

明 細 書

発明の名称：

半導体封止用エポキシ樹脂組成物およびこれを用いた半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、半導体封止用エポキシ樹脂組成物、およびこれを用いた半導体装置に関する。より具体的には、銅製リードフレームを使用する場合において、酸化が進行した銅に対する接着性および成形金型との離型性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物、およびその半導体封止用エポキシ樹脂組成物を使用した半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置（以下、「半導体パッケージ」、「パッケージ」とも称す）の組立工程において、半導体素子（以下、「半導体チップ」、「チップ」とも称す）のアルミニウム電極とリードフレームのインナーリードとの間の接続は、現在、金線を熱圧着することによる電氣的接続が主流である。また近年、電子機器の小型化、軽量化、高性能化の市場動向に伴い、電子部品の高集積化、多ピン化が進んできている。そのため、以前より複雑なワイヤーボンディング工程が要求されようになっており、銅製リードフレームを使用する場合、200～250℃の高温状態に長時間曝されることで、銅表面の酸化がより進行するようになってきている。

[0003] このような状況下、従来の未酸化の銅表面に対する接着性が優れている半導体封止材であっても、表面状態の異なる酸化が進行した銅に対しては接着性が劣る場合が多く、樹脂封止成形後の型抜き時や半田リフロー時に、封止樹脂硬化物とリードフレームとの界面で剥離が起きる場合がある。

[0004] 剥離を抑制するためにリードフレーム等のインサート品と封止樹脂硬化物との接着性を向上させることは、封止樹脂硬化物の成形金型に対する離型性を向上させることと相反するものであるため、リードフレーム等のインサート品との接着性を向上させると成形金型からの離型性が劣ることとなり、成

形性が低下する場合があった。

- [0005] 電子部品の高集積化による、銅製リードフレームの酸化が問題になる以前は、接着性と離型性を両立するために、酸化ポリエチレンワックスと、１－アルケンとマレイン酸の共重合体の半エステル化物と、を離型剤として併用添加する手法が提案されている。（例えば、特許文献１、２参照。）この手法によれば、未酸化の銅に対する接着性と離型性には優れるものの、酸化ポリエチレンワックスを併用しているため、酸化された銅フレームに対する封止樹脂の接着力が低下する問題点があった。さらに、１－アルケンとマレイン酸の共重合体の半エステル化物と非酸化のポリエチレンワックス併用した場合、接着力は良好であるが、連続成形中にカル張り付きなどのトラブルが起きる等、離型性に問題があった。

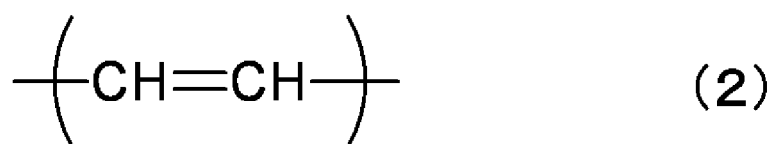
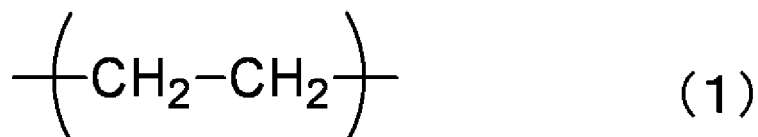
先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献１：特許第３９７５３８６号公報
特許文献２：特許第４０１０１７６号公報

発明の概要

- [0007] 本発明は、半導体封止用エポキシ樹脂組成物に、特定の添加剤を使用することにより、酸化が進行した銅製リードフレームに対する接着性が良好で、かつ離型性、連続成形性にも優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物、およびこれにより封止した素子を備えた半導体装置を提供するものである。
- [0008] 本発明によると、（Ａ）エポキシ樹脂、（Ｂ）硬化剤、（Ｃ）無機充填材、（Ｄ）式（１）および式（２）の構造を有する炭化水素化合物、および



(E) エステル基を有する炭化水素化合物を含む、半導体封止用エポキシ樹脂組成物が提供される。

[0009] 本発明の一実施形態によると、上記半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、上記(D)成分はアルケンである。

[0010] 本発明の一実施形態によると、上記半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、上記(D)成分は炭素数10以上のアルケンである。

[0011] 本発明の一実施形態によると、上記半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、上記(D)成分が炭素数10以上の1-アルケンである。

[0012] 本発明の一実施形態によると、上記半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、上記(D)成分は炭素数28以上の1-アルケンである。

[0013] 本発明の一実施形態によると、上記半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、上記(E)成分は、1-アルケンと無水マレイン酸の共重合体を脂肪族アルコールで半エステル化した化合物およびモンタン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1つの炭化水素化合物である。

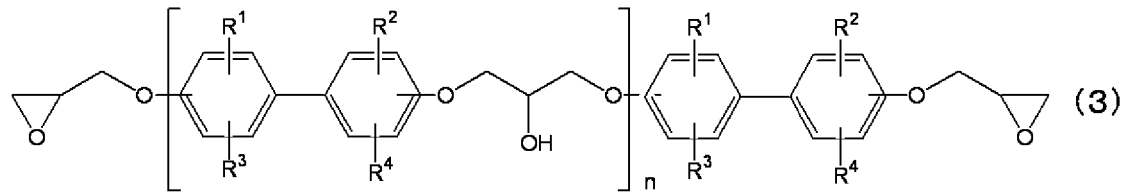
[0014] 本発明の一実施形態によると、上記半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、上記(E)成分は、炭素数5～60の1-アルケンと無水マレイン酸の共重合体を、炭素数10～25の長鎖脂肪族アルコールで半エステル化した化合物である。

[0015] 本発明の一実施形態によると、上記半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、上記(E)成分は、炭素数28～60の1-アルケンと無水マレイン酸の共重合体を、炭素数15～20の長鎖脂肪族アルコールで半エステル化した化合物である。

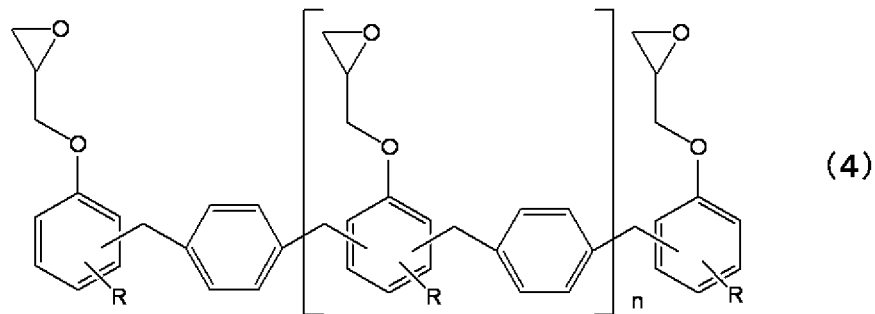
[0016] 本発明の一実施形態によると、上記半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、上記(D)成分と上記(E)成分の配合比率は、質量比で1：4～1：20である。

[0017] 本発明の一実施形態によると、上記半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、上記(A)成分は、式(3)で示されるビフェニル型エポキシ樹脂、式(4)で示される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

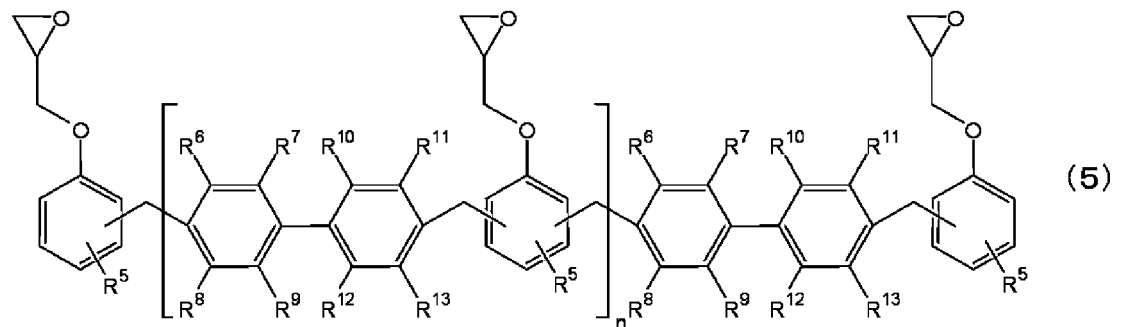
シ樹脂、および式（５）で示されるビフェニレン骨格を有するフェノールアラキル型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも１つのエポキシ樹脂を含む。



（式（３）において、 $R^1 \sim R^4$ は、水素原子、あるいは炭素数１～１０の置換または非置換の炭化水素基であり、全てが同一でも異なってもよく、 n は０～３の整数である。）



