

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102459397 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 201080027933. X *C08L 65/00* (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 06. 16 *H01L 23/29* (2006. 01)

(30) 优先权数据 *H01L 23/31* (2006. 01)

2009-148048 2009. 06. 22 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 12. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/003990 2010. 06. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02010/150487 JA 2010. 12. 29

(71) 申请人 住友电木株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 和田雅浩

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 金世煜 苗莹

(51) Int. Cl.

C08G 59/62 (2006. 01)

C08K 3/00 (2006. 01)

C08L 63/00 (2006. 01)

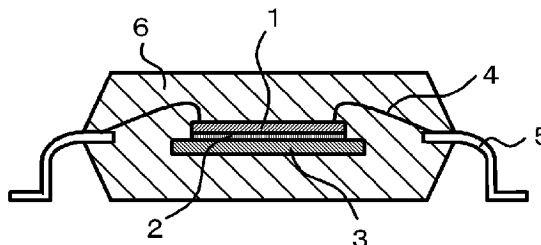
权利要求书 1 页 说明书 25 页 附图 5 页

(54) 发明名称

半导体密封用树脂组合物、以及半导体装置

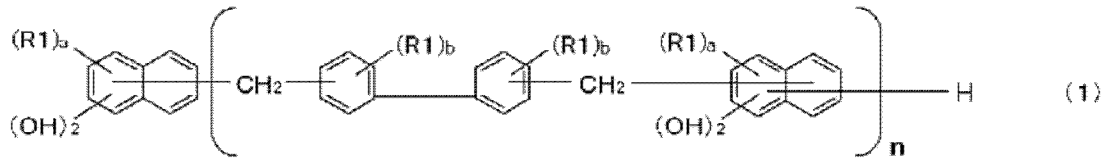
(57) 摘要

一种半导体密封用树脂组合物,其特征在于,含有固化剂、环氧树脂(B)和无机填充剂(C),固化剂为具有规定结构的酚醛树脂(A);以及一种半导体装置,其特征在于,使用所述半导体密封用树脂组合物的固化物密封半导体元件而得到。



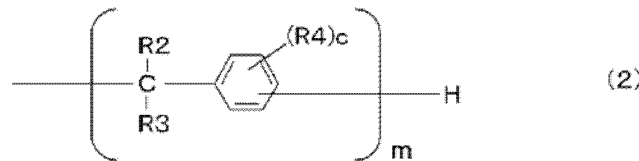
1. 一种半导体密封用树脂组合物,其特征在于,含有:酚醛树脂(A)、环氧树脂(B)和无机填充剂(C);

所述酚醛树脂(A)含有下述通式(1)表示的成分,



通式(1)中,与同一萘基键合的2个羟基与萘环上不同的碳原子键合,R1相互独立地为碳原子数1~60的烃基,a相互独立地为0~5的整数,b相互独立地为0~4的整数,n为1~10的整数。

2. 根据权利要求1所述的半导体密封用树脂组合物,其中,所述酚醛树脂(A)含有下述通式(1)中的R1为下述通式(2)表示的基团的成分,



通式(2)中,R2和R3相互独立地为氢原子、碳原子数1~3的烃基,R4相互独立地为碳原子数1~3的烃基,c相互独立地为0~4的整数,m为1~5的整数。

3. 根据权利要求1或2所述的半导体密封用树脂组合物,其中,所述酚醛树脂(A)在全部酚醛树脂(A)中含有50质量%~100质量%的n=0~2的成分。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的半导体密封用树脂组合物,其中,所述酚醛树脂(A)在全部酚醛树脂(A)中含有25质量%~70质量%的n=0的成分。

5. 根据权利要求2~4中任一项所述的半导体密封用树脂组合物,其中,在凝胶渗透色谱法、即GPC测定方法的面积换算法中,所述酚醛树脂(A)在全部酚醛树脂(A)中含有20面积%~80面积%的R1为所述通式(2)表示的基团的成分。

6. 一种半导体装置,其特征在于,使用权利要求1~5中任一项所述的半导体密封用树脂组合物密封半导体元件而得到。

半导体密封用树脂组合物、以及半导体装置

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体密封用树脂组合物、以及半导体装置。

背景技术

[0002] 对于半导体装置而言,出于保护半导体元件、确保绝缘性、使搬运变得容易等目的而进行密封,从生产率和成本、可靠性等优异的角度出发,利用环氧树脂组合物的传递模塑逐渐成为主流。为了应对电子设备的小型化·轻质化·高性能化这种市场需求,不仅要求半导体元件的高集成化、半导体装置的小型·高密度化,而且表面安装这种新的连接技术也被逐渐开发、实用化。这种技术动向也波及半导体密封用树脂组合物,要求性能逐年高度化、多样化。

[0003] 例如,对于用于表面安装的软钎料,以环境问题为背景开始向无铅软钎料转换。无铅软钎料的熔点比现有的铅/锡软钎料的熔点高,回流焊安装温度从现有的 220~240℃ 升高为 240℃~260℃,半导体装置内的树脂易产生裂纹或剥离,现有的密封用树脂组合物有时耐焊接性不足。

[0004] 另外,出于对现有的密封用树脂组合物赋予阻燃性的目的,一直以来使用含溴的环氧树脂和氧化锑作为阻燃剂,但近年从保护环境、提高安全性的观点出发,弃用这些的化合物的时机日趋成熟。

[0005] 而且,近年来,汽车和移动电话等以在室外使用为前提的电子设备普及,在这些用途中,要求在比现有的个人计算机和家电产品更严苛的环境下的操作可靠性。特别是在车载用途中,作为必须要求项目之一要求高温保存特性,在 150~180℃ 的高温下半导体装置必须维持其动作·功能。

[0006] 作为现有的技术,提出了通过组合具有羰骨架的环氧树脂和具有羰骨架的酚醛树脂固化剂来提高高温保存特性和耐焊接性的方法(专利文献 1、2)或通过配合含磷酸化合物来提高高温保存特性和耐燃性的方法(专利文献 3、4),但这些方法有耐燃性、连续成型性、耐焊接性的平衡难说是充分的情况。如上所述,随着车载用电子设备的小型化和普及,要求平衡良好地满足耐燃性·耐焊接性·高温保存特性·连续成型性的密封用树脂组合物。

[0007] 专利文献 1:日本特开 2007-31691 号公报

[0008] 专利文献 2:日本特开平 06-216280 号公报

[0009] 专利文献 3:日本特开 2003-292731 号公报

[0010] 专利文献 4:日本特开 2004-43613 号公报

发明内容

[0011] 本发明提供耐燃性、耐焊接性、高温保存特性、以及连续成型性的平衡优异的半导体密封用树脂组合物、以及使用该半导体密封用树脂组合物的半导体装置。

[0012] 该目的通过下述 [1]~[6] 中记载的本发明而达成。

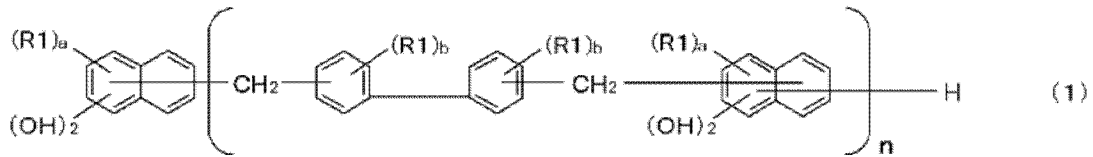
[0013] [1] 一种半导体密封用树脂组合物,其特征在于,含有:酚醛树脂(A),

[0014] 环氧树脂 (B), 和

[0015] 无机填充剂 (C);

[0016] 所述酚醛树脂 (A) 含有下述通式 (1) 表示的成分。

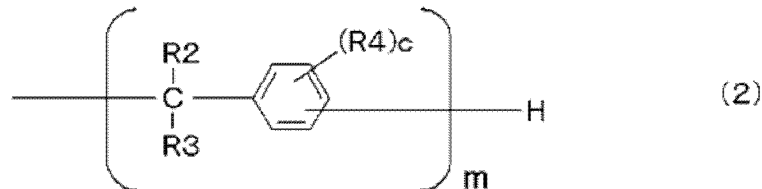
[0017]



[0018] (通式 (1) 中, 与同一萘基键合的 2 个羟基与萘环上不同的碳原子键合, R1 相互独立地为碳原子数 1 ~ 60 的烃基, a 相互独立地为 0 ~ 5 的整数, b 相互独立地为 0 ~ 4 的整数。n 为 1 ~ 10 的整数。)

[0019] [2] 根据 [1] 所述的半导体密封用树脂组合物, 其中, 上述酚醛树脂 (A) 含有上述通式 (1) 中的 R1 为下述通式 (2) 表示的基团的成分。

[0020]



[0021] (通式 (2) 中, R2 和 R3 相互独立地为氢原子、碳原子数 1 ~ 3 的烃基, R4 相互独立地为碳原子数 1 ~ 3 的烃基, c 相互独立地为 0 ~ 4 的整数, m 为 1 ~ 5 的整数。)

[0022] [3] 根据 [1] 或 [2] 所述的半导体密封用树脂组合物, 其中, 上述酚醛树脂 (A) 在全部酚醛树脂 (A) 中含有 50 质量% ~ 100 质量% 的上述通式 (1) 中的 n = 0 ~ 2 的成分。

[0023] [4] 根据 [1] ~ [3] 中任一项所述的半导体密封用树脂组合物, 其中, 上述酚醛树脂 (A) 在全部酚醛树脂 (A) 中含有 25 质量% ~ 70 质量% 的上述通式 (1) 中的 n = 0 的成分。

[0024] [5] 根据 [2] ~ [4] 中任一项所述的半导体密封用树脂组合物, 其中, 在凝胶渗透色谱 (GPC) 测定方法的面积换算法中, 上述酚醛树脂 (A) 在全部酚醛树脂 (A) 中含有 20 面积% ~ 80 面积% 的 R1 为上述通式 (2) 表示的基团的成分。

[0025] [6] 一种半导体装置, 其特征在于, 使用 [1] ~ [5] 中任一项所述的半导体密封用树脂组合物来密封半导体元件而成。

[0026] 根据本发明, 可提供耐燃性、耐焊接性、高温保存特性、以及连续成型性的平衡优异的半导体密封用树脂组合物、以及使用该半导体密封用树脂组合物的半导体装置。

附图说明

[0027] 上述目的、以及其他目的、特征以及优点通过以下阐述的优选实施方式、及其随附的以下附图进一步明确。

[0028] 图 1 是表示使用本发明的半导体密封用树脂组合物的半导体装置的一个例子的截面结构的图。

[0029] 图 2 是表示使用本发明的半导体密封用树脂组合物的单面密封型半导体装置的一个例子的截面结构的图。

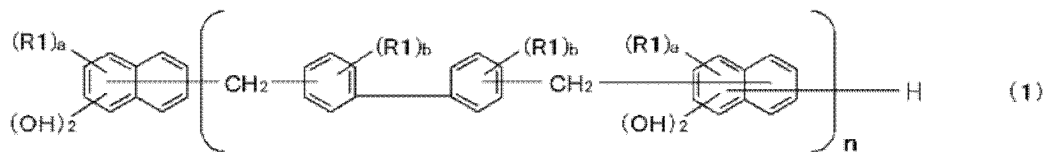
- [0030] 图 3 是在实施例、比较例中使用的酚醛树脂 1 的 GPC 图。
 [0031] 图 4 是在实施例、比较例中使用的酚醛树脂 1 的 FD-MS 图。
 [0032] 图 5 是在实施例、比较例中使用的酚醛树脂 2 的 GPC 图。
 [0033] 图 6 是在实施例、比较例中使用的酚醛树脂 3 的 GPC 图。
 [0034] 图 7 是在实施例、比较例中使用的酚醛树脂 3 的 FD-MS 图。

具体实施方式

[0035] 使用附图,对本发明的半导体密封用树脂组合物以及半导体装置的优选实施方式进行详细说明。应予说明,在附图说明中,对同一要素标记同一符号,省略重复的说明。

[0036] 本发明的半导体密封用树脂组合物,其特征在于,含有下述通式 (1) 表示的酚醛树脂 (A)、环氧树脂 (B)、以及无机填充剂 (C)。

[0037]



[0038] 上述通式 (1) 中,与同一萘基键合的 2 个羟基与萘环上不同的碳原子键合,R1 相互独立地为碳原子数 1 ~ 60 的烃基,a 相互独立地为 0 ~ 5 的整数,b 相互独立地为 0 ~ 4 的整数。n 为 0 ~ 10 的整数。本发明的酚醛树脂 (A) 由上述通式 (1) 中 n 为 1 ~ 10 的整数的第 1 成分和上述通式 (1) 中 n 为 0 的整数的第 2 成分构成。

[0039] 本发明使用通式 (1) 表示的酚醛树脂 (A) (以下,有时称为“酚醛树脂 (A)”)。该酚醛树脂在分子中含有萘骨架和亚联苯基骨架。由此,使耐燃性提高,进而较低地维持固化物的弹性模量、疏水性提高,从而使耐焊接性也提高。认为这是因为芳香族结构在每个重复单元中的含有率变高。

