

(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
2012 年 4 月 26 日(26.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/053522 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/62 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/073963
- (22) 国際出願日: 2011 年 10 月 18 日(18.10.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-234182 2010 年 10 月 19 日(19.10.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友ベークライト株式会社(SUMITOMO BAKELITE COMPANY LIMITED) [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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 和田 雅浩(WADA Masahiro) [JP/JP]; 〒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). 鵜川 健(UKAWA Ken)

[JP/JP]; 〒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). 吉田 顕二(YOSHIDA Kenji) [JP/JP]; 〒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). 田中祐介(TANAKA Yusuke) [JP/JP]; 〒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: 朝比 一夫, 外(ASAHI Kazuo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 1 8 番 9 号 西新橋ノアビル 4 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

[続葉有]

(54) Title: SEALING RESIN COMPOSITION AND ELECTRONIC COMPONENT DEVICE

(54) 発明の名称: 封止用樹脂組成物及び電子部品装置

[図2]

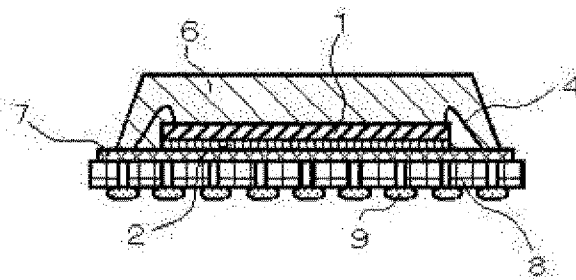


FIG. 2

(57) Abstract: The sealing resin composition of the present invention comprises a phenolic resin curing agent (A), an epoxy resin (B), and an inorganic filler (C). The phenolic resin curing agent (A) comprises: at least one polymer having a predetermined structure; a polymer component (A-1) containing a structure in which a monovalent hydroxyl phenylene structural unit is linked with a multivalent hydroxyl phenylene structural unit by means of a structural unit containing a biphenylene group; and a polymer component (A-2) containing a structure in which multivalent hydroxyl phenylene structural units are linked by means of a structural unit containing a biphenylene group, wherein the phenolic resin curing agent (A) comprises the polymer component (A-1) and the polymer component (A-2) as essential components and comprises at least a predetermined amount of the polymer component (A-1). It is therefore possible to economically provide a sealing resin composition which has excellent balance in terms of soldering resistance, incombustibility, continuous formability, flow characteristics and high-temperature storage characteristics, and to provide a highly reliable electronic component device which is formed by sealing elements with the cured product of the sealing resin composition.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/053522 A1



(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の封止用樹脂組成物は、特定構造を有する 1 以上の重合体を含み、一価ヒドロキシフェニレン構造単位と多価ヒドロキシフェニレン構造単位とを、ビフェニレン基を含む構造単位で連結した構造を含む重合体成分 (A-1)、及び、多価ヒドロキシフェニレン構造単位同士を、ビフェニレン基を含む構造単位で連結した構造を含む重合体成分 (A-2) を、必須成分とし、かつ重合体成分 (A-1) を特定割合以上含む、フェノール樹脂系硬化剤 (A) と、エポキシ樹脂 (B) と、無機充填剤 (C) と、を含む。これにより、耐半田性、難燃性、連続成形性、流動特性及び高温保管特性のバランスに優れた封止用樹脂組成物、ならびに、その硬化物により素子を封止してなる信頼性に優れた電子部品装置を経済的に提供することができる。

明 細 書

発明の名称：封止用樹脂組成物及び電子部品装置

技術分野

[0001] 本発明は、封止用樹脂組成物及び電子部品装置に関するものである。

背景技術

[0002] 電子機器の小型化、軽量化、高性能化への要求はとどまることが無く、素子（以下、「チップ」ともいう。）の高集積化、高密度化は年々進行し、さらには電子部品装置（以下、「パッケージ」ともいう。）の実装方式にも、表面実装技術が登場し、普及しつつある。このような電子部品装置の周辺技術の進歩によって、素子を封止する樹脂組成物への要求も厳しいものとなってきている。たとえば、表面実装工程では、吸湿した電子部品装置が半田処理時に高温にさらされ、急速に気化した水蒸気の爆発的応力によってクラックや内部剥離が発生し、電子部品装置の動作信頼性を著しく低下させる。さらには、鉛の使用撤廃の機運から、従来よりも融点の高い無鉛半田へ切り替えられ、実装温度が従来に比べ約20℃高くなり、上述の半田処理時の応力はより深刻となる。このように表面実装技術の普及と無鉛半田への切り替えによって、封止用樹脂組成物にとって、耐半田性は重要な技術課題のひとつとなっている。

[0003] また、近年の環境問題を背景に、従来用いられてきたブロム化エポキシ樹脂や酸化アンチモン等の難燃剤の使用を撤廃する社会的要請が高まりを見せしており、これらの難燃剤を使用せずに、従来と同等の難燃性を付与する技術が必要となってきている。そのような代替難燃化技術として、例えば低粘度の結晶性エポキシ樹脂を適用し、より多くの無機充填剤を配合する手法が提案されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。しかしながら、これらの手法も、耐半田性と難燃性を充分満たしているとはいえない。

[0004] さらに近年では、自動車や携帯電話などの屋外での使用を前提とした電子機器やSiCを使用した半導体装置が普及し、これらの用途では、従来のパ

ソコンや家電製品よりも厳しい環境下での動作信頼性が求められる。特に車載用途、SiCを使用した半導体素子においては、必須要求項目のひとつとして高温保管特性や高耐熱性が求められ、150～180℃の高温下で電子部品装置がその動作、機能を維持する必要がある。従来の技術としては、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するフェノール樹脂系硬化剤とを組み合わせ、高温保管特性と耐半田性を高める手法（例えば、特許文献3参照。）や、リン含有化合物を配合することによって、高温保管特性と耐燃性を高める手法（例えば、特許文献4、5参照。）が提案されているものの、これらは耐燃性、連続成形性、耐半田性のバランスが充分とはいえない場合があった。以上のように、車載用電子機器の小型化と普及にあたっては、耐燃性、耐半田性、高温保管特性、連続成形性をバランスよく満たすことが重要課題となってきた。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2001-207023号公報
特許文献2：特開2002-212392号公報
特許文献3：特開2000-273281号公報
特許文献4：特開2003-292731号公報
特許文献5：特開2004-43613号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

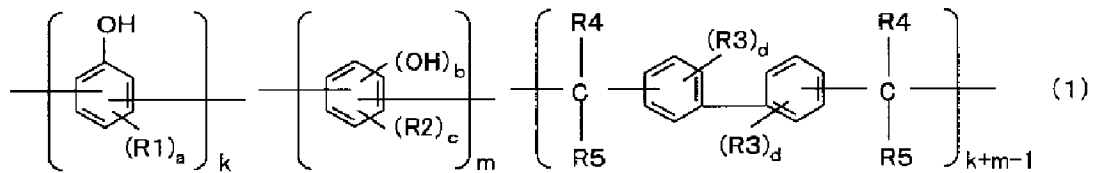
- [0006] 本発明は、耐半田性、難燃性、連続成形性、流動特性及び高温保管特性のバランスに優れた封止用樹脂組成物、ならびに、その硬化物により素子を封止してなる信頼性に優れた電子部品装置を経済的に提供するものである。

課題を解決するための手段

- [0007] 下記一般式（1）：

- [0008]

[化1]



(一般式(1)において、R1及びR2は、互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基であり、R3は、互いに独立して、炭素数1～10の炭化水素基であり、R4及びR5は、互いに独立して、水素又は炭素数1～10の炭化水素基である。aは0～3の整数、bは2～4の整数、cは0～2の整数、dは0～4の整数である。k及びmは、互いに独立して、0～10の整数であり、 $k+m \geq 2$ である。置換もしくは無置換の一価ヒドロキシフェニレン構造であるk個の繰り返し単位と多価ヒドロキシフェニレン構造であるm個の繰り返し単位とは、それぞれが連続で並んでいても、お互いが交互もしくはランダムに並んでいてもよいが、それぞれの間は必ず置換もしくは無置換のビフェニレン基を含む構造である $k+m-1$ 個の繰り返し単位で連結されている。)

で表される構造を有する1以上の重合体を含むフェノール樹脂系硬化剤(A)と、エポキシ樹脂(B)と、無機充填剤(C)と、を含み、前記フェノール樹脂系硬化剤(A)は、上記一般式(1)において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分(A-1)と、 $k=0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分(A-2)とを必須成分とし、電界脱離質量分析による測定で、上記一般式(1)において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分(A-1)の相対強度の合計が、該フェノール樹脂系硬化剤(A)全体の相対強度の合計に対して5%以上である、ことを特徴とする。

[0009] 本発明の封止用樹脂組成物は、前記フェノール樹脂系硬化剤(A)が、電界脱離質量分析による測定で、上記一般式(1)において $k=0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分(A-2)の相対強度の合計が、該フェノール樹脂系硬化剤

(A) 全体の相対強度の合計に対して 75%以下であるものとすることができる。

[0010] 本発明の封止用樹脂組成物は、前記フェノール樹脂系硬化剤 (A) が、電界脱離質量分析による測定で、上記一般式 (1) において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分 (A-1) の相対強度の合計が、該フェノール樹脂系硬化剤 (A) 全体の相対強度の合計に対して 5%以上、80%以下であり、かつ $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分 (A-2) の相対強度の合計が、該フェノール樹脂系硬化剤 (A) 全体の相対強度の合計に対して 20%以上、75%以下であるものとすることができる。

[0011] 本発明の封止用樹脂組成物は、前記フェノール樹脂系硬化剤 (A) が、前記一般式 (1) において一価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰返し数 k の平均値 k_0 と、多価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰返し数 m の平均値 m_0 との比が、 $18/82 \sim 82/18$ であるものとすることができる。

[0012] 本発明の封止用樹脂組成物は、前記フェノール樹脂系硬化剤 (A) が、前記一般式 (1) において一価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰返し数 k の平均値 k_0 が 0.5~2.0 であるものとすることができる。

[0013] 本発明の封止用樹脂組成物は、前記フェノール樹脂系硬化剤 (A) が、前記一般式 (1) において多価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰返し数 m の平均値 m_0 が 0.4~2.4 であるものとすることができる。

[0014] 本発明の封止用樹脂組成物は、前記無機充填剤 (C) の含有量が全樹脂組成物に対して 70質量%以上、93質量%以下であるものとすることができる。

[0015] 本発明の封止用樹脂組成物は、カップリング剤 (F) をさらに含むものとすることができる。

[0016] 本発明の封止用樹脂組成物は、前記カップリング剤 (F) が第二級アミン構造を有するシランカップリング剤を含むものとすることができる。

[0017] 本発明の封止用樹脂組成物は、前記フェノール樹脂系硬化剤 (A) の水酸基当量が 123 g/eq 以上、 190 g/eq 以下であるものとするこ

できる。

[0018] 本発明の封止用樹脂組成物は、前記エポキシ樹脂（B）が、結晶性エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂、フェノールフタレイン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種のエポキシ樹脂を含むものとすることができる。

[0019] 本発明の封止用樹脂組成物は、硬化促進剤（D）をさらに含むものとすることができる。

[0020] 本発明の封止用樹脂組成物は、前記硬化促進剤（D）が、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からなる群から選択される少なくとも1種の硬化促進剤を含むものとすることができる。

[0021] 本発明の封止用樹脂組成物は、芳香環を構成する2個以上の隣接する炭素原子にそれぞれ水酸基が結合した化合物（E）をさらに含むものとすることができる。

[0022] 本発明の封止用樹脂組成物は、無機難燃剤（G）をさらに含むものとすることができる。

[0023] 本発明の封止用樹脂組成物は、前記無機難燃剤（G）が金属水酸化物、又は複合金属水酸化物を含むものとすることができる。

[0024] 本発明の電子部品装置は、上述の封止用樹脂組成物を硬化させた硬化物で素子を封止して得られることを特徴とする。

発明の効果

[0025] 本発明に従うと、耐半田性、難燃性、連続成形性、流動特性及び高温保管特性のバランスに優れた封止用樹脂組成物ならびに、その硬化物により素子を封止してなる信頼性に優れた電子部品装置を経済的に得ることができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]図1は、本発明に係る封止用樹脂組成物を用いた電子部品装置の一例について、断面構造を示した図である。

[図2]図2は、本発明に係る封止用樹脂組成物を用いた片面封止型の電子部品

装置の一例について、断面構造を示した図である。

[図3]図3は、実施例で用いたフェノール樹脂系硬化剤1のF D - M Sチャートである。

[図4]図4は、実施例で用いたフェノール樹脂系硬化剤2のF D - M Sチャートである。

[図5]図5は、実施例で用いたフェノール樹脂系硬化剤3のF D - M Sチャートである。

発明を実施するための形態

[0027] 本発明の封止用樹脂組成物は、一般式(1)で表される構造を有する1以上の重合体を含むフェノール樹脂系硬化剤(A)と、エポキシ樹脂(B)と、無機充填剤(C)と、を含み、フェノール樹脂系硬化剤(A)は、一般式(1)において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分(A-1)と、 $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分(A-2)とを必須成分とし、電界脱離質量分析による測定で、一般式(1)において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分(A-1)の相対強度の合計が、フェノール樹脂系硬化剤(A)全体の相対強度の合計に対して5%以上であることを特徴とする。これにより、耐半田性、難燃性、連続成形性、流動特性及び高温保管特性のバランスに優れる封止用樹脂組成物を得ることができる。また、本発明の電子部品装置は、上述の封止用樹脂組成物の硬化物で素子を封止して得られることを特徴とする。これにより、信頼性に優れた電子部品装置を経済的に得ることができる。以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書における「～」で表される数値範囲は、その上限値下限値のいずれをも含むものである。

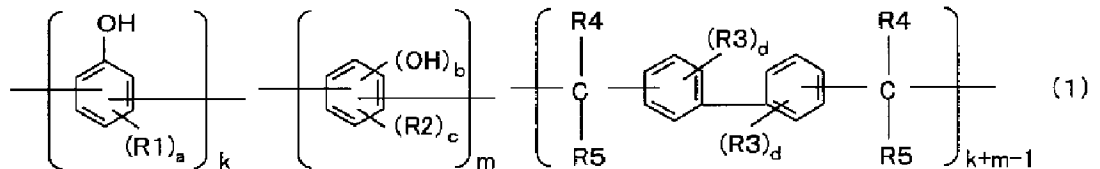
[0028] 先ず、本発明の封止用樹脂組成物の各成分について、詳細に説明する。

[0029] [フェノール樹脂系硬化剤(A)]

本発明に用いられるフェノール樹脂系硬化剤(A)は、下記一般式(1)で表される構造を有する1以上の重合体を含み、下記一般式(1)において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分(A-1)と、 $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分(A-2)とを必須成分とし、電界脱離質量分析による測定で、下記

一般式（１）において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分（Ａ－１）の相対強度の合計が、フェノール樹脂系硬化剤（Ａ）全体の相対強度の合計に対して５％以上であることが好ましい。また、フェノール樹脂系硬化剤（Ａ）は、電界脱離質量分析による測定で、下記一般式（１）において $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分（Ａ－２）の相対強度の合計が、フェノール樹脂系硬化剤（Ａ）全体の相対強度の合計に対して７５％以下であることがより好ましい。さらに、フェノール樹脂系硬化剤（Ａ）は、電界脱離質量分析による測定で、下記一般式（１）において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分（Ａ－１）の相対強度の合計が、フェノール樹脂系硬化剤（Ａ）全体の相対強度の合計に対して５％以上、８０％以下であり、かつ $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分（Ａ－２）の相対強度の合計が、フェノール樹脂系硬化剤（Ａ）全体の相対強度の合計に対して２０％以上、７５％以下であることが特に好ましい。

[0030] [化2]



（一般式（１）において、 $R1$ 及び $R2$ は、互いに独立して、炭素数１～５の炭化水素基であり、 $R3$ は、互いに独立して、炭素数１～１０の炭化水素基であり、 $R4$ 及び $R5$ は、互いに独立して、水素又は炭素数１～１０の炭化水素基である。 a は０～３の整数、 b は２～４の整数、 c は０～２の整数、 d は０～４の整数である。 k 及び m は、互いに独立して、０～１０の整数であり、 $k + m \geq 2$ である。置換もしくは無置換の一価ヒドロキシフェニレン構造である k 個の繰り返し単位と多価ヒドロキシフェニレン構造である m 個の繰り返し単位とは、それぞれが連続で並んでいても、お互いが交互もしくはランダムに並んでいてもよいが、それぞれの間は必ず置換もしくは無置換のビフェニレン基を含む構造である $k + m - 1$ 個の繰り返し単位で連結さ

れている。)

[0031] 置換もしくは無置換の一価ヒドロキシフェニレン構造とは、一般式(1)におけるk個の繰り返し単位構造であり、1個のヒドロキシル基を有し、このヒドロキシル基以外の置換基を有するか、もしくは有しないフェニレン構造を意味するものである。また、多価ヒドロキシフェニレン構造とは、一般式(1)におけるm個の繰り返し単位構造であり、2～4個のヒドロキシル基を有し、これらのヒドロキシル基以外には置換基を有しないフェニレン構造を意味するものである。また、一般式(1)において、置換もしくは無置換のビフェニレン基を含む構造である $k + m - 1$ 個の繰り返し単位は、置換もしくは無置換の一価ヒドロキシフェニレン構造であるk個の繰り返し単位、及び／又は、多価ヒドロキシフェニレン構造であるm個の繰り返し単位を連結する連結基である。

なお、一般式(1)において、前記置換もしくは無置換の一価ヒドロキシフェニレン構造の繰り返し単位、および多価ヒドロキシフェニレン構造の繰り返し単位が重合体の末端に位置する場合は2価基のいずれか一方は水素で封鎖されている。

[0032] 置換もしくは無置換の一価ヒドロキシフェニレン構造であるk個の繰り返し単位が、置換もしくは無置換のビフェニレン基を含む構造を介して交互に並んだ構造としては、例えば、ビフェニレン基を有するフェノールアラルキル型の重合体を挙げることができ、その樹脂組成物は、優れた耐燃性、低吸水性、耐半田性を発現する。これらの特性は、置換もしくは無置換のビフェニレン基による効果と考えられる。

