

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3672224号
(P3672224)

(45) 発行日 平成17年7月20日(2005.7.20)

(24) 登録日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C08G 59/62

C08G 59/62

C08K 3/00

C08K 3/00

C08L 63/00

C08L 63/00

C

H01L 23/29

H01L 23/30

R

H01L 23/31

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-244091
 (22) 出願日 平成11年8月30日(1999.8.30)
 (65) 公開番号 特開2001-64366(P2001-64366A)
 (43) 公開日 平成13年3月13日(2001.3.13)
 審査請求日 平成14年8月23日(2002.8.23)

(73) 特許権者 000002141
 住友ベークライト株式会社
 東京都品川区東品川2丁目5番8号
 (72) 発明者 三宅 澄也
 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
 (72) 発明者 郷 義幸
 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

審査官 加賀 直人

(56) 参考文献 特開平11-021431(JP, A)

最終頁に続く

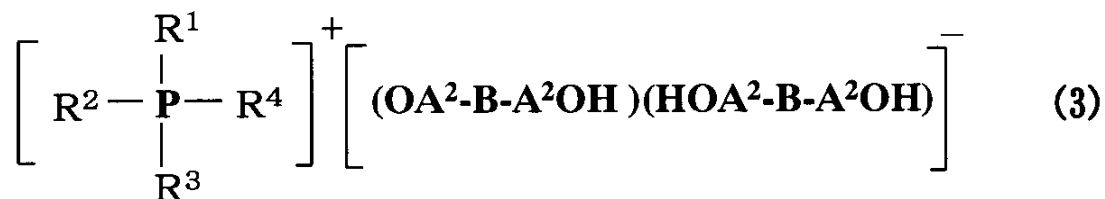
(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物およびそれを用いたエポキシ樹脂成形材料ならびに半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

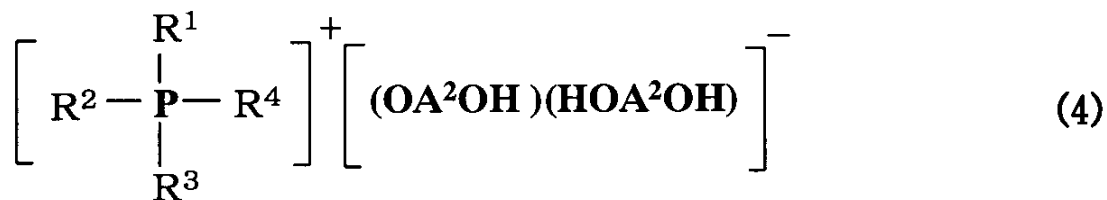
【請求項1】

1 分子内にエポキシ基を2個以上有する化合物(A)、1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有する化合物(B)、一般式(3)及び(4)で表される化合物からなる群より少なくとも1つ選ばれる分子化合物(C)を必須成分とすることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【化3】



【化4】



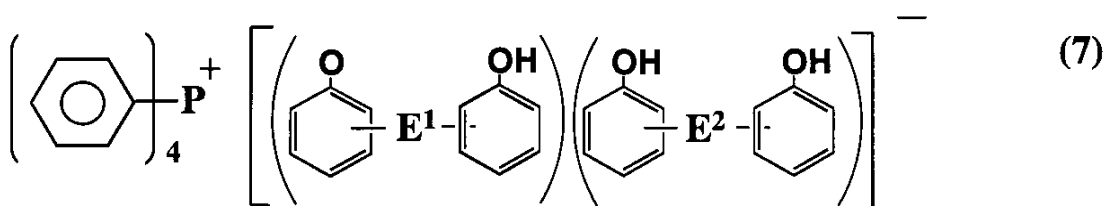
(ただし、式中、Pはリン原子、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は置換もしくは無置換の芳香族基、またはアルキル基、 A^2 は2価の芳香族基、Bは2価の脂肪族基、単結合または2価の芳香環を含む有機基、Oは酸素原子、Hはプロトンを表す。)

10

【請求項2】

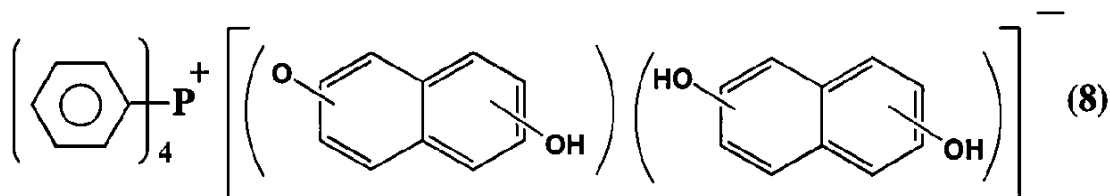
分子化合物(C)が、一般式(7)及び(8)で表される化合物からなる群より少なくとも1つ選ばれる化合物である請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化7】



