(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4334446号
(P4334446)

(45)発行日　平成21年9月30日(2009.9.30)　(24)登録日　平成21年7月3日(2009.7.3)

(51)Int.Cl.		F I		
C08L 63/00	(2006.01)	C08L	63/00	C
C08G 59/20	(2006.01)	C08G	59/20	
C08K 3/00	(2006.01)	C08K	3/00	
H01L 23/29	(2006.01)	H01L	23/30	R
H01L 23/31	(2006.01)			

請求項の数 7　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2004-274906(P2004-274906)
(22)出願日　平成16年9月22日(2004.9.22)
(62)分割の表示　特願平7-202170の分割
原出願日　平成7年8月8日(1995.8.8)
(65)公開番号　特開2005-36241(P2005-36241A)
(43)公開日　平成17年2月10日(2005.2.10)
審査請求日　平成16年10月5日(2004.10.5)
審判番号　不服2007-14935(P2007-14935/J1)
審判請求日　平成19年5月24日(2007.5.24)

(73)特許権者　000002886
ＤＩＣ株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100124970
弁理士　河野　通洋
(72)発明者　小椋　一郎
千葉県市原市辰巳台東４－４－４３６
(72)発明者　北沢　　清一
千葉県市原市西広４７４－２
(72)発明者　小林　　紀男
千葉県千葉市花見川区こてはし台１－２２－７

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体封止材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

エポキシ樹脂（Ａ）と、硬化剤（Ｂ）と、無機充填剤（Ｃ）を必須成分とする半導体封止材料において、エポキシ樹脂（Ａ）が、不飽和脂環式化合物とフェノール類との重付加反応した構造を有する化合物とエピハロヒドリンとの反応物であって、かつ、エポキシ樹脂（Ａ）がＧＰＣでのポリスチレン換算数平均分子量１００～２２０の範囲内に検出される、フェノール類１分子と不飽和脂環式化合物１分子が結合した置換フェノール類のモノグリシジルエーテルを主たる成分とする低分子量物質を０．１～２．０重量％の範囲で含有するものであることを特徴とする半導体封止材料。

【請求項２】

エポキシ樹脂（Ａ）が、分子中の芳香核の核体数における２核体成分の含有率が４０～７５重量％のものである請求項１記載の半導体封止材料。

【請求項３】

エポキシ樹脂（Ａ）が、１５０℃における溶融粘度が１．０ポイズ以下のものである請求項１または２記載の半導体封止材料。

【請求項４】

エポキシ樹脂（Ａ）が、エポキシ当量２３５～２８０ｇ／ｅｑの範囲のものである請求項１、２または３記載の半導体封止材料。

【請求項５】

不飽和脂環式化合物が、ジシクロペンタジエンであり、かつ、フェノール類がフェノール

である請求項１、２、３または４記載の半導体封止材料。
【請求項６】
エポキシ樹脂（Ａ）が、不飽和脂環式化合物とフェノール類との重付加反応した構造を有する化合物とエピハロヒドリンとの反応物であって、かつ、エポキシ樹脂（Ａ）がＧＰＣでのポリスチレン換算数平均分子量が１００～２２０の範囲内に検出される、フェノール類１分子と不飽和脂環式化合物１分子が結合した置換フェノール類のモノグリシジルエーテルを主たる成分とする低分子量物質を０．１～２．０重量％の範囲で含有するものであり、かつ分子中の芳香核の核体数における２核体成分の含有率が４５～６５重量％のものであり、かつ１５０℃における溶融粘度が０．１～０．６ポイズのものであり、かつエポキシ当量２３５～２５５ｇ／ｅｑの範囲のものである請求項１～５の何れか１つに記載の半導体封止材料。
【請求項７】
無機充填剤（Ｃ）の充填率が、材料中７５～９０重量％である請求項１～６記載の半導体封止材料。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は新規な特に流動性、硬化性、耐熱性、耐水性のバランスに優れ、表面実装時の耐ハンダクラック性に優れた半導体封止材料に関する。
【背景技術】
【０００２】
エポキシ樹脂は、種々の硬化剤で硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などの優れた硬化物となり、接着剤、塗料、積層板、成形材料、注形材料等、幅広い分野に使用されている。
【０００３】
また、特に半導体封止材料用途においては、近年、従来のピン挿入方式から表面実装方式に実装方法が急速に移行しつつあり、優れた耐ハンダクラック性を有する半導体封止材料が求められている。さらには高実装密度化に対応するため半導体のパッケージが薄型化する傾向にあり、厚さが１ｍｍ以下のＴＳＯＰ型パッケージも使用される様になった。従ってこれらに対応するため、耐ハンダクラック性に加え、低溶融粘度で流動性の高い材料が求められている。
【０００４】
従来より、半導体封止材料用途には、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（以下「ＥＣＮ」という）が広く使用されているが、当該樹脂は耐熱性には優れるものの、流動性と耐ハンダクラック性に劣るという欠陥を有していた。
【０００５】
そこで流動性に優れる高性能半導体封止材料としてジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を用いた封止材が、例えば下記公報に記載されている。
【特許文献１】特開昭６１－２９３２１９号公報
【特許文献２】特開昭６１－２９１６１５号公報
【特許文献３】特開昭６１－１６８６１８号公報
【特許文献４】特開平４－１９９８５５号公報
【特許文献５】ＵＳＰ４，７０１，４８１号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかし、上記の何れのエポキシ樹脂組成物も半導体を封止する際の成形時の流動性は良好であるものの、封止硬化後の耐熱性が十分でないという課題を有していた。
【０００７】
本発明が解決しようとする課題は、流動性が良好で半導体を封止する際の成形に優れる上