[0040] 另外,因为酚醛树脂 (A) 在结构中的萘环上具有 2 个酚性羟基,所以该羟基与环氧树脂的环氧基反应,交联点间距离局部变短,因此半导体密封用树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度升高,表现出优异的固化性特性。

[0041] 以往,提高高温保存特性和耐燃性的方法,例如可举出组合具有萘骨架的环氧树脂和具有萘骨架的酚醛树脂固化剂、或者配合含磷酸化合物 (专利文献 3、4),但存在这些树脂组合物的固化性降低、且连续成型性降低的情况。

[0042] 另一方面,使用该酚醛树脂 (A) 的半导体密封用树脂组合物具有以下特征:通过在酚醛树脂 (A) 的结构中含有联苯基芳烷基骨架和萘二酚骨架,从而由使用该酚醛树脂 (A) 的半导体密封用树脂组合物形成的固化物具备高耐焊接性和耐燃性、且兼具高温保存性和连续成型性。

[0043] 对于本发明的上述酚醛树脂 (A) 而言,在半导体密封用树脂组合物中,上述酚醛树脂 (A) 的重复单元数 n 只要是 0 ~ 10 就没有特别限定。更优选 n 为 0 ~ 5。只要在该范围内,就能够在加热熔融混合、或者混炼半导体密封用树脂组合物时,良好地进行混炼。特别优选为 n = 0 ~ 2。只要在该范围内,就能够得到流动性也优异的半导体密封用树脂组合物。

[0044] 酚醛树脂 (A) 的 n = 0 ~ 2 的成分的含量没有特别限定,优选在全部酚醛树脂 (A)

中,含有 50 ~ 100 质量%的 $n = 0 \sim 2$ 的成分(以下,“~”只要没有特别说明,表示包含上限值和下限值)。进而,相对于全部酚醛树脂(A),酚醛树脂(A)中 $n = 0 \sim 2$ 的成分的含量更优选为 60 质量%以上,进一步优选为 70%以上。通过使酚醛树脂(A)中的 $n = 0 \sim 2$ 的成分的含量在上述范围内,能够得到流动性优异的半导体密封用树脂组合物。

[0045] 酚醛树脂(A)的 $n = 0$ 的成分的含有比例的上限值没有特别限定,相对于酚醛树脂(A)总量,优选为 70 质量%以下,更优选为 60 质量%以下。当 $n = 0$ 成分的含有比例在上述上限值内时,可得到耐燃性和耐焊接性优异的半导体密封用树脂组合物。酚醛树脂(A)的 $n = 0$ 成分的含有比例的下限值没有特别限定,优选为 25 质量%以上,更优选为 35 质量%以上。当 $n = 0$ 成分的含有比例在上述下限值内时,难以发生酚醛树脂单独的结块,且使用该酚醛树脂(A)的半导体密封用树脂组合物能够体现优异的流动特性、耐粘连性、以及低吸水性。为了使 $n = 0$ 的成分的含有比例为上述优选的范围,可通过后述的方法进行调整。

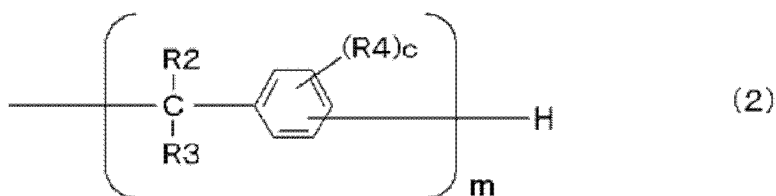
[0046] 应予说明,对比文献 1 中记载的现有的将具有萘骨架的环氧树脂和具有萘骨架的酚醛树脂固化剂组合来提高高温保存特性和耐焊接性的方法存在如下问题:粘度高而流动性降低,或者在降低了粘度的情况下,成型装置内(25°C ~ 30°C)处于待机状态的树脂组合物彼此粘连、发生输送不良。

[0047] 与此相对,使用本发明的酚醛树脂(A)的半导体密封用树脂组合物的流动性和耐粘连性的平衡优异。

[0048] 通式(1)表示的酚醛树脂(A)中的 R1 为碳原子数 1 ~ 60 的烃基,可以彼此相同也可以互不相同。通过使碳原子数为 60 以下,能够使半导体密封用树脂组合物的熔融粘度变低,提高流动性。a 表示在同一萘环上键合的取代基 R1 的数量,a 相互独立地为 0 ~ 5 的整数。更优选 a 为 0 ~ 3。b 表示键合在苯环上的取代基 R1 的数量,b 相互独立地为 0 ~ 4 的整数。更优选 b 为 0 ~ 2。

[0049] 通式(1)中的 R1,只要碳原子数为 1 ~ 60 就没有特别限制。例如可举出甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、叔戊基、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、2,4-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、3,4-二甲基丁基、4,4-二甲基丁基、2-乙基丁基、1-乙基丁基、环己基、苯基、苄基、甲基苄基、乙基苄基、萘基、联苯基等,可以是这些烃基重复键合而成的基团,也可以是 2 种以上烃基键合而成的基团。优选为苯基、苄基、甲基苄基、乙基苄基、萘基、联苯基等具有芳香族环结构的基团,更优选为与下述通式(2)表示的基团相当的苄基、甲基苄基、乙基苄基。从提高半导体密封用树脂组合物的耐湿性这一角度出发,优选取代基 R1 为具有芳香族环结构的基团的情况,另外从能以较低成本导入取代基这一角度出发,优选取代基 R1 为通式(2)的结构的情况。取代基 R1 的键合位置没有特别限制,但从能抑制羟基的自动氧化现象、提高保存稳定性这一角度出发,优选与萘环上的碳原子键合的情况。

[0050]



[0051] 通式 (2) 中, R2 和 R3 相互独立地为氢原子或碳原子数 1~3 的烃基, R4 相互独立地为在苯环上的任意位置键合的碳原子数 1~3 的烃基, c 为 0~4 的整数, 重复单元数 m 为 1~5 的整数。更优选 c 为 0~3 的整数。另外, 更优选 m 为 1~3 的整数。在此, 上述通式 (1) 中的通式 (2) 的 m 的总数优选为 1~5 的整数, 更优选为 1~3 的整数。

[0052] 酚醛树脂 (A) 中为通式 (2) 表示的基团的成分的含有比例没有特别限定, 利用后述的基于凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的面积换算法, 相对于酚醛树脂 (A) 总量, 含有比例的上限值优选为 80 面积%以下, 更优选为 65 面积%以下。只要在上述上限值内, 就可得到与环氧树脂的反应性、流动性优异的半导体用树脂组合物。下限值优选为 20 面积%以上, 更优选为 40 面积%以上。如果在上述下限值范围内, 则耐湿性和保存性优异。

[0053] 相对于酚醛树脂 (A) 总量, R1 为通式 (2) 表示的基团的成分的比例, 例如, 可如下算出。

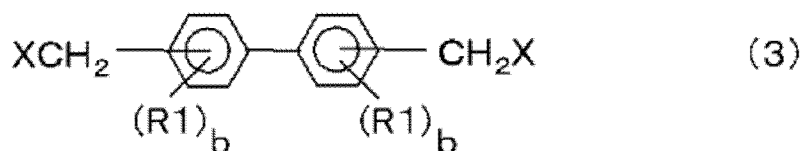
[0054] 进行酚醛树脂 (A) 的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定, 通过聚苯乙烯换算求得与检测出的峰值对应的各成分的分子量, 并由检测出的峰值面积比计算与检测出的峰值对应的各成分的含有比例。

[0055] 应予说明, 利用 GPC 测定得到的图中各峰值的结构可在分离成各组份后通过 NMR 分析、或基于 FD-MS 的分析来确认。

[0056] 本发明中的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定如下进行。GPC 装置由泵、注射器、保护柱、柱以及检测器构成。测定时, 使用四氢呋喃 (THF) 作为溶剂。泵的流速为 0.5ml/分钟。串联连接多根市售的保护柱 (例如, 东曹 (株) 制 TSK GUARDCOLUMN HHR-L: 直径 6.0mm, 管长 40mm) 作为保护柱, 串联连接多根市售的聚苯乙烯凝胶柱 (东曹 (株) 制 TSK-GEL GMHHR-L: 直径 7.8mm, 管长 30mm) 作为柱。使用差示折射计 (RI 检测器。例如, WATERS 公司制差示折射计 (RI) 检测器 W2414) 作为检测器。测定之前使保护柱、柱以及检测器内部稳定在 40℃。作为试样, 准备调整为浓度 3~4mg/ml 的酚醛树脂的 THF 溶液, 通过约 50~150 μ l 注射器将其注入进行测定。在试样解析时, 使用利用单分散聚苯乙烯 (以下为 PS) 标准试样制成的标准曲线。标准曲线使用绘制 PS 的分子量的对数值和 PS 的峰值检测时间 (保留时间)、并回归为三次方程而成的图。作为用于制作标准曲线的标准 PS 试样, 使用昭和电工 (株) 制 Shodex Standard SL-105 系列的型号 S-1.0 (峰值分子量 1060)、S-1.3 (峰值分子量 1310)、S-2.0 (峰值分子量 1990)、S-3.0 (峰值分子量 2970)、S-4.5 (峰值分子量 4490)、S-5.0 (峰值分子量 5030)、S-6.9 (峰值分子量 6930)、S-11 (峰值分子量 10700)、S-20 (峰值分子量 19900)。

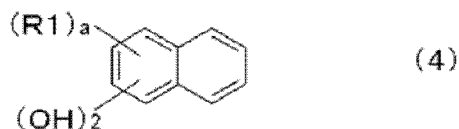
[0057] 在本发明的半导体密封用树脂组合物中使用的酚醛树脂 (A), 例如可以通过在酸性催化剂下使下述通式 (3) 表示的亚联苯基化合物和下述通式 (4) 表示的萘二酚化合物反应而得到。当 R1 具有通式 (2) 表示的结构时, 可在酚醛树脂的反应中、或酚醛树脂的反应后, 使用酸性催化剂在下述通式 (5) 或者下述通式 (6) 表示的苄基化合物中导入取代基。

[0058]



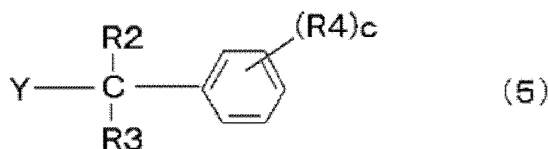
[0059] 式中的 X 表示羟基、卤素原子、碳原子数 1~4 的烷氧基。R1 相互独立地为碳原子数 1~60 的烃基, b 相互独立地为 0~4 的整数。在此, 通式 (3) 的 R1、b 与上述通式 (1) 相同。

[0060]



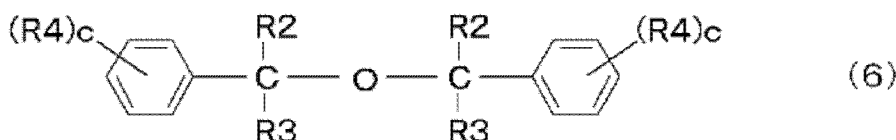
[0061] 式中的与同一萘基键合的 2 个羟基与萘环上不同的碳原子键合, R1 相互独立地为碳原子数 1~60 的烃基, a 相互独立地为 0~5 的整数。在此, 通式 (4) 的 R1、a 与上述通式 (1) 相同。

[0062]



[0063] 式中的 Y 只要是能与萘环反应的取代基就没有特别限定。例如, 表示羟基、卤素原子、碳原子数 1~4 的烷氧基。R2、R3 相互独立地为氢原子、碳原子数 1~3 的烃基, R4 相互独立地为碳原子数 1~3 的烃基, c 相互独立地为 0~4 的整数。在此, 通式 (5) 的 R2、R3、R4、c 与上述通式 (2) 相同。

[0064]



[0065] 式中的 R2 以及 R3 相互独立地为氢原子、碳原子数 1~3 的烃基, R4 相互独立地为碳原子数 1~3 的烃基, c 相互独立地为 0~4 的整数。在此, 通式 (6) 的 R2、R3、R4、c 与上述通式 (2) 相同。

[0066] 作为用于酚醛树脂 (A) 的原料的亚联苯基化合物, 只要是通式 (3) 表示的化学结构就没有特别限定。例如可举出 4,4'-二氯甲基联苯、4,4'-二溴甲基联苯、4,4'-二碘甲基联苯、4,4'-二羟甲基联苯、4,4'-二甲氧基甲基联苯、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氯甲基联苯、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二溴甲基联苯、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二碘甲基联苯、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟甲基联苯、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二甲氧基甲基联苯等。这些化合物可以单独使用 1 种, 也可以并用 2 种以上。

[0067] 在这些化合物中, 从获得容易性的观点出发, 优选 4,4'-二甲氧基甲基联苯, 从可削减聚合催化剂、减少杂质这一角度出发, 优选 4,4'-二氯甲基联苯。

[0068] 应予说明, 当 X 为卤素原子时, 由于反应时副生的卤化氢作为酸性催化剂起作用, 所以在反应体系中无需添加酸性催化剂, 可通过添加少量的水迅速地引发反应。