（式（４）において、 R は、水素原子、あるいは炭素数１～１０の置換または非置換の炭化水素基であり、全てが同一でも異なってもよく、 n は０～２０の整数である。）



（式（５）において、 $R^5 \sim R^{13}$ は、水素原子、あるいは炭素数１～１０の置換または非置換の炭化水素基であり、全てが同一でも異なってもよく、 n は０～３の整数である。）

[0018] また、本発明によれば、上記半導体封止用エポキシ樹脂組成物で封止され

た半導体素子を含む半導体装置が提供される。

- [0019] 本発明によれば、酸化が進行した銅製リードフレームに対する接着性、および成形時の離型性、連続成形性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得ることができる。また、この半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて I C、L S I 等の電子部品を封止すれば信頼性に優れた半導体装置を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]本発明に係る半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いた半導体装置の一例について、断面構造を示した図である。

[図2]本発明に係る半導体封止用エポキシ樹脂組成物の離型時荷重を評価するための評価用金型で成形後の中型の状態を示す平面概略図である。

[図3]図2の中型の成形品付近のA部の断面構造を示す概略図である。

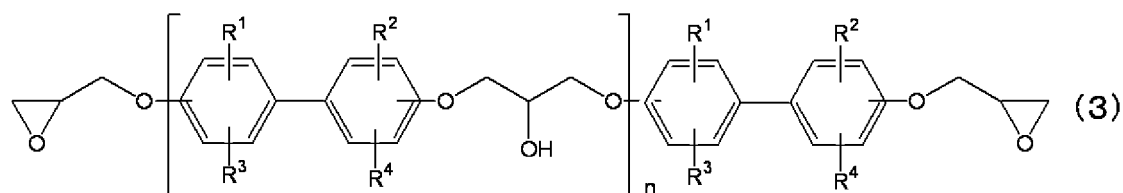
発明を実施するための形態

- [0021] 本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤、(C)無機充填材、(D)式(1)および式(2)の構造を有する炭化水素化合物、(E)エステル基を有する炭化水素化合物を含む。これにより、酸化が進行した銅製リードフレームに対する接着性、および成形時の離型性、連続成形性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得ることができる。本発明の半導体装置は、上述の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物で、半導体素子が封止されていることを特徴とする。これにより、信頼性に優れた半導体装置を得ることができる。以下、本発明について詳細に説明する。

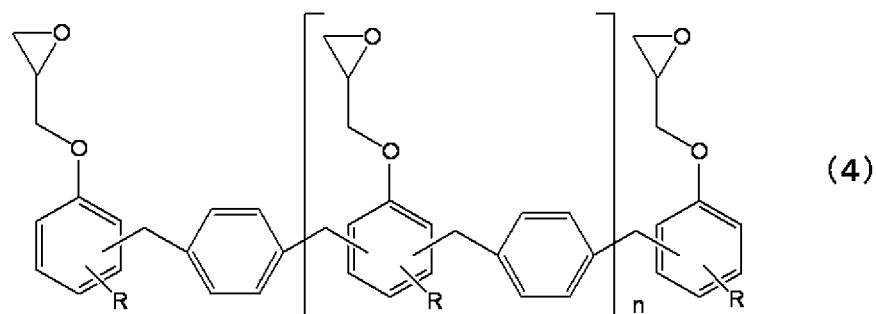
- [0022] 先ず、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物について説明する。本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物において用いられるエポキシ樹脂(A)は、半導体封止用エポキシ樹脂組成物に一般に使用されているものを使用できる。これらの例としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA

、ビスフェノールF等のフェノール類および／または α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合または共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したもの、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールA/D等のジグリシジルエーテル、アルキル置換または非置換のビフェノールのジグリシジルエーテルであるビフェニル型エポキシ樹脂、フェノール類および／またはナフトール類とジメトキシパラキシレンまたはビス（メトキシメチル）ビフェニルから合成されるフェノールアラルキル樹脂のエポキシ化物、スチルベン型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、フタル酸、ダイマー酸等の多塩基酸とエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンとフェノール類の共縮合樹脂のエポキシ化物であるジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン環を有するエポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、テルペン変性エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、およびこれらのエポキシ樹脂をシリコーン、アクリロニトリル、ブタジエン、イソプレン系ゴム、ポリアミド系樹脂等により変性したエポキシ樹脂などが挙げられ、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。

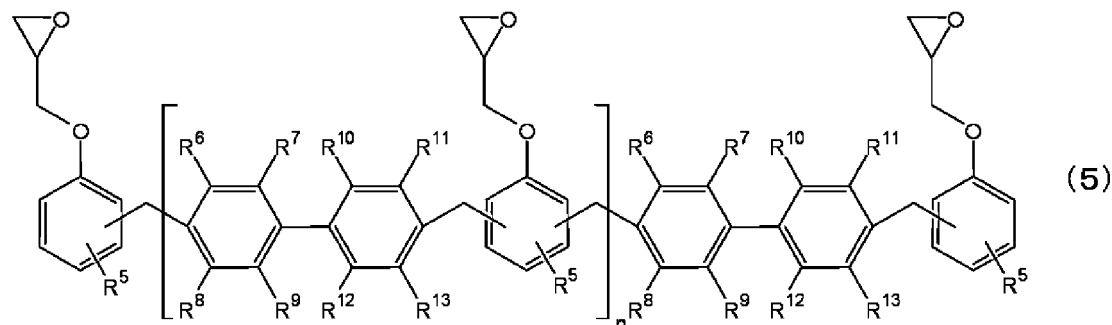
[0023] 中でも、酸化が進行した銅製リードフレームに対する接着性の観点から、式（3）で示されるビフェニル型エポキシ樹脂、式（4）で示されるフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂、および式（5）で示されるビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂が好ましい。



(式(3)において、 $R^1 \sim R^4$ は、水素原子、あるいは炭素数1～10の置換または非置換の炭化水素基であり、全てが同一でも異なってもよく、 n は0～3の整数である。)



(式(4)において、 R は、水素原子、あるいは炭素数1～10の置換または非置換の炭化水素基であり、全てが同一でも異なってもよく、 n は0～20の整数である。)



(式(5)において、 $R^5 \sim R^{13}$ は、水素原子、あるいは炭素数1～10の置換または非置換の炭化水素基であり、全てが同一でも異なってもよく、 n は0～3の整数である。)

[0024] 式(3)中の $R^1 \sim R^4$ は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～10の

アリール基、および、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数6～10のアラルキル基からなる群から選ばれるが、中でも水素原子またはメチル基が好ましい。式(3)で示されるビフェニル型エポキシ樹脂としては、4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)ビフェニルまたは4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂、エピクロルヒドリンと4, 4'-ビフェノールまたは4, 4'-(3, 3', 5, 5'-テトラメチル)ビフェノールとを反応させて得られるエポキシ樹脂等が挙げられ、中でも、4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂がより好ましく、例えば、YX-4000K、YX-4000H(ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。このビフェニル型エポキシ樹脂を使用する場合、酸化が進行した銅製リードフレームに対する接着性が向上する。その配合量は、その性能を発揮するために、用いられるエポキシ樹脂全量に対して20質量%以上とすることが好ましく、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましい。

- [0025] 式(4)中のRは、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～10のアリール基、および、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数6～10のアラルキル基からなる群から選ばれ、中でも水素原子またはメチル基が好ましい。式(4)で示される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としては、n=0成分を主成分とするエポキシ樹脂がより好ましく、例えば、NC2000(日本化薬株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。こ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を使用する場合、架橋点間距離が広がるため、硬化物の弾性率を低減できる。その配合量は、その性能を発揮するために、用いられるエポキシ樹脂全

量に対して10質量%以上とすることが好ましく、20質量%以上がより好ましい。

[0026] 式(5)中の $R^5 \sim R^{13}$ は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基等の炭素数1~10のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~10のアルコキシル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6~10のアリール基、および、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数6~10のアラルキル基からなる群から選ばれ、中でも水素原子またはメチル基が好ましい。式(5)で示される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としては、 $n=0$ 成分を主成分とするエポキシ樹脂がより好ましく、例えば、NC-3000L(日本化薬株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。この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を使用する場合、架橋点間距離が広がるため、硬化物の弾性率を低減できる。その配合量は、その性能を発揮するために、用いられるエポキシ樹脂全量に対して10質量%以上とすることが好ましく、20質量%以上がより好ましい。

