

明 細 書

発明の名称：封止用樹脂組成物およびこれを用いる電子装置

技術分野

[0001] 本発明は、封止用樹脂組成物およびこれを用いる電子装置に関する。より詳細には、例えば、半導体のような電子部品を封止するための樹脂組成物、およびこのような樹脂組成物で封止された電子部品を備える電子装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気エネルギーの有効活用等の観点から、S i C（炭化ケイ素）やG a N（窒化ガリウム）を用いた素子が搭載されたS i C／G a Nパワー半導体装置（S i CまたはG a Nを用いた素子を搭載する半導体装置をS i C／G a Nパワー半導体装置と称する）が注目されている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] このような素子は、従来のS iを用いた素子に比べて、その電力損失が大幅に低減できるばかりでなく、より高い電圧や大電流、200℃以上といった高温下であっても動作することが可能であるため、従来のS iパワー半導体装置では適用が難しかった用途への展開が期待されている。

[0004] このように、S i C／G a Nを用いた素子（半導体素子）に代表される、過酷な状況下で動作可能な素子は、これらの素子を保護するために半導体装置に設けられる半導体封止材に対しても従来以上の耐熱性が求められている。

[0005] ここで、従来のS iパワー半導体装置では、半導体封止材として、接着性、電氣的安定性等の観点から、エポキシ系の樹脂組成物の硬化物を主材料として含む樹脂組成物が用いられている。

[0006] このような樹脂組成物の硬化物の耐熱性を表す指標として、一般的には、ガラス転移温度（T_g）が用いられている。これはT_g以上の温度領域では、樹脂組成物（硬化物）がゴム状になり、これに起因してその強度や接着強

度が低下することによる。そのため、 T_g を上げるための方法として、樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂のエポキシ基当量、または、硬化剤（フェノール樹脂硬化剤）の水酸基当量を下げることにより架橋密度を上げたり、それら官能基（エポキシ基および水酸基）間を繋ぐ構造を剛直な構造にする等の手法がとられる。

[0007] また、 T_g 以外に、樹脂組成物の耐熱性を表す指標として、熱分解による重量減少率が用いられる。樹脂組成物の重量減少は、結合エネルギーが低いエポキシ樹脂と硬化剤の連結部分の熱分解により起こる。そのため、官能基密度が高い半導体封止材では、重量減少率の低下を図ることは不利とされる。したがって、重量減少率の低下を図るための手法と、前述の高 T_g を得るための手法とでは、その目的が相反する。

[0008] したがって、樹脂組成物の耐熱性の向上を図るには、エポキシ樹脂と硬化剤とで形成される樹脂骨格と官能基密度とを最適な条件で設計し、高い T_g を有するとともに、低い重量減少率を有するように設計された樹脂組成物の実現が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2005-167035号公報

発明の概要

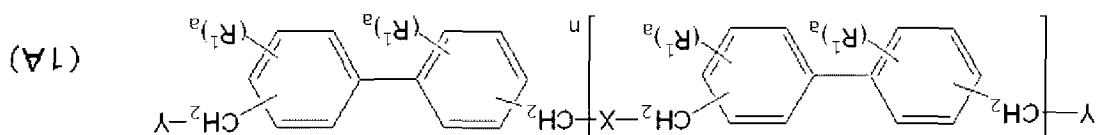
発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記の背景を鑑み、ガラス転移温度（ T_g ）の向上および熱分解による重量減少率の低減の双方を実現し得る樹脂組成物を提供すること、および該樹脂組成物より得られた硬化物を、半導体素子等の電子部品を封止する封止材として備えることにより優れた高温での信頼性を有する電子装置を提供するものである。

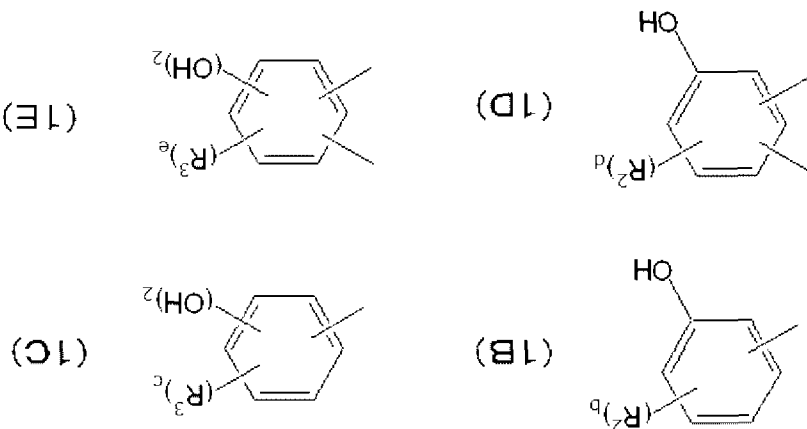
課題を解決するための手段

[0011] 本発明によると、式（1A）で表されるフェノール樹脂硬化剤と、式（2

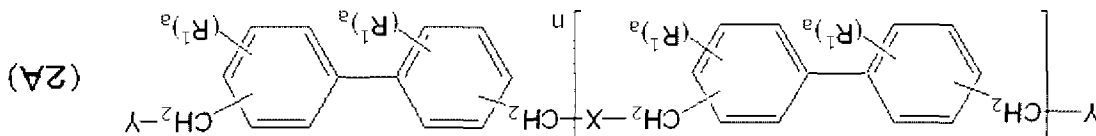
A) で表されるエポキシ樹脂と、5%重量減少温度が240℃以上の離型剤とを含む封止用樹脂組成物が提供される。