[0033] 一方、本発明に用いられるフェノール樹脂系硬化剤(A)は、上述のビフェニレン基を有するフェノールアラルキル型の重合体の置換もしくは無置換の一価ヒドロキシフェニレン構造に加え、さらに多価ヒドロキシフェニレン構造であるm個の繰り返し単位を含む。この多価ヒドロキシフェニレン構造の存在により、フェノール性水酸基の密度を高め、結果として樹脂組成物の反応性、硬化性、耐熱性、熱時硬度、及び半導体装置等の電子部品装置にお

ける高温保管特性を向上させることができる。また、フェノール樹脂系硬化剤（A）を用いることで、連続成形の際に、金型のエアベント部で樹脂硬化物の微小な欠損が生じる不具合が抑制され、連続成形性を向上する効果もある。これは、一分子中に、一価ヒドロキシフェニレン基と、多価ヒドロキシフェニレン基とが共存することにより、エポキシ基と反応して形成される架橋点の疎密が生じ、金型成形温度で、良好な靱性を発現するためと推測される。

[0034] 以上のように、フェノール樹脂系硬化剤（A）は、置換もしくは無置換の一価ヒドロキシフェニレン構造である k 個の繰り返し単位、及び多価ヒドロキシフェニレン構造である m 個の繰り返し単位と、それぞれの間に置換もしくは無置換のビフェニレン基を含む構造を有することにより、流動特性、耐半田性、難燃性、耐熱性、高温保管特性、及び連続成形性のバランスに優れた樹脂組成物を、経済的に得ることができる。

[0035] また、封止用樹脂組成物のフェノール樹脂系硬化剤（A）は、一般式（1）で表される構造を有する1以上の重合体を含み、一般式（1）において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分（A-1）、 $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分（A-2）を必須成分とするものであり、硬化剤としてこのフェノール樹脂系硬化剤（A）を用いることにより、成形時において十分なエアベント、ゲート部の硬化物硬度、あるいは靱性を有し、連続成形性を良好にすることができるため、BGAなどの有機基板を用いた場合の連続成形性も同様に向上できるようになる。また、BGAのような片面封止型のパッケージ（PKG）の反りを低減する効果もある。このため、BGA、CSP、MAPBGA等の、片面封止型の半導体装置にも好適に用いることができる。さらには、自動車用途やSiC素子を搭載する前記パッケージを含む様々なパッケージやパワートランジスタなどのパワー系素子を搭載するTO-220等のパッケージにも好ましく適用することができる。

[0036] フェノール樹脂系硬化剤（A）は、一般式（1）において繰り返し数 k で表される一価ヒドロキシフェニレン構造単位及び繰り返し数 m で表される多

価ヒドロキシフェニレン構造単位とを含むものであるが、 $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分（A-1）、 $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分（A-2）、 $k \geq 2$ 、 $m = 0$ である重合体成分（A-3）を含むことができる。これらの重合体の含有割合については、電界脱離質量分析（Field Desorption Mass Spectrometry；FD-MS）を行い、各重合体の検出強度の合計を、フェノール樹脂系硬化剤（A）全体の検出強度の合計で除することで、相対強度として表すことができる。これらの重合体の相対強度の好ましい範囲として、下記を挙げることができる。

[0037] フェノール樹脂系硬化剤（A）は、一般式（1）において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分（A-1）の相対強度の合計が、フェノール樹脂系硬化剤（A）全体の相対強度の合計に対して、5%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましく、15%以上であることが特に好ましい。重合体成分（A-1）の相対強度の合計が上記下限値以上であれば、得られる樹脂組成物が、耐熱性、高温保管特性に優れ、また、成形温度において十分な靱性を有するため、連続成形性に優れたものとすることができる。また、一般式（1）において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分（A-1）の含有割合の上限値は、特に制限は無いが、その相対強度の合計が、フェノール樹脂系硬化剤（A）全体の相対強度の合計に対して、80%以下であることが好ましく、60%以下であることがより好ましく、45%以下であることが特に好ましい。重合体成分（A-1）の相対強度の合計が上記上限値以下であれば、耐半田性に優れたものとすることができる。

[0038] フェノール樹脂系硬化剤（A）は、一般式（1）において $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分（A-2）の相対強度の合計が、フェノール樹脂系硬化剤（A）全体の相対強度の合計に対して、75%以下であることが好ましく、70%以下であることがより好ましい。重合体成分（A-2）の相対強度の合計が上記上限値以下であれば、得られる樹脂組成物が、流動特性、耐半田性に優れ、また、成形温度において十分な靱性を有するため、連続成形性に優れたものとすることができる。また、一般式（1）において $k = 0$ 、 $m \geq$

2である重合体成分（A-2）の含有割合の下限値は、特に制限は無いが、その相対強度の合計が、フェノール樹脂系硬化剤（A）全体の相対強度の合計に対して、20%以上であることが好ましく、25%以上であることがより好ましい。重合体成分（A-2）の相対強度の合計が上記下限値以上であれば、高温保管特性に優れたものとすることができる。

[0039] 一般式（1）において $k \geq 2$ 、 $m = 0$ である重合体成分（A-3）の含有割合の上限値は、特に制限は無いが、その相対強度の合計が、フェノール樹脂系硬化剤（A）全体の相対強度の合計に対して70%以下であることが好ましく、60%以下であることがより好ましい。重合体成分（A-3）の相対強度の合計が上記上限値以下であれば、得られる樹脂組成物が、耐熱性、高温保管特性及び連続成形性に優れたものとすることができる。また、一般式（1）において $k \geq 2$ 、 $m = 0$ である重合体成分（A-3）の含有割合の下限値は、特に制限は無いが、その相対強度の合計が、フェノール樹脂系硬化剤（A）全体の相対強度の合計に対して、1%以上であることが好ましく、2%以上であることがより好ましい。重合体成分（A-2）の相対強度の合計が上記下限値以上であれば、耐半田性及び流動性を良好にすることができる。

[0040] 複数の構造の重合体を含み、それぞれの相対強度の割合が、上記範囲にあるフェノール樹脂系硬化剤（A）を用いることにより、流動特性、耐半田性、難燃性、耐熱性、高温保管特性、及び連続成形性のバランスに優れる封止用樹脂組成物を得ることができる。

[0041] 本発明において、一価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰り返し数 k の平均値 k_0 と、多価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰り返し数 m の平均値 m_0 の値は、マススペクトルにおける各重合体の検出強度を、フェノール樹脂系硬化剤（A）全体の検出強度の合計で除した値を質量比として、この質量比を各重合体の分子量で除してモル比を算出し、各重合体に含まれる一価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰り返し数 k と、多価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰り返し数 m を乗じて、 k 、 m の合計値を求めた値がそれぞれ k

0、m 0となる。

本発明に用いるフェノール樹脂系硬化剤（A）における、一価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰返し数kの平均値k 0と、多価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰返し数mの平均値m 0との比（前記で算出したk 0、m 0を用いて $k 0 / (k 0 + m 0) * 100$ 、 $m 0 / (k 0 + m 0) * 100$ により求めた各々のパーセント値の比）には、特に制限は無いが、18/82～82/18であることが好ましく、20/80～80/20であることがより好ましく、25/75～75/25であることが特に好ましい。両構造単位の繰返し数の平均値での比が上記範囲にあることにより、流動特性、耐半田性、難燃性、耐熱性、高温保管特性、及び連続成形性のバランスに優れた樹脂組成物を、経済的に得ることができる。k 0/m 0が上記上限値以下であれば、得られる樹脂組成物が、耐熱性、高温保管特性に優れ、また、成形温度において十分な硬度を有するため、連続成形性に優れたものとすることができる。k 0/m 0が上記下限値以上であれば、得られる樹脂組成物が、耐燃性、流動性に優れ、また、成形温度において十分な靱性を有するため、連続成形性に優れたものとすることができる。

[0042] 本発明に用いるフェノール樹脂系硬化剤（A）における、k 0の値は好ましくは0.5～2.0、より好ましくは0.6～1.9、さらに好ましくは0.7～1.8であり、m 0の値は好ましくは0.4～2.4、より好ましくは0.6～2.0、さらに好ましくは0.7～1.9である。k 0の値が上記下限値以上であれば、得られる樹脂組成物が、耐燃性及び流動性に優れたものとすることができる。k 0の値が上記上限値以下であれば、得られる樹脂組成物が、耐熱性、高温保管特性及び連続成形性に優れたものとすることができる。m 0の値が上記下限値以上であれば、得られる樹脂組成物が、耐熱性、高温保管特性に優れ、成形温度において十分な硬度を有するため、連続成形性に優れたものとすることができる。m 0の値が上記上限値以下であれば、得られる樹脂組成物が、耐燃性、流動性に優れ、成形温度において十分な靱性を有するため、連続成形性に優れたものとすることができる。ま

た、 k_0 、 m_0 の平均値の合計は、好ましくは2.0～3.5、より好ましくは2.2～2.7であり、 k 、 m の平均値の合計値が上記下限値以上であれば、得られる樹脂組成物が、耐熱性、連続成形性及び高温保管特性に優れたものとすることができる。 k 、 m の平均値の合計値が上記上限値以下であれば、得られる樹脂組成物が、流動特性に優れたものとすることができる。

[0043] なお、 k 及び m の値は、FD-MS分析の相対強度比を質量比とみなして算術計算することによって求めることができるほか、 $^1\text{H-NMR}$ 又は $^{13}\text{C-NMR}$ 測定によっても求めることができる。たとえば、 $^1\text{H-NMR}$ を用いる場合には、水酸基中の水素原子に由来するシグナルと、芳香族中の水素原子に由来するシグナルとの比から、 $(k_0 + m_0 \times b)$ と $(2k_0 + 2m_0 - 1)$ の比率を算出することができ、さらに $\{k \times (\text{一価ヒドロキシフェニレン構造単位の分子量}) + m \times (\text{多価ヒドロキシフェニレン構造単位の分子量}) + (k + m - 1) \times (\text{ビフェニレン基を含む構造単位の分子量})\} / (k_0 + m_0 \times b) = \text{水酸基当量}$ 、との連立方程式を解くことによって、 k_0 、 m_0 を算出することができる。なお、ここで b の値が未知の場合には、熱分解マスペクトルによって求めることができる。このほか、FD-MS分析の相対強度比を質量比とみなして算術計算することによっても、 k_0 及び m_0 の値を求めることができる。

[0044] 一般式(1)で表される構造を有するフェノール樹脂系硬化剤(A)中の R_1 及び R_2 は、炭素数1～5の炭化水素基であり、互いに同じであっても異なっても良い。一般式(1)中の R_1 及び R_2 は、炭素数1～5であれば特に制限はない。 R_1 及び R_2 の炭素数が5以下であれば、得られる封止用樹脂組成物の反応性が低下して、成形性が損なわれる恐れが少ない。置換基 R_1 及び R_2 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、 t -ペンチル基などを挙げることができる。置換基 R_1 及び R_2 がメチル基である場合には、電子部品封止用樹脂組成物の硬化性と疎水性のバランスが優れる点で好ましい。また、 a は、同一のベ

ンゼン環上に結合する置換基 R 1 の数を表し、a は、互いに独立し、0～3 の整数である。より好ましくは a が、0～1 である。c は、同一のベンゼン環上に結合する置換基 R 2 の数を表し、c は、互いに独立し、0～2 の整数である。より好ましくは c が、0～1 である。

[0045] b は、同一のベンゼン環構造上に結合する水酸基の数を表し、b は、互いに独立し、2～4 の整数である。より好ましくは b が、2～3 である。さらに好ましくは 2 である。

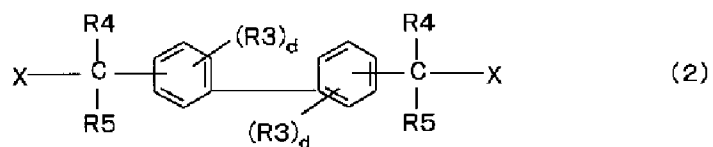
[0046] 一般式 (1) で表される構造を有するフェノール樹脂系硬化剤 (A) 中の R 3 は、炭素数 1～10 の炭化水素基であり、互いに同じであっても異なっても良い。炭化水素基の炭素数が 10 以下であれば、電子部品封止用樹脂組成物の溶融粘度が高くなり、流動性が低下する恐れが少ない。一般式 (1) 中の R 3 は、炭素数 1～10 であれば特に制限はない。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、2, 4-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、3, 4-ジメチルブチル基、4, 4-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、1-エチルブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、ナフチル基などを挙げることができる。また、d は、同一のベンゼン環上に結合する置換基 R 3 の数を表し、d は、互いに独立し、0～4 の整数である。より好ましくは d が、0～1 である。

[0047] 一般式 (1) で表される構造を有するフェノール樹脂系硬化剤 (A) 中の R 4 及び R 5 は、水素又は炭素数 1～10 の炭化水素基であり、互いに同じであっても異なっても良い。R 4 及び R 5 が炭化水素基の場合、その炭素数が 10 以下であれば、電子部品封止用樹脂組成物の溶融粘度が高くなり、流動性が低下する恐れが少ない。一般式 (1) 中の R 4 及び R 5 が炭化水

素基の場合、その炭素数は、1～10であれば特に制限はない。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、*t*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、2,4-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、3,4-ジメチルブチル基、4,4-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、1-エチルブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、ナフチル基などを挙げることができる。

[0048] 一般式(1)で表される構造を有する1以上の重合体を含むフェノール樹脂系硬化剤(A)の製造方法としては、例えば、下記一般式(2)及び／又は下記一般式(3)で表されるビフェニレン化合物、下記一般式(4)で表される一価フェノール化合物、下記一般式(5)で表される多価フェノール化合物とを酸性触媒下で反応することにより得ることができる。

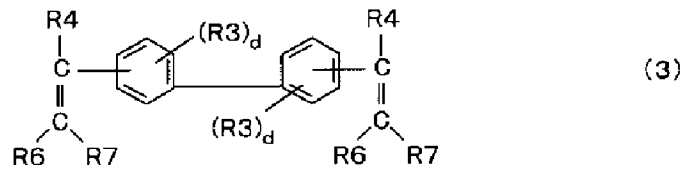
[0049] [化3]



(一般式(2)において、Xは、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基を示す。R3、R4、R5及びdは、一般式(1)の説明に準ずる。)

[0050]

[化4]



(一般式 (3) において、R 6 及び R 7 は、互いに独立して、水素又は炭素数 1 ～ 9 の炭化水素基であり、R 6 と R 7 の合計の炭素数は 0 ～ 9 である。

R 3、R 4 及び d は、一般式 (1) の説明に準ずる。)

[0051] [化5]



(一般式 (4) において、R 1 及び a は、一般式 (1) の説明に準ずる。)

[0052] [化6]



(一般式 (5) において、R 2、b 及び c は、一般式 (1) の説明に準ずる。)

[0053] フェノール樹脂系硬化剤 (A) の製造に用いられる一般式 (2) で表される化合物中の X において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペントキシ基、2-メチルブトキシ基、3-メ

チルプトキシ基、*t*-ペントキシ基、*n*-ヘキトキシ基、1-メチルペントキシ基、2-メチルペントキシ基、3-メチルペントキシ基、4-メチルペントキシ基、2,2-ジメチルプトキシ基、2,3-ジメチルプトキシ基、2,4-ジメチルプトキシ基、3,3-ジメチルプトキシ基、3,4-ジメチルプトキシ基、4,4-ジメチルプトキシ基、2-エチルプトキシ基、及び1-エチルプトキシ基等が挙げられる。

[0054] フェノール樹脂系硬化剤(A)の製造に用いられる一般式(3)で表される化合物中の=C R⁶ R⁷ (アルキリデン基)としては、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、*n*-ブチリデン基、イソブチリデン基、*t*-ブチリデン基、*n*-ペンチリデン基、2-メチルブチリデン基、3-メチルブチリデン基、*t*-ペンチリデン基、*n*-ヘキシリデン基、1-メチルペンチリデン基、2-メチルペンチリデン基、3-メチルペンチリデン基、4-メチルペンチリデン基、2,2-ジメチルブチリデン基、2,3-ジメチルブチリデン基、2,4-ジメチルブチリデン基、3,3-ジメチルブチリデン基、3,4-ジメチルブチリデン基、4,4-ジメチルブチリデン基、2-エチルブチリデン基、1-エチルブチリデン基、及びシクロヘキシリデン基等が挙げられる。

[0055] フェノール樹脂系硬化剤(A)の製造に用いられるビフェニレン化合物としては、一般式(2)又は(3)で表される化学構造であれば特に限定されないが、例えば4,4'-ビスクロロメチルビフェニル、4,4'-ビスブromoメチルビフェニル、4,4'-ビスヨードメチルビフェニル、4,4'-ビスヒドロキシメチルビフェニル、4,4'-ビスメトキシメチルビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビスクロロメチルビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビスブromoメチルビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビスヨードメチルビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビスヒドロキシメチルビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビスメトキシメチルビフェニルなどが挙げられるが、これらに限定される

ものではない。これらは、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、比較的低温で合成が可能であり、反応副生成物の留去や取り扱いが容易であるという観点からは4-ビスメトキシメチルビフェニルが好ましく、微量の水分の存在に起因して発生するハロゲン化水素を酸触媒として利用することができるという点で4, 4'-ビスクロロメチルビフェニルが好ましい。

[0056] フェノール樹脂系硬化剤(A)の製造に用いられる一価フェノール化合物としては、一般式(4)で表される化学構造であれば特に限定されないが、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、*m*-クレゾール、フェニルフェノール、エチルフェノール、*n*-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、*t*-ブチルフェノール、キシレノール、メチルプロピルフェノール、メチルブチルフェノール、ジプロピルフェノール、ジブチルフェノール、ノニルフェノール、メシトール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、フェノール、*o*-クレゾールが好ましく、さらにフェノールが、エポキシ樹脂との反応性という観点から、より好ましい。フェノール樹脂系硬化剤(A)の製造において、これらのフェノール化合物は、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0057] フェノール樹脂系硬化剤(A)の製造に用いられる一般式(5)で表される多価フェノール化合物は、特に限定されないが、例えば、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、フロログルシノール、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、などが挙げることができる。これらは、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。これらは、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、レゾルシノール及びヒドロキノンが、樹脂組成物の反応性という観点から、より好ましく、さらには、レゾルシノールが比較的低温でフェノール樹脂系硬化剤(A)の合成ができるという観点から好ましい。