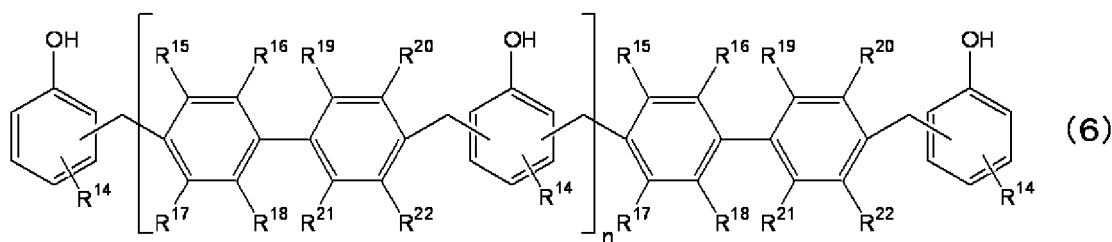
[0027] 式(3)で示されるビフェニル型エポキシ樹脂、式(4)で示されるフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂、および式(5)で示されるビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂は、それぞれ単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合には、それらの配合量は、用いられるエポキシ樹脂全量に対して合計で50質量%以上とすることが好ましく、70質量%以上とすることがより好ましい。

[0028] 本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物で用いられる(A)成分のエポキシ樹脂全体の配合割合としては、特に限定されないが、全半導体封止用エポキシ樹脂組成物中に、1質量%以上、15質量%以下であることが好ましく、2質量%以上、10質量%以下であることがより好ましい。(A)成分のエポキシ樹脂全体の配合割合が上記下限値以上であると、流動性の低下等

を引き起こすおそれが少ない。(A)成分のエポキシ樹脂全体の配合割合が上記上限値以下であると、耐半田性の低下等を引き起こすおそれが少ない。

[0029] 本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物において用いられる硬化剤(B)は、半導体封止用エポキシ樹脂組成物に一般に使用されているものを使用できる。その例としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェニルフェノール、アミノフェノール等のフェノール類および/または α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合または共縮合させて得られる樹脂、フェノール類および/またはナフトール類とジメトキシパラキシレンまたはビス(メトキシメチル)ビフェニルから合成されるフェノールアラルキル樹脂などが挙げられ、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。

[0030] 中でも、流動性、低吸湿性の観点から、式(6)で示されるビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂が好ましい。



(ここで、 $R^{14} \sim R^{22}$ は水素原子、あるいは炭素数1～10の置換または非置換の炭化水素基であり、全てが同一でも異なってもよく、 n は0～10の整数である。)

[0031] 式(6)中の $R^{14} \sim R^{22}$ は全てが同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～10のアリール基、および、ベンジル基、

フェネチル基等の炭素数6～10のアラルキル基などの炭素数1～10の置換または非置換の炭化水素基からなる群から選ばれるが、中でも水素原子およびメチル基が好ましい。式(6)で示されるビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂としては、例えば、 $R^{14} \sim R^{22}$ が全て水素原子である化合物等が挙げられ、中でも熔融粘度の観点から、 $n=0$ 成分を50質量%以上含む縮合体の混合物が好ましい。このような化合物としては、MEH-7851SS（明和化成株式会社製商品名）が市販品として入手可能である。このビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂を使用する場合、その配合量は、その性能を発揮するために、用いられる硬化剤全量に対して50質量%以上とすることが好ましく、70質量%以上がより好ましい。

[0032] 本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物で用いられる硬化剤(B)の配合割合は、特に限定されないが、全半導体封止用エポキシ樹脂組成物中に、0.5質量%以上、12質量%以下であることが好ましく、1質量%以上、9質量%以下であることがより好ましい。硬化剤(B)の配合割合が上記下限値以上であると、流動性の低下等を引き起こすおそれが少ない。硬化剤(B)の配合割合が上記上限値以下であると、耐半田性の低下等を引き起こすおそれが少ない。

[0033] (A)成分のエポキシ樹脂と(B)成分の硬化剤との当量比、すなわち、エポキシ樹脂(A)中のエポキシ基数/硬化剤(B)中の水酸基数の比は、特に制限はないが、それぞれの未反応分を少なく抑えるために0.5～2の範囲に設定されることが好ましく、0.6～1.5の範囲に設定されるがより好ましい。また、成形性、耐リフロー性に優れる半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得るためには0.8～1.2の範囲に設定されることがさらに好ましい。

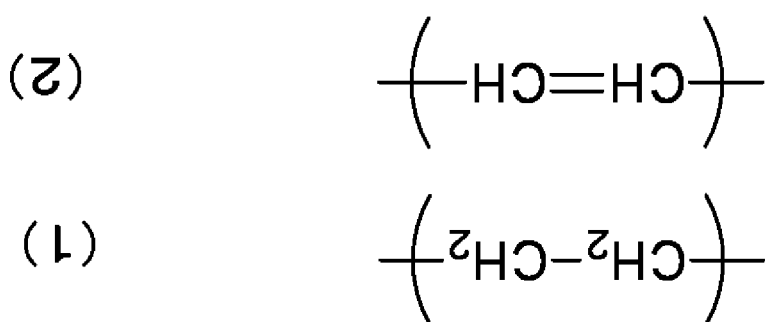
[0034] 本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物において用いられる無機充填材(C)は、吸湿性低減、線膨張係数低減、熱伝導性向上および強度向上のために半導体封止用エポキシ樹脂組成物に配合される。この例としては、熔融

シリカ、結晶シリカ、アルミナ、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、またはこれらを球形化したビーズ、ガラス繊維などが挙げられる。さらに、難燃効果のある無機充填材としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛等が挙げられる。これらの無機充填材は単独で用いても２種以上を組み合わせ用いてもよい。上記の無機充填材の中で、線膨張係数低減の観点からは溶融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましく、充填材形状は成形時の流動性および金型摩耗性の点から球形が好ましい。

[0035] 無機充填材（Ｃ）の配合量は、成形性、吸湿性、線膨張係数の低減および強度向上の観点から、半導体封止用エポキシ樹脂組成物に対して８０質量％以上、９６質量％以下の範囲が好ましく、８２質量％以上、９２質量％以下の範囲がより好ましく、８６質量％以上、９０質量％以下の範囲がさらに好ましい。下限値未満では信頼性が低下する傾向があり、上限値を超えると成形性が低下する傾向がある。

[0036] 本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物において用いられる（Ｄ）成分の式（１）および式（２）の構造を有する炭化水素化合物は、離型性向上のために半導体封止用エポキシ樹脂組成物に配合される。このような炭化水素化合物としては、例えば、１－ヘキセン、２－ヘキセン、１，３－ヘキサジエン、１－オクテン、２－オクテン、３－オクテン、１，３－オクタジエン、１－デセン、２－デセン、３－デセン、４－デセン、１，３－デカジエン、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

タコニン、１－ヘキサコニン等の直鎖型不飽和炭化水素化合物、３－メチル－１－トリアコニン、３，４－ジメチル－トリアコニン、３－メチル－１－テトラコニン、３，４－ジメチル－テトラコニン等の分岐型不飽和炭化水素などが挙げられ、これらを単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。



[0037] 上記不飽和炭化水素の中で、保存性、化学的安定性の観点から、アルケンが好ましく、成形品中にボイドが出来にくい観点から炭素数１０以上のアルケンがより好ましく、離型性の観点から炭素数１０以上の１－アルケンがさらに好ましく、炭素数２８以上の１－アルケンが特に好ましい。１－アルケンの炭素数が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おそれがある。

[0038] 本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物で用いられる（Ｄ）成分の割合は、特に限定されないが、（Ａ）成分のエポキシ樹脂１００質量部に対して、０．０１質量部以上、０．１質量部以下が好ましく、０．０２質量部以上、０．０４質量部以下がより好ましい。配合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。配合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おそれがない。

[0039] 本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物において用いられるエステル基を有する炭化水素化合物（Ｅ）は、特に制限はないが、例えば、１－アルケンと無水マレイン酸の共重合体を脂肪族アルコールで半エステル化した化合物、モンタニ酸エステルなどが挙げられる。これらのエステル基を有する炭

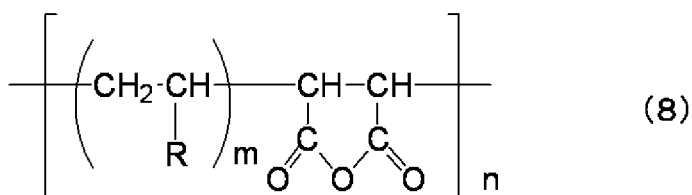
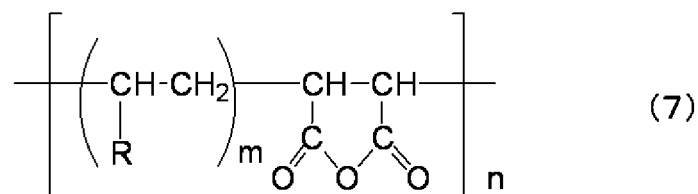
化水素化合物は単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。エステル基を有する炭化水素化合物(E)は、エポキシ樹脂(A)や硬化剤(B)中に(D)成分を分散させる効果が高く、(D)成分と併用することにより、酸化が進行した銅製リードフレームに対する接着力や離型性の向上に有効である。