(式 (1A) 中、2つのYは、それぞれ互いに独立して、式 (1B) または式 (1C) で表されるヒドロキシフェニル基を表し、Xは、式 (1D) または式 (1E) で表されるヒドロキシフェニル基を表し、nは0以上の数を表し、nが2以上の場合、2つ以上のXは、それぞれ互いに独立して、同一であっても異なってもよく、R¹は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表し、aは0～4の整数を表す。)

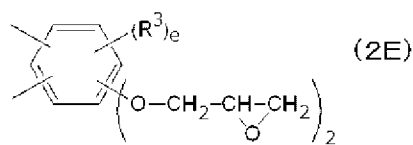
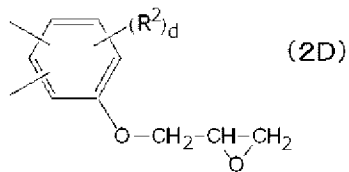
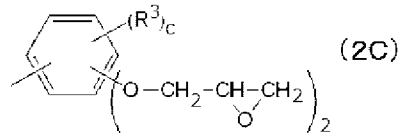
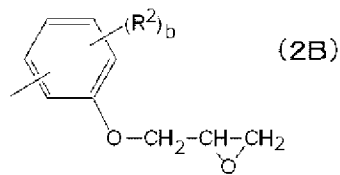


(式 (1B) ~ (1E) 中、R²およびR³は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表し、bは0～4の整数、cは0～3の整数、dは0～3の整数、eは0～2の整数を表す。)



(式 (2A) 中、2つのYは、それぞれ互いに独立して、式 (2B) または式 (2C) で表されるグリシジル化フェニル基を表し、Xは、式 (2D) または式 (2E) で表されるグリシジル化フェニル基を表し、nは0以上の数を表し、nが2以上の場合、2つ以上のXは、それぞれ互いに独立して、

同一であっても異なってもよく、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基を表し、 a は 0 ～ 4 の整数を表す。)



(式 (2B) ～ (2E) 中、 R^2 および R^3 は、それぞれ互いに独立して、炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基を表し、 b は 0 ～ 4 の整数、 c は 0 ～ 3 の整数、 d は 0 ～ 3 の整数、 e は 0 ～ 2 の整数を表す。)

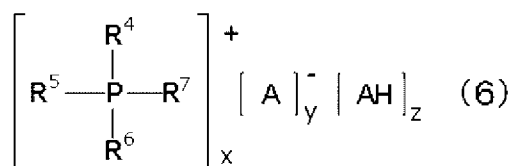
[0012] 本発明の一実施形態によると、上記封止用樹脂組成物において、上記樹脂組成物中における、上記フェノール樹脂硬化剤の含有率を $A1$ (質量%)、上記エポキシ樹脂の含有率を $A2$ (質量%) としたとき、 $A1 / (A1 + A2)$ の値が 0.2 以上、0.9 以下である。

[0013] 本発明の一実施形態によると、上記封止用樹脂組成物において、上記フェノール樹脂硬化剤の水酸基当量が 90 g/eq 以上、 190 g/eq 以下である。

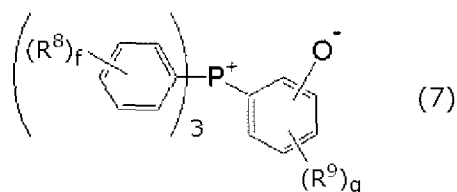
[0014] 本発明の一実施形態によると、上記封止用樹脂組成物において、上記エポキシ樹脂のエポキシ当量が 160 g/eq 以上、 290 g/eq 以下である。

[0015] 本発明の一実施形態によると、上記封止用樹脂組成物は、無機充填材をさらに含む。

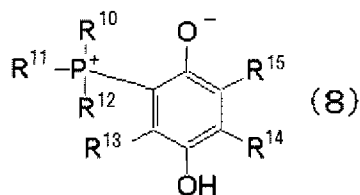
[0016] 本発明の一実施形態によると、上記封止用樹脂組成物は、式 (6) ～ 式 (9) で表される硬化促進剤の少なくとも 1 種をさらに含む。



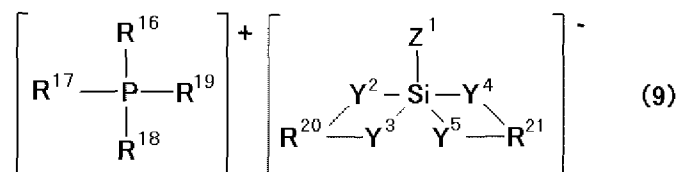
(式(6)において、Pはリン原子を表し、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は芳香族基またはアルキル基を表し、Aはヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる少なくとも1つの官能基が結合した芳香環を有する芳香族有機酸のアニオンを表し、AHはヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる少なくとも1つの官能基が結合した芳香環を有する芳香族有機酸を表し、 x 、 y は1～3、 z は0～3であり、かつ $x=y$ である。)



(式(7)において、 R^8 は炭素数1～3のアルキル基を表し、 R^9 はヒドロキシル基を表し、 f は0～5であり、 g は0～3である。)



(式(8)において、Pはリン原子を表し、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は炭素数1～12のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表し、互いに同一であっても異なってもよく、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は水素原子または炭素数1～12の炭化水素基を表し、互いに同一であっても異なってもよく、 R^{14} と R^{15} が結合して環式基を形成してもよい。)

