樹脂組成物の成形性を評価するための指標の一つとして、封止成形時におけるカルトラレの抑制を検討した。カルトラレとは、封止成形工程において型開きを行う際にカルがプランジャまたは金型上に付着し、成形機の自動除去処理によっても除去することができず、カルが残存してしまう現象を指す。この場合、封止成形を止めて手動にてカルの除去を行う必要が生じる。このため、より安定的な封止成形を行うことが可能な、封止用樹脂組成物を実現することが求められていた。

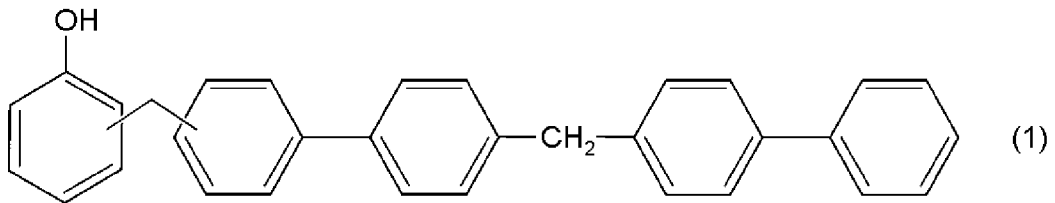
課題を解決するための手段

[0006] 本発明によれば、
エポキシ樹脂（A）と、

ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（Ｂ）と、
フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（Ｃ）と、
を含み、

上記化合物（Ｃ）は、下記式（１）により示される化合物を含む封止用樹脂組成物が提供される。

[0007] [化1]



[0008] また、本発明によれば、基材と、上記基材上に搭載された半導体素子と、
上述の封止用樹脂組成物の硬化物により構成され、かつ上記半導体素子を封
止する封止樹脂と、を備える半導体装置が提供される。

[0009] また、本発明によれば、基材と、上記基材上に搭載された複数の半導体素
子と、上述の封止用樹脂組成物の硬化物により構成され、かつ上記複数の半
導体素子を封止する封止樹脂と、を備える構造体が提供される。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、半導体素子の封止を安定的に行うことが可能となる。

図面の簡単な説明

[0011] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好
適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかにな
る。

[0012] [図1]本実施形態に係る半導体装置の一例を示す断面図である。

[図2]本実施形態に係る構造体の一例を示す断面図である。

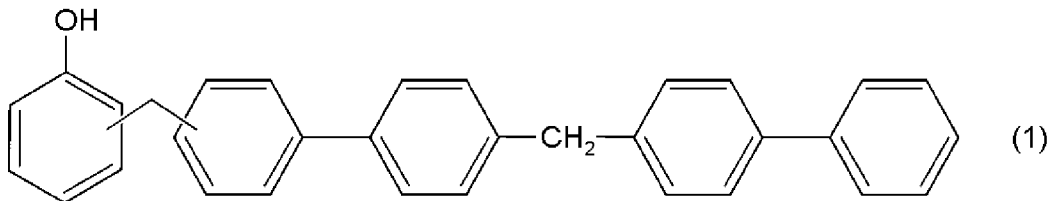
発明を実施するための形態

[0013] 以下、実施の形態について、図面を用いて説明する。尚、すべての図面に
おいて、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

[0014] 本実施形態に係る封止用樹脂組成物は、エポキシ樹脂（Ａ）と、ビフェニ

レン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（Ｂ）と、フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（Ｃ）と、を含む。また、化合物（Ｃ）は、下記式（１）により示される化合物を含む。

[0015] [化2]



[0016] 本発明者は、フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（Ｃ）として上記式（１）により示される化合物を含む場合に、カルトラレを抑制できることを新たに知見した。本実施形態は、このような新たな知見に基づいて、上記式（１）により示される化合物を含む封止用樹脂組成物を実現するものである。これにより、カルトラレを抑制して、封止用樹脂組成物の成形性を向上することができる。したがって、半導体素子の封止を安定的に行うことが可能となる。

[0017] 以下、本実施形態に係る封止用樹脂組成物、半導体装置１００、および構造体１０２について詳細に説明する。

[0018] まず、封止用樹脂組成物について説明する。

封止用樹脂組成物は、基材上に搭載された半導体素子を封止する封止樹脂を形成するために用いられる。封止用樹脂組成物を用いた封止成形は、とくに限定されないが、たとえばトランスファー成形法、または圧縮成形法により行うことができる。基材は、たとえばインターポーザ等の配線基板、またはリードフレームである。また、半導体素子は、ワイヤボンディングまたはフリップチップ接続等により、基材に電氣的に接続される。

[0019] 封止用樹脂組成物を用いた封止成形により半導体素子を封止して得られる半導体装置としては、とくに限定されないが、たとえばＱＦＰ（Ｑｕａｄ Ｆｌａｔ Ｐａｃｋａｇｅ）、ＳＯＰ（Ｓｍａｌｌ Ｏｕｔｌｉｎｅ Ｐａｃｋａｇｅ）、ＢＧＡ（Ｂａｌｌ Ｇｒｉｄ Ａｒｒａｙ）、ＣＳＰ（Ｃｈ

ip Size Package)、QFN (Quad Flat Non-leaded Package)、SON (Small Outline Non-leaded Package)、LF-BGA (Lead Flame BGA) が挙げられる。また、本実施形態に係る封止用樹脂組成物は、近年これらのパッケージの成形に多く適用されるMAP (Mold Array Package) 成形により形成される構造体にも係るものである。この場合、基材上に搭載される複数の半導体素子を、封止用樹脂組成物を用いて一括して封止することにより上記構造体を得られる。

[0020] 封止用樹脂組成物は、エポキシ樹脂 (A) と、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂 (B) と、フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物 (C) と、を含む。これにより、成形性に優れた封止用樹脂組成物を実現することができる。

[0021] (エポキシ樹脂 (A))

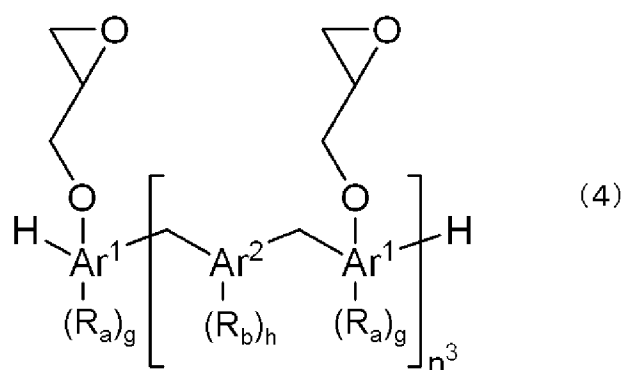
エポキシ樹脂 (A) としては、1 分子内にエポキシ基を 2 個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般を用いることができ、その分子量や分子構造は特に限定されない。

本実施形態において、エポキシ樹脂 (A) は、たとえばビフェニル型エポキシ樹脂；ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノール F 型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；スチルベン型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、アルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂等の多官能エポキシ樹脂；フェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂等のアラルキル型エポキシ樹脂；ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレンの 2 量体をグリシジルエーテル化して得られるエポキシ樹脂等のナフトール型エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート等のト

リアジン核含有エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂等の有橋環状炭化水素化合物変性フェノール型エポキシ樹脂から選択される１種類または２種類以上を含むものである。これらのうち、耐湿信頼性と成形性のバランスを向上させる観点からは、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂およびフェノールアラルキル型エポキシ樹脂のうちの少なくとも一つを含むことがより好ましく、ビフェニル型エポキシ樹脂およびフェノールアラルキル型エポキシ樹脂のうちの少なくとも一方を含むことがとくに好ましい。

[0022] エポキシ樹脂（Ａ）としては、下記式（４）で表されるエポキシ樹脂、下記式（５）で表されるエポキシ樹脂、および下記式（６）で表されるエポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも１種を含有するものを用いることがとくに好ましい。

