

明 細 書

発明の名称： エステル化物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エステル化物の製造方法に関する。より詳細には、半導体素子の封止材料に用いるためのエステル化物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子の封止材料において、エステル化物は、連続成形性および耐リフロー性を改善するための添加剤として有用である。このようなエステル化物は、酸無水物と１－アルケンとの重合物、ならびにアルコールから合成することができる（特許文献１）。

[0003] 酸無水物と１－アルケンとの重合物と、アルコールとを反応させてエステル化物を得る反応は遅いため触媒を必要とする。特許文献１では、ｐ－トルエンスルホン酸を触媒として使用して、この反応を行っている。しかし、このようなスルホン酸は、得られる反応生成物中に残留する場合がある。このようなｐ－トルエンスルホン酸が残留したエステル化物を、半導体素子の封止材として用いた場合、半導体素子の絶縁不良の原因となる場合がある。そのため、特許文献１の方法で得られたエステル化物を、半導体素子の封止材として用いるためには、残存するスルホン酸類を、半導体素子の絶縁不良等の不具合が生じないレベルまで低減することが必要である。スルホン酸類は、反応生成物を洗浄することにより除去可能であるが、洗浄による除去は、その操作が煩雑な上に、スルホン酸類の除去効率も高いとは言えない。また、さらに過剰な洗浄を行った場合には、半導体素子の封止に必要な耐リフロー性や離型性に関与する低分子量のエステル化物や１－アルケンが除去される場合があった。

先行技術文献

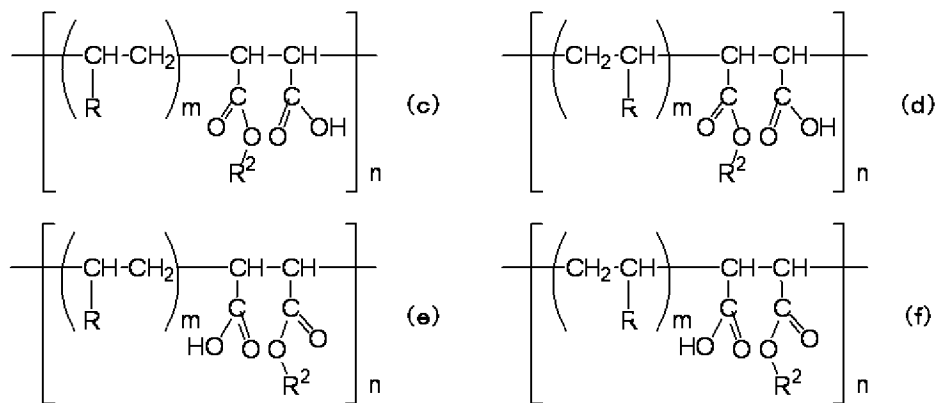
特許文献

[0004] 特許文献１：特願２０１０－１２２１９１

発明の概要

[0005] 本発明はかかる状況に鑑みなされたものであり、精製効率に優れた、半導体素子の封止材として有用なエステル化物の製造方法を提供するものである。

[0006] 本発明によると、炭素数5～80の1-アルケンと無水マレイン酸とを共重合して共重合物を得る工程と、上記共重合物と、炭素数5～25のアルコールとを、トリフルオロメタンスルホン酸の存在下でエステル化反応させて、式(c)～(f)から選択される少なくとも1つの繰り返し単位を含むエステル化物を含有する反応混合物を得る工程を含む、エステル化物の製造方法が提供される。



(式(c)～(f)中、Rは炭素数3～78の脂肪族炭化水素基を示し、R²は炭素数5～25の炭化水素基を示し、mは、前記1-アルケン(X)と前記無水マレイン酸(Y)の共重合モル比X/Yを示し、1/2～10/1であり、nは1以上の整数である。)

[0007] 本発明の一実施形態によると、上記方法は、エステル化物を含有する反応混合物を得る上記工程の後に、遊離トリフルオロメタンスルホン酸を減圧処理により除去する工程をさらに含む。

[0008] 本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記反応混合物は、上記炭素数5～80の1-アルケンを含有する。