[0040] 1-アルケンと無水マレイン酸の共重合体を長鎖脂肪族アルコールで半エステル化した化合物の合成に用いられる1-アルケンモノマーとしては、特に制限はないが、例えば、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。1-アルケンと無水マレイン酸の共重合体を長鎖脂肪族アルコールで半エステル化した化合物の合成に用いられる1-アルケンモノマーの炭素数は、酸化が進行した銅製リードフレームに対する接着性の観点で5~60が好ましく、連続成形性(離型性)の観点から炭素数28~60がさらに好ましい。

[0041] 1-アルケンと無水マレイン酸の共重合体を長鎖脂肪族アルコールで半エステル化した化合物の合成に用いられる長鎖脂肪族アルコールとしては、特に制限はないが、例えば、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール等の直鎖型また

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-1-ペンテノール等の直鎖型また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、離型荷重の観点から炭素数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。1-アルケンと無水マレイン酸の共重合体を長鎖脂肪族アルコールで半エステル化した化合物の合成に用いられる長鎖脂肪族アルコールの炭素数が下限値未満では、連続成形性（離型性）が劣り、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低下する。

[0042] 本発明の（E）成分の合成に用いられる1-アルケンと無水マレイン酸との共重合物は、特に制限はないが、例えば、式（7）で示される化合物、式（8）で示される化合物等が挙げられ、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）が入手可能である。



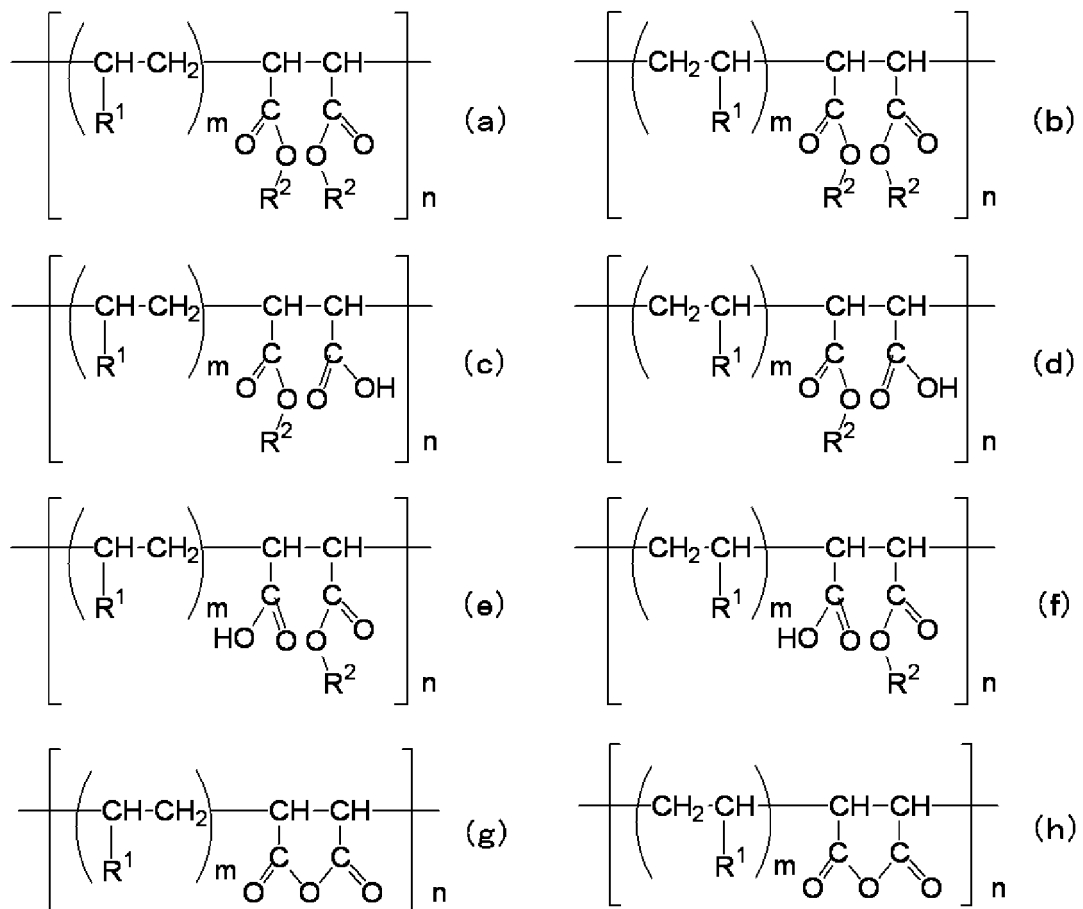
[0043] 式（7）および（8）中のRは、炭素数3～58の脂肪族炭化水素基を示し、nは1以上の整数である。mは、1-アルケンと無水マレイン酸の共重合比を示し、特に制限はないが、1-アルケンをXモル、無水マレイン酸をYモルとした場合、X/Y、すなわち、mは1/2～10/1が好ましく、ほぼ等モル程度の1/1前後がより好ましい。

[0044] 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。

[0045] 1-アルケンと無水マレイン酸の共重合物を長鎖脂肪族アルコールでエステル化する方法としては、特に制限はなく、共重合物にアルコールを付加反応させる等の一般的手法を挙げることができる。1-アルケンと無水マレイン酸の共重合物とアルコールとの反応モル比は、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、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、目的の封止用エポキシ樹脂組成物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、100～150℃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、必要に応じてトリエチルアミン、N、Nジメチルアミノピリジン等のアミン系触媒、硫酸、パラトルエンスルホン酸等の酸触媒等の反応触媒を加えてもよい。

[0046] 1-アルケンと無水マレイン酸の共重合物を長鎖脂肪族アルコールでエステル化した化合物としては、例えば、下記の式(a)または(b)で示されるジエステル、および、式(c)～(f)で示されるモノエステルから選ばれる1種以上を、繰り返し単位として含む化合物等が挙げられる。このような化合物は、式(g)または(h)で示されるノンエステルをさらに含んでもよい。このような化合物としては、その主鎖骨格が、(1) (a)～(f)のいずれか1種を含む、(2) (a)～(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、またはブロック状に含む、(3) (a)～(f)のいずれか1種または2種以上と、(g)および/または(h)をランダムに含むか、規則的に含むか、またはブロック状に含む。このような化合物は、1種単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、(4) (g)および(h)をランダムに含むか、規則的に含むか、またはブロック状に含む化合物、および/または、(5) (g)または(h)のいずれか一方から構成される化合物を含んでもよい。1-アルケンと無水マレイン酸の共重合物を長鎖脂肪族アルコールでエステル化した化合物のエステル化率は、離型性および接着性の観点から、20モル%以上とすることが好ましく、1-アルケンと無水マレイン酸の共重合物を長鎖脂肪族アルコールでエステル化した化合物としては式(c)～(f)で示されるモノエステルのいずれか1種または2種以上を合わせて20モル%以上含む化合物が好ましく、30モル%以上含む化合物がより好ましい。



[0047] 式 (a) ~ (h) 中の R^1 は炭素数 3 ~ 58 の脂肪族炭化水素基を示し、 R^2 は炭素数 10 ~ 25 の炭化水素基を示す。 m は、1-アルケン (X) と無水マレイン酸 (Y) の共重合モル比 X/Y を示し、 $1/2 \sim 10/1$ が好ましく、 $1/1$ 前後がより好ましい。

[0048] 1-アルケンと無水マレイン酸の共重合物を長鎖脂肪族アルコールでエステル化した化合物の数平均分子量は、繰返し単位が 1 以上であれば特に制限はなく、どの分子量領域でも、(D) 成分との併用により、酸化が進行した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が、好ましくは数平均分子量が 2000 ~ 10000 である。

[0049] 1-アルケンと無水マレイン酸の共重合物を長鎖脂肪族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、(A) 成分のエポキシ樹脂 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。

[0050] モンタン酸エステルとしては、例えば、モンタン酸エステルワックス、モンタン酸エステルワックスの部分ケン化物等が挙げられる。モンタン酸エステルは、工業的には、モンタン酸と、エチレングリコール、ブチレングリコール等のジオール化合物、あるいは、グリセリン等のトリオール化合物等とを脱水縮合反応させたモンタン酸エステル化物、さらにこれとカルシウム等でケン化したものとの混合物等が市販されている。これらの中では、酸化銅に対する接着性の観点で、エチレングリコールジモンタン酸エステル、グリセリントリモンタン酸エステルが好ましい。このような化合物としては、リコワックス（登録商標）E、リコルブ（登録商標）WE 4（ともに、クラリアントジャパン株式会社製商品名）が市販品として入手可能である。