に、更に封止硬化後の耐熱性に優れる半導体封止材料を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
本発明者等は鋭意検討した結果、エポキシ樹脂として不飽和脂環式化合物とフェノール類の重付加反応物とエピハロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂であって、ＧＰＣでのポリスチレン換算数平均分子量が１００～２２０の範囲内に検出される、フェノール類１分子と不飽和脂環式化合物１分子が結合した置換フェノール類のモノグリシジルエーテルを主たる成分とする低分子量物質を０．１～２．０重量％の範囲で含有するものであるエポキシ樹脂を用いることにより硬化物の耐熱性を低下させることなく、流動性を向上させて成形性を改善できることを見いだし本発明を完成するに至った。
【０００９】
即ち、本発明はエポキシ樹脂（Ａ）と、硬化剤（Ｂ）と、無機充填剤（Ｃ）を必須成分とする半導体封止材料において、エポキシ樹脂（Ａ）が、不飽和脂環式化合物とフェノール類との重付加反応した構造を有する化合物とエピハロヒドリンとの反応物であって、かつ、エポキシ樹脂（Ａ）がＧＰＣでのポリスチレン換算数平均分子量１００～２２０の範囲内に検出される、フェノール類１分子と不飽和脂環式化合物１分子が結合した置換フェノール類のモノグリシジルエーテルを主たる成分とする低分子量物質を０．１～２．０重量％の範囲で含有するものであることを特徴とする半導体封止材料に関する。
【発明の効果】
【００１０】
本発明によれば、流動性が良好で半導体を封止する際の成形に優れる上に、更に封止硬化後の耐熱性に優れるエポキシ樹脂組成物及び半導体封止材料を提供できる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１１】
本発明で用いるエポキシ樹脂（Ａ）は、不飽和脂環式化合物とフェノール類との重付加反応した構造を有する化合物にエピハロヒドリンを反応させて得られる種々の構造のものが共存しており、また、様々な分子量の分子量分布を有するものであって、かつ、ＧＰＣでのポリスチレン換算数平均分子量が１００～２２０の範囲内に検出される、フェノール類１分子と不飽和脂環式化合物１分子が結合した置換フェノール類のモノグリシジルエーテルを主たる成分とする低分子量物質を０．１～２．０重量％の範囲で含有するものである。
【００１２】
本発明においてはこの様なエポキシ樹脂を用いることにより硬化物の耐熱性を低下させることなく、流動性を向上させて成形性を改善できる。
【００１３】
本発明で使用されるエポキシ樹脂（Ａ）を誘導するフェノール類としては、フェノール、及びアルキル基、アルケニル基、アリル基、アリール基、アラルキル基或いはハロゲン基等が結合した置換フェノール類が挙げられる。具体的に例示すると、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ビニルフェノール、イソプロペニルフェノール、アリルフェノール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、クロルフェノール、ブロムフェノール（各々ｏ、ｍ、ｐ－異性体を含む）、ビスフェノールＡ、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等が例示されるが、これらに限定されるものではない。またこれらの混合物を用いても構わない。これらの中でも流動性および硬化性が優れる点からフェノール、クレゾールが特に好ましい。
【００１４】
また不飽和脂環式化合物としては、１分子中に不飽和二重結合を２つ以上有する脂肪族環状炭化水素化合物であれば、特に限定されないが、例示するならばジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、４－ビニルシクロヘキセン、５－ビニルノルボナ－２－エン、α－ピネン、β－ピネン、リモネン等が挙げられる。これらの中でも特性バランス、特に