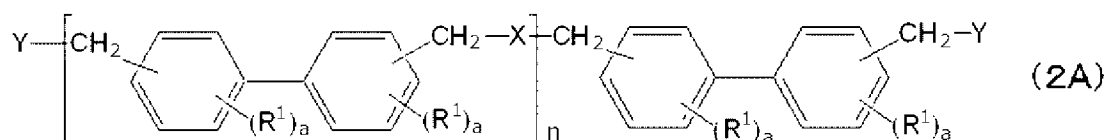


(式(9)において、Pはリン原子を表し、Siは珪素原子を表し、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は、それぞれ、芳香環または複素環を有する有機基、あるいは脂肪族基を表し、互いに同一であっても異なってもよく、 R^{20}

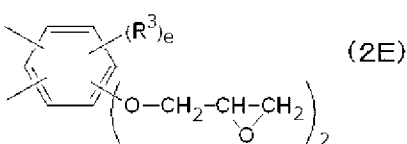
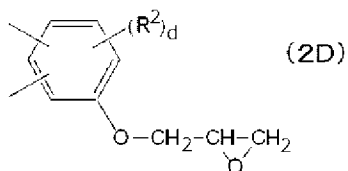
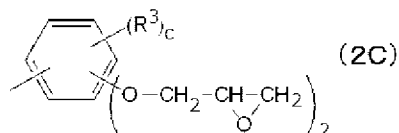
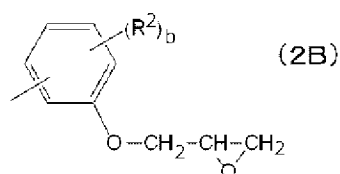
は、基 Y^2 および Y^3 と結合する有機基であり、 R^{21} は、基 Y^4 および Y^5 と結合する有機基であり、 Y^2 および Y^3 は、プロトン供与性基がプロトンを放出してなる基を表し、同一分子内の基 Y^2 および Y^3 が珪素原子と結合してキレート構造を形成し、 Y^4 および Y^5 はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基を表し、同一分子内の基 Y^4 および Y^5 が珪素原子と結合してキレート構造を形成し、 R^{20} および R^{21} は互いに同一であっても異なってもよく、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 および Y^5 は互いに同一であっても異なってもよく、 Z^1 は芳香環または複素環を有する有機基、あるいは脂肪族基である。)

[0017] 本発明の一実施形態によると、上記封止用樹脂組成物は、カップリング剤をさらに含む。

[0018] また、本発明によると、式(2A)で表されるエポキシ樹脂と、5%重量減少温度が240℃以上の離型剤とを含む封止用樹脂組成物が提供される。



(式(2A)中、2つのYは、それぞれ互いに独立して、式(2B)または式(2C)で表されるグリシジル化フェニル基を表し、Xは、式(2D)または式(2E)で表されるグリシジル化フェニレン基を表し、nは0以上の数を表し、nが2以上の場合、2つ以上のXは、それぞれ互いに独立して、同一であっても異なってもよく、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表し、aは0～4の整数を表す。)



(式(2B)～(2E)中、 R^2 および R^3 は、それぞれ互いに独立して、

炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基を表し、b は 0 ～ 4 の整数、c は 0 ～ 3 の整数、d は 0 ～ 3 の整数、e は 0 ～ 2 の整数を表す。)

[0019] 本発明の一実施形態によると、上記封止用樹脂組成物のガラス転移温度 (T_g) が、200℃以上であり、上記硬化物の、大気雰囲気下、200℃で1000時間加熱したときの重量減少率が、0.3%以下である。

[0020] また、本発明によると、フェノール樹脂硬化剤と、エポキシ樹脂と、5%重量減少温度が240℃以上の離型剤とを含む封止用樹脂組成物であって、上記封止用樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度 (T_g) が、200℃以上であり、上記硬化物の、大気雰囲気下、200℃で1000時間加熱したときの重量減少率が、0.3%以下である、封止用樹脂組成物が提供される。

[0021] 本発明の一実施形態によると、上記封止用樹脂組成物において、上記フェノール樹脂硬化剤は上記式 (1A) で表されるフェノール樹脂硬化剤であり、上記エポキシ樹脂は、上記式 (2A) で表されるエポキシ樹脂である。

[0022] また、本発明によると、上記樹脂組成物で封止された電子部品を備える電子装置が提供される。

発明の効果

[0023] 本発明は、ガラス転移温度 (T_g) の向上および熱分解による重量減少率の低減の双方を実現し得る封止用樹脂組成物、および該樹脂組成物より得られた硬化物を、半導体素子を封止する封止材として備えることにより優れた高温での信頼性を有する電子装置を提供し得るものである。

図面の簡単な説明

[0024] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[図1]本発明の樹脂組成物を用いた電子装置を半導体装置に適用した場合の一例を示す縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の樹脂組成物および電子装置を、実施形態に基づいて詳細に

説明する。

[0026] まず、本発明の電子装置について説明する。なお、以下では、本発明の樹脂組成物を用いた電子装置（本発明の電子装置）を、半導体装置に適用した形態で説明する。また、以下で挙げる半導体パッケージは一例であり、半導体チップの好ましい態様としては、炭化ケイ素（S i C）および窒化ガリウム（G a N）を用いた半導体チップが挙げられる。

[0027] （半導体装置）

図1は、本発明の樹脂組成物を用いた電子装置を、半導体装置に適用した場合の例を示す縦断面図である。すなわち、なお、以下の説明では、図1中の上側を「上」、下側を「下」と記載する。

