

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4483463号
(P4483463)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl. F1
C08G 59/08 (2006.01) C08G 59/08

請求項の数 6 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2004-220453 (P2004-220453)	(73) 特許権者	000246239 ジャパンエポキシレジン株式会社 東京都中央区日本橋二丁目3番4号
(22) 出願日	平成16年7月28日(2004.7.28)	(74) 代理人	100086911 弁理士 重野 剛
(65) 公開番号	特開2006-36971 (P2006-36971A)	(72) 発明者	伊藤 明広 三重県四日市市塩浜町1番地 ジャパン エポキシ レジン株式会社 開発研究所内
(43) 公開日	平成18年2月9日(2006.2.9)	(72) 発明者	早川 淳人 三重県四日市市塩浜町1番地 ジャパン エポキシ レジン株式会社 開発研究所内
審査請求日	平成19年2月16日(2007.2.16)	審査官	村上 騎見高

最終頁に続く

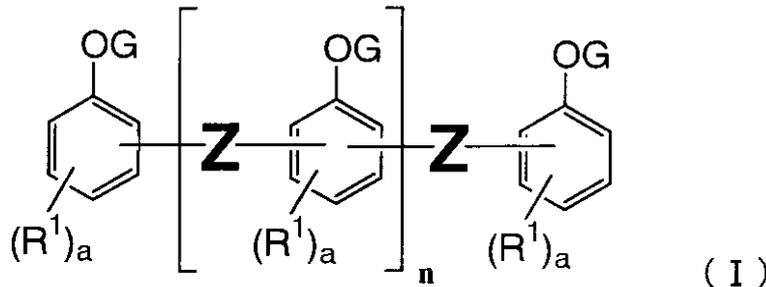
(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂、その製造方法、エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(I)で表される多価エポキシ化合物からなることを特徴とするエポキシ樹脂。

【化1】



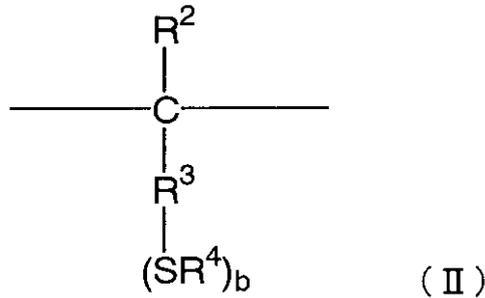
〔式中の記号は下記のように定義される。〕

Gは、グリシジル基である。

R¹は、互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のアラルキル基、或いは炭素数1～10のアルコキシ基である。ここでの置換とは水素原子が炭素数1～10のアルキル基、水酸基、アルコキシ基のいずれかに置き換わったものを示す。

Zは、全部又は一部が下記一般式(II)で表される基であり、残部は直接結合及び/又は炭素数1～20の炭化水素基である。

【化2】



10

(式中、 R^2 は、互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、或いは置換又は無置換のアラルキル基である。

R^3 は、互いに同一であっても異なっていてもよく、 $(b+1)$ 価の炭素数1～10の炭化水素基、 $(b+1)$ 価の置換又は無置換の芳香族炭化水素基、 $(b+1)$ 価の置換又は無置換のアラルキル基、或いは直接結合である。

R^4 は、互いに同一であっても異なっていてもよく、炭素数1～10のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、或いは置換又は無置換のアラルキル基である。

20

ここでの置換とは水素原子が炭素数1～10のアルキル基、水酸基、アルコキシ基のいずれかに置き換わったものを示す。

bは1～3の整数である。)

nは平均値で0～8の数である。

aは0～3の整数である。]

【請求項2】

請求項1に記載のエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂用硬化剤を必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物であって、該エポキシ樹脂組成物で使用されるエポキシ樹脂用硬化剤の使用量は、エポキシ基と反応する基を持つ化合物の場合は、全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基1モルに対して、全エポキシ樹脂用硬化剤成分中のエポキシ基と反応する基の合計が0.5～2.0モルとなる量であり、エポキシ基の重合を開始するタイプのエポキシ樹脂用硬化剤の場合は、エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂100質量部に対して、0.1～10質量部であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

30

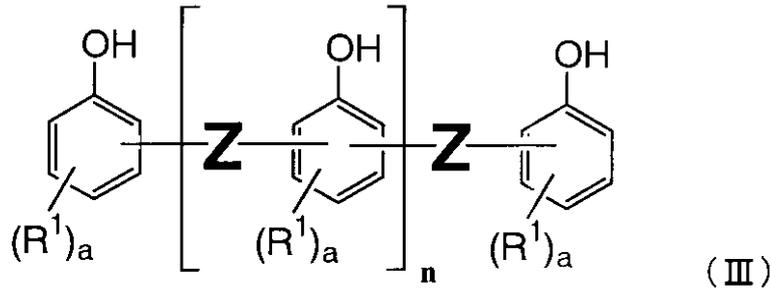
【請求項3】

前記エポキシ樹脂用硬化剤が、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Aノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、テルペンフェノール樹脂、ビフェニルフェノール樹脂、及び下記一般式(III)で表わされるフェノール樹脂よりなる群から選ばれ

40

少なくとも1種類のフェノール樹脂であることを特徴とする請求項2に記載のエポキシ樹脂組成物。

【化3】



10

〔式中、 R^1 、 Z 、 n 、 a は前記一般式(I)におけると同義である。〕

【請求項4】

半導体封止用エポキシ樹脂組成物であって、破碎型及び/又は球状の、溶融及び/又は結晶シリカ粉末を70～95重量%含有することを特徴とする請求項2又は3に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】

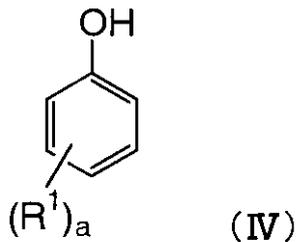
半導体素子及び/又は半導体集積回路が、請求項2ないし4のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物で封止されていることを特徴とする半導体装置。

【請求項6】

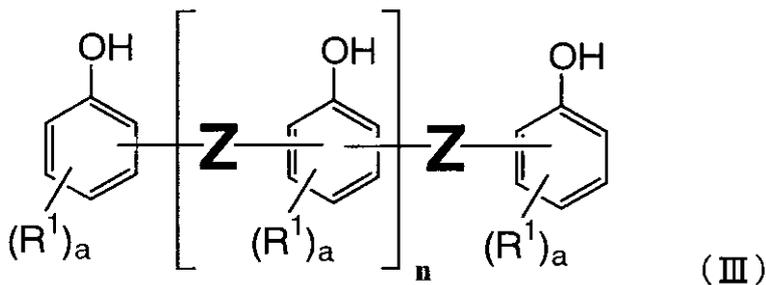
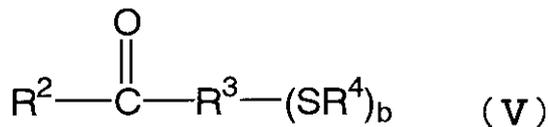
下記一般式(IV)で表される化合物と下記一般式(V)で表される化合物とを、酸性触媒の存在下、付加縮合反応させて得られる下記一般式(III)で表される多価フェノール化合物とエピハロヒドリンとを反応させることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂の製造方法。

20

【化4】



30



40

〔各式中、 R^1 、 Z 、 n 、 a は前記一般式(I)におけると同義であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 b は前記一般式(II)におけると同義である。〕