耐熱性、吸湿性の点からジシクロペンタジエンが好ましい。またジシクロペンタジエンは石油留分中に含まれることから、工業用ジシクロペンタジエンには他の脂肪族或いは芳香族性ジエン類等が不純物として含有されることがあるが、耐熱性、硬化性、成形性等を考慮すると、ジシクロペンタジエンの純度９０重量％以上の製品を用いることが望ましい。

【００１５】

またここでいう２核体とは、不飽和脂環式化合物とフェノール類の反応物中の、脂環式化合物を結接基としたビスフェノール化合物のジグリシジルエーテル物を指す。この含有量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって分析された重量割合で表される値である。

【００１６】

本発明で用いるエポキシ樹脂（Ａ）を得るには、特にその製造方法が限定されるものでなく、上述したフェノール類と不飽和脂環式化合物との重付加反応体である中間体（以下、この重付加反応体である中間体を単に「中間体」と略記する）とエピハロヒドヒンを反応させればよい。

【００１７】

ここで、中間体は、特にその製造条件が限定されるものではないが、エポキシ樹脂（Ａ）の１５０℃での溶融粘度を１．０ポイズ以下にし、かつ２核体成分の含有量を４０～７５重量％、より好ましくは４５～６５重量％の範囲に設定するためには、反応時のフェノール類と不飽和脂環式化合物のモル比率を調整することが好ましく、不飽和脂環式化合物１モルに対してフェノール類を４モル以上使用することが好ましい。なかでもフェノール類／不飽和脂環式化合物＝２．５／１～１５／１（モル比率）の範囲内で合成すると、目的のエポキシ樹脂を得るに好ましい中間体が得られる。

【００１８】

また最終的に得られるエポキシ樹脂を、ＧＰＣでのポリスチレン換算数平均分子量が１００～２２０の範囲内に検出される物質を０．１～２．０重量％の範囲で含有するエポキシ樹脂（Ａ）に調整する方法として、（１）中間体を製造する際、重付加反応を行った後のフェノール類及び、未反応フェノール類１分子に不飽和脂環式化合物１分子が結合した置換フェノール類を主成分とした本発明のエポキシ樹脂（Ａ）に含有される低分子量物となり得る不純物を蒸留回収する方法、（２）中間体とエピハロヒドリンの反応によって得られたエポキシ樹脂から該低分子量物を蒸留回収する方法、或いは（３）得られた中間体或いはエポキシ樹脂を適当な溶剤を用いて再沈澱法により該低分子量物質を分離する方法等が挙げられるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。中でも製造操作が簡便な点から（１）の方法が好ましい。

【００１９】

ここで上記中間体の製造法を詳述すれば、溶融或いは溶液にしたフェノール類に、重付加触媒を添加し、これに不飽和脂環式化合物を適下後、加熱攪拌し重付加反応を進行させ、その後に未反応フェノール類を蒸留回収し、重付加反応物を得る。ここで重付加触媒としては、塩酸、硫酸などの無機酸或いはパラトルエンスルホン酸等の有機酸或いはＡｌＣｌ3、ＢＦ3等のルイス酸等が挙げられる。この未反応フェノール類の蒸留回収する際、回収温度及び減圧度を適宜調整することにより、本発明のエポキシ樹脂（Ａ）を製造可能である。回収条件としては、温度を２００～２８０℃、減圧度を０．５～５Ｔｏｒｒに保つことにより、未反応フェノール類及び、フェノール類１分子に不飽和脂環式化合物１分子が結合した置換フェノール類を主成分とした本発明のエポキシ樹脂（Ａ）に含有される低分子量物の中間物質を蒸留回収できるが、反応器、攪拌機の能力等により、目的の低分子量物含有量が得られる様に調整すればよい。

