(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3617725号
(P3617725)
(45)発行日　平成17年2月9日(2005.2.9)　(24)登録日　平成16年11月19日(2004.11.19)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08L 71/12	C08L 71/12	
C08F 299/02	C08F 299/02	
C08L 79/04	C08L 79/04	
C08L 83/12	C08L 83/12	
H01L 23/29	H01L 23/30	R

請求項の数 3　(全 57 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-142833
(22)出願日　平成8年6月5日(1996.6.5)
(65)公開番号　特開平9-296105
(43)公開日　平成9年11月18日(1997.11.18)
審査請求日　平成13年6月1日(2001.6.1)
(31)優先権主張番号　特願平7-139188
(32)優先日　平成7年6月6日(1995.6.6)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平8-51424
(32)優先日　平成8年3月8日(1996.3.8)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者　000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目１番１号
(74)代理人　100083161
弁理士　外川　英明
(72)発明者　早瀬　留美子
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内

審査官　中川　淳子

(56)参考文献　特開平０３－０１４８７２（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０７５６５６（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－０９６２４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１２１５９４（ＪＰ，Ａ）
最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂組成物および樹脂封止型半導体装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）一般式Z_1－（ポリアリーレンポリエーテル鎖）－Z_1'（式中、Z_1及びZ_1'はそれぞれプロパルギル基である１価の有機基である。）で表されるポリアリーレンポリエーテル、
（ｂ）無機充填剤、および
（ｃ）架橋可能な不飽和炭素結合を有する有機基を１分子中に１つ以上有する分子量５００００以下の化合物
を含有し、前記（ｃ）成分の分子量は前記（ａ）成分の分子量より低く、前記（ａ）成分中のアルカリ金属の含有量が５０ｐｐｍ以下であり、前記（ａ）成分中のハロゲンの含有量が５００ｐｐｍ以下であることを特徴とする樹脂組成物。
【請求項２】
接着付与剤をさらに含有することを特徴とする請求項１に記載の樹脂組成物。
【請求項３】
半導体素子および前記半導体素子を封止する樹脂層を具備し、前記樹脂層は請求項１～２のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物からなることを特徴とする樹脂封止型半導体装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂組成物、およびこの樹脂組成物の硬化物により半導体素子を封止してなる樹脂封止型半導体装置に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、半導体素子の高集積化に伴って、素子の各種機能単位の微細化、および素子自体の大型化が急速に進んでいる。かかる半導体素子を封止するための樹脂組成物としては、樹脂主成分としての熱硬化性のエポキシ樹脂と、硬化剤成分としてのフェノール樹脂とを含有したエポキシ樹脂組成物が、従来から広く用いられている。

【０００３】

例えば、エポキシ樹脂を封止樹脂として用いて、ＡＳＩＣ（Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎ Ｓｐｅｃｉｆｉｃ ＩＣ）と呼ばれるゲートアレイ、およびスタンダードセル方式ＬＳＩに代表される表面実装型パッケージ等が製造されており、これら半導体装置を基板に実装する際には、ベーパーフェイズリフロー、赤外線リフロー、およびハンダ浸漬等の熱工程が用いられる。この熱工程では、パッケージは、２１５～２６０℃という高温にさらされるので、封止樹脂を透過してパッケージ内部に侵入した微量の水分が急激に気化し、封止樹脂にクラックが発生することがある。

【０００４】

このクラックが封止樹脂の外部まで達すると、樹脂封止型半導体装置の耐湿信頼性が損なわれ、大きな問題となる。さらに、封止樹脂の膨れが生じることによりパッケージが変形するために、パッケージを基板に実装することが困難となるという現象も発生する。

【０００５】

また、前述のようなパッケージを基板に実装する際には、樹脂封止された半導体素子の内部においても、クラックの発生等の問題が多く発生する。即ち、アルミニウムなどの金属からなる配線層のためのパッシベーション膜として使用されているＰＳＧ（リンケイ酸ガラス）やＳｉＮ（窒化ケイ素）にクラックが生じたり、金ボンディングワイヤーの断線が生じることがある。

【０００６】

これらの問題を回避するために、特に大型パッケージを製造するための封止樹脂を中心として、以下に列挙するような要求が高まっている。

【０００７】

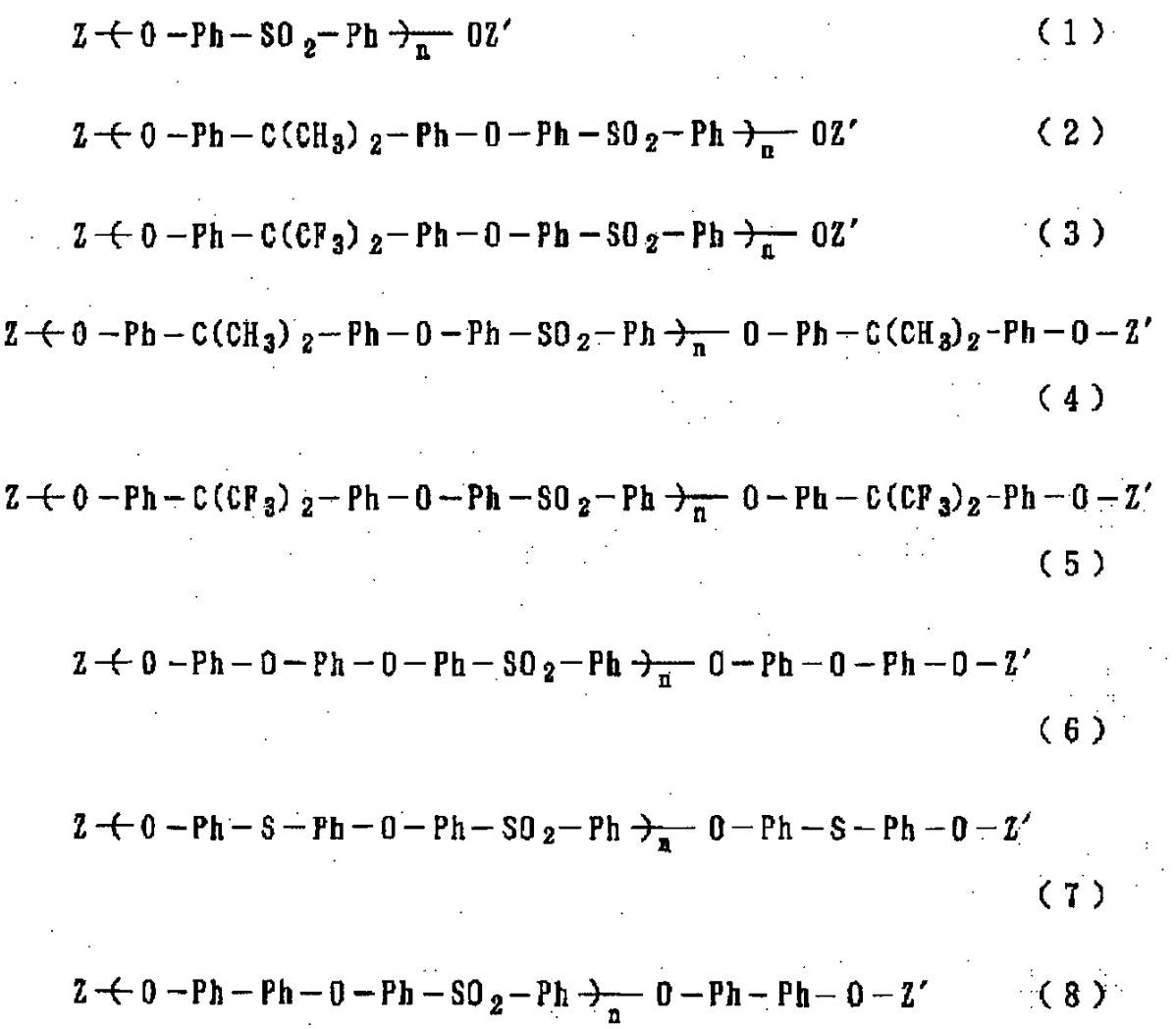
１）封止樹脂が内部封入物に加える応力を小さくし、かつ、封止樹脂と半導体素子上のＰＳＧ、ＳｉＮ、ポリイミド膜等の膜やリードフレームとの密着性を向上させること２）実装温度に対応した高温強度および吸湿高温強度等の耐熱性を封止樹脂に付与し、かつ、封止樹脂の吸湿量を低減させること以上の観点から、半導体封止用樹脂組成物の樹脂主成分として、例えば、ＰＰＳ（ポリフェニレンスルフィド）樹脂、ＰＰＥ（ポリフェニレンエーテル）樹脂、および、液晶ポリマー等のエンジニアリングプラスチックと呼ばれる耐熱性の熱可塑性樹脂を使用することが検討されている。しかしながら、これらの樹脂を溶融して成形するためには、２００～３００℃と非常に高い温度に加熱しなければならず、さらに、その溶融粘度はエポキシ樹脂よりも高い。このため、これらの樹脂組成物は、エポキシ樹脂を含有する従来の封止用樹脂組成物と比べて、成形が困難であるという問題があった。

【０００８】

従来のエポキシ樹脂を用いた半導体封止用樹脂組成物には、組成物の熱膨張率を低減させて耐熱衝撃性を付与するために、通常、約５０重量部～８５重量部の無機充填剤が加えられている。しかしながら、前述の高耐熱性熱可塑性樹脂に、同程度の量の無機充填剤を加えて耐熱衝撃性の向上を図ろうとすると、樹脂の溶融粘度がさらに増加するので流動性が不十分となり、そのため、ワイヤー流れおよびベッド移動などが発生してしまう。分子量の低い樹脂を用いれば、溶融粘度が低減するので成形性は改善されるものの、一方で、樹脂の強度や耐熱性が損なわれるおそれがある。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、成形性および耐熱性に優れているとともに、吸水率の低い樹脂組成物を提供することにある。
【００１０】
本発明の他の目的は、優れた耐熱性および耐熱衝撃性を有し、かつ、高い耐湿信頼性を有する樹脂封止型半導体装置を提供することにある。
【００１１】
【課題を解決するための手段】
本発明（請求項１）は、（ａ）（ａ）一般式Z_1－（ポリアリーレンポリエーテル鎖）－Z_1'（式中、Z_1及びZ_1'はそれぞれプロパルギル基である１価の有機基である。）で表されるポリアリーレンポリエーテル、
（ｂ）無機充填剤、および
（ｃ）架橋可能な不飽和炭素結合を有する有機基を１分子中に１つ以上有する分子量５００以下の化合物
を含有し、前記（ｃ）成分の分子量は前記（ａ）成分の分子量より低く、前記（ａ）成分中のアルカリ金属の含有量が５０ｐｐｍ以下であり、前記（ａ）成分中のハロゲンの含有量が５００ｐｐｍ以下であることを特徴とする樹脂組成物を提供する。
本発明（請求項２）は、上記樹脂組成物（請求項１）において、接着付与剤をさらに含有することを特徴とする。
本発明（請求項３）は、半導体素子及び前記半導体素子を封止する樹脂層を具備し、前記樹脂層は上記樹脂組成物（請求項１～２）の硬化物からなることを特徴とする樹脂封止型半導体装置を提供する。
ポリアリーレンポリエーテルを用いた第１の態様に係る樹脂組成物は、（ａ）一般式Z_1－（ポリアリーレンポリエーテル）鎖－Z_1'（式中、Z_1およびZ_1'はそれぞれ架橋可能な不飽和炭素結合を有する１価の有機基である。）で表わされるポリアリーレンポリエーテル、及び（ｂ）無機充填剤を含有することを特徴とする。
【００１２】
（ａ）成分であるポリアリーレンポリエーテルは、一般式Z_1－（Ｏ－Ａｒ）$_n$－ＯZ_1'により表わされる。ここで、Ａｒは、２価の芳香族基である。なお、互いにＡｒの異なる複数種の繰り返し部分を有するものであってもよい。具体的には、下記一般式（１）～（８）で表わされるポリアリーレンポリエーテルが挙げられる。これらの中では、耐燃焼性の観点から、繰り返し部分に脂肪族基を持たない下記一般式（１）、（６）、（７）、（８）により表わされるものが好ましい。
【００１３】
【化１】



（１）

（２）

（３）

（４）

（５）

（６）

（７）

（８）

なお、上記式中、Ｐｈはベンゼン環を表わし、ｎは正の整数である。ｎは１～３０であることが成形性の観点から好ましい。３０を越えると溶融粘度が高くなり、成形性が困難になるおそれがある。

【００１４】

（ａ）成分のポリアリーレンポリエーテルの分子量は、３００～５００００が好ましく、５００～３００００がより好ましく、１０００～１５０００が特に好ましい。これは、３００未満だと硬化物が脆くなるおそれがあり、５００００を越えると、溶融粘度が高くなり、成形性が困難になるおそれがあるからである。

【００１５】

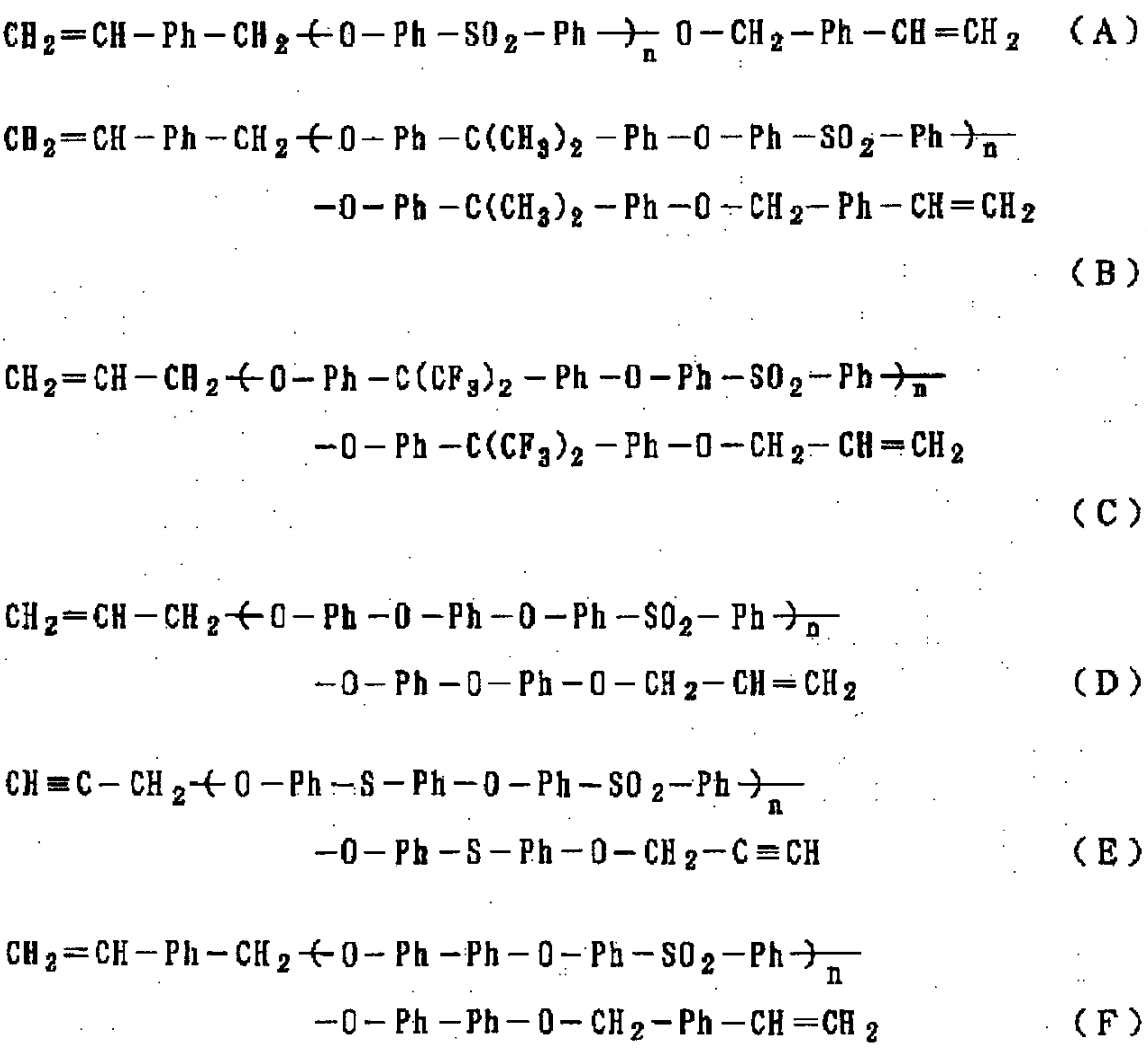
また、ポリアリーレンポリエーテル鎖部分は、置換または非置換とすることができ、具体的には、ハロゲン（例えば、塩素、臭素およびフッ素）、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、フェニル基等の不活性置換基を含有してもよい。架橋可能な不飽和結合を有する１価の有機基Z_1およびZ_1'は、好ましくは、それぞれアルケニル基、アルキニル基またはアルキニルアリール基であり、より具体的には、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、スチリル基およびプロパルギル基等が挙げられる。

【００１６】

以下に、（ａ）成分であるポリアリーレンポリエーテルの具体例を示す。

【００１７】

【化２】



一般式Ｚ$_1$－（ポリアリーレンポリエーテル）鎖－Ｚ$_1$′で表わされるポリアリーレンポリエーテルは、例えば、特公平１－４２２８９号公報に記載されている方法で合成することができる。

【００１８】

すなわち、まず、ビスフェノール化合物とアルカリ金属水酸化物等とを反応させて、ビスフェノールのアルカリ金属塩を得る。ビスフェノール化合物は特に限定されないが、好ましくは、ヒドロキノン、ビスフェノールＡ、４，４′－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４′－ジヒドロキシジフェニルメタン、４，４′－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、２，２－ビス（４－ヒドロキシジフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４′－ジヒドロキシジフェニルスルホン等が挙げられる。

【００１９】

具体的には、これらのビスフェノール化合物を、Ｎ－メチルピロリドンや、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの溶媒と、トルエン、キシレン、ベンゼン、クロロベンゼンなど水と共沸する溶媒との混合物に溶解し、水酸化ナトリウムや、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物を添加し、例えば、約１１０℃～約１５０℃の温度で、水と共沸剤を除去しながら約２０～約２４０分間加熱することにより、ビスフェノール化合物のアルカリ金属塩を得ることができる。なお、アルカリ金属水酸化物以外に、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物、金属ナトリウムなどとの反応により、ビスフェノール化合物のアルカリ金属塩を得ることもできる。

【００２０】

次に、ジハロゲン化合物と、過剰量のビスフェノールのアルカリ金属塩とを反応させることによって、アルカリ金属塩末端基を有するポリアリーレンポリエーテルを得る。この際

、ビスフェノールのアルカリ金属塩は、ジハロゲン化合物１モル当たり、好ましくは約１．０２～２．００モル、より好ましくは１．０２～１．５０モル、更に好ましくは１．０２～１．２０モルの化学量論上過剰量で反応させることがよい。ジハロゲン化合物としては、２価の活性化ハロ置換基を有する芳香族化合物を使用することができ、その代表例としては、４，４′－ジクロロジフェニルスルホン、４，４′－ジフルオロジフェニルスルホン、４，４′－ジクロロジフェニルジスルフィド、４，４′－ジブロモジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【００２１】

この反応を、例えば、約１５０℃～１７０℃の高温で、系中に含まれる水を共沸剤とともに除去しながら約１～約３０時間行なうことによって、アルカリ金属塩末端を有するポリアリーレンポリエーテルが得られる。

【００２２】

最後に、アルカリ金属塩となっている分子末端の水酸基に、架橋可能な不飽和炭素結合を有するハロゲン化合物などを反応させて、ポリマーの末端に架橋可能な不飽和炭素結合を導入する。次いで、溶液を濾過して塩を除去し、濾過された溶液を、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどに注いでポリマーを析出させることによって、ポリアリーレンポリエーテルが得られる反応は、例えば室温～約１２０℃で行なうことができ、好ましい温度範囲では、通常約１～２０時間で完了する。

【００２３】

ここでの不飽和結合を有するハロゲン化合物としては、アリルクロライド、アリルブロミド、プロパルギルクロライド、プロパルギルブロミド、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、クロロメチルジメチルビニルシラン、ビニルベンジルクロリド、および２－クロロエチルビニルエーテル等が挙げられる。

【００２４】

あるいはハロゲン化合物の代わりに、末端の水酸基と無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水テトラヒドロフタル酸、メチル－５－ノルボルネン２，３－ジカルボン酸無水物、および５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物等の架橋可能な不飽和炭素結合を有する酸無水物などを反応させることによって、不飽和炭素結合を導入してもよい。

