

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7155502号  
(P7155502)

(45)発行日 令和4年10月19日(2022.10.19)

(24)登録日 令和4年10月11日(2022.10.11)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 L 23/29 (2006.01)	H 0 1 L 23/30 R
H 0 1 L 23/31 (2006.01)	C 0 8 L 61/06
C 0 8 L 61/06 (2006.01)	C 0 8 L 63/00
C 0 8 L 63/00 (2006.01)	C 0 8 K 3/00
C 0 8 K 3/00 (2018.01)	

請求項の数 7 (全29頁)

(21)出願番号	特願2017-139885(P2017-139885)	(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
(22)出願日	平成29年7月19日(2017.7.19)	(74)代理人	100110928 弁理士 速水 進治
(65)公開番号	特開2019-21800(P2019-21800A)	(72)発明者	山本 隼 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
(43)公開日	平成31年2月7日(2019.2.7)	審査官	平林 雅行
審査請求日	令和2年6月15日(2020.6.15)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体装置およびその製造方法ならびに封止用樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の条件(A)~(D)：

(A)消費電力2.0W以上の半導体素子

(B)SiC、GaN、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびダイヤモンドからなる群から選択される1種以上の半導体からなる半導体素子

(C)電圧が1.0V以上の半導体素子

(D)パワー密度が10W/cm<sup>3</sup>以上の半導体素子

のいずれかを満たす、パワー半導体素子の封止用樹脂組成物であって、

トランスファー成形用であり、

当該封止用樹脂組成物が、硬化性樹脂および無機充填材を含み、

前記無機充填材に含まれる粒子の体積基準粒度分布の大粒径側からの累積頻度が5%となるところの粒径をRmax(μm)とし、

前記無機充填材に含まれる粒子の体積基準粒度分布の最大のピークの径をR(μm)とした場合、

R < Rmaxであり、

1μm < R < 24μmであり、

R / Rmax < 0.45であって、

当該封止用樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度が180℃以上270℃以下であり、

前記硬化物を200℃、1000時間下にさらしたときの重量損失が0.12%以下で

あり、

当該封止用樹脂組成物の熔融粘度が  $3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上  $15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以下であり、

当該封止用樹脂組成物のスパイラルフロー流動長が  $100 \text{ cm}$  以上である、封止用樹脂組成物。

【請求項 2】

以下の条件で測定される前記封止用樹脂組成物の充填長さが、 $10 \text{ mm}$  以上である、請求項 1 に記載の封止用樹脂組成物。

(測定条件)

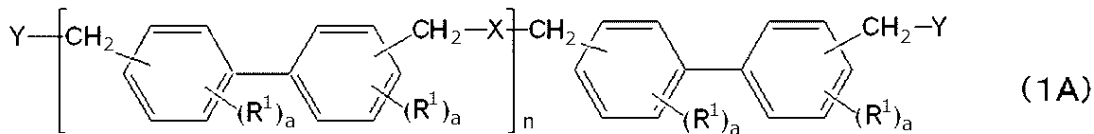
金型温度： $175$ 、注入速度： $10.5 \text{ mm/s}$ 、注入圧力： $3.5 \text{ MPa}$ 、硬化時間： $120$  秒、タブレットサイズ： $40 \text{ mm} - 40 \text{ g}$  の条件にて、前記金型に形成された幅  $5 \text{ mm}$ 、スリットギャップ  $25 \mu\text{m}$  の矩形状の流路に、前記封止用樹脂組成物を注入し、流路の上流先端からの充填長さを測定する。

10

【請求項 3】

前記硬化性樹脂が、下記一般式 (1A) で表されるフェノール樹脂硬化剤と、下記一般式 (2A) で表されるエポキシ樹脂とを含む、請求項 1 または 2 に記載の封止用樹脂組成物。

【化 1】

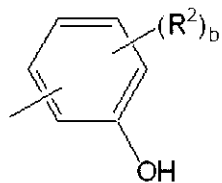


20

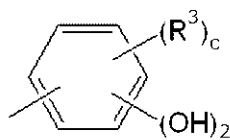
(上記一般式 (1A) 中、2つの Y は、それぞれ独立して、下記一般式 (1B) または下記一般式 (1C) で表されるヒドロキシフェニル基を表し、X は、下記一般式 (1D) または下記一般式 (1E) で表されるヒドロキシフェニレン基を表し、n は 0 以上の数を表し、n が 2 以上の場合、2 つ以上の X は、それぞれ独立して、同一であっても異なってもよく、 $\text{R}^1$  は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を表し、a は 0 ~ 4 の整数を表す。また、上記一般式 (1A) は、下記一般式 (1C) で表される二価ヒドロキシフェニル基と、下記一般式 (1E) で表される二価ヒドロキシフェニレン基のうち少なくとも一方を有する。)

30

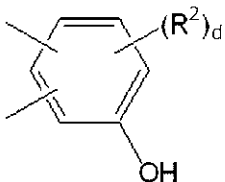
【化 2】



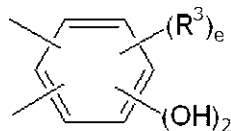
(1B)



(1C)



(1D)



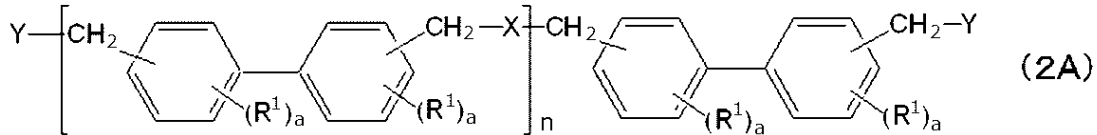
(1E)

40

(上記一般式 (1B) ~ (1E) 中、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を表し、b は 0 ~ 4 の整数、c は 0 ~ 3 の整数、d は 0 ~ 3 の整数、e は 0 ~ 2 の整数を表す。)

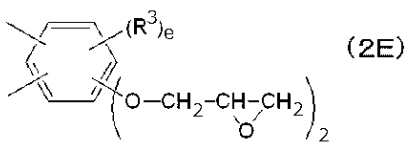
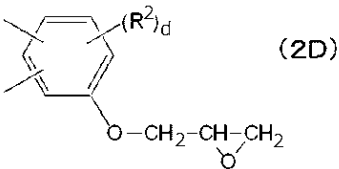
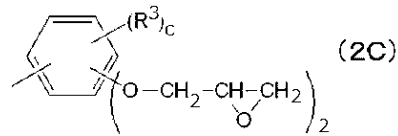
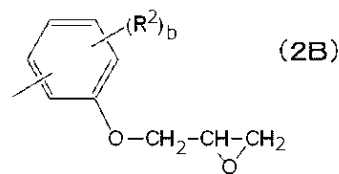
50

## 【化 3】



(上記一般式(2A)中、2つのYは、それぞれ独立して、下記一般式(2B)または下記一般式(2C)で表されるグリシジル化フェニル基を表し、Xは、下記一般式(2D)または下記一般式(2E)で表されるグリシジル化フェニレン基を表し、nは0以上の数  
10  
を表し、nが2以上の場合、2つ以上のXは、それぞれ独立して、同一であっても異な  
っていてもよく、R<sup>1</sup>は、それぞれ独立して、炭素数1~5の炭化水素基を表し、aは0~4  
の整数を表す。また、上記一般式(2A)は、下記一般式(2C)で表される2つのグリ  
シジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基と、下記一般式(2E)で表される2  
つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニレン基のうち少なくとも一方を  
有する。)

## 【化 4】



(上記一般式(2B)~(2E)中、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、炭素数1~5  
15  
の炭化水素基を表し、bは0~4の整数、cは0~3の整数、dは0~3の整数、eは0  
~2の整数を表す。)

## 【請求項 4】

前記パワー半導体素子が、基板上に設けられており、前記封止用樹脂組成物が前記基板  
と前記半導体素子との間の隙間に充填されてなる、請求項1乃至3いずれか1項に記載の  
封止用樹脂組成物。

## 【請求項 5】

前記パワー半導体素子が、基板上に設けられており、前記基板と前記半導体素子との間  
の隙間をG(μm)とした場合、前記Gに対する前記Rの比(R/G)が、0.05以上  
0.7以下である、請求項1乃至4いずれか1項に記載の封止用樹脂組成物。

## 【請求項 6】

前記パワー半導体素子が、基板上に設けられており、整流ダイオード、パワートランジ  
スタ、パワーMOSFET、絶縁ゲートバイポーラトランジスタ(IGBT)、サイリスタ  
、ゲートターンオフサイリスタ(GTO)およびトライアックからなる群から選択され  
る1または2以上の電子部品を含み、

前記基板と前記半導体素子との間の隙間G(μm)が3μm以上35μm以下である、  
請求項1乃至5いずれか1項に記載の封止用樹脂組成物。

## 【請求項 7】

以下の条件(A)~(D)：

(A)消費電力2.0W以上の半導体素子

(B)SiC、GaN、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびダイヤモンドからなる群から選択される1種以  
20

10

20

30

40

50

上の半導体からなる半導体素子

(C) 電圧が1.0V以上の半導体素子

(D) パワー密度が10W/cm<sup>3</sup>以上の半導体素子

のいずれかを満たすパワー半導体素子を、請求項1乃至6いずれか1項に記載の封止用樹脂組成物でトランスファー成形により封止する工程を含む、半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置およびその製造方法ならびに封止用樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子を封止するために用いられる封止材に関する技術として、特許文献1（特開2000-63629号公報）に記載のものがあある。同文献には、半導体素子をウェハーの状態に封止し、その後切断する方法で製造される半導体装置を封止するための樹脂組成物であって、樹脂組成物が、充填剤、エポキシ樹脂、硬化剤からなり、充填剤の最大粒子径が45μm以下である半導体封止用樹脂組成物について記載されている。そして、同文献によれば、このような半導体封止用樹脂組成物を用いることにより、信頼性の高い、チップサイズの半導体装置を低コストで製造することが可能となったとされている。

【0003】

また、特許文献2（特開2016-44211号公報）には、アンダーフィルと半導体チップ上部のモールドを一括して行なう封止方法であるモールドアンダーフィルに用いられる樹脂組成物に関する技術が記載されている。同文献によれば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、特定の構造を有する化合物である硬化促進剤、および、マレイミド化合物を含むモールドアンダーフィル用樹脂組成物は、充填性に優れ、硬化収縮が小さいとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2000-63629号公報

特開2016-44211号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、本発明者が検討した結果、上記特許文献1または2に記載の封止材は、パワー半導体素子の封止材に求められる耐熱性を確保しつつ、狭部へ充填する際の好ましい充填性を得るという点において、なお改善の余地があることが明らかになった。

そこで、本発明は、耐熱性および狭部への充填特性に優れた半導体装置の封止技術を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によれば、

以下の条件(A)～(D)：

(A) 消費電力2.0W以上の半導体素子

(B) SiC、GaN、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびダイヤモンドからなる群から選択される1種以上の半導体からなる半導体素子