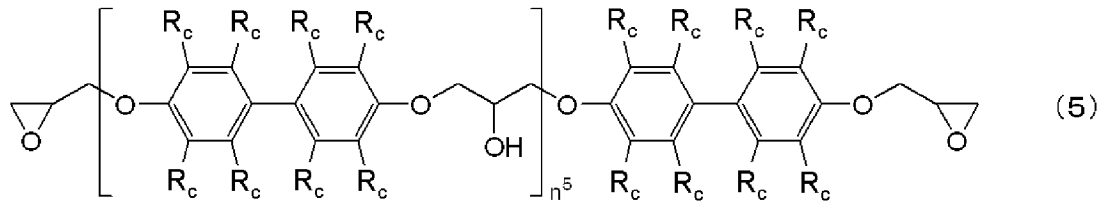
[0023] [化3]



（式（４）中、 Ar^1 はフェニレン基またはナフチレン基を表し、 Ar^1 がナフチレン基の場合、グリシジルエーテル基は α 位、 β 位のいずれに結合していてもよい。 Ar^2 はフェニレン基、ビフェニレン基またはナフチレン基のうちのいずれか１つの基を表す。 R_a および R_b は、それぞれ独立に炭素数１～１０の炭化水素基を表す。 g は０～５の整数であり、 h は０～８の整数である。 n^3 は重合度を表し、その平均値は１～３である）

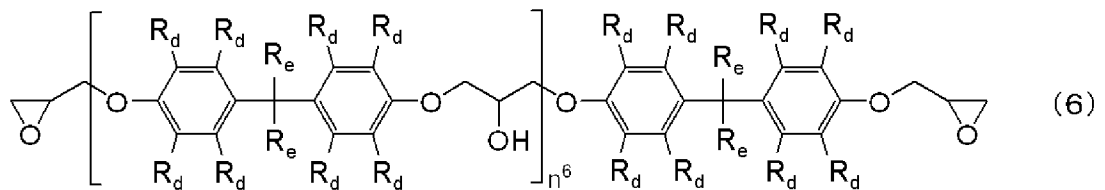
[0024]

[化4]



(式(5)中、複数存在する R_c は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～4の炭化水素基を表す。 n^5 は重合度を表し、その平均値は0～4である)

[0025] [化5]



(式(6)中、複数存在する R_d および R_e は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～4の炭化水素基を表す。 n^6 は重合度を表し、その平均値は0～4である)

[0026] 本実施形態において、封止用樹脂組成物中におけるエポキシ樹脂(A)の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して2質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましい。エポキシ樹脂(A)の含有量を上記下限値以上とすることにより、封止用樹脂組成物の流動性を向上させ、成形性のさらなる向上を図ることができる。

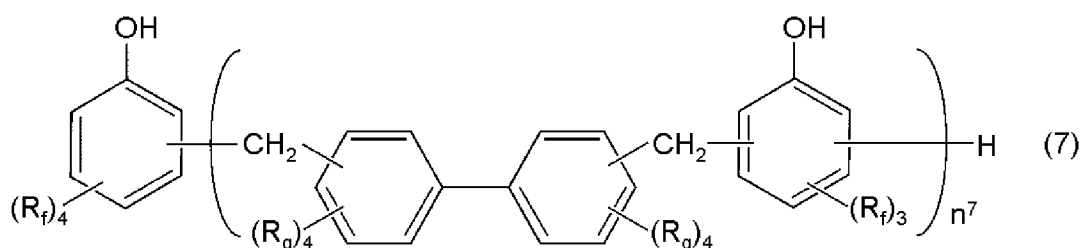
一方で、封止用樹脂組成物中におけるエポキシ樹脂(A)の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。エポキシ樹脂(A)の含有量を上記上限値以下とすることにより、封止用樹脂組成物を用いて形成される封止樹脂を備える半導体装置について、耐湿信頼性や耐リフロー性を向上させることができる。

[0027] (ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂(B))

ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂(B)は、エポキシ

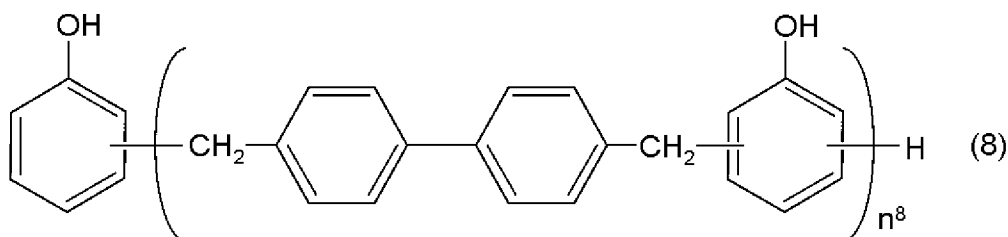
樹脂と反応して硬化させる硬化剤として機能する。本実施形態においては、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（B）としては、下記式（7）により示されるものを用いることがより好ましく、下記式（8）により示されるものを用いることがとくに好ましい。これにより、封止用樹脂組成物の成形性をより効果的に向上させることができる。

[0028] [化6]



（式（7）中、 R_f および R_g は、水素、炭素数1～4のアルキル基、またはアリール基である。各 R_f は互いに同一であっても異なってもよく、各 R_g は互いに同一であっても異なってもよい。 n^7 は重合度を示し、その平均値は1～5の整数である）

[0029] [化7]



（式（8）中、 n^8 は重合度を示し、その平均値は1～5の整数である）

[0030] 本実施形態において、封止用樹脂組成物中におけるビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（B）の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましい。ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（B）の含有量を上記下限値以上とすることにより、封止用樹脂組成物の流動性を向上させ、成形性のさらなる向上を図ることができる。

一方で、封止用樹脂組成物中におけるビフェニレン骨格を有するフェノー

ルアラルキル樹脂（B）の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（B）の含有量を上記上限値以下とすることにより、封止用樹脂組成物を用いて形成される封止樹脂を備える半導体装置について、耐湿信頼性や耐リフロー性を向上させることができる。

[0031] 本実施形態に係る封止用樹脂組成物は、硬化剤として、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（B）以外の他の成分をさらに含んでもよい。他の成分としては、たとえばエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の炭素数2～20の直鎖脂肪族ジアミン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジシクロヘキサン、ビス（4-アミノフェニル）フェニルメタン、1,5-ジアミノナフタレン、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン、1,1'-ビス（4-アミノフェニル）シクロヘキサン、ジシアノジアミド等のアミン類；アニリン変性レゾール樹脂やジメチルエーテルレゾール樹脂等のレゾール型フェノール樹脂；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、tert-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂；フェニレン骨格含有フェノールアラルキル樹脂等のフェノールアラルキル樹脂；ナフタレン骨格やアントラセン骨格のような縮合多環構造を有するフェノール樹脂；ポリパラオキシスチレン等のポリオキシスチレン；ヘキサヒドロ無水フタル酸（HHPA）、メチルテトラヒドロ無水フタル酸（MTHPA）などの脂環族酸無水物、無水トリメリット酸（TMA）、無水ピロメリット酸（PMDA）、ベンゾフェノンテトラカルボン酸（BTDA）などの芳香族酸無水物などを含む酸無水物等；ポリサルファイド、チオエステル、チオエーテルなどのポリメルカプタン化合物；イソシアネートプレ

ポリマー、ブロック化イソシアネートなどのイソシアネート化合物；カルボン酸含有ポリエステル樹脂などの有機酸類が挙げられる。

硬化剤として上記ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（B）以外の他の成分を含む場合、硬化剤全体に対し、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（B）が20質量%以上含まれることが好ましく、30質量%以上含まれることがより好ましく、50質量%以上含まれることがさらに好ましい。