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なエポキシ樹脂及びその製造方法と、このエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物に関する。詳しくは、本発明は、難燃付与成分としてハロゲン化合物、アンチモン化合物を添加すること無しに優れた難燃性を有し、かつ成形性、密着性及び耐ハンダクラック性に優れた硬化物を与えることができ、特に半導体封止の用途に有用な新規エポキシ樹脂及びその製造方法と、このエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

本発明はまた、このエポキシ樹脂組成物を用いて、半導体素子及びノ又は半導体集積回路を封止した半導体装置に関する。

10

【背景技術】

【0003】

半導体素子の封止には、信頼性、生産性及びコストの面から、エポキシ樹脂組成物が広く用いられている。一般のプラスチック材料と同じく、これら組成物にも難燃性が要求されており、そのために主成分とは別に難燃付与成分として、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂やブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂などのブロム化エポキシ樹脂と酸化アンチモンが組み合わせて配合されている。

【0004】

近年、環境保護の観点からダイオキシン類似化合物を発生する危惧のある含ハロゲン化合物や毒性の高いアンチモン化合物の使用を量規制する動きが高まっており、半導体封止用組成物に関しては、上述のブロム化エポキシ樹脂をはじめとするハロゲン化合物や酸化アンチモンを使用すること無しに難燃性を達成させる技術が検討されるようになった。例えば、赤リンを配合する方法（特許文献1）、リン酸エステル化合物を配合する方法（特許文献2）、ホスファゼン化合物を配合する方法（特許文献3）、金属水酸化物を配合する方法（特許文献4）などのハロゲン化合物や酸化アンチモンに代わる難燃剤を配合する手法や、充填剤の配合割合を高くする手法（特許文献5）などが検討されている。

20

【0005】

しかし、半導体封止用エポキシ樹脂組成物に赤リンを用いた場合は耐湿信頼性の低下や赤リンの打撃発火性に起因する安全性の問題、燐酸エステルやホスファゼン化合物を用いた場合は可塑化による成形性の低下や耐湿信頼性の低下の問題、金属水酸化物を用いた場合や充填剤の配合割合を高くした場合は流動性の低下の問題がそれぞれにあり、いずれの場合もブロム化エポキシ樹脂と酸化アンチモンを併用した封止用エポキシ樹脂組成物と同等の成形性、信頼性を得るに至っていない。

30

【0006】

一方で、近年の高度化した半導体の実装方式に対応するため、封止用エポキシ樹脂組成物には、なお一層の成形性、耐ハンダクラック性が要求されており、これらを達成するためには、組成物の速硬化性、流動性、低吸湿性及び密着性等にも十分配慮する必要がある。

【0007】

これらの要求を満足させるために、テトラメチルピフェノール型エポキシ樹脂とフェノールアラルキル樹脂など架橋間点の長い硬化物を与えるフェノール樹脂からなる組成物を用いて、吸湿性及び低応力性を改良すること（特許文献6）、吸湿性を改善するためにジシクロペンタジエンフェノールを原料とするエポキシ樹脂を主成分に用いること（特許文献7）、耐湿性と耐熱性のバランスを取るためにオルソ-クレゾールとベンズアルデヒドの共縮合ノボラック樹脂のエポキシ化物を主成分として用いること（特許文献8）など、種々の検討が提案されている。しかし、どの提案も環境に配慮した提案とは言えず、難燃剤としてハロゲン化合物やアンチモン化合物を用いないと十分な難燃性を達成できない。

40

【特許文献1】特開平9-227765号公報

【特許文献2】特開平9-235449号公報

50

- 【特許文献 3】特開平 8 - 2 2 5 7 1 4 号公報
 【特許文献 4】特開平 9 - 2 4 1 4 8 3 号公報
 【特許文献 5】特開平 7 - 8 2 3 4 3 号公報
 【特許文献 6】特開昭 6 1 - 4 7 7 2 5 号公報
 【特許文献 7】特開昭 6 1 - 1 2 3 6 1 8 号公報
 【特許文献 8】特開平 1 - 2 7 1 4 1 5 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、種々の用途に使用でき、特に難燃付与成分としてハロゲン化合物、アンチモン化合物を添加すること無しに、優れた難燃性を有すると共に、成形性、密着性及び耐ハンダクラック性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂及びその製造方法と、このエポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物、並びにこのエポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子及び/又は半導体集積回路を封止した半導体装置を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は、前記の課題を解決するために種々研究を重ねた結果、エポキシ樹脂として、ベンゼン核間にチオエーテル基を持つエポキシ樹脂を使用することによりその目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

【0010】

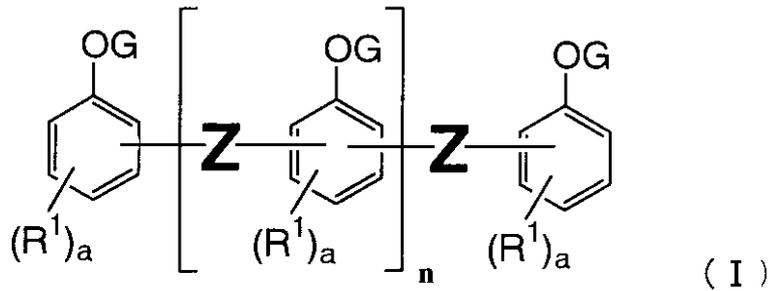
20

本発明は、以下の発明を包含する。

【0011】

(1) 下記一般式 (I) で表される多価エポキシ化合物からなるエポキシ樹脂。

【化 5】



30

〔式中の記号は下記のように定義される。〕

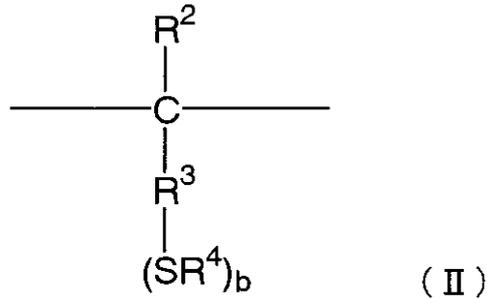
G は、グリシジル基である。

R¹ は、互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のアラルキル基、或いは炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基である。ここでの置換とは水素原子が炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、水酸基、アルコキシ基のいずれかに置き換わったものを示す。

Z は、全部又は一部が下記一般式 (II) で表される基であり、残部は直接結合及び/又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である。

40

【化6】



10

(式中、 R^2 は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、或いは置換又は無置換のアラルキル基である。

R^3 は、互いに同一であっても異なってもよく、 $(b+1)$ 価の炭素数1～10の炭化水素基、 $(b+1)$ 価の置換又は無置換の芳香族炭化水素基、 $(b+1)$ 価の置換又は無置換のアラルキル基、或いは直接結合である。

R^4 は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～10のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、或いは置換又は無置換のアラルキル基である。

ここでの置換とは水素原子が炭素数1～10のアルキル基、水酸基、アルコキシ基のいずれかに置き換わったものを示す。

b は1～3の整数である。)

n は平均値で0～8の数である。

a は0～3の整数である。]