【００２５】

第１の態様に係る樹脂組成物において、（ａ）成分の含有量は、樹脂組成物全体を１００重量部とすると、約５重量部～６０重量部とすることが好ましい。５重量部未満では、本発明の効果を十分に発揮できないおそれがあり、一方、６０重量部を越えると、硬化物の熱膨脹率が大きくなり、樹脂封止型半導体装置に適用した場合、十分な耐熱衝撃性が得られないおそれがある。

【００２６】

第１の態様に係る樹脂組成物における（ｂ）成分である無機充填剤としては、例えば、石英ガラス、結晶性シリカ、溶融シリカ、ジルコン、アルミナ、ケイ酸カルシウム、硫酸バリウム、マグサイト、クレー、カオリン、タルク、マイカ、ガラス繊維、セラミック繊維、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、チタン白、炭酸カルシウム、および石コウ等が挙げられる。これらのうち、石英ガラス、結晶性シリカ、および溶融シリカが、高充填化が容易で、かつ吸水性の低下に有利である点で好ましい。なお、結晶性シリカおよび溶融シリカの形状は、破砕状シリカおよび球状シリカなどがあり、これらを適宜組み合わせて用いることができる。

【００２７】

無機充填剤の配合割合は、樹脂組成物全体を１００重量部とすると、４０重量部～９５重量部であることが望ましい。４０重量部未満では、硬化物の熱膨張率が大きくなり、樹脂封止型半導体装置に適用すると、十分な耐熱衝撃性が得られないおそれがあり、一方、９５重量部を越えると組成物の流動性が低下し、成形時にワイヤ流れやベッド移動が発生する原因となるおそれがある。

【００２８】

第１の態様に係る樹脂組成物においては、上述の成分に加えて、さらにマレイミド樹脂を配合することにより、樹脂の耐熱性、および素子との接着性を向上させることができる。マレイミド樹脂としては、具体的には、Ｎ，Ｎ′－フェニレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ′－ヘキサメチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルメタンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ′－オキシージ－ｐ－フェニレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ′－４，４′－ベンゾフェノンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ′－ｐ－ジフェニルスルホンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ′－（３，３′－ジメチル）メチレン－ジ－ｐ－フェニレンビスマレイミド、ポリ（フェニルメチレン）ポリマレイミド、２，２－ビス（４－フェノキシフェニル）プロパン－Ｎ，Ｎ′－ビスマレイミド、ビス（４－フェノキシフェニル）スルホン－Ｎ，Ｎ′－ビスマレイミド、１，４－ビス（４－フェノキシ）ベンゼン－Ｎ，Ｎ′－ビスマレイミド、１，３－ビス（４－フェノキシ）ベンゼン－Ｎ，Ｎ′－ビスマレイミド、および１，３－ビス（３－フェノキシ）ベンゼン－Ｎ，Ｎ′－ビスマレイミド等が挙げられる。これらのマレイミド樹脂は単独で、または２種類以上を混合して使用することができる。

【００２９】

なお、マレイミド樹脂は硬化剤を加えなくても加熱することによって架橋するため、（ａ）成分とマレイミド樹脂と無機充填剤とから樹脂組成物を調製することも可能である。しかしながら、硬化時間を短縮することができるので、硬化剤を加えることがより好ましい。

【００３０】

マレイミド樹脂の硬化剤としては、フェノール樹脂を使用することができ、例えば、ノボラック型フェノール樹脂が挙げられる。さらに、アミノ基、アリル基、ビニル基、およびアクリル基等のマレイミド樹脂に対して反応性のある基を有するフェノール樹脂を使用することもできる。

【００３１】

ノボラック型フェノール樹脂としては、１分子中に２個以上のフェノール性水酸基を有するものであれば任意の化合物を使用することができる。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、ｔ－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、フェノールアラルキル樹脂、および、ジシクロペンタジエンフェノールノボラック樹脂などが使用される。以上のフェノール樹脂のうち、成形性および強度等の観点から、フェノールノボラック樹脂が特に好ましい。

【００３２】

フェノールノボラック樹脂としては、具体的には、例えば、ショウノールＢＲＧ－５５５（昭和高分子、軟化点６８℃、溶融粘度１２５℃で２．４ｐｓ）、ショウノールＢＲＧ－５５６（昭和高分子、軟化点８０℃、溶融粘度１５０℃で１．８ｐｓ）、ショウノールＢＲＧ－５５７（昭和高分子、軟化点８７℃、溶融粘度１５０℃で３．０ｐｓ）、ショウノールＢＲＧ－５５８（昭和高分子、軟化点９７℃、溶融粘度１５０℃で６．２ｐｓ）、バーカムＴＤ－２１３１（大日本インキ、軟化点８０℃、溶融粘度１５０℃で３．３ｐｓ）、およびバーカムＴＤ－２０９３（大日本インキ、軟化点１００℃、溶融粘度１５０℃で３０ｐｓ）等が挙げられる。

【００３３】

また、特にアリル基を持つフェノール樹脂として、ＳＨ－１４０Ａ（三菱油化）、ＳＨ－１５０Ａ（三菱油化）、およびＸＰＳＦ－４４８８（群栄化学）等が挙げられる。

【００３４】

これらのフェノール樹脂の配合量は、第１の態様に係る樹脂組成物中に含まれるマレイミド樹脂の配合量を１００重量部とした場合、１０重量部以上５０重量部以下であることが好ましい。この配合量が１０重量部未満の場合には、樹脂組成物の硬化時間をそれほど短縮できず、逆に５０重量部を越えると、樹脂組成物の硬化特性が不十分となって、かつ最終的に成形される硬化物の耐熱性が低下するおそれがある。

【００３５】

また、第１の態様に係る樹脂組成物において、（ａ）成分と、マレイミド樹脂とフェノー

ル樹脂の総量を１００重量部とした場合、マレイミド樹脂とフェノール樹脂との合計量は、８０重量部以下が望ましい。この理由は、これらの配合量が多すぎると、樹脂組成物の硬化物が脆くなるおそれがあるからである。

【００３６】

さらに、第１の態様に係る樹脂組成物は、ポリアリーレンポリエーテルおよびマレイミド樹脂の硬化反応を促進させるための硬化触媒を含有してもよく、例えば、過酸化物およびアゾ化合物等を使用することができる。

【００３７】

過酸化物としては、ジアリルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアシルパーオキサイド類、ハイドロパーオキサイド類、ケトンパーオキサイド類、およびパーオキシケタール類などが挙げられる。具体的には、ベンゾイルペルオキシド、パラクロロベンゾイルペルオキシド、２，４－ジクロロジベンゾイルペルオキシド、カプリリルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ビス（１－ヒドロキシシクロヘキシルペルオキシド）、ヒドロキシヘプチルペルオキシド、ｔ－ブチルヒドロペルオシド、ｐ－メンタンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、２，５－ジメチルヘキシル－２，５－ジヒドロペルオキシド、ジ－ｔ－ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチルヘキシル－２，５－ジ（ペルオキシベンゾエート）、ｔ－ブチルパーベンゾエート、ｔ－ブチルパーアセテート、ｔ－ブチルパーオクトエート、ｔ－ブチルペルオキシイソブチレート、およびジ－ｔ－ブチルジペルフタレート等が挙げられる。

【００３８】

アゾ化合物としては、アゾビスイソブチロニトリル、２，２′－アゾビスプロパン、ｍ，ｍ′－アゾキソスチレンおよびヒドラゾンなどが挙げられる。

【００３９】

また、硬化触媒として、例えば、ＨＸ３７２２（旭化成工業製）およびＭＹ－２５（味の素製）等の潜在性触媒等を使用することもできる。

【００４０】

さらに、マレイミド樹脂を配合した場合は、塩基性触媒もマレイミド樹脂の硬化反応の促進に有効であり、有機ホスフィン化合物、イミダゾール化合物またはその誘導体、ＤＢＵ（１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）ウンデセン－７）またはそのフェノール塩等を使用することもできる。

【００４１】

ＤＢＵのフェノール塩としては、具体的にはＳＡ－８５３（サンアプロ）等が挙げられ、有機ホスフィンの具体例としては、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、トリ（ｐ－メチルフェニル）ホスフィン、トリ（ノニルフェニル）ホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、トリシクロエキシルホスフィン、１，２－ビス（ジフェニルホスフィン）エタン、およびビス（ジフェニルホスフィン）メタン等が挙げられる。

【００４２】

イミダゾール化合物の具体例としては、２－メチルイミダゾール、２，４－ジメチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、および２－ヘプタデシルイミダゾール等が挙げられる。

【００４３】

前記樹脂組成物においては、上述のような硬化触媒の配合量は、（ａ）成分とマレイミド樹脂とフェノール樹脂との総量を１００重量部とした場合、０．１重量部～１０重量部であることが望ましい。この配合量が、０．１重量部未満の場合には樹脂組成物の硬化が不十分となり、最終的に形成される硬化物、ひいては、樹脂封止型半導体装置等の電気的特性等が低下するおそれがある。一方、１０重量部を超えると、最終的に形成される硬化物の耐熱性、耐湿性、および電気的特性が低下するおそれがある。硬化触媒の配合量は、（

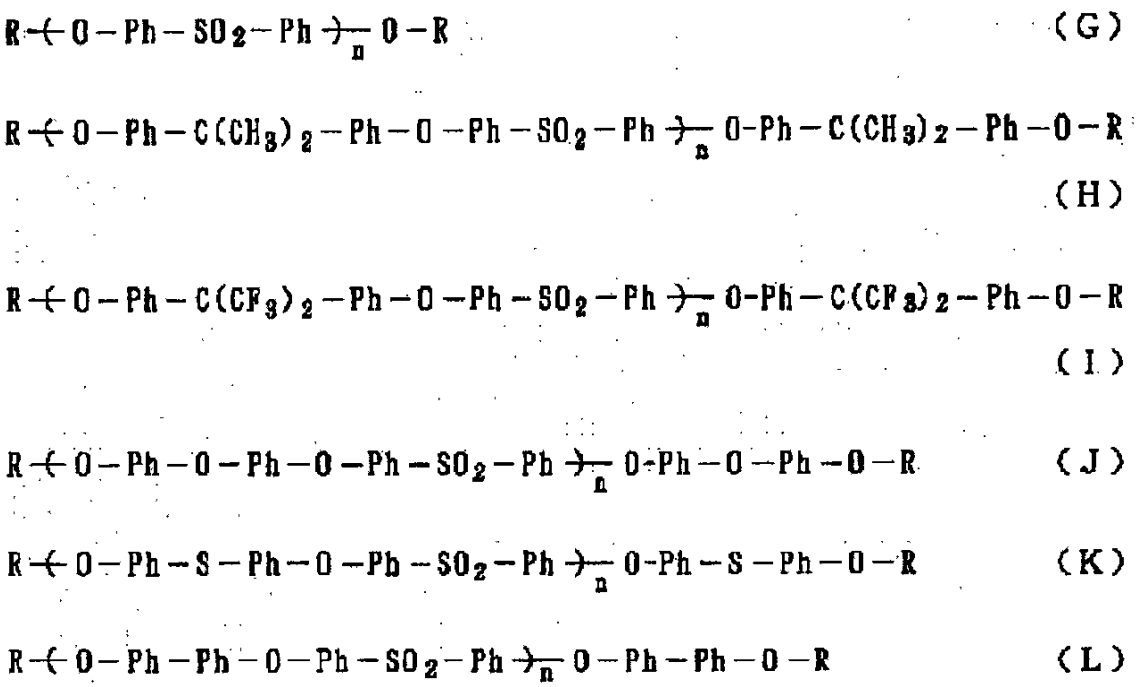
ａ）成分とマレイミド樹脂とフェノール樹脂との総量に対して、０．５～５重量部であることがより好ましい。

【００４４】

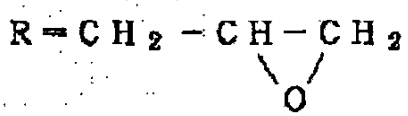
ポリアリーレンポリエーテルを用いた第２の態様に係る樹脂組成物は、（ａ）一般式Z_2－（ポリアリーレンポリエーテル）鎖－Z_2′（式中、Z_2およびZ_2′はそれぞれエポキシ基を有する一価の有機基である。）で表わされるポリアリーレンポリエーテル、（ｂ）硬化剤、及び（ｃ）無機充填剤を含有することを特徴とする（ａ）成分であるポリアリーレンポリエーテルは、一般式Z_2－（Ｏ－Ａｒ）$_n$－ＯZ_2′により表わすことが出来る。ここで、Ａｒは２価の芳香族基である。なお、互いにＡｒの異なる複数種の繰り返し部分を有するものであってもよい。具体的には、下記式（Ｇ）～（Ｌ）で表わされるポリアリーレンポリエーテルが挙げられる。

【００４５】

【化３】



なお、上記式中、Ｐｈはベンゼン環を表し、Ｒは下記の構造を表す。



また、ｎは正の整数であり、１～１００であることが成形性の観点から好ましい。１００を超えると溶融粘度が高くなり、成形が困難になるおそれがあるためである。

【００４６】

第２の態様に係る樹脂組成物の（ａ）成分であるポリアリーレンポリエーテルの分子量は、５００以上５００００以下が好ましく、８００以上３００００以下がより好ましく、１０００以上１５０００以下がさらに好ましい。これは、５００未満だと硬化物が脆くなるおそれがあり、５０００を越えると溶融粘度が高くなり、成形性が困難になるおそれがあるからである。

【００４７】

また、ポリアリーレンポリエーテル鎖部分は、置換または非置換とすることができ、具体的には、ハロゲン（例えば、塩素、臭素およびフッ素）、炭素１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、フェニル基等の不活性置換基を含有してもよい。

【００４８】
（ａ）成分であるポリアリーレンポリエーテルは、前述の第１の態様に係る樹脂組成物の（ａ）成分の合成について示したのと同様の操作によって、アルカリ金属塩末端を有するポリアリーレンポリエーテルを得た後、このポリアリーレンポリエーテルにアルカリ金属塩末端と当量、あるいは過剰のエピクロロヒドリンを加え、室温～１２０℃で１時間から２０時間撹拌することで、合成することが出来る。
【００４９】
第２の態様に係る樹脂組成物において、（ａ）成分の含有量は、樹脂組成物の５重量％以上９０重量％以下とすることが望ましい。５重量％未満では、硬化物が脆くなるおそれがあり、９０重量％を超えると、硬化物の熱膨張率が大きくなり、樹脂封止型半導体装置に適用した場合、十分な耐熱衝撃性が得られなくなるおそれがある。また、耐燃焼性の観点から、前記式（Ｇ）、（Ｊ）、（Ｋ）、（Ｌ）により表わされるものが好ましい。
【００５０】
（ｂ）成分の硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化剤として一般的に知られている化合物を用いることができる。例えば、アミン、酸無水物、フェノール類などである。具体的には、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチルアミノプロピルアミン、Ｎ－アミノエチルピペラジン、ベンジルジメチルアミン、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、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、ポリアミド樹脂（アミン価２００－３５０）、ジシアンジアミド、三フッ価ホウ素モノエチルアミン、メンタンジアミン、キシレンジアミン、ビスアミノプロピルテトラオキサスピロウンデカン付加物、エチルメチルイミダゾール等のアミン類、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ドデシルコハク酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルナジック酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水ジクロロコハク酸、無水クロレンディック酸等の酸無水物、ノボラック型フェノール樹脂などのフェノール樹脂が挙げられる。
【００５１】
ノボラック型フェノール樹脂としては、１分子中に２個以上のフェノール性水酸基を有するものであれば任意の化合物を使用することができる。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、ｔ－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、フェノールアラルキル樹脂、およびジシクロペンタジエンフェノールノボラック樹脂などが使用される。以上のフェノール樹脂のうち、成形性および強度の観点から、フェノールノボラック樹脂が特に好ましい。
【００５２】
フェノールノボラック樹脂としては、具体的には、例えばショウノールＢＲＧ－５５５（昭和高分子、軟化点６８℃、溶融粘度１２５℃で２．４ｐｓ）、ショウノールＢＲＧ－５５６（昭和高分子、軟化点８０℃、溶融粘度１５０℃で１．８ｐｓ）、ショウノールＢＲＧ－５５８（昭和高分子、軟化点９７℃、溶融粘度１５０℃で６．２ｐｓ）、バーカムＴＤ－２１３１（大日本インキ、軟化点８０℃、溶融粘度１５０℃で３．３ｐｓ）、およびバーカムＴＤ－２０９３（大日本インキ、軟化点１００℃、溶融粘度１５０℃で３０ｐｓ）、ＳＨ－１４０Ａ（三菱油化）、ＳＨ－１５０Ａ（三菱油化）、およびＸＰＳＦ－４４８８（群栄化学）等が挙げられる。
【００５３】
更に、第２の態様に係る樹脂組成物では、後述する一般式Z_3－（ポリアリーレンポリエーテル鎖－Z_3'（式中、Z_3及びZ_3'はそれぞれ水酸基又はカルボキシル基を有する１価の有機基である。）で表される、両末端に水酸基又はカルボキシル基を有するポリアリーレンポリエーテルが、機械強度、耐熱性、耐燃焼性の観点から、硬化剤として特に好ましい。
【００５４】
これらの硬化剤は、（ａ）成分１００重量部に対して、５～１００重量部配合されることが望ましい。５重量部未満では十分な耐熱性が得られない、あるいは、溶融粘度が高くな

って成形性が悪くなるおそれがあり、１００重量部を超えると吸水率が高くなり、成形品の信頼性が低下するおそれがある。

【００５５】

（ｃ）成分の無機充填剤としては、上述の第１の態様において例示したものを用いることが出来る。無機充填剤の配合割合は、樹脂組成物全体の１０～９５重量％であることが望ましい。より好ましくは、４０～９０重量％である。４０重量％未満では、硬化物の熱膨張率が大きくなり、樹脂封止型半導体装置に適用すると、耐熱衝撃性が十分でなくなり、９０重量％を越えると組成物の流動性が低下し、成形時にワイヤ流れやベッド移動が発生する原因となる。

【００５６】

第２の態様に係る樹脂組成物では、硬化触媒として、塩基性化合物、有機ホスフィン化合物、イミダゾール化合物、またはその誘導体、ＤＢＵ（１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）ウンデセン－７）または、その塩等が必要に応じて使用される。これらは、（ａ）成分と硬化剤との硬化反応を促進させる。塩基性化合物の例としては、ベンジルジメチルアミン、α－メチルベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノール、トリスジメチルアミノメチルフェノール等の第３級アミンが挙げられ、これらの塩や錯化合物を使用することもできる。

【００５７】

有機ホスフィンの具体例としては、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、トリ（ｐ－メチルフェニル）ホスフィン、トリ（ノニルフェニル）ホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、トリシクロエキシルホスフィン、１，２－ビス（ジフェニルホスフィン）エタン、ビス（ジフェニルホスフィン）メタン等が挙げられる。

【００５８】

イミダゾール化合物の具体例としては、２－メチルイミダゾール、２，４－ジメチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール等が挙げられる。

【００５９】

ＤＢＵのフェノール塩の具体例としては、ＳＡ－８５３（サンアプロ）等が挙げられる。

【００６０】

また、潜在性触媒、例えば、ノバキュアＨＸ－３７２２（旭化成工業）、ＭＹ－２５（味の素）などを使用することもできる。

【００６１】

第２の態様に係る樹脂組成物において、上述したような硬化触媒の配合量は、（ａ）成分と硬化剤の総量１００重量部に対して、０．１～１０重量部であることが望ましい。この配合量が、０．１重量部未満であれば、樹脂の硬化が不十分となり、最終的に形成される硬化物、ひいては、樹脂封止型半導体装置等の耐熱性等が低下するおそれがある。一方、１０重量部を超えると、最終的に形成される硬化物の耐熱性、耐湿性、電気的特性が低下する恐れがある。より好ましい硬化触媒の配合量は、（ａ）成分と硬化剤の総量１００重量部に対して、０．５～５重量部である。

【００６２】

ポリアリーレンポリエーテルを用いた第３の態様に係る樹脂組成物は、（ａ）分子中に２つ以上のエポキシ基を有する化合物、（ｂ）一般式Z_3－（ポリアリーレンポリエーテル鎖－Z_3′（式中、Z_3及びZ_3′はそれぞれ水酸基又はカルボキシル基を有する１価の有機基である。）で表されるポリアリーレンポリエーテル、及び（ｃ）無機充填剤を含有することを特徴とする。

【００６３】

（ａ）成分であるエポキシ基を持つ化合物としては、一般に知られているエポキシ化合物を使用することができる。エポキシ化合物としては、分子中に２個以上のエポキシ基を有するものであればいかなるものであってもよいが、具体的には、ビスフェノールＡのジグ