[0032]（フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（C））

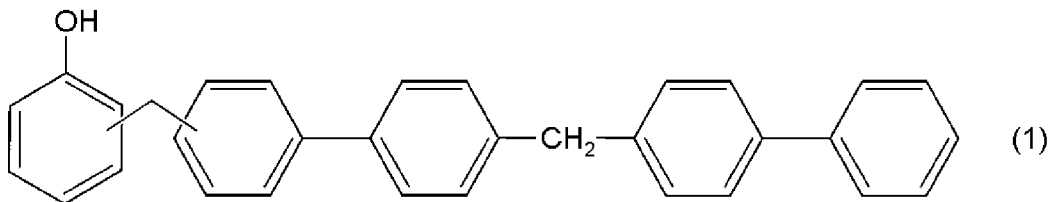
封止用樹脂組成物は、フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（C）を含む。これにより、封止用樹脂組成物の硬化特性を調製して、成形性や耐湿信頼性のバランスをより効果的に向上させることが可能となる。なお、本明細書において、封止用樹脂組成物中にフェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（C）を含むとは、封止用樹脂組成物全体に対して1ppm以上含む場合を指す。

[0033] 本実施形態において、フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（C）の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して1ppm以上であることが好ましく、5ppm以上であることがより好ましい。また、フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（C）の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して3000ppm以下であることが好ましく、2500ppm以下であることがより好ましい。化合物（C）の含有量をこのような範囲とすることにより、プランジャまたは金型に接触している樹脂硬化物の架橋状態を適切な状態に保つことが可能となり、カルトラレの現象を効率的に低減することができる。

なお、フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（C）の含有量は、たとえばガスクロマトグラフィーにより分析することが可能である。以下、下記式（1）により示される化合物、下記式（2）により示される化合物（D）、および下記式（3）により示される化合物（E）それぞれの含有量について同様である。

[0034] フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（C）は、下記式（1）により示される化合物を含む。これにより、封止成形時におけるカルトラレを抑制することができ、成形性に優れた封止用樹脂組成物を実現することができる。なお、本明細書中において、化合物（C）中に下記式（1）により示される化合物を含むとは、化合物（C）全体に対して1 p p m以上含む場合を指す。

[0035] [化8]



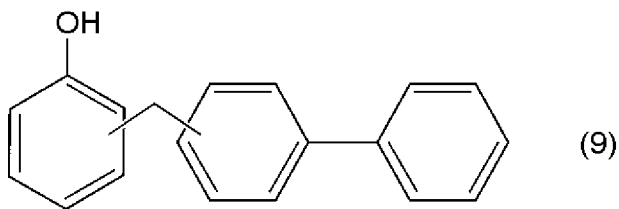
[0036] 本実施形態において、上記式（1）により示される化合物の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して10 p p m以上であることが好ましく、15 p p m以上であることがより好ましく、25 p p m以上であることがさらに好ましい。上記式（1）により示される化合物の含有量を上記下限値以上とすることにより、封止成形時におけるカルトラレを効果的に抑制し、封止用樹脂組成物の成形性のさらなる向上を図ることができる。このように、カルトラレをさらに効果的に抑制するためには、一定量以上の上記式（1）により示される化合物を、封止用樹脂組成物中に含むことが好ましい。これは、フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（C）の合成を、後述する本実施形態に係る方法により行うことにより実現することが可能である。

一方で、上記式（1）により示される化合物の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して300 p p m以下であることが好ましく、200 p p m以下であることがより好ましく、100 p p m以下であることがとくに好ましい。上記式（1）により示される化合物の含有量を上記上限値以下とすることにより、封止用樹脂組成物について、成形性と硬化性の間におけるバランスを向上させることが可能となる。

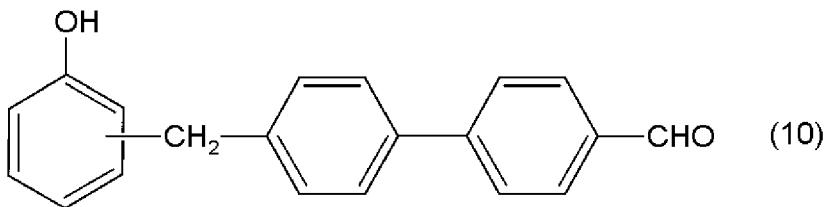
[0037] 本実施形態において、フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（C）

は、上記式（１）により示される化合物以外の他の化合物をさらに含んでもよい。このような他の成分としては、たとえば下記式（９）により示される化合物や、下記式（１０）により示される化合物が挙げられる。このような他の成分をさらに含むことにより、封止用樹脂組成物の硬化特性を調整することをさらに容易とすることができる。

[0038] [化9]



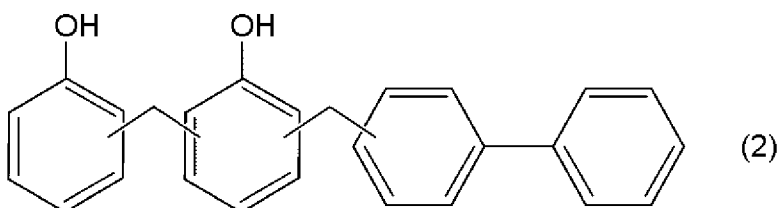
[0039] [化10]



[0040] （式（２）により示される化合物（Ｄ））

本実施形態に係る封止用樹脂組成物は、たとえば下記式（２）により示される化合物（Ｄ）をさらに含んでもよい。これにより、封止成形時におけるカルトラレをより効果的に抑制し、成形性のさらなる向上を図ることができる。また、硬化特性の調整をさらに容易として、成形性と耐湿信頼性のバランスに寄与することもできる。なお、本明細書中において、封止用樹脂組成物中に化合物（Ｄ）を含むとは、封止用樹脂組成物全体に対して１ppm以上含む場合を指す。

[0041] [化11]

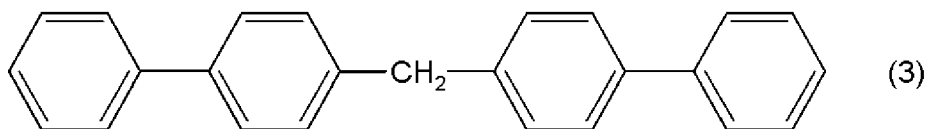


[0042] 本実施形態において、上記式（２）により示される化合物（Ｄ）の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して３０ｐｐｍ以上であることが好ましく、４０ｐｐｍ以上であることがより好ましい。また、上記式（２）により示される化合物（Ｄ）の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して８００ｐｐｍ以下であることが好ましく、５００ｐｐｍ以下であることがより好ましい。上記式（２）により示される化合物（Ｄ）の含有量を上記範囲内とすることにより、封止成形時におけるカルトラレをより効果的に抑制し、封止用樹脂組成物の成形性のさらなる向上を図ることができる。また、封止用樹脂組成物について、成形性と硬化性の間におけるバランスを向上させることが可能となる。

[0043] （式（３）により示される化合物（Ｅ））

本実施形態に係る封止用樹脂組成物は、たとえば下記式（３）により示される化合物（Ｅ）をさらに含んでもよい。これにより、封止成形時におけるカルトラレをより効果的に抑制し、成形性のさらなる向上を図ることができる。なお、本明細書中において、封止用樹脂組成物中に化合物（Ｅ）を含むとは、封止用樹脂組成物全体に対して１ｐｐｍ以上含む場合を指す。

[0044] [化12]



[0045] 本実施形態において、上記式（３）により示される化合物（Ｅ）の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して１ｐｐｍ以上であることが好ましく、３ｐｐｍ以上であることがより好ましい。また、上記式（３）により示される化合物（Ｅ）の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して５０ｐｐｍ以下であることが好ましく、３０ｐｐｍ以下であることがより好ましい。上記式（３）により示される化合物（Ｅ）の含有量を上記範囲内とすることにより、封止成形時におけるカルトラレをより効果的に抑制しつつ、封止用樹脂組成物の硬化特性のさらなる向上を図ることが可能となる。

[0046] 本実施形態においては、とくに上記式（１）、上記式（２）および上記式（３）に示すような、芳香環を４つ以上有するビフェニル化合物であって、フェノール性水酸基が２以下と少ないものであり、かつ少なくとも一方の末端に位置する芳香環がフェノール性水酸基を有していないものを封止用樹脂組成物中に含むことができる。このような化合物は、型開き時におけるプランジャや金型に対する離型性を向上させる機能を有するものと推測される。本発明者は、このような知見に基づいて封止用樹脂組成物の型開き時における離型性を向上させることにより、封止成形時におけるカルトラレの抑制を実現するに至った。