20

【0012】

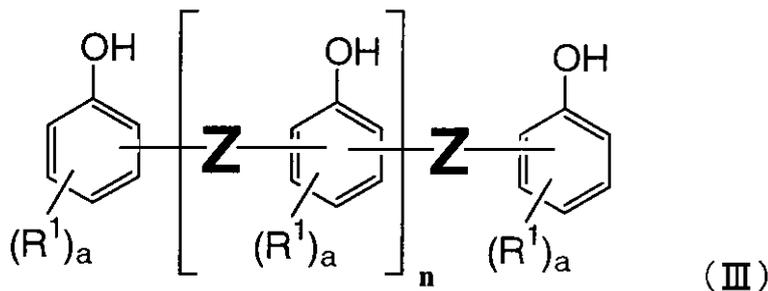
(2) (1)に記載のエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂用硬化剤を必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物であって、該エポキシ樹脂組成物で使用されるエポキシ樹脂用硬化剤の使用量は、エポキシ基と反応する基を持つ化合物の場合は、全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基1モルに対して、全エポキシ樹脂用硬化剤成分中のエポキシ基と反応する基の合計が0.5～2.0モルとなる量であり、エポキシ基の重合を開始するタイプのエポキシ樹脂用硬化剤の場合は、エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂100質量部に対して、0.1～10質量部であるエポキシ樹脂組成物。

30

【0013】

(3) 前記エポキシ樹脂用硬化剤が、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Aノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、テルペンフェノール樹脂、ピフェニルフェノール樹脂、及び下記一般式(III)で表わされるフェノール樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種類のフェノール樹脂である(2)に記載のエポキシ樹脂組成物。

【化7】



40

(式中、 R^1 , Z , n , a は前記一般式(I)におけると同義である。)

【0014】

50

(4) 破碎型及び/又は球状の、溶融及び/又は結晶シリカ粉末を70～95重量%含有する(2)又は(3)に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

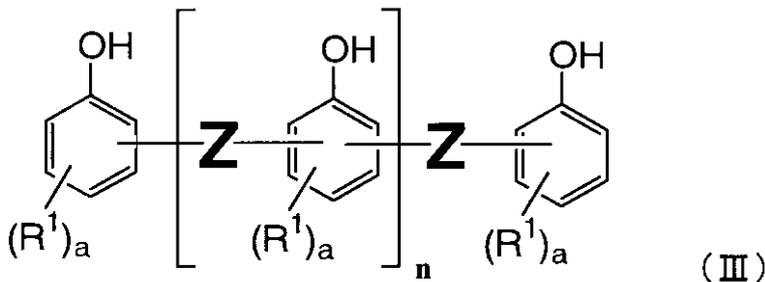
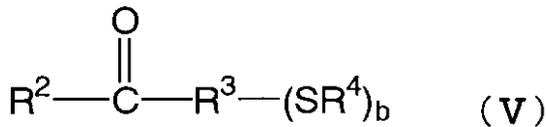
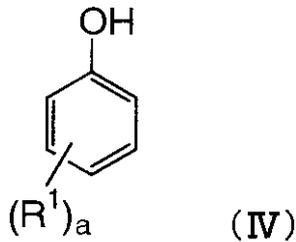
【0015】

(5) 半導体素子及び/又は半導体集積回路が、(2)～(4)に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物で封止されている半導体装置。

【0016】

(6) 下記一般式(IV)で表される化合物と下記一般式(V)で表される化合物とを、酸性触媒の存在下、付加縮合反応させて得られる下記一般式(III)で表される多価フェノール化合物とエピハロヒドリンとを反応させる(1)に記載のエポキシ樹脂の製造方法。

【化8】



[各式中、 R^1 、 Z 、 n 、 a は前記一般式(I)におけると同義であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 b は前記一般式(II)におけると同義である。]

【発明の効果】

【0017】

本発明のエポキシ樹脂は、難燃付与成分としてハロゲン化合物、アンチモン化合物を添加すること無しに優れた難燃性を有すると共に、成形性、密着性及び耐ハンダクラック性に優れた硬化物を与えることができるので、このエポキシ樹脂を用いた本発明のエポキシ樹脂組成物は各種用途、とりわけ半導体封止の用途に有利に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0019】

[エポキシ樹脂]

まず、本発明のエポキシ樹脂について説明する。

【0020】

本発明のエポキシ樹脂は、下記一般式(I)で表される多価エポキシ化合物からなる。

10

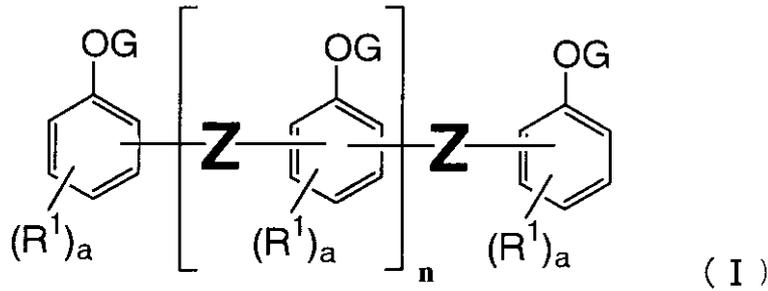
20

30

40

50

【化 9】



10

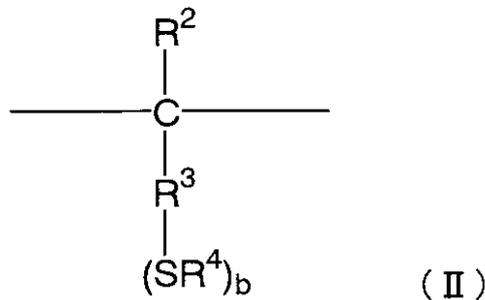
〔式中の記号は下記のように定義される。〕

G は、グリシジル基である。

R¹ は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のアラルキル基、或いは炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基である。ここでの置換とは水素原子が炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、水酸基、アルコキシ基のいずれかに置き換わったものを示す。

Z は、全部又は一部が下記一般式 (II) で表される基であり、残部は直接結合及び / 又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である。

【化 10】



20

〔式中、R² は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、或いは置換又は無置換のアラルキル基である。〕

30

R³ は、互いに同一であっても異なってもよく、(b + 1) 価の炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、(b + 1) 価の置換又は無置換の芳香族炭化水素基、(b + 1) 価の置換又は無置換のアラルキル基、或いは直接結合である。

R⁴ は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、或いは置換又は無置換のアラルキル基である。

ここでの置換とは水素原子が炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、水酸基、アルコキシ基のいずれかに置き換わったものを示す。

b は 1 ~ 3 の整数である。)

n は平均値で 0 ~ 8 の数である。

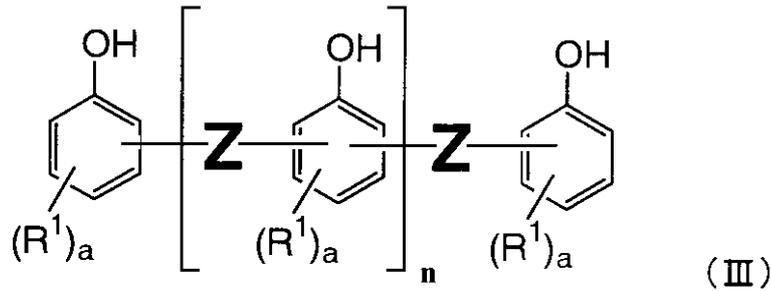
a は 0 ~ 3 の整数である。〕

40

【0021】

このエポキシ樹脂は、前記のような構造を有していれば、その製法に制約はないが、一般的には、下記一般式 (III) で表される多価フェノール化合物 (以下「多価フェノール化合物 (III)」と称す場合がある。) とエピハロヒドリンとを反応させることにより製造することができる。