(C) 電圧が1.0V以上の半導体素子

(D) パワー密度が10W/cm<sup>3</sup>以上の半導体素子

のいずれかを満たす、パワー半導体素子を封止用樹脂組成物で封止してなる半導体装置であって、

前記封止用樹脂組成物が、硬化性樹脂および無機充填材を含み、

10

20

30

40

50

前記無機充填材に含まれる粒子の体積基準粒度分布の大粒径側からの累積頻度が5%となるところの粒径を $R_{max}$  ( $\mu\text{m}$ )とし、

前記無機充填材に含まれる粒子の体積基準粒度分布の最大のピークの径を $R$  ( $\mu\text{m}$ )とした場合、

$R < R_{max}$ であり、

$1 \mu\text{m} < R < 2.4 \mu\text{m}$ であり、

$R / R_{max} < 0.45$ であって、

前記封止用樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度が $180$ 以上 $270$ 以下であり、

前記硬化物を $200$ 、 $1000$ 時間下にさらしたときの重量損失が $0.12\%$ 以下であり、

前記封止用樹脂組成物の熔融粘度が $3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、

前記封止用樹脂組成物のスパイラルフロー流動長が $100 \text{ cm}$ 以上である、半導体装置が提供される。

【0007】

本発明によれば、

以下の条件(A)~(D)：

(A)消費電力 $2.0 \text{ W}$ 以上の半導体素子

(B)SiC、GaN、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ およびダイヤモンドからなる群から選択される1種以上の半導体からなる半導体素子

(C)電圧が $1.0 \text{ V}$ 以上の半導体素子

(D)パワー密度が $10 \text{ W} / \text{cm}^2$ 以上の半導体素子

のいずれかを満たす、パワー半導体素子の封止用樹脂組成物であって、

当該封止用樹脂組成物が、硬化性樹脂および無機充填材を含み、

前記無機充填材に含まれる粒子の体積基準粒度分布の大粒径側からの累積頻度が5%となるところの粒径を $R_{max}$  ( $\mu\text{m}$ )とし、

前記無機充填材に含まれる粒子の体積基準粒度分布の最大のピークの径を $R$  ( $\mu\text{m}$ )とした場合、

$R < R_{max}$ であり、

$1 \mu\text{m} < R < 2.4 \mu\text{m}$ であり、

$R / R_{max} < 0.45$ であって、

当該封止用樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度が $180$ 以上 $270$ 以下であり、

前記硬化物を $200$ 、 $1000$ 時間下にさらしたときの重量損失が $0.12\%$ 以下であり、

当該封止用樹脂組成物の熔融粘度が $3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、

当該封止用樹脂組成物のスパイラルフロー流動長が $100 \text{ cm}$ 以上である、封止用樹脂組成物が提供される。

【0008】

また、本発明によれば、

以下の条件(A)~(D)：

(A)消費電力 $2.0 \text{ W}$ 以上の半導体素子

(B)SiC、GaN、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ およびダイヤモンドからなる群から選択される1種以上の半導体からなる半導体素子

(C)電圧が $1.0 \text{ V}$ 以上の半導体素子

(D)パワー密度が $10 \text{ W} / \text{cm}^2$ 以上の半導体素子

のいずれかを満たすパワー半導体素子を、前記本発明におけるに封止用樹脂組成物で封止する工程を含む、半導体装置の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、耐熱性および狭部への充填特性に優れる半導体装置の封止技術が実現される。

10

20

30

40

50

## 【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施形態における半導体装置の構成を示す断面図である。

【図2】実施形態における半導体装置の構成を示す断面図である。

【図3】実施形態における半導体装置の構成を示す断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

【0011】

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

【0012】

(半導体装置)

本実施形態において、半導体装置は、以下の条件(A)~(D)のいずれかを満たす、パワー半導体素子を封止用樹脂組成物で封止してなる半導体装置である。

(A)消費電力2.0W以上の半導体素子

(B)SiC、GaN、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびダイヤモンドからなる群から選択される1種以上の半導体からなる半導体素子

(C)電圧が1.0V以上の半導体素子

(D)パワー密度が10W/cm<sup>3</sup>以上の半導体素子

そして、封止用樹脂組成物が、硬化性樹脂および無機充填材を含み、無機充填材に含まれる粒子の体積基準粒度分布の大粒径側からの累積頻度が5%となるころの粒径をRmax(μm)とし、無機充填材に含まれる粒子の体積基準粒度分布の最大のピークの径をR(μm)とした場合、R<Rmaxであり、1μm<R<2.4μmであり、R/Rmax=0.45である。また、封止用樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度が180℃以上270℃以下であり、硬化物を200℃、1000時間下にさらしたときの重量損失が0.12%以下である。

【0013】

図1~図3は、いずれも、本実施形態における半導体装置の構成を示す断面図である。なお、本実施形態において、半導体装置の構成は、図1~図3に示すものには限られない。

まず、図1に示した半導体装置100は、基板30上に搭載された半導体素子20と、半導体素子20を封止してなる封止材50と、を備えている。

封止材50は、本実施形態における封止用樹脂組成物を硬化して得られる硬化物により構成されている。封止用樹脂組成物の具体的な構成については後述する。

【0014】

また、図1には、基板30が回路基板である場合が例示されている。この場合、図1に示すように、基板30のうちの半導体素子20を搭載する一面とは反対側の他面には、たとえば複数の半田ボール60が形成される。半導体素子20は、基板30上に搭載され、かつワイヤ40を介して基板30と電気的に接続される。一方で、半導体素子20は、基板30に対してフリップチップ実装されていてもよい。ここで、ワイヤ40は、たとえば銅で構成される。

【0015】

封止材50は、たとえば半導体素子20のうちの基板30と対向する一面とは反対側の他面を覆うように半導体素子20を封止する。図1に示す例においては、半導体素子20の上記他面と側面を覆うように封止材50が形成されている。封止材50は、たとえば封止用樹脂組成物をトランスファー成形法または圧縮成形法等の公知の方法を用いて封止成形することにより形成することができる。

【0016】

図2は、本実施形態における半導体装置100の構成を示す断面図であって、図1とは異なる例を示すものである。図2に示す半導体装置100は、基板30としてリードフレームを使用している。この場合、半導体素子20は、たとえば基板30のうちのダイパッド32上に搭載され、かつワイヤ40を介してアウターリード34へ電気的に接続される

10

20

30

40

50

。半導体素子 20 は、図 1 に示す例と同様に、たとえばパワー半導体素子である。また、封止材 50 は、図 1 に示す例と同様にして、本実施形態における封止用樹脂組成物を用いて形成される。

【0017】

図 3 は、本実施形態における別の半導体装置の構成を示す断面図である。図 3 に示した半導体装置 110 は、たとえば半導体パッケージであり、基板 30 と、半導体素子 20 と、封止材 50 と、を備えている。半導体素子 20 は、基板 30 上に配置されている。図 3 には、半導体素子 20 が、 bumps 22 を介して基板 30 上にフリップチップ実装される場合が例示されている。

封止材 50 は、半導体素子 20 を封止し、かつ基板 30 と半導体素子 20 との間の隙間 24 に充填されている。封止材 50 は、たとえば圧縮成形用モールドアンダーフィル材料を、圧縮成形法を用いて成形することにより得られる。この場合、充填性に優れた圧縮成形用モールドアンダーフィル材料を用いて、半導体素子 20 を封止しつつ隙間 24 内を充填することができ、信頼性に優れた半導体装置 110 を実現することが可能となる。

【0018】

また、半導体装置 110 は、好ましくは、パワー半導体素子である半導体素子 20 が基板 30 上に設けられており、封止用樹脂組成物が基板 30 と半導体素子 20 との間の隙間に充填されてなるものである。

【0019】

図 1 ~ 図 3 に示した半導体装置において、半導体素子 20 は、上述した条件 (A) ~ (D) のいずれかを満たすパワー半導体素子である。半導体素子 20 の材料は、好ましくは上述した条件 (B) のもの、すなわち SiC、GaN、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> およびダイヤモンドからなる群から選択される 1 種以上の半導体である。

また、半導体素子 20 の消費電力は、たとえば上述した条件 (A) の 2.0 W 以上であり、好ましくは 3.0 W 以上であり、また、たとえば 4.0 W 以下であってもよい。

半導体素子 20 の電圧は、たとえば上述した条件 (C) の 1.0 V 以上であり、好ましくは 3.0 V 以上であり、また、たとえば 5.0 V 以上であってもよい。また、半導体素子 20 の電圧は、たとえば 100 V 以下であってもよい。

また、半導体素子 20 のパワー密度は、たとえば上述した条件 (D) の 10 W/cm<sup>3</sup> 以上であり、好ましくは 20 W/cm<sup>3</sup> 以上であり、また、たとえば 30 W/cm<sup>3</sup> 以上であってもよい。また、半導体素子 20 のパワー密度は、たとえば 200 W/cm<sup>3</sup> 以下であってもよい。

また、半導体素子 20 は、たとえば 200 °C 以上、好ましくは 250 °C 以上という高温環境下で動作することができる。

【0020】

また、半導体素子 20 は、好ましくは、基板 30 上に設けられたパワー半導体素子であり、整流ダイオード、パワートランジスタ、パワー MOSFET、絶縁ゲートバイポーラトランジスタ (IGBT)、サイリスタ、ゲートターンオフサイリスタ (GTO) およびトライアックからなる群から選択される 1 または 2 以上の電子部品を含む。

このとき、基板 30 と半導体素子 20 との間の隙間 G (μm) は、隙間への無機充填材の充填性を向上させる観点から、好ましくは 3 μm 以上、より好ましくは 5 μm 以上である。また、上記 G は半導体装置全体を薄型化する観点から、好ましくは 50 μm 以下であり、より好ましくは 30 μm 以下である。

【0021】

また、図 1 ~ 図 3 に示した半導体装置において、封止材 50 は、封止用樹脂組成物の硬化物により構成される。

【0022】

以下、本実施形態の封止用樹脂組成物またはその硬化物の特性についてさらに説明する。以下において、特段の説明がない場合、特性評価に用いられる硬化物は、封止用樹脂組成物を 175 °C、120 秒の条件で硬化させ、さらに、175 °C で 4 時間熱処理して得ら

10

20

30

40

50

れる。

【0023】

封止用樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、硬化物の耐熱性を向上させる観点から、好ましくは180以上であり、より好ましくは190以上、さらに好ましくは200以上、さらにまた好ましくは203以上、よりいっそう好ましくは205以上である。

また、硬化物のガラス転移温度の上限に制限はないが、硬化物の靱性を向上させる観点から、270以下であり、より好ましくは250以下、さらに好ましくは230以下である。

ここで、硬化物のガラス転移温度は、熱機械分析（Thermal Mechanical Analysis：TMA）装置（セイコーインスツル社製、TMA100）を用いて測定温度範囲0～400、昇温速度5/分の条件で測定される。

10

【0024】

硬化物を200、1000時間下にさらしたときの重量損失は、半導体装置の耐熱性を向上させる観点から、0.12%以下であり、好ましくは0.10%以下、より好ましくは0.08%以下である。

上記重量損失の下限値は、0%以上であるが、たとえば0.01%以上であってもよい。

【0025】

以下の条件で測定される封止用樹脂組成物の充填長さは、封止用樹脂組成物のギャップ充填性を向上させる観点から、好ましくは10mm以上であり、より好ましくは20mm以上、さらに好ましくは30mm以上である。

20

また、上記充填長さは、エアレント部分に発生するバリを抑制し、半導体装置の成型性または生産性を向上させる観点から、好ましくは100mm以下であり、より好ましくは80mm以下である。