- [0058] フェノール樹脂系硬化剤（A）の製造に用いられる酸性触媒は、特に限定されないが、例えば、蟻酸、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、塩酸、硫酸、燐酸、酢酸、ルイス酸などを挙げることができる。また、一般式（2）で表される化合物中のX及びYが、ハロゲン原子である場合には、反応時に副生するハロゲン化水素が酸性触媒として作用することから、反応系中に酸性触媒を添加する必要は無く、少量の水を添加することで速やかに反応を開始することができる。
- [0059] 本発明に用いるフェノール樹脂系硬化剤（A）の合成方法は、特に限定しないが、例えば、上記の一価フェノール化合物、多価フェノール化合物の合計1モルに対して、ビフェニレン化合物0.05～0.8モル、酸性触媒0.01～0.05モルを80～170℃の温度で、窒素フローにより発生ガス及び水分を系外へ排出しながら、1～20時間反応させ、反応終了後に残留する未反応モノマー（たとえばベンジル化合物やジヒドロキシナフタレン化合物）、反応副生物（例えばハロゲン化水素、メタノール）、触媒を減圧蒸留、水蒸気蒸留などの方法で留去することによって得ることができる。
- [0060] 一価フェノール化合物及び多価フェノール化合物の配合比率の好ましい範囲としては、一価フェノール化合物及び多価フェノール化合物の合計量100モル%に対して、一価フェノール化合物が15～85mol%が好ましく、より好ましくは20～80%であり、さらに好ましくは25～75モル%である。一価フェノール化合物の配合比率が上記上限値以下であれば、得られる樹脂組成物が、耐熱性、高温保管特性に優れ、成形温度において十分な硬度を有するため、連続成形性に優れたものとすることができる。一価フェノール化合物の配合比率が上記下限値以上であれば、原料コストの上昇を抑えることができ、得られる樹脂組成物が、流動特性、耐半田性及び耐燃性に優れ、成形温度において十分な靱性を有するため、連続成形性に優れたものとすることができる。以上のように2種のフェノール化合物の配合比率を上述の範囲とすることで、流動特性、耐半田性、難燃性、耐熱性、高温保管特性、及び連続成形性のバランスに優れた封止用樹脂組成物を、経済的に得る

ことができる。

[0061] ここで、 k 、 m の平均値 (k_0 、 m_0) 及びその比率及び合計値は、下記のようにして調整することができる。フェノール樹脂系硬化剤 (A) の k 、 m の平均値 (k_0 、 m_0) は、合成に使用する一価フェノール化合物、多価フェノール化合物の配合比率を反映することから、合成時の配合比率を調整することで、 k 、 m の平均値 (k_0 、 m_0) の比率を調整することができる。また、 k 、 m の平均値 (k_0 、 m_0) の合計値については、フェノール樹脂系硬化剤 (A) の合成時において、ビフェニレン化合物の配合量を増やす、酸性触媒を増やす、反応温度を高めるなどの方法で、 k 、 m の平均値 (k_0 、 m_0) の合計値を高めることができる。上記の調整方法を適宜組み合わせることで、 k 、 m の平均値 (k_0 、 m_0) を調整することができる。

[0062] ここで、より低粘度のフェノール樹脂系硬化剤 (A) を得るためには、ビフェニレン化合物の配合量を減らす、酸触媒の配合量を減らす、ハロゲン化水素ガスが発生する場合にはこれを窒素気流などで速やかに系外に排出する、反応温度を下げる、などの手法によって高分子量成分の生成を低減させる方法が使用できる。この場合、反応の進行は、一般式 (2) と一価フェノール化合物及び／又は多価フェノール化合物との反応で副生成するハロゲン化水素、アルコールのガスの発生状況や、あるいは反応途中の生成物をサンプリングしてゲルパーミエーションクロマトグラフ法により分子量で確認することもできる。

[0063] フェノール樹脂系硬化剤 (A) の水酸基当量の下限值は、特に制限は無いが、 90 g/eq 以上が好ましく、より好ましくは 100 g/eq 以上である。上記下限値以上であれば、得られる樹脂組成物が、連続成形性、耐熱性に優れるものとすることができる。フェノール樹脂系硬化剤 (A) の水酸基当量の上限值は、 190 g/eq 以下が好ましく、より好ましくは 180 g/eq 以下、さらに好ましくは 170 g/eq 以下である。上記上限値以下であれば、得られる樹脂組成物が、耐熱性、高温保管特性及び連続成形性に優れるものとすることができる。

- [0064] フェノール樹脂系硬化剤（A）の軟化点の上限値は、特に制限は無いが、110℃以下が好ましく、105℃以下がより好ましい。上記上限値以下であれば、得られる樹脂組成物が、樹脂組成物の製造時に速やかに加熱溶融することができて生産性に優れるものとすることができる。フェノール樹脂系硬化剤（A）の軟化点の下限値は、特に制限は無いが、55℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましい。上記下限値以上であれば、得られる樹脂組成物が、ブロッキングが起こりにくく、連続成形性に優れるものとすることができる。
- [0065] フェノール樹脂系硬化剤（A）の配合量については、全樹脂組成物に対して0.5質量%以上、10質量%以下であることが好ましく、2質量%以上、8質量%以下であることがより好ましく、4質量%以上、7.5質量%以下であることが特に好ましい。上記範囲内であれば、得られる樹脂組成物が、硬化性、耐熱性及び耐半田性のバランスに優れるものとすることができる。
- [0066] 本発明の半導体封止用樹脂組成物は、上記フェノール樹脂系硬化剤（A）を用いることによる効果が損なわれない範囲で、他の硬化剤を併用することができる。併用できる硬化剤としては、特に限定されないが、例えば重付加型の硬化剤、触媒型の硬化剤、縮合型の硬化剤などを挙げることができる。
- [0067] 重付加型の硬化剤としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、メタキシレンジアミンなどの脂肪族ポリアミン、ジアミノジフェニルメタン、*m*-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族ポリアミンのほか、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジドなどを含むポリアミン化合物；ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などの脂環族酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸などの芳香族酸無水物などを含む酸無水物；ノボラック型フェノール樹脂、フェノールポリマーなどのポリフェノール化合物；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などが挙げられる。

[0068] 触媒型の硬化剤としては、例えば、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-トリスジメチルアミノメチルフェノールなどの3級アミン化合物；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物；BF₃錯体などのルイス酸などが挙げられる。

[0069] 縮合型の硬化剤としては、例えば、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などのフェノール樹脂系硬化剤；メチロール基含有尿素樹脂のような尿素樹脂；メチロール基含有メラミン樹脂のようなメラミン樹脂などが挙げられる。

[0070] これらの中でも、耐燃性、耐湿性、電気特性、硬化性、保存安定性などのバランスの点からフェノール樹脂系硬化剤が好ましい。フェノール樹脂系硬化剤は、一分子内にフェノール性水酸基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般であり、その分子量、分子構造を特に限定するものではないが、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂などのノボラック型樹脂；トリフェノールメタン型フェノール樹脂などの多官能型フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂などの変性フェノール樹脂；フェニレン骨格及び／又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、フェニレン及び／又はビフェニレン骨格を有するナフトールアラルキル樹脂などのアラルキル型樹脂；ビスフェノールA、ビスフェノールFなどのビスフェノール化合物などが挙げられ、これらは1種類を単独で用いても2種類以上を併用してもよい。これらのうち、硬化性の点から水酸基当量は90 g／eq以上、250 g／eq以下のものが好ましい。

[0071] このような他の硬化剤を併用する場合において、フェノール樹脂系硬化剤（A）の配合割合としては、全硬化剤に対して、25質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましく、45質量%以上であることが特に好ましい。配合割合が上記範囲内であると、良好な連続成形

性を保持しつつ、耐燃性、高温保管特性を向上させる効果を得ることができる。

[0072] 硬化剤全体の配合割合の下限值については、特に限定されないが、全樹脂組成物中に、0.8質量%以上であることが好ましく1.5質量%以上であることがより好ましい。配合割合の下限值が上記範囲内であると、十分な流動性を得ることができる。また、硬化剤全体の配合割合の上限值についても、特に限定されないが、全樹脂組成物中に、10質量%以下であることが好ましく、8質量%以下であることがより好ましい。配合割合の上限值が上記範囲内であると、良好な耐半田性を得ることができる。

[0073] 本発明の半導体封止用樹脂組成物に用いられるエポキシ樹脂（B）は、このもの同士がフェノール樹脂系硬化剤（A）を介して架橋されることで、樹脂組成物を硬化させる機能を有するものである。

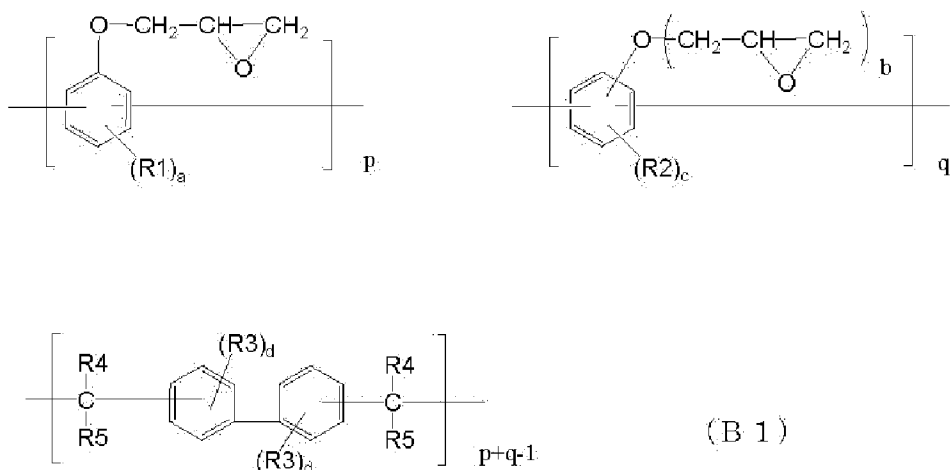
このようなエポキシ樹脂（B）としては、例えば、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、スルフィド型エポキシ樹脂、ジヒドロキシアントラセン型エポキシ樹脂などの結晶性エポキシ樹脂；メトキシナフタレン骨格含有ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂；芳香族炭化水素とホルムアルデヒドとを縮合して得た樹脂をフェノールで変性し、さらにエポキシ化して得られるフェノール変性芳香族炭化水素－ホルムアルデヒド樹脂型エポキシ樹脂；トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、アルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、テトラキスヒドロキシフェニルエタン型エポキシ樹脂など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など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など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など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など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；フェノールフタレインとエピクロルヒドリンとを反応して得られるフェノールフタレイン型エポキシ樹脂が挙げられるが、これらに限定されない。結晶性エポキシ樹脂は、流動性に優れる点で好ましく、多官能エポキシ樹脂は、良好な高温保管特性（H T S L）と連続成形における金型の汚染が軽度である点で好ましく、フェノールフタレイン型エポキシ樹脂は、無機充填剤含有率が低い場合でも優れた耐燃性、高温保管特性（H T S L）、耐半田性のバランスに優れる点で好ましく、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などのアラルキル型エポキシ樹脂、フェノール変性芳香族炭化水素－ホルムアルデヒド樹脂型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂は、耐半田性に優れる点で好ましく、ナフトール型エポキシ樹脂及びメトキシナフタレン骨格含有ノボラック型エポキシ樹脂などの分子中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂は、耐燃性と高温保管特性（H T S L）のバランスに優れる点で好ましい。

[0074] また、エポキシ樹脂（B）は、下記一般式（B 1）で表される重合体を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の1種として含んでいてもよい。かかる重合体において、一価グリシジル化フェニレン構造であるp個の繰り返し単位と多価グリシジル化フェニレン構造であるq個の繰り返し単位とが含まれる構成とすることで、エポキシ基密度の向上を図ることができる。そのため、エポキシ樹脂同士がフェノール樹脂系硬化剤を介して架橋されることにより形成される硬化物の架橋密度が高くなる。その結果、かかる硬化物のガラス転移温度（T g）の向上が図られる。

[0075]

[化7]



(一般式 (B 1) において、R 1 及び R 2 は、互いに独立して、炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基であり、R 3 は、互いに独立して、炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基であり、R 4 及び R 5 は、互いに独立して、水素又は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基である。a は 0 ～ 3 の整数、b は 2 ～ 4 の整数、c は 0 ～ 2 の整数、d は 0 ～ 4 の整数である。p 及び q は、互いに独立して、0 ～ 10 の整数であり、 $p+q \geq 2$ である。置換もしくは無置換の一価グリシジル化フェニレン構造である p 個の繰返し単位と多価グリシジル化フェニレン構造である q 個の繰返し単位とは、それぞれが連続で並んでいても、お互いが交互もしくはランダムに並んでいてもよいが、それぞれの間は必ず置換もしくは無置換のビフェニレン基を含む構造である $p+q-1$ 個の繰返し単位で連結されている。)

[0076] かかる構成の前記一般式（Ｂ１）で表されるエポキシ樹脂において、Ｒ１およびＲ２は、それぞれ互いに独立して、水素原子または炭素数１～５炭化水素基を表す。Ｒ１およびＲ２が炭化水素基である場合、炭素の数が５以下であれば、得られる樹脂組成物の反応性が低下して、成形性が損なわれてしまうのを確実に防止することができる。

[0077] 具体的には、置換基 R 1 および R 2 としては、例えば、メチル基、エチル

基、プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、*t*-ペンチル基等が挙げられ、これらの中でも、メチル基であるのが好ましい。これにより、樹脂組成物の硬化性と疎水性のバランスを特に優れたものとすることができる。

[0078] また、*a* は、同一のベンゼン環上に結合する置換基 *R* 1 の数を表し、*a* は、互いに独立し、0～3の整数である。より好ましくは*a* が、0～1である。*c* は、同一のベンゼン環上に結合する置換基 *R* 2 の数を表し、*c* は、互いに独立し、0～2の整数である。より好ましくは*c* が、0～1である。

[0079] *b* は、同一のベンゼン環構造上に結合するグリシジルエーテル基の数を表し、*b* は、互いに独立し、2～4の整数である。より好ましくは*b* が、2～3である。さらに好ましくは2である。

[0080] 前記一般式 (B 1) で表されるエポキシ樹脂 (B) において、*R* 3 は、炭素数 1～10の炭化水素基であり、互いに同じであっても異なっても良い。炭化水素基の炭素数が10以下であれば、封止用樹脂組成物の溶融粘度が高くなり、流動性が低下する恐れが少ない。一般式 (1) 中の *R* 3 は、炭素数 1～10であれば特に制限はない。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、*t*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、2, 4-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、3, 4-ジメチルブチル基、4, 4-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、1-エチルブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、ナフチル基などを挙げることができる。また、*d* は、同一のベンゼン環上に結合する置換基 *R* 3 の数を表し、*d* は、互いに独立し、0～4の整数である。より好ましくは*d* が、0～1である。

[0081] 前記一般式 (B 1) で表されるエポキシ樹脂 (B) において、*R* 4 及び *R* 5 は、水素又は炭素数 1～10の炭化水素基であり、互いに同じであっても

異なっても良い。R₄ 及び R₅ が炭化水素基の場合、その炭素数が 10 以下であれば、封止用樹脂組成物の溶融粘度が高くなり、流動性が低下する恐れが少ない。一般式 (1) 中の R₄ 及び R₅ が炭化水素基の場合、その炭素数は、1 ~ 10 であれば特に制限はない。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、2, 4-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、3, 4-ジメチルブチル基、4, 4-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、1-エチルブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、ナフチル基などを挙げることができる。

[0082] このような一般式 (B1) で表されるエポキシ樹脂 (B) は、1つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基と、複数のグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基とを含む構成となっている。

[0083] エポキシ樹脂 (B) において、1つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基を有する構成とすることで、樹脂組成物を、優れた難燃性、低吸水性、耐半田性を発現するものとすることができる。

[0084] さらに、エポキシ樹脂 (B) において、複数のグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基が含まれる構成とすることで、グリシジルエーテル基の密度を高めることができ、その結果として、樹脂組成物の硬化物の (T_g) が上昇する。ここで、前記一般式 (B1) で表されるエポキシ樹脂において、グリシジルエーテル基の密度を高めることは、一般的に重量減少率を悪化させる傾向がある。しかしながら、フェノール樹脂系硬化剤 (A) と前記一般式 (B1) で表されるエポキシ樹脂 (B) による架橋体は、ビフェニル骨格と一価または二価のフェノールを連結するメチレン基部分が、立体的嵩高さにより保護されると推察されるため、比較的熱分解を受けづらく、T_g が上昇する割に重量減少率が悪化しづらくないと考えられる。

[0085] また、エポキシ樹脂において、1つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基の数である p は、各重合体の p の平均値 p_0 が、0以上、2.0以下であるのが好ましく、0.5以上、1.8以下であるのがより好ましく、0.6以上、1.6以下であるのがさらに好ましい。 p_0 の値が上記下限値以上であれば、得られる樹脂組成物が、難燃性および流動性に優れたものとすることができる。 p_0 の値が上記上限値以下であれば、得られる樹脂組成物が、耐熱性および成形性に優れたものとすることができる。

[0086] また、エポキシ樹脂において、複数のグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基の数である q は、各重合体の q の平均値 q_0 が、0.4以上、3.6以下であるのが好ましく、0.6以上、2.0以下であるのがより好ましく、0.8以上、1.9以下であるのがさらに好ましい。 q_0 の値が上記下限値以上であれば、得られる樹脂組成物が、耐熱性に優れ、成形温度において十分な硬度を有するため、成形性に優れたものとすることができる。 q_0 の値が上記上限値以下であれば、得られる樹脂組成物が、難燃性、流動性に優れ、成形温度において十分な靱性を有するため、成形性に優れたものとすることができる。

[0087] また、 p_0 、 q_0 の比の値である p_0/q_0 は、0/100～82/18であるのが好ましく、20/80～80/20であるのがより好ましく、25/75～75/25であるのがさらに好ましい。 p_0/q_0 が上記範囲にあることにより、流動特性、耐半田性、難燃性、耐熱性および成形性のバランスに優れた樹脂組成物を、経済的に得ることができる。また、 p_0/q_0 が上記上限値以下であれば、得られる樹脂組成物が、耐熱性に優れ、また、成形温度において十分な硬度を有するため、成形性に優れたものとすることができる。