【化 1 1】



10

〔式中、 R^1 、 Z 、 n 、 a は前記一般式(I)におけると同義である。〕

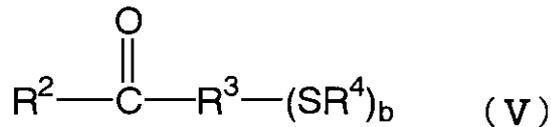
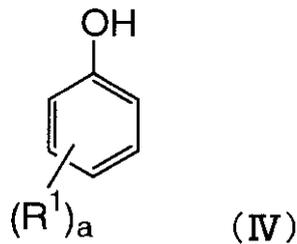
【0022】

多価フェノール化合物(III)

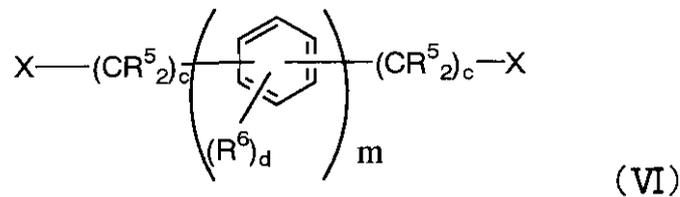
本発明のエポキシ樹脂の原料である多価フェノール化合物(III)は、前記のような構造を有していれば、その製法に制約はないが、一般的には、下記一般式(IV)で表わされるフェノール化合物と下記一般式(V)で表わされるチオエーテル基を持つカルボニル化合物、及び必要に応じて他のカルボニル化合物、及び/又は下記一般式(VI)で表される化合物を種々の方法により反応させる方法が用いられる。

【化 1 2】

20



30



40

〔一般式(IV)中、 R^1 、 a は前記一般式(I)におけると同義であり、一般式(V)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 b は前記一般式(II)におけると同義である。〕

一般式(IV)中の記号は下記のように定義される。

R^5 は、互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、炭素数1~3のアルキル基、或いは置換又は無置換のフェニル基である。

R^6 は、互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、或いは置換又は無置換のフェニル基である。

ここでの置換とは水素原子が水酸基、アルコキシ基、炭素数1~10のアルキル基のいずれかに置き換わったものを示す。

X は、互いに同一であっても異なっていてもよく、塩素、臭素及び沃素よりなる群から

50

選ばれるハロゲン原子、水酸基、或いはメトキシ基である。

c は 1 ~ 2 の整数である。

d は 0 ~ 4 の整数である。

m は 1 ~ 3 の整数である。]

【 0 0 2 3 】

ここで用いられる前記一般式 (IV) で表されるフェノール化合物 (以下「化合物 (IV)」と称す場合がある。) の具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、ブチルクレゾール、フェニルフェノール、クミルフェノール、メトキシフェノール、エトキシフェノール、プロポキシフェノール、ブトキシフェノール、ベンジルフェノール、プロモフェノール、その他フェノキシフェノール、ジヒドロキシジフェニルエーテルなどの 1 種又は 2 種が挙げられる。これらのフェノール化合物の中では、得られる多価フェノール化合物 (III) の物性や原料としての入手の容易さから、フェノール、クレゾールが好ましい。

10

【 0 0 2 4 】

また、ここで用いられる前記一般式 (V) で表されるチオエーテル基を持つカルボニル化合物 (以下「化合物 (V)」と称す場合がある。) の具体例としては、メチルチオベンズアルデヒド、エチルチオベンズアルデヒド、プロピルチオベンズアルデヒド、ブチルチオベンズアルデヒド、フェニルチオベンズアルデヒド、メチルチオヒドロキシベンズアルデヒド、メチルチオプロピオンアルデヒドなどの 1 種又は 2 種以上が挙げられる。これらの中では、得られる多価フェノール化合物 (III) の物性や原料としての入手の容易さから、メチルチオベンズアルデヒド、メチルチオヒドロキシベンズアルデヒドが好ましい。

20

【 0 0 2 5 】

また、ここで用いられる他のカルボニル化合物 (以下「他のカルボニル化合物」と称す場合がある。) の具体例としてはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、パレルアルデヒド、カブロンアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロルベンズアルデヒド、ブロムベンズアルデヒド、グリオキサール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド、ピメリンアルデヒド、セバシンアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、サリチルアルデヒド、フタルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒドなどの 1 種又は 2 種以上が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

更に、ここで用いられる前記一般式 (VI) で表される化合物 (以下「化合物 (VI)」と称す場合がある。) の具体例としては、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OR})_2$ - キシレングリコール、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OR})_2$ - キシレンジクロライド、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OR})_2$ - ジクロロエチルベンゼン、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OR})_2$ - ジクロロプロピルベンゼン、或いは $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OR})_2$ - ジハロアルキルベンゼン類のアルキル置換体などの 1 種又は 2 種以上が挙げられる。

30

【 0 0 2 7 】

化合物 (IV) と化合物 (V) とを反応させる方法には、種々の方法があるが、化合物 (IV) と化合物 (V) とを酸性触媒の存在下、付加縮合反応させることからなる本発明の方法が、容易な操作で純度の良い多価フェノール化合物 (III) が得られる点で特に好ましい。

40

【 0 0 2 8 】

化合物 (IV) と化合物 (V) を付加縮合反応させる際、化合物 (IV) に対する化合物 (V) の使用割合については、化合物 (V) の割合が大きくなるほど得られる多価フェノール化合物 (III) が高分子量化し、硬化物の耐熱性向上などに寄与する一方で、樹脂が高粘度となるため、組成物の流れ性が悪化する。従って、その使用割合は使用目的に応じて調整する必要があるが、通常は、化合物 (IV) 1 モルに対して、化合物 (V) 0.1 ~ 1.0 モル、特に 0.15 ~ 0.8 モルとするのが好ましい。

【 0 0 2 9 】

また、この付加縮合反応の反応条件としては、一般のノボラック化反応条件を用いることができる。即ち、酸性触媒の存在下に、20 ~ 200 の温度で 1 ~ 20 時間反応させ

50

るという条件を好ましく採用することができる。

【0030】

ここで使用する酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸等の鉱酸類；シュウ酸、トルエンスルホン酸等の有機酸類；けいタングステン酸、りんタングステン酸等のヘテロポリ酸類；活性白土；その他酸性を示す有機酸塩類等の通常のノボラック樹脂製造用の酸性触媒の1種又は2種以上が使用できる。酸性触媒の使用量は、化合物(IV)100質量部に対して0.1～5質量部、特に0.3～3質量部とするのが好ましい。

【0031】

化合物(IV)と化合物(V)との縮合反応においては、芳香族炭化水素類、アルコール類、エーテル類等の不活性溶剤が使用される。また、反応条件を選択することにより、ケトン系溶剤を用いることもできる。更に溶剤を用いなくても反応を行う事が出来る。

10

【0032】

反応終了後は、必要に応じて、酸性触媒、中和した場合はその塩、未反応のフェノール化合物及び反応溶媒などを除去することにより、多価フェノール化合物(III)が得られる。