[0028] 図1に示す半導体装置1は、QFP（Q u a d F l a t P a c k a g e）型の半導体パッケージであり、半導体チップ（半導体素子）2と、半導体チップ2を接着層8を介して支持するダイパッド5と、半導体チップ2と電氣的に接続されたリード6と、半導体チップ2を封止するモールド部（封止部）7とを有している。

[0029] 半導体チップ2としては、S i C（炭化ケイ素）またはG a N（窒化ガリウム）を用いた半導体チップが挙げられる。

[0030] ダイパッド5は、金属基板で構成され、半導体チップ2を支持する支持体として機能する。

[0031] このダイパッド5は、例えば、C u、F e、N i、またはこれらの合金（例えば、C u系合金、F e - 4 2 N iのような鉄・ニッケル系合金）から構成される金属基板、この金属基板の表面に銀メッキまたはN i - P dメッキが施された基板、またはこのN i - P dメッキの表面にP d層の安定性を向上するための金メッキ（金フラッシュ）層が設けられた基板であり得る。

[0032] ダイパッド5の平面視形状は、通常、半導体チップ2の平面視形状に対応し、例えば、正方形、長方形等の四角形である。ダイパッド5の外周部には、複数のリード6が、放射状に設けられている。

[0033] このリード6のダイパッド5と反対側の端部は、モールド部7から突出（

露出)している。リード6は、導電性材料から構成され、例えば、前述したダイパッド5の構成材料と同一のものをを用いることができる。

[0034] リード6には、その表面に錫メッキ等が施されていてもよく、これにより、マザーボードが備える端子に半田を介して半導体装置1を接続する場合に、半田とリード6との密着性を向上させることができる。

[0035] ダイパッド5には、接着層8を介して半導体チップ2が固着(固定)されている。この接着層8は、特に限定されないが、例えば、エポキシ系接着剤、アクリル系接着剤、ポリイミド系接着剤およびシアネート系接着剤から形成される。

[0036] 半導体チップ2は、電極パッド3を備え、この電極パッド3とリード6とが、ワイヤー4で電氣的に接続されている。これにより、半導体チップ2と各リード6とが電氣的に接続されている。このワイヤー4を構成する材料としては、特に限定されないが、例えば、Au線、Al線、Cu線、Ag線が挙げられる。

[0037] ダイパッド5、ダイパッド5の上面側に設けられた各部材、およびリード6の内側の部分は、モールド部7により封止されている。その結果として、リード6の外側の端部がモールド部7から突出している。

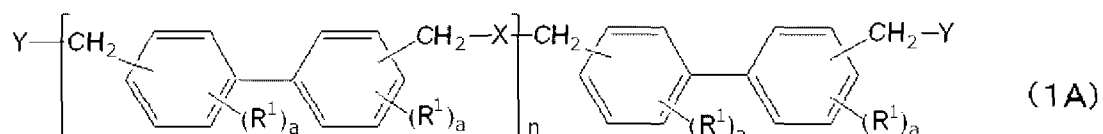
[0038] このモールド部7は、本発明の樹脂組成物の硬化物により構成される。このモールド部7は、例えば、トランスファーモールド等の成形方法を用いて、上記のように各部材を本発明の樹脂組成物で封止し、その後、80℃～200℃程度の温度で、10分～10時間程度の時間をかけて樹脂組成物を完全硬化させることにより形成される。

[0039] また、半導体チップ2を、SiC(炭化ケイ素)やGaN(窒化ガリウム)を用いたものとする、前記背景技術で説明したように、モールド部7としては、接着性、電氣的安定性、難燃性および耐熱性(特に耐熱性において高Tgと重量減少の低減化との両立)、高温での信頼性に優れることが求められる。

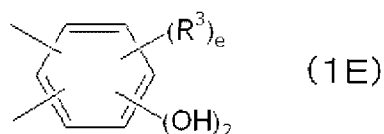
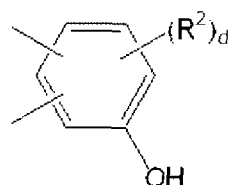
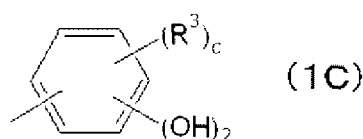
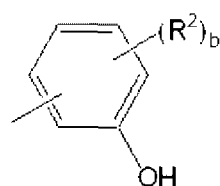
[0040] 以下、この樹脂組成物について説明する。

(樹脂組成物)

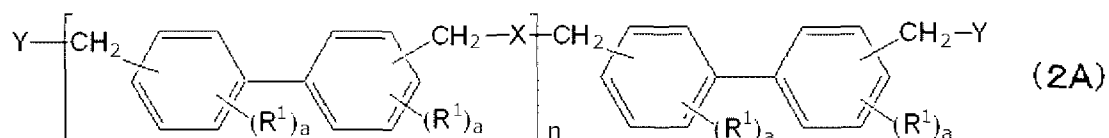
本発明の樹脂組成物は、式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤と、式(2A)で表されるエポキシ樹脂と、5%重量減少温度が240℃以上の離型剤を含む。



(式(1A)中、2つのYは、それぞれ互いに独立して、式(1B)または式(1C)で表されるヒドロキシフェニル基を表し、Xは、式(1D)または式(1E)で表されるヒドロキシフェニレン基を表し、nは0以上の数を表し、nが2以上の場合、2つ以上のXは、それぞれ互いに独立して、同一であっても異なってもよく、R¹は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表し、aは0～4の整数を表す。)