このような観点から、フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（Ｃ）である上記式（１）により示される化合物に加え、上記式（２）により示される化合物（Ｄ）および上記式（３）により示される化合物（Ｅ）のうちの少なくとも一方をさらに含むことが、カルトラレをより効果的に抑制するためにはとくに好ましい。これにより、封止成形をより安定的に行うことが可能な封止用樹脂組成物を実現することが可能となる。

[0047] 本実施形態においては、たとえばフェノール類と、４，４'-ビスクロロメチルビフェニル等のビスハロゲノメチルビフェニルと、を縮重合させて得られる反応生成物に対して未反応分の留去処理、および水洗処理を行うことにより、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（Ｂ）とフェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（Ｃ）を含む混合物を得ることができる。このとき、未反応分の留去処理、および水洗処理の条件を適切に調整することにより、上記式（１）により示される化合物を含む上記混合物を得ることが可能となる。また、フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（Ｃ）や上記式（１）により示される化合物それぞれの含有量を制御することも可能となる。本実施形態において、未反応分の留去処理は、たとえば低分子量分を除去する手法により行うことができる。低分子量分を除去する手法としては、たとえば汎用の減圧蒸留の手法において温度や減圧度を適切に設定することにより行ってもよく、水蒸気蒸留、分子蒸留、またはＧＰＣカラム

等による分取、分画等の手法を適用してもよい。特に上記式（１）により示される化合物等を適切な量含有させるためには、上記通常の高分子量分除去する手法で低分子量分を一旦除去した後、除去した低分子量分を蒸留して分留し、再度母体に添加する手法を採用することも好ましい。また、水洗処理においては、たとえば反応生成物中に蒸留水を加えて振とうした後水層を棄却する操作（水洗）を数回行えばよい。なお、フェノール類としては、たとえばフェノール、クレゾール、メチルフェノール、*n*-プロピルフェノール、キシレノール、メチルブチルフェノール、シクロペンチルフェノール、およびシクロヘキシルフェノールから選択される１種類または２種類以上を用いることができる。

また、未反応分の留去処理、および水洗処理の条件を、さらに高度に制御することにより、上記式（１）により示される化合物に加えて、上記式（２）により示される化合物（Ｄ）と、上記式（３）により示される化合物（Ｅ）と、をさらに含む上記混合物を得ることも可能となる。また、上記式（２）により示される化合物（Ｄ）と上記式（３）により示される化合物（Ｅ）それぞれの含有量を制御することも可能となる。

[0048]（充填剤（Ｆ））

封止用樹脂組成物は、たとえば充填剤（Ｆ）をさらに含むことができる。充填材（Ｆ）としては、一般の半導体封止用エポキシ樹脂組成物に使用されているものを用いることができ、たとえば溶融球状シリカ、溶融破砕シリカ、結晶シリカ、タルク、アルミナ、チタンホワイト、窒化珪素等の無機充填材、オルガノシリコンパウダー、ポリエチレンパウダー等の有機充填材が挙げられる。これらのうち、溶融球状シリカを用いることがとくに好ましい。これらの充填材は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

また、充填材（Ｆ）の形状としては、とくに限定されないが、封止用樹脂組成物の溶融粘度の上昇を抑えつつ、充填材の含有量を高める観点から、できるだけ真球状であり、かつ粒度分布がブロードであることが好ましい。

[0049] 本実施形態において、充填剤（F）の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して35質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、65質量%以上であることがとくに好ましい。充填剤（F）の含有量を上記下限値以上とすることにより、封止用樹脂組成物を用いて形成される封止樹脂の低吸湿性および低熱膨張性を向上させ、耐湿信頼性や耐リフロー性をより効果的に向上させることができる。

一方で、充填剤（F）の含有量は、95質量%以下であることが好ましく、93質量%以下であることがより好ましく、90質量%以下であることがとくに好ましい。充填剤（F）の含有量を上記上限値以下とすることにより、封止用樹脂組成物の流動性の低下にともなう成形性の低下や、高粘度化に起因したボンディングワイヤ流れ等を抑制することが可能となる。

[0050]（硬化促進剤（G））

封止用樹脂組成物は、たとえば硬化促進剤（G）をさらに含むことができる。硬化促進剤（G）は、エポキシ樹脂（A）のエポキシ基と、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（B）のフェノール性水酸基と、の架橋反応を促進させるものであればよく、たとえば一般の封止用エポキシ樹脂組成物に使用するものを用いることができる。

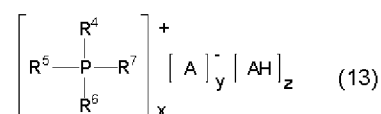
本実施形態において、硬化促進剤（G）は、たとえば有機ホスフィン、テトラ置換ホスホニウム化合物、ホスホベタイン化合物、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物等のリン原子含有化合物；1，8-ジアザビシクロ（5，4，0）ウンデセン-7、ベンジルジメチルアミン、2-メチルイミダゾール等が例示されるアミジンや3級アミン、上記アミジンやアミンの4級塩等の窒素原子含有化合物から選択される1種類または2種類以上を含むことができる。これらの中でも、硬化性を向上させる観点からはリン原子含有化合物を含むことがより好ましい。また、成形性と硬化性のバランスを向上させる観点からは、テトラ置換ホスホニウム化合物、ホスホベタイン化合物、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物等の

潜伏性を有するものを含むことがより好ましい。

[0051] 封止用樹脂組成物で用いることができる有機ホスフィンとしては、例えばエチルホスフィン、フェニルホスフィン等の第1ホスフィン；ジメチルホスフィン、ジフェニルホスフィン等の第2ホスフィン；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の第3ホスフィンが挙げられる。

[0052] 封止用樹脂組成物で用いることができるテトラ置換ホスホニウム化合物としては、例えば下記一般式（13）で表される化合物等が挙げられる。

[0053] [化13]



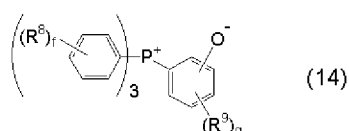
（上記一般式（13）において、Pはリン原子を表す。R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は芳香族基またはアルキル基を表す。Aはヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる官能基のいずれかを芳香環に少なくとも1つ有する芳香族有機酸のアニオンを表す。AHはヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる官能基のいずれかを芳香環に少なくとも1つ有する芳香族有機酸を表す。x、yは1～3の数、zは0～3の数であり、かつx=yである。）

[0054] 一般式（13）で表される化合物は、例えば以下のようにして得られるがこれに限定されるものではない。まず、テトラ置換ホスホニウムハライドと芳香族有機酸と塩基を有機溶剤に混ぜ均一に混合し、その溶液系内に芳香族有機酸アニオンを発生させる。次いで水を加えると、一般式（13）で表される化合物を沈殿させることができる。一般式（13）で表される化合物において、リン原子に結合するR⁴、R⁵、R⁶およびR⁷がフェニル基であり、かつAHはヒドロキシル基を芳香環に有する化合物、すなわちフェノール類であり、かつAは該フェノール類のアニオンであるのが好ましい。上記フェノール類としては、フェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコールなど

の単環式フェノール類、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、アントラキノールなどの縮合多環式フェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール類、フェニルフェノール、ビフェノールなどの多環式フェノール類などが例示される。

[0055] 封止用樹脂組成物で用いることができるホスホベタイン化合物としては、例えば、下記一般式（14）で表される化合物等が挙げられる。

[0056] [化14]

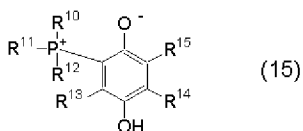


（上記一般式（14）において、 R^8 は炭素数1～3のアルキル基、 R^9 はヒドロキシル基を表す。 f は0～5の数であり、 g は0～3の数である。）

[0057] 一般式（14）で表される化合物は、例えば以下のようにして得られる。まず、第三ホスフィンであるトリ芳香族置換ホスフィンとジアゾニウム塩とを接触させ、トリ芳香族置換ホスフィンとジアゾニウム塩が有するジアゾニウム基とを置換させる工程を経て得られる。しかしこれに限定されるものではない。