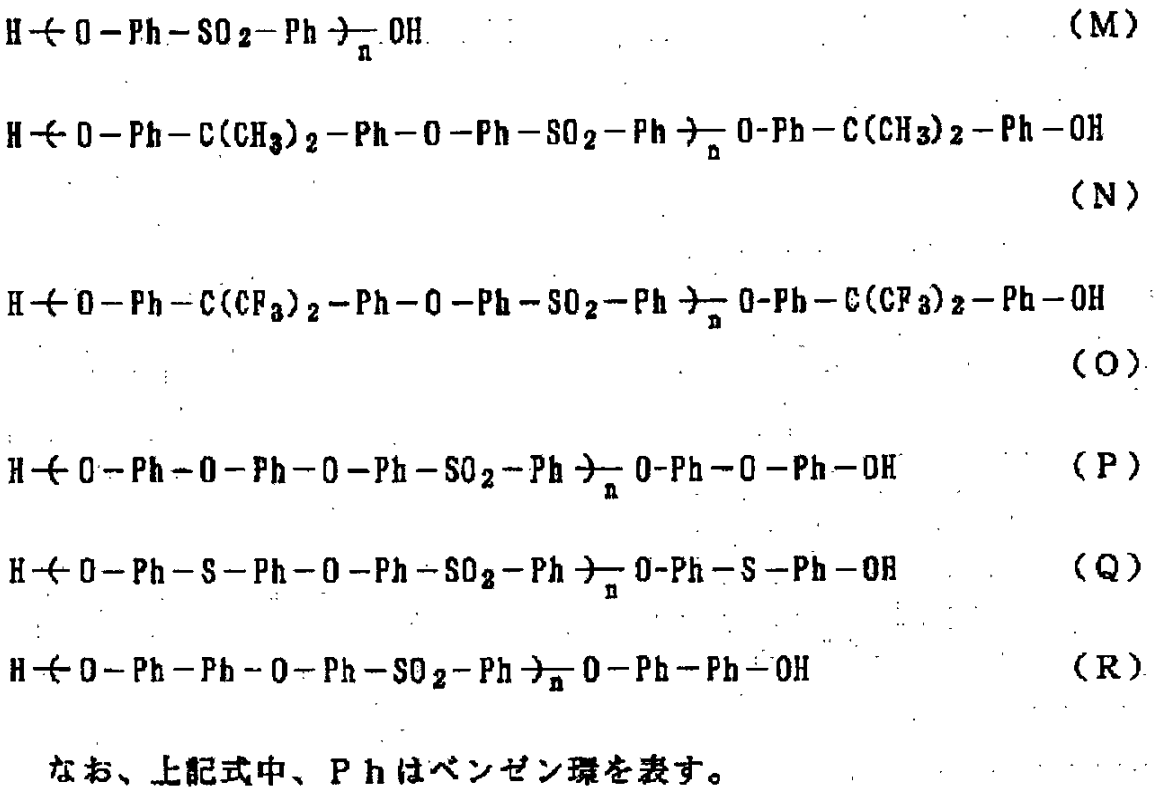
リシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールタイプのノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡのノボラック型エポキシ樹脂、フェノールまたはアルキルフェノール類とヒドロキシベンズアルデヒドとの縮合物をエポキシ化して得られるエポキシ樹脂、トリス（ヒドロキシフェニル）アルカンのエポキシ化物、テトラ（ヒドロキシフェニル）アルカンのエポキシ化物、２，２′，４，４′－テトラヒドロキシベンゾフェノンのテトラグリシジルエーテル、ｐ－アミノフェノールのトリグリシジルエーテル、ポリアリルグリシジルエーテル、１，３，５－トリグリシジルエーテルベンゼン、２，２′，４，４′－テトラグリシドキシビフェニル、４，４′－ビス（２，３－エポキシプロポキシ）３，３′，５，５′－テトラメチルビフェニルのエポキシ化物、各種ハロゲン化エポキシ樹脂等が挙げられる。

【００６４】

（ｂ）成分であるポリアリーレンポリエーテルは、一般式Ｈ－（Ｏ－Ａｒ）ｎ－ＯＨ、又はZ_3－（Ｏ－Ａｒ）$_n$－OZ_3′により表わさせる。ここで、Ａｒは２価の芳香族基である。なお、互いにＡｒの異なる複数種の繰り返し部分を有するものであってもよい。具体的には、下記式（Ｍ）～（Ｒ）により表わされる化合物、及びこれらの化合物の水酸基をフタル酸エステル、ドデシルコハク酸エステル、ヘキサヒドロフタル酸エステル、メチルナジック酸エステル、ジクロロコハク酸エステルで置換した化合物が挙げられる。

【００６５】

【化４】



（Ｍ）

（Ｎ）

（Ｏ）

（Ｐ）

（Ｑ）

（Ｒ）

なお、上記式中、Ｐｈはベンゼン環を表す。

ｎは正の整数であり、１～１００であることが成形性の観点から好ましい。１００を超えると溶融粘度が高くなり、成形が困難になるおそれがあるためである。これらのうち、耐燃焼性の観点から、（Ｍ）、（Ｐ）、（Ｑ）、（Ｒ）が特に好適である。

【００６６】

第３の態様に係る樹脂組成物の（ｂ）成分である、両末端に水酸基を有するポリアリーレンポリエーテルは、（ａ）成分であるエポキシ化合物との組合せで一方が樹脂主成分、他方が硬化剤成分として作用する。その分子量は、５００以上５００００以下が好ましく、８００以上３００００以下がより好ましく、１０００以上１５０００以下がさらに好ましい。これは、５００未満だと硬化物が脆くなるおそれがあり、５００００を越えると溶融

粘度が高くなり、成形性が困難になるおそれがあるからである。

【００６７】

また、ポリアリーレンポリエーテル鎖部分は、置換または非置換とすることができ、具体的には、ハロゲン（例えば、塩素、臭素およびフッ素）、炭素１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、フェニル基等の不活性置換基を含有してもよい。

【００６８】

（ｂ）成分である両末端に水酸基を有するポリアリーレンポリエーテルは、前述の第１の態様に係る樹脂組成物の（ａ）成分の合成について示したのと同様の操作によって、末端にアルカリ金属塩を有するポリアリーレンポリエーテルを得たのち、カルボン酸などのフェノールよりも解離定数の大きな酸を加えてフェノールを再生することにより合成することができる。

【００６９】

一方、両末端にカルボキシル基を有するポリアリーレンポリエーテルの場合は、末端にアルカリ金属塩を有するポリアリーレンポリエーテルを得た後、このポリアリーレンポリエーテルにアルカリ金属塩末端と当量あるいは過剰の酸無水物を加え、室温～１２０℃で１時間から２０時間撹拌することで合成することが出来る。なお、ここでの酸無水物としては、無水フタル酸、無水ドデシルコハク酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルナジック酸、無水ジクロロコハク酸等が例示される。

【００７０】

このような（ｂ）成分は、（ａ）成分１００重量部に対して、５～５００重量部が加えられることが望ましい。５重量部未満では十分な耐熱性が得られない、あるいは、溶融粘度が高くなって成形性が悪くなるおそれがあり、５００重量部を超えると吸水率が高くなり、成形品の信頼性が低下するおそれがある。

【００７１】

（ｃ）成分である無機充填剤としては、上述した第１の態様で挙げた化合物を使用することができる。無機充填剤の配合割合は、樹脂組成物全体の１０～９５重量％であることが望ましい。より好ましくは、４０～９０重量％である。１０重量％未満では、硬化物の熱膨張率が大きくなり、樹脂封止型半導体装置に適用すると、耐熱衝撃性が十分でなくなり、９５重量％を越えると組成物の流動性が低下し、成形時にワイヤ流れやベッド移動が発生する原因となる。

【００７２】

また、ここでは（ａ）成分であるエポキシ化合物の硬化剤として、（ｂ）成分に加えて、さらに前述の第２の態様において用いた硬化剤、すなわちアミン、酸無水物、フェノール類などを併用することもできる。

【００７３】

本発明であり、第４の態様に係る樹脂組成物は、（ａ）一般式Z_1－（ポリアリーレンポリエーテル）鎖－Z_1'（式中、Z_1及びZ_1'はそれぞれプロパルギル基を有する１価の有機基である。）で表わされるポリアリーレンポリエーテル、（ｂ）無機充填剤、及び（ｃ）架橋可能な不飽和炭素結合を有する有機基を１分子中に１つ以上有する分子量５００以下の化合物を含有し、前記（ｃ）成分の分子量は前記（ａ）成分の分子量より低く、前記（ａ）成分中のアルカリ金属の含有量が５０ｐｐｍ以下であり、前記（ａ）成分中のハロゲンの含有量が５００ｐｐｍ以下であることを特徴とする。

【００７４】

（ａ）成分であるポリアリーレンポリエーテルは、式Z_1－（Ｏ－Ａｒ）$_n$－Z_1'により表わされる。ここで、Ａｒは２価の芳香族基である。具体的には、第１の態様で挙げた式（Ｅ）により表わされるものが挙げられる。その合成法等は、第１の態様において説明したのと同様である。

【００７５】

本発明の第４の態様に係る樹脂組成物における（ｂ）成分である無機充填剤は、第１の態様において説明したものと同様のものを用いることが出来る。無機充填剤の配合割合は、

樹脂組成物全体の１０～９５重量％であることが望ましい。より好ましくは、４０～９０重量％である。１０重量％未満では、硬化物の熱膨張率が大きくなり、樹脂封止型半導体装置に適用すると、耐熱衝撃性が十分でなくなり、９５重量％を越えると組成物の流動性が低下し、成形時にワイヤ流れやベッド移動が発生する原因となる。

【００７６】

本発明の第４の態様に係る樹脂組成物における（ｃ）成分は、架橋可能な不飽和炭素結合を有する有機基を１分子中に１つ以上有する分子量５０００以下の化合物であり、その具体例としては、ジエチレングリコールジアリルエーテル、Ｎ，Ｎ′－メチレンビスアクリルアミド、クロレンド酸ジアリル、ヘキサヒドロフタル酸ジアリル、トリメリット酸トリアリル、４－アリル－２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、ジアリルイソフタレート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、スチレン、アリルベンゼン、ジビニルスルホン、アリルベンゼンカルボキシレート、４－ビニルビフェニル、トリアリル－１，３，５－ベンゼントリカルボキシレート、２－エチルヘキシルアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、１，３－ジオキサンアルコールのε－カプロラクトン付加物アクリレート、１，３－ジオキソランアクリレート、ヘキサンジオールアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオベンチルグリコールε－カプロラクトン付加物のジアクリレート、２（２－ヒドロキシ－１，１－ジメチルエチル）－５－ヒドロキシメチル－５－エチル－１，３－ジオキサンジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールのテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールのペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールジヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールジヘキサアクリレートのε－カプロラクトン付加物、さらには第１の態様に係る樹脂組成物における添加成分として例示のマレイミド樹脂などが挙げられる。また、上述の（ａ）成分のうち、特に分子量５０００以下で、好ましくは溶融温度が２００℃以下の化合物を用いることもできる。

【００７７】

本発明の第４の態様に係る樹脂組成物においては、（ａ）成分の溶融粘度が高い場合、（ａ）成分と構造が類似し、（ａ）成分よりも分子量の低い化合物を添加することで、硬化物の耐熱性をさほど低下させずに成形性を改善することが出来る。

【００７８】

なお、（ｃ）成分としては、架橋可能な不飽和炭素結合を分子中に２つ以上持つものの方が、分子中に１つしか持たないものよりも、硬化物における高い耐熱性を維持するうえで有利である。また、（ｃ）成分の溶融温度が高すぎると、樹脂組成物の溶融粘度を低減して成形性を改善することが困難となるため、溶融温度が２００℃以下であることが好ましい。

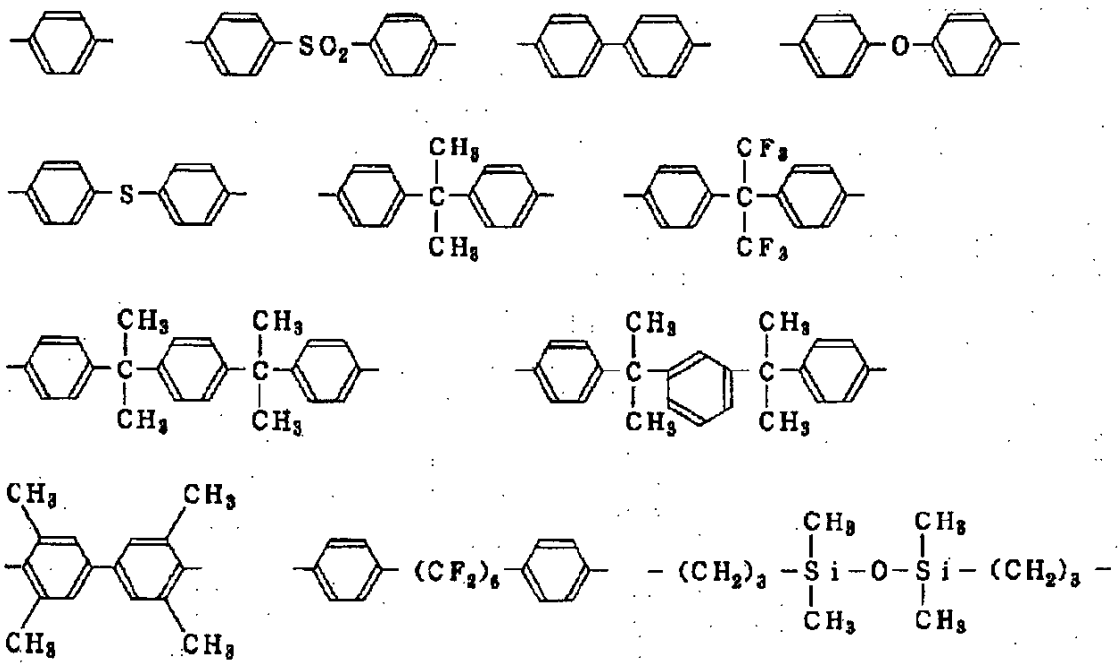
【００７９】

（ｃ）成分の配合割合は、（ａ）成分を１００重量部としたときに、２重量部～１００重量部であることが好ましい。２重量部未満では、溶融粘度が高く成形性に劣るおそれがあり、１００重量部を越えると硬化物が脆くなるおそれがある。

【００８０】

なお、第４の態様に係る樹脂組成物においても、第１の態様で用いたような硬化触媒を用いることが出来る。

【００８１】
ポリアリーレンポリエーテルを用いた第５の態様に係る樹脂組成物は、（ａ）主鎖にシロキサン結合を有し、かつ末端に熱架橋する有機基を有するポリアリーレンポリエーテル、及び（ｂ）無機充填剤を含有することを特徴とする。
【００８２】
主鎖にシロキサン結合を導入することにより、ポリマーの溶融粘度を下げることができ、それによって成形性の良好な樹脂組成物を得ることができる。また、シロキサン結合は柔軟性を有し、応力が緩和されるため、耐熱衝撃性も改善される。シロキサン結合を導入することにより、低吸水率、高耐熱といったポリアリーレンポリエーテルの性質を保ったまま、成形性や耐熱衝撃性を向上させることが本態様の目的である。
【００８３】
第５の態様に係る樹脂組成物の（ａ）成分としては、次の一般式（９）～（１１）で表される化合物を用いることができる。
【００８４】
$Z_1-[-O-R_5-Si(R_1)(R_2)-O-Si(R_3)(R_4)-R_6-O-Ar_1]_m(-O-Ar_2-O-Ar_3)_n-O-Ar_4-O-Z_1'$ ……（９）
$Z_1-[-O-Ar_1-O-R_5-Si(R_1)(R_2)-O-Si(R_3)(R_4)-R6]_m(-O-Ar_2-O-Ar_3)_n-O-Ar_4-O-Z_1'$ ……（１０）
$Z_1-[-O-Ar_1-(O-Si(R_1)(R_2))_p-O-Ar_2-O-Ar_3]_m(-O-Ar_4-O-Ar_5-)_n-O-Ar_6-O-Z_1'$ ……（１１）
上記式（９）～（１１）において、Z_1およびZ_1'はそれぞれ架橋可能な不飽和炭素結合を有する１価の有機基、Ar_1～Ar_6はそれぞれ二価の芳香族基、$-R_5-Si(R_1)(R_2)-O-Si(R_3)(R_4)-R_6-$、$R_1$～$R_4$は一価の有機基、$R_5$および$R_6$は二価の有機基、ｍおよびｐは正の数、ｎは０または正の数を表わす。
【００８５】
なお、Z_1およびZ_1'としては、具体的にはアルケニル基、アルキニル基、シクロアルケニル基が挙げられ、さらに具体的には、アリル、ビニル、プロペニル、プロパルギル、エチニル、アクリル、メタクリルなどが挙げられる。さらに、グリシジルエーテルなどエポキシ基を持つ一価の有機基も挙げられる。
【００８６】
Ar_1～Ar_6としては、具体的には下記式に示す構造等が挙げられる。
【００８７】
【化５】



R_1～R_4は、具体的には炭素数１～１０のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等を表し、R_5およびR_6は、具体的には炭素数１～６のアルキル基、フェニレン、ナフチル等を表す。

【００８８】

ｍ，ｐは正の数、ｎは０または正の数を表すが、ｍ＋ｎは１以上、５０以下が成形性の観点から好ましい。

【００８９】

第５の態様に係る樹脂組成物の（ａ）成分である一般式（９）～（１１）で表されるポリアリーレンポリエーテルの分子量は、５００以上５００００以下が好ましく、８００以上３００００以下がより好ましく、１０００以上１５０００以下がさらに好ましい。

【００９０】

前記一般式（９）で表されるポリアリーレンポリエーテルは、例えば特公平１－４２２８９号公報に記載された方法に準じて合成することができる。まず、ビスフェノール化合物、およびシロキサン結合を有するジアルコール化合物をアルカリ金属水酸化物等と反応させて、ビスフェノール化合物およびジアルコール化合物のアルカリ金属塩を得る。

【００９１】

ビスフェノール化合物としては、特に限定されないが、好ましくは、ヒドロキノン、ビスフェノールＡ、４，４′－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４′－ジヒドロキシジフェニルメタル、４，４′－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、２，２－ビス（４－ヒドロキシジフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４′－ジヒドロキシジフェニルスルホン等が挙げられる。シロキサン結合を持つジアルコール化合物としては、１，３－ビス（３－ヒドロキシプロピル）１，１，３，３－テトラメチルジシロキサンが挙げられる。

【００９２】

これらのビスフェノール化合物およびジアルコール化合物を、Ｎ－メチルピロリドンや、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの溶媒と、トルエン、キシレン、ベンゼン、クロロベンゼンなど水と共沸する溶媒との混合物に溶解し、水酸化ナトリウムや、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物を添加し、例えば、約１１０℃～約１５０℃の温度で、水と共沸剤を除去しながら約２０～２４０分間加熱することにより、ビスフェノール化合物およびジアルコール化合物のアルカリ金属塩を得ることができる。

【００９３】

アルカリ金属水酸化物以外に、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物、金属ナトリウムなどとの反応により、ビスフェノール化合物およびジアルコール化合物のアルカリ金

属塩を得ることもできる。

【００９４】

次に、前記のアルカリ金属塩の反応溶液にジハロゲン化合物を加える。アルカリ金属塩を、ジハロゲン化物よりも化学量論上過剰量で反応させることにより、アルカリ金属末端基を有するポリアリーレンポリエーテルが得られる。この反応を、例えば、約１５０℃～約１７０℃で、系中に含まれる水を前記共沸剤とともに除去しながら、約１～約３０時間行うことで、アルカリ金属塩末端を有し、かつシロキサン結合を主鎖に有するポリアリーレンポリエーテルが得られる。

【００９５】

反応させるビスフェノール化合物のアルカリ金属塩とシロキサン結合を有するジアルコールの金属塩との総和は、ジハロゲン化合物１モルあたり、１．０２～２．００モルの割合が好ましい。ジハロゲン化合物としては、２価の活性化ハロ置換基を有する芳香族化合物を使用することができ、たとえば、４，４′－ジクロロジフェニルスルホン、４，４′－ジフルオロジフェニルスルホン、４，４′－ジクロロジフェニルジスルフィド、４，４′－ジクロロベンゾフェノン、４，４′－ジブロモジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【００９６】

次いで、アルカリ金属塩となっている分子末端の水酸基に、架橋基を有するハロゲン化合物などを反応させて架橋基を導入する。架橋基を有するハロゲン化合物は、アルカリ金属末端基を有するポリアリーレンポリエーテル１モル当たり、２モル反応し得るが、約２～５０モル％の化学量論上過剰量で添加することが好ましい。また反応は、たとえば、室温～約１２０℃で行うことができ、好ましい温度範囲では、通常１～２０時間で完了する。

【００９７】

架橋基を有するハロゲン化合物としては、アリルクロリド、アリルブロミド、プロパルギルクロリド、プロパルギルブロミド、ビニルベンジルクロリド、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、クロロぎ酸アリル、２－クロロエチルビニルエーテル、エピクロロヒドリンなどが挙げられる。