[0069] 作为用于酚醛树脂 (A) 的原料的二羟基萘化合物, 只要是通式 (4) 表示的化学结

构就没有特别限定。优选 2 个羟基的键合位置在萘骨架上不邻接的位置的二羟基萘化合物。羟基的键合位置不邻接时,半导体用树脂组合物能够体现良好的固化性和强度。作为羟基的键合位置不邻接的二羟基萘化合物的具体例子,可举出 2,7-二羟基萘、1,5-二羟基萘、1,4-二羟基萘、2,6-二羟基萘、1,6-二羟基萘等。这些化合物可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0070] 在这些化合物中,从得到的酚醛树脂的软化点较低而易于与环氧树脂熔融混炼这一角度出发,优选 1,6-二羟基萘。

[0071] 用于酚醛树脂 (A) 的制造的通式 (5) 表示的化合物没有特别限定,例如可举出苯甲醇、苄基氯、苄基溴、苄基甲基醚、苄基乙基醚、甲基苄基氯、乙基苄基氯、异丙基苄基氯、2-苄基-2-氯丙烷、1-苄基乙基氯。这些化合物可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0072] 在这些化合物中,从可以不并用酸性催化剂这一角度出发,优选苄基氯、苄基溴。

[0073] 用于酚醛树脂 (A) 的制造的通式 (6) 表示的化合物没有特别限定,例如可举出二苄基醚、二(甲基苄基)醚、二(乙基苄基)醚、二(异丙基苄基)醚等。这些化合物可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上,也可以并用上述通式 (5) 表示的化合物来使用。

[0074] 使通式 (3) 表示的亚联苯基化合物和通式 (4) 表示的萘二酚化合物反应时使用的酸性催化剂没有特别限定,例如可举出甲酸、草酸、对甲苯磺酸、盐酸、硫酸、磷酸、醋酸、路易斯酸等。

[0075] 本发明中使用的酚醛树脂 (A) 的合成方法没有特别地限定,例如可通过如下方法制得:相对于上述二羟基萘化合物 1 摩尔,使总计 0.1 ~ 0.8 摩尔的亚联苯基化合物类、0 ~ 2 摩尔的苄基化合物、0.01 ~ 0.05 摩尔的酸性催化剂在 80 ~ 170°C 的温度下,利用氮气流将生成的气体和水分向体系外排出,同时反应 1 ~ 20 小时,通过减压蒸馏、水蒸气蒸馏等方法将反应结束后残留的未反应单体(例如苄基化合物、二羟基萘化合物)、反应副产物(例如卤化氢、水分、甲醇)、催化剂馏去。

[0076] 另外,也可以在预先合成的酚醛树脂中加入苄基化合物和上述酸性催化剂,利用氮气流将生成的气体和水分向体系外排出,同时在 80 ~ 170°C 的温度下反应 1 ~ 20 小时,然后通过减压蒸馏、水蒸气蒸馏等方法将残留的未反应的单体(例如苄基化合物、二羟基萘化合物)、反应副产物(例如卤化氢、水分、甲醇)馏去而得到。

[0077] 另外,亚联苯基化合物中的 X 或苄基化合物的 Y 为卤原子时,通过在反应体系中加入若干的水分,即便不使用酸催化剂,也可以通过将生成的酸性气体用作催化剂而得到酚醛树脂 (A)。

[0078] 控制酚醛树脂 (A) 中的 $n = 0$ 的成分的含量的合成方法,没有特别限定,例如,可通过如下方法进行控制:上述合成法中,调整酸催化剂的配合量、改变二羟基萘化合物 / 亚联苯基化合物的投料比、调整反应温度、在反应中逐次添加二羟基萘化合物等方法。

[0079] 具体而言,为了提高酚醛树脂 (A) 中的 $n = 0$ 的成分比,可举出减少酸催化剂的配合量、提高二羟基萘化合物 / 亚联苯基化合物的投料比、降低反应温度、或在反应中逐次添加二羟基萘化合物等方法。或者也可以在反应后的酚醛树脂中添加二羟基萘化合物,还可以在树脂组合物混合时配合二羟基萘化合物。此时,二羟基萘化合物可视为酚醛树脂 (A) 的 $n = 0$ 成分。

[0080] 控制酚醛树脂 (A) 中含有的具有通式 (2) 的结构的比例的方法,

没有特别限定,例如可通过改变使酚醛树脂和苄基化合物反应的上述酸性催化剂的配合量、调整酚化合物 / 苄基化合物的投料比、或改变反应温度等方法,调整具有式 (2) 表示的结构单元的酚醛树脂 (A) 的比例。

[0081] 具体而言,作为提高酚醛树脂 (A) 中含有的具有通式 (2) 的结构单元的酚醛树脂 (A) 的比例的方法,可以通过增加酸催化剂的配合量、降低酚化合物 / 苄基化合物的投料比、提高反应温度等方法,由此提高具有式 (2) 表示的结构单元的酚醛树脂 (A) 的比例。

[0082] 应予说明,通过采用这些方法,有时酚醛树脂 (A) 的 n 的平均值也同时降低。作为将 n 的平均值维持在恒定的数值的方法,没有特别限定,例如可举出从酚醛树脂 (A) 的合成反应的中间阶段到结束,向体系内逐次添加苄基化合物的方法。

[0083] 本发明的半导体密封用树脂组合物在使用上述酚醛树脂 (A) 的效果不受损的范围内,可并用其他固化剂。

[0084] 作为可并用的固化剂,没有特别限定,例如可举出加聚型固化剂,催化剂型固化剂,缩合型固化剂等。

[0085] 作为加聚型固化剂,例如可举出二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、间二甲苯二胺等脂肪族多胺,二氨基二苄基甲烷、间苯二胺、二氨基二苄基砷等芳香族多胺,除此之外,还可举出含有双氰胺、有机酸二酰肼等多胺化合物,包含六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐等的脂环族酸酐,包含偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐、二苯甲酮四甲酸酐等的芳香族酸酐等酸酐,线型酚醛树脂、苯酚聚合物等多酚化合物、多硫化物、硫酸酯、硫酸醚等聚硫醇化合物,异氰酸酯预聚物、嵌段异氰酸酯等异氰酸酯化合物,含有羧酸的聚酯树脂等有机酸类等。

[0086] 作为催化剂型的固化剂,例如可举出苄基二甲基胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚等叔胺化合物,2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑化合物, BF_3 配位化合物等路易斯酸等。

[0087] 作为缩合型的固化剂,例如可举出线型酚醛树脂、甲阶酚醛树脂等酚醛树脂系固化剂,含有羟甲基的尿素树脂之类的尿素树脂,含有羟甲基的三聚氰胺树脂之类的三聚氰胺树脂等。

[0088] 在这些树脂中,从耐燃性、耐湿性、电特性、固化性、保存稳定性等的平衡的角度出发,优选酚醛树脂系固化剂。酚醛树脂系固化剂是指在一分子内具有 2 个以上酚性羟基的所有单体、低聚物、聚合物,其分子量、分子结构没有特别限定,例如可举出苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、萘酚酚醛清漆树脂等酚醛清漆树脂,三苯酚甲烷型酚醛树脂等多官能型酚醛树脂,萘烯改性酚醛树脂、二环戊二烯改性酚醛树脂等改性酚醛树脂,具有亚苯基骨架和 / 或亚联苯基骨架的苯酚芳烷基树脂、具有亚苯基和 / 或亚联苯基骨架的萘酚芳烷基树脂等芳烷基型树脂,双酚 A、双酚 F 等双酚化合物等,这些树脂可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。其中,从固化性的角度出发,优选羟基当量为 $90\text{g/eq} \sim 250\text{g/eq}$ 。

[0089] 在并用这种其他固化剂时,作为酚醛树脂 (A) 的配合比例的下限值,相对于全部固化剂,优选为 15 质量%以上,更优选为 25 质量%以上,特别优选为 35 质量%以上。另一方面,作为酚醛树脂 (A) 的配合比例的上限值,相对于全部固化剂,优选为 100 质量%以下,更优选为 100 质量%以下,特别优选为 100 质量%以下。当配合比例在上述范围内时,既保持良好的流动性和固化性、又能得到提高耐燃性和耐焊接性的效果。

[0090] 对于固化剂整体的配合比例的下限值,没有特别限定,在全部半导体密封用树脂

组合物中,优选为 0.8 质量%以上,更优选为 1.5 质量%以上。当配合比例的下限值在上述范围内时,能够得到充分的流动性。另外,对于固化剂整体的配合比例的上限值,也没有特别限定,在全部半导体密封用树脂组合物中,优选为 10 质量%以下,更优选为 8 质量%以下。当配合比例的上限值在上述范围内时,能够得到良好的耐焊接性。

[0091] 作为用于本发明的半导体密封用树脂组合物的环氧树脂,例如可举出联苯型环氧树脂、双酚型环氧树脂、芪型环氧树脂等结晶性环氧树脂,线型酚醛型环氧树脂、甲酚酚醛型环氧树脂等酚醛型环氧树脂,三苯酚甲烷型环氧树脂、烷基改性三苯酚甲烷型环氧树脂等多官能环氧树脂,具有亚苯基骨架的苯酚芳烷基型环氧树脂、具有亚联苯基骨架的苯酚芳烷基型环氧树脂等芳烷基型环氧树脂、二羟基萘型环氧树脂、将二羟基萘的 2 聚体缩水甘油醚化而得到的环氧树脂等萘酚型环氧树脂,三缩水甘油基异氰脲酸酯,单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯等含有三嗪核的环氧树脂,二环戊二烯改性苯酚型环氧树脂等桥环烃化合物改性苯酚型环氧树脂,但不限于这些树脂。从耐焊接性、耐燃性以及连续成型性的平衡优异的角度出发,优选具有亚苯基骨架的苯酚芳烷基型环氧树脂、具有亚联苯基骨架的苯酚芳烷基型环氧树脂等芳烷基型环氧树脂等环氧树脂,从流动性优异的角度出发,进一步优选结晶性环氧树脂。另外,从得到的半导体密封用树脂组合物的耐湿可靠性的观点出发,优选尽可能不含有作为离子性杂质的 Na 离子、Cl 离子,从半导体树脂组合物的固化性的观点出发,优选环氧树脂的环氧当量为 100g/eq ~ 500g/eq。

[0092] 半导体密封用树脂组合物中的环氧树脂的配合量,相对于半导体密封用树脂组合物的总质量,优选为 2 质量%以上,更优选为 4 质量%以上。当下限值在上述范围内时,得到的树脂组合物具有良好的流动性。另外,半导体密封用树脂组合物中的环氧树脂的量,相对于半导体密封用树脂组合物的总质量,优选为 15 质量%以下,更优选为 13 质量%以下。当上限值在上述范围内时,得到的树脂组合物具有良好的耐焊接性。

[0093] 应予说明,优选酚醛树脂和环氧树脂按全部环氧树脂的环氧基数 (EP) 和全部酚醛树脂的酚性羟基数 (OH) 的当量比 (EP)/(OH) 为 0.8 ~ 1.3 进行配合。当当量比在上述范围内时,能够在将得到的树脂组合物成型时获得充分的固化特性。

[0094] 作为用于本发明的半导体密封用树脂组合物的无机填充剂,没有特别限定,可使用在该领域中通常使用的无机填充剂。例如可举出熔融二氧化硅,球形二氧化硅,结晶二氧化硅、氧化铝、氮化硅、氮化铝等。

[0095] 从对模具型腔的填充性的观点出发,优选无机填充剂的粒径为 0.01 μm ~ 150 μm 。

[0096] 无机填充剂的含量没有特别限定,相对于半导体密封用树脂组合物的总质量,优选为 80 质量%以上,更优选为 83 质量%以上,进一步优选为 86 质量%以上。当下限值在上述范围内时,可抑制得到的半导体密封用树脂组合物的固化物的吸湿量、减少强度的降低,因此能够得到具有良好的耐焊裂性的固化物。另外,相对于半导体密封用树脂组合物的总质量,半导体密封用树脂组合物中的无机填充剂量的上限值优选为 93 质量%以下,更优选为 91 质量%以下,进一步优选为 90 质量%以下。当上限值在上述范围内时,得到的树脂组合物具有良好的流动性的同时,具备良好的成型性。

[0097] 应予说明,使用后述的、氢氧化铝、氢氧化镁等金属氢氧化物,硼酸锌、钼酸锌、三氧化铋等无机系阻燃剂时,优选使这些无机系阻燃剂和上述无机填充剂的总量在上述范围