[0051] 本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物中の（D）成分と（E）成分の合計の配合量は、特に制限はないが、（A）成分のエポキシ樹脂 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。配合量が下限値未満では離型性が低下する傾向があり、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。

[0052] （D）成分と（E）成分の配合比率は 1 : 4 ~ 1 : 20 が好ましい。上記範囲より（D）成分配合量が多いと、（D）成分がエポキシ樹脂組成物中に分散しきらず、パッケージ表面の汚れがひどくなり、酸化が進行した銅製リードフレームに対する接着性も低下する傾向にある。上記範囲より（D）成分配合量が少ないと、連続成形性が悪くなる傾向にある。

[0053] 本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、更に硬化促進剤を含有しても良い。硬化促進剤は、半導体封止用エポキシ樹脂組成物に一般に使用されているもので特に制限はないが、例えば、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ（4, 3, 0）ノネン、5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0

）ウンデセン-7等のシクロアミジン化合物および、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の3級アミン化合物およびこれらの誘導体、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物およびこれらの誘導体、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス（4-メチルフェニル）ホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン等の有機ホスフィン、およびこれらの有機ホスフィンに1, 4-ベンゾキノン、2, 5-トルキノン、1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジメチルベンゾキノン、2, 6-ジメチルベンゾキノン、2, 3-ジメトキシ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノン、2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノン、フェニル-1, 4-ベンゾキノン等のキノン化合物、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノール樹脂等の π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物等の有機リン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩およびこれらの誘導体などが挙げられ、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。中でも成形性の観点から、有機リン化合物が好ましく、有機ホスフィンおよび有機ホスフィンとキノン化合物との付加物がより好ましく、トリフェニルホスフィン、および、トリフェニルホスフィン、トリス（4-メチルフェニル）ホスフィン、トリス（4-メトキシフェニル）ホスフィン等の第三ホスフィンとp-ベンゾキノン、1, 4-ナフトキノン等のキノン化合物との付加物がさらに好ましい。

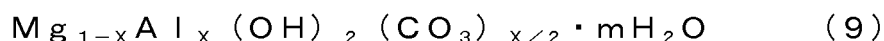
[0054] 硬化促進剤の配合量は、硬化促進効果が達成される量であれば特に制限されるものではないが、エポキシ樹脂（A）100質量部に対して0.1質量部以上、10質量部以下が好ましく、1質量部以上、5質量部以下がより好ましい。配合量が下限値未満では短時間での硬化性に劣る傾向があり、配合量が上限値を超えると硬化速度が速すぎて未充填等により良好な成形品を得

ることが困難になる傾向がある。

[0055] 本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には、耐半田ストレス性と、流動性の良好なエポキシ樹脂組成物を得る目的で、シロキサン付加重合体を添加することができる。シロキサン付加重合体としては特に制限はなく、従来公知のものを用いることができるが、例えば、ジメチルシロキサンのメチル置換基の一部を、アルキル基、エポキシ基、カルボキシル基、およびアミノ基等の置換基で置換した変性シリコーンオイルなどが挙げられる。

[0056] シロキサン付加重合体変性物は1種または2種以上混合して、エポキシ樹脂組成物全体に対し0.1質量%以上、2質量%以下の割合で 사용할 ことができる。配合量が上限値を超える場合には、表面汚染が発生しやすく、レジブリードが長くなるおそれがあり、配合量が下限値未満の場合には、十分な低弾性率、離型剤の分散性を得ることができなくなるという問題点があり得る。

[0057] 本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には、IC等の半導体素子の耐湿性、高温放置特性を向上させる観点から、陰イオン交換体を添加することもできる。陰イオン交換体としては特に制限はなく、従来公知のものを用いることができるが、例えば、ハイドロタルサイトや、アンチモン、ビスマス、ジルコニウム、チタン、スズ、マグネシウム、アルミニウムから選ばれる元素の含水酸化物等が挙げられ、これらを単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。中でも、下記一般式(9)で示されるハイドロタルサイトおよびビスマスの含水酸化物が好ましい。



(一般式(9)において、 $0 < x \leq 0.5$ 、 m は正の整数。)

[0058] 陰イオン交換体の配合量は、ハロゲンイオン等のイオン性不純物を捕捉できる十分な量であれば特に制限はないが、エポキシ樹脂(A)100質量部に対して0.1質量部以上、30質量部以下が好ましく、1質量部以上、10質量部以下がより好ましく、2質量部以上、5質量部以下がさらに好ましい。配合量が下限値未満ではイオン性不純物の捕捉が不十分になる傾向があ

り、上限値を超えた場合それ以下に比べて効果に大差がないため経済的に不利である。

[0059] 本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には、樹脂成分と無機充填材との接着性を高めるために、必要に応じて、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、ビニルシラン等の各種シラン系化合物、チタン系化合物、アルミニウムキレート類、アルミニウム／ジルコニウム系化合物等の公知のカップリング剤を添加することができる。これらを例示すると、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（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、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシド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、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（ β -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、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -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等のシラン系カップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル-アミノエチル）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2，2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）

[0062] 本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、各種原材料を均一に分散混合できるのであれば、いかなる手法を用いても調製できるが、一般的な手法として、所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、ニータ、押出機等によって溶融混練した後、冷却、粉碎する

方法を挙げることができる。成形条件に合うような寸法および質量でタビレット化すると使いやすい。

[0063] また、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、各種有機溶剤に溶かして液状半導体封止用エポキシ樹脂組成物として使用することもでき、この液状半導体封止用エポキシ樹脂組成物を板またはフィルム上に薄く塗布し、樹脂の硬化反応が余り進まないような条件で有機溶剤を飛散させることによって得られるシートあるいはフィルム状の半導体封止用エポキシ樹脂組成物として使用することもできる。

[0064] 次に、本発明の半導体装置について説明する。本発明の半導体装置は、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物により半導体素子を封止することにより得られる。このような半導体装置としては、銅リードフレームの支持部に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子等の素子を搭載し、必要な部分を本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物で封止した、半導体装置などが挙げられる。また、このような半導体装置としては、例えば、銅リードフレーム上に半導体素子を固定し、ボンディングパッド等の素子の端子部とリード部をワイヤーボンディングやバンプで接続した後、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いてトランスファー成形などにより封止してなる、DIP (Dual In-line Package)、PLCC (Plastic Leaded Chip Carrier)、QFP (Quad Flat Package)、SOP (Small Outline Package)、SOJ (Small Outline Package)、TSOP (Thin Small Outline Package)、TQFP (Thin Quad Flat Package) 等の一般的な樹脂封止型ICが挙げられる。また、MCP (Multi-Chip Stacked Package) 等の半導体チップが多段に積層された半導体パッケージも挙げられる。

[0065] 図1は、本発明に係る半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いた半導体装

置の一例について、断面構造を示した図である。図1において、ダイパッド3上に、ダイボンド材硬化体2を介して半導体素子1が2段に積層されて固定されている。半導体素子1の電極パッドとリードフレーム5との間は金線4によって接続されている。半導体素子1は、封止用樹脂組成物の硬化体6によって封止されている。

[0066] 本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて素子を封止する方法としては、低圧トランスファー成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形法、圧縮成形法等を用いてもよい。半導体封止用エポキシ樹脂組成物が常温で液状またはペースト状の場合は、ディスペンス方式、注型方式、印刷方式等が挙げられる。

[0067] また、素子を直接樹脂封止する一般的な封止方法ばかりではなく、素子に直接半導体封止用エポキシ樹脂組成物が接触しない形態である中空パッケージの方式もあり、中空パッケージ用の半導体封止用エポキシ樹脂組成物としても好適に使用できる。

実施例

[0068] 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。

[0069] 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を炭素数18のアルコールでエステル化した化合物(E)の合成

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-ヘキサコンテン等の混合物と無水マレイン酸との共重合物（三菱化学株式会社製商品名ダイヤカルナ（登録商標）30）、300gおよびステアリルアルコール、140gをトルエン、500mlに溶解して110℃で8時間反応させた後、160℃まで段階的に昇温しながらトルエンを除去し、減圧下160℃で6時間反応を行うことにより未反応成分を除去し、目的のモノエステル化率100モル%の化合物1、489gを得た。分子量は、テトラヒドロフランを溶離液として、ポリスチレン換算のゲル浸透クロマトグラフィーにより測定したところ、数平均分子量(M_n) = 410

0、分子量分布 (M_w/M_n) = 3.52 であり、未反応のステアリルアルコール残留量は化合物 1 全体の 1% 以下であった。

[0070] 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を炭素数 10 のアルコールでエステル化した化合物 (E) の合成