【００９８】

架橋基を有するハロゲン化合物に代えてアルカリ金属塩となっている分子末端の水酸基と無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水テトラフタル酸、３，６－エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物等の炭素－炭素不飽和基を有する酸無水物などを反応させることによって、分子末端に架橋基を導入することもできる。

【００９９】

最後に濾過して塩を除去し、次いで濾液を水、エタノール、メタノール、ヘキサンなどに注ぎ、ポリマーを析出させ、これを濾過によって集め、乾燥させることにより、目的のポリマーが得られる。

【０１００】

第５の態様に係る樹脂組成物の（ａ）成分のうち、一般式（１０）で表される化合物も、一般式（９）の化合物と同様の方法で合成することができる。まず、ビスフェノール化合物とアルカリ金属水酸化物等とを反応させて、ビスフェノール化合物のアルカリ金属塩を得る。次に、前記のアルカリ金属塩の反応溶液に２価の活性化ハロ置換基を有する芳香族化合物（ジハロゲン化合物）、およびシロキサン結合を有するジハロゲン化合物を加える。アルカリ金属塩を、ジハロゲン化物よりも化学量論上過剰量で反応させることにより、アルカリ金属末端基を有するポリアリーレンポリエーテルが得られる。

【０１０１】

ビスフェノール化合物、ジハロゲン化合物は、一般式（９）で表される化合物の合成で用いられる化合物と同じものを使用することでき、溶媒、加熱時間、温度等の反応条件も同様にして合成できる。シロキサン結合を有するジハロゲン化合物としては、１，３－ビス（３－クロロプロピル）１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３－ビス（クロロメチル）１，１，３，３－テトラメチルジシロキサンなどを使用することができる。ビスフェノール化合物のアルカリ金属塩は、ジハロゲン化合物とシロキサン結合を有する

ジハロゲン化合物の総和を１モルとした場合、１．０２～２．００モルの割合で反応させることが好ましい。

【０１０２】

次いで、アルカリ金属塩となっている分子末端の水酸基に、前述の架橋基を有するハロゲン化合物、炭素－炭素不飽和結合を有する酸無水物などを反応させて架橋基を導入し、一般式（１０）で表される化合物が得られる。反応時間、温度など、一般式（９）で表される化合物の合成について述べたのと同様の条件で架橋基を導入することができる。

【０１０３】

一般式（１１）で表されるポリマーの合成では、まずビスフェノール化合物とアルカリ金属水酸化物等と反応させて、ビスフェノール化合物のアルカリ金属塩を得る。トルエンなどとの共沸により水を十分に除去した後、ビスフェノール化合物のアルカリ金属塩に該アルカリ金属塩よりも化学量論上小量のジクロロシランを反応させることにより、シロキサン結合を持つビスフェノール化合物の金属塩が得られる。

【０１０４】

ジクロロシランの例としては、ジメチルジクロロシラン、メチルエチルジクロロシラン、メチルエチルジクロロシラン、メチルプロピルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、エトキシメチルジクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、ブチルメチルジクロロシラン、メチルペンチルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、シクロヘキシルメチルジクロロシラン、ｎ－ヘキシルメチルジクロロシラン、ヘプチルメチルジクロロシラン、メチルオクチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、ドデシルメチルジクロロシラン、ドコシルメチルジクロロシラン、１，２－ビス（ジメチルジクロロシリル）エタン、ビス（ジメチルジクロロシリル）メタン、１，４－ビス（ジメチルクロロシリル）ベンゼン、１，１，３，３，５，５－ヘキサメチル－１，５－ジクロロトリシロキサン、１，７－ジクロロオクタメチルテトラシロキサンなどのアルキルジクロロシランやフェニルジクロロシランを使用することができる。また、アリルフェニルジクロロシラン、２－（４－クロロヘキセニルエチル）メチルジクロロシラン、ジアリルジクロロシラン、フェニルビニルジクロロシランなどの炭素－炭素不飽和基を持つジクロロシランを使用することも可能である。

【０１０５】

反応は、たとえば、室温～約１２０℃で行うことができ、好ましい温度範囲では、通常１～２０時間で完了する。

【０１０６】

次に、前記アルカリ金属塩の反応溶液に２価の活性化ハロ置換基を有する芳香族化合物（ジハロゲン化合物）を加える。前述のシロキサン結合を有するビスフェノール化合物のアルカリ金属塩を、ジハロゲン化物よりも化学量論上過剰量で反応させることにより、アルカリ金属末端基をポリアリーレンポリエーテルが得られる。ビスフェノール化合物、ジハロゲン化合物は、一般式（９）で表される化合物の合成で用いられる化合物と同じものを使用することができ、溶媒、加熱時間、温度等の反応条件も同様にして合成できる。

【０１０７】

ビスフェノール化合物のアルカリ金属塩は、ジハロゲン化合物１モル当たり、１．０２～２．００モルの割合で反応させることが好ましい。１．０２モル未満では、末端に架橋基に導入できなくなるおそれがあり、２．００を越えると、ポリマーが脆くなるおそれがある。

【０１０８】

次いで、アルカリ金属塩となっている分子末端の水酸基に、前述の架橋基を有するハロゲン化合物、炭素－炭素不飽和結合を有する酸無水物などを反応させて架橋基を導入し、一般式（１１）で表される化合物が得られる。反応時間、温度など、一般式（１）で表される化合物の合成について述べたのと同様の条件で架橋基を導入することができる。

【０１０９】

一般式（９）で表されるポリマーの合成では、反応に用いられるシロキサン結合を持つジ

アルコールのモル数をａ、ビスフェノールのモル数ｂとすると、ｂ／（ａ＋ｂ）が０～０．９９の範囲が好ましく、０．５０～０．９５の範囲がより好ましい。０．９９を越えると耐熱衝撃性が低下するおそれがある。

【０１１０】

一般式（１０）で表されるポリマーの合成では、反応に用いられるシロキサン結合を持つジハロゲン化合物のモル数をａ、２価の活性化ハロ置換基を有する芳香族化合物のモル数ｂとすると、ｂ／（ａ＋ｂ）が０．５０～０．９９の範囲が好ましく、０．５０～０．９５の範囲がより好ましい。０．９９を越えると耐熱衝撃性が低下するおそれがある。

【０１１１】

一般式（１１）で表されるポリマーの合成では、反応させるジクロロシランのモル数をａ、ビスフェノールのモル数ｂとすると、ｂ／（ａ＋ｂ）が０．５０～０．９９の範囲が好ましい。０．５０以下では、反応中にゲル化するおそれがあり、０．９９を越えると耐熱衝撃性が低下するおそれがある。

【０１１２】

これらの値を変えることで、樹脂組成物の用途に応じた溶媒粘度や応力を持つポリマーが得られる。

【０１１３】

前述の反応のうち、ビスフェノールのアルカリ金属塩およびシロキサン結合を有するジアルコールのアルカリ金属塩とジハロゲン化合物との反応、アルカリ金属末端を有するポリアリーレンポリエーテルと架橋基を有するハロゲン化合物の反応等は脱塩反応であり、不純物としてアルカリ金属イオンや、ハロゲンイオンが生成物中に混入するおそれがある。また、未反応のハロゲン化アルキルや、ハロゲン化アリールが残留する可能性がある。これらのうち、塩化アルキルは加水分解により塩素イオンを生成しやすく、アルミ配線を腐食させたり、耐湿信頼性を損なったりする原因となり得る。

【０１１４】

合成されたポリアリーレンポリエーテル中に不純物として含有されるアルカリ金属の濃度は、５０ｐｐｍ以下であることが好ましく、ハロゲン化合物の濃度は、５００ｐｐｍ以下であることが好ましい。アルカリ金属の濃度、およびハロゲン化合物の濃度は、より好ましくは、それぞれ２０ｐｐｍ以下および３００ｐｐｍ以下であり、さらに好ましくは、それぞれ５ｐｐｍ以下および１００ｐｐｍ以下である。

【０１１５】

従って、５０ｐｐｍを越えるアルカリ金属および５００ｐｐｍを越えるハロゲン化合物がポリマー中に含有される場合には、以下に説明するような方法によって含有量を減少させることが好ましい。

【０１１６】

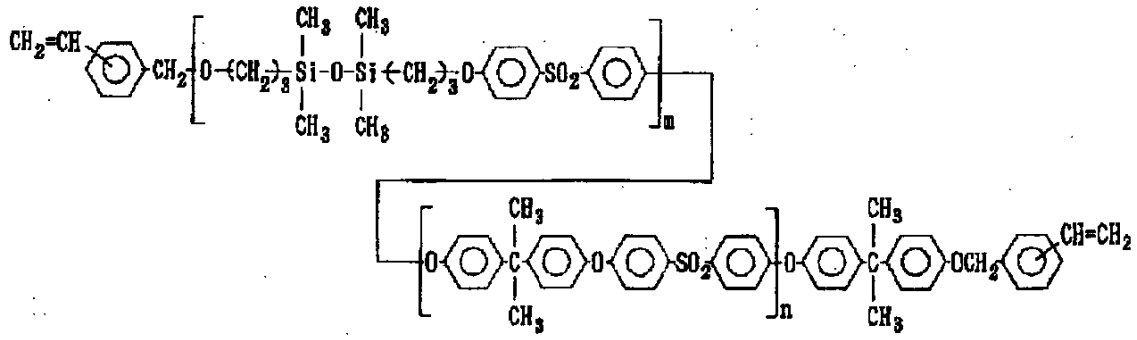
具体的には、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランなど水溶性の極性溶媒にポリマーを溶解させた後、大量の水、または蓚酸、酢酸等の有機酸の希薄水溶液に滴下し、析出したポリマーを濾過して集める方法が効果的である。また、ジクロロメタンなど水と混合しない有機溶媒に樹脂を溶解し、水または有機酸の希薄水溶液を加えて振とうした後、静置し、有機溶媒と水層が分離した後、有機溶媒層を集める操作によっても不純物が除去される。これらの操作は、アルカリ金属塩やハロゲン不純物の濃度が、許容範囲に低下するまで繰り返される。

【０１１７】

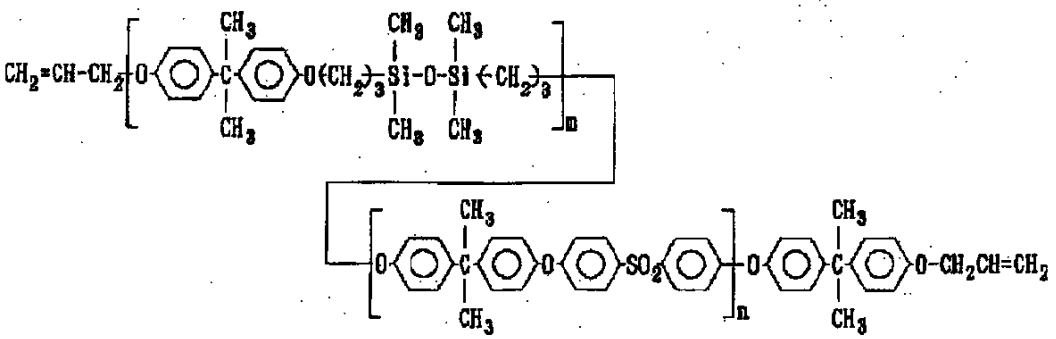
第５の態様に係る樹脂組成物の（ａ）成分の具体例を下記に示す。

【０１１８】

【化６】

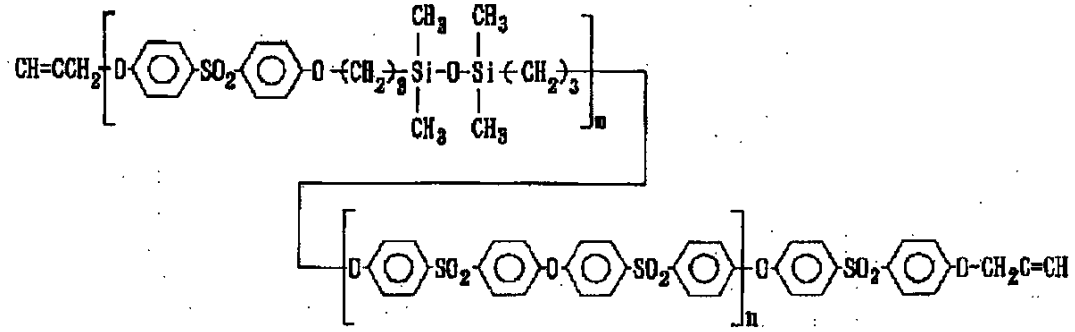


m／（m＋n）＝0.10，Mw 2500 （12）

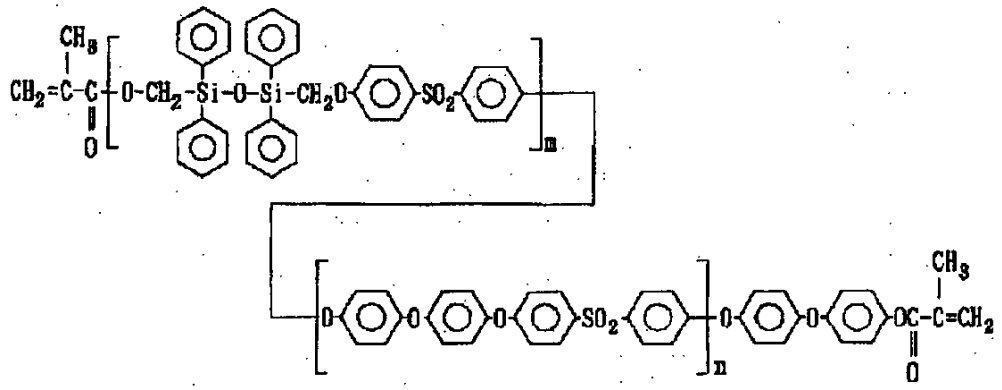


m／（m＋n）＝0.20，Mw 3000 （13）

【化７】

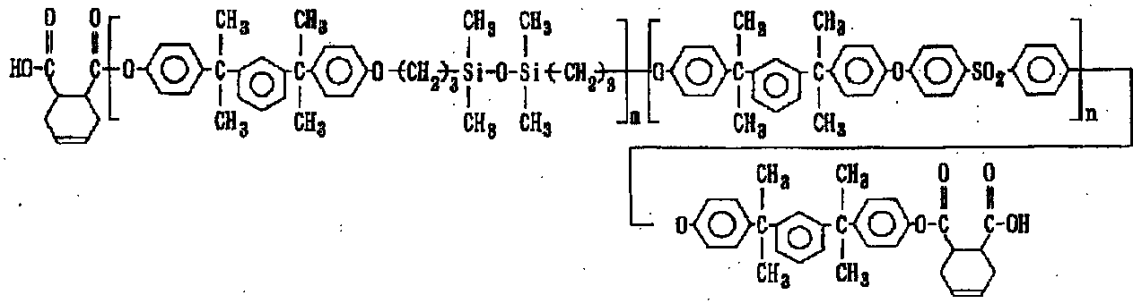


m／（m＋n）＝0.25，Mw 5000 （14）

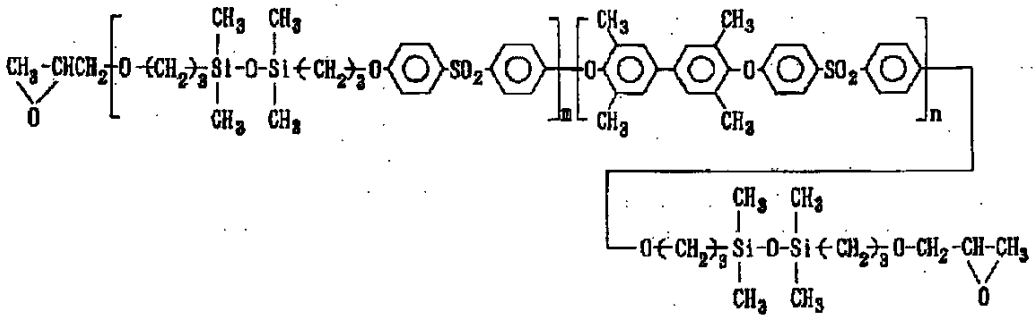


m／（m＋n）＝0.20，Mw 4000 （15）

【化８】

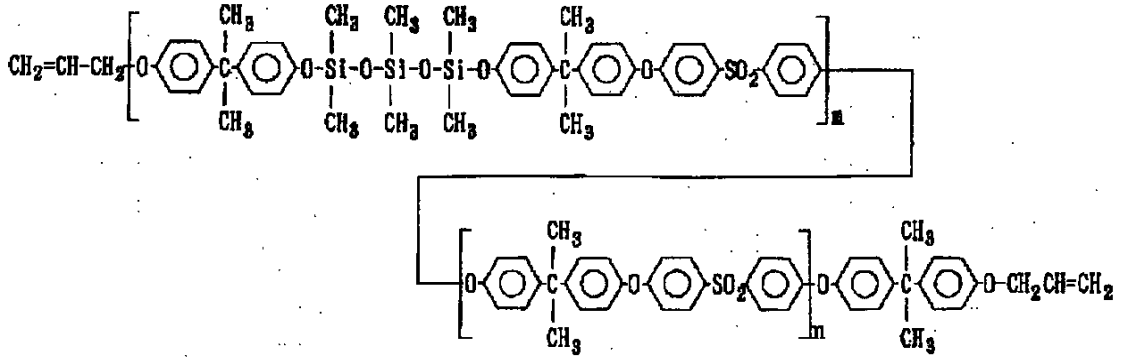


m／（m＋n）＝0.40，　Mw 4500　　（１６）



m／（m＋n）＝0.50，　Mw 1500　　（１７）

【化９】



m／（m＋n）＝0.05，　Mw 2800　　（１８）

本発明の第５の態様に係る樹脂組成物において、（ａ）成分の含有量は、樹脂組成物全体を１００重量部とすると、約５重量部以上６０重量部以下とすることが望ましい。５重量部未満では、樹脂が脆くなるおそれがあり、６０重量部を超えると、硬化物の熱膨張率が大きくなり、十分な耐熱衝撃性が得られなくなるおそれがある。

【０１１９】

（ｂ）成分である無機充填剤としては、上述した第１の態様で挙げた化合物を使用することができる。無機充填剤の配合割合は、樹脂組成物全体の４０～９５重量％であることが望ましい。４０重量％未満では、硬化物の熱膨張率が大きくなり、樹脂封止型半導体装置に適用すると、耐熱衝撃性が十分でなくなり、９５重量％を越えると組成物の流動性が低下し、成形時にワイヤ流れやベッド移動が発生する原因となる。

【０１２０】

第５の態様に係る樹脂組成物においては、上述の成分に加えて、さらにマレイミド樹脂を配合することにより、樹脂の耐熱性、および素子との接着性を向上させることができる。

マレイミド樹脂としては、上述した第１の態様で挙げた化合物を使用することができる。
【０１２１】
また、溶融粘度を下げ、成形性を更に向上させる目的で、上述の第４の態様の（ｃ）成分を反応性希釈剤として添加することも出来る。
【０１２２】
上述のマレイミド樹脂及び反応性希釈剤の配合割合は、（ａ）成分１００重量部に対し、５０重量部以下であることが好ましい。５０重量部を越えると、硬化物が脆くなるおそれがある。
【０１２３】
（ａ）成分の末端基がエポキシ基である場合、硬化剤が必要である。硬化剤としては、第２の態様で用いているような、エポキシ樹脂の硬化剤として一般に知られている化合物を用いることが出来る。硬化剤は、（ａ）成分１００重量部に対して、１～５０重量部配合されることが望ましい。１重量部未満では硬化が不十分で、耐熱性が低下するおそれがあり、５０重量部を超えると吸水率が高くなり、成形品の信頼性が低下するおそれがある。
【０１２４】
第５の態様に係る（ａ）成分の末端架橋基が炭素－炭素不飽和結合を有する場合、（ａ）成分と硬化剤との反応を促進させるための硬化触媒として、第１の態様で用いているような過酸化物及びアゾ化合物、第１及び第２の態様で用いているような塩基性化合物、有機ホスフィン化合物、イミダゾール化合物、またはその誘導体、ＤＢＵ（１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）ウンデセン－７）または、その塩等を必要に応じて使用することが出来る。また、潜在性触媒、例えば、ノバキュアＨＸ－３７２２（旭化成工業）、ＭＹ－２５（味の素）などを使用することもできる。
【０１２５】
第５の態様に係る樹脂組成物において、上述したような硬化触媒の配合量は、（ａ）成分と硬化剤の総量１００重量部に対して、０．１～１０重量部であることが望ましい。この配合量が、０．１重量部未満であれば、樹脂の硬化が不十分となり、最終的に形成される硬化物、ひいては、樹脂封止型半導体装置等の耐熱性等が低下するおそれがある。一方、１０重量部を超えると、最終的に形成される硬化物の耐湿性、電気的特性が低下する恐れがある。
【０１２６】
更に、以上説明した第１～第５の態様に係る樹脂組成物に対し、素子との接着性を向上させる目的で、接着付与剤を使用することができる。接着付与剤として、エポキシ樹脂、アミノ樹脂、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステルなどの熱硬化性樹脂、イソシアネート化合物、ゴム、シラン化合物、金属キレート化合物などを使用することができる。
【０１２７】
これらのうち、金属キレート化合物は、素子との接着性を向上させるとともに、樹脂の耐水性を向上させる。この様な、金属キレート化合物としては、Ｚｒキレート、Ｔｉキレート、Ａｌキレート等が挙げられる。Ｚｒキレートの例としては、テトラキスアセチルアセトナトジルコニウム、モノブトキシトリスアセチルアセトナトジルコニウム、ジブトキシビスアセチルアセトナトジルコニウム、トリブトキシアセチルアセトナトジルコニウム、テトラキスエチルアセチルアセテートジルコニウム、ブトキシトリスエチルアセチルアセテートジルコニウム、トリブトキシモノエチルアセチルアセテートジルコニウム、テトラキスエチルラクテートジルコニウム、ジブトキシビスエチルラクテートジルコニウム、ビスアセチルアセトナトビスエチルアセチルアセトナトジルコニウム、モノアセチルアセトナトトリスエチルアセチルアセトナトジルコニウム、モノアセチルアセトナトビスエチルアセチルアセトナトジルコニウム、ビスアセチルアセトナトビスエチルラクトナトジルコニウム等が挙げられる。Ｔｉキレート、Ａｌキレートとしては、β－ジケトン、ヒドロキシカルボン酸、ケトエステル、ケトアルコール、グリコールなど配位子を有する化合物が挙げられる。
【０１２８】