内。

[0098] 本发明的半导体密封用树脂组合物还可以使用选自四取代磷化合物、磷酸酯甜菜碱化合物、磷化合物和醌化合物的加成物、以及磷化合物和硅烷化合物的加成物中的至少 1 种化合物 (D)。化合物 (D) 除具有促进环氧树脂和固化剂的交联反应的作用之外,还能够控制半导体密封用树脂组合物固化时的流动性和固化性的平衡,进而还能够改变固化物的固化特性。作为化合物 (D) 的具体例,可举出有机磷、四取代磷化合物、磷酸酯甜菜碱化合物、磷化合物和醌化合物的加成物、磷化合物和硅烷化合物的加成物等含有磷原子的固化促进剂,1,8-二氮杂双环(5,4,0)十一碳烯-7、苄基二甲基胺、2-甲基咪唑等化合物,这些化合物中,含有磷原子的固化促进剂能够获得理想的固化性。从流动性和固化性的平衡的观点出发,更优选四取代磷化合物、磷酸酯甜菜碱化合物、磷化合物和醌化合物的加成物、磷化合物和硅烷化合物的加成物等具有潜在性的含有磷原子的固化促进剂。重视流动性时,特别优选四取代磷化合物,另外,重视半导体密封用树脂组合物的固化物的热态低弹性模量时,特别优选磷酸酯甜菜碱化合物、磷化合物和醌化合物的加成物,并且重视潜在固化性时,特别优选磷化合物和硅烷化合物的加成物。

[0099] 作为可在本发明的半导体密封用树脂组合物中使用的有机磷,例如可举出乙基磷、苯基磷等伯磷,二甲基磷、二苯基磷等仲磷,三甲基磷、三乙基磷、三丁基磷、三苯基磷等叔磷。

[0100] 作为可在本发明的半导体密封用树脂组合物中使用的四取代磷化合物,例如可举出下述通式(7)表示的化合物等。

[0101]

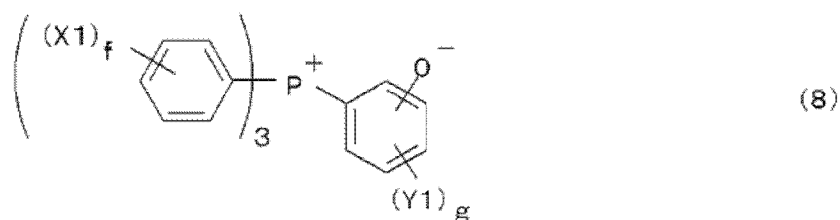


[0102] (其中,上述通式(7)中,P表示磷原子。R5、R6、R7以及R8表示芳香族基团或烷基。A表示在芳香环上具有至少1个选自羟基、羧基、巯基中的任一官能团的芳香族有机酸的阴离子。AH表示在芳环上具有至少1个选自羟基、羧基、巯基中的任一官能团的芳香族有机酸。x、y为1~3的整数,z为0~3的整数,并且x=y。)

[0103] 通式(7)表示的化合物例如如下得到,但并不限于此。首先,将四取代卤化磷、芳香族有机酸和碱加入到有机溶剂中,均匀混合,在该溶液体系内生成芳香族有机酸阴离子。接着加入水,就可使通式(7)表示的化合物沉淀。通式(7)表示的化合物中,优选与磷原子键合的R5、R6、R7以及R8为苯基,且AH为在芳香环上具有羟基的化合物、即酚类,且A为该酚类的阴离子。

[0104] 作为可在本发明的半导体密封用树脂组合物中使用的磷酸酯甜菜碱化合物,例如可举出下述通式(8)表示的化合物等。

[0105]

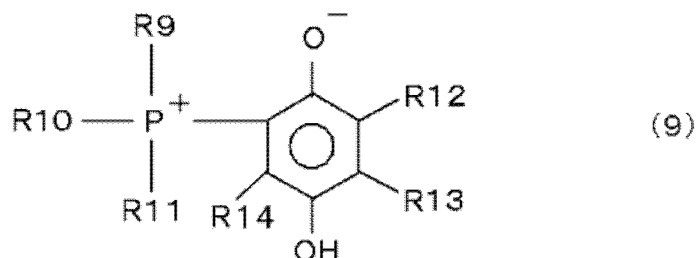


[0106] (其中,上述通式(8)中,X1表示碳原子数1~3的烷基,Y1表示羟基。f为0~5的整数,g为0~4的整数。)

[0107] 通式(8)表示的化合物例如如下得到。首先,经由使作为叔磷的三芳香族取代磷和重氮镱盐接触,取代三芳香族取代磷和重氮镱盐具有的重氮镱基的工序而得到。但并不限于此。

[0108] 作为可在本发明的半导体密封用树脂组合物中使用的磷化合物和醌化合物的加成物,例如可举出下述通式(9)表示的化合物等。

[0109]



[0110] (其中,上述通式(9)中,P表示磷原子。R9、R10以及R11表示碳原子数1~12的烷基或碳原子数6~12的芳基,可以彼此相同也可以互不相同。R12、R13以及R14表示氢原子或碳原子数1~12的烃基,可以彼此相同也可以互不相同,R12和R13可以键合而形成环状结构。)

[0111] 作为在磷化合物和醌化合物的加成物中使用的磷化合物,例如优选三苯基磷、三(烷基苯基)磷、三(烷氧基苯基)磷、三萘基磷、三(苄基)磷等在芳香环上无取代或者存在烷基、烷氧基等取代基的化合物,作为烷基、烷氧基等取代基,可举出碳原子数为1~6的基团。从易于获得的观点出发,优选三苯基磷。

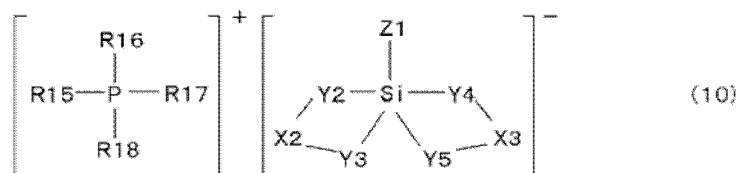
[0112] 另外作为在磷化合物和醌化合物的加成物中使用的醌化合物,可举出邻苯醌、对苯醌、蒽醌类,其中,从保存稳定性的角度出发,优选对苯醌。

[0113] 作为磷化合物和醌化合物的加成物的制造方法,可以使有机叔磷和苯醌类在两者可溶解的溶剂中接触、混合,由此得到加成物。作为溶剂,可以是丙酮或甲基乙基酮等酮类、对加成物的溶解性低的溶剂。但并不限于此。

[0114] 在通式(9)表示的化合物中,从能够维持半导体密封用树脂组合物的固化物的热态弹性模量较低方面出发,优选与磷原子键合的R9、R10以及R11为苯基、且R12、R13以及R14为氢原子的化合物,即,1,4-苯醌和三苯基磷加成得到的化合物。

[0115] 作为可在本发明的半导体密封用树脂组合物中使用的磷化合物和硅烷化合物的加成物,例如可举出下述通式(10)表示的化合物等。

[0116]



[0117] (其中,上述通式(10)中,P表示磷原子,Si表示硅原子。R15、R16、R17以及R18分别表示具有芳香环或者杂环的有机基团、或脂肪族基团,可以彼此相同也可以不同。式中X2为与基团Y2和Y3键合的有机基团。式中X3为与基团Y4和Y5键合的有机基团。Y2和Y3表示供质子性基团释放出质子而形成的基团,同一分子内的基团Y2和Y3与硅原子键合而形成螯合结构。Y4和Y5表示供质子性基团释放出质子而形成的基团,同一分子内的基团Y4和Y5与硅原子键合而形成螯合结构。X2和X3可以彼此相同也可以不同,Y2、Y3、Y4、以及Y5可以彼此相同也可以不同。Z1为具有芳香环或者杂环的有机基团、或脂肪族基团。)

[0118] 通式(10)中,作为R15、R16、R17以及R18,例如可举出苯基、甲基苯基、甲氧基苯基、羟基苯基、萘基、羟基萘基、苄基、甲基、乙基、正丁基、正辛基和环己基等,其中,更优选苯基、甲基苯基、甲氧基苯基、羟基苯基、羟基萘基等具有取代基的芳香族基团或无取代的芳香族基团。

[0119] 另外,通式(10)中,X2为与Y2和Y3键合的有机基团。同样地,X3为与基Y4和Y5键合的有机基团。Y2和Y3为供质子性基团释放出质子而形成的基团,同一分子内的基团Y2和Y3与硅原子键合而形成螯合结构。同样地Y4和Y5为供质子性基团释放出质子而形成的基团,同一分子内的基团Y4和Y5与硅原子键合而形成螯合结构。基团X2和X3可以彼此相同也可以不同,基团Y2、Y3、Y4以及Y5可以彼此相同也可以不同。这样的通式(10)中的-Y2-X2-Y3-、以及-Y4-X3-Y5-表示的基团由质子供体释放出2个质子而形成的基团构成,作为质子供体,例如可举出邻苯二酚、邻苯三酚、1,2-二羟基萘、2,3-二羟基萘、2,2'-联苯酚、1,1'-联-2-萘酚、水杨酸、1-羟基-2-萘甲酸、3-羟基-2-萘甲酸、氯冉酸、单宁酸、2-羟基苄醇、1,2-环己二醇、1,2-丙二醇及甘油等,其中更优选邻苯二酚、1,2-二羟基萘、2,3-二羟基萘。

[0120] 另外,通式(10)中的Z1表示具有芳香环或杂环的有机基团、或脂肪族基团,作为它们的具体例,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、己基和辛基等脂肪族烃基,苯基、苄基、萘基以及联苯基等芳香族烃基,缩水甘油基氧基丙基、巯基丙基、氨基丙基和乙烯基等反应性取代基等,其中,从提高通式(10)的热稳定性这一角度出发,更优选甲基、乙基、苯基、萘基以及联苯基。

[0121] 作为磷化合物和硅烷化合物的加成物的制造方法,在装有甲醇的烧瓶中加入苯基三甲氧基硅烷等硅烷化合物、2,3-二羟基萘等质子供体并溶解,接着在室温搅拌下滴入甲醇钠-甲醇溶液。进一步在室温搅拌下向其中滴入预先准备的、将四苯基溴化磷等四取代卤化磷溶解于甲醇而得的溶液,则结晶析出。对析出的结晶进行过滤、水洗、真空干燥,由此得到磷化合物和硅烷化合物的加成物。但并不限于此。

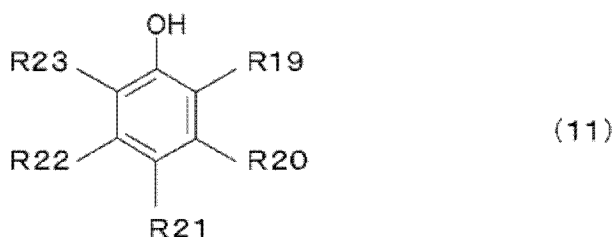
[0122] 全部树脂组合中,可在本发明的半导体密封用树脂组合中使用的化合物(D)的配合比例,更优选为0.1质量%~1质量%。当化合物(D)的配合量在上述范围内时,能够得到充分的固化性、流动性。

[0123] 本发明的半导体密封用树脂组合物还可以使用在构成芳香环的2个以上邻接的

碳原子上分别键合有羟基的化合物 (E) (以下,也称为“化合物 (E)”)。通过使用化合物 (E),即使使用不具有潜在性的含有磷原子的固化促进剂作为促进酚醛树脂 (A) 和环氧树脂的交联反应的化合物 (D) 时,也可抑制树脂配合物在熔融混炼中的反应,能够稳定地得到半导体密封用树脂组合物。

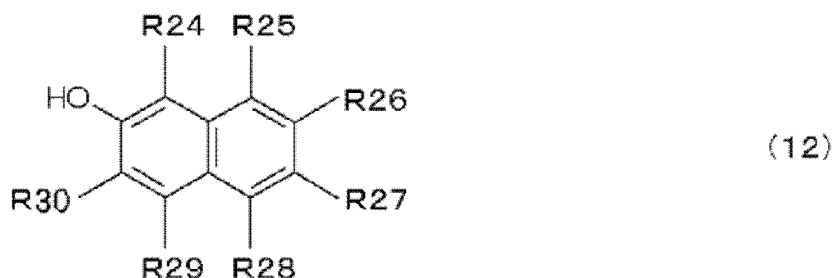
[0124] 另外,化合物 (E) 是还具有降低半导体密封用树脂组合物的熔融粘度、提高流动性的效果的化合物。作为化合物 (E),可以使用下述通式 (11) 表示的单环式化合物或者下述通式 (12) 表示的多环式化合物等,这些化合物也可以具有羟基以外的取代基。

[0125]



[0126] (其中,上述通式 (11) 中,R19、R23 中的任一方为羟基,当一方为羟基时,另一方为氢原子、羟基或羟基以外的取代基。R20、R21、以及 R22 为氢原子、羟基或者羟基以外的取代基。)

[0127]



[0128] (其中,上述通式 (12) 中,R24、R30 中的任一方为羟基,当一方为羟基时,另一方为氢原子、羟基或者羟基以外的取代基。R25、R26、R27、R28 以及 R29 为氢原子、羟基或者羟基以外的取代基。)