[0009] 本発明の一実施形態によると、上記方法において、GPCにより測定される、上記反応混合物中の上記炭素数5～80の1-アルケンの含有割合は、

8面積%以上、20面積%以下である。

[0010] 本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記1-アルケンは、炭素数28～60の1-アルケンである。

[0011] 本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記アルコールは、ステアリルアルコールである。

[0012] 本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記トリフルオロメタンスルホン酸は、上記共重合物と上記炭素数5～25のアルコールとの全質量に対し、100ppm以上、1000ppm以下の量である。

[0013] 本発明によれば、酸無水物と1-アルケンとの重合物と、アルコールとの反応において、トリフルオロメタンスルホン酸を触媒として用いることにより、スルホン酸成分の含有量が低減された反応混合物を得ることができ、エステル化物の効率的な製造方法が実現される。すなわち、スルホン酸成分を除去する必要がないためスルホン酸成分の除去に起因する作業効率の低下を伴うことなく、エステル化物を効率良く得ることができる。また、トリフルオロメタンスルホン酸は、必要に応じて、減圧蒸留により除去することができる。このため、スルホン酸成分の含有量が十分に低減された反応混合物を得ることができる。また、このようにして得られるエステル化物を半導体素子の封止材として用いた場合、スルホン酸成分に起因した半導体素子の絶縁不良等の不具合の発生を低減することができる。

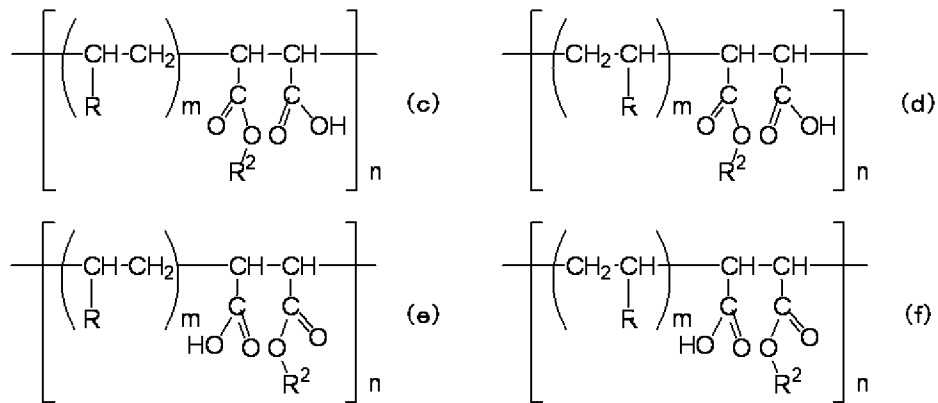
発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明のエステル化物の製造方法について説明する。

本発明のエステル化物の製造方法は、以下の工程を含む。

(a) 炭素数5～80の1-アルケンと無水マレイン酸とを共重合して共重合物を得る工程；および

(b) 工程(a)で得られた共重合物と、炭素数5～25のアルコールとを、トリフルオロメタンスルホン酸の存在下でエステル化反応させて、式(c)～(f)から選択される少なくとも1つの繰り返し単位を含むエステル化物を含有する反応混合物を得る工程。



(式(c)～(f)中、Rは炭素数3～78の脂肪族炭化水素基を示し、R²は炭素数5～25の炭化水素基を示し、mは、上記1-アルケン(X)と上記無水マレイン酸(Y)の共重合モル比X/Yを示し、1/2～10/1であり、nは1以上の整数である。)