[0088] さらに、 p_0 、 q_0 の合計である $(p_0 + q_0)$ は、2.0以上、3.6以下であるのが好ましく、2.2以上、2.7以下であるのがより好ましい。 $(p_0 + q_0)$ が上記下限値以上であれば、得られる樹脂組成物が、耐熱性および成形性に優れたものとすることができる。 $(p_0 + q_0)$ が上記上限

値以下であれば、得られる樹脂組成物が、流動特性に優れたものとすることができる。

[0089] なお、 p および q の値は、FD-MS分析で測定される相対強度比を質量比とみなして算術計算することによって求めることができる。さらに、 $^1\text{H-NMR}$ または $^{13}\text{C-NMR}$ 測定によっても求めることができる。

[0090] 以上のような前記一般式(B1)で表されるエポキシ樹脂は、例えば、以下のようにして製造することができる。

[0091] すなわち、前記一般式(1)で表されるフェノール樹脂系硬化剤(A)を用意し、このフェノール樹脂系硬化剤(A)が備える水酸基を、エピクロルヒドリンと反応させて、グリシジルエーテル基に置換することにより、前記一般式(B1)で表されるエポキシ樹脂を得る方法が挙げられる。

[0092] より詳しくは、前記一般式(1)で表されるフェノール樹脂系硬化剤(A)に過剰のエピクロルヒドリンを加える。その後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物の存在下において、好ましくは $50\sim 150^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $60\sim 120^\circ\text{C}$ の温度範囲で、好ましくは $1\sim 10$ 時間程度の時間反応させる。そして、反応終了後に、過剰のエピクロルヒドリンを蒸留除去し、残留物をメチルイソブチルケトン等の有機溶剤に溶解し、ろ過し水洗して無機塩を除去し、次いで有機溶剤を留去することによってエポキシ樹脂を得る方法が挙げられる。

[0093] なお、エピクロルヒドリンの添加量は、フェノール樹脂系硬化剤の水酸基当量に対して $2\sim 15$ 倍モル程度に設定されているのが好ましく、 $2\sim 10$ 倍モル程度に設定されているのがより好ましい。さらに、アルカリ金属水酸化物の添加量は、フェノール樹脂系硬化剤の水酸基当量に対して $0.8\sim 1.2$ 倍モル程度に設定されているのが好ましく、 $0.9\sim 1.1$ 倍モル程度に設定されているのがより好ましい。

[0094] また、前記一般式(B1)で表されるエポキシ樹脂(B)のエポキシ当量の上限値、下限値は、前記一般式(1)で表されるフェノール樹脂系硬化剤(A)の水酸基がグリシジルエーテル基に置換した場合の理論値から導かれ

る値が好ましいが、エポキシ化が一部未反応になる場合は、その理論値の 85%以上となっていれば本発明の効果を発現し得るものである。具体的には、前記一般式 (B1) で表されるエポキシ樹脂のエポキシ当量の下限値は、好ましくは 150 g/eq 以上、より好ましくは 170 g/eq 以上に設定されている。また、そのエポキシ当量の上限値は、好ましくは 290 g/eq 以下、より好ましくは 260 g/eq 以下、さらに好ましくは 240 g/eq 以下に設定されている。下限値および上限値をかか範囲内に設定することにより、エポキシ基と水酸基との反応により形成される架橋点が適切な範囲内に設定され、より確実に前記 Tg が上昇する割に重量減少率が悪化しづらくなる、という本発明の特性を発現することができる。

[0095] また、得られる半導体封止用樹脂組成物の耐湿信頼性の観点から、イオン性不純物である Na イオンや Cl イオンを極力含まないことが好ましい。

[0096] 半導体封止用樹脂組成物中のエポキシ樹脂 (B) の配合量は、半導体封止用樹脂組成物の全質量に対して、好ましくは 2 質量%以上であり、より好ましくは 4 質量%以上である。下限値が上記範囲内であると、得られる樹脂組成物は良好な流動性を有する。また、半導体封止用樹脂組成物中のエポキシ樹脂の量は、半導体封止用樹脂組成物の全質量に対して、好ましくは 15 質量%以下であり、より好ましくは 13 質量%以下である。上限値が上記範囲内であると、得られる樹脂組成物は良好な耐半田性を有する。

なお、フェノール樹脂系硬化剤とエポキシ樹脂とは、全エポキシ樹脂のエポキシ基数 (EP) と、全フェノール樹脂系硬化剤のフェノール性水酸基数 (OH) との当量比 (EP) / (OH) が、0.8 以上、1.3 以下となるように配合することが好ましい。当量比が上記範囲内であると、得られる樹脂組成物を成形する際、十分な硬化特性を得ることができる。

[0097] [無機充填剤 (C)]

本発明の封止用樹脂組成物に用いられる無機充填剤 (C) としては、当該分野で一般的に用いられる無機充填剤を使用することができる。例えば、溶融シリカ、球状シリカ、結晶シリカ、アルミナ、窒化珪素、窒化アルミ等が

挙げられる。無機充填剤（C）の粒径は、金型キャビティへの充填性の観点から、 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

[0098] 封止用樹脂組成物中の無機充填剤（C）の量の下限値は、封止用樹脂組成物の全質量に対して、好ましくは70質量%以上であり、より好ましくは78質量%以上であり、さらに好ましくは81質量%以上である。下限値が上記範囲内であると、得られる樹脂組成物の硬化に伴う吸湿量の増加や、強度の低下が低減でき、したがって良好な耐半田クラック性を有する硬化物を得ることができる。また、連続成形時の金型ゲート側の樹脂詰まりに起因する成形不良を引き起こす恐れが少ない。また、封止用樹脂組成物中の無機充填剤（C）の量の上限値は、封止用樹脂組成物の全質量に対して、好ましくは93質量%以下であり、より好ましくは91質量%以下であり、さらに好ましくは90質量%以下である。上限値が上記範囲内であると、得られる樹脂組成物は良好な流動性を有するとともに、良好な成形性を備える。

[0099] なお、後述する、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物や、硼酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、三酸化アンチモン等の無機系難燃剤を用いる場合には、これらの無機系難燃剤と上記無機充填剤の合計量を上記範囲内とすることが望ましい。

[0100] [その他の成分]

本発明の封止用樹脂組成物は、硬化促進剤（D）を含んでもよい。硬化促進剤（D）は、エポキシ樹脂（B）のエポキシ基とフェノール樹脂系硬化剤（A）の水酸基との反応を促進するものであればよく、一般に使用される硬化促進剤を用いることができる。

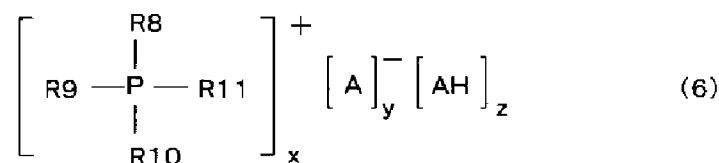
[0101] 硬化促進剤（D）の具体例としては、有機ホスフィン、テトラ置換ホスホニウム化合物、ホスホベタイン化合物、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物等のリン原子含有化合物；1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン-7、ベンジルジメチルアミン、2-メチルイミダゾール等の窒素原子含有化合物が挙げられる。これらのうち、硬化性の観点からはリン原子含有化合物が好ましく、

また耐半田性と流動性の観点では、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が特に好ましく、連続成形における金型の汚染が軽度である点では、テトラ置換ホスホニウム化合物、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は特に好ましい。

[0102] 本発明の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。

[0103] 本発明の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（6）で表される化合物等が挙げられる。

[0104] [化8]



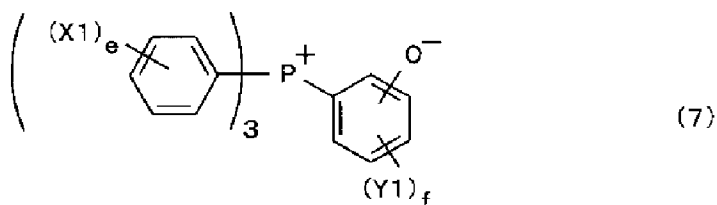
（ただし、上記一般式（6）において、Pはリン原子を表す。R8、R9、R10及びR11は芳香族基又はアルキル基を表す。Aはヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる官能基のいずれかを芳香環に少なくとも1つ有する芳香族有機酸のアニオンを表す。AHはヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる官能基のいずれかを芳香環に少なくとも1つ有する芳香族有機酸を表す。x、yは1～3の整数、zは0～3の整数であり、かつx=yである。）

[0105] 一般式（6）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（６）で表される化合物を沈殿させることができる。一般式（６）で表される化合物において、リン原子に結合するＲ７、Ｒ８、Ｒ９及びＲ１０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。発明における前記フェノール類とは、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。

[0106] 本発明の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（７）で表される化合物等が挙げられる。

[0107] [化9]



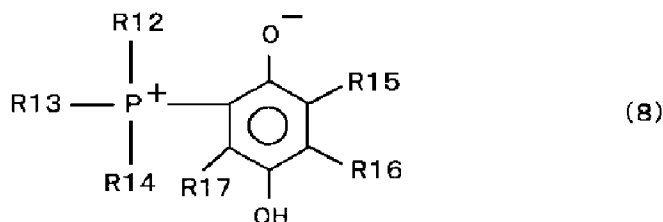
（ただし、上記一般式（７）において、Ｘ１は炭素数１～３のアルキル基、Ｙ１はヒドロキシル基を表す。ｅは０～５の整数であり、ｆは０～３の整数である。）

[0108] 一般式（７）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。

[0109] 本発明の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（８）で表される化合物等

が挙げられる。

[0110] [化10]



(ただし、上記一般式 (8) において、P はリン原子を表す。R 1 2、R 1 3 及び R 1 4 は炭素数 1 ～ 1 2 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 1 2 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 1 5、R 1 6 及び R 1 7 は水素原子又は炭素数 1 ～ 1 2 の炭化水素基を表し、互いに同一であっても異なってもよく、R 1 5 と R 1 6 が結合して環状構造となってもよい。)

[0111] 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又はアルキル基、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。

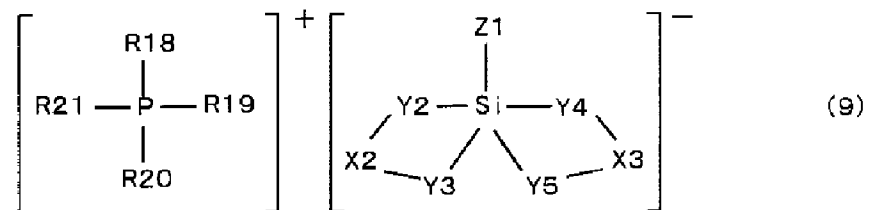
[0112] またホスフィン化合物とキノン化合物との付加物に用いるキノン化合物としては、o-ベンゾキノン、p-ベンゾキノン、アントラキノン類が挙げられ、中でも p-ベンゾキノンが保存安定性の点から好ましい。

[0113] 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。

[0114] 一般式（８）で表される化合物において、リン原子に結合する R 1 1、R 1 2 及び R 1 3 がフェニル基であり、かつ R 1 4、R 1 5 及び R 1 6 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。

[0115] 本発明の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（９）で表される化合物等が挙げられる。

[0116] [化11]



[0117] （ただし、上記一般式（９）において、Pはリン原子を表し、Siは珪素原子を表す。R 1 8、R 1 9、R 2 0 及び R 2 1 は、それぞれ、芳香環又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X 2 は、基Y 2 及びY 3 と結合する有機基である。式中X 3 は、基Y 4 及びY 5 と結合する有機基である。Y 2 及びY 3 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Y 2 及びY 3 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。Y 4 及びY 5 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Y 4 及びY 5 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。X 2、及びX 3 は互いに同一であっても異なってもよく、Y 2、Y 3、Y 4、及びY 5 は互いに同一であっても異なってもよい。Z 1 は芳香環又は複素環を有する有機基、あるいは脂肪族基である。）

[0118] 一般式（９）において、R 1 8、R 1 9、R 2 0 及び R 2 1 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

エニル基、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*-オクチル基及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。

[0119] また、一般式(9)において、 X_2 は、 Y_2 及び Y_3 と結合する有機基である。同様に、 X_3 は、基 Y_4 及び Y_5 と結合する有機基である。 Y_2 及び Y_3 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 Y_2 及び Y_3 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 Y_4 及び Y_5 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 Y_4 及び Y_5 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 X_2 及び X_3 は互いに同一であっても異なってもよく、基 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、及び Y_5 は互いに同一であっても異なってもよい。このような一般式(9)中の $-Y_2-X_2-Y_3-$ 、及び $-Y_4-X_3-Y_5-$ 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、さらには隣接する芳香環を構成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'-ビス(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-プロパンジオール及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。

[0120] また、一般式(9)中の Z_1 は、芳香環又は複素環を有する有機基又は脂

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、ヘキシル基及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、ナフチル基及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、アミノプロピル基及びビニル基等の反応性置換基などが挙げられるが、これらの中でも、メチル基、エチル基、フェニル基、ナフチル基及びビフェニル基が熱安定性の面から、より好ましい。

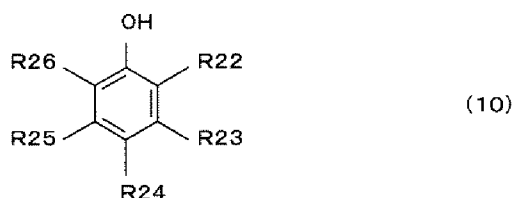
[0121] ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物の製造方法としては、メタノールを入れたフラスコに、フェニルトリメトキシシラン等のシラン化合物、2, 3-ジヒドロキシナフタレン等のプロトン供与体を加えて溶かし、次に室温攪拌下ナトリウムメトキシドメタノール溶液を滴下する。さらにそこへ予め用意したテトラフェニルホスホニウムブロマイド等のテトラ置換ホスホニウムハライドをメタノールに溶かした溶液を室温攪拌下滴下すると結晶が析出する。析出した結晶を濾過、水洗、真空乾燥すると、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物が得られる。しかし、これに限定されるものではない。

[0122] 本発明の封止用樹脂組成物に用いることができる硬化促進剤（D）の配合割合は、全樹脂組成物中0.1質量%以上、1質量%以下であることがより好ましい。硬化促進剤（D）の配合割合が上記範囲内であると、十分な硬化性を得ることができる。また、硬化促進剤（D）の配合割合が上記範囲内であると、十分な流動性を得ることができる。

[0123] 本発明では、さらに芳香環を構成する2個以上の隣接する炭素原子にそれぞれ水酸基が結合した化合物（E）を用いることができる。芳香環を構成する2個以上の隣接する炭素原子にそれぞれ水酸基が結合した化合物（E）（以下、「化合物（E）」とも称する。）は、これを用いることにより、フェノール樹脂系硬化剤（A）とエポキシ樹脂（B）との架橋反応を促進させる硬化促進剤として、潜伏性を有しないリン原子含有硬化促進剤を用いた場合であっても、樹脂組成物の溶融混練中での反応を抑えることができる。この

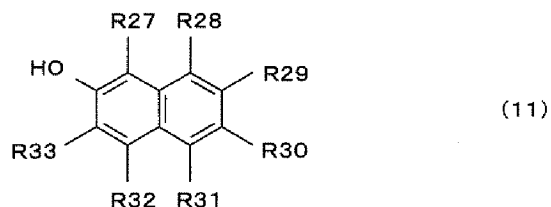
ことにより、より高せん断条件下での製造が可能となり、樹脂組成物の流動特性向上、ならびに連続成形におけるパッケージ表面離型成分の浮き出し、あるいは金型表面の離型成分の蓄積を抑制することによって金型の清掃サイクルを軽減する効果を有する点で好ましい。また、化合物（E）は、封止用樹脂組成物の溶融粘度を下げ、流動性を向上させる効果があるほか、詳細な機構は不明ながら、耐半田性が向上する効果も有する。化合物（E）としては、下記一般式（10）で表される単環式化合物又は下記一般式（11）で表される多環式化合物等を用いることができ、これらの化合物は水酸基以外の置換基を有していてもよい。

[0124] [化12]



（ただし、上記一般式（10）において、R22、R26はどちらか一方が水酸基であり、片方が水酸基のとき他方は水素原子、水酸基又は水酸基以外の置換基である。R23、R24及びR25は水素原子、水酸基又は水酸基以外の置換基である。）

[0125] [化13]



（ただし、上記一般式（11）において、R27、R33はどちらか一方が水酸基であり、片方が水酸基のとき他方は水素原子、水酸基又は水酸基以外の置換基である。R28、R29、R30、R31及びR32は水素原子、水酸基又は水酸基以外の置換基である。）

[0126] 一般式（１０）で表される単環式化合物の具体例としては、例えば、カテコール、ピロガロール、没食子酸、没食子酸エステル又はこれらの誘導体が挙げられる。また、一般式（１１）で表される多環式化合物の具体例としては、例えば、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及びこれらの誘導体が挙げられる。これらのうち、流動性と硬化性の制御のしやすさから、芳香環を構成する２個の隣接する炭素原子にそれぞれ水酸基が結合した化合物が好ましい。また、混練工程での揮発を考慮した場合、母核は低揮発性で秤量安定性の高いナフタレン環である化合物とすることがより好ましい。この場合、化合物（Ｅ）を、具体的には、例えば、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及びその誘導体等のナフタレン環を有する化合物とすることができる。これらの化合物（Ｅ）は１種類を単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0127] かかる化合物（Ｅ）の配合割合は、全封止用樹脂組成物中に０．０１質量％以上、１質量％以下であることが好ましく、より好ましくは０．０３質量％以上、０．８質量％以下、特に好ましくは０．０５質量％以上、０．５質量％以下である。化合物（Ｅ）の配合割合の下限值が上記範囲内であると、封止用樹脂組成物の十分な低粘度化及び流動性向上効果を得ることができる。また、化合物（Ｅ）の配合割合の上限値が上記範囲内であると、封止用樹脂組成物の硬化性の低下や硬化物物性の低下を引き起こす恐れが少ない。