[0129] 通式 (11) 表示的单环式化合物,例如可举出邻苯二酚、邻苯三酚、没食子酸、没食子酸酯或它们的衍生物等。另外,通式 (12) 表示的多环式化合物,例如可举出 1,2-二羟基萘、2,3-二羟基萘以及它们的衍生物等。这些化合物中,从控制流动性和固化性的容易程度出发,优选构成芳香环的 2 个邻接的碳原子上分别键合有羟基的化合物。另外,在考虑混炼工序中的挥发的情况下,更优选母核为低挥发性且称量稳定性高的萘环的化合物。这时,具体而言,例如,可以为 1,2-二羟基萘、2,3-二羟基萘及其衍生物等具有萘环的化合物。这些化合物 (E) 可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0130] 全部半导体密封用树脂组合物中,化合物 (E) 的配合量优选为 0.01 质量%~1 质量%,更优选为 0.03 质量%~0.8 质量%,特别优选为 0.05 质量%~0.5 质量%。当化合物 (E) 的配合量的下限值在上述范围内时,能够得到半导体密封用树脂组合物的充分低粘度化和流动性提高的效果。另外,当化合物 (E) 的配合量的上限值在上述范围内时,引起半导体密封用树脂组合物的固化性和连续成型性的降低、在回流焊温度下产生裂纹的可能性低。

[0131] 应予说明,化合物(E)的一部分有时属于上述通式(1)表示的酚醛树脂(A)。

[0132] 此时,在化合物(E)中,属于酚醛树脂(A)的化合物(E)包括在酚醛树脂(A)中,计入酚醛树脂(A)的配合量。

[0133] 本发明的半导体密封用树脂组合物中,为了提高环氧树脂(B)和无机填充剂(C)的密合性,可添加硅烷偶联剂等密合助剂。

[0134] 作为其例子没有特别限定,可举出环氧基硅烷、氨基硅烷、脲基硅烷、巯基硅烷等,只要在环氧树脂和无机填充剂间反应,使环氧树脂和无机填充剂的界面强度提高即可。另外,硅烷偶联剂通过与上述的化合物(E)并用,从而也能够提高化合物(E)的效果,即,降低树脂组合物的熔融粘度、提高流动性。

[0135] 作为环氧基硅烷,例如可举出 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷等。

[0136] 另外,作为氨基硅烷,例如可举出 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-苯基 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-6-(氨基己基)3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(3-(三甲氧基甲硅烷基丙基)-1,3-苯二甲胺)等。另外,作为脲基硅烷,例如可举出 γ -脲基丙基三乙氧基硅烷、六甲基二硅氮烷等。

[0137] 另外,作为巯基硅烷,例如可举出 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷等。这些硅烷偶联剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0138] 作为可在本发明的半导体密封用树脂组合物中使用的偶联剂的配合比例的下限值,在全部半导体密封用树脂组合物中,优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,特别优选为0.1质量%以上。如果偶联剂的配合比例的下限值在上述范围内,则环氧树脂和无机填充剂的界面强度不会降低,可得到半导体装置的良好耐焊裂性。另外,作为偶联剂的上限值,在全部半导体密封用树脂组合物中,优选为1质量%以下,更优选为0.8质量%以下,特别优选为0.6质量%以下。如果偶联剂的配合比例的上限值在上述范围内,则环氧树脂和无机填充剂的界面强度不会降低,可得到半导体装置的良好耐焊裂性。另外,如果偶联剂的配合比例在上述范围内,则树脂组合物的固化物的吸水性不会增大,可得到半导体装置的良好耐焊裂性。

[0139] 在本发明的半导体密封用树脂组合物中,除上述成分以外,可以适当地配合炭黑、铁丹、氧化钛等着色剂,巴西棕榈蜡等天然蜡、聚乙烯蜡等合成蜡,硬脂酸、硬脂酸锌等高级脂肪酸及其金属盐类或石蜡等脱模剂,硅油、硅酮橡胶等低应力添加剂,氧化铋水合物等无机离子交换体,氢氧化铝、氢氧化镁等金属氢氧化物,硼酸锌、钼酸锌、磷腈、三氧化铋等阻燃剂等添加剂。

[0140] 对于本发明的半导体密封用树脂组合物,例如使用搅拌器等将酚醛树脂(A)、环氧树脂(B)和无机填充剂(C)、以及上述的其他成分等在常温下均匀地混合。

[0141] 其后,根据需要,使用加热辊、捏合机或挤出机等混炼机来进行熔融混炼,接着可根据需要通过冷却、粉碎来调节成所希望的分散度或流动性等。

[0142] 接着,对本发明的半导体装置进行说明。

[0143] 作为使用本发明的半导体密封用树脂组合物来制造半导体装置的方法,例如可举出以下方法:在模具型腔内设置搭载有半导体元件的引线框或电路基板等后,通过传递模塑、挤压成型、注射成型等成型方法将半导体密封用树脂组合物成型、固化,由此对该半导体元件进行密封。

[0144] 作为被密封的半导体元件,例如可举出集成电路、大规模集成电路、晶体管、闸流晶体管、二极管、固体摄像器等,但不限定于此。

[0145] 作为得到的半导体装置的方式,例如可举出双列直插式封装(DIP)、带引线的塑料芯片载体(PLCC)、方型扁平式封装(QFP)、薄型方型扁平式封装(LQFP)、小外形封装(SOP)、J型引脚小外形封装(SOJ)、薄型小外形封装(TSOP)、薄型四方扁平式封装(TQFP)、带载封装(TCP)、球栅阵列(BGA)、芯片尺寸封装(CSP)等,但不限定于这些。

[0146] 半导体密封用树脂组合物利用传递模塑等成型方法密封半导体元件而得到的半导体装置可直接、或在 $80^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 左右的温度下用10分钟~10小时左右的时间使该树脂组合物完全固化后,搭载于电子设备等上。

[0147] 图1是表示使用本发明的半导体密封用树脂组合物的半导体装置的一个例子的截面结构的图。介由芯片焊接材料固化体2将半导体元件1固定在晶粒座3(die pad)上。半导体元件1的电极垫和引线框5之间通过金线4连接。半导体元件1被半导体密封用树脂组合物的固化体6密封。

[0148] 图2是表示使用本发明的半导体密封用树脂组合物的单面密封型半导体装置的一个例子的截面结构的图。在基板8的表面上形成有阻焊剂7的层而成层叠体,介由芯片焊接材料固化体2将半导体元件1固定在该层叠体的阻焊剂7上。

[0149] 应予说明,为了导通半导体元件1和基板8,利用显影法除去电极垫上的阻焊剂7以使电极垫露出。因此,图2的半导体装置设计为半导体元件1的电极垫和基板8上的电极垫之间通过金线4来连接。

[0150] 通过将密封用树脂组合物密封在半导体装置上形成固化体6,从而能够得到仅密封基板8的搭载有半导体元件1的单面侧的半导体装置。基板8上的电极垫与基板8上的非密封面侧的软钎料球9在内部接合。

[0151] 实施例

[0152] 以下,使用实施例详细说明本发明,但本发明不限于这些实施例的记载。只要没有特别记载,以下记载的各成分的配合量为质量份。

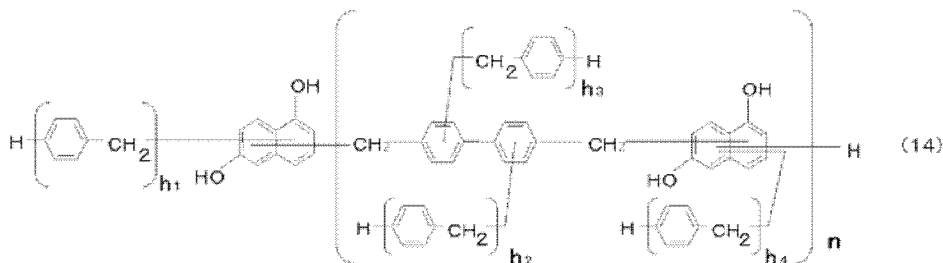
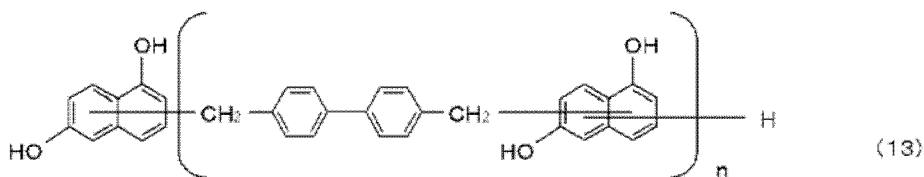
[0153] 酚醛树脂(A)使用以下的酚醛树脂1~3。

[0154] 酚醛树脂1:称量100质量份1,6-萘二酚(东京化成工业株式会社制,熔点 136°C ,分子量160.2,纯度99.5%)、31.5质量份4,4'-二氯甲基联苯(和光纯药工业(株)制,纯度97.5%,分子量251)、0.6质量份纯水加到可分离式烧瓶中,边氮气置换边进行加热,在熔融开始的同时开始搅拌。将体系内温度维持在 $150^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 的范围,同时反应2小时。在上述反应期间,因反应而在体系内生成的盐酸通过氮气流向体系外排出。反应结束后,在 150°C 、2mmHg的减压条件下馏去残留的盐酸和水分,从而得到下述式(13)表示的酚醛树脂1(羟基当量102,软化点 75°C , 150°C 时的ICI粘度 $1.15\text{dPa}\cdot\text{s}$,由GPC的面积法计算的 $n=0$ 的含有比例为51%, $n=0\sim 2$ 的含有比例为95%, n 的平均值为0.72)。GPC图在图3中示出,FD-MS图在图4中示出。

[0155] 酚醛树脂 2:在酚醛树脂 1 的合成中,将 1,6-萘二酚变为 115 质量份进行与酚醛树脂 1 同样的操作,得到下述式 (13) 表示的酚醛树脂 2(羟基当量 98,软化点 84°C,150°C 时的 ICI 粘度 0.9dPa·s。由 GPC 面积法计算的 $n = 0$ 的含有比例为 55%, $n = 0 \sim 2$ 的含有比例为 95%, n 的平均值为 0.65)。GPC 图在图 5 中示出。

[0156] 酚醛树脂 3:称量 100 质量份 1,6-萘二酚(东京化成工业株式会社制,熔点 136°C,分子量 160.2,纯度 99.5%)、35.4 质量份 4,4'-二氯甲基联苯(和光纯药工业(株)制,二氯甲基联苯,纯度 96%,分子量 251)、0.6 质量份纯水加到可分离式烧瓶中,边氮气置换边进行加热,在熔融开始的同时开始搅拌。将体系内温度维持在 150°C~160°C 的范围内,同时进行 15 分钟反应,然后,在反应体系内滴加 40 质量份苄基氯(关东化学(株)制特级试剂,沸点 179°C,分子量 126.6,纯度 99.5%),0.6 质量份纯水,进一步反应 2 小时。在上述反应期间,因反应而在体系内生成的盐酸通过氮气流向体系外排出。反应结束后,在 150°C、2mmHg 的减压条件下馏去残留的盐酸和水分,得到具有下述式 (14) 表示的结构、 $h_1 \sim h_4$ 和最大为 3 的酚醛树脂 3(羟基当量 129,软化点 67°C,150°C 时的 ICI 粘度 1.8dPa·s,由 GPC 的面积法计算的 $n = 0$ 的含有比例为 52%, $n = 0 \sim 2$ 的含有比例为 93%, n 的平均值为 0.70,酚醛树脂 3 中的具有苄基的成分的含有比例在 GPC 的面积法中为 50 面积%)。GPC 图在图 6 中示出,FD-MS 图在图 7 中示出。

[0157]



[0158] 作为酚醛树脂 (A) 以外的酚醛树脂,使用酚醛树脂 4~7。

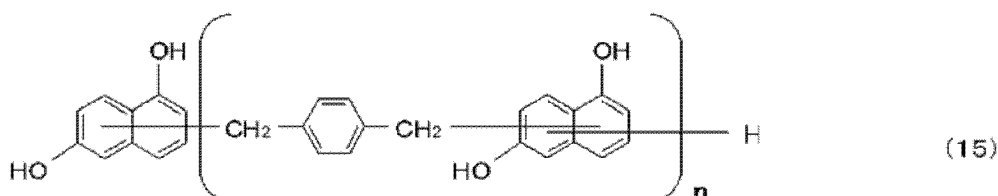
[0159] 酚醛树脂 4:下述式 (15) 表示的具有亚苯基骨架的萘二酚芳烷基树脂(新日铁化学(株)制,SN-375。羟基当量 99,软化点 70°C,150°C 时的 ICI 粘度 0.7dPa·s)。

[0160] 酚醛树脂 5:具有亚联苯基骨架的苯酚芳烷基树脂(明和化成(株)制,MEH-7851SS。羟基当量 203,软化点 67°C,150°C 时的 ICI 粘度 0.7dPa·s)。

[0161] 酚醛树脂 6:三苯基甲烷型酚醛树脂(明和化成(株)制,MEH-7500。羟基当量 97,软化点 110°C,150°C 时的 ICI 粘度 5.8dPa·s)。

[0162] 酚醛树脂 7:苯酚酚醛清漆树脂(Sumitomo Bakelite(株)制,PR-HF-3。羟基当量 104,软化点 80°C,150°C 时的 ICI 粘度 5.8dPa·s)

[0163]