【0033】

以上のようにして製造される多価フェノール化合物(III)の品質性状は、各原料の種類、使用割合、反応条件、精製方法等により変化するが、本発明のエポキシ樹脂の原料として使用するにあたっては、得られる多価フェノール化合物(III)の水酸基当量が100～300g/eq.、好ましくは130～270g/eq.、更に好ましくは150～250g/eq.で、一般式(III)におけるnの平均値が0～8、好ましくは0.1～5、更に好ましくは0.2～3で、軟化点が50～140、好ましくは60～130、更に好ましくは70～120となるように、前記反応における各種条件等を調整することが好ましい。

20

【0034】

多価フェノール化合物(III)とエピハロヒドリンとの反応

本発明のエポキシ樹脂は、以上に述べたようにして得られた多価フェノール化合物(III)とエピハロヒドリンとの反応により製造することができる。

【0035】

多価フェノール化合物(III)とエピハロヒドリンとの反応は公知の方法で行えるが、代表的な態様例を、以下に詳述する。

30

【0036】

まず、多価フェノール化合物(III)をそのフェノール性水酸基1モル当り3～20モルに相当する量のエピハロヒドリンに溶解させて均一な溶液とする。次いで、その溶液を攪拌しながらこれにフェノール性水酸基1モル当り0.9～2モル量のアルカリ金属水酸化物を固体又は水溶液で加えて反応させる。この反応は、常圧下又は減圧下で行わせることができ、反応温度は、通常、常圧下の反応の場合に約30～105であり、減圧下の反応の場合に約30～80である。反応は、必要に応じて所定の温度を保持しながら反応液を共沸させ、揮発する蒸気を冷却して得られた凝縮液を油/水分離し、水分を除いた油分を反応系に戻す方法によって反応系より脱水しつつ行われる。アルカリ金属水酸化物は、急激な反応を抑えるために、1～8時間かけて少量ずつを断続的もしくは連続的に添加する。その全反応時間は、通常、1～10時間程度である。

40

【0037】

反応終了後は、不溶性の副生塩を濾別して除くか、水洗により除去した後、未反応のエピハロヒドリンを減圧留去して除くことにより、目的のエポキシ樹脂が得られる。

【0038】

この反応におけるエピハロヒドリンとしては、通常、エピクロルヒドリン及び/又はエピプロモヒドリンが用いられ、またアルカリ金属水酸化物としては、通常、水酸化ナトリウム及び/又は水酸化カリウムが用いられる。

【0039】

50

多価フェノール化合物(III)及びエピハロヒドリンはそれぞれ1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

【0040】

また、この反応においては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミドなどの第四級アンモニウム塩；ベンジルジメチルアミン、2,4,6-(トリメチルアミノメチル)フェノールなどの第三級アミン；2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類；エチルトリフェニルホスホニウムイオダイドなどのホスホニウム塩；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類等の触媒の1種又は2種以上を用いてもよい。

【0041】

更に、この反応においては、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒等の不活性な有機溶媒を使用してもよい。

【0042】

更に、上記のようにして得られたエポキシ樹脂の可鹼化ハロゲン量が多すぎる場合には、再処理して、十分に可鹼化ハロゲン量が低下した精製エポキシ樹脂を得ることができる。この場合には、製造された粗製エポキシ樹脂を、2-プロパノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルスルホキシドなどの不活性な有機溶媒に再溶解し、アルカリ金属水酸化物を固体又は水溶液で加えて約30~120の温度で、0.5~8時間再閉環反応を行った後、水洗等の方法で過剰のアルカリ金属水酸化物や副生塩を除去し、更に有機溶媒を減圧留去して除くことにより、精製されたエポキシ樹脂を得ることができる。

【0043】

エポキシ樹脂の品質性状

以上のようにして製造される本発明のエポキシ樹脂の品質性状は、各原料成分の種類、使用割合等により変化するが、エポキシ当量が150~400g/eq.、好ましくは180~350g/eq.、更に好ましくは200~330g/eq.、軟化点が40~100、好ましくは45~90、更に好ましくは50~80、150の熔融粘度が0.8Pa·s以下、好ましくは0.5Pa·s以下、更に好ましくは0.3Pa·s以下となるよう各種条件等を調整することが好ましい。エポキシ当量が小さすぎると低吸湿性に劣り、大きすぎると硬化性が悪化する。軟化点が低すぎると固体としての取り扱いが困難になり、高すぎると硬化剤等との混合が困難になる。熔融粘度が高すぎると成型時の流動性が損なわれる。

【0044】

[エポキシ樹脂組成物]

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記の本発明のエポキシ樹脂とエポキシ樹脂用硬化剤を必須成分として配合してなるものである。

【0045】

他のエポキシ樹脂

本発明のエポキシ樹脂組成物には、本発明のエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂も配合することができる。その併用できるエポキシ樹脂としては、特に指定は無く、本発明のエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂であれば、どのようなエポキシ樹脂でも使用可能である。

【0046】

その混合することができる他のエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ジブチルヒドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、ピフェノール、テトラメチルピフェノール、テトラメチルビスフェノールF、ジヒドロキシジフェニルエーテル、チオジフェノール類、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシアントラセン、ジヒドロキシジヒドロ

10

20

30

40

50

アントラセン、ジヒドロキシスチルベン類、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Aノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、テルペンフェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、ピフェニルフェノール樹脂などの種々のフェノール類；種々のフェノール類と、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類；重質油又はピッチ類とフェノール類とホルムアルデヒド類との共縮合樹脂等の各種のフェノール系化合物と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂；ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、キシレンジアミンなどの種々のアミン化合物と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂；メチルヘキサヒドロフタル酸、ダイマー酸などの種々のカルボン酸類と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂；などの1種又は2種以上が挙げられる。

10

【0047】

併用される他のエポキシ樹脂の使用量は全エポキシ樹脂量に対して、90質量%以下、好ましくは60質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。他のエポキシ樹脂の併用量が多すぎると本発明のエポキシ樹脂の効果が十分発揮されなくなる。

【0048】

エポキシ樹脂用硬化剤

本発明のエポキシ樹脂組成物に配合されるエポキシ樹脂用硬化剤には、特に制約は無く一般的なエポキシ樹脂用の硬化剤が使用できる。

【0049】

エポキシ樹脂用硬化剤の例としては、エポキシ樹脂中のエポキシ基と反応する基を持つ化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ハイドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、ピフェノール、テトラメチルピフェノール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、チオジフェノール類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、テルペンフェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ピフェニルフェノール樹脂、臭素化ビスフェノールA、臭素化フェノールノボラック樹脂などの種々の多価フェノール類；種々のフェノール類とベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類；重質油又はピッチ類とフェノール類とホルムアルデヒド類との共縮合樹脂等の各種のフェノール樹脂類；前記一般式(III)で表される多価フェノール化合物；それら各種のフェノール(樹脂)類のフェノール性水酸基の全部もしくは一部をベンゾエート化あるいはアセテート化などのエステル化することによって得られる活性エステル化合物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、メチルナジック酸等の酸無水物類、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド等のアミン類；などが挙げられる。

20

30

【0050】

なお、エポキシ樹脂用硬化剤として、多価フェノール化合物(III)を用いる場合、この多価フェノール化合物(III)の R^1 、Z、n、aは、エポキシ樹脂組成物中に含まれる前記一般式(I)で表される本発明のエポキシ樹脂の R^1 、Z、n、aと同一である必要はなく、その定義の範囲内で異なっても良い。

40

【0051】

また、エポキシ基の重合を開始するタイプの硬化剤としては、例えば、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン化合物；テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのホスホニウム塩；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、2,4-ジシアノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジンなどのイミダゾール類；1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテ-ト、2-メチルイミダゾリウムイソシアヌレート、2-エチル-4-