また、接着付与剤としてのエポキシ樹脂としては、分子中にエポキシ基を有する任意のエポキシ樹脂を使用することができる。具体的には、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、ナフトールタイプのノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡのノボラック型エポキシ樹脂、フェノールまたはアルキルフェノール類とヒドロキシベンズアルデヒドとの縮合物をエポキシ化して得られるトリス（ヒドロキシフェニル）アルカンベースのエポキシ化物、テトラ（ヒドロキシフェニル）アルカンベースのエポキシ化物、２，２′，４，４′－テトラグリシドキシベンゾフェノン、ｐ－アミノフェノールのトリグリシジルエーテル、ポリアリルグリシジルエーテル、１，３，４－トリグリシジルエーテルベンゼン、２，２′，４，４′－テトラグリシドキシビフェニル、４，４′－ビス（２，３－エポキシプロポキシ）３，３′，５，５′－テトラメチルビフェニルのエポキシ化物、および各種ハロゲン化エポキシ樹脂等が挙げられる。

【０１２９】

本発明の樹脂組成物において、接着付与剤として熱硬化性樹脂やゴムなどを用いる場合、その配合割合は、樹脂組成物中で０．５重量％以上２０重量％以下であることが好ましい。０．５重量％未満では、十分な効果が得られないおそれがあり、一方２０重量％を越えると吸水率が大きくなったり、耐熱性が低下するおそれがある。また、接着付与剤として金属キレートを用いる場合、その配合割合は、０．０１重量％以上５重量％以下であることが好ましい。０．０１重量％未満では、十分な効果が得られないおそれがあり、一方、５重量％を越えると、樹脂封止型半導体装置に適用した場合に、イオン性不純物により半導体素子の配線が腐食したり、電気絶縁性が低下するおそれがある。

【０１３０】

前述の成分に加えて、本発明の樹脂組成物では、三酸化アンチモン、リン化合物、ハロゲン含有化合物などの難燃助剤；天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸やその金属塩、酸アミド類、エステル類、パラフィン類等の離型剤；カーボンブラック、二酸化チタン等の顔料；シランカップリング剤等の表面処理剤等を適宜配合することができる。また、低応力付与剤として、シリコーンゴム、シリコーンオイル、各種のプラスチック粉末、エンジニアリングプラスチック粉末、ＡＢＳ樹脂またはＭＢＳ樹脂の粉末等を配合することも可能である。

【０１３１】

更に、本発明の樹脂組成物においては、上述したようなポリアリーレンポリエーテル中のアルカリ金属の含有量を５０ｐｐｍ以下、ハロゲンの含有量を５００ｐｐｍ以下とすることが好ましい。即ち、本発明の第１，第２及び第４の態様の（ａ）成分及び第３の態様の（ｂ）成分を合成する反応は脱塩反応であり、不純物としてアルカリ金属イオンやハロゲンイオンが含まれる可能性が高い。また、未反応のハロゲン化アルキルやハロゲン化アリールが残留したり、副反応によりハロゲン化合物が生じる可能性もある。

【０１３２】

これらのうち、例えばエピクロルヒドリンなどの塩化アルキルは加水分解により塩素イオンを生成しやすく、アルミ配線を腐食させたり、耐湿信頼性を損なったりする原因となり得る。このようにアルカリ金属やハロゲン不純物を含む樹脂組成物を用いて半導体素子を封止した場合、素子のアルミ配線が腐食して配線回路が断線したり、耐湿信頼性が低下することが知られている（「エポキシ樹脂ハンドブック」、新保正樹編、日刊工業新聞社、ｐｐ　４６６－４６９、１９８７年）。そのため、アルカリ金属やハロゲン不純物を除去する必要がある。

【０１３３】

これらの不純物を除去するには、樹脂をＮ－メチルピロリドンやＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ＴＨＦなど水溶性の極性溶媒に溶かし、大量の水、あるいはシュウ酸などの有機酸の稀薄水溶液に滴下し、析出したポリマーを濾過して集める方法が効果的である。また、塩素系の有機溶媒など水と混合しない有機溶媒に樹脂を溶解し、水あるいは有機酸の稀薄水溶液を加えて振盪したのち静置し、有機溶媒層と水層が分離した後、有機溶媒層を集める操作によっても不純物が除去される。これらの操作は、アルカリ金属やハロゲン不純

物の濃度が許容範囲まで低下するまで繰り返される。合成した樹脂中に不純物として含まれるアルカリ金属の濃度は、５０ｐｐｍ以下が望ましく、より好ましくは２０ｐｐｍ以下であり、５ｐｐｍ以下がさらに望ましい。樹脂中に不純物として含まれるハロゲン化合物の濃度は５００ｐｐｍ以下が望ましく、より好ましくは３００ｐｐｍ以下であり、１００ｐｐｍ以下がさらに望ましい。

【０１３４】

なお、ポリアリーレンポリエーテル中のナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属量は、硝酸と過塩素酸で試料を分解した後、原子吸光法によって定量出来る。一方、塩素や臭素などのハロゲンは、試料を水酸化ナトリウムとともに灰化した後、イオン交換樹脂によりナトリウムを除去し、次いでイオンクロマトグラフィによって定量される。また、試料を熱水に浸し、熱水中に抽出されたアルカリ金属やハロゲンをそれぞれ原子吸光法、イオンクロマトグラフィによって定量することも出来る。

【０１３５】

本発明の樹脂組成物は、以下のようにして調製することができる。すなわち、例えば、ヘンシェルミキサー等によって各成分を十分混合し、さらに熱ロールによる溶融処理、または二軸の押し出し機等を用いて溶融混合処理を施す。その後、室温まで冷却し、ハンマーミル等により粉砕する。

【０１３６】

本発明の樹脂組成物を用いて半導体素子を封止するに当たっては、最も一般的には、低圧トランスファー成形が用いられるが、これに限定されるものではない。すなわち、圧縮成形、射出成形および注型等の任意の成形方法を使用して、半導体素子を封止することができる。封止後の加熱硬化は、１５０℃以上の温度で行うことが望ましい。なお、本発明において、樹脂組成物の硬化物によって封止される半導体素子の種類および寸法等は特に限定されず、任意の半導体素子を封止することができる。

【０１３７】

ここで図１に、本発明の樹脂封止型半導体装置の一例の縦断面図を示す。このような本発明の樹脂封止型半導体装置は、例えばまず半導体素子１をリードフレーム４のアイランド２上にマウントし、半導体素子１の表面のボンディングパッド３とリードフレーム４のアウターリードとをボンディングワイヤ５で電気的に接続した後、半導体素子１を本発明の樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層６によって被覆する形で封止することで製造される。

【０１３８】

以上説明した第１～第５の態様のいずれの樹脂組成物においても、ポリアリーレンポリエーテルを用いているがこのポリアリーレンポリエーテルは、吸水性が極めて低い。そのため、この化合物を含有する樹脂組成物を用いて半導体素子を封止して得られた半導体装置は、実装工程において高温にさらしても、樹脂中に含有される水分の気化に起因して樹脂層にクラックが発生することがない。従って、半導体装置の耐湿信頼性を著しく向上させることができる。

【０１３９】

更に、ポリアリーレンポリエーテルは、優れた耐熱性を有するので、この化合物を含有する組成物の硬化物で封止された半導体装置の耐熱性および耐熱衝撃性は非常に良好である。しかも、本発明に係る樹脂組成物は成形性に優れているので、任意の成形方法によって半導体素子を封止することができる。

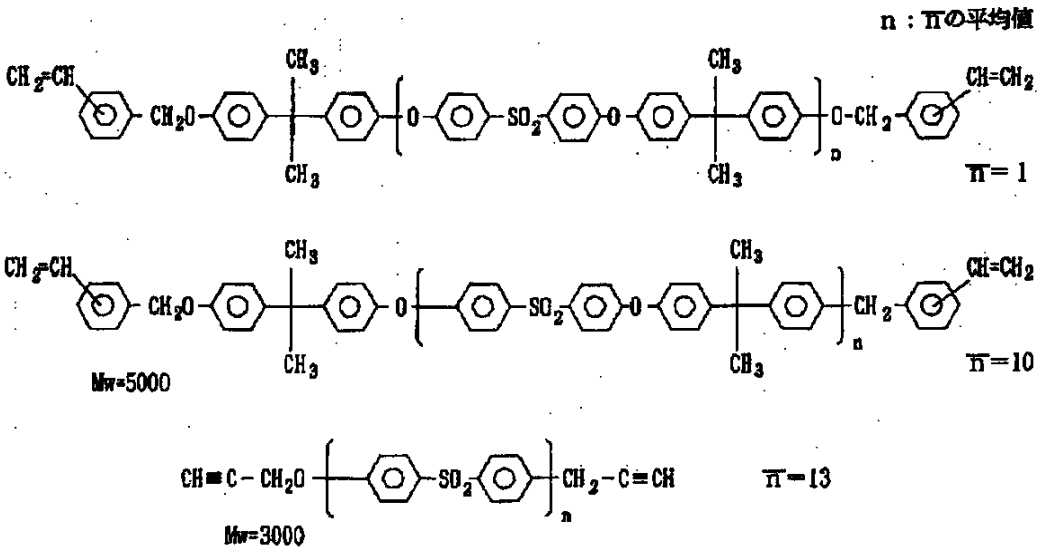
【０１４０】

特に、アルカリ金属の含有量を５０ｐｐｍ以下とし、ハロゲンの含有量を５００ｐｐｍ以下と制限したポリアリーレンポリエーテルを含有する樹脂組成物の硬化物で半導体素子を封止することにより、半導体素子のアルミ配線の腐食を効果的に防止することができる。従って、半導体装置の耐湿信頼性をより一層向上させることができる。

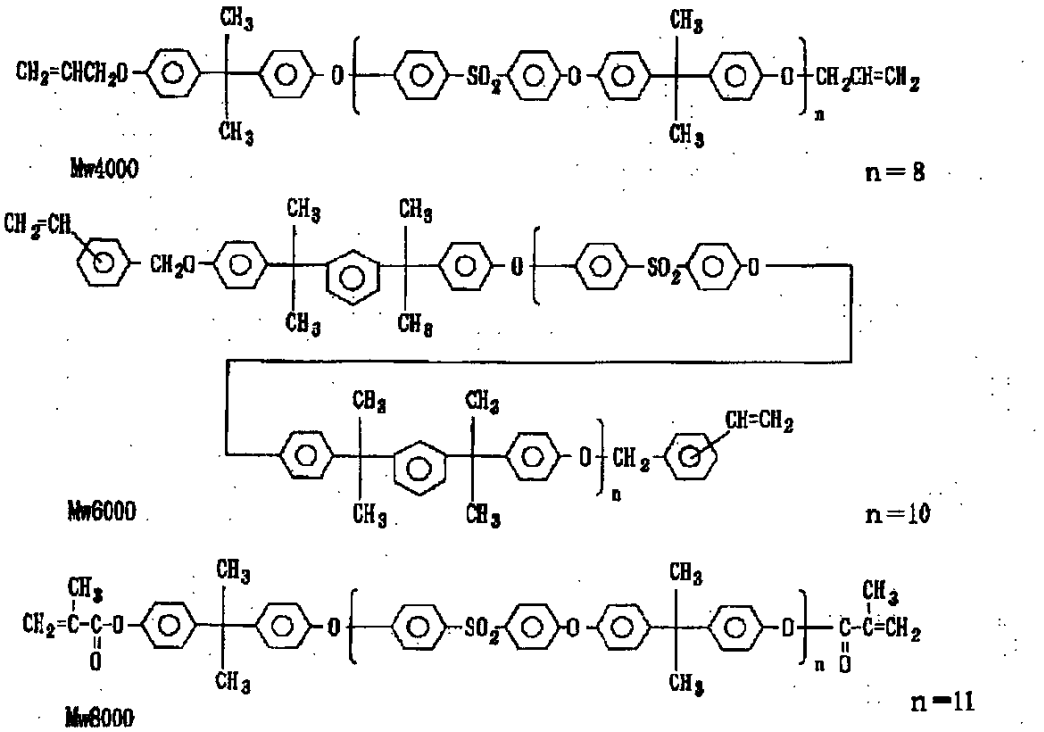
【０１４１】

以上説明した本発明の樹脂組成物は、半導体素子の封止用に限らず、種々の用途、例えばプリント基板形成用に好適に使用可能である。

【０１４２】
以下に、実施例を示してより詳細に説明する。
参考例１～８
本参考例において使用したポリアリーレンポリエーテルを下記式（Ｓ）～（Ｘ）に示す。
【０１４３】
【化１０】



【化１１】



以上の化合物のうち、式（Ｔ）に示すポリアリーレンポリエーテル（化合物Ｔ）を例に挙げて、本参考例において使用したポリアリーレンポリエーテルの合成方法を説明する。
【０１４４】
３０００ｍｌの４つ口フラスコに、攪拌棒、温度計および冷却管をつけた水分定量器を取り付けた。このフラスコに１モル（２２８．２９ｇ）のビスフェノールＡを投入し、さらに７００ｍｌのＮ－メチルピロリドンを加えて溶解させた。次いで、８０ｇの水酸化ナトリウムを２４０ｍｌの水に溶解し、１００ｍｌのトルエンと共に前記ビスフェノールＡの

溶液に加えた。次に、水をトルエンとの共沸により除去しながら、１５０℃で２時間加熱、撹拌してビスフェノールＡのナトリウム塩を得た。

【０１４５】

この溶液に、１００ｍｌのトルエンと、０．９モル（２５８．４５ｇ）の４，４′－ジフェニルジクロロスルホンを３００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに溶解した溶液を加えた。この溶液を１６０℃で加熱、撹拌し、トルエンとの共沸により水を除去しながら１０時間反応させた後、トルエンを留去した。その後、室温まで冷却した後、０．２２モルのビニルベンジルクロリド（３３．５８ｇ）を加え、６０℃で４時間反応させた。

【０１４６】

Ｎ－メチルピロリドンで反応液を稀釈した後、濾過により塩を除去した。濾液を１０リットルの水に滴下し、析出したポリマーを濾過により集めた。ポリマーを１リットルのジクロロメタンに溶解し、１％のシュウ酸水溶液３００ｍｌで洗浄した。この操作を２回行なった後、３００ｍｌの水で３回洗浄した。

【０１４７】

その後、この溶液を１０リットルのメタノールに注いでポリマーを析出させ、これを濾過により集め、５０℃の真空乾燥機で２４時間乾燥させて、薄い黄色のポリマー粉末３８０ｇを得た。シュウ酸および水で洗浄する前のポリマーのナトリウムイオン濃度は４１ｐｐｍ、塩素イオン濃度（熱水で煮沸することで抽出）は５２０ｐｐｍであったのに対し、洗浄後のポリマーでは、ナトリウムイオンが０．８ｐｐｍ、塩素イオンが１２ｐｐｍと濃度が大幅に低下していた。

【０１４８】

同様に、式（Ｓ），（Ｕ），（Ｖ），（Ｗ），（Ｘ）に示す化合物（化合物（Ｓ），（Ｕ），（Ｖ），（Ｗ），（Ｘ））についても合成し、これらの化合物中の不純物含有量および分子量を測定した。なお、化合物（Ｔ′），（Ｖ′）は、化合物（Ｔ），（Ｖ）とそれぞれ同一の構造の化合物であるが、含有する不純物量が異なるものである。それらの結果を下記表１にまとめて示す。

【０１４９】

【表１】

表　1

化合物	不純物含有量（ｐｐｍ）			分子量	$\bar{n}$
	Ｎａ	Ｋ	Ｃｌ*1	$M\bar{w}$	
Ｓ	0.3	1.0	7	902	1
Ｔ	0.8	2.2	12	5000	10
Ｕ	0.5	0.3	8	3000	13
Ｖ	0.4	1.0	20	4000	8
Ｗ	1.0	0.4	10	6000	10
Ｘ	3.5	2.0	20	8000	11
Ｔ′	41	15	520	5000	10
Ｖ′	52	7	600	4000	8

＊1　加水分解性ＣｌおよびCl^-を含む。

次に、以上のように合成した８種のポリアリーレンポリエーテル、無機充填剤、マレイミド樹脂、フェノール樹脂硬化剤、硬化触媒、接着付与剤、離型剤、顔料、表面処理剤および難燃助剤を、下記表２に示すような配合量で混合して参考例１～８の樹脂組成物を調製した。更に、ポリアリーレンポリエーテルの代わりにエポキシ樹脂を用いた樹脂組成物（比較例１）、ポリフェニレンスルフィド樹脂を用いた樹脂組成物（比較例３）、及び無機充填剤を含有しない樹脂組成物（比較例２）を、同様に下記表２に示すような配合量で混合して調製した。

【０１５０】

【表２】

表　2

	参考例（重量部）								比較例（重量部）		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
	S 18.6	T 20.0	U 15.5	V 11.0	W 12.0	X 10.0	T' 15.0	V' 11.0	*4 15.6	S 90.0	*5 58.8
無機充填剤	80.0	70.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	－	40.0
マレイミド樹脂	－	4.6	2.8	－	6.0	4.0	4.6	－	－	4.6	－
フェノール樹脂	－	2.0	2.6	3.5	3.4	2.0	2.0	3.5	6.0	2.0	－
硬化触媒	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	－
接着付与剤	－ －	－ －	*1 2.7	*1 7.1	*2 0.2	*3 5.0	－ －	－ －	－ －		
離型剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
顔料	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
表面処理剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
難燃助剤	－	2.0	－	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.2	－

＊1：エポキシ樹脂
＊2：Ｚｒキレート
＊3：不飽和ポリエステル
＊4：ポリアリーレンポリエーテルに代えてエポキシ樹脂（＊1と同じ）を用いた。
＊5：ポリアリーレンポリエーテルに代えてフェニレンスルフィド樹脂を用いた。

なお、樹脂組成物の調製に当たっては、まず、ヘンシェルミキサー中で表面処理剤を用いて、無機質充填剤に処理を施した。さらに、表２に示した各樹脂成分と硬化触媒、硬化剤、および接着付与剤とを加熱溶融して混合分散させた後、冷却し、粉砕した。次いで、全成分を配合して６０～１３０℃の加熱ロールで混練し、冷却した後、粉砕することにより樹脂組成物を得た。

【０１５１】

表２に示す各成分としては、それぞれ以下のものを用いた。

【０１５２】

マレイミド樹脂：Ｎ，Ｎ′－ジフェニルメタンビスマレイミド（分子量３５８）
エポキシ樹脂：ｏ－クレゾールノボラックエポキシ樹脂（ＥＳＣＮ１９５ＸＬ、住友化学、当量１９７）
ポリフェニレンスルフィド樹脂：（Ａｌｄｒｉｃｈ試薬、Ｍｎ１０，０００、Ｔｍ２８５℃）
硬化剤：フェノールノボラック樹脂（ＢＲＧ－５５７、昭和高分子、当量１０４）
硬化触媒：ジクミルパーオキサイド
離型剤：カルナバワックス
顔料：カーボンブラック（ＣＢ－３０、三菱化成）
難燃助剤：三酸化アンチモン
無機充填剤：溶融シリカ粉（平均粒径２０μｍ）
表面処理剤：γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（Ａ－１８７、日本ユニカー）
Ｚｒキレート：ジルコニウムアセチルアセテート（同仁化学試薬）