[0164] 酚醛树脂 1 的 GPC 测定在以下条件下进行。在 20mg 酚醛树脂 1 的试样中加入 6ml 溶剂四氢呋喃 (THF) 并充分溶解以供 GPC 测定。GPC 系统使用将 WATERS 公司制组件 W2695、东曹 (株) 制的 TSKGUARDCOLUMN HHR-L (直径 6.0mm, 管长 40mm, 保护柱)、2 根东曹 (株) 制的 TSK-GEL GMHHR-L (直径 7.8mm, 管长 30mm, 聚苯乙烯凝胶柱), WATERS 公司制示差折射率 (RI) 检测器 W2414 串联连接而成的系统。泵的流速为 0.5ml/分钟, 柱和示差折射率内温度为 40℃, 由 100 μ l 注射器注入测定溶液从而进行测定。

[0165] 酚醛树脂 1 的 FD-MS 测定在以下条件下进行。在 10mg 酚醛树脂 1 的试样中加入 1g 二甲基亚砷溶剂并充分溶解, 然后涂布在 FD 发射极上后以供测定。FD-MS 系统是将作为离子化部的日本电子 (株) 制的 MS-FD15A, 和作为检测器的日本电子 (株) 制的 MS-700 (机型名: 双聚焦质谱仪) 连接使用, 在检测质量范围 (m/z) 50 ~ 2000 下进行测定。

[0166] 环氧树脂使用以下的环氧树脂 1 ~ 9。

[0167] 环氧树脂 1: 具有亚联苯基骨架的苯酚芳烷基型环氧树脂 (日本化药 (株) 制, NC3000。环氧当量 276, 软化点 58℃, 150℃时的 ICI 粘度 1.11dPa · s)

[0168] 环氧树脂 2: 具有亚苯基骨架的苯酚芳烷基型环氧树脂 (日本化药 (株) 制, NC2000。环氧当量 238, 软化点 52℃, 150℃时的 ICI 粘度 1.2dPa · s)

[0169] 环氧树脂 3: 改性邻甲酚酚醛型环氧树脂 (DIC (株) 制, HP-5000。环氧当量 251, 软化点 58℃, 150℃时的 ICI 粘度 0.85dPa · s。)

[0170] 环氧树脂 4: 二环戊二烯型环氧树脂 (DIC (株) 制, HP-7200L, 环氧当量 244, 软化点 56℃, 150℃时的 ICI 粘度 0.24dPa · s。)

[0171] 环氧树脂 5: 邻甲酚酚醛型环氧树脂 (DIC (株) 制, N660。环氧当量 210, 软化点 62℃, 150℃时的 ICI 粘度 2.34dPa · s。)

[0172] 环氧树脂 6: 双酚 F 型环氧树脂 (东都化成 (株) 制, YSLV-80XY, 环氧当量 190, 软化点 80℃, 150℃时的 ICI 粘度 0.03dPa · s。)

[0173] 环氧树脂 7: 双酚 A 型环氧树脂 (Japan Epoxy Resins (株) 制, YL6810, 环氧当量 172, 软化点 45℃, 软化点 107℃, 150℃时的 ICI 粘度 0.03dPa · s)

[0174] 环氧树脂 8: 联苯型环氧树脂 (Japan Epoxy Resins (株) 制, YX4000K, 环氧当量 185, 软化点 107℃, 150℃时的 ICI 粘度 0.1dPa · s)

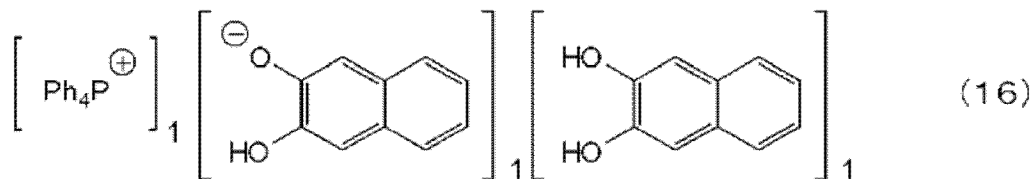
[0175] 环氧树脂 9: 三苯基甲烷型环氧树脂 (Japan Epoxy Resins (株) 制, 1032H-60, 环氧当量 171, 软化点 60℃, 150℃时的 ICI 粘度 1.3dPa · s)

[0176] 作为无机填充剂, 使用 100 质量份电气化学工业 (株) 制的熔融球形二氧化硅 FB560 (平均粒径 30 μ m)、6.5 质量份 (株) Admatechs 制的合成球形二氧化硅 S0-C2 (平均粒径 0.5 μ m), 7.5 质量份 (株) Admatechs 制合成球形二氧化硅 S0-C5 (平均粒径 30 μ m) 的掺合物。

[0177] 化合物 (D) 使用以下 4 种。

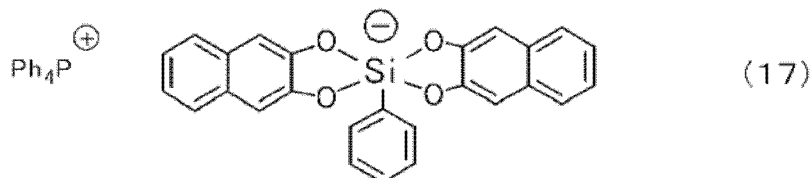
[0178] 化合物 (D1): 下述式 (16) 表示的化合物 (D)

[0179]



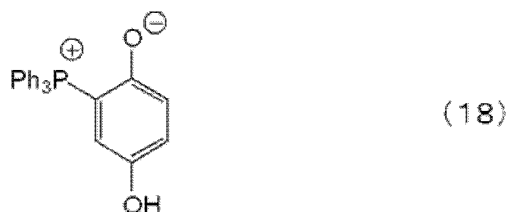
[0180] 化合物 (D2) : 下述式 (17) 表示的化合物 (D)

[0181]



[0182] 化合物 (D3) : 下述式 (18) 表示的化合物 (D)

[0183]



[0184] 化合物 (D4) : 下述式 (19) 表示的化合物 (D)

[0185]



[0186] 作为其他的磷化合物使用三苯基磷。

[0187] 化合物 (E) 使用下述式 (20) 表示的化合物 (东京化成工业 (株) 制, 2,3- 萘二酚, 纯度 98%)。

[0188]



[0189] 硅烷偶联剂使用以下的硅烷偶联剂 1 ~ 3。

[0190] 硅烷偶联剂 1 : γ -巯基丙基三甲氧基硅烷 (信越化学工业 (株) 制, KBM-803)[0191] 硅烷偶联剂 2 : γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (信越化学工业 (株) 制, KBM-403)[0192] 硅烷偶联剂 3 : N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷 (信越化学工业 (株) 制, KBM-573)

[0193] 金属氢氧化物使用以下的金属氢氧化物 1 和 2。

[0194] 金属氢氧化物 -1 : 氢氧化镁 · 氢氧化锌固溶体复合金属氢氧化物 (Tateho 化学工

业(株)制, ECOMAG Z-10)。

[0195] 金属氢氧化物-2: 氢氧化铝(住友化学(株)制, CL-310)。

[0196] 磷腈化合物: 环磷腈(大塚化学(株)制, SPE-100)。

[0197] 着色剂使用三菱化学(株)制的炭黑(MA600)。

[0198] 脱模剂使用 Nikko Fine(株)制的巴西棕榈蜡(Nikko Carnauba, 熔点 83°C)。

[0199] (实施例 1)

[0200] 将以下成分用搅拌器在常温下混合, 并用 80°C ~ 100°C 的加热辊熔融混炼, 之后冷却、接着粉碎, 由此得到半导体密封用树脂组合物。

[0201]

酚醛树脂 1	3.25 质量份
环氧树脂 1	9.25 质量份
无机填充剂	86.50 质量份
固化促进剂 1 (D1)	0.40 质量份
硅烷偶联剂 1	0.10 质量份
硅烷偶联剂 2	0.05 质量份
硅烷偶联剂 3	0.05 质量份
着色剂	0.30 质量份
脱模剂	0.10 质量份

[0202] 对得到的半导体密封用树脂组合物就以下的项目进行评价。评价结果在表 1 中示出。

[0203] 螺旋流: 使用低压传递模塑机(Kohtaki Precision Machine 精机(株)制, KTS-15), 在 175°C、注入压力 6.9MPa、保压时间 120 秒的条件下, 将上述得到的半导体密封用树脂组合物注入到基于 EMMI-1-66 的螺旋流测定用模具中, 测定流动长度。螺旋流为流动性的参数, 数值大的流动性良好。单位为 cm。

[0204] 耐燃性: 使用低压传递模塑机(Kohtaki Precision Machine(株)制, KTS-30), 在模具温度 175°C、注入时间 15 秒、固化时间 120 秒、注入压力 9.8MPa 的条件下, 将半导体密封用树脂组合物注入成型, 从而制成 3.2mm 厚的耐燃试验片, 并在 175°C 下加热处理 4 小时。对于得到的试验片, 根据 UL94 垂直法的标准进行耐燃试验。在表中示出 Fmax、 ΣF 和判定后的耐燃等级。上述得到的半导体密封用树脂组合物显示了 Fmax: 7 秒、 ΣF : 24 秒、耐燃等级: V-0 这样良好的耐燃性。

[0205] 连续成型性: 将上述得到的半导体密封用树脂组合物用旋转式压片机, 装填到重量 7.5g、尺寸 $\Phi 16$ mm 的压片模具中, 在压片压力 600Pa 下进行压片得到小片。将小片

装填到小片供给弹匣 (magazine) 中,并设置在成型装置内部。使用低压传递模塑自动成型机 (Scinex(株)制, SY-COMP),在模具温度 175℃、注入压力 9.8MPa、固化时间 60 秒的条件下,利用半导体密封用树脂组合物的小片密封硅芯片等得到 208-pin QFP(Cu 制引线框,封装外部尺寸:28mm×28mm×3.2mm 厚,衬垫尺寸:15.5mm×15.5mm,芯片尺寸 15.0mm×15.0mm×0.35mm 厚)的半导体装置的成型连续进行 300 次 (shot) 为止。此时,每隔 25 次确认半导体装置的成型状态(是否未填充),将最初可确认未填充的次数记载在表中。上述得到的半导体密封用树脂组合物显示 300 次以上的良好的连续成型性。

[0206] 耐粘连性:将 15 个上述小片以垂直层叠的状态设置在弹匣内,在 25℃和 30℃的恒温槽内静置,确认 8 小时后小片的粘连状态。在上述 14 处小片接触面中,将粘连且不能用手分离的接触面计为 1 分、已粘连但可容易地分离的接触面计为 0.5 分、未粘连的接触面计为 0 分,将其总得分记载在表 4 的耐粘连性项中。在一般的连续成型工序中,小片在成型装置的自动输送单元内的弹匣中处于垂直叠加成最大 20~40cm 的高度的状态,在到成型为止的期间内,表面温度约 20~30℃、最大 8~12 时间左右,处于待机状态。成型装置内的小片的供给输送过程如下:顶针自弹匣的最下部上升,从而将最上段的小片从弹匣上部顶出,由机械手臂提起,输送至传递模塑用罐中。此时,在弹匣内处于待机状态的小片如果上下粘连则发生输送不良、损害生产率。

[0207] 煮沸吸水率:使用低压传递模塑机 (Kohtaki Precision Machine(株)制, KTS-30),在模具温度 175℃、注入压力 9.8MPa、固化时间 120s 下将直径 50mm、厚度 3mm 的圆盘状试验片成型,在 175℃下进行 4 小时加热处理。测定试验片的吸湿处理前和 24 小时纯水中煮沸处理后的重量变化,试验片的吸水率以百分率表示。单位为%。上述得到的半导体密封用树脂组合物显示 0.27% 以下的低吸水性(参考例 1)。

[0208] 耐焊接性试验 1:使用低压传递模塑机(第一精工(株)制, GP-ELF),在模具温度 180℃、注入压力 7.4MPa、固化时间 120 秒的条件下,注入半导体密封用树脂组合物,将搭载有半导体元件(硅芯片)的引线框等密封成型,制成了由 80pQFP(Quad Flat Package, Cu 制引线框,尺寸为 14×20mm×厚度 2.00mm,半导体元件为 7×7mm×厚度 0.35mm,半导体元件和引线框的内部引线部用 25μm 直径的金线搭接)构成的半导体装置。将 6 个在 175℃下进行了 4 小时加热处理的半导体装置在 60℃、相对湿度 60% 下处理 120 小时后,进行 IR 回流焊处理(按照 260℃、JEDEC·Level2 条件)。用超声波探伤装置 (Hitachi Kenki Fine Tech 制, mi-scope10) 观察这些半导体装置内部有无剥离和裂纹,发生剥离或者裂纹中的任一方都判定为不良。不良半导体装置的个数为 n 个时,表示为 n/6。上述得到的半导体密封用树脂组合物显示 0/6 的良好可靠性。

[0209] 耐焊接性试验 2:将 6 个在上述耐焊接性试验 1 中于 175℃下进行了 4 小时加热处理的半导体装置在 85℃、相对湿度 60% 下进行 168 小时处理,除此之外,与耐焊接性试验 1 同样地实施试验。使用上述得到的半导体密封用树脂组合物制成的半导体装置显示 0/6 的良好可靠性。