（測定条件）

金型温度：175、注入速度：10.5mm/s、注入圧力：3.5MPa、硬化時間：120秒、タブレットサイズ：40mm - 40gの条件にて、前記金型に形成された幅5mm、スリットギャップ25 $\mu$ mの矩形状の流路に、前記封止用樹脂組成物を注入し、流路の上流先端からの充填長さを測定する。

【0026】

30

ここで、封止用樹脂組成物のギャップ充填性については、単純に無機充填材の平均粒径 $d_{50}$ や最大ピーク径 $R$ だけで決まるものではなく、無機充填材におけるふるい目すなわち粗粉カットサイズや $R_{max}$ 、あるいは、 $R/R_{max}$ も因子として重要である。これらの各因子については後述する。

【0027】

封止用樹脂組成物の熔融粘度（高化式フロー粘度）は、良好な充填性を得る観点から、好ましくは25Pa $\cdot$ s以下であり、より好ましくは20Pa $\cdot$ s以下、さらに好ましくは15Pa $\cdot$ s以下である。また、熔融粘度の下限値は、限定されないが、たとえば3Pa $\cdot$ s以上とすることができる。

ここで、封止用樹脂組成物の熔融粘度（高化式フロー粘度）は、以下の条件で測定される樹脂組成物のみかけの粘度である。

40

島津製作所社製のフローテストCF T - 500Cを用いて、温度175、荷重40kgf（ピストン面積1cm<sup>2</sup>）、ダイ穴直径0.50mm、ダイ長さ1.00mmの試験条件で溶解した樹脂組成物のみかけの粘度を測定する。このみかけの粘度は、次の計算式より算出される。なお、 $Q$ は単位時間あたりに流れる樹脂組成物の流量である。また、高化式フロー粘度は、数値が小さい方が、低粘度であることを示す。

【0028】

$$= (4 DP / 128 LQ) \times 10^{-3} \text{ (Pa} \cdot \text{秒)}$$

：みかけの粘度

D：ダイ穴直径（mm）

50

P : 試験圧力 ( Pa )

L : ダイ長さ ( mm )

Q : フローレート (  $\text{cm}^3 / \text{秒}$  )

【 0 0 2 9 】

本実施形態において、封止用樹脂組成物のスパイラルフロー流動長は、封止用樹脂組成物を成形する際の充填性をより効果的に向上させる観点から、好ましくは40 cm以上であり、より好ましくは50 cm以上、さらに好ましくは60 cm以上である。また、スパイラルフロー流動長の上限值は、限定されないが、たとえば200 cm以下とすることができる。

【 0 0 3 0 】

次に、封止材50に用いられる封止用樹脂組成物について説明する。

( 封止用樹脂組成物 )

本実施形態において、封止用樹脂組成物は、硬化性樹脂および無機充填材を含む。

【 0 0 3 1 】

( 硬化性樹脂 )

硬化性樹脂は、具体的には熱硬化性樹脂である。

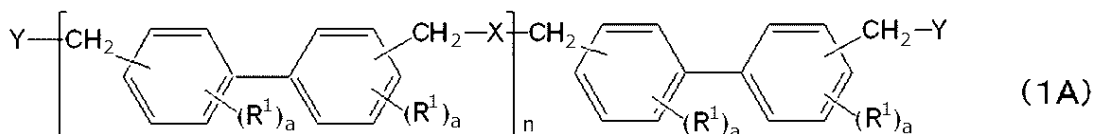
熱硬化性樹脂は、封止用樹脂組成物の硬化物の耐熱性を向上させる観点から、好ましくはマレイミド基を2つ以上有する化合物、ベンゾオキサジン環を2つ以上有する化合物、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア(尿素)樹脂、メラミン樹脂等のトリアジン環を有する樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、シアネート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、およびベンゾシクロブテン樹脂からなる群から選択される1種または2種以上を含む。

【 0 0 3 2 】

また、同様の観点から、硬化性樹脂は、好ましくはエポキシ樹脂およびフェノール樹脂硬化剤を含み、より好ましくは下記一般式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤および下記一般式(2A)で表されるエポキシ樹脂からなる群から選択される1種または2種を含み、さらに好ましくは下記一般式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤と、下記一般式(2A)で表されるエポキシ樹脂とを含む。

【 0 0 3 3 】

【 化 1 】



【 0 0 3 4 】

( 上記一般式(1A)中、2つのYは、それぞれ独立して、下記一般式(1B)または下記一般式(1C)で表されるヒドロキシフェニル基を表し、Xは、下記一般式(1D)または下記一般式(1E)で表されるヒドロキシフェニレン基を表し、nは0以上の数を表し、nが2以上の場合、2つ以上のXは、それぞれ独立して、同一であっても異なってもよく、R<sup>1</sup>は、それぞれ独立して、炭素数1~5の炭化水素基を表し、aは0~4の整数を表す。また、上記一般式(1A)は、下記一般式(1C)で表される二価ヒドロキシフェニル基と、下記一般式(1E)で表される二価ヒドロキシフェニレン基のうち少なくとも一方を有する。 )

【 0 0 3 5 】

10

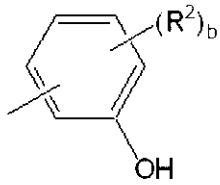
20

30

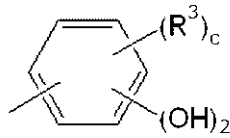
40

50

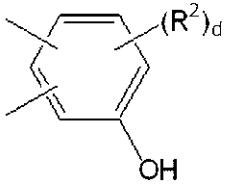
## 【化 2】



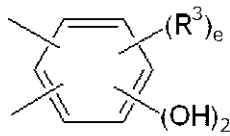
(1B)



(1C)



(1D)



(1E)

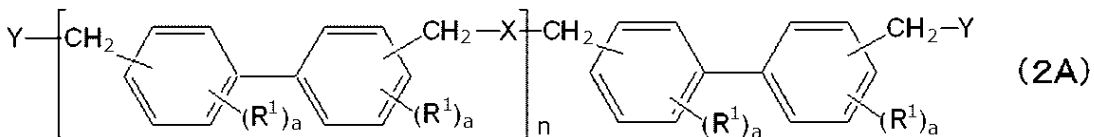
10

## 【0036】

(上記一般式(1B)~(1E)中、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立して、炭素数1~5の炭化水素基を表し、 $b$ は0~4の整数、 $c$ は0~3の整数、 $d$ は0~3の整数、 $e$ は0~2の整数を表す。)

## 【0037】

## 【化 3】



(2A)

20

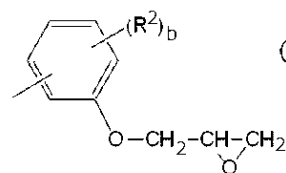
## 【0038】

(上記一般式(2A)中、2つの $Y$ は、それぞれ独立して、下記一般式(2B)または下記一般式(2C)で表されるグリシジル化フェニル基を表し、 $X$ は、下記一般式(2D)または下記一般式(2E)で表されるグリシジル化フェニレン基を表し、 $n$ は0以上の数を表し、 $n$ が2以上の場合、2つ以上の $X$ は、それぞれ独立して、同一であっても異なってもよく、 $R^1$ は、それぞれ独立して、炭素数1~5の炭化水素基を表し、 $a$ は0~4の整数を表す。また、上記一般式(2A)は、下記一般式(2C)で表される2つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基と、下記一般式(2E)で表される2つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニレン基のうちの少なくとも一方を有する。)

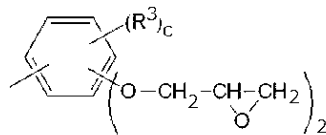
30

## 【0039】

## 【化 4】

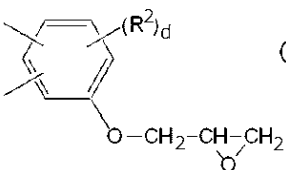


(2B)

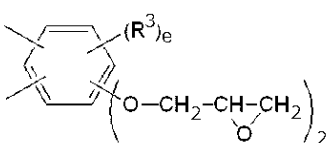


(2C)

40



(2D)



(2E)

## 【0040】

(上記一般式(2B)~(2E)中、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立して、炭素数1~5

50

の炭化水素基を表し、 $b$  は 0 ~ 4 の整数、 $c$  は 0 ~ 3 の整数、 $d$  は 0 ~ 3 の整数、 $e$  は 0 ~ 2 の整数を表す。)

【0041】

以下、一般式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤および一般式(2A)で表されるエポキシ樹脂についてさらに詳細に説明する。

まず、一般式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤について説明する。

一般式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤において、 $n$  は、平均値であり、0以上の数を表し、また、好ましくは6以下であり、より好ましくは3以下、さらに好ましくは1以下である。また、一般式(1A)で表わされるフェノール樹脂硬化剤の数平均分子量は、好ましくは390以上であり、より好ましくは400以上であり、また、好ましくは1000以下であり、より好ましくは600以下、さらに好ましくは550以下、よりいっそう好ましくは500以下である。このようなフェノール樹脂硬化剤は、複数の水酸基で置換された芳香環を有するため、水素結合に由来する分子間の相互作用が強く、従来の樹脂に比べ、成形性、殊に連続成形時の充填性において、従来の流動性や硬化性の概念とは異なる特異な挙動を示す場合がある。上記範囲内の数平均分子量を有するフェノール樹脂硬化剤を用いることにより、優れた硬化性および良好な連続成形性を有する樹脂組成物が得られるとともに、その硬化物は、高いガラス転移温度と低い重量減少率を有する。

なお、 $n$  の値は、数平均分子量、上記のXおよびY、ならびにビフェニル骨格の構造とその構成比から算出できる。また、 $n$  が2以上の場合、2つ以上のXは、それぞれ独立して、同一であっても異なってもよい。

【0042】

一般式(1A)中の $R^1$ は、それぞれ互いに独立して、炭素数1~5の炭化水素基を表す。一般式(1B)~(1E)中の $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ互いに独立して、炭素数1~5の炭化水素基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ において、炭素の数が5以下であれば、得られる樹脂組成物の反応性が低下して、成形性が損なわれてしまうのをより確実に防止することができる。

【0043】

置換基 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、 $t$ -ペンチル基等のアルキル基が挙げられ、これらの中でも、メチル基であるのが好ましい。これにより、樹脂組成物の硬化性と疎水性のバランスをとりわけ優れたものとすることができる。

【0044】

また、 $a$  は、一般式(1A)において、同一のベンゼン環上に結合する置換基 $R^1$ の数を表し、 $a$  は、互いに独立して、0~4の整数である。 $b$  および $d$  は、それぞれ、一般式(1B)および(1D)において、同一のベンゼン環上に結合する置換基 $R^2$ の数を表し、 $b$  は、互いに独立して、0~4の整数であり、 $d$  は、互いに独立して、0~3の整数である。さらに、 $c$  および $e$  は、それぞれ、一般式(1C)および(1E)において、同一のベンゼン環上に結合する置換基 $R^3$ の数を表し、 $c$  は、互いに独立し、0~3の整数であり、 $e$  は、互いに独立して、0~2の整数である。また、 $a$  は好ましくは0~2の整数であり、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  および $e$  は、好ましくは0または1である。