次に、これらの参考例１～８および比較例１～３の樹脂組成物について、それぞれ下記のような評価試験を行った。

【０１５３】

（１）曲げ弾性率、曲げ強度、熱膨張係数、ガラス転移点、吸水率、接着強度各樹脂組成物を用い、１７５℃、３分の条件でトランスファー成形により（８ｍｍ×８ｍｍ×４ｍｍ）の試験片を作成し、１８０℃で４時間アフターキュアした。各試験片について、曲げ弾

性率、曲げ強度、熱膨張係数、ガラス転移点、および吸水率を測定した。また、フレーム材（４２アロイ）に樹脂組成物をモールドして試験片を作成し、引っ張り方向の接着強度を測定した。ただし、比較例３では、３２０℃に樹脂組成物を加熱し、射出成形により試験片を作製した。

【０１５４】

得られた測定結果を、下記表３にまとめた。

【０１５５】

【表３】

表　　3

	参考例								比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
曲げ弾性率 (kg/mm^2)	1300	1320	1310	1250	1200	1150	1310	1250	1220	230	1200
曲げ強度 (kg/mm^2)	13.0	13.0	11.8	12.6	12.8	11.9	12.8	12.6	8.5	6.0	9.5
熱膨張率 (1/deg) $\times 10^5$	1.2	2.0	1.5	1.5	1.6	1.7	1.5	1.6	1.6	6.5	5.2
ガラス転移点 (℃)	220	200	180	180	190	200	200	180	155	170	90
吸水率 (重量%)	0.20	0.30	0.40	0.41	0.25	0.23	0.32	0.41	0.60	0.75	0.35
接着強度 (kg/cm^2)	1.6	2.0	3.5	3.8	3.3	3.0	2.0	3.8	3.0	3.2	1.2

上記表３から明らかなように、参考例の樹脂組成物の硬化物は、いずれの特性においても優れているのに対し、比較例の樹脂組成物の硬化物は、すべての特性を満足するものではないことがわかる。即ち、比較例１の樹脂組成物の硬化物は、ポリアリーレンポリエーテルの代わりにエポキシ樹脂を用いているため、参考例に係る樹脂組成物の硬化物に比べて、曲げ強度が低く、吸水率が高い。また、比較例２の樹脂組成物の硬化物は、無機充填剤を含有していないため、参考例に係る樹脂組成物の硬化物に比べて、曲げ弾性率及び曲げ強度が低く、熱膨張係数が高く、吸水率が高い。更に、比較例３の樹脂組成物は、ポリアリーレンポリエーテルの代わりにポリフェニレンスルフィド樹脂を用いているため、溶融粘度が高く、無機充填剤の量を増やすことが出来ず、参考例に係る樹脂組成物の硬化物に比べて、曲げ強度が低く、熱膨張係数が高く、ガラス転移温度が低く、接着強度が低い。

【０１５６】

（２）耐湿性耐湿性を調べるために、以下のＰＣＴ試験を行った。すなわち、各樹脂組成物を用いてＴＱＦＰパッケージにより試験用デバイス（８ｍｍ×８ｍｍ）を封止した後、１８０℃で４時間アフターキュアして、樹脂封止型半導体装置を得た。各樹脂封止型半導体装置を８５℃、相対湿度８５％の雰囲気中に７２時間放置して吸湿処理を行った。次いで、この半導体装置を、１２５℃のフロロカーボン蒸気雰囲気中に１分間さらし、まず、この時点でパッケージのクラック発生率を調べた。さらに、この半導体装置を、１２７℃の飽和水蒸気中に所定時間放置した後の不良（リーク不良、オープン不良）発生率を調べ、耐湿性を評価した。

【０１５７】

（３）耐熱衝撃性耐熱衝撃性を調べるために、以下のＴＣＴ試験を行った。すなわち、各樹脂組成物を用いてＴＱＦＰパッケージにより耐熱衝撃性試験用デバイス（８ｍｍ×８ｍｍ）を封止した後、１８０℃で４時間アフターキュアして樹脂封止型半導体装置を得た。ただし、比較例３は、アフターキュアは行なわなかった。各樹脂封止型半導体装置に、－６５℃（２０分）、室温（５０分）、１５０℃（２０分）を１サイクルとする冷熱サイクルを５０～４００サイクル繰り返し、デバイスの動作特性チェックにより不良発生率を調べた。

【０１５８】

以上のＰＣＴ試験およびＴＣＴ試験の結果を、下記表４にまとめて示す。

【０１５９】

【表４】

表　4

		参考例								比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
PCT 試験	吸湿試験後クラック発生率	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	動作不良発生率											
	100 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	2/20	3/20	0/20
	200 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	6/20	5/20	0/20
	300 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	2/20	5/20	11/20	12/20	5/20
	400 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	5/20	7/20	12/20	19/20	8/20
	500 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	10/20	9/20	15/20	20/20	10/20
TCT 試験	50 サイクル	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	12/20	10/20
	100 サイクル	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	5/20	0/20	0/20	14/20	15/20
	200 サイクル	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	10/20	0/20	0/20	20/20	18/20
	300 サイクル	1/20	1/20	0/20	0/20	0/20	0/20	15/20	18/20	15/20	－	20/20
	400 サイクル	2/20	1/20	0/20	0/20	0/20	0/20	20/20	20/20	18/20	－	－

なお、表中の数字は、（不良数／サンプル数）で表わした。

上記表４から明らかなように、参考例に係る樹脂封止型半導体装置では、ＰＣＴ試験においては、飽和水蒸気中に５００時間放置した後もほとんど不良が発生しておらず、ＴＣＴ試験においても、４００サイクルの冷熱サイクルを繰り返しても、ほとんど不良が発生していない。

【０１６０】

これに対し、比較例１に係る樹脂封止型半導体装置では、吸水率が高いため、ＰＣＴ試験において不良の発生率が高くなっている。また、比較例２に係る樹脂封止型半導体装置では、吸水率が高いため、ＰＣＴ試験において不良の発生率が高くなっているとともに、熱膨張係数が高いため、ＴＣＴ試験での不良発生率が高い。更に、比較例３に係る樹脂封止型半導体装置では、熱膨張係数が高いためＴＣＴ試験での不良発生率が高くなっていることがわかる。

【０１６１】

また、難燃助剤を含有しない参考例１および３の樹脂組成物の燃焼テストを行なったところ、ＵＬ規格でのＶ－０を示し、十分な難燃性を有することがわかった。アンチモンやブロモ化合物などの難燃助剤を含有する樹脂は、廃棄の際の処理が難しいため、難燃助剤を含まずに十分な難燃性を有する本発明の樹脂組成物は、廃棄処理の面でも有利である。

【０１６２】
参考例９～１４
本参考例では、第２の態様に係る樹脂組成物の（ａ）成分であるポリアリーレンポリエーテルとして、前述の式（Ｇ）～（Ｌ）により表わされるものを用いた。最初に、式（Ｈ）に示すポリアリーレンポリエーテルを例に挙げて、本参考例において使用したポリアリーレンポリエーテルの合成方法を説明する。
【０１６３】
３０００ｍｌの４つ口フラスコに撹拌棒、温度計および冷却管をつけた水分定量器を取り付けた。このフラスコに１モル（２２８．２９ｇ）のビスフェノールＡを投入し、さらに７００ｍｌのＮ－メチルピロリドンを加えて溶解させた。８０ｇの水酸化ナトリウムを２４０ｍｌの水に溶解し、１００ｍｌのトルエンとともに前記ビスフェノールＡの溶液に加えた。水をトルエンとの共沸により除去しながら、１５０℃で２時間加熱、撹拌して，ビスフェノールＡのナトリウム塩を得た。
【０１６４】
この溶液に、１００ｍｌのトルエンと０．９モル（２５８．４５ｇ）の４，４′－ジフェニルジクロロスルホンを３００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに溶解した溶液を加えた。この溶液を１６０℃で加熱、撹拌し、トルエンとの共沸により水を除去しながら１０時間反応させた後、トルエンを留去し、ポリスルホンのナトリウム塩を得た。
【０１６５】
反応液を室温まで冷却した後、０．４０モルのエピクロルヒドリン（３７．００ｇ）を加え、６０℃で４時間反応させた。Ｎ－メチルピロリドンで反応液を希釈した後、濾過により塩を除いた。濾液を１０リットルの水に滴下し、析出したポリマーを濾過により集めた。ポリマーを１リットルのジクロロメタンに溶解し、１％のシュウ酸水溶液３００ｍｌで洗浄した。この操作を２回行った後、３００ｍｌの水で３回洗浄した。
【０１６６】
次いで、この溶液を１０リットルのメタノールに注いでポリマーを析出させ、これを濾過により集め、５０℃の真空乾燥機で２４時間乾燥させて、薄い黄色のポリマー粉３７０ｇを得た。シュウ酸および水で洗浄する前のポリマーのナトリウムイオン濃度は４１ｐｐｍ、塩素イオン濃度（熱水で煮沸することで抽出）は５２０ｐｐｍであったのに対して、洗浄後のポリマーでは、ナトリウムイオンが０．８ｐｐｍ、塩素イオンが１２ｐｐｍと濃度が低下していた。
【０１６７】
同様の操作で、前述の式（Ｇ），（Ｉ）～（Ｌ）に示す化合物、及び（Ｈ），（Ｊ）とは同一の構造を有するが、含有する不純物量が異なる化合物（Ｈ′），（Ｊ′）の計８種の化合物を合成した。なお、Ｇ１とＧ２は、同様の一般式により表わされるが、分子量、繰り返し単位数ｎ、エポキシ当量が異なるポリマーである。これら合成した化合物中の不純物含有量および分子量を下記表５にまとめる。
【０１６８】
【表５】

表　5

	不純物含有量(ppm)			分子量Mw	n	エポキシ当量
成分(a)の化合物	Na	K	Cl*1			
G1	0.9	2.2	15	3500	15	2500
H	0.8	1.0	22	5000	11	3100
I	0.6	0.3	12	4800	8	2700
J	0.5	1.5	20	1100	2	600
K	0.7	0.6	10	7000	15	3900
L	1.5	2.0	18	4500	11	2500
G2	2.6	3.2	27	9500	40	5500
H'	50.6	20.2	560	4800	8	2700
J'	70.0	11.7	515	12000	28	7000

＊1　加水分解性ClおよびCl^-を含む。

次に、第２の態様に係る樹脂組成物の調製について述べる。まず、（ａ）成分としての化合物（Ｇ）、（ｂ）成分である硬化剤、（Ｃ）成分である無機充填剤、硬化触媒、離型剤、顔料および表面処理剤を下記表６に示すような配合量で混合して、参考例９の樹脂組成物を調製した。さらに表６に示すように、（ａ）成分の化合物、およびその他の成分の配合量等を変更して、参考例１０～１４の樹脂組成物を調製した。また、表６に示すような配合割合で本発明の範囲外の比較例４～６の樹脂組成物を得た。

【０１６９】

【表６】

表 6

	参考例						比較例		
	9	10	11	12	13	14	4	5	6
(a)成分	G 20.0	H 18.0	I 32.0	J 18.0	K 21.1	H' 18.0	J 25.6	G 93.9	*2 ビスフェノールグリシジルエーテル樹脂 10.8
(b)成分	ジアミノジフェニルメタン 1.0	*1 フェノール/ホルムアルデヒド樹脂 1.0	トリメチロールアリルオキシフェノール 0.6	トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール 7.5	メタンジアミン 0.3	*1 フェノール/ホルムアルデヒド樹脂	—	ジアミノジフェニルスルホン 4.7	*3 フェノール/ホルムアルデヒド樹脂 8.2
無機充填剤	77.6	77.6	62.0	73.0	77.0	77.6	73.0	—	77.6
硬化触媒	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
接着付与剤	—	—	*4 3.1	—	*5 0.2		—	—	—
離型剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
顔料	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
表面処理剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
難燃助剤	—	2.0	2.0	—	—	2.0	—	—	2.0

*1：Mw 486、*2：(a)成分のかわりにエポキシ樹脂を使用、エポキシ当量200 、*3：Mw 486

*4：シリコーンゴム、*5：Ｚｒキレート

なお、組成物の調製に当たっては、まず、ヘンシェルミキサー中で表面処理剤を用い、無機充填剤に処理を施した。さらに、表６に示した各樹脂成分と硬化触媒、硬化剤、および接着付与剤とを加熱溶融して混合分散させた後、冷却し、粉砕した。次いで、全成分を配合して６０～１６０℃の加熱ロールで混練し、冷却した後、粉砕することにより樹脂組成物を得た。

【０１７０】

表６に示された各成分としては、それぞれ以下のものを用いた。

【０１７１】

硬化触媒：トリフェニルホスフィン

離型剤：カルバナワックス

顔料：カーボンブラック

難燃助剤：三酸化アンチモン

無機充填剤：溶融シリカ粉（平均粒径２０μｍ）

表面処理剤：γ－グリシドキシプロピルトリメチルシラン（Ａ－１８７、日本ユニカー）

Ｚｒキレート：ジルコニウムアセチルアセテート（同仁化学試薬）

次に、これらの参考例９～１４および比較例４～６の樹脂組成物についてそれぞれ下記のような評価試験を行った。

【０１７２】

（１）参考例１～８において行ったと同様にして、曲げ弾性率、曲げ強度、熱膨張係数、ガラス転移点、吸水率、及び接着強度の評価実験を行った。それらの結果を下記表７に示す。

【０１７３】

【表７】

表　7

	参考例						比較例		
	9	10	11	12	13	14	4	5	6
曲げ弾性率 (kg/mm^2)	1310	1280	1140	1260	1310	1230	680	220	1210
曲げ強度 (kg/mm^2)	12.3	11.6	11.2	12.0	12.5	11.1	8.0	6.0	8.6
熱膨張率 $(1/deg)\times10^5$	1.5	1.5	1.9	1.7	1.5	1.5	1.5	7.0	1.8
ガラス転移点 (℃)	165	155	158	160	167	153	107	133	151
吸水率 (重量%)	0.20	0.21	0.22	0.26	0.22	0.22	0.26	0.74	0.60
接着強度 (kg/cm^2)	2.5	2.6	2.8	2.9	2.4	2.6	0.9	1.1	3.0

上記表７から明らかなように、参考例の樹脂組成物の硬化物は、いずれの特性においても優れているのに対し、比較例４～６の樹脂組成物は、すべての特性を満足するものではないことがわかる。即ち、比較例４の樹脂組成物の硬化物は、硬化剤を用いていないため、参考例に係る樹脂組成物の硬化物に比べて、曲げ弾性率及び曲げ強度が低く、かつ接着強度が低い。また、比較例５の樹脂組成物の硬化物は、無機充填剤を含有していないため、参考例に係る樹脂組成物の硬化物に比べて、曲げ弾性率及び曲げ強度が低く、熱膨張係数が高く、吸水率が高い。更に、比較例６の樹脂組成物の硬化物は、ポリアリーレンポリエーテルの代わりに汎用エポキシ樹脂を用いているため、曲げ強度が低く、吸水率が高い。

【０１７４】

（２）耐湿性耐湿性を調べるために、参考例１～８について行ったと同様にして、ＰＣＴ試験を行った。

【０１７５】

（３）耐熱衝撃性耐熱衝撃性を調べるために、参考例１～８について行ったと同様にして、ＴＣＴ試験を行った。

【０１７６】

以上のＰＣＴ試験およびＴＣＴ試験の結果を、下記表８にまとめて示す。

【０１７７】

【表８】

表　8

		参考例						比較例		
		9	10	11	12	13	14	4	5	6
PCT 試験	吸湿試験後クラック発生率	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	5/20	18/20	8/20
	動作不良発生率									
	100 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	6/20	20/20	13/20
	200 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	10/20	−	20/20
	300 時間	0/20	1/20	2/20	0/20	1/20	3/20	17/20	−	−
	400 時間	1/20	1/20	2/20	1/20	1/20	5/20	20/20	−	−
	500 時間	2/20	2/20	2/20	1/20	1/20	5/20	−	−	−
TCT 試験	50 サイクル	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	12/20	20/20	9/20
	100 サイクル	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	20/20	−	18/20
	200 サイクル	0/20	1/20	3/20	1/20	0/20	2/20	−	−	20/20
	300 サイクル	1/20	2/20	5/20	1/20	0/20	2/20	−	−	−
	400 サイクル	1/20	2/20	5/20	1/20	1/20	3/20	−	−	−

なお、表中の数字は、（不良数／サンプル数）で表わした。

上記表８から明らかなように、参考例に係る樹脂封止型半導体装置では、ＰＣＴ試験においては、飽和水蒸気中に５００時間放置した後もほとんど不良が発生しておらず、ＴＣＴ試験においても、４００サイクルの冷熱サイクルを繰り返しても、ほとんど不良が発生していない。

【０１７８】

これに対し、比較例４～６に係る樹脂封止型半導体装置では、ＰＣＴ試験、ＴＣＴ試験のいずれにおいても不良の発生率が高くなっている。特に、比較例５に係る樹脂封止型半導体装置では、吸水率が高いため、ＰＣＴ試験において不良の発生率が高くなっているとともに、熱膨張係数が高いため、ＴＣＴ試験での不良発生率が高い。

【０１７９】

また、参考例１４の樹脂組成物は、ポリアリーレンポリエーテル中の不純物の含有率が高いことを除いて、参考例１０の樹脂組成物と同じ材料を用いて調製したものである。これらを比較すると、不純物の含有率が低い参考例１０の樹脂組成物の方が、参考例１４の樹脂組成物よりも不良の発生率が低い。

【０１８０】

さらに、難燃助剤を含有していない参考例９および参考例１２の樹脂組成物の燃焼試験を行ったところ、ＵＬ規格のＶ－０を示し、十分な耐熱性を有することが分かった。アンチモンやブロモ化合物などの難燃助剤を含有する樹脂は、廃棄の際の処理が環境保護の観点から問題となっているため、難燃助剤を含まずに十分な難燃性を有する第２の様態に係る樹脂組成物は、廃棄処理の面でも有利である。

【０１８１】

参考例１５～１８

本参考例では、第３の態様に係る樹脂組成物の（ｂ）成分である両末端に水酸基を持つポリアリーレンポリエーテルとして、前述の式（Ｐ）、（Ｍ）、（Ｎ）により表わされるものを用いた。最初に、式（Ｎ）に示すポリアリーレンポリエーテルを例に挙げて、本参考例において使用したポリアリーレンポリエーテルの合成方法を説明する。

【０１８２】
すなわち、前述の式（Ｉ）により表わされる化合物の合成途中で、ポリスルホンのナトリウム塩を得たが、まず、それと同じ方法、同じ分量でポリスルホンのナトリウム塩の溶液を得た。反応溶液を濾過して、塩を除去した後、１％のシュウ酸水溶液１０リットルに溶液を注ぎ、ポリマーを析出させた。ポリマーを濾過して集めた後、ポリマーを１リットルのジクロロメタンに溶解し、１％のシュウ酸水溶液３００ｍｌで洗浄した。この操作を２回行った後、３００ｍｌの水で３回洗浄した。次いで、この溶液を１０リットルのメタノールに注いでポリマーを析出させ、これを濾過により集め、５０℃の真空乾燥機で２４時間乾燥させて、薄い黄色のポリマー粉４００ｇを得た。シュウ酸および水で洗浄する前のポリマーのナトリウムイオン濃度は６０ｐｐｍ、塩素イオン濃度（熱水で煮沸することで抽出）は５２０ｐｐｍであったのに対して、洗浄後のポリマーでは、ナトリウムイオンが０．７ｐｐｍ、塩素イオンが１０ｐｐｍと濃度が低下していた。

【０１８３】
同様の操作で、前述の式（Ｐ），（Ｍ）に示す化合物、及び（Ｐ）とは同一の構造を有するが、含有する不純物量が異なる化合物（Ｐ′）の計３種の化合物を合成した。これら合成した化合物中の不純物含有量および分子量を下記表９にまとめる。

【０１８４】
【表９】

表　　9

	不純物含有量（ppm）			n	フェノール当量
成分(b)の化合物	Ｎａ	Ｋ	Ｃｌ*1		
Ｎ	0.8	0.3	12	4	1000
Ｐ	0.6	0.1	10	2	500
Ｐ′	52.0	3.0	600	2	500
Ｍ	0.3	0.1	10	6	700

＊１　加水分解性Ｃｌおよびｃｌ⁻を含む。

次に、第３の態様に係る樹脂組成物の調製について述べる。まず、（ａ）成分としてのビスフェノールＡグルシジルエーテル樹脂、（ｂ）成分である化合物（Ｎ）、（ｃ）成分である無機充填剤、硬化触媒、離型剤、顔料、表面処理剤、及び難燃助剤を、下記表１０に示すような配合量で混合して、参考例１５の樹脂組成物を調製した。さらに表１０に示すように、（ａ）成分であるエポキシ基を有する化合物、およびその他の成分の配合量等を変更して、参考例１６～１８の樹脂組成物を調製した。また、表１０に示すような配合割合で比較例７の樹脂組成物を得た。