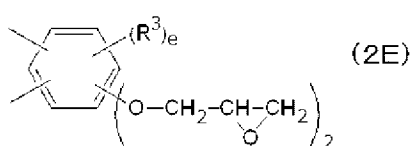
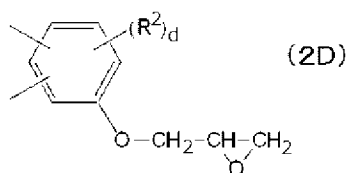
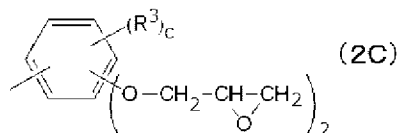
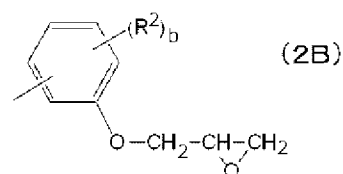


(式(1B)～(1E)中、R²およびR³は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表し、bは0～4の整数、cは0～3の整数、dは0～3の整数、eは0～2の整数を表す。)



(式(2A)中、2つのYは、それぞれ互いに独立して、式(2B)または式(2C)で表されるグリシジル化フェニル基を表し、Xは、式(2D)ま

たは式(2E)で表されるグリシジル化フェニレン基を表し、 n は0以上の数を表し、 n が2以上の場合、2つ以上の X は、それぞれ互いに独立して、同一であっても異なってもよく、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表し、 a は0～4の整数を表す。)



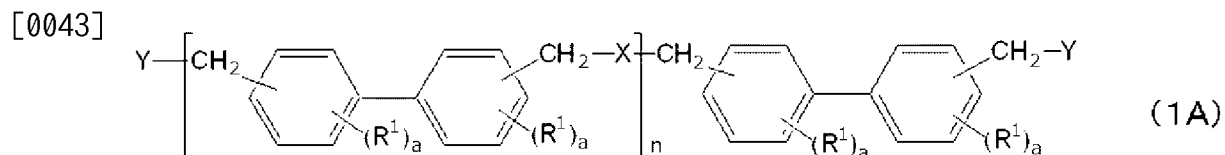
(式(2B)～(2E)中、 R^2 および R^3 は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表し、 b は0～4の整数、 c は0～3の整数、 d は0～3の整数、 e は0～2の整数を表す。)

[0041] 以下、樹脂組成物に含まれる各成分について説明する。

(フェノール樹脂硬化剤)

本発明の樹脂組成物に用いられるフェノール樹脂硬化剤は、式(1A)で表される重合体である。なお、本明細書において、重合体とは、式(1A)において $n=0$ である化合物も含む。

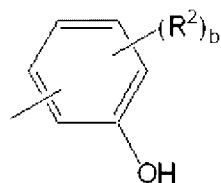
[0042] このようなフェノール樹脂硬化剤は、これを介して、エポキシ樹脂同士を架橋させることにより、樹脂組成物を硬化させる機能を有する。



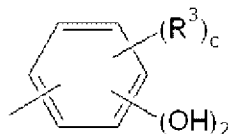
(式(1A)中、2つの Y は、それぞれ互いに独立して、式(1B)または式(1C)で表されるヒドロキシフェニル基を表し、 X は、式(1D)または式(1E)で表されるヒドロキシフェニレン基を表し、 n は0以上の数を表し、 n が2以上の場合、2つ以上の X は、それぞれ互いに独立して、同一であっても異なってもよく、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、炭素数1

～5の炭化水素基を表し、aは0～4の整数を表す。)

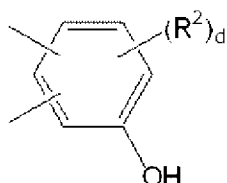
[0044]



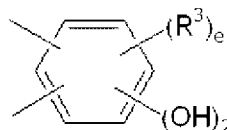
(1B)



(1C)



(1D)



(1E)

(式(1B)～(1E)中、 R^2 および R^3 は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表し、bは0～4の整数、cは0～3の整数、dは0～3の整数、eは0～2の整数を表す。)

[0045] 式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤において、nは、平均値であり、0～6が好ましく、0～3がより好ましく、0～1がさらに好ましい。また、式(1A)で表わされるフェノール樹脂硬化剤の数平均分子量は、390以上1000以下が好ましく、400以上600以下がより好ましく、400以上550以下がさらに好ましく、特に400以上500以下が好ましい。このようなフェノール樹脂硬化剤は、複数の水酸基で置換された芳香環を有するため、水素結合に由来する分子間の相互作用が強く、従来の樹脂に比べ、成形性、特に連続成形時の充填性において、従来の流動性や硬化性の概念とは異なる特異な挙動を示す場合がある。上記範囲内の数平均分子量を有するフェノール樹脂硬化剤を用いることにより、優れた硬化性および良好な連続成形性を有する樹脂組成物が得られるとともに、その硬化物は、高いガラス転移温度と低い重量減少率を有する。なお、nの値は、数平均分子量、上記のXおよびY、ならびにビフェニル骨格の構造とその構成比から算出できる。

[0046] 式(1A)～(1E)中の R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表す。 R^1 、 R^2 および R^3 において、炭素の数が5以下であれば、得られる樹脂組成物の反応性が低下して、成形性が損な