20

【化8】



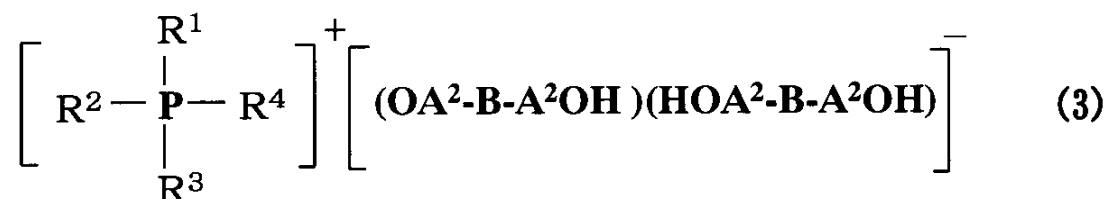
30

(ただし、式中、Pはリン原子、 E^1 及び E^2 は2価の脂肪族基、単結合、または2価の芳香環を含む有機基、Oは酸素原子、Hはプロトンを表す。式(7)中、 E^1 及び E^2 は互いに同一であっても異なってもよい。)

【請求項3】

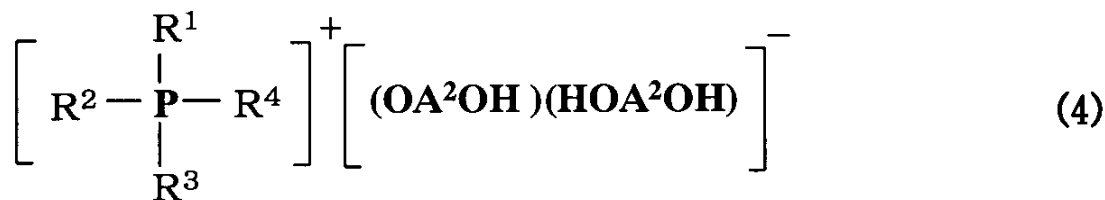
1分子内にエポキシ基を2個以上有する化合物(A)、1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有する化合物(B)、一般式(3)及び(4)で表される化合物からなる群より少なくとも1つ選ばれる分子化合物(C)、無機充填材(D)を必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂成形材料。

【化3】



40

【化4】



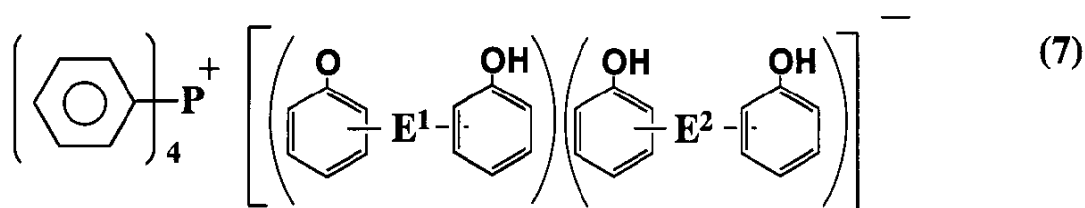
(ただし、式中、Pはリン原子、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は置換もしくは無置換の芳香族基、またはアルキル基、 A^2 は2価の芳香族基、Bは2価の脂肪族基、単結合または2価の芳香環を含む有機基、Oは酸素原子、Hはプロトンを表す。)

10

【請求項4】

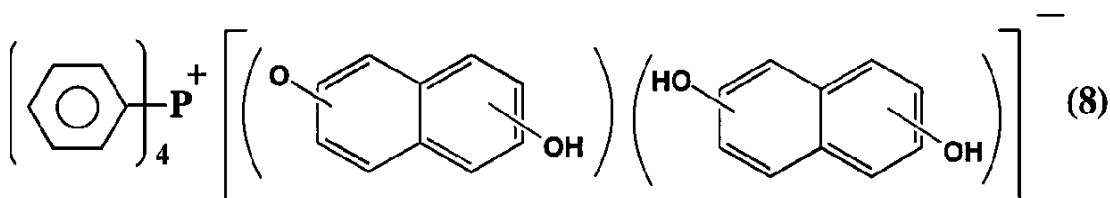
分子化合物(C)が、一般式(7)及び(8)で表される化合物からなる群より少なくとも1つ選ばれる化合物である請求項3記載のエポキシ樹脂成形材料。

【化7】



20

【化8】



30

(ただし、式中、Pはリン原子、 E^1 及び E^2 は2価の脂肪族基、単結合、または2価の芳香環を含む有機基、Oは酸素原子、Hはプロトンを表す。式(7)中、 E^1 及び E^2 は互いに同一であっても異なってもよい。)