[0210] 高温保存特性试验:使用低压传递模塑机(第一精工(株)制, GP-ELF),在模具温度 180℃、注入压力 6.9±0.17MPa、90 秒的条件下,注入半导体密封用树脂组合物,将搭载有半导体元件(硅芯片)的引线框等密封成型,制成由 16pin 型 DIP(Dual Inline Package, 42 合金制引线框,尺寸为 7mm×11.5mm×厚度 1.8mm,半导体元件为 5×9mm×厚度 0.35mm。

对于半导体元件而言,在表面形成厚度 $5\mu\text{m}$ 的氧化层,并进一步在其上形成线条和空间 (lines and spaces) $10\mu\text{m}$ 的铝布线图案,元件上的铝布线衬垫部和引线框衬垫部用 $25\mu\text{m}$ 直径的金线搭接)构成的半导体装置。测定 10 个作为后固化在 175°C 下进行了 4 小时加热处理的半导体装置的初始电阻值,于 185°C 进行 1000 小时的高温保存处理。在高温处理后测定半导体装置的电阻值,达到初始电阻值的 130% 的半导体装置判定为不良,不良半导体装置的个数为 n 个时,表示为 $n/10$ 。上述得到的半导体密封用树脂组合物显示 0/10 的良好可靠性。

[0211] 实施例 2 ~ 11, 比较例 1 ~ 4

[0212] 根据表 1 ~ 表 3 的配合,与实施例 1 同样地制造半导体密封用树脂组合物,与实施例 1 同样地进行评价。评价结果在表 1 ~ 3 中示出。

[0213] [表 1]

[0214]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
环氧树脂 1	9.25	9.34	8.65			
环氧树脂 2				8.96		
环氧树脂 3					8.46	
环氧树脂 4						9.01
酚醛树脂 1	3.25					3.59
酚醛树脂 2		3.16		3.51		
酚醛树脂 3			3.85		4.14	
无机填充剂 1	86.50	86.50	86.50	86.50	86.50	86.50
化合物 (D1)	0.40	0.40	0.40			
化合物 (D2)				0.43		
化合物 (D3)					0.30	
化合物 (D4)						0.30
硅烷偶联剂 1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
硅烷偶联剂 2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
硅烷偶联剂 3	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
着色剂	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
脱模剂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
螺旋流 (cm)	110	106	114	124	108	106
耐燃性试验 Σ F (秒)	13	12	24	12	15	14

耐燃性试验 Fmax (秒)	3	2	5	4	2	5
耐燃性试验等级	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
连续成型性试验	300	300	300	300	300	300
耐焊接性试验 1 (n = 6 中的不良数量)	0/6	0/6	0/6	0/6	0/6	0/6
耐焊接性试验 2 (n = 6 中的不良数量)	0/6	0/6	0/6	0/6	0/6	0/6
高温保存特性 (n = 10 中的不良数量)	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10

[0215] [表 2]

[0216]

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
环氧树脂 5	8.76				
环氧树脂 6		7.59			
环氧树脂 7			7.99		
环氧树脂 8				8.31	
环氧树脂 9					7.65
酚醛树脂 1			4.51		2.43
酚醛树脂 2	3.89			4.19	
酚醛树脂 3		4.91			2.43
无机填充剂 1	86.50	85.50	85.50	86.50	86.50
化合物 (D1)		0.40	0.40	0.40	0.40
三苯基膦	0.20				
化合物 (E)	0.05				
硅烷偶联剂 1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
硅烷偶联剂 2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
硅烷偶联剂 3	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
金属氢氧化物 -1		1.00			
金属氢氧化物 -2			1.00		
着色剂	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30

脱模剂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
螺旋流 (cm)	104	108	110	108	96
耐燃性试验 ΣF (秒)	18	18	21	28	48
耐燃性试验 F_{max} (秒)	3	6	6	6	9
耐燃性试验等级	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
连续成型性试验	300	300	300	300	300
耐焊接性试验 1 (n = 6 中的不良数量)	0/6	0/6	0/6	0/6	0/6
耐焊接性试验 2 (n = 6 中的不良数量)	0/6	0/6	0/6	0/6	0/6
高温保存特性 (n = 10 中的不良数量)	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10

[0217] [表 3]

[0218]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
环氧树脂 1	9.32	7.35	9.37	
环氧树脂 8				8.14
酚醛树脂 4	3.18			
酚醛树脂 5		5.15		
酚醛树脂 6			3.13	
酚醛树脂 7				4.36
无机填充剂 1	86.50	85.50	86.50	85.50
化合物 (D1)	0.40	0.40	0.40	0.40
硅烷偶联剂 1	0.10	0.10	0.10	0.10
硅烷偶联剂 2	0.05	0.05	0.05	0.05
硅烷偶联剂 3	0.05	0.05	0.05	0.05
金属氢氧化物 -1		1.00		
膦腈化合物				1.00

着色剂	0.30	0.30	0.30	0.30
脱模剂	0.10	0.10	0.10	0.10
螺旋流 (cm)	103	97	82	102
耐燃性试验 ΣF (秒)	34	12	51	11
耐燃性试验 F_{max} (秒)	7	3	10	3
耐燃性试验等级	V-0	V-0	V-1	V-0
连续成型性试验	250	175	300	150
耐焊接性试验 1 (n = 6 中的不良数量)	0/6	0/6	3/6	0/6
耐焊接性试验 2 (n = 6 中的不良数量)	2/6	0/6	6/6	1/6
高温保存特性 (n = 10 中的不良数量)	1/10	8/10	0/10	0/10

[0219] 实施例 1 ~ 11 是含有具有通式 (1) 和通式 (2) 表示的结构单元的酚醛树脂 (A)、环氧树脂 (B)、无机填充剂 (C) 的树脂组合物, 变更酚醛树脂 (A) 的结构单元比例、变更环氧树脂 (B) 的种类、变更化合物 (D) 的种类、含有化合物 (E)、或变更阻燃剂均能得到流动性 (螺旋流)、耐燃性、连续成型性、耐焊接性、高温保存特性的平衡优异的结果。

[0220] 另一方面, 认为将具有亚苯基骨架的萘二酚芳烷基树脂用于固化剂的比较例 1, 由于羟基密度高因而易于吸湿, 结果, 耐焊接性结果不充分, 此外, 由于与具有亚联苯基骨架的苯酚芳烷基型环氧树脂的相溶性不充分, 因此得到连续成型性不充分的结果。将具有亚联苯基骨架的苯酚芳烷基树脂用于固化剂的比较例 2, 由于是低固化性且高亲油性的, 因此连续成型时树脂成分容易蓄积在模具表面, 结果, 连续成型性不充分, 进而由于玻璃化转变温度低, 因此高温保存特性也不充分。将三苯基甲烷型酚醛树脂用于固化剂的比较例 3, 由于交联密度高, 所以燃烧时在树脂表面产生裂纹从而耐燃性不充分, 另外因为羟基密度和交联密度高, 所以吸水性高, 并且因为回流焊温度时的热应力也高, 所以耐焊接性不充分。

[0221] 根据上述结果, 仅在使用本申请发明的使用了酚醛树脂 (A) 的树脂组合物时, 能够得到流动性 (螺旋流)、耐燃性、连续成型性、耐焊接性、以及高温保存特性的平衡优异的结果, 并获得超出所期待范畴的显著效果。

[0222] 应予说明, 以下, 给出作为参考例使用实施例 1 ~ 3 的树脂组合物进行的粘连性和吸水性的评价结果。

[0223] 由参考例 1 和 2 可知, 使用实施例 1 和 2 的树脂组合物得到除了上述特性的平衡优异之外, 耐粘连性也优异的结果。

[0224] 另一方面, 参考例 3 所示的实施例 3 中使用的树脂组合物, 由于低吸水性优异, 所以可期待在更苛刻条件下的耐焊接性也优异。

[0225] 因此, 推断为可适宜地应用于要求更高可靠性的半导体密封材料中。

[0226] [表 4]

[0227]

		参考例1	参考例2	参考例3
环氧树脂1		9.25	9.34	8.65
酚醛树脂1		3.25		
酚醛树脂2			3.16	
酚醛树脂3				3.85
无机填充剂1		86.50	86.50	86.50
化合物(D1)		0.40	0.40	0.40
硅烷偶联剂1		0.10	0.10	0.10
硅烷偶联剂2		0.05	0.05	0.05
硅烷偶联剂3		0.05	0.05	0.05
着色剂		0.30	0.30	0.30
脱模剂		0.10	0.10	0.10
	单位			
耐粘连性评价 (25°C)	(分)	0	2.5	0
耐粘连性评价 (30°C)	(分)	3.5	6.5	0.5
煮沸吸水率	(%)	0.27	0.27	0.24

[0228] 根据本发明,由于可得到具有良好的流动性(螺旋流)、耐燃性、耐焊接性、并且连续成型性和高温保存特性优异的半导体密封用树脂组合物,所以可优选用于半导体装置密封。

[0229] 应予说明,当然上述的实施方式和多个变形例可在不违背其内容的范围内组合。另外,在上述实施方式和变形例中,具体说明了各部分的结构等,但其结构等可在满足本申请发明的范围内进行各种变更。