【0045】

一般式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤は、一般式(1B)で表される一価ヒドロキシフェニル基(以下、一価ヒドロキシフェニル基とは、水酸基を1個有するヒドロキシフェニル基の意味で記載する。)、および、一般式(1D)で表される一価ヒドロキシフェニレン基(以下、一価ヒドロキシフェニレン基とは、水酸基を1個有するヒドロキシフェニレン基の意味で記載する。)からなる群から選択される1または2の基を含んでよい。また、一般式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤は、一般式(1C)で表される二価ヒドロキシフェニル基(以下、二価ヒドロキシフェニル基とは、水酸基を2個有するヒドロキシフェニル基の意味で記載する。)、および、一般式(1E)で表される二

価ヒドロキシフェニレン基（以下、二価ヒドロキシフェニレン基とは、水酸基を2個有するヒドロキシフェニレン基の意味で記載する。）からなる群から選択される1または2の基を含んでよい。

ここで、一般式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤は、一般式(1C)で表される二価ヒドロキシフェニル基と、一般式(1E)で表される二価ヒドロキシフェニレン基のうちの少なくとも一方を有し、好ましくは両方を有する。かかる構成とすることにより、水酸基密度の向上が図られる。

一般式(1C)で表される二価ヒドロキシフェニル基と、一般式(1E)で表される二価ヒドロキシフェニレン基とを含むフェノール樹脂硬化剤は、フェノール性水酸基の密度が高いことから、得られる樹脂組成物の硬化物は高いガラス転移温度(Tg)を有する。一般に、一般式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤のようなフェノール性水酸基を有する重合体は、フェノール性水酸基の密度が高くなるにつれて、その重量減少率は高くなる。しかしながら、一般式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤とエポキシ樹脂との架橋体は、Tgの上昇に伴う重量減少率の上昇が抑制される。この理由は必ずしも明らかではないが、架橋体のビフェニル骨格と二価のフェノールを連結するメチレン基部分が、立体的嵩高さにより保護されて、比較的熱分解を受けにくいと考えられる。

#### 【0046】

また、一般式(1A)において、一般式(1B)で表される一価ヒドロキシフェニル基と、一般式(1D)で表される一価ヒドロキシフェニレン基とを含むフェノール樹脂硬化剤を用いることにより、得られる樹脂組成物は、優れた難燃性、低吸水性、耐半田性を有する。

一般式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤において、一般式(1B)で表わされるヒドロキシフェニル基の数と、一般式(1D)で表わされるヒドロキシフェニレン基の数との合計をkとし、kの平均値をk0とし、一般式(1C)で表わされるヒドロキシフェニル基の数と、一般式(1E)で表わされるヒドロキシフェニレン基の数との合計をmとし、mの平均値をm0とした場合、k0/m0の値は、0/100~82/18であるのが好ましく、20/80~80/20であるのがより好ましく、25/75~75/25であるのがさらに好ましい。k0/m0の値が上記範囲にあることにより、流動特性、耐半田性、難燃性、連続成形性、耐熱性のバランスに優れた樹脂組成物を、経済的に得ることができる。

#### 【0047】

なお、k0およびm0の値は、電界脱離質量分析(Field Desorption Mass Spectrometry; FD-MS)で測定される相対強度比を質量比とみなして算術計算することによって求めることができる。あるいは、H-NMRまたはC-NMR測定によっても求めることができる。

#### 【0048】

一般式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤は、たとえば、国際公開第2013/136769号に記載の方法を用いて製造することができる。

#### 【0049】

次に、一般式(2A)に示したエポキシ樹脂について説明する。

一般式(2A)で表されるエポキシ樹脂において、nは平均値であり、0以上の数を表し、また、好ましくは6以下であり、より好ましくは3以下、さらに好ましくは1以下である。また一般式(2A)で表わされるエポキシ樹脂の数平均分子量は450以上2000以下が好ましく、500以上1000以下がより好ましく、500以上800以下がさらに好ましく、500以上700以下がさらにまた好ましい。このようなエポキシ樹脂は、その硬化過程において、複数の水酸基を有する芳香環を含有するフェノール樹脂硬化剤に由来する水素結合の相互作用の影響を強く受け、従来の樹脂に比べ、成形性、殊に連続成形時の充填性において、従来の流動性や硬化性の概念とは異なる特異な挙動を示す場合がある。上記範囲内の数平均分子量を有するエポキシ樹脂を用いることにより、優れた硬化性および良好な連続成形性を有する樹脂組成物が得られるとともに、その硬化物は、高

10

20

30

40

50

いガラス転移温度と低い重量減少率を有する。

なお、 $n$ は、数平均分子量、上記の $X$ および $Y$ 、ならびにビフェニル骨格の構造とその構成比から算出できる。また、 $n$ が2以上の場合、2つ以上の $X$ は、それぞれ独立して、同一であっても異なってもよい。

【0050】

一般式(2A)中の $R^1$ は、それぞれ互いに独立して、炭素数1~5の炭化水素基を表す。一般式(2B)~(2E)中の $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ互いに独立して、炭素数1~5の炭化水素基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ において、炭素の数が5以下であれば、得られる樹脂組成物の反応性が低下して、成形性が損なわれてしまうのを確実に防止することができる。

10

【0051】

置換基 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ の具体例としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、 $t$ -ペンチル基等のアルキル基が挙げられ、これらの中でも、メチル基であるのが好ましい。これにより、樹脂組成物の硬化性と疎水性のバランスを殊更優れたものとする事ができる。

【0052】

一般式(2A)における $a$ は、同一のベンゼン環上に結合する置換基 $R^1$ の数を表し、 $a$ は、互いに独立して、0~4の整数である。一般式(2B)および一般式(2D)における $b$ および $d$ は、同一のベンゼン環上に結合する置換基 $R^2$ の数を表し、 $b$ は、互いに独立して、0~4の整数であり、 $d$ は、互いに独立して、0~3の整数である。一般式(2C)および一般式(2E)における $c$ および $e$ は、同一のベンゼン環上に結合する置換基 $R^3$ の数を表し、 $c$ は、互いに独立し、0~3であり、 $e$ は、互いに独立して、0~2の整数である。また、 $a$ は好ましくは0~2の整数であり、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ は好ましくは0または1である。

20

【0053】

一般式(2A)で表されるエポキシ樹脂は、一般式(2B)で表される1つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基、および、一般式(2D)で表される1つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニレン基からなる群から選択される1または2の基を含んでよい。また、一般式(2A)で表されるエポキシ樹脂は、一般式(2C)で表される2つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基、および、一般式(2E)で表される2つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニレン基からなる群から選択される1または2の基を含んでよい。

30

ここで、一般式(2A)で表されるエポキシ樹脂は、一般式(2C)で表される2つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基と、一般式(2E)で表される2つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニレン基のうちの少なくとも一方を有し、好ましくは両方を有する。かかる構成とすることにより、エポキシ基密度の向上が図られる。

一般式(2C)で表される2つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基と、一般式(2E)で表される2つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニレン基とを含むエポキシ樹脂は、グリシジルエーテル基の密度が高いことから、得られる樹脂組成物の硬化物は、高いガラス転移温度( $T_g$ )を有する。一般に、このような一般式(2A)で表されるエポキシ樹脂において、グリシジルエーテル基の密度が高くなるにつれて、その重量減少率は高くなる。しかしながら、一般式(2A)で表されるエポキシ樹脂と、上記のフェノール樹脂硬化剤との架橋体は、 $T_g$ の上昇に伴う重量減少率の上昇が抑制される。この理由はかならずしも明らかではないが、架橋体のビフェニル骨格と一価または二価のフェノールを連結するメチレン基部分が、立体的嵩高さにより保護されて、比較的熱分解を受けにくいと考えられる。

40

【0054】

また、一般式(2A)で表されるエポキシ樹脂において、一般式(2B)で表される1

50

つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基と、一般式(2D)で表される1つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニレン基とを含むエポキシ樹脂を用いることにより、得られる樹脂組成物は、優れた難燃性、低吸水性、耐半田性を有する。

【0055】

一般式(2A)で表されるエポキシ樹脂は、たとえば、国際公開第2013/136769号に記載の方法を用いて製造することができる。

【0056】

また、本実施形態において、より好ましくは、硬化性樹脂が一般式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤と一般式(2A)で表されるエポキシ樹脂とを含む。こうすれば、  
10  
双方の官能基密度の向上が図られるため、エポキシ樹脂同士がフェノール樹脂硬化剤を介して架橋することにより形成される硬化物の架橋密度がさらに高くなる。その結果、かかる硬化物のガラス転移温度(Tg)がよりいっそう向上する。また、樹脂組成物の硬化物のTgの向上と、硬化物の重量減少率の低減との双方を実現することができる。その結果、樹脂組成物を硬化して得られる硬化物は、接着性、電氣的安定性、難燃性、成形性、殊に連続成形性および耐熱性に優れたものとなり、特に耐熱性において高Tgと重量減少の低減化を両立させることができる。

【0057】

硬化性樹脂が一般式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤と一般式(2A)で表されるエポキシ樹脂とを含むとき、一般式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤の、樹脂組成物中の含有率をA1(質量%)とし、一般式(2A)で表されるエポキシ樹脂の、樹脂組成物中の含有率をA2(質量%)としたとき、 $(A1 / (A1 + A2))$ の値は、  
20  
好ましくは0.2以上0.9以下であり、より好ましくは0.3以上0.7以下である。上記範囲を採用することにより、グリシジルエーテル基と水酸基とで形成される架橋点の数が適切な範囲内に調整され、より確実に硬化物のTgを向上させることができる。

【0058】

また、本実施形態において、エポキシ樹脂として、一般式(2A)で表されるエポキシ樹脂以外のものを用いてもよい。他のエポキシ樹脂としては、たとえばビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂；トリフェニルメタン型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；スチルベン型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂；フェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂等のアラルキル型エポキシ樹脂；ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレンの2量体をグリシジルエーテル化して得られるエポキシ樹脂等のナフトール型エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート等のトリアジン核含有エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂等の有橋環状炭化水素化合物変性フェノール型エポキシ樹脂から選択される1種または2種以上を含むことができる。優れた硬化性と高いガラス転移温度とのバランスの観点から、フェノールノボラック型エポキシ樹脂やトリフェニルメタン型エポキシ樹脂を使用することが好ましい。  
30  
40

封止用樹脂組成物は、好ましくは、一般式(2A)で表されるエポキシ樹脂を全エポキシ樹脂中50質量%以上含む。

【0059】

本実施形態の封止用樹脂組成物において、エポキシ樹脂を使用する場合、さらに上記エポキシ樹脂と反応する硬化剤を併用してもよい。これにより、封止用樹脂組成物の硬化性を一段と向上させることができる。上記硬化剤の具体例として、上述した一般式(1A)に示したフェノール樹脂硬化剤以外に、他のフェノール樹脂系硬化剤、アミン系硬化剤、および酸無水物系硬化剤からなる群から選択される1種または2種以上が挙げられる。封  
50

止用樹脂組成物の硬化性を向上させる観点から、上記硬化剤は、好ましくはフェノール樹脂系硬化剤およびアミン系硬化剤のうちの少なくとも一方を含み、より好ましくはフェノール樹脂系硬化剤を少なくとも含む。

【0060】

フェノール樹脂系硬化剤の具体例として、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック等のノボラック型フェノール樹脂；ポリビニルフェノール；トリスメタンフェノール型樹脂等の多官能型フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂等の変性フェノール樹脂；フェニレン骨格及びノ又はビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂、フェニレン及びノ又はビフェニレン骨格を有するナフトールアラルキル樹脂等のアラルキル型樹脂；ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール化合物；レゾール型フェノール樹脂等からなる群から選択される1種または2種以上が挙げられる。