【０１８５】
【表１０】

表　１０

	参考例				比較例
	１５	１６	１７	１８	７
(a) 成　分	*2 ビスフェノールA グリシジルエーテル 樹脂 2.9	J 13.2	J′ 13.2	*3 ジヒドロキシジフェニルグリシジルエーテル 樹脂 5.3	－
(b) 成　分	N 13.7	P 10.4	P′ 10.4	M 18.3	M 75.0
無機充填剤	80.0	75.0	75.0	75.0	62.0
硬化触媒	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
接着付与剤	－	－	－	－	－
離　型　剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
顔　　料	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
表面処理剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
難燃助剤	2.0	－	－	－	－

*2：エポキシ当量200 、*3：エポキシ当量191

なお、組成物の調製に当たっては、まず、ヘンシェルミキサー中で表面処理剤を用い、無機充填剤に処理を施した。さらに、表１０に示した各樹脂成分と硬化触媒、硬化剤、および接着付与剤とを加熱溶融して混合分散させた後、冷却し、粉砕した。次いで、全成分を配合して６０～１６０℃の加熱ロールで混練し、冷却した後、粉砕することにより樹脂組成物を得た。

【０１８６】

表１０に示された各成分としては、参考例９～１４で用いたものと同様のものを用いた。

【０１８７】

次に、これらの参考例１５～１８および比較例７の樹脂組成物についてそれぞれ下記のような評価試験を行った。

【０１８８】

（１）参考例１～８について行ったと同様にして、曲げ弾性率、曲げ強度、熱膨張係数、ガラス転移点、吸水率、及び接着強度の評価実験を行った。それらの結果を下記表１１に示す。

【０１８９】

【表１１】

表　１１

	参考例				比較例
	１５	１６	１７	１８	７
曲げ弾性率 (kg/mm^2)	1270	1330	1300	1280	760
曲げ強度 (kg/mm^2)	12.1	12.6	12.4	11.7	9.0
熱膨張率 $(1/deg)\times10^5$	1.4	1.6	1.6	1.6	1.6
ガラス転移点 (℃)	152	154	153	150	126
吸水率 (重量%)	0.19	0.25	0.26	0.24	0.25
接着強度 (kg/cm^2)	2.8	3.0	2.9	3.2	0.8

上記表１１から明らかなように、参考例の樹脂組成物の硬化物（参考例１５～１８）は、いずれの特性においても優れているのに対し、比較例７の樹脂組成物は、すべての特性を満足するものではないことがわかる。即ち、比較例７の樹脂組成物の硬化物は、エポキシ基を有する化合物を用いていないため、参考例に係る樹脂組成物の硬化物に比べて、曲げ弾性率及び曲げ強度が低く、かつ接着強度が低い。

【０１９０】

（２）耐湿性耐湿性を調べるために、参考例１～８について行ったと同様にして、ＰＣＴ試験を行った。

【０１９１】

（３）耐熱衝撃性耐熱衝撃性を調べるために、参考例１～８について行ったと同様にして、ＴＣＴ試験を行った。

【０１９２】

以上のＰＣＴ試験およびＴＣＴ試験の結果を、下記表１２にまとめて示す。

【０１９３】
【表１２】

表　１２

		参考例				比較例
		１５	１６	１７	１８	７
PCT 試験	吸湿試験後クラック発生率	0/20	0/20	0/20	0/20	3/20
	動作不良発生率					
	100 時間	0/20	0/20	2/20	0/20	4/20
	200 時間	0/20	0/20	2/20	1/20	6/20
	300 時間	0/20	1/20	4/20	1/20	13/20
	400 時間	0/20	2/20	4/20	1/20	20/20
	500 時間	0/20	3/20	6/20	2/20	—
TCT 試験	50 サイクル	0/20	0/20	0/20	0/20	2/20
	100 サイクル	1/20	1/20	2/20	0/20	5/20
	200 サイクル	1/20	1/20	3/20	1/20	7/20
	300 サイクル	2/25	1/20	3/20	3/20	10/20
	400 サイクル	2/25	1/20	4/20	3/20	18/20

上記表１２から明らかなように、参考例に係る樹脂封止型半導体装置では、ＰＣＴ試験においては、飽和水蒸気中に５００時間放置した後もほとんど不良が発生しておらず、ＴＣＴ試験においても、４００サイクルの冷熱サイクルを繰り返しても、ほとんど不良が発生していない。

【０１９４】
これに対し、比較例７に係る樹脂封止型半導体装置では、ＰＣＴ試験、ＴＣＴ試験のいずれにおいても不良の発生率が高くなっている。

【０１９５】
また、参考例１７の樹脂組成物は、ポリアリーレンポリエーテル中の不純物の含有率が高いことを除いて、参考例１６の樹脂組成物と同じ材料を用いて調製したものである。これらを比較すると、不純物の含有率が低い参考例１６の樹脂組成物の方が、参考例１７の樹脂組成物よりも不良の発生率が低い。

【０１９６】
参考例１９～２１

上記表５に示す（ａ）成分の式（Ｊ）により表わされる化合物（エポキシ当量６００）１８１ｇ（２５．３重量部）、（ｂ）成分の硬化剤であるベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（ＢＴＤＡ）２４ｇ（３．３重量部）、無機充填剤５００ｇ（７０．０重量部）、硬化触媒１．４ｇ（０．２重量部）、離型剤３．６ｇ（０．５重量部）、顔料２．９ｇ（０．４重量部）、表面処理剤２．１ｇ（０．３重量部）を用い、参考例９～１８に示す方法により、参考例１９の樹脂組成物を得た。

【０１９７】

また、上記表９に示す式（Ｐ）により表わされる化合物（フェノール当量５００）１３５ｇ（１８．９重量部）、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（ＢＴＤＡ）１４．３ｇ（２．０重量部）、エポキシ化合物である３，３′，５，５′－テトラメチル－４，４′－ジグリシジルオキシビフェニル樹脂（エポキシ当量６００）５５ｇ（７．７重量部）、離型剤３．６ｇ（０．５重量部）、顔料２．９ｇ（０．４重量部）を用い、加熱溶融して混合分散させた後、硬化触媒１．４ｇ（０．２重量部）を加え、更に混合分散させた。次いで、冷却し、粉砕した。その後、この粉砕した樹脂と、あらかじめ２．１ｇ（０．３重量部）の表面処理剤で処理した無機充填剤５００ｇ（７０重量部）を配合し、１２０℃の加熱ロールで混練し、冷却した後、粉砕することにより、参考例２０の樹脂組成物を得た。

【０１９８】

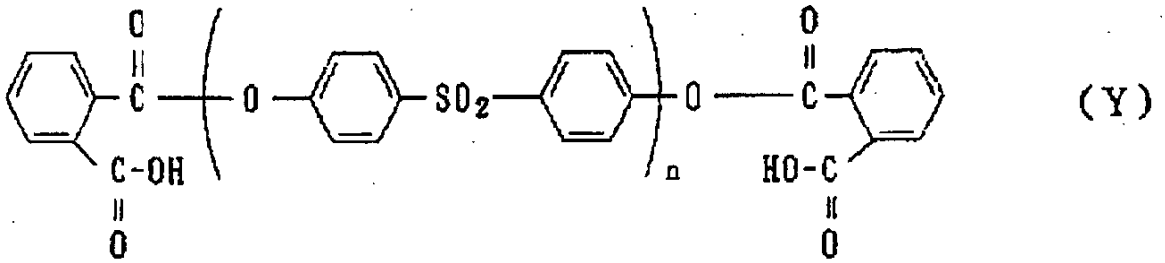
なお、ここで硬化触媒は、最初から加えると樹脂の硬化がすすまないため、硬化剤やエポキシ化合物を混合分散させた後に加えた。

【０１９９】

更に、第２の態様に係る樹脂組成物の成分（ｂ）に相当する下記式（Ｙ）で表される化合物（カルボン酸当量５００）８４．２８ｇ（１１．８重量部）、上記表５に示す（ａ）成分の式（Ｊ）により表わされる化合物（エポキシ当量６００）１２０ｇ（１６．８重量部）、無機充填剤５００ｇ（７０．０重量部）、硬化触媒１．４ｇ（０．２重量部）、離型剤３．６ｇ（０．５重量部）、顔料２．９ｇ（０．４重量部）、表面処理剤２．１ｇ（０．３重量部）を用い、参考例９～１８に示す方法により、参考例２１の樹脂組成物を得た。

【０２００】

【化１２】



(Y)

ただし、これらの樹脂組成物において、無機充填剤、硬化触媒、離型剤、顔料、表面処理剤は、参考例９～１８で用いたものと同一のものを用いた。得られた樹脂組成物を、参考例１～８と同一の方法で評価した。

【０２０１】

以上の評価結果を下記表１３、表１４に示す。

【０２０２】

【表１３】

表　１３

	参考例		
	１９	２０	２１
曲げ弾性率 (kg/mm²)	1260	1270	1300
曲げ強度 (kg/mm²)	12.0	12.1	12.4
熱膨張率 (1/deg)×10⁵	1.7	1.4	1.6
ガラス転移点 (℃)	160	152	153
吸水率 (重量%)	0.26	0.19	0.26
接着強度 (kg/cm²)	2.9	2.8	2.9

【表１４】

表　１４

		参考例		
		１９	２０	２１
PCT 試験	吸湿試験後クラック発生率	0/20	1/20	0/20
	動作不良発生率			
	100 時間	0/20	1/20	0/20
	200 時間	0/20	1/20	0/20
	300 時間	0/20	3/20	0/20
	400 時間	1/20	5/20	0/20
	500 時間	1/20	5/20	0/20
TCT 試験	50 サイクル	0/20	0/20	0/20
	100 サイクル	0/20	0/20	1/20
	200 サイクル	1/20	2/20	1/20
	300 サイクル	1/20	2/20	2/25
	400 サイクル	1/20	3/20	2/25

上記表１３及び１４から、参考例の樹脂組成物の硬化物（参考例１９～２１）は、いずれの特性においても優れていることがわかる。

【０２０３】

参考例２２～２５、実施例１、参考例２７～３０

前述の式（Ｂ）により表わされるポリアリーレンポリエーテルを、参考例１と同様の手順により合成した。シュウ酸および水で洗浄する前のポリマーのナトリウムイオン濃度は４１ｐｐｍ、塩素イオン濃度（熱水で煮沸することで抽出）は５２０ｐｐｍであったのに対して、洗浄後のポリマーでは、ナトリウムイオンが０．８ｐｐｍ、塩素イオンが１２ｐｐｍと濃度が低下していた。

【０２０４】

同様の操作で、式（Ａ），（Ｃ）～（Ｆ）により表わされるポリアリーレンポリエーテル

を合成した。これらの化合物中の不純物含有量および分子量を下記表１５にまとめる。なお、化合物（Ｂ′），（Ｄ′）は、化合物（Ｂ），（Ｄ）とそれぞれ同一の構造の化合物であるが、含有する不純物量が異なるものであり、またＡ１、Ａ２は、同様の一般式で表されるが、分子量、繰り返し単位数ｎが異なるポリマーである。

【０２０５】

【表１５】

表　１５

化合物	不純物含有量(ppm)			分子量 Mw	n
	Ｎａ	Ｋ	Ｃｌ*1		
Ａ１	0.8	2.2	15	6600	27
Ｂ	0.6	1.0	22	8000	17
Ｃ	0.5	0.3	12	5000	8
Ｄ	0.4	1.5	20	12500	29
Ｅ	0.7	0.6	10	9000	20
Ｆ	1.2	2.0	18	6000	14
Ａ２	2.1	3.2	27	15000	64
Ｂ′	45.6	20.2	560	8000	17
Ｄ′	65.0	11.7	515	12500	29

＊１　加水分解ＣｌおよびCl^-を含む。

次に、本発明の第４の態様に係る樹脂組成物の調製について述べる。まず、（ａ）成分としての化合物（Ａ）、（ｂ）成分である無機充填剤、（ｃ）成分に相当する分子量５０００以下の化合物、硬化触媒、離型剤、顔料、および表面処理剤を、下記表１６に示すような配合量で混合し、参考例２２の樹脂組成物を調製した。さらに表１６に示すように、（ａ）成分の化合物、およびその他の成分の配合量等を変更して、参考例２２～２５、実施例１、参考例２７～３０の樹脂組成物を調製した。また、（ａ）成分をエポキシ樹脂等の本発明の範囲外の化合物に変更して、更に比較例９については無機充填剤を含有しない組成で比較例８～１１の樹脂組成物を得た。

【０２０６】

【表１６】

表　16

	参考例（重量部）				参考例（重量部）					比較例（重量部）			
	22	23	24	25	1	27	28	29	30	8	9	10	11
(a)成分	A1 20.0	B 18.0	C 30.0	D 23.6	E 20.0	F 20.0	A2 17.4	B' 18.0	D' 23.6	*5 21.6	A1 93.6	*6 48.8	D 25.6
(c)成分	アリルフタレート 1.0	*1 B' n=1 1.0	アリルイソフタレート 1.5	*7 2.0	ジビニルベンゼン 1.4	ジエチレングリコールジアクリレート 1.0	アリルフタレンオリゴマー 1.2	*1 B' n=1 1.0	*7 2.0	−	アリルフタレート 5.0	−	−
無機充填剤	77.6	77.6	62.0	73.0	77.0	75.0	80.0	77.6	73.0	75.0	−	50.0	73.0
硬化触媒	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	−	0.2
接着付与剤	−	−	*2 3.1	−	*3 0.2	*4 2.6	−	−	−	−	−	−	−
離型剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
顔料	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
表面処理剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
難燃助剤	−	2.0	2.0	−	−	−	−	2.0	−	2.0	−	−	−

*1：成分(a)の日で示されるポリマーと同じ構造を持つ。ただし、n＝1。溶融軟化70−80℃。

*2：エポキシ樹脂、*3：Ｚｒキレート、*4：不飽和ポリエステル。

*5：(a)成分を含まない。(a)成分に代えてエポキシ樹脂（*2と同じ）及びフェノール樹脂を用いた。

*6：(a)成分を含まない。(a)成分に代えてポリフェニレンスルフィド樹脂を用いた。

*7：2,2-ビス〔4−（4−マレイミドフェノキシ）プロパン。

なお、組成物の調製に当たっては、まず、ヘンシェルミキサー中で表面処理剤を用い、無機充填剤に処理を施した。さらに、表１６に示した各樹脂成分と硬化触媒、および接着付与剤とを加熱溶融して混合分散させた後、冷却し、粉砕した。次いで、全成分を配合して６０～１３０℃の加熱ロールで混練し、冷却した後、粉砕することにより樹脂組成物を得た。ただし、比較例１０の組成物のみ、３１０℃で混練した。

【０２０７】

表１６に示された各成分としては、それぞれ以下のものを用いた。

【０２０８】

エポキシ樹脂：ｏ−クレゾールノボラックエポキシ樹脂（ＥＳＣＮ１９５ＸＬ、住友化学、当量１９７）

ただし、比較例ではこのエポキシ樹脂と硬化剤との組み合わせ

硬化剤　フェノールノボラック樹脂（ＢＲＧ−５５７、昭和高分子、当量１０４）

硬化剤／エポキシ樹脂＝０．９５（水酸基／エポキシ基）

ポリフェニレンスルフィド樹脂：（Ａｌｄｒｉｃｈ試薬、Ｍｎ１０，０００Ｔｍ２８５℃）

硬化触媒：ジ−ｔｅｒｔ−ブチルペルオキシド

ただし、比較例８のみトリフェニルホスフィン

離型剤：カルナバワックス顔料：カーボンブラック（ＣＢ−３０、三菱化成）

難燃助剤：三酸化アンチモン

無機充填剤：溶融シリカ粉（平均粒径２０μｍ）

表面処理剤：γ−グリシドキシプロピルトリメチルシラン（Ａ−１８７、日本ユニカー）

Ｚｒキレート：ジルコニウムアセチルアセテート（同仁化学試薬）

次に、これらの参考例２２～２５、実施例１、参考例２７～３０、比較例８～１１の樹脂組成物についてそれぞれ下記のような評価試験を行った。

【０２０９】

（１）参考例１～８において行ったと同様にして、曲げ弾性率、曲げ強度、熱膨張係数、ガラス転移点、吸水率、及び接着強度の評価実験を行った。それらの結果を下記表１７に

示す。

【０２１０】

【表１７】

表　１７

	参考例				実施例	参考例				比較例			
	２２	２３	２４	２５	１	２７	２８	２９	３０	８	９	１０	１１
曲げ弾性率 (kg/mm^2)	1280	1300	1200	1320	1290	1250	1330	1290	1280	1210	210	1000	1300
曲げ強度 (kg/mm^2)	11.5	12.0	11.2	12.8	12.5	12.0	13.0	12.0	11.9	8.6	6.0	9.8	12.8
熱膨張率 ($1/deg) \times 10^5$	1.5	1.5	1.9	1.7	1.5	1.6	1.4	1.5	1.6	1.8	6.6	3.2	1.7
ガラス転移点 (℃)	180	185	180	210	190	180	215	185	210	155	150	95	215
吸水率 (重量%)	0.20	0.20	0.25	0.23	0.21	0.22	0.19	0.21	0.24	0.60	0.57	0.32	0.23
接着強度 (kg/cm^2)	2.0	2.1	3.8	2.5	3.0	3.2	2.2	2.0	2.3	3.3	2.8	2.0	2.4

上記表１７から明らかなように、参考例および実施例の樹脂組成物の硬化物（参考例２２～２５、実施例１、参考例２７～３０）は、いずれの特性においても優れているのに対し、比較例８～１１の樹脂組成物は、すべての特性を満足するものではないことがわかる。即ち、比較例８の樹脂組成物の硬化物は、ポリアリーレンポリエーテルの代わりにエポキシ樹脂を用いているため、曲げ強度が低く、吸水率が高い。比較例９の樹脂組成物の硬化物は、無機充填剤を含有していないため、曲げ弾性率及び曲げ強度が低く、熱膨張係数が高く、吸水率が高い。また、比較例１０の樹脂組成物の硬化物は、ポリフェニレンスルフィド樹脂が用いられ、かつ（ｃ）成分を含有していないことに起因して樹脂組成物の溶融粘度が高く、無機充填剤の充填量が抑えられているため、熱膨張率が高く、ガラス転移点が低い。

【０２１１】

（２）耐湿性耐湿性を調べるために、参考例１～８について行ったと同様にして、ＰＣＴ試験を行った。

【０２１２】

（３）耐熱衝撃性耐熱衝撃性を調べるために、参考例１～８について行ったと同様にして、ＴＣＴ試験を行った。

【０２１３】

以上のＰＣＴ試験およびＴＣＴ試験の結果を、下記表１８にまとめて示す。

【０２１４】

【表１８】

表　18

		参考例				実施例	参考例				比較例			
		22	23	24	25	1	27	28	29	30	8	9	10	11
PCT試験	吸湿試験後クラック発生率	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	0/20	2/20	0/20	8/20	10/20	0/20	0/20
	動作不良発生率													
	100時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	0/20	2/20	0/20	11/20	13/20	18/20	17/20
	200時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	0/20	2/20	0/20	18/20	17/20	20/20	20/20
	300時間	0/20	1/20	2/20	0/20	1/20	3/20	0/20	2/20	2/20	20/20	20/20	—	—
	400時間	0/20	1/20	0/20	1/20	1/20	5/20	0/20	5/20	3/20	—	—	—	—
	500時間	2/20	4/20	0/20	1/20	4/20	5/20	0/20	7/20	5/20	—	—	—	—
TCT試験	50サイクル	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	2/20	0/20	8/20	20/20	16/20	12/20
	100サイクル	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	2/20	2/20	10/20	—	20/20	20/20
	200サイクル	0/20	1/20	3/20	0/20	0/20	2/20	1/20	3/20	7/20	17/20	—	—	—
	300サイクル	1/20	2/20	5/20	1/20	0/20	2/20	2/25	5/20	7/20	20/20	—	—	—
	400サイクル	1/20	2/20	5/20	1/20	1/20	3/20	2/25	8/20	9/20	—	—	—	—

なお、表中の数字は、（不良数／サンプル数）で表した。

上記表１８から明らかなように、実施例、参考例に係る樹脂封止型半導体装置では、ＰＣＴ試験においては、飽和水蒸気中に５００時間放置した後もほとんど不良が発生しておらず、ＴＣＴ試験においても、４００サイクルの冷熱サイクルを繰り返しても、ほとんど不良が発生していない。