【００２０】

次いで、この様にして得られた重付加反応物とエピハロヒドリンとを反応させることによって、目的とするエポキシ樹脂（Ａ）とすることができるが、この反応は公知の方法に従って良く、例えば次の反応が挙げられる。

【００２１】

先ず、中間体の水酸基に対して２～１５当量、中でも溶融粘度の低減効果に優れる点から好ましくは３～１０当量のエピハロヒドリンを添加して溶解し、その後、重付加反応物中の水酸基に対して０．８～１．２当量の１０～５０％ＮａＯＨ水溶液を５０～８０℃の温度で３～５時間要して適下する。適下後その温度で０．５～２時間程度攪拌を続けて、静置後下層の食塩水を棄却する。次いで過剰のエピハロヒドリンを蒸留回収し粗樹脂を得る。これにトルエン、ＭＩＢＫ等の有機溶媒を加え、水洗－脱水－濾過－脱溶媒工程を経て、目的の樹脂を得ることができる。また不純物塩素量の低減等を目的に、反応の際ジオキサン、ＤＭＳＯ等の溶媒を併用しても良い。

【００２２】

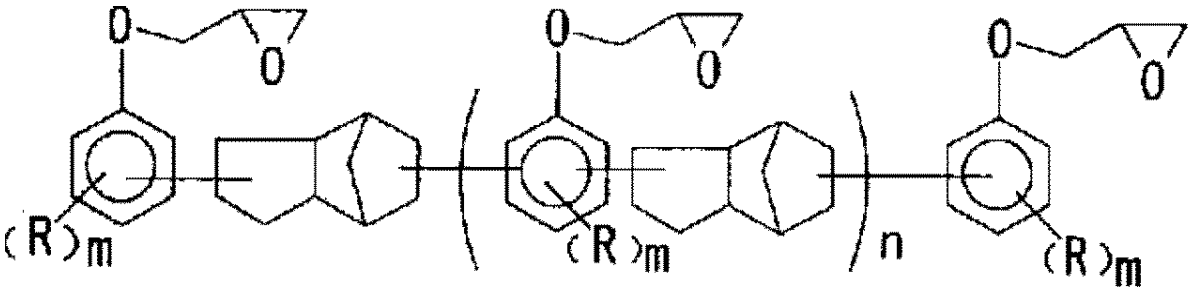
ここで用いるエピハロヒドリンとしては、エピクロルヒドリンが最も一般的であるが、他にエピヨードヒドリン、エピブロムヒドリン、β－メチルエピクロルヒドリン等を用いてもよい。

【００２３】

この様にして得られるエポキシ樹脂（Ａ）は、特にその構造が特定されるものではないが、その主たる成分として例えば下記一般式で示されるものが挙げられる。

【００２４】

【化１】



（式中、Ｒは水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ｔ－ブチル基を表わし、ｎは０～４の整数、ｍは１～３の整数を表わす。）

【００２５】

この様なエポキシ樹脂（Ａ）は、既述の通り、ＧＰＣでのポリスチレン換算数平均分子量が１００～２２０の範囲内に検出される物質（以下、「低分子量物質」と略記する）を０．１～２．０重量％の範囲で含有するものである。

【００２６】

ここで、ＧＰＣの測定法としては例えば、東ソー（株）製「ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）」（測定条件：流速＝１．０ml／分間，圧力＝９２Ｋｇ／ｃｍ２,カラム＝Ｇ４，３，２，２ＨＸＬ，検出器＝ＲＩ　３２×１０－６ＲＩＵＦＳ、溶離液＝テトラヒドロフラン）で行なう方法が挙げられる。

【００２７】

この様なエポキシ樹脂（Ａ）は、更に前記した低分子量物質を０．１～２．０重量％の範囲で含有しており、更に、分子中の芳香核の核体数における２核体含有量が４０～７５重量％、より好ましくは４５～６５重量％とすることにより、更に組成物の流動性を向上させることができる。

【００２８】

更に、１５０℃の溶融粘度が１．０ポイズ以下のものであることが無機充填剤の高充填化が可能となる点から好ましく、更に、エポキシ当量が好ましくは２３５～２８０ｇ／ｅｑ、より好ましくは２３５～２５５ｇ／ｅｑの範囲内にあるエポキシ樹脂が一層組成物の流動性が良好となり好ましい。