【請求項5】

請求項3または4記載のエポキシ樹脂成形材料の硬化物にて封止された半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬化性と保存性が良好で、電気・電子材料分野に有用な熱硬化性樹脂組成物、およびこれを用いたエポキシ樹脂成形材料ならびにその硬化物にて封止された半導体装置に関するものである。

40

【0002】

【従来の技術】

電気・電子材料、特にIC封止材料は近年、生産効率の向上を目的とした速硬化性と、物流・保管時のハンドリング性向上のための保存性の向上とが求められるようになってきている。

【0003】

従来、電子電気分野向けエポキシ樹脂には、硬化触媒としてアミン類、イミダゾール系化合物、ジアザピシクロウンデセンなどの含窒素複素環式化合物、第四級アンモニウム、ホ

50

スホニウムあるいはアルソニウム化合物などの種々の化合物が使用されている。

【0004】

これら一般に使用される硬化触媒は、常温などの比較的低温においても硬化促進作用を示す場合が多い。このことは、樹脂組成物の製造および保存時の粘度上昇や、流動性の低下、硬化性のばらつきなど、製品としての品質を低下させる原因となっている。

【0005】

この問題を解決すべく、近年では低温での粘度、流動性の経時変化を抑え、賦形、成形時の加熱によってのみ硬化反応を起こすような、いわゆる潜伏性硬化促進剤の研究が盛んになされている。その手段として、硬化促進剤の活性点をイオン対により保護することで、潜伏性を発現する研究がなされており、特開平8-41290号公報では、種々の有機酸とホスホニウムイオンとの塩構造を有する潜伏性硬化促進剤が提示されている。しかし、このホスホニウム塩は、特定の高次の分子構造を有さず、イオン対が比較的容易に外部環境の影響を受けるため、近年の低分子エポキシ樹脂やフェノールアラルキル樹脂のような分子の動きやすい硬化剤を用いる半導体封止材料では、保存性が低下する問題が生じている。

10

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、硬化性と保存性が良好で、電気・電子材料分野に有用な熱硬化性樹脂組成物、および、これを用いたエポキシ樹脂成形材料ならびにその硬化物にて封止された耐湿性に優れた半導体装置を提供することを目的とするものである。

20

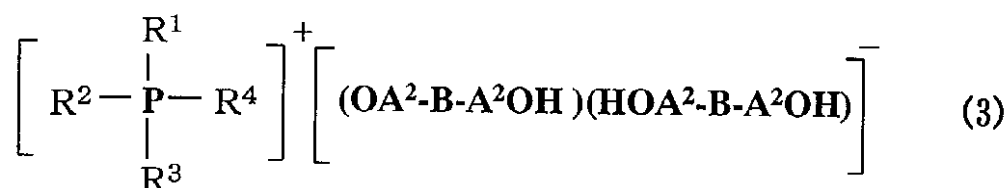
【0007】

【課題を解決するための手段】

1分子内にエポキシ基を2個以上有する化合物(A)、1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有する化合物(B)、一般式(3)及び(4)で表される化合物からなる群より、また、さらには一般式(7)及び(8)で表される化合物からなる群より、少なくとも1つ選ばれる分子化合物(C)を必須成分とすることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物、

【0010】

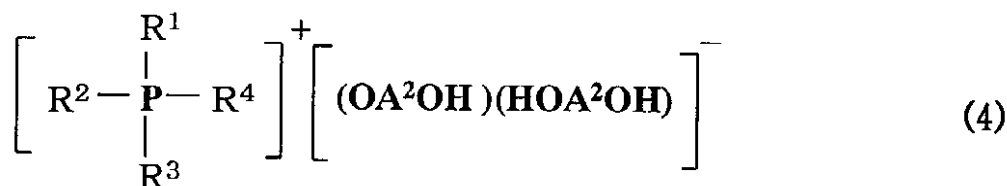
【化3】



30

【0011】

【化4】



40

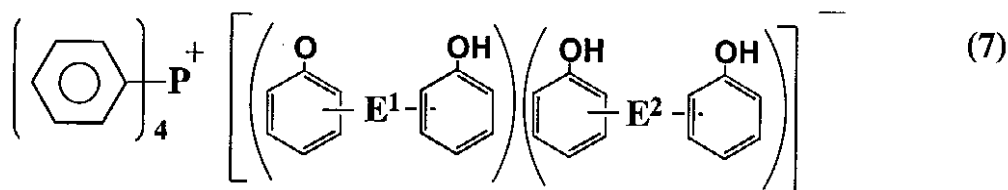
【0012】

(ただし、式中、Pはリン原子、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は置換もしくは無置換の芳香族基、またはアルキル基、 A^2 は2価の芳香族基、Bは2価の脂肪族基、単結合または2価の芳香環を含む有機基、Oは酸素原子、Hはプロトンを表す。)