[0128] 本発明の封止用樹脂組成物においては、エポキシ樹脂（Ｂ）と無機充填剤（Ｃ）との密着性を向上させるため、シランカップリング剤等のカップリング剤（Ｆ）を添加することができる。得られる樹脂組成物をより高耐熱化し、高温保管特性を向上させるためには、一般式（１）で表される構造を有する１以上の重合体を含むフェノール樹脂系硬化剤（Ａ）において多価ヒドロキシフェニレン構造の平均繰返し数 m をより高めることが有効であるが、樹脂組成物の流動特性、あるいは金属リードフレームを用いた電子部品装置の耐半田性などが低下する恐れがある。このような場合、カップリング剤（Ｆ）としてアミノシランを用いることで、樹脂組成物の流動性及び耐半田

性を向上することができる。本発明に用いられるアミノシランとしては、特に限定は無いが、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-6-（アミノヘキシル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（3-（トリメトキシシリルプロピル）-1，3-ベンゼンジメタナミンなどが挙げられる。

[0129] 一般に、アミノシランは密着性に優れるものの、樹脂組成物中の無機充填剤やエポキシ樹脂のエポキシ基と比較的低温で反応、結合するために、金属表面と充分密着、結合を形成できない場合がある。然るに、カップリング剤（F）として第二級アミン構造を有するシランカップリング剤を用いた場合には、流動性及び耐半田性をより高いレベルでバランスさせることができる。その理由として、フェノール樹脂系硬化剤（A）中の多価ヒドロキシフェニレン構造は、酸性であることから、より塩基性が高い第二級アミンである第二級アミン構造を有するシランカップリング剤と併用することで、酸-塩基相互作用を形成し、両者が互いにキャッピング効果を発現していることが推測される。すなわち、このキャッピング効果によって、第二級アミン構造を有するシランカップリング剤とエポキシ樹脂、ならびにフェノール樹脂系硬化剤（A）とエポキシ基との反応が遅延し、樹脂組成物の見掛けの流動性が向上し、一方の第二級アミン構造を有するシランカップリング剤は、より金属表面と吸着、結合することができるものと考えられる。本発明に用いられる第二級アミン構造を有するシランカップリング剤としては、特に限定は無いが、例えば、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノ

プロピルトリエトキシシラン、N-6-(アミノヘキシル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(3-(トリメトキシシリルプロピル)-1,3-ベンゼンジメタナミンなどが挙げられる。これらのなかでも、N-フェニルγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(3-(トリメトキシシリルプロピル)-1,3-ベンゼンジメタナミンなどのフェニル基と第二級アミン構造を有するシランカップリング剤は、流動性に優れ、連続成形時の金型汚れが軽度である点で好ましい。これらのカップリング剤(F)としては、上述のアミノシランは1種類を単独で用いても2種類以上を併用しても、その他のシランカップリング剤と併用してもよい。また、併用できる他のシランカップリング剤の例としては特に限定されるものではないが、エポキシシラン、アミノシラン、ウレイドシラン、メルカプトシラン等が挙げられるが、エポキシ樹脂(B)と無機充填剤(C)との間で反応し、エポキシ樹脂(B)と無機充填剤(C)の界面強度を向上させるものが好ましい。また、シランカップリング剤は、前述の化合物(E)と併用することで、樹脂組成物の溶融粘度を下げ、流動性を向上させるという化合物(E)の効果を高めることもできるものである。

[0130] エポキシシランとしては、例えば、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。また、ウレイドシランとしては、例えば、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられる。また、アミノシランの1級アミノ部位をケトン又はアルデヒドを反応させて保護した潜在性アミノシランカップリング剤を用いてもよい。また、メルカプトシランとしては、例えば、γ-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メチルジメトキシシランのほか、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドのような熱分解すること

によってメルカプトシランカップリング剤と同様の機能を発現するシランカップリング剤などを用いてもよい。またこれらのシランカップリング剤は予め加水分解反応させたものを配合してもよい。これらのシランカップリング剤は1種類を単独で用いても2種類以上を併用してもよい。

[0131] アミノシランと併用できる他のシランカップリング剤のうち、シリコンチップ表面のポリイミドや基板表面のソルダーレジストなどの有機部材への密着性という観点ではエポキシシランが好ましく、連続成形性という観点では、メルカプトシランが好ましい。

[0132] 本発明の封止用樹脂組成物に用いることができるシランカップリング剤等のカップリング剤（F）の配合割合の下限值としては、全樹脂組成物中0.01質量%以上が好ましく、より好ましくは0.05質量%以上、特に好ましくは0.1質量%以上である。シランカップリング剤等のカップリング剤（F）の配合割合の下限值が上記範囲内であれば、エポキシ樹脂（B）と無機充填剤（C）との界面強度が低下することがなく、電子部品装置における良好な耐半田クラック性を得ることができる。また、シランカップリング剤等のカップリング剤（F）の配合割合の上限値としては、全樹脂組成物中1質量%以下が好ましく、より好ましくは0.8質量%以下、特に好ましくは0.6質量%以下である。シランカップリング剤等のカップリング剤（F）の配合割合の上限値が上記範囲内であれば、エポキシ樹脂（B）と無機充填剤（C）との界面強度が低下することがなく、装置における良好な耐半田クラック性を得ることができる。また、シランカップリング剤等のカップリング剤（F）の配合割合が上記範囲内であれば、樹脂組成物の硬化物の吸水性が増大することがなく、電子部品装置における良好な耐半田クラック性を得ることができる。

[0133] 本発明の封止用樹脂組成物においては、難燃性を向上させるために無機難燃剤（G）を添加することができる。なかでも燃焼時に脱水、吸熱することによって燃焼反応を阻害する金属水酸化物、又は複合金属水酸化物が燃焼時間の短縮することができる点で好ましい。金属水酸化物としては、水酸化ア

ルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ジルコニアを挙げることができる。複合金属水酸化物としては、2種以上の金属元素を含むハイドロタルサイト化合物であって、少なくとも一つの金属元素がマグネシウムであり、かつ、その他の金属元素がカルシウム、アルミニウム、スズ、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、又は亜鉛から選ばれる金属元素であればよく、そのような複合金属水酸化物としては、水酸化マグネシウム・亜鉛固溶体が市販品で入手が容易である。なかでも、耐半田性と連続成形性のバランスの観点からは水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム・亜鉛固溶体が好ましい。無機難燃剤（G）は、単独で用いても、2種以上用いてもよい。また、連続成形性への影響を低減する目的から、シランカップリング剤などの珪素化合物やワックスなどの脂肪族系化合物などで表面処理を行って用いてもよい。

[0134] 本発明の封止用樹脂組成物では、前述した成分以外に、カーボンブラック、ベンガラ、酸化チタン等の着色剤；カルナバワックス等の天然ワックス、ポリエチレンワックス等の合成ワックス、ステアリン酸やステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸及びその金属塩類若しくはパラフィン等の離型剤；シリコンオイル、シリコンゴム等の低応力添加剤を適宜配合してもよい。

[0135] 本発明の封止用樹脂組成物は、フェノール樹脂系硬化剤（A）、エポキシ樹脂（B）及び無機充填剤（C）、ならびに上述のその他の添加剤等を、例えば、ミキサー等を用いて常温で均一に混合し、その後、必要に応じて、加熱ロール、ニーダー又は押出機等の混練機を用いて溶融混練し、続いて必要に応じて冷却、粉碎することにより、所望の分散度や流動性等に調整することができる。

[0136] [電子部品装置]

次に、本発明の電子部品装置について説明する。本発明の封止用樹脂組成物を用いて電子部品装置を製造する方法としては、例えば、素子を搭載したリードフレーム又は回路基板等を金型キャビティ内に設置した後、封止用樹脂組成物をトランスファーモールド、コンプレッションモールド、インジェ

クションモールド等の成形方法で成形、硬化させることにより、この素子を封止する方法が挙げられる。

[0137] 封止される素子としては、限定されるものではないが、例えば、集積回路、大規模集積回路、トランジスタ、サイリスタ、ダイオード、固体撮像素子等が挙げられ、特に好ましい態様として、本実施形態では、自動車用途の前記集積回路、大規模集積回路、トランジスタ、サイリスタ、ダイオード、固体撮像素子等、およびS i C（炭化ケイ素）やG a N（窒化ガリウム）を用いたものが例示される。

[0138] リードフレームの材料は、特に限定されず、銅、銅合金、4 2アロイ（F e - 4 2 % N i 合金）等を用いることができる。リードフレームの表面は、例えば、純銅のストライクメッキ、銀メッキ（主にインナーリード先端のワイヤ接合部）、又はニッケル／パラジウム／金多層メッキ（P P F（P a l l a d i u m P r e - P l a t e d F r a m e））等のメッキが施されていてもよい。その結果、密着性が問題となる部分のリードフレーム表面には、銅、銅合金、金又は4 2アロイが存在することとなる。

[0139] 得られる電子部品装置の形態としては、例えば、デュアル・インライン・パッケージ（D I P）、プラスチック・リード付きチップ・キャリア（P L C C）、クワッド・フラット・パッケージ（Q F P）、ロー・プロファイル・クワッド・フラット・パッケージ（L Q F P）、スモール・アウトライン・パッケージ（S O P）、スモール・アウトライン・Jリード・パッケージ（S O J）、薄型スモール・アウトライン・パッケージ（T S O P）、薄型クワッド・フラット・パッケージ（T Q F P）、テープ・キャリア・パッケージ（T C P）、ボール・グリッド・アレイ（B G A）、チップ・サイズ・パッケージ（C S P）、マトリクス・アレイ・パッケージ・ボール・グリッド・アレイ（M A P B G A）、チップ・スタックド・チップ・サイズ・パッケージ等のメモリやロジック系素子に適用されるパッケージのみでなく、パワートランジスタなどのパワー系素子を搭載するT O - 2 2 0等のパッケージにも好ましく適用することができるが、これらに限定されるものではない

。

[0140] 封止用樹脂組成物のトランスファーモールドなどの成形方法により素子が封止された電子部品装置は、そのまま、或いは80℃～200℃程度の温度で、10分～10時間程度の時間をかけてこの樹脂組成物を完全硬化させた後、電子機器等に搭載される。

[0141] 図1は、本発明に係る封止用樹脂組成物を用いた電子部品装置の一例である半導体装置について、断面構造を示した図である。ダイパッド3上に、ダイボンド材硬化体2を介して半導体素子1が固定されている。半導体素子1の電極パッドとリードフレーム5との間はワイヤ4によって接続されている。半導体素子1は、半導体封止用樹脂組成物の硬化体6によって封止されている。

[0142] 図2は、本発明に係る封止用樹脂組成物を用いた電子部品装置の一例である片面封止型の半導体装置について、断面構造を示した図である。基板8上にソルダーレジスト7及びダイボンド材硬化体2を介して半導体素子1が固定されている。半導体素子1の電極パッドと基板8上の電極パッドとの間はワイヤ4によって接続されている。本発明に係る半導体封止用樹脂組成物の硬化体6によって、基板8の半導体素子1が搭載された片面側のみが封止されている。基板8上の電極パッドは基板8上の非封止面側の半田ボール9と内部で接合されている。かかる半導体装置は、本発明に係る半導体封止用樹脂組成物により半導体素子1が封止されているため、信頼性に優れ、また生産性が良好となるため、経済的に得られる。

実施例

[0143] 以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。

[0144] 後述する実施例及び比較例で得られた封止用樹脂組成物に用いられる各成分について説明する。なお、特に記載しない限り、各成分の配合量は、質量部とする。

なお、各種エポキシ樹脂及びフェノール樹脂系硬化剤の150℃における

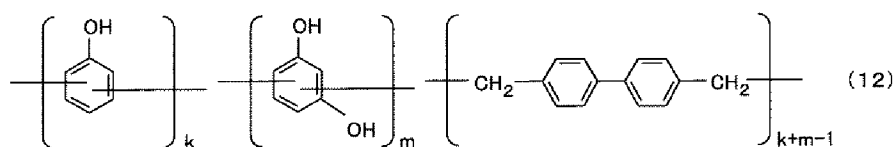
ICI粘度は、エム．エス．ティー．エンジニアリング（株）製、高温用ICI型コーンプレート型回転粘度計（プレート温度150℃設定、5Pコーンを使用）により測定した。

[0145] （フェノール樹脂系硬化剤1の合成）

セパラブルフラスコに攪拌装置、温度計、還流冷却器、窒素導入口を装着し、1,3-ジヒドロキシベンゼン（東京化成工業製レゾルシノール、融点111℃、分子量110、純度99.4%）504質量部、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%）141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、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。系内温度を110～130℃の範囲に維持しながら3時間反応させた後、加熱し、140～160℃の範囲に維持しながら3時間反応させた。上記の反応によって系内に発生した塩酸ガスは、窒素気流によって系外へ排出した。反応終了後、150℃2mmHgの減圧条件で未反応成分を留去した。ついでトルエン400質量部を添加し、均一溶解させた後、分液漏斗に移し、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）を洗浄水が中性になるまで繰り返し行った後、油層を125℃減圧処理することによってトルエン、残留未反応成分などの揮発成分を留去し、下記式（12）で表される構造を有する1以上の重合体を含むフェノール樹脂系硬化剤であって、一般式（1）における $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分（A-1）及び $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分（A-2）を含み、一価ヒドロキシフェニレン構造である k 個の繰り返し単位と2価ヒドロキシフェニレン構造である m 個の繰り返し単位とは、それぞれが連続で並んでいても、お互いが交互もしくはランダムに並んでいてもよいが、それぞれの間は必ずビフェニレン基を含む構造である $k + m - 1$ 個の繰り返し単位で連結されているフェノール樹脂系硬化剤1（水酸基当量126、15

0℃におけるICI粘度8.7 dPa・s、軟化点101℃。構造式の両末端は水素原子)を得た。なお、電界脱離質量分析(Field Desorption Mass Spectrometry; FD-MS)による測定で、一般式(1)において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分(A-1)に相当する成分の相対強度の合計、 $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分(A-2)に相当する成分の相対強度の合計、 $k \geq 2$ 、 $m = 0$ である重合体成分(A-3)に相当する成分の相対強度の合計をフェノール樹脂系硬化剤1全体の相対強度の合計で除することで求めた相対強度の割合は、それぞれ、38%、58%、4%であった。また、FD-MS分析の相対強度比を質量比とみなして算術計算することにより得られた、一価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰り返し数 k の平均値 k_0 、多価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰り返し数 m の平均値 m_0 、及びそれらの比 k_0/m_0 は、それぞれ、0.78、1.77、30.5/69.5であった。

[0146] [化14]



[0147] (フェノール樹脂系硬化剤2～5の合成)

フェノール樹脂系硬化剤1の合成において、1,3-ジヒドロキシベンゼン、フェノール及び4,4'-ビスクロロメチルビフェニルの配合量を表1のように変更した以外は、フェノール樹脂系硬化剤1と同様の合成操作を行い、一般式(12)で表される構造を有する1以上の重合体を含むフェノール樹脂系硬化剤であって、一般式(1)における $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分(A-1)及び $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分(A-2)を含み、一価ヒドロキシフェニレン構造である k 個の繰り返し単位と2価ヒドロキシフェニレン構造である m 個の繰り返し単位とは、それぞれが連続で並んでいても、お互いが交互もしくはランダムに並んでいてもよいが、それぞれの間は

必ずビフェニレン基を含む構造である $k + m - 1$ 個の繰り返し単位で連結されているフェノール樹脂系硬化剤 2～6 を得た（構造式の両末端は水素原子）。ただし、フェノール樹脂系硬化剤 4 については、 $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分（A-2）のみからなる）。得られたフェノール樹脂系硬化剤 2～6 の水酸基当量、150℃におけるICI粘度、軟化点、FD-MS測定による測定から算出された、重合体成分（A-1）、（A-2）、（A-3）に相当する成分の相対強度の合計の割合、ならびに、FD-MS分析の相対強度比を質量比とみなして、算術計算することにより得られた、一価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰り返し数 k の平均値 k_0 、多価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰り返し数 m の平均値 m_0 、及びそれらの比 k_0/m_0 を表 1 に示した。

[0148] [表1]

表 1

		フェノール樹脂系硬化剤 1	フェノール樹脂系硬化剤 2	フェノール樹脂系硬化剤 3	フェノール樹脂系硬化剤 4	フェノール樹脂系硬化剤 5
フェノール樹脂系硬化剤の原料配合量						
1, 3-ジヒドロキシベンゼン	質量部	504	360	216	720	108
フェノール	質量部	141	235	329	0	400
4, 4'-ビスクロロメチルビフェニル	質量部	251	251	251	251	251
フェノール樹脂系硬化剤の特性						
水酸基当量	g/eq	126	135	159	120	175
150℃におけるICI粘度	dPa・sec	8.7	4.7	3.1	16.2	1.7
軟化点	℃	101	95	82	112	75
FD-MS分析による相対強度の合計割合						
$k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体（A-1）	%	38	19	11	0	3
$k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体（A-2）	%	58	64	33	100	17
$k \geq 2$ 、 $m = 0$ である重合体（A-3）	%	4	17	56	0	80
FD-MS分析による平均繰り返し数						
一価ヒドロキシフェニレン構造の平均繰り返し数 k_0	—	0.78	1.20	1.80	0.00	2.06
多価ヒドロキシフェニレン構造の平均繰り返し数 m_0	—	1.77	1.27	0.64	3.60	0.36
k_0/m_0	—	30.5/69.5	48.6/51.4	73.8/26.2	0/100	85.1/14.9
k_0+m_0	—	2.55	2.47	2.44	3.60	2.42

[0149] また、フェノール樹脂系硬化剤 1 の FD-MS チャートを図 3 に、フェノール樹脂系硬化剤 2 の FD-MS チャートを図 4 に、フェノール樹脂系硬化剤 3 の FD-MS チャートを図 5 に、それぞれ示した。フェノール樹脂系硬

化剤 1、2、3 のいずれのチャートにも、 $m/z = 382$ （式（1）又は式（12）において $k = 1$ 、 $m = 1$ の重合体成分（A-1））、 $m/z = 398$ （式（1）又は式（12）において $k = 0$ 、 $m = 2$ の重合体成分（A-2））、 $m/z = 366$ （式（1）又は式（12）において $k = 2$ 、 $m = 0$ の重合体成分（A-3））のピークがあることが確認できた。また、これらのうち、フェノール樹脂系硬化剤 1、2、3 のみが、一般式（1）において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分（A-1）の相対強度の合計が、フェノール樹脂系硬化剤全体の相対強度の合計に対して 5% 以上であり、さらに好ましい態様である 80% 以下であり、かつ $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分（A-2）の相対強度の合計が、フェノール樹脂系硬化剤全体の相対強度の合計に対して好ましい態様である 20% 以上、75% 以下であるフェノール樹脂系硬化剤（A）に該当することが確認できた。なお、フェノール樹脂系硬化剤 1～6 の FD-MS 測定は次の条件で行なった。フェノール樹脂系硬化剤の試料 10mg に溶剤ジメチルスルホキシド（DMSO）1g を加えて充分溶解したのち、FD エミッターに塗布の後、測定に供した。FD-MS システムは、イオン化部に日本電子（株）製の MS-FD15A を、検出器に日本電子（株）製の MS-700 機種名二重収束型質量分析装置とを接続して用い、検出質量範囲（ m/z ）50～2000 にて測定した。