【００２９】

このような分子構造を有し、かつ上記条件を満足するエポキシ樹脂（Ａ）は、低分子量物質を適量含有しているため、非常に流動性が優れることから、封止の際の成形性が極めて良好となる他、無機充填材をより高充填化させることができ、より低吸水率とより低線

膨張係数の耐ハンダクラック性が優れる硬化物を提供できる。一方ＥＣＮなどは、低分子量物質を上記範囲と同程度含有した場合は、硬化物中にボイドが発生したり、また耐熱性が大きく損なわれるが、本発明のエポキシ樹脂組成物の場合は、含有する低分子量物質は流動性の向上には効果を発揮するが、ボイドの発生や、耐熱性の低下は極めて小さくなる。ここで、低分子量物質の主たる成分としては、前記したとおり、フェノール類１分子と不飽和脂環式化合物１分子が結合した置換フェノール類のモノグリシジルエーテルが挙げられる。

【００３０】

また、上記記載の２核体含有量、溶融粘度、エポキシ当量の条件をも同時に満足するエポキシ樹脂は、低分子量でより優れた流動性を有しながら、官能基であるエポキシ基濃度が高いため、優れた硬化性と耐熱性を兼備できる。

【００３１】

一方、上記条件を満足しない同様分子構造を有するエポキシ樹脂、つまりＧＰＣでのポリスチレン換算数平均分子量が１００～２２０の範囲内に検出される、フェノール類１分子と不飽和脂環式化合物１分子が結合した置換フェノール類のモノグリシジルエーテルを主たる成分とする低分子量物質の含有量が０．１～２．０重量％の範囲外であるものは、本発明のエポキシ樹脂と比較し、流動性或いは耐熱性、硬化性が劣る。つまり該低分子量物質の含有量は０．１重量％未満である場合は、本発明のエポキシ樹脂と比較し、流動性が低下する。一方、含有量が２．０重量％より多い場合は、本発明のエポキシ樹脂と比較し、流動性は向上するものの、耐熱性及び硬化性が低下する。

【００３２】

また、本発明で用いる硬化剤（Ｂ）としては、通常エポキシ樹脂の硬化剤として常用されている化合物はすべて使用することができ、特に限定されるものではないが、例えばフェノールノボラック樹脂、オルソクレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールＡノボラック樹脂、ビスフェノールＦノボラック樹脂、フェノール類－ジシクロペンタジエン重付加型樹脂、ジヒドロキシナフタレンノボラック樹脂、キシリデン基を結接基とした多価フェノール類、フェノール－アラルキル樹脂、ナフトール類樹脂ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどの脂肪族アミン類、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミン類、ポリアミド樹脂およびこれらの変性物、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物系硬化剤、ジシアンジアミド、イミダゾール、ＢＦ３－アミン錯体、グアニジン誘導体等の潜在性硬化剤等が挙げられる。中でも半導体封止材用としては、上記フェノールノボラック樹脂等の芳香族炭化水素－ホルムアルデヒド樹脂が硬化性、成形性、耐熱性に優れること、またフェノール－アラルキル樹脂が硬化性、成形性、低吸水率に優れる点から好ましい。

【００３３】

これらの硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂を硬化せしめる量であれば何れでもよく、特に限定されないが、好ましくは用いるエポキシ樹脂の一分子中に含まれるエポキシ基の数と、硬化剤中の活性水素の数が当量付近となる量である。

【００３４】

上掲された如き各化合物を硬化剤として用いる際は、硬化促進剤を適宜使用することができる。

【００３５】

硬化促進剤としては公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、リン系化合物、第３級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩、等が挙げられ、これらは単独のみならず２種以上の併用も可能である。

【００３６】

また本発明のエポキシ樹脂組成物は、必須成分である上述したエポキシ樹脂（Ａ）に加え、さらにその他のエポキシ樹脂（Ｄ）を併用しても構わない。この際に用いられるエポキシ樹脂（Ｄ）としては、公知慣用のものが何れも使用でき、例えばビスフェノールＡジグ

リシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型２官能エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００３７】

また必要に応じて、着色剤、難燃剤、離型剤、またはカップリング剤などの公知慣用の各種の添加剤成分も適宜配合せしめることができる。また、本発明のエポキシ樹脂組成物から成形材料を調製するには、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、その他の添加剤をミキサー等によって十分に均一に混合した後、更に熱ロールまたはニーダー等で溶融混練し、射出あるいは冷却後粉砕するなどして得ることができる。