50

【0015】

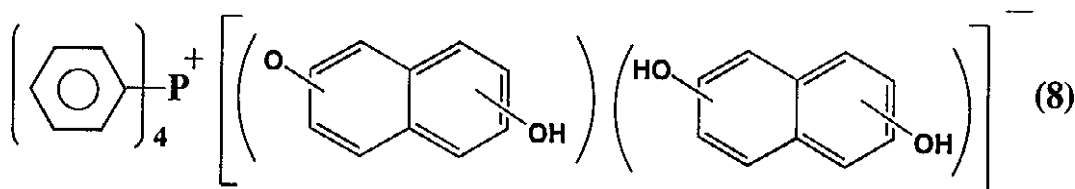
【化7】



10

【0016】

【化8】



20

【0017】

(ただし、式中、Pはリン原子、E¹及びE²は2価の脂肪族基、単結合、または2価の芳香環を含む有機基、Oは酸素原子、Hはプロトンを表す。式(7)中、E¹及びE²は互いに同一であっても異なってもよい。)

【0018】

1分子内にエポキシ基を2個以上有する化合物(A)、1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有する化合物(B)、一般式(3)及び(4)で表される化合物からなる群より、また、さらには一般式(7)及び(8)で表される化合物からなる群より、少なくとも1つ選ばれる分子化合物(C)、無機充填材(D)を必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂成形材料、ならびにその硬化物にて封止された半導体装置において、きわめて優れた硬化性と保存性を有する樹脂組成物、ならびにエポキシ樹脂成形材料が得られ、さらには高い信頼性を有する半導体装置が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

30

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明において用いる1分子内にエポキシ基を2個以上有する化合物(A)は、1分子内にエポキシ基を2個以上有するものであれば何ら制限はなく、例えば、ビフェニル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂など、ビフェノールなどのフェノール類やフェノール樹脂、ナフトール類などの水酸基にエピクロロヒドリンを反応させて製造するエポキシ樹脂、エポキシ化合物の他、脂環式エポキシ樹脂のようにオレフィンを過酸を用いて酸化させエポキシ化したエポキシ樹脂や、ハイドロキノン等のジヒドロキシベンゼン類をエピクロロヒドリンでエポキシ化したものも含まれる。

40

【0020】

また、1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有する化合物(B)は、1分子内にエポキシ基を2個以上有する化合物(A)の硬化剤として作用するものである。具体的には、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、アルキル変性ノボラック樹脂(シクロアルケンの二重結合をフリーデルクラフツ型の反応でフェノール類と反応、共縮合した樹脂を含む)、フェノールアラルキル樹脂、ナフトール類及びフェノール類とカルボニル基含有化合物とを共縮合した樹脂などが例示されるが、1分子内で芳香族性の環に結合する水素原子が水酸基で2個以上置換された化合物であればよい。

50

【0021】

本発明において硬化促進剤として機能する分子化合物(C)は、一般式(3)および(4)さらには一般式(7)および(8)で表される化合物などの、テトラ置換ホスホニウムとフェノール化合物との分子会合体である。この分子化合物は、1個のテトラ置換ホスホニウムと、3個のフェノール性水酸基および1個のフェノキシドアニオンの単位で構成され、テトラ置換ホスホニウムイオンの正電荷の周囲を3個のフェノール性水酸基と1個のフェノキシドアニオンが取り囲み、安定化させた構造となっていると考えられる。

【0022】

このような構造を取りうるホスホニウムイオンは、置換または無置換のアリール基やアルキル基を置換基にもつテトラ置換ホスホニウムイオンが熱や、加水分解に対して安定であり、具体的には、テトラフェニルホスホニウム、テトラトリルホスホニウムなどのテトラアリール置換ホスホニウム、トリフェニルメチルホスホニウムなどのトリアリールホスフィンとアルキルハライドから合成されたホスホニウムハライドに起源をもつトリアリールモノアルキルホスホニウム、テトラブチルホスホニウムなどのテトラアルキル置換ホスホニウムなどが例示される。

10

【0023】

また、分子化合物(C)を形成するもう一方の成分である、フェノール化合物としては、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類、ジヒドロキシナフタレン、ピフェノール、カテコール、レゾルシノールなどが例示されるが、分子化合物の安定性や硬化性、硬化物物性の点でジヒドロキシナフタレン、ピフェノールやビスフェノールA、ビスフェノールF(ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン)、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、(4-ヒドロキシフェニル)(2-ヒドロキシフェニル)メタンや本州化学製ビスフェノールF-Dのような異性体混合物を含む)などのビスフェノール類が好適である。

20

【0024】

分子化合物(C)は、前述のようなフェノール化合物と、最終的に脱ハロゲン化水素を助ける塩基、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物や、ピリジン、トリエチルアミンなどの有機塩基をアルコールなどの溶媒に溶解し、続いて適当な溶媒に溶解した、前記テトラ置換ホスホニウムのハライドを添加し、反応させて、最終的には、再結晶や再沈などの操作により固形分として取り出す方法や、テトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレートとフェノール化合物を熱反応後、アルコールなどの溶媒中で加熱反応させる方法で合成可能である。