われてしまうのを確実に防止することができる。

[0047] 具体的には、置換基 R^1 、 R^2 および R^3 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、 t -ペンチル基等のアルキル基が挙げられ、これらの中でも、メチル基であるのが好ましい。これにより、樹脂組成物の硬化性と疎水性のバランスを特に優れたものとすることができる。

[0048] また、 a は、式 (1 A) において、同一のベンゼン環上に結合する置換基 R^1 の数を表し、 a は、互いに独立して、0～4 の整数であり、 b 、 d は、式 (1 B)、(1 D) において、同一のベンゼン環上に結合する置換基 R^2 の数を表し、 b は、互いに独立して、0～4 の整数であり、 d は、互いに独立して、0～3 の整数であり、さらに、 c 、 e は、式 (1 C)、(1 E) において、同一のベンゼン環上に結合する置換基 R^3 の数を表し、 c は、互いに独立し、0～3 であり、 e は、互いに独立して、0～2 の整数であり、 a は好ましくは0～2の整数であり、 b 、 c 、 d 、 e は好ましくは0または1の整数である。

[0049] 本発明では、式 (1 A) で表されるフェノール樹脂硬化剤において、式 (1 B) で表される一価ヒドロキシフェニル基（以下一価ヒドロキシフェニル基とは水酸基を1個有するヒドロキシフェニル基の意味で記載する）と、式 (1 D) で表される一価ヒドロキシフェニレン基（以下一価ヒドロキシフェニレン基とは水酸基を1個有するヒドロキシフェニレン基の意味で記載する）とが含まれ、かつ、式 (1 C) で表される二価ヒドロキシフェニル基（以下二価ヒドロキシフェニル基とは水酸基を2個有するヒドロキシフェニル基の意味で記載する）と、式 (1 E) で表される二価ヒドロキシフェニレン基（以下二価ヒドロキシフェニレン基とは水酸基を2個有するヒドロキシフェニレン基の意味で記載する）とが含まれる構成となっている。式 (1 B) で表される一価ヒドロキシフェニル基と、式 (1 D) で表される一価ヒドロキシフェニレン基とを含むフェノール樹脂硬化剤を用いることにより、得られ

る樹脂組成物は、優れた難燃性、低吸水性、耐半田性を有する。

[0050] さらに、式(1C)で表される二価ヒドロキシフェニル基と、式(1E)で表される二価ヒドロキシフェニレン基とを含むフェノール樹脂硬化剤は、フェノール性水酸基の密度が高いことから、得られる樹脂組成物の硬化物は高いガラス転移温度(T_g)を有する。一般に、式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤のようなフェノール性水酸基を有する重合体は、フェノール性水酸基の密度が高くなるにつれて、その重量減少率は高くなる。しかしながら、式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤とエポキシ樹脂との架橋体は、 T_g の上昇に伴う重量減少率の上昇が抑制される。この理由は必ずしも明らかではないが、架橋体のビフェニル骨格と二価のフェノールを連結するメチレン基部分が、立体的嵩高さにより保護されて、比較的熱分解を受けにくいためと考えられる。

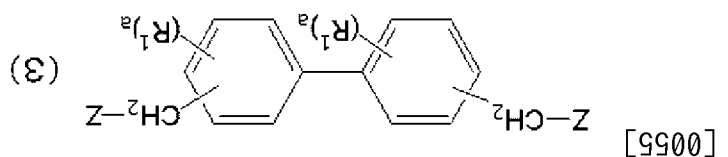
[0051] 式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤において、式(1B)で表わされるヒドロキシフェニル基の数と、式(1D)で表わされるヒドロキシフェニレン基の数との合計を k とし、 k の平均値を k_0 とし、式(1C)で表わされるヒドロキシフェニル基の数と、式(1E)で表わされるヒドロキシフェニレン基の数との合計を m とし、 m の平均値を m_0 とした場合、 k_0/m_0 の値は、 $0/100 \sim 82/18$ であるのが好ましく、 $20/80 \sim 80/20$ であるのがより好ましく、 $25/75 \sim 75/25$ であるのがさらに好ましい。 k_0/m_0 の値が上記範囲にあることにより、流動特性、耐半田性、難燃性、連続成形性、耐熱性のバランスに優れた樹脂組成物を、経済的に得ることができる。

[0052] なお、 k_0 および m_0 の値は、電界脱離質量分析(Field Desorption Mass Spectrometry; FD-MS)で測定される相対強度比を質量比とみなして算術計算することによって求めることができる。あるいは、 1H -NMRまたは ^{13}C -NMR測定によっても求めることができる。

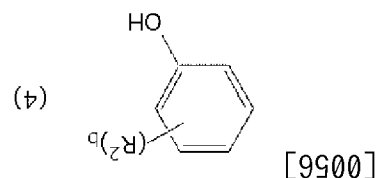
[0053] (フェノール樹脂硬化剤の製造方法)

式 (1A) で表されるフェノール樹脂硬化剤は、以下の方法で製造することができ、

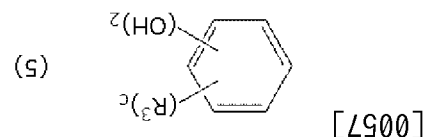
[0054] 式 (1A) で表されるフェノール樹脂硬化剤は、例えば、式 (3) で表されるビフェニル化合物と、式 (4) で表される一価フェノール化合物と、式 (5) で表される二価フェノール化合物とを、酸性触媒下で反応させることでにより製造できる。



式 (3) 中、Z は、水酸基、ハロゲン原子、または炭素数 1～6 のアルコキシ基を表し、R¹ は炭素数 1～5 の炭化水素基を表し、a は 0～4 の整数を表す)