【００３８】

この様にして得られる本発明のエポキシ樹脂組成物は、特にその用途が限定されるものではなく、例えば、半導体封止材料や、エポキシ樹脂の溶剤溶解性に優れるために電気積層板用途でのワニス等が挙げられる。また、本発明のエポキシ樹脂を臭素化多価フェノール類で変性を施したオリゴマー型エポキシ樹脂を積層板用途に用いることもできる。さらにはこれに多官能型エポキシ樹脂を配合或いは変性し耐熱性を付与させたシステムも使用できる。

【００３９】

また高分子タイプエポキシ樹脂を得るために、２段法反応の原料樹脂として当該樹脂を使用することも可能である。

【００４０】

これらの用途の中でも、特に耐ハンダクラック性に著しく優れる等の利点から半導体封止材料用途が極めて有用である。

【００４１】

以下に本発明の半導体封止材料について詳述すると、本発明の半導体封止材料は、上記したエポキシ樹脂（Ａ）並びに硬化剤（Ｂ）の他、更に無機充填剤（Ｃ）を必須の成分として含有するものである。

【００４２】

この様な本発明の半導体封止材料は、半導体を封止する際の成形時の流動性、硬化性、成形性や封止硬化後の耐熱性、さらにはプリント基板へ実装する際の耐ハンダクラック性等の全ての要求特性を満足するものである。

【００４３】

本発明で用いる無機充填剤（Ｃ）は、硬化物の機械強度、硬度を高めることのみならず、低吸水率、低線膨張係数を達成し、耐ハンダクラック性を高めるための必須成分である。

【００４４】

その配合量は、特に限定されるものではないが、組成物中７５～９５重量％の範囲で用いることが、特にそれらの特性が際立つものとなり、特に半導体封止剤用途において耐ハンダクラック性が非常に優れる点から好ましい。

【００４５】

また、ここで特筆すべき点は、本発明において７５重量％以上無機充填剤を使用しても流動性、成形性を全く損なうことがないことである。。

【００４６】

この様な無機充填剤（Ｃ）としては、特に限定されないが溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、タルク、クレー、ガラス繊維等が挙げられる。これらの中でも、特に半導体封止材料用途においては溶融シリカ、結晶シリカが一般的に用いられており、特に流動性に優れる点から溶融シリカが好ましい。また球状シリカ、粉砕シリカ等も使用できる。

【００４７】

また上述した（Ａ）～（Ｃ）の各成分の他にテトラブロモビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等の臭素化エポキシ樹脂、三酸化アン

チモン、ヘキサブロモベンゼン等の難燃剤、カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤、天然ワックス、合成ワックス等の離型剤及びシリコンオイル、合成ゴム、シリコーンゴム等の低応力添加剤等の種々の添加剤を適宜配合してもよい。

【００４８】

また本発明の半導体封止材料は、必須成分である上述したエポキシ樹脂（Ａ）に加え、さらにその他のエポキシ樹脂（Ｄ）を併用しても構わない。この際に用いられるエポキシ樹脂（Ｄ）としては、公知慣用のものが何れも使用でき、例えばビスフェノールＡジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型２官能エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中でも、特に耐熱性に優れる点からオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が、また流動性に優れる点からビフェニル型２官能エポキシ樹脂が好ましい。

【００４９】

また必要に応じて、着色剤、難燃剤、離型剤、またはカップリング剤などの公知慣用の各種の添加剤成分も適宜配合せしめることができる。また、本発明のエポキシ樹脂組成物から半導体封止材料を調製するには、上記各成分をミキサー等によって十分に均一に混合した後、更に熱ロールまたはニーダー等で溶融混練し、冷却後粉砕し、タブレット化するなどして得ることができる。