50

メチルイミダゾリウムテトラフェニルボレート、2-エチル-1,4-ジメチルイミダゾリウムテトラフェニルボレートなどのイミダゾリウム塩、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジルジメチルアミンなどのアミン類; トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレートなどのアンモニウム塩; 1,5-ジアザビシクロ(5.4.0)-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ(4.3.0)-5-ノネンなどのジアザビシクロ化合物; それらジアザビシクロ化合物のテトラフェニルボレート、フェノール塩、フェノールノボラック塩、2-エチルヘキサ酸塩などが挙げられる。更に、トリフル酸(Triflic acid)塩、三弗化硼素エーテル錯化合物、金属フルオロ硼素錯塩、ビス(ペルフルオルアルキルスルホニル)メタン金属塩、アリアルジアゾニウム化合物、芳香族オニウム塩、周期表IIIa~Va族元素のジカルボニルキレート、チオピリリウム塩、
MF₆⁻陰イオン(ここでMは燐、アンチモン及び砒素から選択される)の形の周期表VIb元素、アリアルスルホニウム錯塩、芳香族ヨードニウム錯塩、芳香族スルホニウム錯塩、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィド-ビス-ヘキサフルオロ金属塩(例えば燐酸塩、砒酸塩、アンチモン酸塩等)、アリアルスルホニウム錯塩、ハロゲン含有錯イオンの芳香族スルホニウム又はヨードニウム塩等を用いることができる。

10

【0052】

これらのエポキシ樹脂用硬化剤は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

【0053】

本発明のエポキシ樹脂組成物を半導体の封止に使用する場合には、上記各種のエポキシ樹脂用硬化剤の中では、硬化物性や取り扱いのしやすさなどから、フェノール樹脂類が好ましく、より好ましくは、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、テルペンフェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、ピフェニルフェノール樹脂、前記一般式(III)で表わされるフェノール樹脂である。

20

【0054】

エポキシ樹脂とエポキシ樹脂用硬化剤との配合割合

本発明のエポキシ樹脂組成物で使用されるエポキシ樹脂用硬化剤の使用量は、エポキシ基と反応する基を持つ化合物の場合は、全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基1モルに対して、全エポキシ樹脂用硬化剤成分中のエポキシ基と反応する基の合計が0.5~2.0モルになる量であり、好ましくは0.7~1.5モルになる量である。

30

【0055】

また、エポキシ基の重合を開始するタイプのエポキシ樹脂用硬化剤の場合は、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂用硬化剤は、エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂100質量部に対して、0.1~10質量部であり、好ましくは0.3~5質量部である。

【0056】

他の添加剤

本発明のエポキシ樹脂組成物には、他の一般のエポキシ樹脂組成物と同様に、各種添加剤を配合することができる。それら各種添加剤としては、例えば、硬化促進剤、無機充填材、カップリング剤、難燃剤、可塑剤、反応性希釈剤、顔料等が挙げられ、必要に応じて適宜に配合することができる。

40

【0057】

(硬化促進剤)

硬化促進剤としては、例えば、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス(ジメトキシフェニル)ホスフィン、トリス(ヒドロキシプロピル)ホスフィン、トリス(シアノエチル)ホスフィンなどのホスフィン化合物; テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリアノエチルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのホスホニウム塩; 2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2

50

- ウンデシルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - メチルイミダゾール、2, 4 - ジシアノ - 6 - [2 - メチルイミダゾリル - (1)] - エチル - S - トリアジン、2, 4 - ジシアノ - 6 - [2 - ウンデシルイミダゾリル - (1)] - エチル - S - トリアジンなどのイミダゾール類、1 - シアノエチル - 2 - ウンデシルイミダゾリウムトリメリテ - ト、2 - メチルイミダゾリウムイソシアヌレート、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾリウムテトラフェニルボレート、1, 4 - ジメチルイミダゾリウムテトラフェニルボレートなどのイミダゾリウム塩；2, 4, 6 - トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジルジメチルアミン、テトラメチルブチルグアニジン、N - メチルピペラジン、2 - ジメチルアミノ - 1 - ピロリンなどのアミン類；トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレートなどのアンモニウム塩；1, 5 - ジアザピシクロ(5.4.0) - 7 - ウンデセン、1, 5 - ジアザピシクロ(4.3.0) - 5 - ノネン、1, 4 - ジアザピシクロ(2.2.2) - オクタンなどのジアザピシクロ化合物；それらジアザピシクロ化合物のテトラフェニルボレート、フェノール塩、フェノールノボラック塩、2 - エチルヘキサン酸塩などの1種又は2種以上が挙げられる。これらの硬化促進剤の中では、ホスフィン化合物、イミダゾール化合物、ジアザピシクロ化合物、及びそれらの塩が好ましい。

10

【0058】

硬化促進剤の配合量は、エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1~10質量部であり、より好ましくは0.5~7質量部であり、特に好ましくは0.5~5質量部である。硬化促進剤はエポキシ樹脂組成物の硬化性や保存安定性に大きく影響することがあるので、その使う種類や使用量を、本発明の特性を損なわないように、調整することが重要である。

20

【0059】

(無機充填材)

無機充填材としては、例えば、熔融シリカ、結晶性シリカ、ガラス粉、アルミナ、炭酸カルシウムなどの1種又は2種以上が挙げられる。

【0060】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物を半導体封止の用途に用いる場合には、無機充填材として、破碎型及び/又は球状の、熔融及び/又は結晶性シリカ粉末充填材を用いるのが好ましく、その配合量はエポキシ樹脂組成物全体の70~95質量%とすることが好ましい。無機充填材の配合量が少なすぎると、吸湿性が大きくなり、耐ハンダクラック性に悪影響を及ぼす。無機充填材の配合量が多すぎると、成形時の流動性が損なわれる。

30

【0061】

なお、無機充填材の粒径は、適用する半導体装置の形状やそれらに必要とされる特性により様々であるが、平均粒径1~100 μm であることが好ましく、更に好ましくは5~50 μm である。また、膨張係数の調整のための高充填化、流動性の調整及び成形時のバリ不良の低減などの目的のために、平均粒径が0.01~1 μm の無機充填材を併用することもできる。

【0062】

(その他の添加剤)

本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じてカップリング剤、難燃剤、可塑剤、反応性希釈剤、顔料、カーボンブラック、着色剤、難燃助剤、離型剤、イオン捕捉剤、応力緩和剤等を本発明のエポキシ樹脂組成物の特性を損なわない程度に適宜に配合することができる。それらの配合量は使用目的により変更することができるが、一般的には全組成物に対してそれぞれ0.01~3質量%である。

40

【0063】

[半導体装置]

本発明の樹脂封止型半導体装置は、集積回路、大規模集積回路、トランジスタ、サイリスタ、ダイオードなどの半導体素子及び/又は半導体集積回路が、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物で封止されているものであり、半導体素子及び/又は半導体集積回路の種類、封止方法、パッケージ形状などには特に限定されない。

50

【0064】

その封止方法としては、低圧トランスファー成形法、インジェクション成形法、プレス成形法などが挙げられる。成形時及び/又は成形後の硬化条件は、エポキシ樹脂組成物の各成分の種類や、配合量により異なるが、通常、150～220の温度で30秒から10時間である。