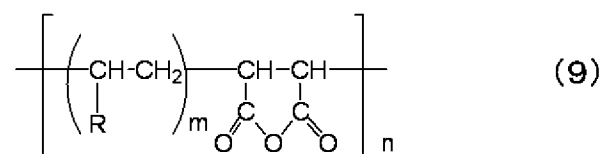
[0015] 上記工程(a)で用いられる炭素数5～80の1-アルケンとしては、例えば、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコンテン、1-ヘキサコンテン、1-オクタコセン、1-トリアコンテン、1-ヘントリアコンテン、1-ドトリアコンテン、1-トリトリアコンテン、1-テトラトリアコンテン、1-ペンタトリアコンテン、1-ヘキサトリアコンテン、1-テトラコンテン、1-ヘンテトラコンテン、1-ドテトラコンテン、1-トリテトラコンテン、1-テトラテトラコンテン、1-ペンタコンテン、1-ヘンペンタコンテン、1-ドペンタコンテン、1-トリペンタコンテン、1-ペンタペンタコンテン、1-ヘキサコンテン、1-ヘプタコンテン、1-オクタコンテン等の直鎖型1-アルケン、3-メチルー1-トリアコンテン、3,4-ジメチルートリアコンテン、3-メチルー1-テトラコンテン、3,4-ジメチルーテトラコンテン等の分岐型1-アルケンなどが挙げられ、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。

[0016] 1-アルケンの炭素数は、得られるエステル化合物を半導体素子の封止材として用いた場合、半導体素子が備えるリードフレームに対する接着性の観

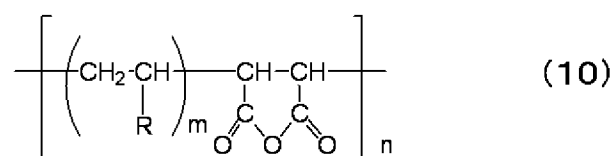
点から、炭素数 10～70 がより好ましく、離型性の観点から、炭素数 28～60 がさらに好ましい。

[0017] 上記工程 (a) で得られる炭素数 5～80 の 1-アルケンと無水マレイン酸との共重合物としては、例えば、式 (9) および式 (10) で示される構造を有する化合物が挙げられ、市販品としては、1-オクタコセン、1-トリアコンテン、1-テトラコンテン、1-ペンタコンテン、1-ヘキサコンテン等を原料として用いたダイヤカルナ（登録商標）30（三菱化学株式会社製商品名）が挙げられる。

[化9]



[化10]



[0018] 上記一般式 (9) 及び (10) 中の R は、炭素数 3～78 の脂肪族炭化水素基を示し、n は 1 以上の整数である。m は、1-アルケンと無水マレイン酸の共重合比を示し、特に制限はないが、1-アルケンを X モル、無水マレイン酸を Y モルとした場合、X/Y、すなわち、m は、1/2～10/1 であり、好ましくは 1/2～5/1 であり、より好ましくは 1/2～2/1 であり、さらに好ましくはほぼ等モル程度の 1/1 前後である。

[0019] 1-アルケンと無水マレイン酸との共重合物の製造方法としては、特に制限はなく、原材料を反応させる等の一般的な共重合方法を用いることができる。反応には、1-アルケンと無水マレイン酸が溶解可能な有機溶剤等を用いてもよい。有機溶剤としては特に制限はないが、トルエンが好ましく、芳香族系溶剤、エーテル系溶剤、ハロゲン系溶剤等も使用できる。反応温度は、使用する有機溶剤の種類によっても異なるが、反応性、生産性の観点から

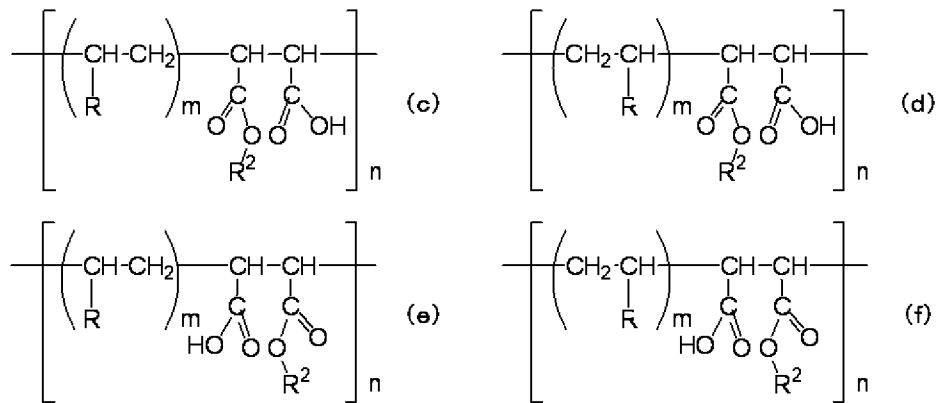
、50～200℃とすることが好ましく、100～150℃とすることがより好ましい。反応時間は、共重合物が得られれば特に制限はないが、生産性の観点から1～30時間とするのが好ましく、より好ましくは2～15時間、さらに好ましくは4～10時間である。反応終了後、必要に応じて、加熱減圧下等で未反応成分、溶剤等を除去することができる。その条件は、温度を100～220℃、より好ましくは120～180℃、圧力を13.3×10³Pa以下、より好ましくは8×10³Pa以下、時間を0.5～10時間とすることが好ましい。また、反応には、必要に応じてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）や過酸化ベンゾイル（BPO）等のラジカル重合系開始剤を加えてもよい。