[0230] 本申请以平成21年6月22日申请的日本专利申请特愿2009-148048为基础要求优先权,并在此援引其公开的全部内容。

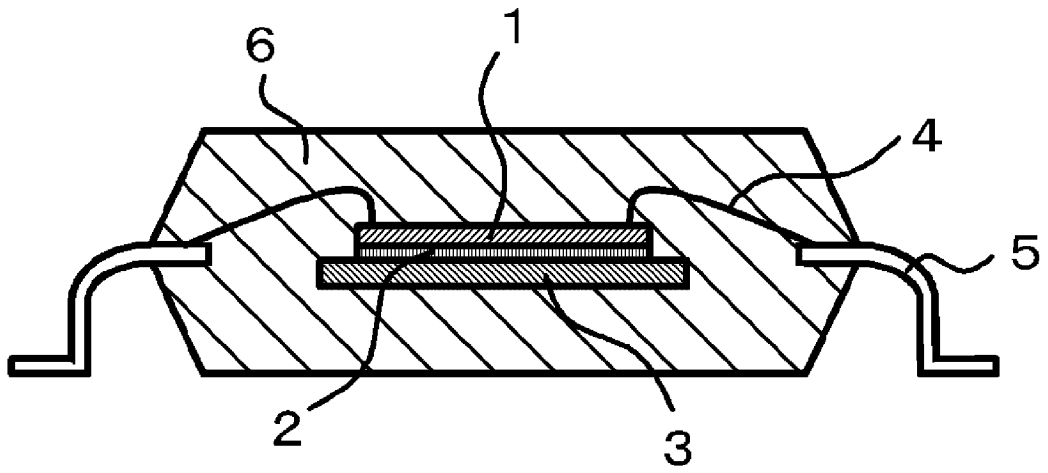


图 1

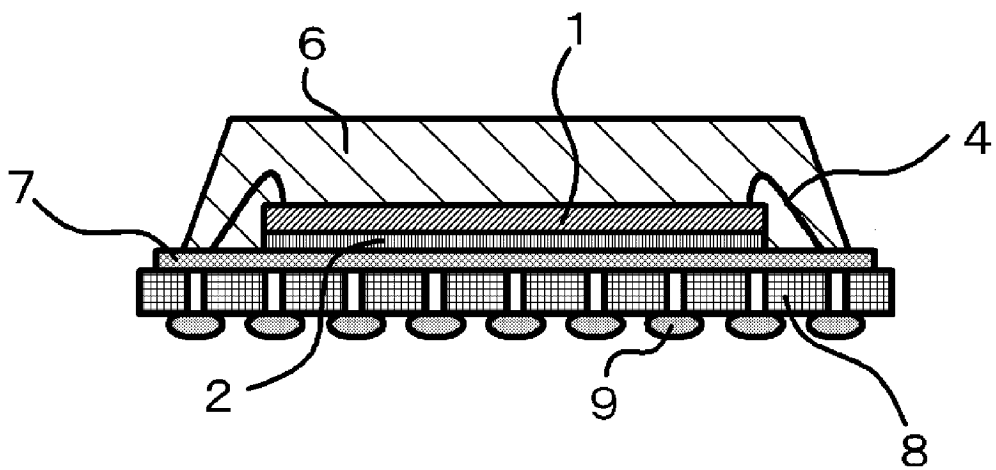


图 2

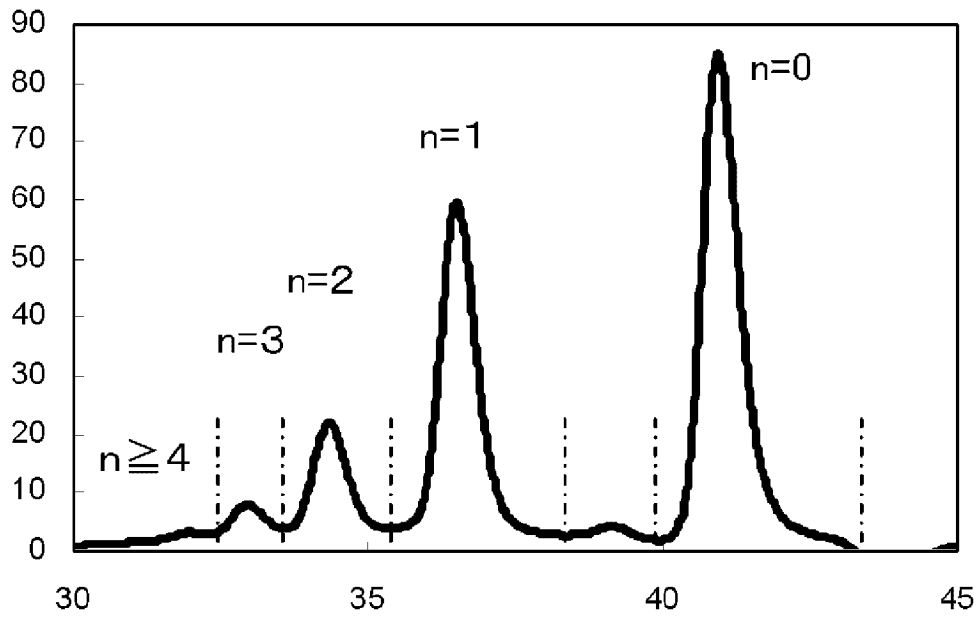


图 3

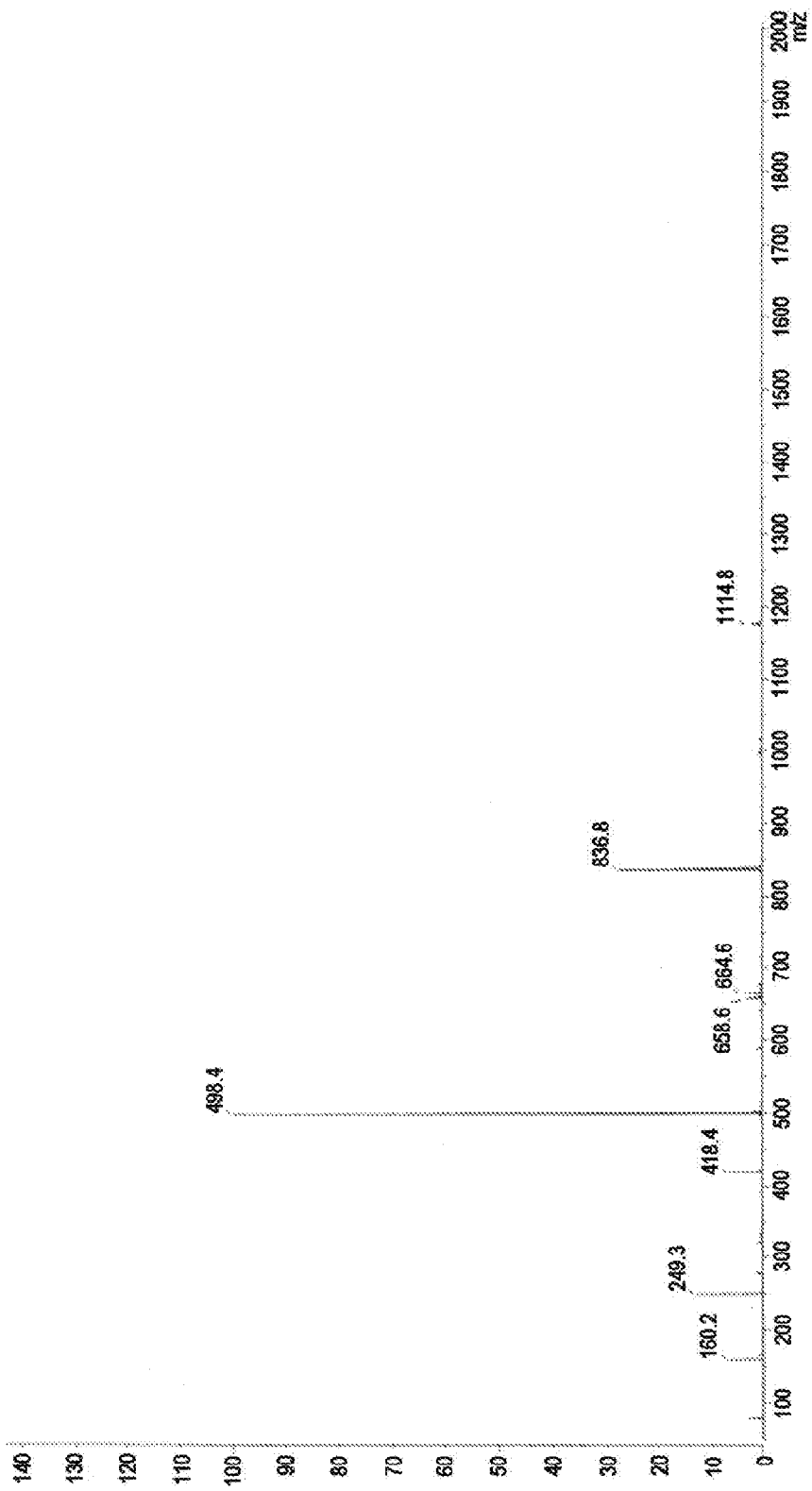


图 4

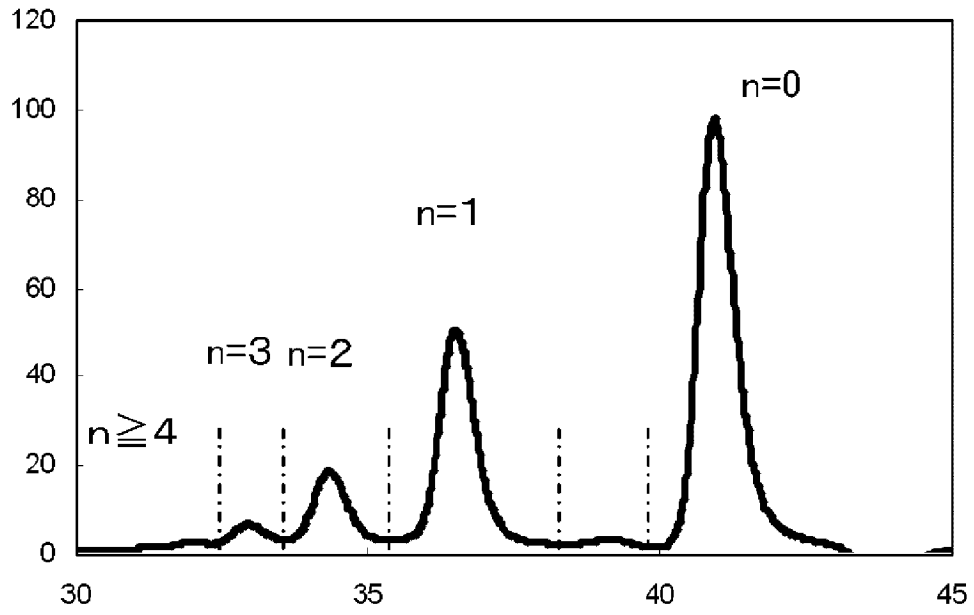


图 5

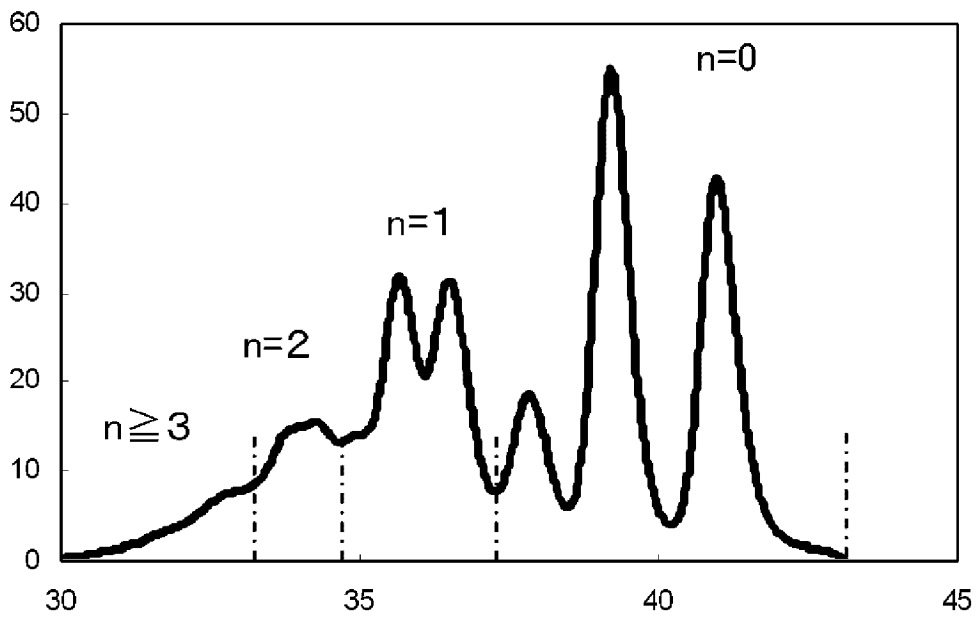


图 6

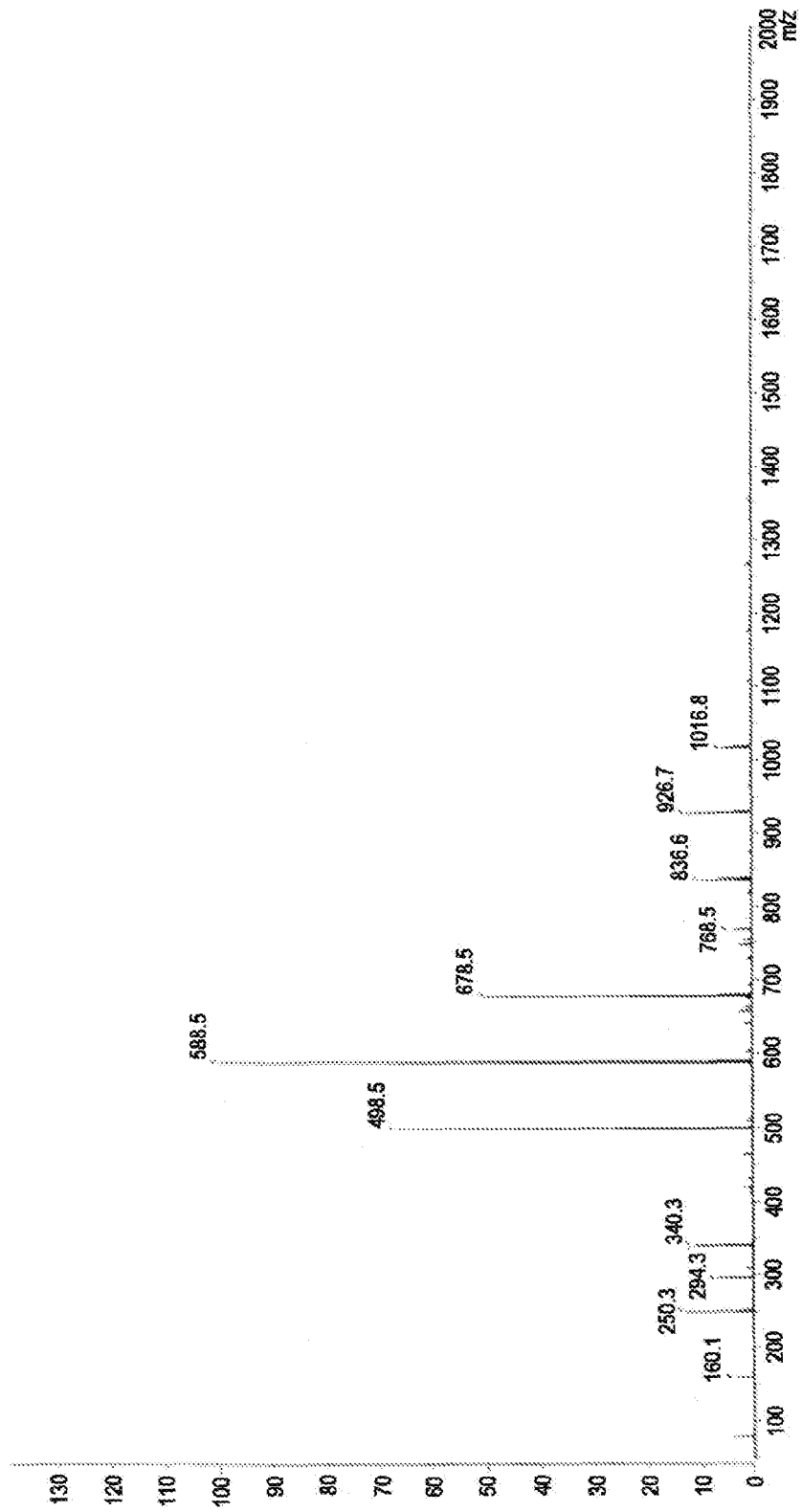


图 7