ステアリルアルコールの代わりに 1-デカノール (東京化成製) 82 g を用いたことを除いては合成例 1 に記載の方法によって、モノエステル化率 100 モル% の化合物 2、378 g を得た。分子量は、テトラヒドロフランを溶離液として、ポリスチレン換算のゲル浸透クロマトグラフィーにより測定したところ、数平均分子量 (M_n) = 3700、分子量分布 (M_w/M_n) = 3.71 であり、未反応の 1-デカノール残留量は化合物 2 全体の 1% 以下であった。

[0071] 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を炭素数 22 のアルコールでエステル化した化合物 (E) の合成

ステアリルアルコールの代わりにベヘニルアルコール (花王株式会社製商品名カルコール 220-80) 170 g を用いたことを除いては合成例 1 に記載の方法によって、モノエステル化率 100 モル% の化合物 3、458 g を得た。分子量は、テトラヒドロフランを溶離液として、ポリスチレン換算のゲル浸透クロマトグラフィーにより測定したところ、数平均分子量 (M_n) = 4400、分子量分布 (M_w/M_n) = 3.55 であり、未反応のベヘニルアルコール残留量は化合物 3 全体の 1% 以下であった。

[0072] 合成例 4：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を炭素数 8 のアルコールでエステル化した化合物 (E) の合成

ステアリルアルコールの代わりに 1-オクタノール (東京化成製) 68 g を用いたことを除いては合成例 1 に記載の方法によって、モノエステル化率 100 モル% の化合物 4、340 g を得た。分子量は、テトラヒドロフランを溶離液として、ポリスチレン換算のゲル浸透クロマトグラフィーにより測定したところ、数平均分子量 (M_n) = 3700、分子量分布 (M_w/M_n) = 3.80 であり、未反応の 1-オクタノール残留量は化合物 4 全体の 1

%以下であった。

- [0073] 合成例 5 : 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を炭素数 28 のアルコールでエステル化した化合物 (E) の合成

ステアリルアルコールの代わりにオクタコサノール (株式会社素材機能研究所製商品名ポリコサノール (米糠由来))、214 g を添加したことを除いては合成例 1 に記載の方法によって、モノエステル化率 100 モル%の化合物 5、506 g を得た。分子量は、テトラヒドロフランを溶離液として、ポリスチレン換算のゲル浸透クロマトグラフィーにより測定したところ、数平均分子量 (M_n) = 4800、分子量分布 (M_w/M_n) = 3.91 であり、未反応のオクタコサノール残留量は化合物 5 全体の 1%以下であった。

- [0074] 合成例 6 : 炭素数 20 ~ 24 の 1-アルケンと無水マレイン酸との共重合物を炭素数 18 のアルコールでエステル化した化合物の合成

1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセンの混合物 (出光興産株式会社製商品名リニアレン 2024)、180 g と無水マレイン酸、58 g をトルエン、500 ml に溶解し、110°C で加熱しながら 20 分毎に BPO、0.16 g を 3 回に分けて添加した。BPO を添加終了後、反応溶液をさらに 7 時間 110°C で加熱した。この共重合物のトルエン溶液にステアリルアルコール 162 g を添加して 110°C で 8 時間反応させた後、160°C まで段階的に昇温しながらトルエンを除去し、減圧下 160°C で 6 時間反応を行うことにより未反応成分を除去し、目的のモノエステル化率 100 モル%の化合物 6、380 g を得た。分子量は、テトラヒドロフランを溶離液として、ポリスチレン換算のゲル浸透クロマトグラフィーにより測定したところ、数平均分子量 (M_n) = 9800、分子量分布 (M_w/M_n) = 2.63 であり、未反応のステアリルアルコール残留量は化合物 6 全体の 1%以下であった。

- [0075] 実施例 1 ~ 14 および比較例 1 ~ 8 で用いた成分について、以下に示す。

エポキシ樹脂 (A) :

エポキシ樹脂 1 : エポキシ当量 185、融点 108°C 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 237、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）

エポキシ樹脂 3：エポキシ当量 273、軟化点 52℃の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（日本化薬製商品名 NC-3000L）

エポキシ樹脂 4：エポキシ当量 220、軟化点 52℃のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製商品名 EOCN-104S）

[0076] 硬化剤（B）：

フェノール樹脂 1：水酸基当量 199、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）

[0077] 無機充填材（C）：

無機充填材 1：平均粒径 10.8 μm 、比表面積 5.1 m^2/g の球状溶融シリカ

[0078] 式（1）および式（2）の構造を有する炭化水素化合物（D）：

1-アルケン（C28～60）：Chevron Phillips Chemical Company 製商品名 Alpha Olefin C30+

1-アルケン（C20～24）：出光興産製商品名 リニアレン 2024

1-アルケン（C10）：東京化成製商品名 1-デセン

[0079] エステル基を有する炭化水素化合物（E）：

合成例 1 で得られた化合物 1

合成例 2 で得られた化合物 2

合成例 3 で得られた化合物 3

合成例 4 で得られた化合物 4

合成例 5 で得られた化合物 5

合成例 6 で得られた化合物 6

モンタン酸系ワックス：クラリアント社製商品名リコワックス E

[0080] その他の離型剤：

酸化ポリエチレンワックス：クラリアント社製商品名 P E D 1 9 1

[0081] その他の添加剤：

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 S 5 1 0 = G P S - 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）

[0082] 上記成分をそれぞれ表 1 および表 2 に示す質量部で配合し、混練温度 1 0 0 °C、混練時間 3 0 分の条件で二軸混練して冷却後粉碎し、半導体封止用エポキシ樹脂組成物を作製した。

[0083] 作製した実施例および比較例の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を、次の各試験により評価した。評価結果を表 1 および表 2 に示す。

[0084] （１）酸化銅との接着強度：

酸化銅基材とタブレット化したエポキシ樹脂組成物を 1 7 5 °C、6 . 9 M P a、2 分の条件で一体成形して、酸化銅基材（直径 3 . 6 mm、厚さ 0 . 5 mm）上に円錐台状の成形品（上径 3 mm × 下径 3 . 6 mm × 厚さ 3 mm、酸化銅基材と樹脂硬化物の接触面積 1 0 mm²）を得た後、得られた各成形品の基材を固定し、エポキシ樹脂組成物の硬化部位を横方向から押し、そのトルク（N）を測定した。本評価は、半導体における耐半田リフロー性とある程度の相関を有するものであり、判定結果として、1 4 N 以上を◎、1 2 N 以上 1 4 N 未満を○、1 2 N 未満を×とした。

[0085] （２）離型荷重：

離型時荷重評価用金型は、トランスファー成形型として上型、中型、下型からなる。図 2 に成形後の中型の平面概略図を示した。成形後に中型に付着する成形品の形状は、直径 1 4 . 0 mm、高さ 1 . 5 mm 厚である。図 2 に

において、11は中型を示し、12はカルを示し、13はランナーを示す。14は成形品を示し、15はエアベントを示す。16は、取っ手を示す。また図2の中型の成形品のA部の断面構造を図3に示す。17はプッシュブルゲージ挿入用の穴を示す。

[0086] 上記離型時荷重評価用金型を用いて金型温度175℃、注入圧力6.9MPa、硬化時間1分で評価用材料をトランスファー成形し、成形後に中型11に付着した円形の成形品14に、中型の上部の穴17からプッシュブルゲージを当て（図3参照）、成形品を突き出した際にかかる荷重を測定した。続けて評価用材料を20ショット成形した後半の10ショットの成形品について測定を行い、その平均値を離型荷重として示した。評価は、量産成形での安定生産性とある程度の相関を有するものであり、判定結果として、12N以下を◎、12N超、15N以下を○、15N超を×とした。

[0087] (3) 連続成形性（型汚れ、パッケージ汚れおよびエアベントブロック）

:

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9.8MPa、硬化時間70秒で、80ピンクウッドフラットパッケージ（80pQFP；Cu製リードフレーム、パッケージ外寸：14mm×20mm×2mm厚、パッドサイズ：6.5mm×6.5mm、チップサイズ6.0mm×6.0mm×0.35mm厚）を、連続で400ショットまで封止成形した。

[0088] 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段階に評価した。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：汚れの広がりギャビティ表面の20面積%以下

C：汚れの広がりギャビティ表面の20面積%超～40面積%以下

D：汚れの広がりギャビティ表面の40面積%超～60面積%以下

E：汚れの広がりギャビティ表面の60面積%超

[0089] パッケージ汚れについては、400ショット目のパッケージを観察し、ゲート口からの汚れの広がり具合の程度から、次の5段階に評価した。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：汚れの広がりパッケージ表面の20面積%以下