式 (4) 中、R² は炭素数 1～5 の炭化水素基を表し、b は 0～4 の整数を表す。)



式 (5) 中、R³ は炭素数 1～5 の炭化水素基を表し、c は 0～3 の整数を表す。)

[0058] 式 (3) で表される化合物中の Z において、ハロゲン原子としては、フッ

素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子等が挙げられる。また、炭素数 1～6 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペントキシ基、2-メチルブトキシ基、3-メチルブトキシ基、t-ペントキシ基、n-ヘキトキシ基、1-メチルペントキシ基、2-メチルペントキシ基、3-メチ

ルペントキシ基、4-メチルペントキシ基、2, 2-ジメチルブトキシ基、2, 3-ジメチルブトキシ基、2, 4-ジメチルブトキシ基、3, 3-ジメチルブトキシ基、3, 4-ジメチルブトキシ基、4, 4-ジメチルブトキシ基、2-エチルブトキシ基および1-エチルブトキシ基等が挙げられる。また、R¹における炭素数1~5の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、t-ペンチル基等のアルキル基が挙げられる。

[0059] このような式(3)で表される化合物としては、具体的には、例えば、4, 4'-ビスクロロメチルビフェニル、4, 4'-ビスブromoメチルビフェニル、4, 4'-ビスヨードメチルビフェニル、4, 4'-ビスヒドロキシメチルビフェニル、4, 4'-ビスメトキシメチルビフェニル等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができるが、これらの中でも、4, 4'-ビスメトキシメチルビフェニルまたは4, 4'-ビスクロロメチルビフェニルを用いるのが好ましい。4, 4'-ビスメトキシメチルビフェニルは、比較的低温で合成が可能であり、反応副生成物の留去や取り扱いが容易であるという観点から好ましく用いられ、4, 4'-ビスクロロメチルビフェニルは、微量の水分の存在に起因して発生するハロゲン化水素を酸触媒として利用することができるという観点から好ましく用いられる。

[0060] 式(4)で表される一価フェノール化合物としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、p-クレゾール、m-クレゾール、フェニルフェノール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、t-ブチルフェノール、キシレノール、メチルプロピルフェノール、メチルブチルフェノール、ジプロピルフェノール、ジブチルフェノール、ノニルフェノール、メシトール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール等が挙げられ、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、フェノール、o-クレゾールが好ましく、特にフェノールが、エポキシ樹脂との反応性に優れるという観点から、より

好ましく用いられる。

[0061] 式(5)で表される二価フェノール化合物としては、例えば、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン等が挙げられ、これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、レゾルシノールおよびヒドロキノンが、樹脂組成物の反応性という観点から好ましく用いられ、さらに、レゾルシノールが比較的低温でフェノール樹脂硬化剤の合成ができるという観点からより好ましく用いられる。

[0062] さらに、酸性触媒としては、特に限定されないが、例えば、蟻酸、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸、塩酸、硫酸、燐酸、酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、およびルイス酸等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0063] なお、式(3)で表される化合物中の基Zが、ハロゲン原子である場合、反応時の副生成物であるハロゲン化水素が酸性触媒として作用する。そのため、反応系中に酸性触媒を添加する必要性がなくなることから、少量の水を添加することで速やかに反応を開始させることができる。

[0064] このようなフェノール樹脂硬化剤の製造方法では、得られるフェノール樹脂硬化剤の数平均分子量が好ましくは390以上1000以下、より好ましくは400以上600以下、さらに好ましくは400以上550以下、特に好ましくは400以上500以下となるように、反応条件を調整できる。例えば、合計1モルの前記一価フェノール化合物と前記二価フェノール化合物に対して、ビフェニレン化合物0.01~0.8モル、必要に応じて酸性触媒0.01~0.05モルを反応させ、その後この反応物を80~170℃の温度で、窒素フローにより発生ガスおよび水分を系外へ排出しながら、1~20時間反応させる。そして、反応終了後に残留する未反応モノマー（例えば、ベンジル化合物やジヒドロキシナフタレン化合物）、反応副生物（例えば、ハロゲン化水素、メタノール）、触媒を減圧蒸留、水蒸気蒸留等の方法で留去することによって、所望の数平均分子量を有するフェノール樹脂硬化剤を得ることができる。

[0065] また、このようなフェノール樹脂硬化剤の製造方法では、得られるフェノール樹脂硬化剤に含まれる式(1B)および(1D)の一価フェノール化合物と、式(1C)および(1E)の二価フェノール化合物の配合比率($k0/m0$)が、好ましくは $0/100 \sim 82/18$ 、より好ましくは $20/80 \sim 80/20$ 、さらに好ましくは $25/75 \sim 75/25$ となるように、反応条件を調整できる。例えば、合計100モル%の一価フェノール化合物と二価フェノール化合物に対して、一価フェノール化合物を、好ましくは15～85mol%、より好ましくは20～80mol%、さらに好ましくは20～75mol%の量で反応させることができる。一価フェノール化合物の配合比率が上記下限値以上であれば、原料コストの上昇を抑えることができ、得られる樹脂組成物が、流動性に優れるものとすることができる。一価フェノール化合物の配合比率が上記上限値以下であれば、得られる樹脂組成物が、流動特性、耐半田性および難燃性に優れ、成形温度において十分な靱性を有するため、成形性に優れたものとすることができる。以上のように2種のフェノール化合物の配合比率を上述の範囲とすることで、流動特性、耐半田性、難燃性、耐熱性、および成形性、特に連続成形性のバランスに優れた樹脂組成物を、経済的に得ることができる。