[0020] 工程（a）で得られた共重合物は、工程（b）において、トリフルオロメタンスルホン酸の存在下、炭素数5～25のアルコールを用いてエステル化される。

[0021] 上記工程（b）で用いられる炭素数5～25のアルコールとしては、例えば、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、2-メチルーデカン-1-オール、2-エチルーデカン-1-オール、2-ヘキシル-オクタン-1-オール、等の直鎖型又は分岐型の脂肪族飽和アルコール、ヘキセノール、2-ヘキセン-1-オール、1-ヘキセン-3-オール、ペンテノール、2-メチルー1-ペンテーノール等の直鎖型又は分岐型の脂肪族不飽和アルコールなどが挙げられ、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。これらのなかでも、得られるエステル化物を半導体素子の封止材として用いた場合の離型性の観点から、炭素数10～25の直鎖型アルコールが好ましく、連続成形性の観点から、炭素数15～20の直鎖型脂肪族飽和アルコールがより好ましい。アルコールの炭素数が上記下限値未満では、連続成形性（離型性）が劣り、上記上限値を超えると半導体素子の銅製リードフレームに対する接着性が低下する傾向がある

。

- [0022] トリフルオロメタンスルホン酸の量は、その性能を発揮するために、共重合体とアルコールの全質量に対して、100ppm以上、1000ppm以下の量とすることが好ましい。上記下限値を下回ると、エステル化触媒として十分機能せず、上記上限値を超えると、得られるエステル化物が酸化される場合がある。エステル化物の酸化物は、半導体素子の封止材として用いられた場合、連続成形性が低下する傾向がある。
- [0023] 工程（a）で得られる共重合体と炭素数5～25のアルコールとのモル比は、特に制限はなく、任意に設定可能であるが、この反応モル比を調整することによって、エステル化物の親水性の程度をコントロールすることが可能であるので、適用する半導体封止材に合わせて適宜設定することが好ましい。反応には、1-アルケンと無水マレイン酸が溶解可能な有機溶剤等を用いてもよい。有機溶剤としては特に制限はないが、トルエンが好ましく、芳香族系溶剤、エーテル系溶剤、ハロゲン系溶剤等も使用できる。反応温度は、使用する有機溶剤の種類によっても異なるが、反応性、生産性の観点から、50～200℃とすることが好ましく、120～170℃がより好ましい。反応時間は、共重合体を得られれば特に制限はないが、生産性の観点から1～30時間とするのが好ましく、より好ましくは2～30時間、さらに好ましくは4～28時間である。反応終了後、必要に応じて、加熱減圧下等で未反応成分、溶剤等を除去することができる。その条件は、温度を100～220℃、より好ましくは120～180℃、圧力を13.3×10³Pa以下、より好ましくは8×10³Pa以下、時間を0.5～10時間とすることが好ましい。
- [0024] 1-アルケンと無水マレイン酸の共重合体を、上記の炭素数5～25のアルコールを用いてエステル化して得られるエステル化物は、式（c）～（f）から選択される少なくとも1つの繰り返し単位を含む。



[0025] 式(c)～(f)中、Rは炭素数3～78の脂肪族炭化水素基を示し、R²は炭素数5～25の炭化水素基を示し、mは、上記1-アルケン(X)と上記無水マレイン酸(Y)の共重合モル比X/Yを示し、1/2～10/1であり、nは1以上の整数である。