30

【0025】

本発明において用いる分子化合物(C)は、前述のようにホスホニウム-フェノキシド型の塩を構造に有するが、これが従来のホスホニウム-有機酸アニオン塩型の化合物と異なる点は、分子化合物(C)ではフェノール性水酸基のプロトンが関与した水素結合による高次構造がこのイオン結合を取り囲んでいる点である。従来の塩では、イオン結合の強さのみにより反応性を制御していたのに対し、分子化合物(C)では、常温では反応活性点のイオン対が高次構造により囲い込まれて、活性点が保護され、一方、実際の賦形の段階においては、この高次構造が崩れることで活性点がむき出しになり、反応性を発現する、いわゆる潜伏性が付与される。

40

【0026】

本発明において用いる、硬化促進剤として機能する、分子化合物(C)の配合量は、1分子内にエポキシ基を2個以上有する化合物(A)と、硬化剤として機能する、1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有する化合物(B)の合計量を100重量部とした場合、0.5~20重量部程度が硬化性、保存性、他特性のバランスがよく好適である。また1分子内にエポキシ基を2個以上有する化合物(A)と、1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有する化合物(B)の比率は、エポキシ基1モルに対し、化合物(B)のフェノール性水酸基と分子化合物(C)に含まれるフェノール性水酸基との合算にて0.5~2モル、好ましくは、0.8~1.2程度のモル比となるよう用いると硬化性、耐熱性、電

50

気特性等がより良好となる。

【0027】

本発明において用いる無機充填材(D)の種類については、特に制限はなく、一般に封止材料に用いられているものを使用することができる。例えば、熔融破碎シリカ粉末、熔融球状シリカ粉末、結晶シリカ粉末、2次凝集シリカ粉末、アルミナ、チタンホワイト、水酸化アルミニウム、タルク、クレイ、ガラス繊維等が挙げられ、特に熔融球状シリカ粉末が好ましい。形状は限りなく真球状であることが好ましく、又、粒子の大きさの異なるものを混合することにより充填量を多くすることができる。

【0028】

この無機充填材の配合量としては、1分子内にエポキシ基を2個以上有する化合物(A)と1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有する化合物(B)の合計量100重量部あたり200~2400重量部が好ましい。200重量部未満だと、無機充填材による補強効果が十分に発現しないおそれがあり、2400重量部を越えると、樹脂組成物の流動性が低下し成形時に充填不良等が生じるおそれがあるので好ましくない。特に、無機充填材の配合量が、化合物(A)と化合物(B)の合計量100重量部あたり、250~1400重量部であれば、樹脂組成物の硬化物の吸湿率が低くなり、半田クラックの発生を防止することができ、更に熔融時の樹脂組成物の粘度が低くなるため、半導体装置内部の金線変形を引き起こすおそれなく、より好ましい。又、無機充填材は、予め充分混合しておくことが好ましい。

【0029】

本発明のエポキシ樹脂成形材料は、(A)~(D)成分の他、必要に応じて - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のカップリング剤、カーボンブラック等の着色剤、臭素化エポキシ樹脂、酸化アンチモン、リン化合物等の難燃剤、シリコーンオイル、シリコーンゴム等の低応力成分、天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪酸及びその金属塩類、パラフィン等の離型剤、酸化防止剤等の各種添加剤を配合することができ、また本発明において硬化促進剤として機能する分子化合物(C)の特性を損なわない範囲で、トリフェニルホスフィン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7,2-メチルイミダゾール等の他の公知の触媒と併用しても何ら問題はない。

【0030】

本発明のエポキシ樹脂成形材料は、(A)~(D)成分、及びその他の添加剤等をミキサーを用いて常温混合し、ロール、押出機等の混練機で混練し、冷却後粉碎して得られる。

【0031】

本発明のエポキシ樹脂成形材料を用いて、半導体等の電子部品を封止し、半導体装置を製造するには、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硬化成形することができる。

【0032】

本発明のエポキシ樹脂成形材料の硬化物で封止された半導体装置は、本発明の技術的範囲に含まれ、優れた耐湿性を示す。

【0033】

【実施例】

以下に、この発明の実施例を示すが、本発明がこれにより何らかの制限を受けるものではない。

【0034】

[硬化促進剤の合成]

合成した分子化合物(C)の構造確認は、NMR、元素分析、及び下記方法による中和滴定により実施した。

・中和滴定(ホスホニウムフェノキシド当量の測定)