10

【0061】

アミン系硬化剤の具体例として、ジエチレントリアミン(DETA)、トリエチレンテトラミン(TETA)、メタキシレリレンジアミン(MXDA)等の脂肪族ポリアミン；ジアミノジフェニルメタン(DDM)、m-フェニレンジアミン(MPDA)、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)等の芳香族ポリアミン；ベンジルジメチルアミン(BDMA)、2,4,6-トリスジメチルアミノメチルフェノール(DMP-30)などの3級アミン化合物；ジシアンジアミド(DICY)、有機酸ジヒドラジドなどを含む他のアミン化合物からなる群から選択される1種または2種以上が挙げられる。

20

【0062】

酸無水物系硬化剤の具体例として、ヘキサヒドロ無水フタル酸(HHPA)、メチルテトラヒドロ無水フタル酸(MTHPA)等の脂環族酸無水物；無水トリメリット酸(TMA)、無水ピロメリット酸(PMDA)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸(BTDA)等の芳香族酸無水物からなる群から選択される1種または2種以上が挙げられる。

【0063】

なお、本明細書においては、これらの硬化剤もエポキシ樹脂と架橋してネットワークを形成するため、この硬化剤そのものも「熱硬化性樹脂」の一部であるものとして扱う。

【0064】

封止用樹脂組成物中の熱硬化性樹脂の含有量は、封止用樹脂組成物の流動性を向上させ、より安定的な封止材の形成を可能とする観点から、封止用樹脂組成物全体に対して、好ましくは7質量%以上であり、より好ましくは12質量%以上、さらに好ましくは16質量%以上である。また、半導体装置の耐湿信頼性や耐リフロー性を向上させる観点から、封止用樹脂組成物中の熱硬化性樹脂の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して好ましくは40質量%以下であり、より好ましくは35質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下である。

30

なお、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂を含むとき、熱硬化性樹脂の含有量に関し、このエポキシ樹脂に対応する硬化剤も合算した値として定義することができる。

【0065】

また、本実施形態において、封止用樹脂組成物が溶媒を含む場合には、封止用樹脂組成物全体に対する含有量とは、封止用樹脂組成物のうちの溶媒を除く固形分全体に対する含有量を指す。また、封止用樹脂組成物の固形分とは、封止用樹脂組成物中の不揮発分を指し、水や溶媒等の揮発成分を除いた残部を指す。

40

【0066】

(無機充填材)

【0067】

無機充填材の具体例として、酸化チタン、酸化ジルコニウム、シリカ、炭酸カルシウム、炭化ホウ素、クレー、マイカ、タルク、ワラストナイト、ガラスビーズ、ミルドカーボン、グラファイト等からなる群から選択される1種または2種以上が挙げられる。

無機充填材は、封止用樹脂組成物の充填性を向上させる観点、および、封止材の高温長

50

期保管特性等を向上させる観点から、好ましくはシリカを含み、より好ましくは溶融球状シリカ、溶融破碎シリカ、および結晶シリカからなる群から選択される1種または2種以上を含み、さらに好ましくは溶融球状シリカを含む。

【0068】

上記シリカは、たとえばSiO<sub>2</sub>の含有量が99.8質量%以上であることが好ましい。このような純度の高いシリカを使用することによって、金属不純物等のイオン性不純物量を低減させつつ、良好な耐熱性や機械特性を有する封止材を実現することが容易となる。封止材の高温長期保管特性をより効果的に向上させる観点からは、シリカにおけるSiO<sub>2</sub>の含有量が99.9質量%以上であることが好ましい。

【0069】

無機充填材に含まれる粒子の体積基準粒度分布の大粒径側からの累積頻度が5%となるところの粒径をRmax(μm)とし、無機充填材に含まれる粒子の体積基準粒度分布の最大のピークの径をR(μm)とした場合、R<Rmaxであり、1μm<R<24μmであり、R/Rmax=0.45である。

【0070】

ここで、Rmax(μm)は、いわゆるd<sub>95</sub>を意味し、体積基準粒度分布において粒子径の小さい方から累積して95質量%となる点の粒径である。

また、無機充填材を構成する粒子について篩分けをおこなうと、最大粒径Rmaxに対応する目開きでの篩でメッシュON(篩残量)が1%以下となる。

【0071】

R(μm)は、無機充填材に含まれる粒子の体積基準粒度分布における最大のピークとなる位置の粒径である。本実施形態においては、無機充填材に含まれる粒子全体の体積基準粒度分布の大粒径側からの一つのピークの径がRとなる。樹脂組成物の流動性を良好なものとする観点から、Rは1μm以上である。また、封止用樹脂組成物を微小な隙間により確実に充填する観点から、Rは24μm以下である。

そして、無機充填材に含まれる粒子は、R<Rmaxであり、1μm<R<24μmであり、かつ、R/Rmax=0.45となる関係を満たしている。これらの関係を満足することにより、封止樹脂組成物は、流動性および充填性に優れたものとなる。そして、かかる封止用樹脂組成物にてパワー半導体素子を封止することにより、耐熱性および狭部への充填特性に優れた半導体装置を得ることができる。

なお、無機充填材に含まれる粒子が第1の粒子のみの場合には、無機充填材のRmaxと第1の粒子の最大粒径とは一致し、無機充填材のRと第1の粒子のモード径とは一致する。ここで、「モード径」とは、第1の粒子中、出現比率(体積基準)が最も高い粒子径をいう。

【0072】

Rmaxは、1μm<R<24μmなる関係である場合に、Rよりも大きく、R/Rmax=0.45であればよい。なかでも、Rmaxは、好ましくは3μm以上であり、より好ましくは5μm以上、さらに好ましくは10μm以上であり、また、好ましくは48μm以下であり、より好ましくは32μm以下、さらに好ましくは25μm以下、さらにより好ましくは20μm以下である。このような範囲を満足することにより、樹脂組成物を微小な隙間、たとえば、後述する基板30と半導体素子20との間の30μm程度以下の隙間により確実に無機充填材を充填することができる。

【0073】

また、Rを1μm以上24μm以下とすることにより、無機充填材に含まれる粒子を高い比率で粒径が1~24μm程度の粒子とすることができる。これにより、封止用樹脂組成物の狭部への充填特性および流動性を向上させることができる。

封止用樹脂組成物の狭部への充填特性および流動性を向上させる観点から、Rは、好ましくは3μm以上であり、より好ましくは4.5μm以上、さらに好ましくは5μm以上、さらにまた好ましくは8μm以上であり、また、好ましくは20μm以下であり、より好ましくは17μm以下、さらに好ましくは15μm以下である。

10

20

30

40

50

## 【0074】

無機充填材に含まれる粒子全体の体積基準粒度分布において、 $R$  ( $\mu\text{m}$ ) の粒径の粒子の頻度は、3.5%以上、15%以下であることが好ましく、4%以上10%以下であるのがより好ましく、4.5%以上、9%以下であるのがさらに好ましい。さらには、5%以上、より好ましくは6%以上である。これにより、 $R$  または  $R$  に近い粒径を有する粒子の割合を高くすることができる。そのため、流動性の高い樹脂組成物を得ることができる。

## 【0075】

また、 $R/R_{\text{max}}$  は、粒子の大半を  $R_{\text{max}}$  に比較的近い粒径の粒子とすることにより、樹脂組成物の流動性を向上させる観点から、0.45以上であり、好ましくは0.55以上である。

$R/R_{\text{max}}$  の上限値は、限定されないが、好ましくは0.9以下であり、より好ましくは0.8以下である。 $R/R_{\text{max}}$  が1に近づき過ぎると、 $R$  よりも大きい粒子の頻度が低下するため、その分、 $R$  またはモード径  $R$  に近い粒径の粒子の頻度が低下するおそれがある。

## 【0076】

パワー半導体素子である半導体素子20が基板30上に設けられており、基板30と半導体素子20との間の隙間を  $G$  ( $\mu\text{m}$ ) とした場合、 $G$  に対する  $R$  の比 ( $R/G$ ) は、エアレント部分に発生するバリを抑制して成型性ないしは生産性の低下を抑制する観点から、好ましくは0.05以上であり、より好ましくは0.1以上、さらに好ましくは0.14以上である。

また、隙間への無機充填材の充填性を向上させる観点から、上記比 ( $R/G$ ) は、好ましくは0.7以下であり、より好ましくは0.5以下、さらに好ましくは0.3以下である。

## 【0077】

ここで、上記  $G$  は、上記隙間への無機充填材の充填性を向上させる観点から、好ましくは  $3\mu\text{m}$  以上であり、より好ましくは  $5\mu\text{m}$  以上である。

また、半導体装置全体の薄型化の観点から、上記  $G$  は、好ましくは  $50\mu\text{m}$  以下であり、より好ましくは  $35\mu\text{m}$  以下である。

## 【0078】

本実施形態において、無機充填材の平均粒径  $d_{50}$  は、封止用樹脂組成物の充填特性を向上させる観点から、好ましくは  $1\mu\text{m}$  以上であり、より好ましくは  $3\mu\text{m}$  以上であり、また、好ましくは  $20\mu\text{m}$  以下であり、より好ましくは  $15\mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは  $10\mu\text{m}$  以下である。

## 【0079】

また、本実施形態において、無機充填材のふるい目すなわち粗粉カットサイズは、封止用樹脂組成物の充填特性を向上させる観点から、好ましくは  $10\mu\text{m}$  以上であり、より好ましくは  $15\mu\text{m}$  以上であり、また、好ましくは  $50\mu\text{m}$  以下であり、より好ましくは  $40\mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは  $30\mu\text{m}$  以下である。

## 【0080】

本実施形態において、封止用樹脂組成物中の無機充填材の含有量は、封止材としての剛性を効果的に向上させる観点から、封止用樹脂組成物全体に対して、好ましくは65質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは75質量%である。

また、半導体装置の耐熱性を向上させる観点から、封止用樹脂組成物中の無機充填材の含有量は、たとえば封止用樹脂組成物全体に対して、好ましくは90質量%以下であり、より好ましくは85質量%以下である。

## 【0081】

また、本実施形態において、封止用樹脂組成物は、熱硬化性樹脂および充填材以外の成分を含んでもよい。たとえば、封止用樹脂組成物が硬化促進剤、シランカップリング剤、または他の添加剤を含んでもよい。

## 【0082】

10

20

30

40

50

## (硬化促進剤)

硬化促進剤は、熱硬化性樹脂の硬化を促進させるものであればよく、熱硬化性樹脂の種類に応じて選択される。

本実施形態において、硬化促進剤は、たとえば有機ホスフィン、テトラ置換ホスホニウム化合物、ホスホベタイン化合物、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物等のリン原子含有化合物；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール(EMI24)、2-フェニル-4-メチルイミダゾール(2P4MZ)、2-フェニルイミダゾール(2PZ)、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシイミダゾール(2P4MHZ)、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール(1B2PZ)などのイミダゾール化合物；1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、ベンジルジメチルアミン等が例示されるアミジンや3級アミン、上記アミジンやアミンの4級塩等の窒素原子含有化合物からなる群から選択される1種類または2種類以上を含む。封止用樹脂組成物の硬化性を向上する観点および封止材と金属との密着性を向上する観点から、硬化促進剤は好ましくはイミダゾール化合物およびリン原子含有化合物からなる群から選択される1または2以上の化合物を含む。