[0026] 本発明のエステル化物は、(1)主鎖骨格中に式(c)～(f)のいずれか1種単独を含むもの、(2)主鎖骨格中に式(c)～(f)のいずれか2種以上をランダムに含むか、規則的に含むか、もしくはブロック状に含むもの、等が挙げられ、これらを単独であっても、2種以上の混合物であってもよい。

[0027] 共重合物とアルコールとのエステル化反応の反応収率は、好ましくは70モル%以上であり、より好ましくは80モル%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。

[0028] 工程(b)で得られるエステル化物を含む反応混合物は、工程(a)において未反応で存在する1-アルケンを含んでいてもよい。反応混合物中の1-アルケンの含有割合は、GPCにより測定した場合、8質量%以上、20質量%以下であることが好ましい。含有割合が上記下限値以上であると、離型性を向上する効果が得られる。含有割合が上記上限値以下であると、接着性の低下等を引き起こす恐れが少ない。

[0029] 本発明の方法で得られるエステル化物の数平均分子量は、2000～10000であることが好ましい。上記範囲であれば、エステル化物を半導体の封止材として用いた場合、半導体素子の銅製リードフレームに対する接着性

と離型性との両立が実現できる。

[0030] 1-アルケンと無水マレイン酸の共重合物を、トリフルオロメタンスルホン酸の存在下で、アルコールでエステル化した化合物の配合量は、特に制限はないが、エポキシ樹脂100質量部に対して0.5質量部以上、10質量部以下が好ましく、1質量部以上、5質量部以下がより好ましい。配合量が上記下限値未満では離型性が低下する傾向があり、上記上限値を超えると、酸化が進行した銅製リードフレームに対する接着性が不十分となる傾向がある。

[0031] 本発明において、工程（b）の後、必要に応じて、工程（b）で得られた反応混合物中の遊離トリフルオロメタンスルホン酸を、減圧処理により除去してもよい。上記方法により、トリフルオロメタンスルホン酸の含有量を低減できるため、工程（b）で得られるエステル化物を含む反応性生物は、半導体封止材として用いた場合、半導体素子の銅製リードフレームに対する接着性と離型性が良好である。

実施例

[0032] 以下、本発明について実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明は何らこれらに限定されない。

[0033] （合成例1）

炭素数28～60の1-アルケンと無水マレイン酸との共重合物（ダイヤカルナR30、三菱化学株式会社製）100.0g、およびステアリルアルコール47.0gを、300mlの4つ口セパラブルフラスコに仕込み、70℃で溶解させた後に、10wt%トリフルオロメタンスルホン酸水溶液0.5gを添加した。得られた反応混合物を150℃で5時間攪拌した。

その後、液温を120℃まで冷却して、30Torrの減圧下で、2時間減圧蒸留することにより、遊離のトリフルオロメタンスルホン酸と水を除去して、エステル化物Aを144g得た。GPC測定結果から、エステル化物A中の1-アルケン含有量は15質量%であった。またエステル化物Aの硫黄含有量は74ppmであった。

[0034] (合成例 2)

炭素数 28～60 の 1-アルケンと無水マレイン酸との共重合物（ダイヤカルナ R30、三菱化学株式会社製）100.0 g、およびステアリルアルコール 47.0 g を、300 ml の 4 つ口セパラブルフラスコに仕込み、70℃で溶解させた後に、p-トルエンスルホン酸一水和物 1.5 g を添加した。得られた反応混合物を 150℃で 4 時間攪拌した。

その後、液温を 80℃まで冷却して、アセトン 131.7 g を還流下で 60 分間かけて滴下した。滴下後は攪拌を止め、液温 70℃で 60 分間静置させると、反応母液が 2 層に分離した。未反応のステアリルアルコールおよびスルホン酸成分を含む上層のアセトン層は除去した。残る下層を 30 Torr の減圧下で、90℃で 6 時間減圧留去を行うことにより、残存するアセトン除去して、エステル化物 B を 144 g 得た。GPC 測定結果から、エステル化物 B 中の 1-アルケン含有量は 10 質量%であった。またエステル化物 B の硫黄含有量は 800 ppm であった。