合成した分子化合物(C)をメタノール/水系溶媒中で、重量既知の過剰のシュウ酸と反応させ、残余のシュウ酸を規定度既知の水酸化ナトリウム水溶液で定量して、分子化合物(C)の重量あたり規定度(N/g)を算出。この値の逆数がホスホニウムフェノキシド

10

20

30

40

50

当量となる。

【0035】

(合成例1)

3リットルのセパラブルフラスコに、2,6-ジヒドロキシナフタレン 32.0 g (水酸基 0.4 モル) を入れ、メタノールに少量のアセトンを混合した溶媒に溶解し、さらに攪拌しながら水酸化カリウム 5.6 g を予めメタノールで溶解したものを添加した後、ただちにテトラフェニルホスホニウムブロマイド 41.9 g (0.1 モル) のメタノール溶液を加えた。しばらく攪拌を継続し、溶媒を含む反応物の3倍重量のメタノールを追加した後、大量の水へ内容物を投入、固形分を回収した。この化合物を C3 とする。C3 は、NMR、元素分析の結果および中和滴定の値からホスホニウムフェノキシド当量が、665 で理論値 660 に近いことから、平均構造が 一般式(8) で表される構造であることがわかった。

10

【0036】

(合成例2~6)

合成例2~6では、表1に示した条件により、基本的な操作はすべて合成例1と同様に行い、それぞれ化合物 C4 ~ C8 を調製した。結果を表1に示す。

【0037】

(比較合成例1)

3リットルのセパラブルフラスコにビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタンを 12.8 g (0.05 モル) を入れ、メタノールに溶解、さらに攪拌しながら水酸化ナトリウム 4.0 g を予めメタノールで溶解したものを添加した後、ただちにテトラブチルホスホニウムブロマイド 33.9 g (0.1 モル) のメタノール溶液を加えた。しばらく攪拌を継続し、溶媒を含む反応物の3倍重量のメタノールを追加した後、大量の水へ内容物を投入、固形分を回収した。この化合物を D1 とする。D1 は分子化合物ではなく、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタンの2個の水酸基のプロトンが解離した各々のフェノキシドに各1分子のテトラブチルホスホニウムがイオン結合した化合物である。

20

【0038】

(比較合成例2)

安息香酸 61.1 g (0.5 モル)、水酸化ナトリウム 20 g を 200 g のメタノールに溶解したものを室温で攪拌し、テトラフェニルホスホニウムブロマイド 209.6 g (0.5 モル) をメタノール 200 g に溶解したものをこれに滴下した。完全に滴下後、溶液を加熱し析出分を再溶解したのち、これに純水 150 g を加えて析出物を得た。この化合物を D2 とする。この D2 も単なるホスホニウム塩であって本発明の分子化合物ではない。