【０２１５】

これに対し、比較例８～１１に係る樹脂封止型半導体装置では、ＰＣＴ試験、ＴＣＴ試験のいずれにおいても不良の発生率が高くなっている。特に、比較例９に係る樹脂封止型半導体装置では、吸水率が高いため、ＰＣＴ試験において不良の発生率が高くなっているとともに、熱膨張係数が高いため、ＴＣＴ試験での不良発生率が高い。

【０２１６】

また、比較例１０の不良を解析したところ、半導体装置の配線ワイヤーが変形していたり、切断されていることが分かった。これは、樹脂組成物の溶融粘度が高いことによって発生したものである。

【０２１７】

また、参考例２９、参考例３０の樹脂組成物は、それぞれポリアリーレンポリエーテル中の不純物の含有率が高いことを除いて、参考例２３、２５の樹脂組成物と同じ材料を用いて調製したものである。これらを比較すると、不純物の含有率が低い参考例２３，２５の樹脂組成物の方が、参考例２９，３０の樹脂組成物よりも不良の発生率が低い。

【０２１８】

さらに、難燃助剤を含有していない参考例２２および参考例２７の樹脂組成物の燃焼試験を行ったところ、ＵＬ規格のＶ－０を示し、十分な難燃性を有することが分かった。アンチモンやブロモ化合物などの難燃助剤を含有する樹脂は、廃棄の際の処理が環境保護の観点から問題となっているため、難燃助剤を含まずに十分な難燃性を有する本発明の樹脂組成物は、廃棄処理の面でも有利である。

【０２１９】

参考例３１～４０

これらの参考例では、第５の態様に係る樹脂組成物の（ａ）成分として、上述の式（１２

）～（１８）に示すポリアリーレンポリエーテルを用いた。
【０２２０】
合成例１
これらの参考例で用いたポリアリーレンポリエーテルの合成法を、式（９）により表される化合物の一例として、式（１２）により表されるポリアリーレンポリエーテルについて説明する。
【０２２１】
３０００ｍｌの４つ口フラスコに攪拌棒、温度計および冷却管をつけた水分定量器を取り付けた。このフラスコに０．９０モル（２０５．４６ｇ）のビスフェノールＡと１，３－ビス（３－ヒドロキシプロピル）１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン０．１０モル（２５．０５ｇ）を投入し、さらに７００ｍｌのＮ－メチルピロリドンを加えて溶解させた。
【０２２２】
８０ｇの水酸化ナトリウムを２４０ｍｌの水に溶解し、１００ｍｌのトルエンとともに前記ビスフェノールＡと１，３－ビス（３－ヒドロキシプロピル）１，１，３，３－テトラメチルジシロキサンの溶液に加えた。水をトルエンとの共沸により除去しながら、１５０℃で２時間加熱、攪拌して、ビスフェノールＡのナトリウム塩と１，３－ビス（３－ヒドロキシプロピル）１，１，３，３－テトラメチルジシロキサンのナトリウム塩の混合物を得た。
【０２２３】
この溶液に、１００ｍｌのトルエンと０．８モル（２２９．７３ｇ）の４，４′－ジフェニルジクロロスルホンを７００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに溶解した溶液を加えた。この溶液を１６０℃で加熱、攪拌し、トルエンとの共沸により水を除去しながら１０時間反応させた後、トルエンを留去し、末端がナトリウム塩のポリスルホンを得た。
【０２２４】
反応液を室温まで冷却した後、０．６０モルのビニルベンジルクロリド（ｍ，ｐ異性体混合物、９２．１７ｇ）を加え、６０℃で５時間反応させた。Ｎ－メチルピロリドンで反応液を希釈した後、濾過により塩を除いた。濾液を１０リットルの水に滴下し、析出したポリマーを濾過により回収した。得られたポリマーを１リットルのジクロロメタンに溶解し、１％のシュウ酸水溶液３００ｍｌで洗浄した。この操作を２回行った後、３００ｍｌの水で３回洗浄した。
【０２２５】
次いで、この溶液を１０リットルのメタノールに注いでポリマーを析出させ、これを濾過により回収し、５０℃の真空乾燥により２４時間乾燥させ、薄い黄色のポリマー粉２９６ｇを得た。シュウ酸および水で洗浄する前のポリマーのナトリウムイオン濃度は４１ｐｐｍ、塩素イオン濃度は５２０ｐｐｍであったのに対して、洗浄後のポリマーでは、ナトリウムイオンが０．８ｐｐｍ、塩素イオンが１２ｐｐｍと濃度が低下していた。
【０２２６】
合成例２
これらの参考例で用いたポリアリーレンポリエーテルの合成法を、式（１０）により表される化合物の一例として、式（１３）により表されるポリアリーレンポリエーテルについて説明する。
【０２２７】
３０００ｍｌの４つ口フラスコに攪拌棒、温度計および冷却管をつけた水分定量器を取り付けた。このフラスコに１．０モル（２２８．２９ｇ）のビスフェノールＡと７００ｍｌのＮ－メチルピロリドンを加えて溶解させた。８０ｇの水酸化ナトリウムを２４０ｍｌの水に溶解し、１００ｍｌのトルエンとともに前記ビスフェノールＡの溶液に加えた。水をトルエンとの共沸により除去しながら、１５０℃で２時間加熱、攪拌し、ビスフェノールＡのナトリウム塩を得た。
【０２２８】

この溶液に、１００ｍｌのトルエンと０．６５モル（１８６．６５ｇ）の４，４′－ジフェニルジクロロスルホンと０．１５モル（４３．１１ｇ）の１，３－ビス（３－クロロプロピル）１，１，３，３－テトラメチルジシロキサンを７００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに溶解して得た溶液を加えた。この溶液を１６０℃で加熱、攪拌し、トルエンとの共沸により水を除去しながら１０時間反応させた後、トルエンを留去し、末端がナトリウム塩のポリスルホンを得た。

【０２２９】

反応液を室温まで冷却した後、０．６０モルのアリルブロミド（７２．５９ｇ）を加え、６０℃で５時間反応させた。Ｎ－メチルピロリドンで反応液を希釈した後、濾過により塩を除いた。濾液を１０リットルの水に滴下し、析出したポリマーを濾過により回収した。ポリマーを１リットルのジクロロメタンに溶解し、１％のシュウ酸水溶液３００ｍｌで洗浄した。この操作を２回行った後、３００ｍｌの水で３回洗浄した。

【０２３０】

次いで、この溶液を１０リットルのメタノールに注いでポリマーを析出させ、これを濾過により回収し、５０℃の真空乾燥機で２４時間乾燥させて、薄い黄色のポリマー粉３１０ｇを得た。シュウ酸および水で洗浄する前のポリマーのナトリウムイオン濃度は６０ｐｐｍ、塩素イオン濃度は４９０ｐｐｍであったのに対して、洗浄後のポリマーでは、ナトリウムイオンが０．９ｐｐｍ、塩素イオンが１０ｐｐｍと濃度が低下していた。

【０２３１】

合成例３

これらの参考例で用いたポリアリーレンポリエーテルの合成法を、式（１１）により表される化合物の一例として、式（１８）により表されるポリアリーレンポリエーテルについて説明する。

【０２３２】

３０００ｍｌの４つ口フラスコに攪拌棒、温度計および冷却管をつけた水分定量器を取り付けた。このフラスコに０．９０モル（２０５．４６ｇ）のビスフェノールＡを投入し、７００ｍｌのＮ－メチルピロリドンを加えて溶解させた。８０ｇの水酸化ナトリウムを２４０ｍｌの水に溶解し、１００ｍｌのトルエンとともに前記ビスフェノールＡの溶液に加えた。水をトルエンとの共沸により除去しながら、１５０℃で２時間加熱、攪拌してビスフェノールＡのナトリウム塩を得た。

【０２３３】

この溶液を室温に戻し、０．１０モル（２４．５４ｇ）の１，１，３，３，５，５－ヘキサメチル－１，５－ジクロロトリシロキサンを１００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに溶かした溶液を滴下し、１時間攪拌した。この溶液に、１００ｍｌのトルエンと０．７０モル（２０１．０１ｇ）の４，４′－ジフェニルジクロロスルホンを７００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに溶解した溶液を加えた。この溶液を１６０℃で加熱、攪拌し、トルエンとの共沸により水を除去しながら１０時間反応させた後、トルエンを留去し、末端がナトリウム塩のポリスルホンを得た。

【０２３４】

反応液を室温まで冷却した後、０．６０モル（７２．５９ｇ）のアリルブロミドを加え、６０℃で５時間反応させた。Ｎ－メチルピロリドンで反応液を希釈した後、濾過により塩を除いた。濾液を１０リットルの水に滴下し、析出したポリマーを濾過により回収した。ポリマーを１リットルのジクロロメタンに溶解し、１％のシュウ酸水溶液３００ｍｌで洗浄した。この操作を２回行った後、３００ｍｌの水で３回洗浄した。次いで、この溶液を１０リットルのメタノールに注いでポリマーを析出させ、これを濾過により回収し、５０℃の真空乾燥により２４時間乾燥させ、薄い黄色のポリマー粉３１０ｇを得た。

【０２３５】

同様の操作で、式（１４）～（１７）により表わされるポリアリーレンポリエーテルを合成した。化合物（１２′），（１３′）は、化合物（１２），（１３）とそれぞれ同一の構造の化合物であるが、含有する不純物量が異なるものである。これらの化合物中の不純

物含有量を下記表１９にまとめる。

【０２３６】

【表１９】

表　１９

成分(a)の化合物	不純物の含有量(ppm)	
	Ｎａ	Ｃｌ
(12)	0.8	12
(13)	0.9	10
(14)	0.6	12
(15)	0.5	20
(16)	0.7	10
(17)	1.5	18
(18)	2.0	25
(12′)	41	520
(13′)	60	490

次に、第５の態様に係る樹脂組成物の調製について述べる。まず、（ａ）成分としての化合物（１２）、（ｂ）成分である無機充填剤、硬化触媒、離型剤、顔料、表面処理剤、難燃助剤、反応性希釈剤を下記表２０に示すような配合量で混合して、参考例３１の樹脂組成物を調製した。さらに（ａ）成分の化合物、およびその他の成分の配合量等を変更して、参考例３２～４０の樹脂組成物を調製した。また、表２１に示すような配合割合で本発明の範囲外の比較例１２～１４の樹脂組成物を得た。

【０２３７】

【表２０】

表　２０

	参考例（重量部）									
	３１	３２	３３	３４	３５	３６	３７	３８	３９	４０
(a)成分	(12) 28.6	(13) 18.6	(14) 25.1	(15) 28.4	(16) 18.9	(17) 20.1	(18) 19.6	(12) 14.9	(12') 28.6	(13') 18.6
(b)成分 無機充填剤	70.0	80.0	65.0	70.0	75.0	75.0	77.0	80.0	70.0	80.0
硬化触媒*1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
接着付与剤	−	−	*2 6.5	*3 0.2	−	−	−	−	−	−
反応性希釈剤	−	−	−	−	*4 4.7	−	−	*4 3.7	−	−
硬化剤	−	−	−	−	−	*5 3.5	−	−	−	−
離型剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
顔料	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
表面処理剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
難燃助剤	−	−	2.0	−	−	−	2.0	−	−	−

*1：ジクミルパーオキサイド、実施例５のみトリフェニルホスフィン、
*2：２，２－ビス（４－フェノキシフェニル－４′－マレイミド）プロパン、
*3：テトラキスアセチルアセトナトジルコニウム、
*4：ジアリルフタレート、
*5：ノボラック樹脂（ショウノール　ＢＲＧ－５５５、昭和高分子）

【表２１】

表　２１

	比較例（重量部）		
	１２	１３	１４
(a) 成分	*1 9.5	A 96.6	*5 58.8
(b) 成分 無機充填剤	80.0	－	40.0
硬化触媒	*2 0.2	*4 0.2	－
接着付与剤	－	－	－
反応性希釈剤	－	－	－
硬化剤	*3 7.1	－	－
離型剤	0.5	0.5	0.5
顔料	0.4	0.4	0.4
表面処理剤	0.3	0.3	0.3
難燃助剤	2.0	2.0	－

＊１：（ａ）成分を含まない。（ａ）成分に代えてエポキシ樹脂を用いた。エポキシ当量２００。

【０２３８】

＊２：トリフェニルホスフィン。

【０２３９】

＊３：フェノールノボラック樹脂（フェノール当量１６０）

＊４：ジクミルパーオキサイド

＊５：（ａ）成分を含まない。（ａ）成分に代えてポリフェニレンスルフィド樹脂を用いた。

【０２４０】

なお、組成物の調製に当たっては、まずヘンシェルミキサー中で表面処理剤を用い、無機充填剤に処理を施した。更に、表２０、表２１に示した各樹脂成分と硬化触媒、硬化剤、および接着付与剤と加熱溶融して混合して混合分散させた後、冷却し、粉砕した。次いで、全成分を配合して６０～１６０℃の加熱ロールで混練し、冷却した後、粉砕することにより樹脂組成物を得た。ただし、比較例のみ３１０℃で混練した。

【０２４１】

表２０、表２１に示された各成分としては、それぞれ以下のものを用いた。

【０２４２】

硬化触媒：トリフェニルホスフィン
離型剤：カルナバワックス
顔料：カーボンブラック
難燃助剤：三酸化アンチモン
表面処理剤：γ－グリシドキシプロピルトリメチルシラン
次に、これらの参考例３１～４０および比較例１２～１４の樹脂組成物についてそれぞれ下記のような評価試験を行った。

【０２４３】

（１）参考例１～８において行ったと同様にして、曲げ弾性率、曲げ強度、熱膨張係数、ガラス転移点、吸水率、及び接着強度の評価実験を行った。それらの結果を下記表２２及び表２３に示す。

【０２４４】

【表２２】

表　２２

	参考例									
	３１	３２	３３	３４	３５	３６	３７	３８	３９	４０
曲げ弾性率 (kg/mm^2)	1220	1350	1080	1160	1240	1050	1100	1230	1190	1330
曲げ強度 (kg/mm^2)	11.5	10.8	10.2	11.1	11.5	10.7	11.3	12.0	11.3	10.6
熱膨張率 ($1/deg) \times 10^5$	1.5	1.2	1.9	1.6	1.4	1.4	1.3	1.2	1.5	1.2
ガラス転移点 (℃)	137	134	140	142	137	118	126	140	137	131
吸水率 (重量%)	0.28	0.25	0.32	0.31	0.27	0.35	0.25	0.25	0.29	0.25
接着強度 (kg/cm^2)	2.7	2.8	3.0	2.9	2.4	2.3	2.5	2.5	2.6	2.7

【表２３】

表　２３

	参考例		
	１２	１３	１４
曲げ弾性率 (kg/mm^2)	1200	320	520
曲げ強度 (kg/mm^2)	10.1	6.0	3.0
熱膨張率 $(1/deg)\times10^5$	1.5	7.0	1.6
ガラス転移点 (℃)	107	133	85
吸水率 (重量%)	0.51	0.80	0.33
接着強度 (kg/cm^2)	1.2	1.1	0.8

上記表２２、２３から明らかなように、参考例の樹脂組成物の硬化物（参考例３１～４０）は、いずれの特性においても優れているのに対し、比較例１２～１４の樹脂組成物は、すべての特性を満足するものではないことがわかる。即ち、比較例１２の樹脂組成物の硬化物は、ポリアリーレンポリエーテルの代わりにエポキシ樹脂を用いているため、吸水率が高い。比較例１３の樹脂組成物の硬化物は、無機充填剤を含有していないため、参考例の樹脂組成物の硬化物に比べて曲げ弾性率及び曲げ強度が低く、熱膨張係数が高く、吸水率が高い。

【０２４５】

また、比較例１４の樹脂組成物の硬化物は、ポリアリーレンポリエーテルの代わりにポリフェニレンスルフィド樹脂が用いられているので、参考例の樹脂組成物の硬化物に比べて、樹脂組成物の溶融粘度が高く、無機充填剤の充填量が抑えられているため、熱膨張率が高く、ガラス転移点が低い。

【０２４６】

（２）耐湿性耐湿性を調べるために、参考例１～８について行ったと同様にして、ＰＣＴ試験を行った。

【０２４７】

（３）耐熱衝撃性耐熱衝撃性を調べるために、参考例１～８について行ったと同様にして、ＴＣＴ試験を行った。

【０２４８】

以上のＰＣＴ試験およびＴＣＴ試験の結果を、下記表２４、２５にまとめて示す。

【０２４９】

【表２４】

表　２４

		参考例									
		３１	３２	３３	３４	３５	３６	３７	３８	３９	４０
PCT 試験	吸湿試験後クラック発生率	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	0/20	0/20	2/20	1/20
	動作不良発生率										
	100 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	1/20	0/20	2/20	0/20
	200 時間	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	1/20	2/20	0/20	4/20	3/20
	300 時間	0/20	1/20	2/20	1/20	1/20	3/20	3/20	1/20	8/20	6/20
	400 時間	2/20	1/20	4/20	2/20	3/20	5/20	5/20	2/20	10/20	6/20
	500 時間	3/20	2/20	6/20	5/20	5/20	5/20	7/20	3/20	12/20	9/20
TCT 試験	50 サイクル	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	100 サイクル	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	1/20	2/20	0/20
	200 サイクル	0/20	0/20	2/20	0/20	0/20	2/20	1/20	1/20	3/20	1/20
	300 サイクル	1/20	2/20	2/20	1/20	0/20	2/20	2/20	1/20	3/20	3/20
	400 サイクル	1/20	2/20	4/20	1/20	1/20	2/20	2/20	1/20	4/20	5/20

【表２５】

【表２５】

表　２５

		参考例		
		１２	１３	１４
PCT 試験	吸湿試験後クラック発生率	6/20	12/20	3/20
	動作不良発生率			
	100 時間	7/20	13/20	5/20
	200 時間	11/20	20/20	7/20
	300 時間	18/20	－	14/20
	400 時間	20/20	－	20/20
	500 時間	－	－	－
TCT 試験	50 サイクル	17/20	14/20	2/20
	100 サイクル	20/20	16/20	5/20
	200 サイクル	－	20/20	12/20
	300 サイクル	－	－	20/20
	400 サイクル	－	－	－

上記表２４、２５から明らかなように、参考例に係る樹脂封止型半導体装置では、ＰＣＴ試験においては、飽和水蒸気中に５００時間放置した後もほとんど不良が発生しておらず、ＴＣＴ試験においても、４００サイクルの冷熱サイクルを繰り返しても、ほとんど不良が発生していない。

【０２５０】

これに対し、比較例１２～１４に係る樹脂封止型半導体装置では、ＰＣＴ試験、ＴＣＴ試験のいずれにおいても不良の発生率が高くなっている。特に、比較例１３に係る樹脂封止型半導体装置では、吸水率が高いため、ＰＣＴ試験において不良の発生率が高くなっている。また、比較例１２に係る樹脂封止型半導体装置では、熱膨張係数が高いため、ＴＣＴ試験での不良発生率が高い。

【０２５１】

また、参考例３９、参考例４０の樹脂組成物は、それぞれポリアリーレンポリエーテル中の不純物の含有率が高いことを除いて、参考例３３、３５の樹脂組成物と同じ材料を用いて調製したものである。これらを比較すると、不純物の含有率が低い参考例３３，３５の樹脂組成物の方が、参考例３９，４０の樹脂組成物よりも不良の発生率が低い。

【０２５２】

さらに、難燃助剤を含有していない参考例３１および参考例３２の樹脂組成物の燃焼試験を行ったところ、ＵＬ規格のＶ－０を示し、十分な難燃性を有することが分かった。アン

チモンやブロモ化合物などの難燃助剤を含有する樹脂は、廃棄の際の処理が環境保護の観点から問題となっているため、難燃助剤を含まずに十分な難燃性を有する第５の態様に係る樹脂組成物は、廃棄処理の面でも有利である。

【０２５３】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、吸水率が低く、かつ優れた成形性と耐熱性とを有する樹脂組成物が提供される。また、本発明の樹脂組成物の硬化物を用いて半導体素子を封止することによって、優れた耐熱性、耐熱衝撃性および耐湿信頼性を有する樹脂封止型半導体装置が得られ、工業的に大きな価値をもたらす。

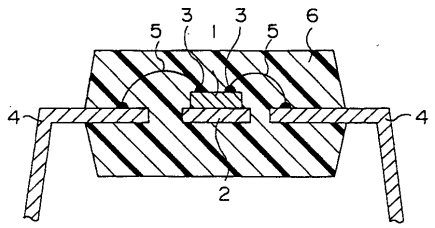
【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の樹脂封止型半導体装置の一例を示す縦断面図。

【符号の説明】

１…半導体素子
２…アイランド
３…ボンディングパッド
４…リードフレーム
５…ボンディングワイヤ
６…樹脂層

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] F I
H01L 23/31

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], DB名)
C08L 71/12
C08F299/02