[0035] (合成例 3)

炭素数 28～60 の 1-アルケンと無水マレイン酸との共重合物（ダイヤカルナ R30、三菱化学株式会社製）100.0 g、およびステアリルアルコール 47.0 g を、コンデンサーを装着した 300 ml の 4 つ口セパラスフラスコに仕込み、70℃で溶解させた後に、p-トルエンスルホン酸一水和物 1.5 g を添加した。得られた反応混合物を 150℃で 4 時間攪拌した。

その後、液温を 80℃まで冷却して、アセトン 131.7 g を還流下で 60 分間かけて滴下した。滴下後は攪拌を止め、液温 70℃で 60 分間静置させると、反応母液が 2 層に分離した。未反応のステアリルアルコールおよびスルホン酸成分を含む上層のアセトン層は除去した。この洗浄操作を 3 回行った後、残る下層を 30 Torr の減圧下で、90℃で 6 時間減圧留去を行うことにより、残存するアセトン除去して、エステル化物 C を 135 g 得た。GPC 測定結果から、エステル化物 C 中の 1-アルケン含有量は 7 質量

%であった。またエステル化物Cの硫黄含有量は400ppmであった。

(実施例1)

上記合成例1で得られたエステル化物A、および以下の表に示す成分を、表に示す質量部で配合し、混練温度100℃、混練時間30分の条件で二軸混練して冷却後粉碎し、樹脂組成物を作製した。得られた樹脂組成物を、半導体封止材としての性能（連続成形性）について評価した。結果を表1に示す。

(比較例1～2)

上記合成例2および3で得られたエステル化物BおよびC、および以下の表に示す成分を、表に示す質量部で配合し、混練温度100℃、混練時間30分の条件で二軸混練して冷却後粉碎し、樹脂組成物を作製した。得られた樹脂組成物を、半導体封止材としての性能（連続成形性）について評価した。結果を表1に示す。

[0036] 上記実施例および比較例で使用した各成分について、以下に示す。

エポキシ樹脂1：エポキシ当量185g/eq、融点108℃のビフェニル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシ株式会社製商品名エピコートYX-4000K）

エポキシ樹脂2：エポキシ当量237g/eq、軟化点52℃の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（日本化薬製商品名NC2000）

フェノール樹脂系硬化剤1：水酸基当量199g/eq、軟化点64℃のビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型フェノール樹脂（明和化成株式会社製商品名MEH-7851SS）

無機充填材1：平均粒径10.8μm、比表面積5.1m²/gの球状溶融シリカ

硬化促進剤1：トリフェニルホスフィンとp-ベンゾキノンとの付加物

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（チッソ製商品名S510=GPS-M）

着色剤 1 : カーボンブラック (三菱化学株式会社製商品名カーボン# 5)

[0037] 連続成形性 (エアレントブロック及び型汚れ) の測定方法は以下の通りである。

低圧トランスファー自動成形機 (第一精工 (株) 製、GP-E L F) を用いて、金型温度 175℃、注入圧力 9.8 MPa、硬化時間 70 秒の条件で、エポキシ樹脂組成物によりチップなどを封止して 80 ピンクウッドフラットパッケージ (80 p Q F P ; 銅製リードフレーム、パッケージ外寸 : 14 mm×20 mm×2 mm 厚、パッドサイズ : 6.5 mm×6.5 mm、チップサイズ 6.0 mm×6.0 mm×0.35 mm 厚) を得る成形を、連続で 400 ショットまで行った。

エアレントブロックの評価については、50 ショット毎に金型を目視により観察することで、エアレントブロック (エアレント (幅 0.5 mm、厚さ 50 μm) 部に樹脂硬化物が固着してエアレントを塞いだ状態) の有無を確認し、次の 4 段階で評価した。好ましい順は、A、B、C・・・の順であるが、C ランク以上であれば実用可能範囲である。評価結果を下記に示した。

A : 400 ショットまで問題なし

B : 300 ショットまでにエアレントブロック発生

C : 200 ショットまでにエアレントブロック発生

D : 100 ショットまでにエアレントブロック発生

型汚れについては、400 ショット成形後の金型を観察し、ゲート口からの汚れの広がり具合の程度から、次の 5 段階で評価した。好ましい順は、A、B、C・・・の順であるが、C ランク以上であれば実用可能範囲である。