C：汚れの広がりパッケージ表面の20面積%超～40面積%以下

D：汚れの広がりパッケージ表面の40面積%超～60面積%以下

E：汚れの広がりパッケージ表面の60面積%超

[0090] 実施例1～14については、エアイベントブロックの評価も行った。エアイベントブロックの評価は、50ショット毎に金型を目視により観察することで、エアイベントブロック（エアイベント（幅0.5mm、厚さ50μm）部に樹脂硬化物が固着してエアイベントを塞いだ状態）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イベントブロック発生

C：200ショットまでにエアイベントブロック発生

D：100ショットまでにエアイベントブロック発生

評価結果がAランクだったもの：実施例1、2、10

評価結果がBランクだったもの：実施例3、6、7、8、9、12

評価結果がCランクだったもの：実施例4、5、11、13、14

評価結果がDランクだったもの：なし

[0091] （4）耐半田性試験

低圧トランスファ形成機（第一精工（株）製、GP-E L F）を用いて、酸化状態を再現するため、半導体素子（シリコンチップ）が搭載されたリードフレーム等を180℃の金型上にセット後、2分間予熱し、金型温度180℃、注入圧力7.4MPa、硬化時間120秒間の条件で、エポキシ樹

脂組成物を注入して半導体素子（シリコンチップ）が搭載されたリードフレーム等を封止成形し、80pQFP（Cu製リードフレーム、サイズは14×20mm×厚さ2.00mm、半導体素子は7×7mm×厚さ0.35mm、半導体素子とリードフレームのインナーリード部とは25μm径の金線でボンディングされている。）なる半導体装置を作製した。ポストキュアとして175℃で4時間加熱処理した半導体装置6個を、60℃、相対湿度60%で120時間加湿処理した後、IRリフロー処理（260℃、JEDEC・Level 3条件に従う）を行った。これらの半導体装置内部の剥離およびクラックの有無を超音波探傷装置（日立建機ファインテック製、m i r s c o p e 10）で観察し、剥離またはクラックのいずれか一方でも発生したものを不良とした。n = 6中の不良半導体装置の個数を表示した。不良個数が1以下であれば実用可能範囲である。

表 1

	実 験 例										比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
(A) 成分	エポキシ樹脂1	3.01	3.01	3.01	3.01	5.69		2.86			3.01	3.01	3.01	3.01
	エポキシ樹脂2	3.01	3.01	3.01	3.01						3.01	3.01	3.01	3.01
	エポキシ樹脂3						6.60							
	エポキシ樹脂4							3.41						
(B) 成分	フェノール樹脂1	5.18	5.18	5.18	5.18	5.49	4.44	4.93			5.18	5.18	5.18	5.18
(C) 成分	無機充填材1	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88
	1-アルカン(028~60)					0.02	0.02	0.02	0.02					
	1-アルカン(020~24)													
	1-アルカン(010)				0.02							0.20		
(E) 成分	化合物1	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18					0.18
	化合物2													
	化合物3													
	化合物4													
	化合物5													
	化合物6													
他の組成物	モンタン酸アクリル酸													
	酸化促進剤1	0.27	0.27	0.27	0.27	0.28	0.23	0.28	0.28	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
他の添加剤	カプリング剤1	0.06	0.03	0.03	0.03	0.03	0.06	0.03	0.03	0.06	0.06	0.03	0.03	0.06
	着色剤1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硬化剤との接着強度	[N]	15	14	15	16	17	16	16	12	5	6	8	10	10
	判定結果	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×
糊型荷重	[N]	10	10	12	12	13	11	11	10	8	9	10	12	12
	判定結果	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
連綿	型切れ	A	B	A	A	A	B	B	B	E	E	E	E	D
	成形性	A	B	A	A	A	B	B	B	E	E	E	E	D
面平度性	パッケージ割れ	0	0	0	0	0	0	0	3	10	8	7	7	4
	面平度性(不良パッケージ割)	0	0	0	0	0	0	0	3	10	8	7	7	4

表 2

	実 験 例										比 較 例			
	9	10	11	12	13	14	5	6	7	8				
(A) 成分	エポキシ樹脂1	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01				
	エポキシ樹脂2	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01				
	エポキシ樹脂3													
	エポキシ樹脂4													
(B) 成分	フェノール樹脂1	5.18	5.18	5.18	5.18	5.18	5.18	5.18	5.18	5.18				
(C) 成分	無機充填材1	88	88	88	88	88	88	88	88	88				
(D) 成分	1-アルケン(C28~60)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02				
	1-アルケン(C10)													
	化合物1													
	化合物2	0.18					0.20							
(E) 成分	化合物3		0.18											
	化合物4			0.18						0.20				
	化合物5				0.18									
	化合物6					0.18								0.20
他の構成例	硬化剤1													
	硬化剤2													
	硬化剤3													
	硬化剤4													
他の添加剤	酸化銅	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27				
	酸化銅2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03				
	酸化銅3	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03				
	酸化銅4	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03				
評価結果	酸化銅との接着強度	16	13	18	12	20	19	20	22	19	22			
	酸化銅との接着強度	②	①	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩			
	酸化銅との接着強度	11	9	12	8	15	15	16	18	15	18			
	酸化銅との接着強度	②	①	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩			
評価結果	型汚れ	B	B	B	C	C	C	C	C	C	D	D	D	D
	型汚れ	B	B	B	C	C	C	C	C	C	D	D	D	D
	型汚れ	B	B	B	C	C	C	C	C	C	D	D	D	D
	型汚れ	B	B	B	C	C	C	C	C	C	D	D	D	D
評価結果	型汚れ	B	B	B	C	C	C	C	C	C	D	D	D	D
	型汚れ	B	B	B	C	C	C	C	C	C	D	D	D	D
	型汚れ	B	B	B	C	C	C	C	C	C	D	D	D	D
	型汚れ	B	B	B	C	C	C	C	C	C	D	D	D	D

[0092] 実施例 1 ～ 14 は、(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) 無機充填材、(D) 式 (1) および式 (2) の構造を有する炭化水素化合物および (E) エステル基を有する炭化水素化合物を含むものであり、(A) 成分の配合量、(D) 成分の種類と配合量、(E) 成分の種類と配合量を変えたものを含むものであるが、いずれも、酸化銅との接着強度が高く、酸化が進行したリードフレームを用いた、加湿処理後の I R リフロー処理による耐半田性に優れる結果が得られた。また、実施例 1 ～ 14 は、いずれも、離型荷重が低く、かつ、半導体素子等を封止成形した際の連続成形性（型汚れ、パッケージ汚れおよびエアレントブロック）にも優れる結果が得られた。

[0093] なかでも、(A) 成分として一般式 (3) で示されるビフェニル型エポキシ樹脂であるエポキシ樹脂 1、一般式 (4) で示される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であるエポキシ樹脂 2、および一般式 (5) で示される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であるエポキシ樹脂 3 の少なくとも 1 種以上を 50 質量%以上用い、(D) 成分として炭素数が 28 ～ 60 の 1-アルケンを用い、(E) 成

分として炭素数 28～60 の 1-アルケンと無水マレイン酸との共重合物を炭素数 18 のアルコールでエステル化した化合物 1 または炭素数 28～60 の 1-アルケンと無水マレイン酸との共重合物を炭素数 10 のアルコールでエステル化した化合物 2 を用いた実施例 1～3、6、7、9 が、酸化銅に対する接着強度、耐半田性と、離型性（離型荷重）、連続成形性（型汚れ、パッケージ汚れおよびエアイベントブロック）とのバランスに優れる結果が得られた。

[0094] (D) 成分として炭素数が 20～24 または 10 の 1-アルケンを用いた実施例 4、5 は、酸化銅に対する接着強度、耐半田性と、連続成形性の型汚れ、パッケージ汚れとは良好であったが、離型荷重が若干高めになる傾向があり、連続成形性のエアイベントブロックがやや劣る結果となった。

[0095] (A) 成分としてオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂であるエポキシ樹脂 4 を 54.4 質量%用いた実施例 8 は、離型性（離型荷重）、連続成形性（型汚れ、パッケージ汚れおよびエアイベントブロック）は良好であったが、酸化銅に対する接着強度が若干低めになる傾向があり、耐半田性がやや劣る結果となった。

[0096] (E) 成分として炭素数 28～60 の 1-アルケンと無水マレイン酸との共重合物を炭素数 22 のアルコールでエステル化した化合物 3 を用いた実施例 10 は、離型性（離型荷重）、連続成形性（型汚れ、パッケージ汚れおよびエアイベントブロック）は良好であったが、酸化銅に対する接着強度が若干低めになる傾向があり、耐半田性がやや劣る結果となった。