[0058] 封止用樹脂組成物で用いることができるホスフィン化合物とキノン化合物との付加物としては、例えば、下記一般式（15）で表される化合物等が挙げられる。

[0059] [化15]



（上記一般式（15）において、 P はリン原子を表す。 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は炭素数1～12のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は水素原子または炭素数1～12の炭化水素基を表し、互いに同一であっても異なっ

ていてもよく、 R^{14} と R^{15} が結合して環状構造となってもよい。）

[0060] ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物に用いるホスフィン化合物としては、例えばトリフェニルホスフィン、トリス（アルキルフェニル）ホスフィン、トリス（アルコキシフェニル）ホスフィン、トリナフチルホスフィン、トリス（ベンジル）ホスフィン等の芳香環に無置換またはアルキル基、アルコキシル基等の置換基が存在するものが好ましく、アルキル基、アルコキシル基等の置換基としては1～6の炭素数を有するものが挙げられる。入手しやすさの観点からはトリフェニルホスフィンが好ましい。

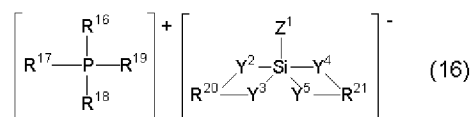
[0061] また、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物に用いるキノン化合物としては、ベンゾキノン、アントラキノン類が挙げられ、中でもp-ベンゾキノンが保存安定性の点から好ましい。

[0062] ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物の製造方法としては、有機第三ホスフィンとベンゾキノン類の両者が溶解することができる溶媒中で接触、混合させることにより付加物を得ることができる。溶媒としてはアセトンやメチルエチルケトン等のケトン類で付加物への溶解性が低いものがよい。しかしこれに限定されるものではない。

[0063] 一般式（15）で表される化合物において、リン原子に結合する R^{10} 、 R^{11} および R^{12} がフェニル基であり、かつ R^{13} 、 R^{14} および R^{15} が水素原子である化合物、すなわち1，4-ベンゾキノンとトリフェニルホスフィンを付加させた化合物が封止用樹脂組成物の硬化物の熱時弾性率を低下させる点で好ましい。

[0064] 封止用樹脂組成物で用いることができるホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物としては、例えば下記一般式（16）で表される化合物等が挙げられる。

[0065] [化16]



(上記一般式(16)において、Pはリン原子を表し、Siは珪素原子を表す。R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸およびR¹⁹は、それぞれ、芳香環または複素環を有する有機基、あるいは脂肪族基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。式中R²⁰は、基Y²およびY³と結合する有機基である。式中R²¹は、基Y⁴およびY⁵と結合する有機基である。Y²およびY³は、プロトン供与性基がプロトンを放出してなる基を表し、同一分子内の基Y²およびY³が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。Y⁴およびY⁵はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基を表し、同一分子内の基Y⁴およびY⁵が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。R²⁰、およびR²¹は互いに同一であっても異なってもよく、Y²、Y³、Y⁴およびY⁵は互いに同一であっても異なってもよい。Z¹は芳香環または複素環を有する有機基、あるいは脂肪族基である。)

[0066] 一般式(16)において、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸およびR¹⁹としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、ヒドロキシナフチル基、ベンジル基、メチル基、エチル基、n-ブチル基、n-オクチル基およびシクロヘキシル基等が挙げられ、これらの中でも、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基等のアルキル基、アルコキシ基、水酸基などの置換基を有する芳香族基もしくは無置換の芳香族基がより好ましい。

[0067] また、一般式(16)において、R²⁰は、Y²およびY³と結合する有機基である。同様に、R²¹は、基Y⁴およびY⁵と結合する有機基である。Y²およびY³はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の基Y²およびY³が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。同様にY⁴およびY⁵はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の基Y⁴およびY⁵が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。基R²⁰およびR²¹は互いに同一であっても異なってもよく、基Y²、Y³、Y⁴、およびY⁵は互いに同一であっても異なってもよく、

い。このような一般式(16)中の $-Y^2-R^{20}-Y^3-$ 、および $Y^4-R^{21}-Y^5-$ で表される基は、プロトン供与体が、プロトンを2個放出してなる基で構成されるものであり、プロトン供与体としては、分子内にカルボキシル基、または水酸基を少なくとも2個有する有機酸が好ましく、さらには芳香環を構成する隣接する炭素にカルボキシル基または水酸基を少なくとも2個有する芳香族化合物が好ましく、芳香環を構成する隣接する炭素に水酸基を少なくとも2個有する芳香族化合物がより好ましく、例えば、カテコール、ピロガロール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,2'-ビフェノール、1,1'-ビ-2-ナフトール、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、クロラニル酸、タンニン酸、2-ヒドロキシベンジルアルコール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,2-プロパンジオールおよびグリセリン等が挙げられるが、これらの中でも、カテコール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレンがより好ましい。

[0068] また、一般式(16)中の Z^1 は、芳香環または複素環を有する有機基または脂肪族基を表し、これらの具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基およびオクチル基等の脂肪族炭化水素基や、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基およびビフェニル基等の芳香族炭化水素基、グリシジルオキシプロピル基、メルカプトプロピル基、アミノプロピル基等のグリシジルオキシ基、メルカプト基、アミノ基を有するアルキル基およびビニル基等の反応性置換基等が挙げられるが、これらの中でも、メチル基、エチル基、フェニル基、ナフチル基およびビフェニル基が熱安定性の面から、より好ましい。

[0069] ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物の製造方法としては、メタノールを入れたフラスコに、フェニルトリメトキシシラン等のシラン化合物、2,3-ジヒドロキシナフタレン等のプロトン供与体を加えて溶かし、次に室温攪拌下ナトリウムメトキシド-メタノール溶液を滴下する。さらにそこへ予め用意したテトラフェニルホスホニウムブロマイド等のテトラ置換ホ

スホニウムハライドをメタノールに溶かした溶液を室温攪拌下滴下すると結晶が析出する。析出した結晶を濾過、水洗、真空乾燥すると、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物が得られる。しかし、これに限定されるものではない。

[0070] 本実施形態において、硬化促進剤（G）の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して0.05質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましく、0.15質量%以上であることがとくに好ましい。硬化促進剤（G）の含有量を上記下限値以上とすることにより、封止成形時における硬化性を効果的に向上させることができる。

一方で、硬化促進剤（G）の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましい。硬化促進剤（G）の含有量を上記上限値以下とすることにより、封止成形時における流動性の向上を図ることができる。

[0071]（その他の成分（H））

封止用樹脂組成物には、必要に応じて、たとえばカップリング剤、離型剤、イオン捕捉剤、低応力成分、難燃剤、着色剤、および酸化防止剤等の各種添加剤のうち1種以上を適宜配合することができる。

カップリング剤は、たと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、メタクリ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から選択される1種類または2種類以上を含むことができる。これらの中でも、本願発明の効果をより効果的に発現するものとして、エポキシシランまたはアミノシランを含むことがより好ましく、2級アミノシランを含むことが流動性等の観点からとくに好ましい。離型剤は、たとえばカルナバワックス等の天然ワックス、モンタン酸エステルワックス等の合成ワックス、ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸およびその金属塩類、ならびにパラフィンから選択される1種類または2種類以上を含むことができる。イオン捕捉剤は、たとえばハイ

ドロタルサイトを含む。低応力成分は、たとえばシリコンゴムを含む。難燃剤は、たとえば水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、ホスファゼンから選択される１種類または２種類以上を含むことができる。着色剤は、たとえばカーボンブラックを含む。

[0072] 封止用樹脂組成物としては、たとえば前述の各成分を、公知の手段で混合し、さらにロール、ニーダーまたは押出機等の混練機で熔融混練し、冷却した後に粉碎したもの、粉碎後にタブレット状に打錠成型したもの、また必要に応じて適宜分散度や流動性等を調整したもの等を用いることができる。