【実施例】

【００５０】

次に本発明を製造例、実施例およびその比較例により具体的に説明する。尚、例中において部は特に断りのない限りすべて重量部である。

【００５１】

尚、溶融粘度は５０Ｈｚのもとにおいて Ｒｅｓｅａｃｈ　ｅｑｕｉｐｍｅｎｔＬＴＤ．製「ＩＣＩ　ＣＯＮＥ　＆　ＰＬＡＴＥ　ＶＩＳＣＯＭＥＴＥＲ」で測定した。

【００５２】

軟化点は明峰社製作所(株)製「軟化点測定器」（加熱器：ＨＵ－ＭＫ，検出器ＡＳＰ－Ｍ２）測定した。また、低分子量物含有量並びに２核体成分含有量は、東ソー（株）製「ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）」（測定条件：流速＝１．０ml／分間，圧力＝９２Ｋｇ／ｃｍ２,カラム＝Ｇ４，３，２，２ＨＸＬ，検出器＝ＲＩ　３２×１０－６ＲＩＵＦＳ、溶離液＝テトラヒドロフラン）で測定した。

【００５３】

製造例１

攪拌機、温度計、４つ口フラスコにフェノール１２２２ｇ（１３モル）を、ＢＦ3・フェノール錯体１７ｇを添加し充分混合した。その後ジシクロペンタジエン１７７ｇ（１．３モル）を系内温度を１１０～１２０℃に保ちながら４時間要して添加した。その後系内温度を１２０℃に保ち、３時間加熱攪拌し、得られた反応生成物溶液にマグネシウム化合物「KW-1000」（商品名；協和化学工業(株)社製）５２ｇを添加し、１時間攪拌して触媒を失活させた後、反応溶液を濾過した。得られた透明溶液を未反応フェノールを蒸留回収しながら２３０℃に昇温し、１Ｔｏｒｒの減圧下で４時間ホールドした。その結果褐色の固形樹脂３７９ｇを得た。この樹脂の軟化点は９２℃、水酸基当量は１７１g/eqであった。

【００５４】

この樹脂３４２ｇにエピクロルヒドリン７４０ｇ（８モル）を加え溶解する。それに８０℃で２０％ＮａＯＨ４４０ｇ（２．２モル）を８時間かけて攪拌しながら滴下し、さらに３０分間攪拌を続けてその後静置した。下層の食塩水を棄却し、エピクロルヒドリンを１５０℃で蒸留回収した後、粗樹脂にＭＩＢＫ７５０ｇを加え、さらに水２５０ｇを加え８０℃にて水洗した。そして下層の水洗水を棄却した後、脱水、濾過を経てＭＩＢＫを１５０℃で脱溶剤して目的のエポキシ樹脂（Ｉ）４１９ｇを得た。この樹脂は褐色固体で、低

分子量物含有量０．４１重量％、軟化点６０℃、１５０℃での溶融粘度０．６ポイズ、２核体成分含有量５３重量％、エポキシ当量は２６１g/eqであった。

【００５５】

製造例２

製造例１で得られた中間体を使用し、エピクロルヒドリンを１１１０ｇ（１２モル）に変更した以外は実施例１と同様にして、エポキシ樹脂（II）４０６ｇを得た。この樹脂は褐色固体で、低分子量物含有量０．３２重量％、軟化点５９℃、１５０℃での溶融粘度０．３ポイズ、２核体成分含有量５８重量％、エポキシ当量は２３９g/eqであった。

【００５６】

製造例３

中間体を製造する際の未反応フェノールの回収条件を、２５０℃、１Ｔｏｒｒに変更した以外は、製造例１と同様にして中間体を得た。これを原料に用い、実施例１と同様にして目的のエポキシ樹脂（III）４０４ｇを得た。この樹脂は褐色固体で、低分子量物含有量０．２１重量％、軟化点５４℃、１５０℃での溶融粘度０．４ポイズ、２核体成分含有量５４重量％、エポキシ当量は２４９g/eqであった。

【００５７】

製造例４

中間体を製造する際の未反応フェノールの回収条件を、２１０℃、１Ｔｏｒｒに変更した以外は、製造例１と同様にして中間体を得た。これを原料に用い、実施例１と同様にして目的のエポキシ樹脂（IV）４０９ｇを得た。

この樹脂は褐色固体で、低分子量物含有量１．２１重量％、軟化点５９℃、１５０℃での溶融粘度０．５ポイズ、２核体成分含有量５６重量％、エポキシ当量は２５９g/eqであった。