【0065】

樹脂封止型半導体装置のパッケージ形状としては、DIP、ZIP、SOP、SOJ、QFPなどのリードフレームタイプ、BGAなどの片面封止タイプ、TAB、CSPなどが挙げられる。

【実施例】

10

【0066】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

【0067】

〔エポキシ樹脂の製造例〕

<実施例1>

温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量2Lの三口フラスコに、オルソクレゾール185g、パラトルエンスルホン酸6gを仕込み、80に昇温した。攪拌しながら4-メチルチオベンズアルデヒド87gを1時間かけて滴下した。滴下終了後、温度を80に保ちながら3時間保持して反応を行わせた。続いて120まで昇温し、更に2時間攪拌した後、メチルイソブチルケトン500gを加え、系内が中性になるまで水洗した。その後、160、5 torr (665 Pa)の減圧下でメチルイソブチルケトンと未反応フェノールを留去し、多価フェノール化合物〔III-1〕を得た。

20

【0068】

続いて、温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量2Lの三口フラスコに、多価フェノール化合物〔III-1〕154g、エピクロルヒドリン381g、及び2-プロパノール148gを仕込み、50に昇温して溶解させた後、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液68gを1時間かけて滴下した。その間に徐々に昇温し、滴下終了時には系内が70になるようにした。その後、70で30分間保持して反応を行わせた。その反応終了後、水洗して副生塩及び過剰の水酸化ナトリウムを除去した。次いで、生成物から減圧下で過剰のエピクロルヒドリン及び2-プロパノールを留去して、粗製エポキシ樹脂を得た。

30

【0069】

この粗製エポキシ樹脂をメチルイソブチルケトン300gに溶解させ、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液5gを加え、70の温度で1時間反応させた。その反応終了後に、第一リン酸ナトリウムを加えて過剰の水酸化ナトリウムを中和し、水洗して副生塩を除去した。次いで、加熱しながら減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去して、目的の多価エポキシ化合物を得た。

【0070】

このエポキシ樹脂は、エポキシ当量263g/eq、軟化点64、150での溶解粘度0.12Pa・sの赤褐色固体であった。その化学構造は、IR及びGPC分析により、前記一般式(I)において、a=1、b=1で、nは平均値で1.8であり、R¹=CH₃、R²=H、R³=C₆H₄、R⁴=CH₃であった。

40

【0071】

図1に、得られたエポキシ樹脂のIRチャートを、図2にGPCチャートを示す。

【0072】

<実施例2>

実施例1において、クレゾールの使用量を404gとした以外は、実施例1と同様の操作を行い、エポキシ樹脂を得た。

【0073】

50

このエポキシ樹脂は、エポキシ当量 229 g/eq 、軟化点 60 、 150 での溶融粘度 $0.09 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の赤褐色固体であった。その化学構造は、IR 及びGPC 分析により、前記一般式 (I) において、 $a = 1$ 、 $b = 1$ で、 n は平均値で 1.4 であり、 $R^1 = \text{CH}_3$ 、 $R^2 = \text{H}$ 、 $R^3 = \text{C}_6\text{H}_4$ 、 $R^4 = \text{CH}_3$ であった。

【0074】

<実施例3>

実施例1において、クレゾールの代わりにフェノール 175 g を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、エポキシ樹脂を得た。

【0075】

このエポキシ樹脂は、エポキシ当量 250 g/eq 、軟化点 62 、 150 での溶融粘度 $0.18 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の赤褐色固体であった。その化学構造は、前記一般式 (I) において、 $a = 1$ 、 $b = 1$ で、 n は平均値で 1.6 であり、 $R^1 = R^2 = \text{H}$ 、 $R^3 = \text{C}_6\text{H}_4$ 、 $R^4 = \text{CH}_3$ であった。

【0076】

<実施例4>

実施例1において、4-メチルチオベンズアルデヒドの代わりに4-メチルチオサリチルアルデヒド 72 g を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、エポキシ樹脂を得た。

【0077】

このエポキシ樹脂は、エポキシ当量 205 g/eq 、軟化点 78 、 150 での溶融粘度 $0.46 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の赤褐色固体であった。その化学構造は、前記一般式 (I) において、 $a = 1$ 、 $b = 1$ で、 n は平均値で 1.5 であり、 R^1 が CH_3 、 $R^2 = \text{H}$ 、 $R^3 = \text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ 、 $R^4 = \text{CH}_3$ であった。

【0078】

<実施例5>

温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量 2 L の三口フラスコに、フェノール 176 g 、パラトルエンスルホン酸 6 g を仕込み、 100 に昇温した。攪拌しながら、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -ジメトキシパラキシレン 31 g を1時間かけて滴下した。続いて4-メチルチオベンズアルデヒド 66 g を1時間かけて滴下した。滴下終了後、温度を 120 に保ちながら3時間保持して反応を行わせた。続いて、メチルイソブチルケトン 500 g を加え、系内が中性になるまで水洗した。その後、 160 、 5 Torr (665 Pa) の減圧下でトルエンと未反応フェノールを留去し、多価フェノール化合物 [III-2] を得た。

【0079】

続いて、温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量 2 L の三口フラスコに、多価フェノール化合物 [III-2] 129 g 、エピクロロヒドリン 340 g 、及び2-プロパノール 133 g を仕込み、 50 に昇温して溶解させた後、 48.5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 67 g を1時間かけて滴下した。その間に徐々に昇温し、滴下終了時には系内が 70 になるようにした。その後、 70 で30分間保持して反応を行わせた。その反応終了後、水洗して副生塩及び過剰の水酸化ナトリウムを除去した。次いで、生成物から減圧下で過剰のエピクロロヒドリン及び2-プロパノールを留去して、粗製エポキシ樹脂を得た。

【0080】

この粗製エポキシ樹脂をメチルイソブチルケトン 300 g に溶解させ、 48.5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 6 g を加え、 70 の温度で1時間反応させた。その反応終了後に、第一リン酸ナトリウムを加えて過剰の水酸化ナトリウムを中和し、水洗して副生塩を除去した。次いで、加熱しながら減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去して、目的の多価エポキシ化合物を得た。

【0081】

この多価エポキシ化合物は、エポキシ当量 265 g/eq 、軟化点 62 、 150 での溶融粘度 $0.28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の赤褐色固体であった。その化学構造は、前記一般式 (I)

10

20

30

40

50

)において、 $a = 0$ で、 n は平均値で1.8であり、約70モル%のZは、 $R^2 = H$ 、 $R^3 = C_6H_4$ 、 $R^4 = CH_3$ で、 $b = 1$ である一般式(II)で表される基であり、残りのZはパラキシリレン基であった。

【0082】

〔エポキシ樹脂組成物の性能評価〕

<実施例6～12及び比較例1～2>

表1に示したような配合で、エポキシ樹脂として実施例1～5で製造したエポキシ樹脂(実施例6～12)、クレゾ-ルノボラック型エポキシ樹脂(比較例1)、又はテトラメチルピフェノールから誘導されたエポキシ樹脂(比較例2)を用い、エポキシ樹脂用硬化剤として、フェノ-ルアラルキル樹脂又はフェノ-ルノボラック樹脂を用い、無機充填剤として溶融シリカ粉末を用い、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィンを用い、更にカップリング剤としてエポキシシラン、離型剤としてカルナバワックスをそれぞれ用いて、各エポキシ樹脂組成物を製造した。次いで、各組成物をミキシングロールを用いて70～120の温度で5分間溶融混練した。得られた各溶融混合物は薄板状に取り出して冷却した後、粉碎して各成形材料を得た。これらの各成形材料を用い、低圧トランスファー成形機で金型温度175、成形時間180秒で成形して、各試験片を得、180で8時間ポストキュアさせた。