[0073] 次に、半導体装置１００について説明する。

図１は、本実施形態に係る半導体装置１００の一例を示す断面図である。半導体装置１００は、基材１０と、基材１０上に搭載された半導体素子２０と、半導体素子２０を封止する封止樹脂３０と、を備えた半導体パッケージである。図１においては、半導体装置１００がＢＧＡパッケージである場合が例示されている。この場合、基材１０のうち半導体素子２０を搭載する表面とは反対側の裏面には、複数の半田ボール５０が設けられる。

半導体素子２０は、ボンディングワイヤ４０を介して基材１０へ電氣的に接続される。一方で、半導体素子２０は、基材１０上にフリップチップ実装されていてもよい。

[0074] 本実施形態において、封止樹脂３０は、上述の封止用樹脂組成物の硬化物により構成される。これにより、半導体素子２０の封止に際して、カルトラレが生じることを抑制することができる。このため、より安定的な半導体装置１００の製造を実現することが可能となる。封止樹脂３０は、たとえば封止用樹脂組成物をトランスファー成形法または圧縮成形法等の公知の方法を用いて封止成形することにより形成される。

[0075] 次に、構造体１０２について説明する。

図２は、本実施形態に係る構造体１０２の一例を示す断面図である。構造体１０２は、ＭＡＰ成形により形成された成形品である。このため、構造体１０２を半導体素子２０毎に個片化することにより、複数の半導体パッケー

ジが得られることとなる。

構造体 102 は、基材 10 と、複数の半導体素子 20 と、封止樹脂 30 と、を備えている。複数の半導体素子 20 は、基材 10 上に配列されている。図 2 においては、各半導体素子 20 が、ボンディングワイヤ 40 を介して基材 10 に電氣的に接続される場合が例示されている。しかしながら、これに限られず、各半導体素子 20 は、基材 10 に対してフリップチップ実装されていてもよい。なお、基材 10 および半導体素子 20 は、半導体装置 100 において例示したものと同様のものを用いることができる。

[0076] 封止樹脂 30 は、複数の半導体素子 20 を封止している。封止樹脂 30 は、上述した封止用樹脂組成物の硬化物により構成される。これにより、封止成形に際して、カルトラレが生じることを抑制することができる。このため、構造体 102 およびこれを個片化して得られる半導体装置を、より安定的に製造することが可能となる。封止樹脂 30 は、たとえば封止用樹脂組成物をトランスファー成形法または圧縮成形法等の公知の方法を用いて封止成形することにより形成される。

実施例

[0077] 次に、本発明の実施例について説明する。

[0078] (ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂 (B) およびフェノール性水酸基を一つのみ有する化合物 (C) の合成)
(合成例 1)

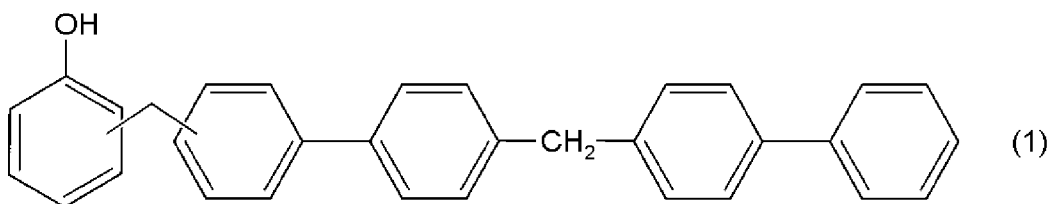
まず、セパラブルフラスコに攪拌装置、温度計、還流冷却器、および窒素導入口を装着した。次いで、フェノール (関東化学 (株) 製特級試薬、「フェノール」、融点 41℃、分子量 94、純度 99.3%) 517 質量部、あらかじめ粒状に砕いた 4, 4'-ビスクロロメチルビフェニル (和光純薬工業 (株) 製、「4, 4'-ビスクロロメチルビフェニル」、融点 126℃、純度 95%、分子量 251) 251 質量部を、上記セパラブルフラスコに秤量し、窒素置換しながら加熱し、フェノールの溶融の開始に併せて攪拌を開始した。次いで、系内温度を 65℃にして 3 時間反応させた後、90 kPa に減

圧しつつ80℃1時間反応を行った。次いで、系内温度を70℃に下げ、クエン酸三ナトリウムを6質量部添加し、30分攪拌した。次いで、加温した蒸留水100質量部を加えて140℃まで昇温した後、1kPaで1時間、さらに180℃、0.2kPaで1時間未反応分を留去した。なお、この未反応分の留去より得られた留分は保存した。さらに、一旦取りだした生成物をトルエン500質量部に均一溶解させた。これを分液漏斗に移して蒸留水150質量部を加えて振とうした後に水層を棄却する操作（水洗）を2回行った。その後、トルエンを留去して得られた生成物のガスクロマトグラフィーによる分析を行い、別途上記未反応分を水洗し、分子蒸留することにより低分子量分等を除去して得られたものを当該生成物に添加した。このようにして、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（B）と、フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（C）と、下記式（2）により示される化合物（D）と、下記式（3）により示される化合物（E）と、を含む混合物を得た。

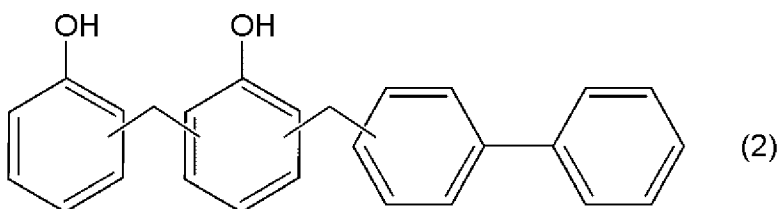
得られた上記混合物において、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（B）に対する化合物（C）の含有量は、1.0質量%であった。また、化合物（C）は、下記式（1）により示される化合物を含んでいた。ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（B）に対する下記式（1）により示される化合物の含有量は、720ppmであった。ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（B）に対する化合物（D）の含有量は、1900ppmであった。ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（B）に対する化合物（E）の含有量は、120ppmであった。なお、化合物（C）、式（1）により示される化合物、化合物（D）、および化合物（E）それぞれの含有量は、ガスクロマトグラフィーにより分析した。以下、合成例2～4について同様である。

[0079]

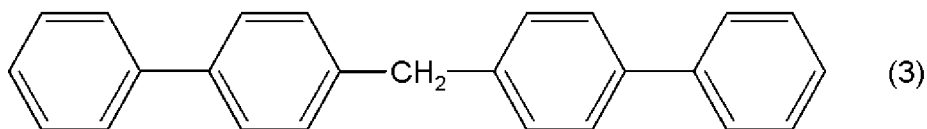
[化17]



[0080] [化18]



[0081] [化19]



[0082] (合成例 2)

分子蒸留した未反応分の添加量を変更した以外は、合成例 1 と同様にして、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂 (B) と、フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物 (C) と、上記式 (2) により示される化合物 (D) と、上記式 (3) により示される化合物 (E) と、を含む混合物を得た。得られた上記混合物において、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂 (B) に対する化合物 (C) の含有量は、1.5 質量%であった。また、化合物 (C) は、上記式 (1) により示される化合物を含んでいた。ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂 (B) に対する上記式 (1) により示される化合物の含有量は、1000 ppmであった。ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂 (B) に対する化合物 (D) の含有量は、2630 ppmであった。ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂 (B) に対する化合物 (E) の含有量は、160 ppmであった。

[0083] (合成例3)

分子蒸留した未反応分の添加量を変更した以外は、合成例1と同様にして、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂(B)と、フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物(C)と、上記式(2)により示される化合物(D)と、上記式(3)により示される化合物(E)と、を含む混合物を得た。得られた上記混合物において、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂(B)に対する化合物(C)の含有量は、0.7質量%であった。また、化合物(C)は、上記式(1)により示される化合物を含んでいた。ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂(B)に対する上記式(1)により示される化合物の含有量は、500ppmであった。ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂(B)に対する化合物(D)の含有量は、1310ppmであった。ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂(B)に対する化合物(E)の含有量は、80ppmであった。