[0150] その他のフェノール樹脂系硬化剤として、以下のフェノール樹脂系硬化剤 6 を使用した。

フェノール樹脂系硬化剤 6：ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（明和化成株式会社製、MEH-7851SS。水酸基当量 203g/eq、150℃におけるICI 粘度 0.68 dPa・sec、軟化点 67℃）。フェノール樹脂系硬化剤 6 は、一般式（1）において $k \geq 2$ 、 $m = 0$ である重合体成分（A-3）のみからなるフェノール樹脂に相当する。

[0151] エポキシ樹脂（B）としては、以下のエポキシ樹脂 1～15 を使用した。
エポキシ樹脂 1：ビフェニル型エポキシ樹脂（三菱化学（株）製、YX4000K、エポキシ当量 185、融点 107℃、150℃におけるICI 粘度

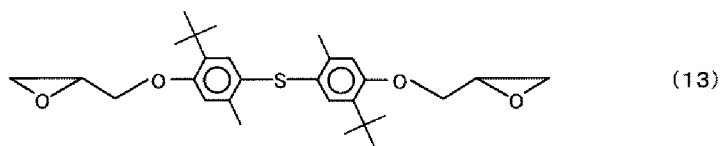
0.1 dPa・s)

エポキシ樹脂2：ビスフェノールF型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、YSLV-80XY、エポキシ当量190、融点80℃、150℃におけるICI粘度0.03 dPa・s。）

エポキシ樹脂3：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学（株）製、YL6810、エポキシ当量172、融点45℃、150℃におけるICI粘度0.03 dPa・s）

エポキシ樹脂4：一般式（13）で表されるスルフィド型エポキシ樹脂（新日鐵化学（株）製、YSLV-120TE、エポキシ当量240、融点120℃、150℃におけるICI粘度0.2 dPa・s）。

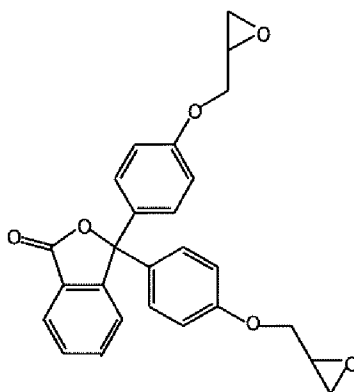
[0152] [化15]



[0153] エポキシ樹脂5：セパラブルフラスコに攪拌装置、温度計、還流冷却器、窒素導入口を装着し、フェノールフタレイン（東京化成工業（株）製）100質量部、エピクロルヒドリン（東京化成工業（株）製）350質量部を秤量し、90℃に加熱して溶解させた後、水酸化ナトリウム（固形細粒状、純度99%試薬）50質量部を4時間かけて徐々に添加し、さらに100℃に昇温して3時間反応させた。次にトルエン200質量部を加えて溶解させた後、蒸留水150質量部を加えて振とうし、水層を棄却する操作（水洗）を洗浄水が中性になるまで繰り返し行った後、油層を125℃2mmHgの減圧条件でエピクロルヒドリンを留去した。得られた固形物にメチルイソブチルケトン250質量部を加えて溶解し、70℃に加熱し、30質量%水酸化ナトリウム水溶液13質量部を1時間かけて添加し、さらに1時間反応した後、静置し、水層を棄却した。油層に蒸留水150質量部を加えて水洗操作を行い、洗浄水が中性になるまで同様の水洗操作を繰り返し行った後、加熱

減圧によってメチルイソブチルケトンを留去し、下記式（１４）で表される化合物を含むエポキシ樹脂５（エポキシ当量２３５ｇ／ｅｑ、軟化点６７℃、１５０℃におけるＩＣＩ粘度１．１ｄＰａ・ｓｅｃ）を得た。

[0154] [化16]



(14)

[0155] エポキシ樹脂６：ジヒドロキシアントラセン型エポキシ樹脂（三菱化学（株）製、ＹＸ８８００、エポキシ当量１８１、融点１１０℃、１５０℃におけるＩＣＩ粘度０．１１ｄＰａ・ｓ。）

エポキシ樹脂７：トリフェニルメタン型エポキシ樹脂（三菱化学（株）製、１０３２Ｈ－６０、エポキシ当量１７１、軟化点６０℃、１５０℃におけるＩＣＩ粘度１．３ｄＰａ・ｓ）

エポキシ樹脂８：テトラキスフェニルエタン型エポキシ樹脂（三菱化学（株）製、１０３１Ｓ、エポキシ当量１９６、軟化点９２℃、１５０℃におけるＩＣＩ粘度１１．０ｄＰａ・ｓ）

エポキシ樹脂９：多官能ナフタレン型エポキシ樹脂（ＤＩＣ（株）製、ＨＰ－４７７０、エポキシ当量２０５、軟化点７２℃、１５０℃におけるＩＣＩ粘度０．９ｄＰａ・ｓ。）

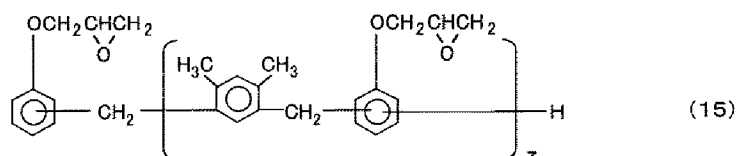
エポキシ樹脂１０：ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、ＮＣ３０００。エポキシ当量２７６、軟化点５８℃、１５０℃におけるＩＣＩ粘度１．１ｄＰａ・ｓ）

エポキシ樹脂１１：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（日本化薬（株）製、ＮＣ２０００。エポキシ当量２３８、軟化点

52℃、150℃におけるICI粘度1.2 dPa・s)

エポキシ樹脂12：エポキシ樹脂5の合成において、フェノールフタレイ
ンに替わり、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂（フドー株式
会社製、ザイスターGP-90。水酸基当量197、軟化点86℃。）10
0質量部に、エピクロルヒドリンの配合量を290質量部に、変更した以外
は、エポキシ樹脂4と同様の合成操作を行い、式（15）に示すエポキシ樹
脂12（エポキシ当量262、軟化点67℃、150℃におけるICI粘度
2.4 Pa・s。）を得た。

[0156] [化17]



[0157] エポキシ樹脂13：メトキシナフタレン骨格含有ノボラック型エポキシ樹
脂（DIC（株）製、EXA-7320。エポキシ当量251、軟化点58
℃、150℃におけるICI粘度0.85 dPa・s。

エポキシ樹脂14：オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（DIC
（株）製、N660。エポキシ当量210、軟化点62℃、150℃におけ
るICI粘度2.34 dPa・s。

エポキシ樹脂15：セパラブルフラスコに攪拌装置、温度計、還流冷却器
、窒素導入口を装着し、前述のフェノール樹脂系硬化剤2を100質量部、
エピクロルヒドリン（東京化成工業（株）製）400質量部を秤量し、10
0℃に加熱して溶解させた後、水酸化ナトリウム（固形細粒状、純度99％
試薬）60質量部を4時間かけて徐々に添加し、さらに3時間反応させた。
次にトルエン200質量部を加えて溶解させた後、蒸留水150質量部を加
えて振とうし、水層を棄却する操作（水洗）を洗浄水が中性になるまで繰り
返し行った後、油層を125℃2 mmHgの減圧条件でエピクロルヒドリン
を留去した。得られた固形物にメチルイソブチルケトン300質量部を加え

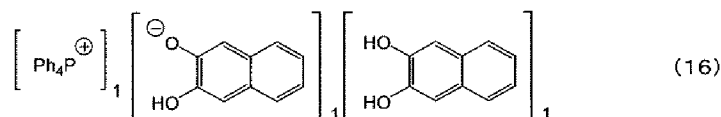
て溶解し、70℃に加熱し、30質量%水酸化ナトリウム水溶液13質量部を1時間かけて添加し、さらに1時間反応した後、静置し、水層を棄却した。油層に蒸留水150質量部を加えて水洗操作を行い、洗浄水が中性になるまで同様の水洗操作を繰り返し行った後、加熱減圧によってメチルイソブチルケトン进行留去し、前記フェノール樹脂系硬化剂1の水酸基がグリシジルエーテル基に置換されたエポキシ樹脂15（エポキシ当量190 g/e q）を得た。

[0158] 無機充填剂（C）としては、電気化学工业（株）製熔融球状シリカFB560（平均粒径30 μm）100質量部、（株）アドマテックス製合成球状シリカSO-C2（平均粒径0.5 μm）6.5質量部、（株）アドマテックス製合成球状シリカSO-C5（平均粒径30 μm）7.5質量部のブレンド品（無機充填剂1）を使用した。

[0159] 硬化促进剂（D）としては、以下の5種を使用した。

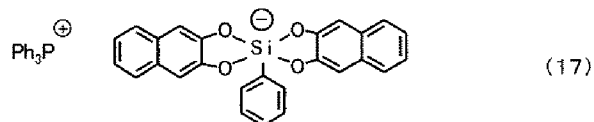
硬化促进剂1：下記式（16）で表される硬化促进剂

[0160] [化18]



[0161] 硬化促进剂2：下記式（17）で表される硬化促进剂

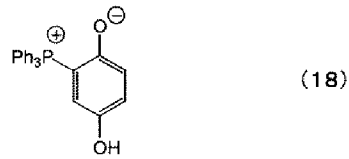
[0162] [化19]



[0163] 硬化促进剂3：下記式（18）で表される硬化促进剂

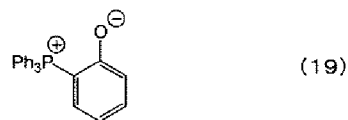
[0164]

[化20]



[0165] 硬化促進剤 4 : 下記式 (1 9) で表される硬化促進剤

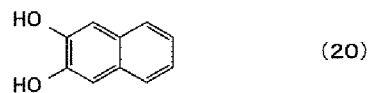
[0166] [化21]



[0167] 硬化促進剤 5 : トリフェニルホスフィン

[0168] 化合物 (E) としては、下記式 (2 0) で表される化合物 (東京化成工業 (株) 製、2, 3 - ナフタレンジオール、純度 9 8 %) を使用した。

[0169] [化22]



[0170] カップリング剤 (F) としては、以下のシランカップリング剤 1 ~ 3 を使用した。

シランカップリング剤 1 : γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業 (株) 製、K B M - 8 0 3)

シランカップリング剤 2 : γ-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、K B M - 4 0 3)

シランカップリング剤 3 : 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、K B M - 5 7 3)

[0171] 無機難燃剤 (G) としては、以下の無機難燃剤 1、2 を使用した。

無機難燃剤 1 : 水酸化アルミニウム (住友化学 (株) 製、C L - 3 0 3) 。

金属水酸化物 - 1 無機難燃剤 2 : 水酸化マグネシウム・水酸化亜鉛固溶体

複合金属水酸化物（タテホ化学工業(株)製、エコーマグZ-10）。

[0172] 着色剤は、三菱化学（株）製のカーボンブラック（MA600）を使用した。

離型剤は、日興ファイン（株）製のカルナバワックス（ニッコウカルナバ、融点83℃）を使用した。

[0173] 後述する実施例及び比較例で得られた封止用樹脂組成物について、次のような測定及び評価を行った。

（評価項目）

スパイラルフロー：低圧トランスファー成形機（コータキ精機（株）製、KTS-15）を用いて、ANSI/ASTM D 3123-72に準じたスパイラルフロー測定用金型に、175℃、注入圧力6.9MPa、保圧時間120秒の条件で樹脂組成物を注入し、流動長を測定した。スパイラルフローは、流動性のパラメータであり、数値が大きい方が流動性が良好である。単位はcm。デュアル・インライン・パッケージ（DIP）、スモール・アウトライン・パッケージ（SOP）、スモール・アウトライン・Jリード・パッケージ（SOJ）への適用を考慮した場合は、60cm以上であることが好ましく、プラスチック・リード付きチップ・キャリア（PLCC）、クワッド・フラット・パッケージ（QFP）、ロー・プロファイル・クワッド・フラット・パッケージ（LQFP）への適用を考慮した場合は、80cm以上であることが好ましく、薄型スモール・アウトライン・パッケージ（TSOP）、薄型クワッド・フラット・パッケージ（TQFP）、テープ・キャリア・パッケージ（TCP）、ボール・グリッド・アレイ（BGA）、チップ・サイズ・パッケージ（CSP）、マトリクス・アレイ・パッケージ・ボール・グリッド・アレイ（MAPBGA）、チップ・スタックド・チップ・サイズ・パッケージへの適用を考慮した場合は110cm以上であることが好ましい。

[0174] 耐燃性：低圧トランスファー成形機（コータキ精機（株）製、KTS-30）を用いて、金型温度175℃、注入時間15秒、硬化時間120秒、注

入圧力 9.8 MPa の条件で、樹脂組成物を注入成形して、3.2 mm 厚の耐燃試験片を作製した。得られた試験片について、UL 94 垂直法の規格に則り耐燃試験を行った。表には、 ΣF 、 F_{max} 及び判定後の耐燃ランク（クラス）を示した。

- [0175] 連続成形性：得られた樹脂組成物を粉末成型プレス機（玉川マシナリー（株）製、S-20-A）にて、重量 15 g、サイズ $\phi 18 \text{ mm} \times$ 高さ約 30 mm となるよう調整し、打錠圧力 600 Pa にて打錠してタブレットを得た。得られたタブレットを装填したタブレット供給マガジンを成形装置内部にセットした。成形には、成形装置として低圧トランスファー自動成形機（第一精工（株）製、GP-ELF）を用いて、金型温度 175 °C、成形圧力 9.8 MPa、硬化時間 120 秒の条件で、樹脂組成物によりシリコンチップ等を封止して 80 ピン QFP（Cu 製リードフレーム、パッケージ外寸：14 mm $\times$ 20 mm $\times$ 2.0 mm 厚、パッドサイズ：8.0 mm $\times$ 8.0 mm、チップサイズ 7.0 mm $\times$ 7.0 mm $\times$ 0.35 mm 厚）を得る成形を、連続で 400 ショットまで行った。この際、25 ショット毎に金型表面の汚れ状態とパッケージの成形状態（未充填の有無）とを確認し、最初に金型の汚れが確認できたショット数、また金型汚れが発生しなかった場合には○印を表の「金型汚れ」の項に、最初に未充填が確認できたショット数、また未充填が発生しなかった場合には○印を表の「充填不良」の項に、それぞれ記載した。なお、金型の表面汚れは、成形した半導体装置の表面に転写してしまう場合や、未充填の前兆である場合があり、好ましくはない。また、使用するタブレットは、実際に成形で使用されるまでの間、成形装置のマガジン内に待機状態にあり、表面温度約 30 °C で、最大 13 個垂直に積み上げた状態にあった。成形装置内でのタブレットの供給搬送は、マガジンの最下部より突き上げピンが上昇することで、最上段のタブレットがマガジン上部から押し出され、機械式アームにて持ち上げられて、トランスファー成形用ポットへと搬送される。このとき、マガジン内で待機中にタブレットが上下で固着すると搬送不良が発生する。表の「搬送不良」の項には、最初に搬送不良

が確認できたショット数、また搬送不良が発生しなかった場合には○印を記載した。

[0176] 耐半田性試験１：低圧トランスファー成形機（第一精工（株）製、G P - E L F）を用いて、金型温度 180℃、注入圧力 7.4 MPa、硬化時間 120 秒間の条件で、樹脂組成物を注入して半導体素子（シリコンチップ）が搭載されたリードフレーム等を封止成形し、80ピン QFP（表面に Cu ストライクメッキを施した Cu 製リードフレーム、サイズは 14×20 mm×厚さ 2.00 mm、半導体素子は 7×7 mm×厚さ 0.35 mm、半導体素子とリードフレームのインナーリード部とは 25 μm 径の金線でボンディングされている。）なる半導体装置を 12 個作製した。ポストキュアとして 175℃で 4 時間加熱処理した半導体装置 12 個を、85℃、相対湿度 60% で 168 時間加湿処理した後、IR リフロー処理（260℃条件）を行った。これらの半導体装置内部の剥離及びクラックの有無を超音波探傷装置（日立建機ファインテック（株）製、m i - s c o p e 10）で観察し、剥離又はクラックのいずれか一方でも発生したものを不良とした。不良半導体装置の個数が n 個であるとき、 $n/12$ と表示した。不良個数が $1/12$ 以下の場合、良好な結果と判断した。

[0177] 耐半田性試験２：上述の耐半田性試験１で、加湿処理条件を 85℃、相対湿度 85%、120 時間としたほかは、耐半田性試験１と同様に試験を実施した。不良個数が $3/12$ 以下の場合、良好な結果と判断した。

[0178] 高温保管特性（High Temperature Storage Life/HTSL）：低圧トランスファー成形機（第 1 精工株式会社製、G P - E L F）を用いて、金型温度 180℃、注入圧力 6.9 ± 0.17 MPa、90 秒の条件で、半導体封止用樹脂組成物を注入して半導体素子（シリコンチップ）が搭載されたリードフレームなどを封止成形し、16ピン型 DIP（Dual Inline Package、42 アロイ製リードフレーム、サイズは 7 mm×11.5 mm×厚さ 1.8 mm、半導体素子は 5×9 mm×厚さ 0.35 mm。半導体素子は、表面に厚さ 5 μm の酸化層を形

成し、さらにその上にラインアンドスペース $10\ \mu\text{m}$ のアルミ配線パターンを形成したものであり、素子上のアルミ配線パッド部とリードフレームパッド部とは $25\ \mu\text{m}$ 径の金線でボンディングされている) なる半導体装置を製作した。ポストキュアとして 175°C で4時間加熱処理した半導体装置20個の初期抵抗値を測定し、 185°C 1000時間の高温保管処理を行った。高温処理後に半導体装置の抵抗値を測定し、初期抵抗値の125%となった半導体装置を不良とし、不良半導体装置の個数が n 個であるとき、 $n/20$ と表示した。不良個数が $2/20$ 以下の場合、良好な結果と判断した。