【００５８】

製造比較例１

中間体を製造する際の未反応フェノールの回収条件を、２７０℃、１Ｔｏｒｒに変更し、窒素バブリングを施した以外は、製造例１と同様にして中間体を得た。これを原料に用い、実施例１と同様にして目的のエポキシ樹脂（Ｖ）４００ｇを得た。この樹脂は褐色固体で、低分子量物含有量０．０２重量％、軟化点６３℃、１５０℃での溶融粘度０．８ポイズ、２核体成分含有量５４重量％、エポキシ当量は２６３g/eqであった。

【００５９】

製造比較例２

中間体を製造する際の未反応フェノールの回収条件を、１７０℃、１Ｔｏｒｒに変更た以外は、製造例１と同様にして中間体を得た。これを原料に用い、実施例１と同様にして目的のエポキシ樹脂（VI）３９９ｇを得た。この樹脂は褐色固体で、低分子量物含有量２．３９重量％、軟化点５９℃、１５０℃での溶融粘度０．４ポイズ、２核体成分含有量５４重量％、エポキシ当量は２６２g/eqであった。

【００６０】

実施例１～８及び比較例１～４

第１表で表される配合に従って調製した混合物を熱ロールにて１００℃・８分間混練りし、その後粉砕したものを１２００～１４００Ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力にてタブレットを作製し、それを用いてトランスファー成形機にてプランジャー圧力８０ｋｇ／ｃｍ2、金型温度１７５℃、成形時間１００秒の条件下にて封止し、厚さ２㎜のフラットパッケージを評価用試験片として作成した。その後１７５℃で８時間の後硬化を施した。その際の流動性の　標として、試験用金型を用い、１７５℃／７０ｋｇ／ｃｍ^2、１２０秒の条件でスパイラルフローを測定した。

【００６１】

この評価用試験片を用い、８５℃・８５％ＲＨ条件下での吸水率、ＤＭＡによるガラス転移温度、及び２０個の試験片を８５℃・８５％ＲＨの雰囲気下中１６８時間放置し、吸湿処理を行った後、これを２６０℃のハンダ浴に１０秒浸せきた際の、クラック発生率を第

１表に示す。Ｎ－６６５はオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製　商品名：ＥＰＩＣＬＯＮＮ－６６５、軟化点６８℃、エポキシ当量２０８g/eq、１５０℃の溶融粘度３．０ポイズ）、１５３はテトラブロモビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製、商品名：ＥＰＩＣＬＯＮ　１５３、軟化点７０℃、エポキシ当量４０１g/eq）、ＴＤ－２１３１はフェノールノボラック樹脂（大日本インキ化学工業（株）製　商品名：フェノライトＴＤ－２１３１、軟化点８０℃、水酸基当量１０４g/eq）を示す。

【００６２】

【表１】

表　1

		実施例 1	2	3	4	比較例 1	2	3
配合	エポキシ樹脂（Ⅰ）	72	—	—	—	—	—	—
	エポキシ樹脂（II）	—	70	—	—	—	—	—
	エポキシ樹脂（III）	—	—	71	—	—	—	—
	エポキシ樹脂（IV）	—	—	—	69	—	—	—
	エポキシ樹脂（V）	—	—	—	—	72	—	—
	エポキシ樹脂（VI）	—	—	—	—	—	74	—
	Ｎ－６６５	—	—	—	—	—	—	68
	１５３	5	5	5	5	5	5	5
	ＴＤ－２１３１	28	30	29	31	28	26	32
	ﾄﾘﾌｪﾆﾙﾌｫｽﾌｨﾝ	1	1	1	1	1	1	1
	ｶﾙﾊﾞﾅﾜｯｸｽ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	三酸化ｱﾝﾁﾓﾝ	8	8	8	8	8	8	8
	ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	溶融ｼﾘｶ粉末	630	630	630	630	630	630	630
	ｼﾘｶ充填率　（重量%）	85	85	85	85	85	85	85
評価	スパイラルフロー　（cm）	83	92	86	90	74	84	62
	ゲルタイム　（秒）	50	46	48	51	50	56	42
	ガラス転移温度　（℃）	160	167	162	159	161	150	178
	吸水率　（%）	0.11	0.12	0.11	0.11	0.12	0.13	0.21
	クラック発生率　（%）	0	0	0	0	0	0	100

フロントページの続き

合議体
審判長　一色　由美子
審判官　宮坂　初男
審判官　前田　孝泰

(56)参考文献　特開平０６－３２９７５４（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１１３６２８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－００７７１９（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３０１９４６（ＪＰ，Ａ）

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