30

比較合成例1、2の結果も他の合成例と同様表1にまとめた。

【0039】

【表1】

表1

合成例	比較合成例	
	1	2
1	2	3
2	3	4
3	4	5
4	5	6
5	6	7
6	7	8
7	8	9
8	9	10
9	10	11
10	11	12
11	12	13
12	13	14
13	14	15
14	15	16
15	16	17
16	17	18
17	18	19
18	19	20
19	20	21
20	21	22
21	22	23
22	23	24
23	24	25
24	25	26
25	26	27
26	27	28
27	28	29
28	29	30
29	30	31
30	31	32
31	32	33
32	33	34
33	34	35
34	35	36
35	36	37
36	37	38
37	38	39
38	39	40
39	40	41
40	41	42
41	42	43
42	43	44
43	44	45
44	45	46
45	46	47
46	47	48
47	48	49
48	49	50
49	50	51
50	51	52
51	52	53
52	53	54
53	54	55
54	55	56
55	56	57
56	57	58
57	58	59
58	59	60
59	60	61
60	61	62
61	62	63
62	63	64
63	64	65
64	65	66
65	66	67
66	67	68
67	68	69
68	69	70
69	70	71
70	71	72
71	72	73
72	73	74
73	74	75
74	75	76
75	76	77
76	77	78
77	78	79
78	79	80
79	80	81
80	81	82
81	82	83
82	83	84
83	84	85
84	85	86
85	86	87
86	87	88
87	88	89
88	89	90
89	90	91
90	91	92
91	92	93
92	93	94
93	94	95
94	95	96
95	96	97
96	97	98
97	98	99
98	99	100
99	100	101
100	101	102
101	102	103
102	103	104
103	104	105
104	105	106
105	106	107
106	107	108
107	108	109
108	109	110
109	110	111
110	111	112
111	112	113
112	113	114
113	114	115
114	115	116
115	116	117
116	117	118
117	118	119
118	119	120
119	120	121
120	121	122
121	122	123
122	123	124
123	124	125
124	125	126
125	126	127
126	127	128
127	128	129
128	129	130
129	130	131
130	131	132
131	132	133
132	133	134
133	134	135
134	135	136
135	136	137
136	137	138
137	138	139
138	139	140
139	140	141
140	141	142
141	142	143
142	143	144
143	144	145
144	145	146
145	146	147
146	147	148
147	148	149
148	149	150
149	150	151
150	151	152
151	152	153
152	153	154
153	154	155
154	155	156
155	156	157
156	157	158
157	158	159
158	159	160
159	160	161
160	161	162
161	162	163
162	163	164
163	164	165
164	165	166
165	166	167
166	167	168
167	168	169
168	169	170
169	170	171
170	171	172
171	172	173
172	173	174
173	174	175
174	175	176
175	176	177
176	177	178
177	178	179
178	179	180
179	180	181
180	181	182
181	182	183
182	183	184
183	184	185
184	185	186
185	186	187
186	187	188
187	188	189
188	189	190
189	190	191
190	191	192
191	192	193
192	193	194
193	194	195
194	195	196
195	196	197
196	197	198
197	198	199
198	199	200
199	200	201
200	201	202
201	202	203
202	203	204
203	204	205
204	205	206
205	206	207
206	207	208
207	208	209
208	209	210
209	210	211
210	211	212
211	212	213
212	213	214
213	214	215
214	215	216
215	216	217
216	217	218
217	218	219
218	219	220
219	220	221
220	221	222
221	222	223
222	223	224
223	224	225
224	225	226
225	226	227
226	227	228
227	228	229
228	229	230
229	230	231
230	231	232
231	232	233
232	233	234
233	234	235
234	235	236
235	236	237
236	237	238
237	238	239
238	239	240
239	240	241
240	241	242
241	242	243
242	243	244
243	244	245
244	245	246
245	246	247
246	247	248
247	248	249
248	249	250
249	250	251
250	251	252
251	252	253
252	253	254
253	254	255
254	255	256
255	256	257
256	257	258
257	258	259
258	259	260
259	260	261
260	261	262
261	262	263
262	263	264
263	264	265
264	265	266
265	266	267
266	267	268
267	268	269
268	269	270
269	270	271
270	271	272
271	272	273
272	273	274
273	274	275
274	275	276
275	276	277
276	277	278
277	278	279
278	279	280
279	280	281
280	281	282
281	282	283
282	283	284
283	284	285
284	285	286
285	286	287
286	287	288
287	288	289
288	289	290
289	290	291
290	291	292
291	292	293
292	293	294
293	294	295
294	295	296
295	296	297
296	297	298
297	298	299
298	299	300
299	300	301
300	301	302
301	302	303
302	303	304
303	304	305
304	305	306
305	306	307
306	307	308
307	308	309
308	309	310
309	310	311
310	311	312
311	312	313
312	313	314
313	314	315
314	315	316
315	316	317
316	317	318
317	318	319
318	319	320
319	320	321
320	321	322
321	322	323
322	323	324
323	324	325
324	325	326
325	326	327
326	327	328
327	328	329
328	329	330
329	330	331
330	331	332
331	332	333
332	333	334
333	334	335
334	335	336
335	336	337
336	337	338
337	338	339
338	339	340
339	340	341
340	341	342
341	342	343
342	343	344
343	344	345
344	345	346
345	346	347
346	347	348
347	348	349
348	349	350
349	350	351
350	351	352
351	352	353
352	353	354
353	354	355
354	355	356
355	356	357
356	357	358
357	358	359
358	359	360
359	360	361
360	361	362
361	362	363
362	363	364
363	364	365
364	365	366
365	366	367
366	367	368
367	368	369
368		

(2) 硬化発熱量残存率(保存性評価)

前記のサンプル調製方法により作製した樹脂組成物を用いて、調製直後の初期硬化発熱量、および40 で3日間保存処理後の硬化発熱量を測定し、初期硬化発熱量(mj/mg)に対する保存処理後の硬化発熱量(mj/mg)の百分率を算出した。尚、硬化発熱量の測定は、昇温速度10 /minの条件で示差熱分析により測定した。この値が大きいほど保存性が良好であることを示す。

【0041】

(実施例1~6、および比較例1~3)

表2に示した配合により、前記の方法で組成物のサンプルを調製し評価した。比較例1では、実施例における化合物(C)にかえてトリフェニルホスフィンを、比較例2~3では、前述比較合成例1、2で合成された化合物D1、D2を用いた。得られた各組成物の評価結果は、表2に示した通りであった。

10

【0042】

【表2】

表2

	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
成分	EOCN-1020-65(部) ¹⁾								
成分	YX-4000H(部) ²⁾								
成分	フェノールポラック(部) ³⁾								
成分	XL225-LL(部) ⁴⁾								
化合物(C)またはD1、2化合物記号 ⁵⁾	C3	C4	C5	C6	C7	C8	トリフェニルホスフィン	D1	D2
化合物(C)またはD1、2添加量(部)	4	3.9	3.2	3.5	3.5	3	1	2.5	3.1
硬化トルク(kgf·cm) (175°C、45s)	0.51	0.39	0.97	0.63	0.89	0.75	0	0.61	0.43
硬化発熱量残存率(%)	94	95	97	97	93	91	60	55	52