[0179] 実施例及び比較例について、表2、表3及び表4に示す配合量に従い各成分をミキサーを用いて、常温で混合し、 80°C ～ 100°C の加熱ロールで熔融混練し、その後冷却し、次いで粉砕して、封止用樹脂組成物を得た。得られた封止用樹脂組成物を用いて、上記の測定及び評価を行った。その結果を表1及び表2に示す。

[0180]

[表2]

表 2

	実 施 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
フェノール樹脂系硬化剤1	5.50									
フェノール樹脂系硬化剤2		5.73		5.64	5.98	4.88	4.94	5.81		
フェノール樹脂系硬化剤3			6.29						6.44	6.20
フェノール樹脂系硬化剤4										
フェノール樹脂系硬化剤5										
フェノール樹脂系硬化剤6										
エポキシ樹脂1	8.48	8.25	7.69						3.77	3.89
エポキシ樹脂2				8.34						
エポキシ樹脂3					8.00					
エポキシ樹脂4						9.10				
エポキシ樹脂5							9.04			
エポキシ樹脂6								8.17		
エポキシ樹脂7									3.77	
エポキシ樹脂8										3.89
エポキシ樹脂9										
エポキシ樹脂10										
エポキシ樹脂11										
エポキシ樹脂12										
エポキシ樹脂13										
エポキシ樹脂14										
無機充填剤1	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
硬化促進剤1	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
硬化促進剤2										
硬化促進剤3										
硬化促進剤4										
硬化促進剤5										
化合物(E)										
シランカップリング剤1	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
シランカップリング剤2	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
シランカップリング剤3	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
無機難燃剤1										
無機難燃剤2										
カーボンブラック	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
カルナバワックス	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
スパイラルフロー [cm]	122	112	112	124	131	121	82	128	74	72
耐燃性	ΣF [秒]	15	16	14	13	12	13	2	2	12
	Fmax [秒]	6	4	5	6	5	6	1	1	4
	耐燃ランク	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
連続成形性	金型汚れ	350	375	375	350	350	350	○	○	400
	充填不良	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	搬送不良	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐半田性試験1 (n=12中の不良数)	0/12	0/12	0/12	0/12	0/12	0/12	0/12	0/12	0/12	0/12
耐半田性試験2 (n=12中の不良数)	1/12	2/12	1/12	1/12	1/12	0/12	0/12	2/12	1/12	1/12
高温保管特性 (HTSL)	1/20	2/20	1/20	2/20	1/20	2/20	0/20	0/20	0/20	0/20

[0181]

[表3]

表 3

	実 施 例									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
フェノール樹脂系硬化剤1		4.92	5.12	4.98						
フェノール樹脂系硬化剤2					5.26	5.52	5.79	5.87	5.87	5.87
フェノール樹脂系硬化剤3	6.12									
フェノール樹脂系硬化剤4										
フェノール樹脂系硬化剤5										
フェノール樹脂系硬化剤6										
エポキシ樹脂1	3.93	4.53	4.43	4.50	4.36	4.23				
エポキシ樹脂2										
エポキシ樹脂3										
エポキシ樹脂4										
エポキシ樹脂5										
エポキシ樹脂6							8.14	8.26	8.26	8.26
エポキシ樹脂7										
エポキシ樹脂8										
エポキシ樹脂9	3.93									
エポキシ樹脂10		4.53								
エポキシ樹脂11			4.43							
エポキシ樹脂12				4.50						
エポキシ樹脂13					4.36					
エポキシ樹脂14						4.23				
無機充填剤1	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
硬化促進剤1	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40				
硬化促進剤2							0.45			
硬化促進剤3								0.25		
硬化促進剤4									0.25	
硬化促進剤5										0.20
化合物(E)										0.05
シランカップリング剤1	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
シランカップリング剤2	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
シランカップリング剤3	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
無機難燃剤1										
無機難燃剤2										
カーボンブラック	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
カルナバワックス	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
スパイラルフロー [cm]	104	72	72	81	82	77	120	134	129	134
耐燃性	Σ F [秒]	4	12	14	11	3	24	1	2	3
	Fmax [秒]	1	6	5	5	1	7	1	1	2
	耐燃ランク	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
連続成形性	金型汚れ	375	375	375	375	350	○	○	375	375
	充填不良	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	搬送不良	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐半田性試験1 (n=12中の不良数)	0/12	0/12	0/12	0/12	0/12	0/12	0/12	0/12	0/12	0/12
耐半田性試験2 (n=12中の不良数)	2/12	0/12	0/12	0/12	1/12	1/12	1/12	0/12	0/12	0/12
高温保管特性 (HTSL)	0/20	2/20	1/20	2/20	0/20	2/20	0/20	0/20	0/20	0/20

[0182]

[表4]

表 4

	実 施 例					比 較 例				
	21	22	23	24	25	1	2	3	4	5
フェノール樹脂系硬化剤1		5.50	5.50							
フェノール樹脂系硬化剤2	6.41			4.88	5.55					
フェノール樹脂系硬化剤3										
フェノール樹脂系硬化剤4						5.34			3.06	
フェノール樹脂系硬化剤5							6.63			
フェノール樹脂系硬化剤6								7.14	3.06	7.53
エポキシ樹脂1		8.48	8.48			8.64	7.35	6.84	7.86	
エポキシ樹脂2										
エポキシ樹脂3										
エポキシ樹脂4				9.10						
エポキシ樹脂5	11.72									
エポキシ樹脂6										
エポキシ樹脂7										6.35
エポキシ樹脂8										
エポキシ樹脂9										
エポキシ樹脂10										
エポキシ樹脂11										
エポキシ樹脂12										
エポキシ樹脂13										
エポキシ樹脂14										
エポキシ樹脂15					8.43					
無機充填剤1	81	82	82	85	85	85	85	85	85	85
硬化促進剤1		0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
硬化促進剤2										
硬化促進剤3										
硬化促進剤4										
硬化促進剤5	0.20									
化合物(E)	0.05									
シランカップリング剤1	0.07	0.07	0.07	0.11	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
シランカップリング剤2	0.07	0.07	0.07	0.11	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
シランカップリング剤3	0.08	0.08	0.08		0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
無機難燃剤1		3.0								
無機難燃剤2			3.0							
カーボンブラック	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
カルナバワックス	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
スパイラルフロー [cm]	110	113	111	95	100	45	129	134	80	80
耐燃性	Σ F [秒]	4	3	4	14	3	42	11	3	29
	Fmax [秒]	2	2	2	6	2	13	7	2	7
	耐燃ランク	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-1
連続成形性	金型汚れ	○	○	○	350	-	○	225	200	175
	充填不良	○	○	○	○	-	125	250	225	200
	搬送不良	○	○	○	○	-	○	○	○	○
耐半田性試験1 (n=12中の不良数)	0/12	0/12	0/12	0/12	-	11/12	0/12	0/12	4/12	-
耐半田性試験2 (n=12中の不良数)	0/12	1/12	2/12	3/12	-	12/12	7/12	5/12	9/12	-
高温保管特性 (HTSL)	0/20	1/20	1/20	2/20	-	2/20	14/20	11/20	9/20	-
T _g [DMA tan δ]	-	-	-	-	230	-	-	-	-	270
重量減少率 (200°C/1000hrs) [%]	-	-	-	-	0.08	-	-	-	-	0.41

[0183] 実施例1～24は、一般式(1)で表される構造を有する1以上の重合体を含み、一般式(1)において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分(A-1)と、 $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分(A-2)とを必須成分とし、電界脱離質量分析による測定で、一般式(1)において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分(A-1)の相対強度の合計が、フェノール樹脂系硬化剤(A)全体

の相対強度の合計に対して5%以上であるフェノール樹脂系硬化剤であって、一価ヒドロキシフェニレン構造である k 個の繰り返し単位と2価ヒドロキシフェニレン構造である m 個の繰り返し単位とは、それぞれが連続で並んでいても、お互いが交互もしくはランダムに並んでいてもよいが、それぞれの間には必ずビフェニレン基を含む構造である $k + m - 1$ 個の繰り返し単位で連結されているフェノール樹脂系硬化剤（A）と、エポキシ樹脂（B）と、無機充填剤（C）と、を含む封止用樹脂組成物であり、フェノール樹脂系硬化剤（A）の種類を変えたもの、エポキシ樹脂（B）の種類を変えたもの、無機充填剤（C）の配合量を変えたもの、硬化促進剤（D）の種類を変えたもの、化合物（E）を添加したもの、カップリング剤（F）の種類を変えたもの、ならびに、無機難燃剤（G）を添加したもの等を含むものであるが、いずれにおいても、流動性（スパイラルフロー）、耐燃性、連続成形性（金型汚れ、充填性、搬送性）、耐半田性、高温保管特性のバランスに優れた結果が得られた。

[0184] また、実施例1～24においては、硬化剤としてフェノール樹脂系硬化剤（A）を用いているため、これと、特定のエポキシ樹脂（B）、硬化促進剤（D）、化合物（E）及びカップリング剤（F）とを組み合わせる用いることによる効果として、下記に示すような効果が得られることが分かった。

エポキシ樹脂（B）として、結晶性エポキシ樹脂であるエポキシ樹脂1～4、6のみを用いた実施例1～6、8、17～20では、特に流動性に優れる結果が得られた。

また、エポキシ樹脂（B）として、多官能エポキシ樹脂であるエポキシ樹脂7～9を用いた実施例9～11では、特に高温保管特性に優れる結果が得られた。

また、エポキシ樹脂（B）として、フェノールフタレイン型エポキシ樹脂であるエポキシ樹脂5を用いた実施例7、21では、無機充填剤含有率が低い場合も含めて、耐燃性、高温保管特性、耐半田性、連続成形性に優れる結果が得られた。

また、エポキシ樹脂（B）として、アラルキル型エポキシ樹脂、フェノール変性芳香族炭化水素－ホルムアルデヒド樹脂型エポキシ樹脂であるエポキシ樹脂 10～12 を用いた実施例 12～14 では、特に耐半田性に優れる結果が得られた。

また、エポキシ樹脂（B）として、ナフタレン骨格又はアントラセン骨格を有するエポキシ樹脂であるエポキシ樹脂 6、9、13 を用いた実施例 8、11、15、17～20 では、特に耐燃性、高温保管特性に優れる結果が得られた。

また、エポキシ樹脂（B）として、前記一般式（B1）で表されるエポキシ樹脂であるエポキシ樹脂 15 を用いた実施例 25 では、硬化物のガラス転移温度（ T_g ）が 230℃であり、実施例 1～24 の T_g が 150℃～190℃であったことからより高い T_g が得られ、さらに、高い T_g を示した比較例 5 に対して極めて小さい重量減少率であったことから硬化物の耐燃性および流動性の特性を維持しつつ、硬化物のガラス転移温度（ T_g ）の向上および重量減少率の低減の双方を実現する結果が得られた。

また、硬化促進剤（D）として、テトラ置換ホスホニウム化合物、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物である硬化促進剤 1、2 を用いた実施例 8、17 では、硬化促進剤（D）以外は同一である他の実施例（実施例 18、19）と比較して、特に連続成形性に優れる結果が得られた。

また、硬化促進剤（D）として、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である硬化促進剤 3、4 を用いた実施例 18、19 では、硬化促進剤（D）以外は同一である他の実施例（実施例 8、17）と比較して、特に流動性、耐半田性に優れる結果が得られた。

また、化合物（E）を用いた実施例 20～21 は、硬化促進剤（D）として潜伏性を有しないリン原子含有硬化促進剤である硬化促進剤 5 を用いているにもかかわらず、良好な流動性を示し、かつ連続成形性に優れる結果が得られた。

また、カップリング剤（F）として第二級アミン構造を有するシランカッ

プリング剤であるシランカップリング剤 3 を用いた実施例 6 では、カップリング剤 (F) 以外は同一である他の実施例 (実施例 24) と比較して、特に流動性、耐半田性に優れる結果が得られた。

[0185] 一方、フェノール樹脂系硬化剤 (A) の代わりに、一般式 (1) において $k = 0$ 、かつ $m \geq 2$ である重合体成分 (A-2) のみからなるフェノール樹脂系硬化剤 4 を用いた比較例 1 では、流動性、耐燃性、連続成形性、耐半田性に劣る結果となった。

また、フェノール樹脂系硬化剤 (A) の代わりに、一般式 (1) において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分 (A-1) の相対強度の合計が、フェノール樹脂系硬化剤 (A) 全体の相対強度の合計に対して 5%未満であるフェノール樹脂系硬化剤 5 を用いた比較例 2 では、連続成形性、高温保管特性に劣る結果となった。また、耐半田性についても、条件が厳しい場合には劣る結果となった。

また、フェノール樹脂系硬化剤 (A) の代わりに、一般式 (1) において $k \geq 2$ 、 $m = 0$ である重合体成分 (A-3) のみからなるフェノール樹脂に相当する、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂であるフェノール樹脂系硬化剤 6 を用いた比較例 3 では、連続成形性、高温保管特性に劣る結果となった。また、耐半田性についても、条件が厳しい場合には劣る結果となった。

さらに、フェノール樹脂系硬化剤 (A) の代わりに、一般式 (1) において $k = 0$ 、かつ $m \geq 2$ である重合体成分 (A-2) のみからなるフェノール樹脂系硬化剤 4 と、一般式 (1) において $k \geq 2$ 、 $m = 0$ である重合体成分 (A-3) のみからなるフェノール樹脂に相当する、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂であるフェノール樹脂系硬化剤 6 とを併用した比較例 4 においても、連続成形性、耐半田性、高温保管特性に劣る結果となった。

高い T_g に特徴を有する比較例 5 については、実施例 25 との比較において、高い T_g が得られるものの、耐燃性が十分でなく、 200°C 1000 時

間のような高温での重量減少が大きく、自動車用途やS i C素子を搭載したパッケージ用途には耐燃性、耐熱性が十分でないという結果となった。

産業上の利用可能性

[0186] 本発明に従うと、耐半田性、難燃性、連続成形性、流動特性及び高温保管特性、耐熱性のバランスに優れた封止用樹脂組成物、ならびに、その硬化物により素子を封止してなる信頼性に優れた電子部品装置を経済的に得ることができるため、工業的な樹脂封止型電子部品装置、特に車載用電子機器等の、より厳しい環境下での動作信頼性が求められる樹脂封止型電子部品装置の製造に好適に用いることができる。したがって、産業上の利用可能性を有する。

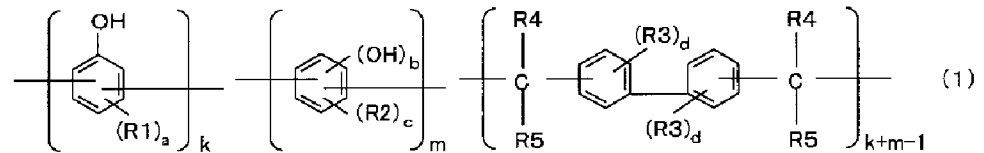
符号の説明

- [0187]
- 1 半導体素子
 - 2 ダイボンド材硬化体
 - 3 ダイパッド
 - 4 ワイヤ
 - 5 リードフレーム
 - 6 封止用樹脂組成物の硬化体
 - 7 ソルダーレジスト
 - 8 基板
 - 9 半田ボール

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）：

[化1]



（一般式（１）において、R 1 及びR 2 は、互いに独立して、炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基であり、R 3 は、互いに独立して、炭素数 1 ～ 1 0 の炭化水素基であり、R 4 及びR 5 は、互いに独立して、水素又は炭素数 1 ～ 1 0 の炭化水素基である。a は 0 ～ 3 の整数、b は 2 ～ 4 の整数、c は 0 ～ 2 の整数、d は 0 ～ 4 の整数である。k 及びm は、互いに独立して、0 ～ 1 0 の整数であり、 $k + m \geq 2$ である。置換もしくは無置換の一価ヒドロキシフェニレン構造である k 個の繰り返し単位と多価ヒドロキシフェニレン構造である m 個の繰り返し単位とは、それぞれが連続で並んでいても、お互いが交互もしくはランダムに並んでいてもよいが、それぞれの間は必ず置換もしくは無置換のビフェニレン基を含む構造である $k + m - 1$ 個の繰り返し単位で連結されている。）

で表される構造を有する 1 以上の重合体を含むフェノール樹脂系硬化剤（A）と、エポキシ樹脂（B）と、無機充填剤（C）と、を含み、前記フェノール樹脂系硬化剤（A）は、上記一般式（１）において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分（A－１）と、 $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分（A－２）とを必須成分とし、電界脱離質量分析による測定で、上記一般式（１）において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分（A－１）の相対強度の合計が、該フェノール樹脂系硬化剤（A）全体の相対強度の合計に対して 5 % 以上である、ことを特徴とする封止用樹脂組成物。

- [請求項2] 前記フェノール樹脂系硬化剤（A）は、電界脱離質量分析による測定で、上記一般式（1）において $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分（A-2）の相対強度の合計が、該フェノール樹脂系硬化剤（A）全体の相対強度の合計に対して 75% 以下である、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項3] 前記フェノール樹脂系硬化剤（A）は、電界脱離質量分析による測定で、上記一般式（1）において $k \geq 1$ 、 $m \geq 1$ である重合体成分（A-1）の相対強度の合計が、該フェノール樹脂系硬化剤（A）全体の相対強度の合計に対して 5% 以上、80% 以下であり、かつ $k = 0$ 、 $m \geq 2$ である重合体成分（A-2）の相対強度の合計が、該フェノール樹脂系硬化剤（A）全体の相対強度の合計に対して 20% 以上、75% 以下である、
ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項4] 前記フェノール樹脂系硬化剤（A）は、前記一般式（1）において一価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰返し数 k の平均値 k_0 と、多価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰返し数 m の平均値 m_0 との比が、 $18/82 \sim 82/18$ であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項5] 前記フェノール樹脂系硬化剤（A）は、前記一般式（1）において一価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰返し数 k の平均値 k_0 が $0.5 \sim 2.0$ であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項6] 前記フェノール樹脂系硬化剤（A）は、前記一般式（1）において多価ヒドロキシフェニレン構造単位の繰返し数 m の平均値 m_0 が $0.4 \sim 2.4$ であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。
- [請求項7] 前記無機充填剤（C）の含有量が全樹脂組成物に対して 70 質量% 以上、93 質量% 以下であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいづ

れか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。

[請求項8] カップリング剤 (F) をさらに含むことを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。

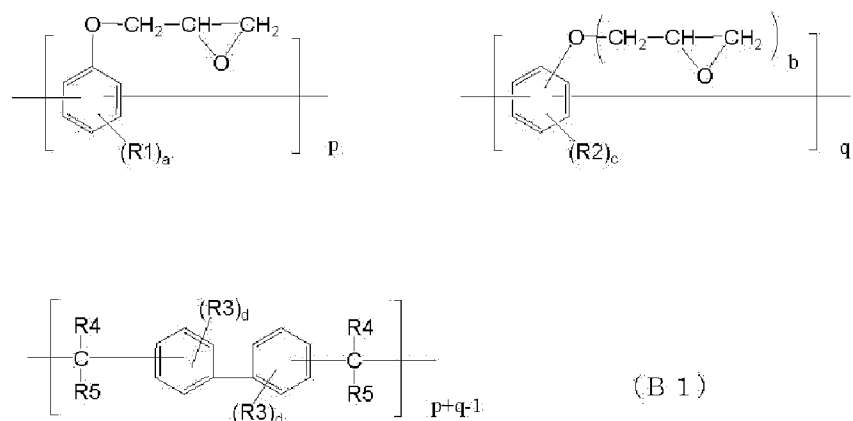
[請求項9] 前記カップリング剤 (F) が第二級アミン構造を有するシランカップリング剤を含むことを特徴とする請求項 8 に記載の封止用樹脂組成物。

[請求項10] 前記フェノール樹脂系硬化剤 (A) の水酸基当量が 90 g/eq 以上、 190 g/eq 以下であることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。下限 90 に変えた。

[請求項11] 前記エポキシ樹脂 (B) が、結晶性エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂、フェノールフタレイン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種のエポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。

[請求項12] 前記エポキシ樹脂 (B) が、下記一般式 (B1) で表されるエポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。

[化2]



(一般式 (B 1) において、R 1 及び R 2 は、互いに独立して、炭素

数 1 ～ 5 の炭化水素基であり、 R_3 は、互いに独立して、炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基であり、 R_4 及び R_5 は、互いに独立して、水素又は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基である。 a は 0 ～ 3 の整数、 b は 2 ～ 4 の整数、 c は 0 ～ 2 の整数、 d は 0 ～ 4 の整数である。 p 及び q は、互いに独立して、0 ～ 10 の整数であり、 $p+q \geq 2$ である。置換もしくは無置換の一価グリシジル化フェニレン構造である p 個の繰り返し単位と多価グリシジル化フェニレン構造である q 個の繰り返し単位とは、それぞれが連続で並んでいても、お互いが交互もしくはランダムに並んでいてもよいが、それぞれの間には必ず置換もしくは無置換のビフェニレン基を含む構造である $p+q-1$ 個の繰り返し単位で連結されている。)

[請求項13] 硬化促進剤 (D) をさらに含むことを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。

[請求項14] 前記硬化促進剤 (D) が、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からなる群から選択される少なくとも 1 種の硬化促進剤を含むことを特徴とする請求項 13 に記載の封止用樹脂組成物。

[請求項15] 芳香環を構成する 2 個以上の隣接する炭素原子にそれぞれ水酸基が結合した化合物 (E) をさらに含むことを特徴とする請求項 1 から 14 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。

[請求項16] 無機難燃剤 (G) をさらに含むことを特徴とする請求項 1 から 15 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。

[請求項17] 前記無機難燃剤 (G) が金属水酸化物、又は複合金属水酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 から 16 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。

[請求項18] 請求項 1 から 17 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物を硬化させた硬化物で素子を封止して得られることを特徴とする電子部品装



[図1]

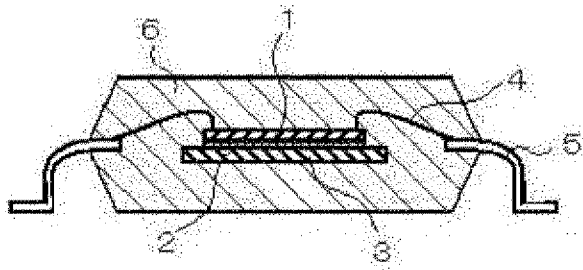


FIG.1

[図2]

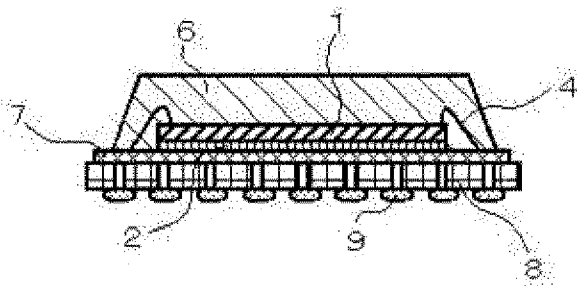
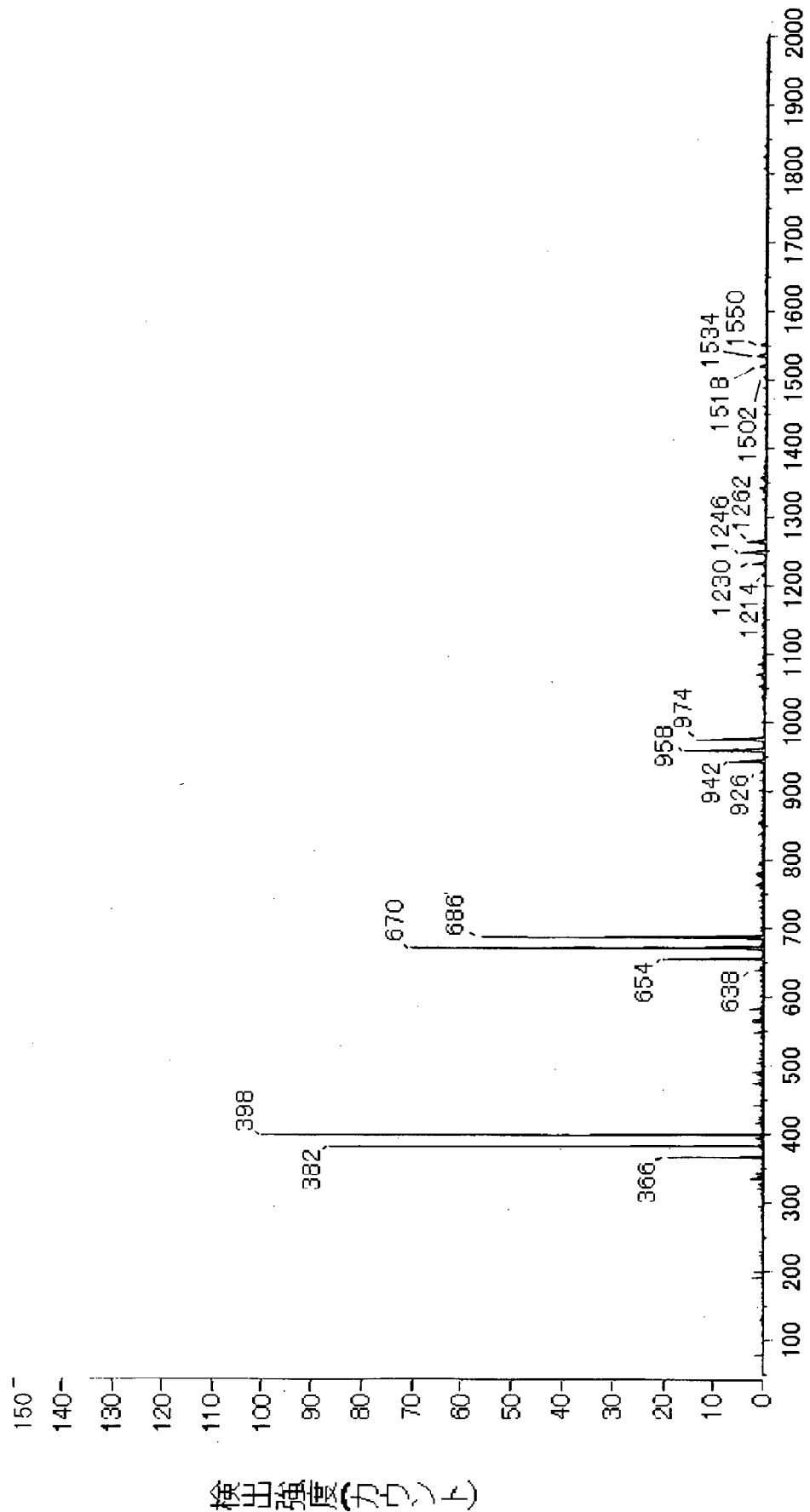


FIG.2

【図3】

[Mass Spectrum]
 Data :
 Sample: Sample 30 70
 Note : DMSO 1% Solution
 Inlet : Direct Ion Mode : FD+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 7.38 min Scan# : (1,60)
 BP : m/z 398.3089 Int. : 6.83
 Output m/z Range : 50.0000 to 2002.6528 Cut Level : 0.00 %
 6477472



質量電荷比(m/z)

FIG.3

【図4】

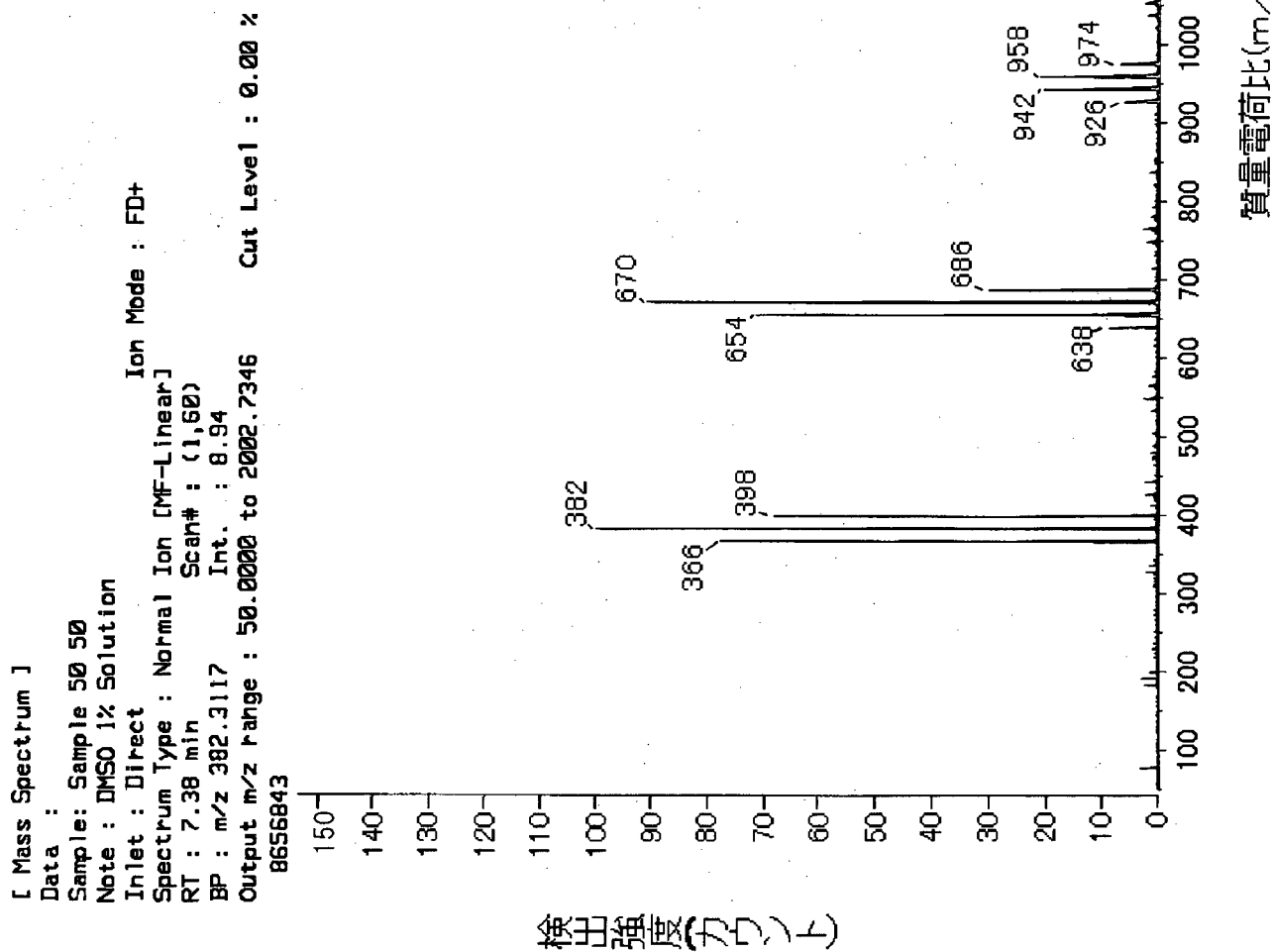


FIG.4

【図5】

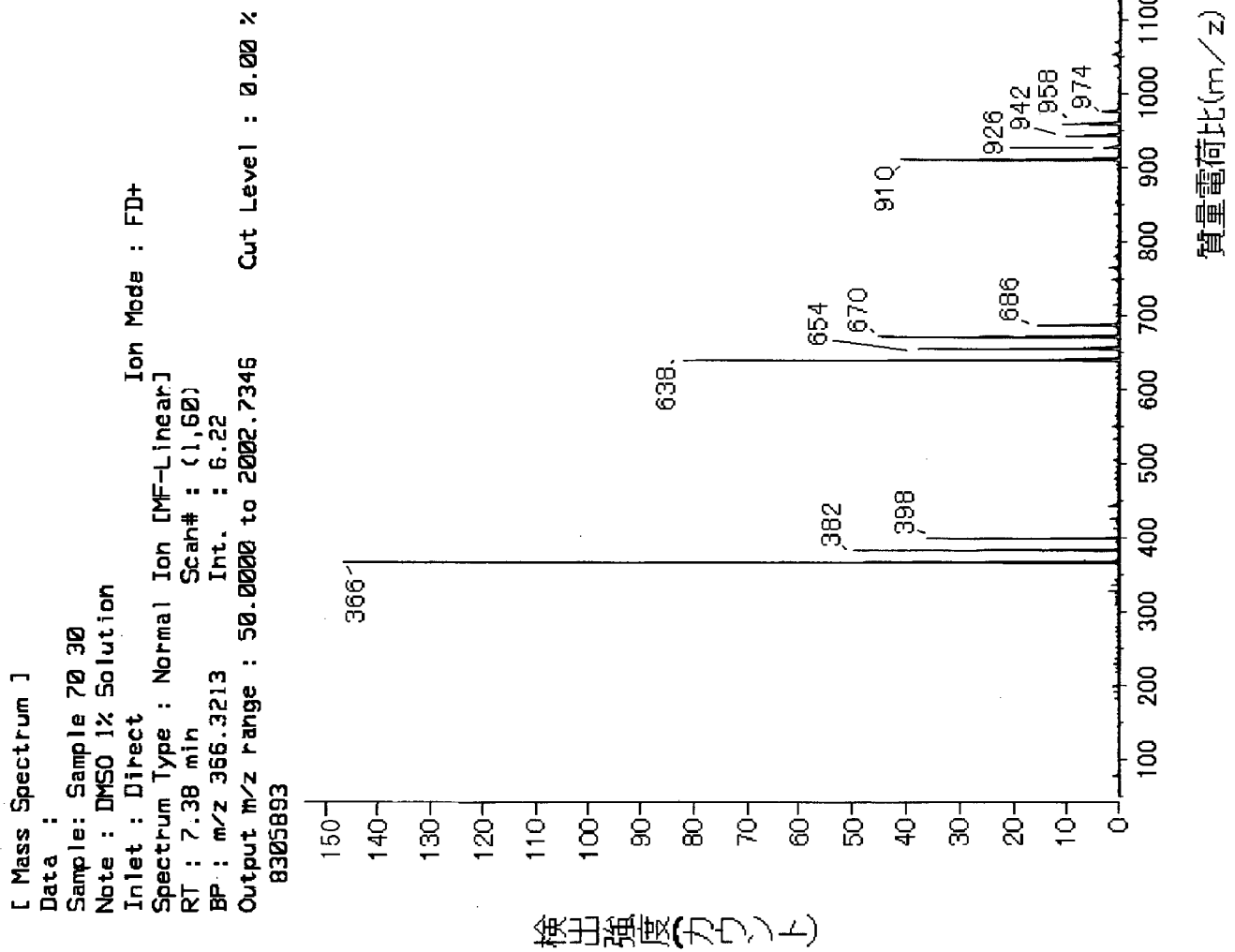


FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/62(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/62, C08K3/00, C08L63/00, H01L23/29, H01L23/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/007827 A1 (Ube Industries, Ltd.), 18 January 2007 (18.01.2007), claims; paragraphs [0025], [0028], [0029], [0031]; examples (Family: none)	1-18
A	JP 2008-266647 A (Chang Chun Plastics Co., Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), entire text & US 2008/0262127 A1	1-18
A	JP 7-292066 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 07 November 1995 (07.11.1995), entire text (Family: none)	1-18



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
20 December, 2011 (20.12.11)

Date of mailing of the international search report
27 December, 2011 (27.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073963

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-274217 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), entire text (Family: none)	1-18

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, C08K3/00 (2006.01)i, C08L63/00 (2006.01)i, H01L23/29 (2006.01)i, H01L23/31 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G59/62, C08K3/00, C08L63/00, H01L23/29, H01L23/31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2007/007827 A1 (宇部興産株式会社) 2007.01.18, 特許請求の範囲、【0025】【0028】【0029】【0031】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 8
A	JP 2008-266647 A (長春人造樹脂廠股▲分▼有限公司) 2008.11.06, 全文 & US 2008/0262127 A1	1 - 1 8
A	JP 7-292066 A (日本化薬株式会社) 1995.11.07, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 8

☒ 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 0 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

久保 道弘

4 J

4 5 1 4

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
A	JP 2006-274217 A (住友ベークライト株式会社) 2006.10.12, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 8