## 【0083】

封止用樹脂組成物中の硬化促進剤の含有量は、樹脂組成物の硬化性を効果的に向上させる観点から、封止用樹脂組成物全体に対して好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.03質量%以上、さらに好ましくは0.05質量%以上である。

また、封止用樹脂組成物のハンドリングを向上させる観点から、封止用樹脂組成物中の硬化促進剤の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して好ましくは5質量%以下であり、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。

## 【0084】

## (シランカップリング剤)

本実施形態において、封止用樹脂組成物がシランカップリング剤を含む構成とすることより、封止用樹脂組成物の密着性のさらなる向上を図ることができる。

封止用樹脂組成物が充填材として無機充填材を含むとき、シランカップリング剤は、たとえばシランカップリング剤により表面処理が施された無機充填材を他成分と混合することにより封止用樹脂組成物中に含ませることができる。一方で、充填材に対して上記表面処理を行わず、各成分とともにシランカップリング剤をミキサー等へ投入し、これを混合することによってシランカップリング剤を封止用樹脂組成物中に含ませてもよい。

## 【0085】

シランカップリング剤としては、たとえばエポキシシラン、メルカプトシラン、アミノシラン、アルキルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン、メタクリルシラン等の各種シラン系化合物を用いることができる。

これらを例示すると、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( -メトキシエトキシ)シラン、 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシラン、 -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 -アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 - [ビス( -ヒドロキシエチル)]アミノプロピルトリエトキシシラン、N- - (アミノエチル) - -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- - (アミノエチル) - -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- - (アミノエチル) - -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル - -アミノプロピルトリメトキシシラン、 - ( -アミノエチル)アミノプロピルジメトキシメチルシラン、N- (トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N- (ジメトキシメチルシリルイソプロピル)エチレンジアミン、メチルトリメトキシシラン、ジメチ

10

20

30

40

50

ルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、N - ( N - ビニルベンジルアミノエチル ) - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、ビニルトリメトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - トリエトキシシリル - N - ( 1 , 3 - ジメチル - プチリデン ) プロピルアミンの加水分解物等のシラン系カップリング剤が挙げられる。

これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0086】

本実施形態において、封止用樹脂組成物中のシランカップリング剤の含有量は、樹脂組成物の流動性と密着性を効果的に向上させる観点から、封止用樹脂組成物全体に対して好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.03質量%以上、さらに好ましくは0.05質量%以上である。

10

また、封止用樹脂組成物の硬化性を向上させる観点から、シランカップリング剤の含有量は、封止用樹脂組成物全体に対して好ましくは5質量%以下であり、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。

#### 【0087】

( 添加剤 )

本実施形態の封止用樹脂組成物には、さらに必要に応じて、ハイドロタルサイト類および多価金属酸性塩等の無機イオン交換体に例示されるイオン捕捉剤；カルナバワックス等の天然ワックス、合成ワックス、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸エステルワックス、パラフィン等の高級脂肪酸およびその金属塩類ならびにそれらの誘導体等の離型剤；カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、ホスファゼン等の難燃剤；酸化防止剤等の各種の添加剤を適宜配合してもよい。これらの配合量は任意である。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

#### 【0088】

次に、封止用樹脂組成物およびこれを用いる半導体装置の製造方法を説明する。

本実施形態の封止用樹脂組成物は、たとえば前述の各成分を、公知の手段で混合し、さらにロール、ニーダーまたは押出機等の混練機で溶融混練し、冷却した後に粉碎することで得ることができる。さらには、これらをタブレット状に打錠成形したものを封止用樹脂組成物として用いることもできる。これにより、顆粒状またはタブレット状の封止用樹脂組成物を得ることができる。

30

このような打錠成形した組成物とすることにより、トランスファー成形、射出成形、および圧縮成形等の公知の成型方法を用いて封止成形することが容易となる。

#### 【0089】

また、本実施形態における半導体装置の製造方法は、たとえば、前述した条件(A)～(D)半導体素子を、本実施形態における封止用樹脂組成物で封止する工程を含む。

#### 【0090】

本実施形態においては、封止材50が前述した本実施形態における封止用樹脂組成物を用いて形成されているため、耐熱性に優れるとともに、封止材50の狭部への充填特性に優れるものとなっている。

40

#### 【0091】

なお、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

以下、参考形態の例を付記する。

1. 以下の条件(A)～(D)：

(A) 消費電力2.0W以上の半導体素子

(B) SiC、GaN、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびダイヤモンドからなる群から選択される1種以上の半導体からなる半導体素子

(C) 電圧が1.0V以上の半導体素子

50

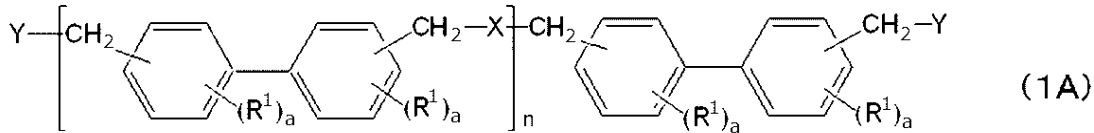
(D) パワー密度が  $10 \text{ W} / \text{cm}^3$  以上の半導体素子のいずれかを満たす、パワー半導体素子を封止用樹脂組成物で封止してなる半導体装置であって、

前記封止用樹脂組成物が、硬化性樹脂および無機充填材を含み、  
 前記無機充填材に含まれる粒子の体積基準粒度分布の大粒径側からの累積頻度が 5% となるところの粒径を  $R_{\text{max}} (\mu\text{m})$  とし、  
 前記無機充填材に含まれる粒子の体積基準粒度分布の最大のピークの径を  $R (\mu\text{m})$  とした場合、

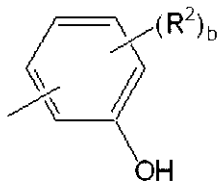
$R < R_{\text{max}}$  であり、  
 $1 \mu\text{m} < R < 2.4 \mu\text{m}$  であり、  
 $R / R_{\text{max}} < 0.45$  であって、  
 前記封止用樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度が  $180$  以上  $270$  以下であり、  
 前記硬化物を  $200$ 、 $1000$  時間下にさらしたときの重量損失が  $0.12\%$  以下である、半導体装置。  
 2. 以下の条件で測定される前記封止用樹脂組成物の充填長さが、 $1.0 \text{ mm}$  以上である、  
 1. に記載の半導体装置。

(測定条件)  
 金型温度： $175$ 、注入速度： $10.5 \text{ mm} / \text{s}$ 、注入圧力： $3.5 \text{ MPa}$ 、硬化時間： $120$  秒、タブレットサイズ： $4.0 \text{ mm} \times 4.0 \text{ g}$  の条件にて、前記金型に形成された幅  $5 \text{ mm}$ 、スリットギャップ  $25 \mu\text{m}$  の矩形状の流路に、前記封止用樹脂組成物を注入し、流路の上流先端からの充填長さを測定する。

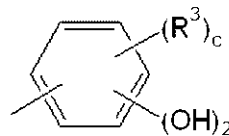
3. 前記硬化性樹脂が、下記一般式 (1A) で表されるフェノール樹脂硬化剤と、下記一般式 (2A) で表されるエポキシ樹脂とを含む、1. または 2. に記載の半導体装置。



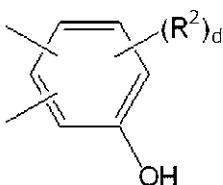
(上記一般式 (1A) 中、2つの Y は、それぞれ独立して、下記一般式 (1B) または下記一般式 (1C) で表されるヒドロキシフェニル基を表し、X は、下記一般式 (1D) または下記一般式 (1E) で表されるヒドロキシフェニレン基を表し、n は 0 以上の数を表し、n が 2 以上の場合、2 つ以上の X は、それぞれ独立して、同一であっても異なっていてもよく、 $R^1$  は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を表し、a は 0 ~ 4 の整数を表す。また、上記一般式 (1A) は、下記一般式 (1C) で表される二価ヒドロキシフェニル基と、下記一般式 (1E) で表される二価ヒドロキシフェニレン基のうち少なくとも一方を有する。)



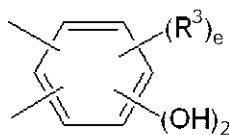
(1B)



(1C)



(1D)



(1E)

10

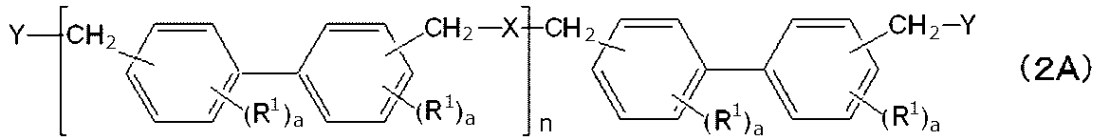
20

30

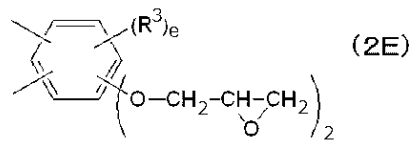
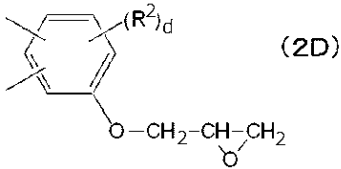
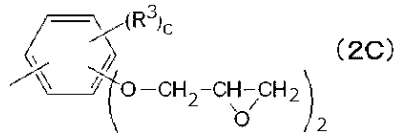
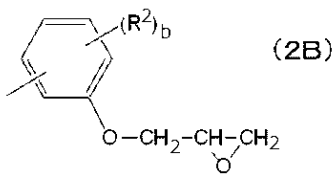
40

50

(上記一般式(1B)~(1E)中、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立して、炭素数1~5の炭化水素基を表し、 $b$ は0~4の整数、 $c$ は0~3の整数、 $d$ は0~3の整数、 $e$ は0~2の整数を表す。)



(上記一般式(2A)中、2つのYは、それぞれ独立して、下記一般式(2B)または下記一般式(2C)で表されるグリシジル化フェニル基を表し、Xは、下記一般式(2D)または下記一般式(2E)で表されるグリシジル化フェニレン基を表し、 $n$ は0以上の数を表し、 $n$ が2以上の場合、2つ以上のXは、それぞれ独立して、同一であっても異なってもよく、 $R^1$ は、それぞれ独立して、炭素数1~5の炭化水素基を表し、 $a$ は0~4の整数を表す。また、上記一般式(2A)は、下記一般式(2C)で表される2つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基と、下記一般式(2E)で表される2つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニレン基のうちの少なくとも一方を有する。)



(上記一般式(2B)~(2E)中、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立して、炭素数1~5の炭化水素基を表し、 $b$ は0~4の整数、 $c$ は0~3の整数、 $d$ は0~3の整数、 $e$ は0~2の整数を表す。)

4. 前記パワー半導体素子が、基板上に設けられており、前記封止用樹脂組成物が前記基板と前記半導体素子との間の隙間に充填されてなる、1.乃至3.いずれか1つに記載の半導体装置。

5. 前記パワー半導体素子が、基板上に設けられており、前記基板と前記半導体素子との間の隙間を $G$ ( $\mu\text{m}$ )とした場合、前記 $G$ に対する前記 $R$ の比( $R/G$ )が、0.05以上0.7以下である、1.乃至4.いずれか1つに記載の半導体装置。