10

【0083】

ポストキュア後の各試験片について、下記方法で吸湿率、ガラス転移温度、高温弾性率、密着性、及び難燃性を試験した。更に、各成形材料により封止された模擬半導体装置の耐ハンダクラック性を下記方法で試験した。これらの結果を表1に示した。

20

【0084】

(吸湿率)

85、85%RHに168時間放置後の吸湿率であり、下記式で算出される。

$$\text{吸湿率} = \left[\left(85、85\%RH \text{の恒温恒湿槽に168時間後の試験片の質量} \right) - \text{処理前の試験片の質量} \right] / \text{処理前の試験片の質量} \times 100$$

(ガラス転移温度)

TMA法に従って測定した。

(高温弾性率)

TMA法に従って測定した。

30

(難燃性)

UL94難燃性試験法に従って測定した。

(密着性)

アルミピール試験により測定した。

(耐ハンダクラック性)

160ピンQFP16個を85、85%RHにおいて168時間吸湿後、260赤外線リフローを3回行い、クラックの発生した個数を求めた。

【0085】

【 表 1 】

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2
エポキシ樹脂組成物配合	エポキシ樹脂	100	100	100	100	100	80	60	100	100
	併用						B(*2)	A(*1)		
	エポキシ樹脂硬化剤						20	40		
	種類	C(*3)	C(*3)	D(*4)	D(*4)	D(*4)	C(*3)	C(*3)	C(*3)	D(*4)
	配合量	39	45	70	85	66	42	48	52	90
	無機充填剤 (*5)	634	660	803	875	784	776	674	694	1078
	トリフェニルホスフィン	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	カルナバワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	シランカップリング剤 (*6)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	試験結果	吸湿率 (%)	0.18	0.21	0.23	0.25	0.24	0.18	0.22	0.39
	ガラス転移温度 (°C)	148	141	135	161	130	145	144	156	120
	高温弾性率 (kgf/mm ²)	1880	1870	1870	2400	1830	2090	1910	2304	2201
	密着性	0.45	0.48	0.55	0.42	0.5	0.45	0.51	0.2	0.4
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	全焼	全焼
	耐ハンダクラック性	0/16	0/16	0/16	1/16	0/16	0/16	0/16	16/16	4/16

*1: A;クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社商品名「エピコート180S62」エポキシ当量:197(g/eq))
 *2: B;テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社商品名「エピコートYX4000H」エポキシ当量:194(g/eq))
 *3: C;フェノールノボラック樹脂(群栄化学社商品名「レジットPSM4261」水酸基当量:103(g/eq), 軟化点:85(°C))
 *4: D;フェノールアルキル樹脂(明和化成社商品名「MEH-7800S」水酸基当量:175(g/eq), 軟化点:75(°C))
 *5: 球状溶融シリカ粉末(龍森社商品名「YXK-35R」平均粒径:24(μm))
 *6: エポキシシラン(信越化学工業社商品名「KBM-403」)

【 0 0 8 6 】

10

20

30

40

50

これらの試験結果から明らかなように、実施例 6 ~ 12 の各成形材料は、比較例 1 ~ 2 の成形材料と比較して低吸湿性、低応力性（即ち、高温弾性率が低い）及び密着性のバランスに優れ、更に耐ハンダクラック性に優れていた。

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明のエポキシ樹脂は種々の用途に使用することができ、同エポキシ樹脂を主成分として用いた場合、特に難燃付与成分としてハロゲン化合物、アンチモン化合物を添加すること無しに、優れた難燃性を有すると共に、成形性、密着性及び耐ハンダクラック性に優れた硬化物を与える。また、そのエポキシ樹脂を用いた本発明のエポキシ樹脂組成物は難燃付与成分としてハロゲン化合物、アンチモン化合物を添加すること無しに、優れた難燃性を有すると共に、成形性、密着性及び耐ハンダクラック性に優れた硬化物を与えるので、特に電気電子分野、とりわけ半導体封止の用途に有用である。

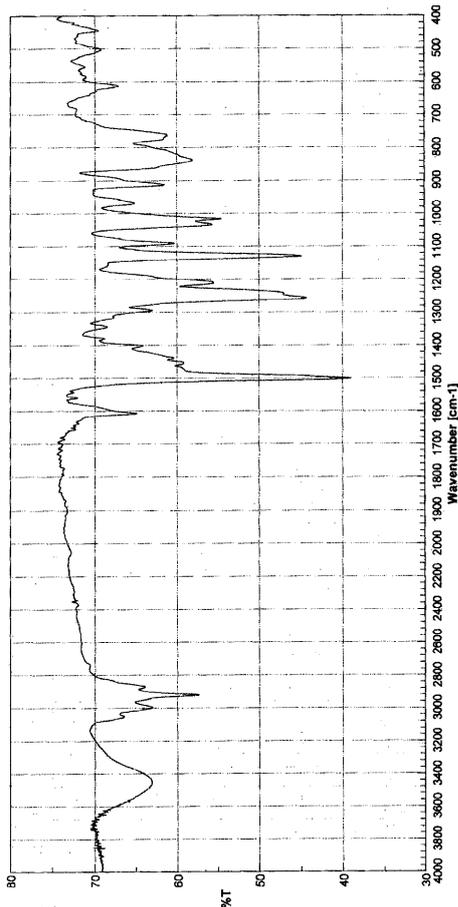
【図面の簡単な説明】

【0088】

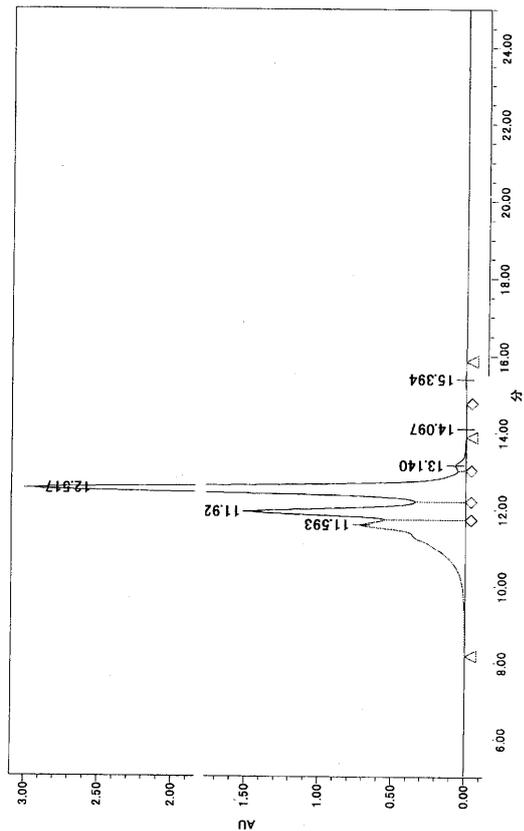
【図 1】実施例 1 で得られたエポキシ樹脂の IR チャートを示す図である。

【図 2】実施例 1 で得られたエポキシ樹脂の GPC チャートを示す図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-339277(JP,A)
特開2000-319345(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 59/08