A : 汚れなし

B : 汚れの広がりキャビティ表面の 20 面積%以下

C : 汚れの広がりキャビティ表面の 20 面積%超～40 面積%以下

D : 汚れの広がりキャビティ表面の 40 面積%超～60 面積%以下

E : 汚れの広がりキャビティ表面の 60 面積%超

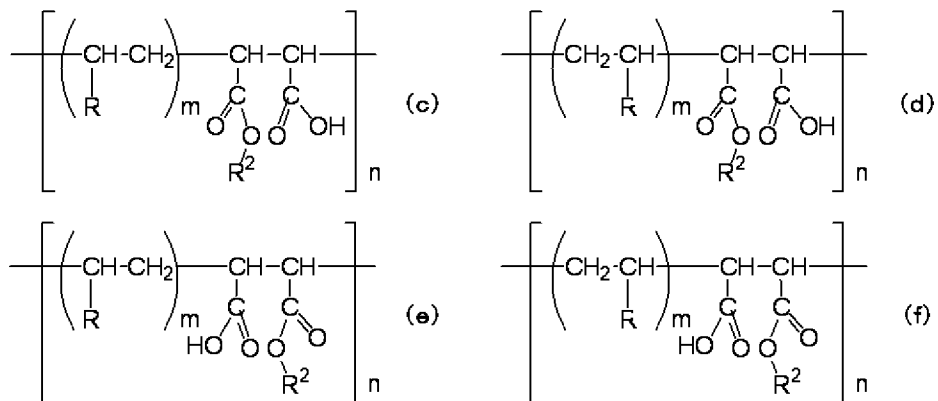
表 1

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
エポキシ樹脂組成物の組成 [質量部]	エポキシ樹脂 1	3.01	3.01	3.01
	エポキシ樹脂 2	3.01	3.01	3.01
	フェノール樹脂系硬化剤 1	5.18	5.18	5.18
	無機充填材 1	88	88	88
	エステル化合物 A	0.20		
	エステル化合物 B		0.20	
	エステル化合物 C			0.20
	硬化促進剤 1	0.27	0.27	0.27
	カップリング剤 1	0.03	0.03	0.03
	着色剤 1	0.30	0.30	0.30
	連続成形性	エアベントブロック 型汚れ A	A	B

請求の範囲

[請求項1] 炭素数5～80の1-アルケンと無水マレイン酸とを共重合して共重合物を得る工程と、

前記共重合物と、炭素数5～25のアルコールとを、トリフルオロメタンスルホン酸の存在下でエステル化反応させて、式(c)～(f)から選択される少なくとも1つの繰り返し単位を含むエステル化物を含有する反応混合物を得る工程を含む、エステル化物の製造方法。



(式(c)～(f)中、Rは炭素数3～78の脂肪族炭化水素基を示し、R²は炭素数5～25の炭化水素基を示し、mは、前記1-アルケン(X)と前記無水マレイン酸(Y)の共重合モル比X/Yを示し、1/2～10/1であり、nは1以上の整数である。)

[請求項2] エステル化物を含有する反応混合物を得る前記工程の後に、遊離トリフルオロメタンスルホン酸を減圧処理により除去する工程をさらに含む、請求項1に記載の方法。

[請求項3] 前記反応混合物が、前記炭素数5～80の1-アルケンを含有する、請求項1に記載の方法。

[請求項4] GPCにより測定される、前記反応混合物中の前記炭素数5～80の1-アルケンの含有割合が、8質量%以上、20質量%以下である、請求項3に記載の方法。

[請求項5] 前記1-アルケンが、炭素数28～60の1-アルケンである、請求項1に記載の方法。

[請求項6] 前記アルコールが、ステアリルアルコールである、請求項1に記載の方法。

[請求項7] 前記トリフルオロメタンスルホン酸が、前記共重合物と前記炭素数5～25のアルコールとの全質量に対し、100ppm以上、1000ppm以下の量である、請求項1に記載の方法。