6. 前記パワー半導体素子が、基板上に設けられており、整流ダイオード、パワートランジスタ、パワーMOSFET、絶縁ゲートバイポーラトランジスタ(IGBT)、サイリスタ、ゲートターンオフサイリスタ(GTO)およびトライアックからなる群から選択される1または2以上の電子部品を含み、

前記基板と前記半導体素子との間の隙間 $G$ ( $\mu\text{m}$ )が0.1 $\mu\text{m}$ 以上35 $\mu\text{m}$ 以下である、1.乃至5.いずれか1つに記載の半導体装置。

7. 前記封止用樹脂組成物の熔融粘度が3Pa·s以上25Pa·s以下である、1.乃至6.いずれか1つに記載の半導体装置。

8. 以下の条件(A)~(D):

(A) 消費電力2.0W以上の半導体素子

(B) SiC、GaN、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびダイヤモンドからなる群から選択される1種以上の半導体からなる半導体素子

10

20

30

40

50

(C) 電圧が1.0 V以上の半導体素子  
 (D) パワー密度が $10\text{ W/cm}^3$ 以上の半導体素子  
 のいずれかを満たす、パワー半導体素子の封止用樹脂組成物であって、  
 当該封止用樹脂組成物が、硬化性樹脂および無機充填材を含み、  
 前記無機充填材に含まれる粒子の体積基準粒度分布の大粒径側からの累積頻度が5%となるところの粒径を $R_{\text{max}}(\mu\text{m})$ とし、  
 前記無機充填材に含まれる粒子の体積基準粒度分布の最大のピークの径を $R(\mu\text{m})$ とした場合、  
 $R < R_{\text{max}}$ であり、  
 $1\mu\text{m} < R < 2.4\mu\text{m}$ であり、  
 $R/R_{\text{max}} < 0.45$ であって、  
 当該封止用樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度が $180$ 以上 $270$ 以下であり、  
 前記硬化物を $200$ 、 $1000$ 時間下にさらしたときの重量損失が $0.12\%$ 以下である、封止用樹脂組成物。

10

9. 以下の条件(A)~(D):

(A) 消費電力 $2.0\text{ W}$ 以上の半導体素子  
 (B) SiC、GaN、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ およびダイヤモンドからなる群から選択される1種以上の半導体からなる半導体素子  
 (C) 電圧が1.0 V以上の半導体素子  
 (D) パワー密度が $10\text{ W/cm}^3$ 以上の半導体素子  
 のいずれかを満たすパワー半導体素子を、8.に記載の封止用樹脂組成物で封止する工程を含む、半導体装置の製造方法。

20

【実施例】

【0092】

次に、本発明の実施例について説明する。

【0093】

(製造例1)フェノール樹脂硬化剤1の製造

セパラブルフラスコに攪拌装置、温度計、還流冷却器、窒素導入口を装着し、1,3-ジヒドロキシベンゼン(東京化成工業社製、「レゾルシノール」、融点 $111$ 、分子量 $110$ 、純度 $99.4\%$ ) $291$ 質量部、フェノール(関東化学社製特級試薬、「フェノール」、融点 $41$ 、分子量 $94$ 、純度 $99.3\%$ ) $235$ 質量部、あらかじめ粒状に砕いた4,4'-ビスクロロメチルピフェニル(和光純薬工業社製、「4,4'-ビスクロロメチルピフェニル」、融点 $126$ 、純度 $95\%$ 、分子量 $251$ ) $125$ 質量部を、セパラブルフラスコに秤量し、窒素置換しながら加熱し、フェノールの溶融の開始に併せて攪拌を開始した。

30

その後、系内温度を $110 \sim 130$ の範囲に維持しながら3時間反応させた後、加熱し、 $140 \sim 160$ の範囲に維持しながら3時間反応させた。

なお、上記の反応によって系内に発生した塩酸ガスは、窒素気流によって系外へ排出した。

【0094】

反応終了後、 $150$ 、 $2\text{ mmHg}$ の減圧条件で未反応成分を留去した。次いで、トルエン $400$ 質量部を添加し、均一溶解させた後、分液漏斗に移し、蒸留水 $150$ 質量部を加えて振とうした後に、水層を棄却する操作(水洗)を洗浄水が中性になるまで繰り返しおこなった後、油層を $125$ 減圧処理することによってトルエン、残留未反応成分等の揮発成分を留去し、下記一般式(12A)で表されるフェノール樹脂硬化剤1(重合体)を得た。

40

なお、このフェノール樹脂硬化剤1における水酸基当量は $135$ であった。

【0095】

また、電界脱離質量分析(Field Desorption Mass Spectrometry: FD-MS)により測定・分析された相対強度比を質量比とみなして算術計算することにより得られた、

50

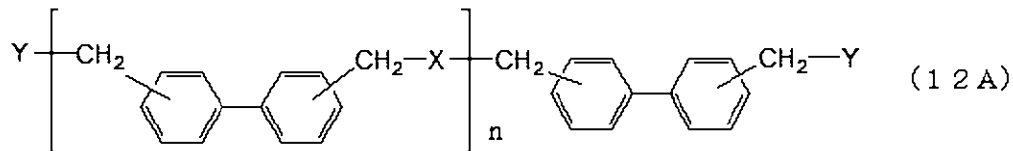
水酸基が1個の構造単位の繰り返し数  $k$  の平均値  $k_0$ 、水酸基が2個の構造単位の繰り返し数  $m$  の平均値  $m_0$  の比 ( $k_0 / m_0$ ) は、 $0.98 / 1$  であり、フェノール樹脂硬化剤1の数平均分子量は460であった。

【0096】

ここで、上記数平均分子量については、Waters社製アライアンス(2695セパレーションズモジュール、2414リフラクティブインデックスディテクター、TSKゲルGMHHR-Lx2+TSKガードカラムHHR-Lx1、移動相：THF、0.5 mL/分)を用い、カラム温度40.0、示差屈折率計温度40.0、サンプル注入量100  $\mu$ Lの条件にてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により数平均分子量を測定した。

【0097】

【化5】

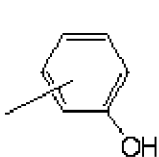


【0098】

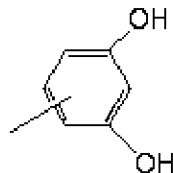
(上記一般式(12A)中、2つのYは、それぞれ互いに独立して、下記式(12B)または下記式(12C)で表されるヒドロキシフェニル基を表し、Xは、下記式(12D)または下記式(12E)で表されるヒドロキシフェニレン基を表す。)

【0099】

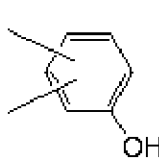
【化6】



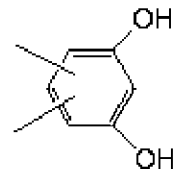
(12B)



(12C)



(12D)



(12E)

【0100】

(製造例2) エポキシ樹脂1の製造

セパラブルフラスコに攪拌装置、温度計、還流冷却器、窒素導入口を装着し、前述のフェノール樹脂硬化剤1を100質量部、エピクロルヒドリン(東京化成工業社製)300質量部、トルエン50質量部を秤量し、100 に加熱して溶解させた後、水酸化ナトリウム(固形細粒状、純度99%試薬)45質量部を3時間かけて徐々に添加し、さらに2時間反応させた。次にトルエン200質量部を加えて溶解させた後、蒸留水150質量部を加えて振とうし、水層を棄却する操作(水洗)を洗浄水が中性になるまで繰り返しおこなった後、油層を125、2 mmHgの減圧条件でエピクロルヒドリンを留去した。得られた固形物にメチルイソブチルケトン300質量部を加えて溶解し、70 に加熱し、30質量%水酸化ナトリウム水溶液9.5質量部を1時間かけて添加し、さらに1時間反応した後、静置し、水層を棄却した。油層に蒸留水150質量部を加えて水洗操作を行い、洗浄水が中性になるまで同様の水洗操作を繰り返しおこなった後、加熱減圧によってメ

10

20

30

40

50

チルイソブチルケトンを留去することによりエポキシ樹脂 1 を得た。

【 0 1 0 1 】

このエポキシ樹脂 1 は、下記一般式 ( 1 3 A ) で表される化合物において、グリシジルエーテル基の一部が水酸基として残存することで、そのエポキシ当量が 2 2 0 g / e q となっているものであり、かかる点から、 $( M / ( M + N ) )$  が 0 . 8 7 であることが確認されている。すなわち、原料のフェノール樹脂硬化剤 1 の水酸基当量 1 3 5 から算出される一般式 ( 1 3 A ) で表されるエポキシ樹脂の理論エポキシ当量が 1 9 1 であるため、エポキシ樹脂 1 の各重合体が有するグリシジルエーテル基の数の総数を M とし、各重合体が有する水酸基の数の総数を N としたときの  $( M / ( M + N ) )$  が 0 . 8 7 となることが確認されている。また、エポキシ樹脂 1 の数平均分子量は 5 3 0 であった。

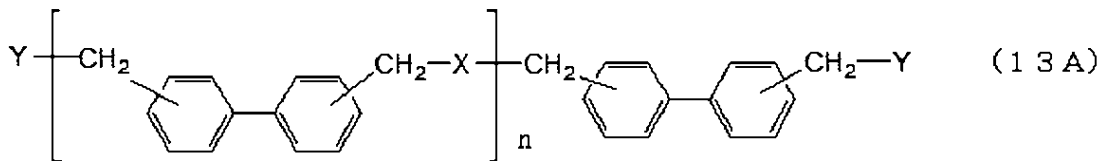
10

【 0 1 0 2 】

なお、理論エポキシ当量に対するずれ 0 . 1 3 に相当する水酸基が残存していることは、得られたエポキシ樹脂 1 を過剰のアセチル化剤で反応させ、NMR で解析したところ、生成したエステルの約 1 3 % がフェノール性水酸基に基づくエステルであったことから裏付けられている。

【 0 1 0 3 】

【化 7】



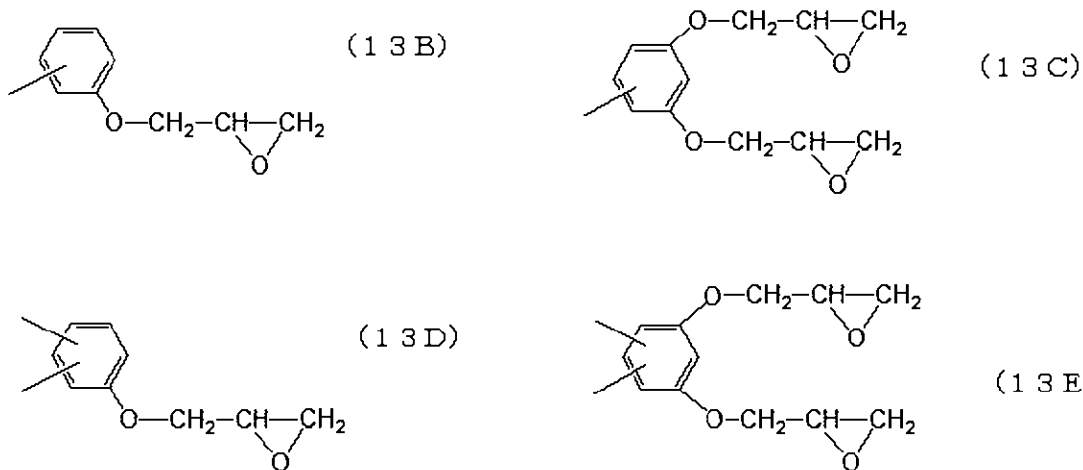
20

【 0 1 0 4 】

( 式 ( 1 3 A ) 中、2つの Y は、それぞれ互いに独立して、下記式 ( 1 3 B ) または下記式 ( 1 3 C ) で表されるグリシジル化フェニル基を表し、X は、下記式 ( 1 3 D ) または下記式 ( 1 3 E ) で表されるグリシジル化フェニレン基を表す。 )