[0084] (合成例4)

まず、攪拌機と冷却器の付いたフラスコに、フェノール564質量部、およびビス(メトキシメチル)ビフェニル484質量部を仕込み、これに硫酸ジエチル15.4質量部を滴下した。次いで、系内温度を160℃に保ちながら3時間反応させた。その間、生成するアルコールを留去した。反応終了後冷却し、水洗を3回行った。油層を分離し、減圧蒸留により未反応フェノールを留去することにより、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂(B)と、フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物(C)と、を含む混合物を得た。なお、本合成例では、分子蒸留した未反応分の添加は行わなかった。得られた上記混合物において、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂(B)に対する化合物(C)の含有量は、0.6質量%であった。

一方で、上記混合物中には、上記式(2)により示される化合物(D)と、上記式(3)により示される化合物(E)と、が含まれていなかった。こ

ここで、混合物中に含まれていないとは、混合物全体に対する含有量が 1 p p m 未満である場合を指す。また、化合物 (C) には、上記式 (1) により示される化合物が含まれていなかった。

[0085] (封止用樹脂組成物)

実施例 1 ～ 4 および比較例 1 ～ 2 のそれぞれについて、以下のように封止用樹脂組成物を調整した。まず、表 1 に示す配合に従い、各成分を、ミキサーを用いて 15 ～ 28℃ で混合した後、70 ～ 100℃ でロール混練した。次いで、これを冷却し、粉碎して封止用樹脂組成物を得た。なお、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂 (B)、化合物 (C)、化合物 (D) および化合物 (E) について、実施例 1 および実施例 2 では合成例 1 にて得られた上記混合物を、実施例 3 では合成例 2 にて得られた上記混合物を、実施例 4 では合成例 3 にて得られた上記混合物を、比較例 1 および比較例 2 では合成例 4 にて得られた上記混合物を、それぞれ使用した。

表 1 中における各成分の詳細は下記のとおりである。なお、表 1 に示す各成分の配合割合は、全て封止用樹脂組成物全体に対する配合割合 (質量% または p p m) を指す。

[0086] (エポキシ樹脂 (A))

エポキシ樹脂 1 : フェニレン骨格含有フェノールアラルキル型エポキシ樹脂 (NC-2000、日本化薬 (株) 製)

エポキシ樹脂 2 : ビフェニル型エポキシ樹脂 (YX4000K、三菱化学 (株) 製)

[0087] (ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂 (B))

ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル樹脂 1 : 上記合成例 1 により合成されたビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂 (B)

ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル樹脂 2 : 上記合成例 2 により合成されたビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂 (B)

ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル樹脂 3 : 上記合成例 3 により合成されたビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂 (B)

ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル樹脂 4 : 上記合成例 4 により合成されたビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂 (B)

[0088] (フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物 (C))

化合物 (C 1) : 上記合成例 1 により合成された化合物 (C)

化合物 (C 2) : 上記合成例 2 により合成された化合物 (C)

化合物 (C 3) : 上記合成例 3 により合成された化合物 (C)

化合物 (C 4) : 上記合成例 4 により合成された化合物 (C)

[0089] (充填剤 (F))

充填剤 1 : 球状溶融シリカ (電気化学工業製、FB560 (平均粒径 $30\ \mu\text{m}$))

充填剤 2 : 球状溶融シリカ ((株) アドマテックス製、SO-25R (平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$))

[0090] (硬化促進剤 (G))

硬化促進剤 1 : 下記式 (11) で示される化合物

硬化促進剤 2 : 下記式 (12) で示される化合物

[硬化促進剤 1 の合成方法]

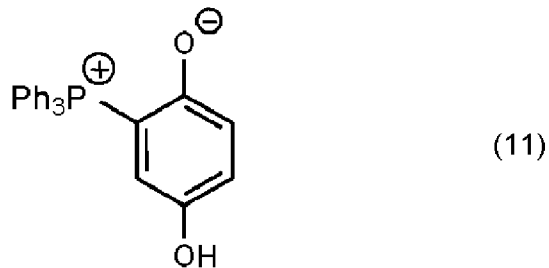
冷却管及び攪拌装置付きのセパラブルフラスコにベンゾキノン $6.49\ \text{g}$ ($0.060\ \text{mol}$)、トリフェニルホスフィン $17.3\ \text{g}$ ($0.066\ \text{mol}$) およびアセトン $40\ \text{ml}$ を仕込み、攪拌下、室温で反応した。析出した結晶をアセトンで洗浄後、ろ過、乾燥し暗緑色結晶の硬化促進剤 1 を得た。

[硬化促進剤 2 の合成方法]

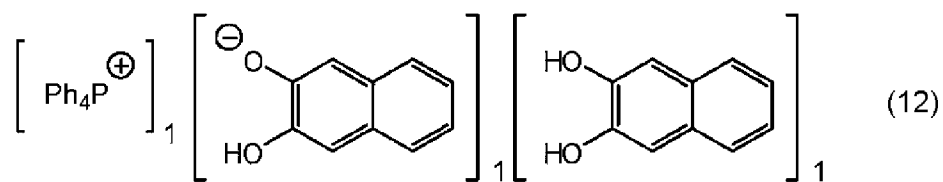
冷却管及び攪拌装置付きのセパラブルフラスコに 2,3-ジヒドロキシナフトレン $12.81\ \text{g}$ ($0.080\ \text{mol}$)、テトラフェニルホスホニウムブロミド $16.77\ \text{g}$ ($0.040\ \text{mol}$) およびメタノール $100\ \text{ml}$ を仕込み攪拌し、均一に溶解させた。予め水酸化ナトリウム $1.60\ \text{g}$ ($0.04\ \text{mol}$) を $10\ \text{ml}$ のメタノールに溶解した水酸化ナトリウム溶液をフラスコ内に徐々に滴下すると結晶が析出した。析出した結晶をろ過、水洗、真空

乾燥し、硬化促進剤 2 を得た。

[0091] [化20]



[0092] [化21]



[0093] (その他の成分 (H))

カップリング剤 1 : N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン
(信越化学工業 (株) 製、KBM-573)

カップリング剤 2 : 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業 (株) 製、KBM-403)

イオン捕捉剤 : ハイドロタルサイト (協和化学工業 (株) 製、DHT-4H)

離型剤 1 : カルナバワックス (日興ファインプロダクツ (株) 製、ニッコウカルナバ)

離型剤 2 : ウレタン変性酸化ポリエチレンワックス (日本精蠟 (株) 製、NSP-6010P)

着色剤 : カーボンブラック (三菱化学 (株) 製、MA-600)

[0094] (成形性評価)

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 2 のそれぞれについて、得られた封止用樹脂組成物により、低圧トランスファー成形機を用いて、金型温度 175℃、

注入圧力 100 kg/cm^2 、予熱3秒、注入時間7秒、硬化時間45秒の条件で、80ピン Quad Flat Package (80pQFP、Cu製リードフレーム、パッケージ寸法 $14\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 2.0\text{ mm}$)を500ショットまで封止成形した。ここで、500ショット中において、型開き時にカル（封止用樹脂組成物の残存物）がプランジャまたは金型に付着残存したためにカルを手動で除去した回数を、カルトラレ個数として表1に示した。ここでは、カルトラレ個数が2以下であるものについて、成形性が良好であると評価することができる。

[0095]

[表1]