[0097] (E) 成分として炭素数 28～60 の 1-アルケンと無水マレイン酸との共重合物を炭素数 8 のアルコールでエステル化した化合物 4 を用いた実施例 11 は、酸化銅に対する接着強度、耐半田性と、連続成形性の型汚れ、パッケージ汚れとは良好であったが、離型荷重が若干高めになる傾向があり、連続成形性のエアイベントブロックがやや劣る結果となった。

[0098] (E) 成分として炭素数 28～60 の 1-アルケンと無水マレイン酸との共重合物を炭素数 28 のアルコールでエステル化した化合物 5 を用いた実施

例 1 2 は、離型性（離型荷重）、連続成形性のエアベントブロックは良好であったが、酸化銅に対する接着強度が若干低めになる傾向があり、耐半田性がやや劣る結果となった。また、連続成形性の型汚れ、パッケージ汚れもやや劣る結果となった。

[0099] （E）成分として炭素数 20～24 の 1-アルケンと無水マレイン酸との共重合物を炭素数 18 のアルコールでエステル化した化合物 6 を用いた実施例 1 3 は、酸化銅に対する接着強度、耐半田性は良好であったが、離型荷重が若干高めであり、連続成形性のエアベントブロックがやや劣る結果となった。また、連続成形性の型汚れ、パッケージ汚れもやや劣る結果となった。

[0100] （E）成分としてモンタン酸エステルワックスを用いた実施例 1 4 は、酸化銅に対する接着強度、耐半田性と、連続成形性の型汚れ、パッケージ汚れとは良好であったが、離型荷重が若干高めになる傾向があり、連続成形性のエアベントブロックがやや劣る結果となった。

[0101] 一方、（E）成分を含まない比較例 1～3 は、酸化銅に対する接着強度が著しく低く、酸化が進行したリードフレームを用いた、加湿処理後の IR リフロー処理による耐半田性が著しく劣る結果となった。また、連続成形性の型汚れ、パッケージ汚れも著しく劣る結果となった。

[0102] （D）成分の代わりに酸化ポリエチレンワックスを用いた比較例 4 は、酸化銅に対する接着強度低く、耐半田性が劣る結果となった。また、連続成形性の型汚れ、パッケージ汚れも劣る結果となった。

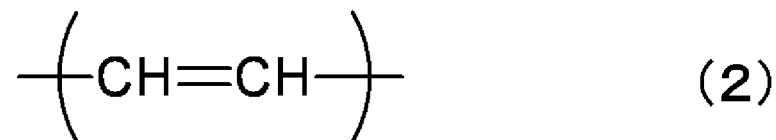
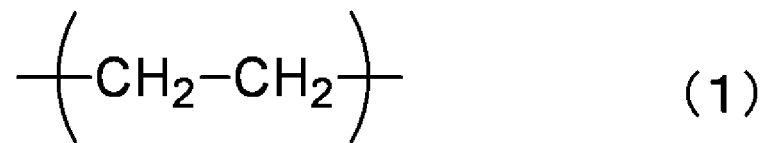
[0103] （D）成分を用いず、（E）成分として化合物 2、4～6 を用いた比較例 5～8 は、（D）成分として炭素数が 28～60 の 1-アルケンを用いた点のみで相違する実施例 9、11～13 と比較して、離型荷重が著しく高い結果となった。また、比較例 5～8 は、実施例 9、11～13 と比較して、連続成形性の型汚れ、パッケージ汚れも劣る結果となった。

[0104] 本発明によれば、実施例で示したように酸化が進行した銅製リードフレームに対する接着性、離型性、連続成形性等に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得ることができるため、この半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用

いてIC、LSI等の電子部品、とりわけ、半導体チップが多段に積層されたMCP (Multi Chip Stacked Package) 等のように、銅製リードフレームの酸化が進行し易い半導体パッケージに好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) エポキシ樹脂、
 (B) 硬化剤、
 (C) 無機充填材、
 (D) 式 (1) および式 (2) の構造を有する炭化水素化合物、および



(E) エステル基を有する炭化水素化合物を含む、半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

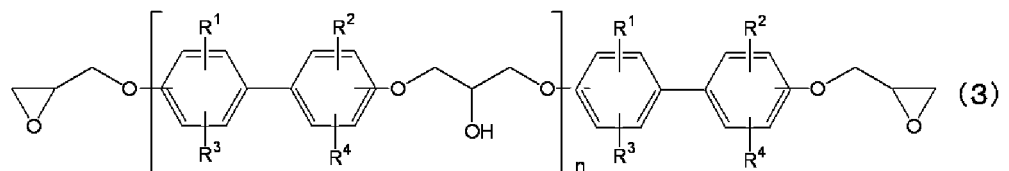
- [請求項2] 前記 (D) 成分がアルケンである、請求項 1 に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項3] 前記 (D) 成分が炭素数 10 以上のアルケンである、請求項 1 に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項4] 前記 (D) 成分が炭素数 10 以上の 1-アルケンである、請求項 1 に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項5] 前記 (D) 成分が炭素数 28 以上の 1-アルケンである、請求項 1 に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項6] 前記 (E) 成分が、1-アルケンと無水マレイン酸の共重合体を脂肪族アルコールで半エステル化した化合物およびモンタン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも 1 つの炭化水素化合物である、請求項 1 に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項7] 前記 (E) 成分が、炭素数 5～60 の 1-アルケンと無水マレイン酸の共重合体を、炭素数 10～25 の長鎖脂肪族アルコールで半エス

テル化した化合物である、請求項 1 に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

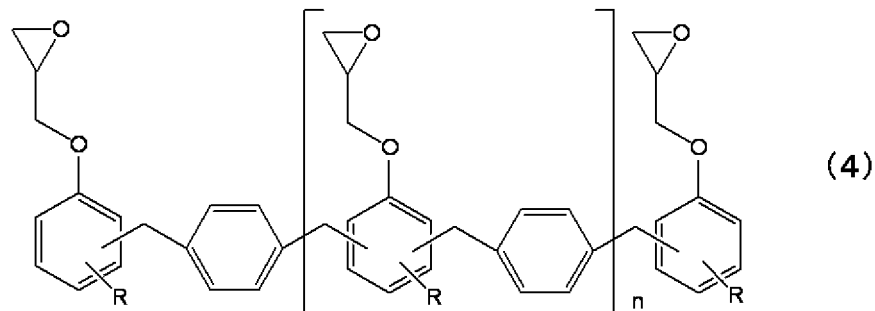
[請求項 8] 前記 (E) 成分が、炭素数 28 ～ 60 の 1-アルケンと無水マレイン酸の共重合体を、炭素数 15 ～ 20 の長鎖脂肪族アルコールで半エステル化した化合物である、請求項 1 に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

[請求項 9] 前記 (D) 成分と前記 (E) 成分の配合比率が、質量比で 1 : 4 ～ 1 : 20 である、請求項 1 に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

[請求項 10] 前記 (A) 成分が、式 (3) で示されるビフェニル型エポキシ樹脂、式 (4) で示される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、および式 (5) で示される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からなる群から選ばれる少なくとも 1 つのエポキシ樹脂を含む、請求項 1 に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

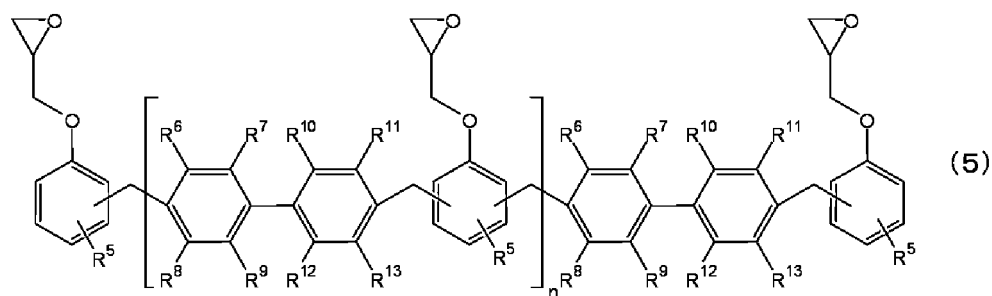


(式 (3) において、 $R^1 \sim R^4$ は、水素原子、あるいは炭素数 1 ～ 10 の置換または非置換の炭化水素基であり、全てが同一でも異なってもよく、 n は 0 ～ 3 の整数である。)



(式 (4) において、 R は、水素原子、あるいは炭素数 1 ～ 10 の置

換または非置換の炭化水素基であり、全てが同一でも異なってもよく、 n は0～20の整数である。)



(式(5)において、 $R^5 \sim R^{13}$ は、水素原子、あるいは炭素数1～10の置換または非置換の炭化水素基であり、全てが同一でも異なってもよく、 n は0～3の整数である。)

[請求項11]

請求項1に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物で封止された半導体素子を含む、半導体装置。