- 1) 日本化学製フェノールポラックエポキシ樹脂(当量200)
- 2) 油化シェルエポキシ製フェニル型エポキシ樹脂(当量190)
- 3) 水酸基当量104、軟化点95°Cのフェノールポラック樹脂
- 4) 三井化学製フェノールアルキル樹脂(当量173)
- 5) トリフェニルホスフィンを除き、合成例、比較合成例にて合成した化合物

【0043】

実施例に示すように本発明の熱硬化性樹脂組成物は硬化性、保存性が良好であるのに対し、比較例1のトリフェニルホスフィンを硬化促進剤に用いた樹脂組成物は硬化性、保存性とも悪く、比較例2、3の本発明の分子化合物ではないホスホニウム塩は硬化性がよいものの保存性がよくない。

【0044】

[エポキシ樹脂成形材料の評価]

(実施例7)

油化シェルエポキシ製YX-4000H(ビフェニル型エポキシ樹脂) 52

重量部 三井化学製XL225(フェノールアルキル樹脂) 48重量部

10

20

30

40

50

分子化合物 C 5 3重量部

溶融球状シリカ(平均粒径15 μ m) 500重量部

カーボンブラック 2重量部

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 2重量部

カルナバワックス 2重量部

を混合し、熱ロールを用いて、95 $^{\circ}$ Cで8分間混練して冷却後粉碎し、エポキシ樹脂成形材料を得た。得られたエポキシ樹脂成形材料を以下の方法で評価した。結果を表3に示す。

【0045】

評価方法

1) スパイラルフロー：EMMI-I-66に準じたスパイラルフロー測定用の金型を用い、金型温度175 $^{\circ}$ C、注入圧力70kg/cm²、硬化時間2分で測定した。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。

2) 硬化トルク：キュラストメーター(オリエンテック(株)製、JSRキュラストメーターPS型)を用い、175 $^{\circ}$ C、45秒後のトルクを求める。この値の大きい方が硬化性は良好である。単位はkgf \cdot cm

3) フロー残存率：30 $^{\circ}$ Cで1週間保存した後、スパイラルフローを測定し、調製直後のスパイラルフローに対する百分率として表す。単位は%。

4) 耐湿信頼性：金型温度175 $^{\circ}$ C、圧力70kg/cm²、硬化時間2分で16pDI Pを成形した後、175 $^{\circ}$ C、8時間後硬化を行った。125 $^{\circ}$ C、相対湿度100%の水蒸気中で20Vの電圧を印可した後、断線不良を調べた。15個のパッケージのうちの8個以上に不良が出るまでの時間を不良時間とした。単位は時間。なお、測定時間は最長で500時間とし、その時点で不良パッケージ数が8個未満であったものは、不良時間は500時間以上と示した。不良時間が長いほど、耐湿信頼性に優れる。

【0045】

(比較例4、5)

表3の配合に従い、実施例7と同様にしてエポキシ樹脂成形材料を調製し評価した。結果を表3に示す。

【0046】

【表3】

表3

		実施例7	比較例4	比較例5	
配 合	成分(A)	YX-4000H(部) ¹⁾	52	52	52
	成分(B)	XL225(部) ²⁾	48	48	48
	成分(C)	C1			
		C5	3		
	—	トリフェニルホスフィン		0.8	
	—	D2			3
	成分(D)	溶融球状シリカ	500	500	500
	添加剤	カーボンブラック	2	2	2
		臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂	2	2	2
		カルナバワックス	2	2	2
特 性	スパイラルフロー	91	71	76	
	硬化トルク	89	34	82	
	フロー残存率	85	53	64	
	耐湿信頼性	>500	>500	350	

1) 油化シエルエポキシ製ビフェニル型エポキシ樹脂(当量190)

2) 三井化学製フェノールアルキル樹脂(当量173)

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

実施例 7の本発明のエポキシ樹脂成形材料は保存性、硬化性がきわめて良好であり、またこのエポキシ樹脂成形材料の硬化物で封止された半導体装置は耐湿性が良好であることがわかる。

【 0 0 4 8 】

【 発明の効果 】

本発明の熱硬化性樹脂組成物及びエポキシ樹脂成形材料は優れた硬化性、保存性を有し、このエポキシ樹脂成形材料の硬化物で封止された半導体装置は、耐湿信頼性に優れ有用である。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08G 59/00-59/72

C08L 63/00-63/10

H01L 23/29

H01L 23/31