封止用樹脂組成物		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
エポキシ樹脂(A)	エポキシ樹脂1	質量%	2.9	6.5		2.9	2.9	6.5
	エポキシ樹脂2		2.9		5.0	2.9	2.9	
	ビフェニレン骨格含有フェノールアララルキル樹脂1		4.9	4.9				
	ビフェニレン骨格含有フェノールアララルキル樹脂2				4.9			
フェニレン骨格を有するフェノールアララルキル樹脂(B)	ビフェニレン骨格含有フェノールアララルキル樹脂3	質量%				4.9		
	ビフェニレン骨格含有フェノールアララルキル樹脂4						4.9	4.9
	化合物(C1)		490	490				
	化合物(C2)				735			
フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物(C)	化合物(C3)	ppm				343		
	化合物(C4)							
	式(2)により示される化合物(D)		93	93	129	64	-	-
	式(3)により示される化合物(E)		6	6	8	4	-	-
充填剤(F)	充填剤1	質量%	75	75	75	75	75	75
	充填剤2		13.1	12.4	13.9	13.1	13.1	12.4
	硬化促進剤1		0.3		0.3	0.3	0.3	
	硬化促進剤2			0.3				0.3
硬化促進剤(G)	カップリング剤1	質量%	0.2		0.2	0.2	0.2	
	カップリング剤2			0.2				0.2
	イオン捕捉剤		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	離型剤1		0.3		0.3	0.3	0.3	
その他の成分(H)	離型剤2	質量%		0.3				0.3
	着色剤		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
封止用樹脂組成物全体に対する式(1)により示される化合物の含有量		ppm	35	35	49	24	-	-
カルトラレ個数		-	0	1	1	0	3	4

請求の範囲

[請求項1]

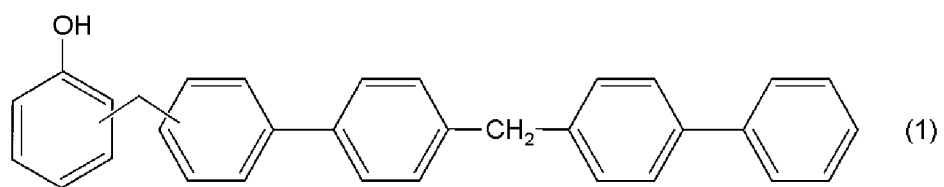
エポキシ樹脂（A）と、

ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（B）と、

フェノール性水酸基を一つのみ有する化合物（C）と、

を含み、

前記化合物（C）は、下記式（1）により示される化合物を含む封止用樹脂組成物。



[請求項2]

請求項1に記載の封止用樹脂組成物において、

前記式（1）により示される化合物の含有量は、前記封止用樹脂組成物全体に対して10ppm以上300ppm以下である封止用樹脂組成物。

[請求項3]

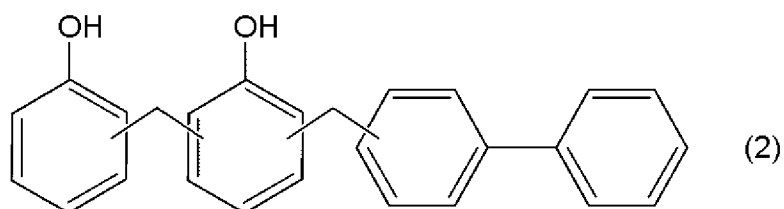
請求項1または2に記載の封止用樹脂組成物において、

前記化合物（C）の含有量は、前記封止用樹脂組成物全体に対して1ppm以上3000ppm以下である封止用樹脂組成物。

[請求項4]

請求項1～3いずれか一項に記載の封止用樹脂組成物において、

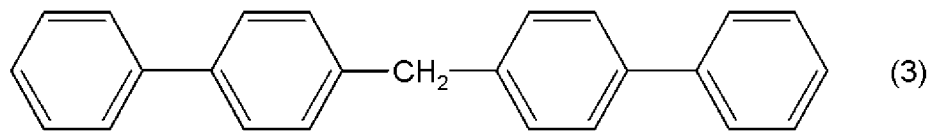
下記式（2）により示される化合物（D）をさらに含む封止用樹脂組成物。



[請求項5]

請求項1～4いずれか一項に記載の封止用樹脂組成物において、

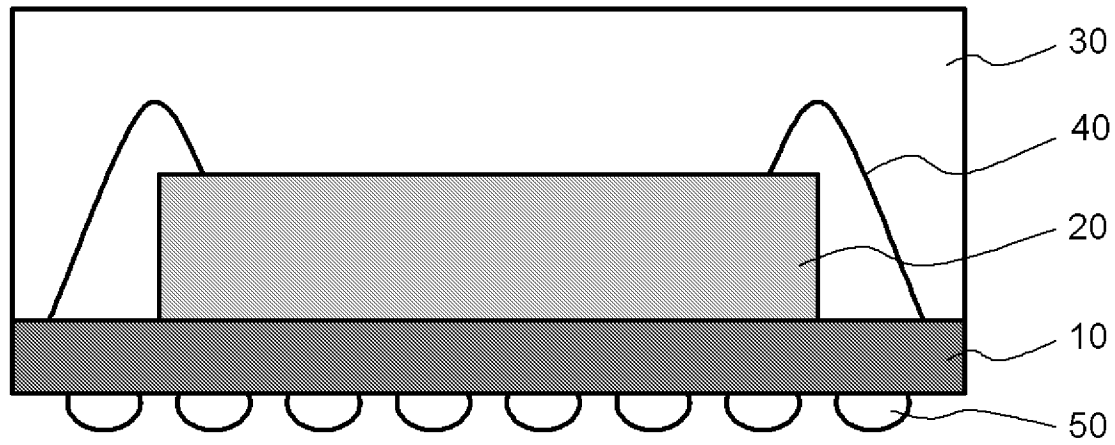
下記式（3）により示される化合物（E）をさらに含む封止用樹脂組成物。



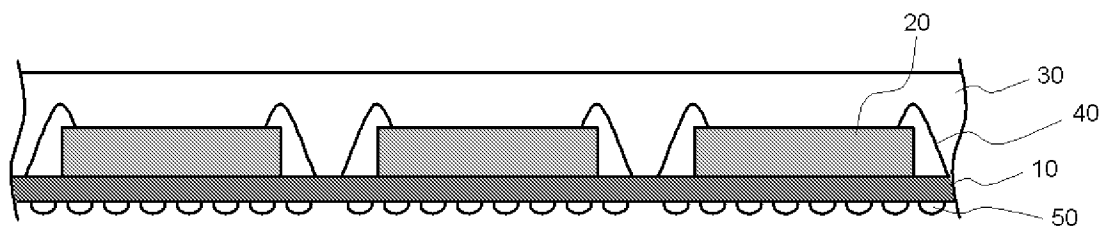
[請求項6] 基材と、
 前記基材上に搭載された半導体素子と、
 請求項 1 ～ 5 いずれか一項に記載の封止用樹脂組成物の硬化物により構成され、かつ前記半導体素子を封止する封止樹脂と、
 を備える半導体装置。

[請求項7] 基材と、
 前記基材上に搭載された複数の半導体素子と、
 請求項 1 ～ 5 いずれか一項に記載の封止用樹脂組成物の硬化物により構成され、かつ前記複数の半導体素子を封止する封止樹脂と、
 を備える構造体。

[図1]

100

[図2]

102

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/065523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/62(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/00-59/72, C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5179194 B2 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 18 January 2013 (18.01.2013), claims; paragraphs [0002], [0018] to [0020], [0037] to [0038]; examples (Family: none)	1-7
X	WO 2009/011335 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 22 January 2009 (22.01.2009), claims; paragraphs [0002], [0014], [0024], [0033]; examples & TW 200911871 A	1-7
X	JP 5616234 B2 (Meiwa Plastic Industries, Ltd.), 19 September 2014 (19.09.2014), claims; paragraph [0042]; examples (Family: none)	1-7

☐ 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
23 July 2015 (23.07.15)

Date of mailing of the international search report
04 August 2015 (04.08.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/62(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/00-59/72, C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 5179194 B2（日本化薬株式会社） 2013.01.18, 特許請求の範囲、段落[0002]、[0018]～[0020]、[0037]～[0038]、実施例 (ファミリーなし)	1-7
X	WO 2009/011335 A1（日本化薬株式会社） 2009.01.22, 特許請求の範囲、段落[0002]、[0014]、[0024]、[0033]、 実施例 & TW 200911871 A	1-7

☒ 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

2 3 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

柳本 航佑

4 J

5 0 8 0

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 5616234 B2 (昭和化成株式会社) 2014.09.19, 特許請求の範囲、段落 [0042]、実施例 (ファミリーなし)	1-7