【 0 1 0 5 】

【化 8】



30

40

【 0 1 0 6 】

( 実施例 1 ~ 9 、 比較例 1 ~ 4 )

( 封止用樹脂組成物の調製 )

各実施例、および各比較例のそれぞれについて、以下のように封止用樹脂組成物を調製した。

まず、表 1 に示す各成分をミキサーにより混合した。次いで、得られた混合物を、ロール混練した後、冷却、粉碎して粉粒体である封止用樹脂組成物を得た。

50

## 【 0 1 0 7 】

表 1 中の各成分の詳細は下記のとおりである。また、表 1 中に示す各成分の配合割合は、樹脂組成物全体に対する配合割合（質量部）を示している。

（熱硬化性樹脂またはその原料）

エポキシ樹脂 1：製造例 2 で得られたエポキシ樹脂

エポキシ樹脂 2：ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（日本化薬社製、NC3000）

エポキシ樹脂 3：トリフェニルメタン型エポキシ樹脂とビフェニル型エポキシ樹脂の混合物（ジャパンエポキシレジン社製「YL6677」）

エポキシ樹脂 4：オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製、EOCN-1020-55）

フェノール樹脂硬化剤 1：製造例 1 で得られたフェノール樹脂系硬化剤

フェノール樹脂硬化剤 2：ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂（日本化薬社製、GPH-65）

フェノール樹脂硬化剤 3：トリフェニルメタン型フェノール樹脂（エアウォーターケミカル社製、HE910-20）

フェノール樹脂硬化剤 4：ノボラック型フェノール樹脂（住友ベークライト社製、PRHF-3）

## 【 0 1 0 8 】

（充填材）

無機充填材 1：溶融球状シリカ（アドマテックス社製、モード径  $R = 10 \mu\text{m}$ 、粒径  $R_{\text{max}} = 18 \mu\text{m}$ 、 $R / R_{\text{max}} = 0.56$ ）

無機充填材 2：球状シリカ（アドマテックス社製、SO-25R）

無機充填材 3：溶融球状シリカ（マイクロン社製、TS-6021）

無機充填材 4：溶融球状シリカ（電気化学工業社製、FB560）

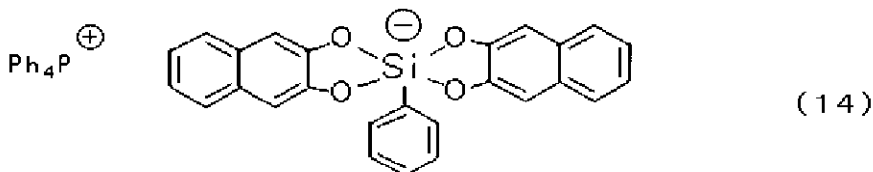
## 【 0 1 0 9 】

（その他の成分）

硬化促進剤 1：下記式（14）で表される化合物

## 【 0 1 1 0 】

【化 9】



## 【 0 1 1 1 】

シランカップリング剤 1：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（チッソ社製、GPS-M）

離型剤 1：モンタン酸エステルワックス（クラリアント・ジャパン製、リコルブ WE 4）

離型剤 2：モンタン酸エステルワックス（クラリアント・ジャパン製、リコワックス E）

離型剤 3：窒素含有モンタン酸エステルワックス（クラリアント・ジャパン製、リコモン ト TP NC 133）

離型剤 4：カルナバワックス（東亜化成社製、TOWAX-132）

着色剤 1：カーボンブラック（三菱化学社製、MA-600）

## 【 0 1 1 2 】

以上により得られた封止用樹脂組成物またはその硬化物について、以下の評価をおこなった。評価結果を表 1 にあわせて示す。

## 【 0 1 1 3 】

（スパイラルフロー）

低圧トランスファー成形機（コータキ精機社製、「KTS-30」）を用いて、EMM

10

20

30

40

50

I - 1 - 6 6 に準じたスパイラルフロー測定用の金型に、金型温度 2 0 0 、注入圧力 6 . 9 M P a、保圧時間 1 2 0 秒間の条件で、得られた封止用樹脂組成物を注入、硬化させ、スパイラルフローを測定した。単位は c m である。

【 0 1 1 4 】

(ガラス転移温度 T<sub>g</sub> ( T M A ) )

トランスファー成形装置を用いて、金型温度 2 0 0 、注入圧力 9 . 8 M P a、硬化時間 1 2 0 秒で、得られた封止用樹脂組成物を注入成形し、1 5 m m × 4 m m × 4 m m の成形品を得た。

次いで、得られた成形品を 2 5 0 、4 時間で後硬化して試験片を作製した。

【 0 1 1 5 】

その後、得られた試験片に関し、熱機械分析装置 ( セイコーインスツル社製、T M A 1 0 0 ) を用いて、測定温度範囲 0 ~ 4 0 0 、昇温速度 5 / 分の条件下で熱機械分析をおこない、ガラス転移温度を測定した。ガラス転移温度の単位は である。

【 0 1 1 6 】

(重量減少率)

ガラス転移温度の測定に用いた硬化物について、硬化物を 2 0 0 に 1 0 0 0 時間さらした後の重量減少率を測定した。

【 0 1 1 7 】

(耐燃性)

低圧トランスファー成形機 ( コータキ精機社製、K T S - 3 0 ) を用いて、金型温度 1 7 5 、注入圧力 9 . 8 M P a、注入時間 1 5 秒、硬化時間 1 2 0 秒の条件で、各例における封止用樹脂組成物を注入成形して、6 . 4 m m 厚の耐燃試験片を作製した。作製した試験片を 1 7 5 、8 時間、後硬化した後、U L 9 4 垂直法の規格に則り耐燃試験を行い、耐燃性を判断した。表 1 には、判定後の耐燃ランクを示した。

【 0 1 1 8 】

(モールドアンダーフィル ( M U F ) 充填性)

金型温度：1 7 5 、注入速度：1 0 . 5 m m / s、注入圧力：3 . 5 M P a、硬化時間：1 2 0 秒、タブレットサイズ：4 0 m m - 4 0 g ( 成型圧力 8 M P a ) の条件にて、金型に形成された幅 5 m m、スリットギャップ ( G ) 2 5 μ m の矩形状の流路に、封止樹脂組成物を注入し、流路の上流先端からの充填長さを測定し、以下の基準で評価した。

：充填長さが 2 0 m m 以上

：充填長さが 1 0 m m 以上、2 0 m m 未満

x：充填長さが 1 0 m m 未満

【 0 1 1 9 】

(高化式粘度)

各実施例および各比較例において得られた封止用樹脂組成物の高化式粘度を、高化式フローテスタ ( 島津製作所社製、C F T - 5 0 0 ) を用いて、2 0 0 、圧力 1 0 k g f / c m<sup>2</sup>、キャピラリー径 0 . 5 m m の条件で高化式粘度 ( P a · s ) を測定した。

【 0 1 2 0 】

10

20

30

40

50

【表 1】

実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
エポキシ樹脂1	13.60	11.10	10.30	12.10	12.10	12.10	14.60	12.10	14.24			12.10
エポキシ樹脂2												
エポキシ樹脂3										13.19		
エポキシ樹脂4											11.72	
フェノール樹脂硬化剤1	7.70	6.28	5.10	7.25	7.25	7.25	6.70	7.25	5.11			7.25
フェノール樹脂硬化剤2												
フェノール樹脂硬化剤3										6.16		
フェノール樹脂硬化剤4											7.63	
無機充填材1	67.60	69.60	73.60	69.60	69.60	69.60	67.60	69.60	69.60	69.60	69.60	
無機充填材2	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
無機充填材3								69.60				
無機充填材4												69.60
硬化促進剤1	0.30	0.25	0.20	0.25	0.25	0.25	0.30	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
シランカップリング剤1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
離型剤1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
離型剤2				0.20								
離型剤3					0.20							
離型剤4						0.20						
着色剤1	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
無機充填材および着色剤の合計	78.0	80.0	82.0	80.0	80.0	80.0	78.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
無機充填材ふるい目 (μm)	20	20	20	20	20	20	20	32	20	20	20	55
パワー物性												
スライラフロー (cm)	134	106	76	105	100	110	120	138	107	130	121	141
Tg (°C)	206	216	210	205	208	205	190	200	155	176	160	205
重量減少率 (%)	0.06	0.08	0.07	0.08	0.09	0.09	0.12	0.09	0.05	0.43	0.22	0.09
耐燃性 (ランク)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0
MUF物性												
無機充填材 平均粒径 d <sub>50</sub> (μm)	6	6	6	6	6	6	6	8	6	6	6	11
無機充填材 R	12	12	12	12	12	12	12	16	12	12	12	56
無機充填材 Rmax	16	16	16	16	16	16	16	22	16	16	16	94
無機充填材 R/Rmax	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6
R/G (Gap=20 μm)	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.80	0.59	0.59	0.59	2.80
R/G (Gap=30 μm)	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.54	0.39	0.39	0.39	1.87
R/G (Gap=50 μm)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.32	0.24	0.24	0.24	1.12
MUF充填性	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	×
高化式粘度 (Pa·s)	7.9	12.7	19.4	22.5	11.8	12.5	10.1	6.0	7.9	16.8	11.8	4.2

表1

【符号の説明】

【0 1 2 1】

1 0 0 半導体装置

1 1 0 半導体装置

2 0 半導体素子

2 2 バンプ

2 4 隙間

3 0 基板

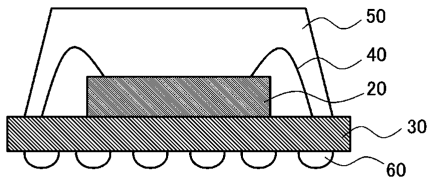
3 2 ダイパッド

3 4 アウターリード

- 4 0 ワイヤ
- 5 0 封止材
- 6 0 半田ボール

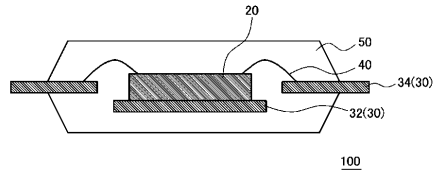
【図面】

【図 1】



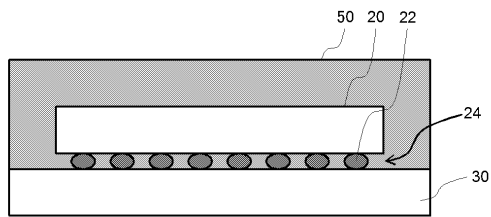
100

【図 2】



10

【図 3】



110

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2013/136769(WO,A1)  
国際公開第2013/145608(WO,A1)  
特開2015-071670(JP,A)  
特開平06-329761(JP,A)  
特開2005-167035(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- C08K 3/00-13/08  
C08L 1/00-101/14  
H01L 21/56  
H01L 23/28-23/31