[0066] 式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤の数平均分子量、水酸基当量、 $k0/m0$ の値は、当業者に公知のフェノール樹脂の合成方法の手法を用いて調整することができる。例えば、フェノール樹脂硬化剤の $k0/m0$ の値は、合成に使用する一価フェノール化合物および二価フェノール化合物の配合比率により調整することができる。より具体的には、フェノール樹脂硬化剤の合成に用いる一価フェノール化合物と二価フェノール化合物の合計量に対する、ビフェニレン化合物の量を、モル比で1:1に近づける等の方法で、高分子量および高粘度を有するフェノール樹脂硬化剤を得ることができる。一方、フェノール樹脂硬化剤の合成に用いる一価フェノール化合物と二価フェノール化合物の合計量に対する、ビフェニレン化合物のモル比を減らす、酸触媒の配合量を減らす、ハロゲン化水素ガスが発生する場合にはこれ

を窒素気流等で速やかに系外に排出する、反応温度を下げる等の手法によって、高分子量成分の生成を低減させ、前記の好ましい範囲の数平均分子量を有するフェノール樹脂硬化剤を得ることができる。この場合、反応の進行は、式（３）のビフェニレン化合物と、式（４）の一価フェノール化合物および式（５）の二価フェノール化合物との反応で副生成するハロゲン化水素またはアルコールのガスの発生状況や、あるいは反応途中の生成物の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定することにより、確認することができる。

[0067] なお、樹脂組成物には、式（１Ａ）で表されるフェノール樹脂硬化剤を用いることによる効果が損なわれない範囲で、他の硬化剤が含まれていてもよく、好ましくは全硬化剤中５０質量％以上、式（１Ａ）で表されるフェノール樹脂硬化剤を含むことが好ましい。併用できる硬化剤としては、特に限定されないが、例えば重付加型の硬化剤、触媒型の硬化剤、縮合型の硬化剤等が挙げられ、これらのうちの１種または２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0068] 重付加型の硬化剤としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、メタキシレンジアミンのような脂肪族ポリアミン；ジアミノジフェニルメタン、*m*-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホンのような芳香族ポリアミン；ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジドのようなポリアミン化合物；ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸のような脂環族酸無水物；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸のような芳香族酸無水物等を含む酸無水物；ノボラック型フェノール樹脂のような半導体封止材分野において当業者がフェノール樹脂硬化剤として公知のもの、ポリビニルフェノールに代表されるフェノールポリマーのようなポリフェノール化合物；ポリサルファイド、チオエステル、チオエーテルのようなポリメルカプタン化合物；イソシアネートプレポリマー、ブロック化イソシアネートのようなイソシアネート化合物；カルボン酸含有ポリエステル樹脂のような有機酸類等が挙げられる

。

[0069] 触媒型の硬化剤としては、例えば、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-トリスジメチルアミノメチルフェノールのような3級アミン化合物；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールのようなイミダゾール化合物； BF_3 錯体のようなルイス酸等が挙げられる。

[0070] 縮合型の硬化剤としては、例えば、レゾール型フェノール樹脂のようなフェノール樹脂硬化剤；メチロール基含有尿素樹脂のような尿素樹脂；メチロール基含有メラミン樹脂のようなメラミン樹脂等が挙げられる。

[0071] これらの中でも、難燃性、耐湿性、電気特性、硬化性、保存安定性等のバランスの点からフェノール樹脂硬化剤が好ましい。

[0072] 他のフェノール樹脂硬化剤としてはまた、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂のようなノボラック型樹脂；トリフェノールメタン型フェノール樹脂のような多官能型フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のような変性フェノール樹脂；フェニレン骨格および／またはビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂、フェニレンおよび／またはビフェニレン骨格を有するナフトールアラルキル樹脂のようなアラルキル型樹脂；ビスフェノールA、ビスフェノールFのようなビスフェノール化合物等が挙げられ、これらは1種類を単独で用いても2種類以上を併用してもよい。これらのうち、硬化性の点から水酸基当量は90 g / eq以上、250 g / eq以下のものが好ましい。

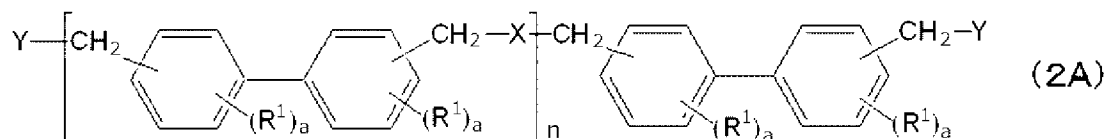
[0073] 本発明の樹脂組成物中におけるフェノール樹脂硬化剤を含む全硬化剤の配合量は、1質量%以上、20質量%以下であるのが好ましく、2質量%以上、15質量%以下であるのがより好ましく、3質量%以上、10質量%以下であるのがさらに好ましい。上記範囲内であれば、得られる樹脂組成物は、硬化性、耐熱性および耐半田性のバランスに優れる。

[0074] (エポキシ樹脂)

本発明の樹脂組成物に用いられるエポキシ樹脂は、式(2A)で表される

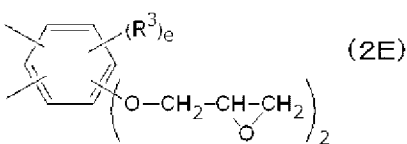
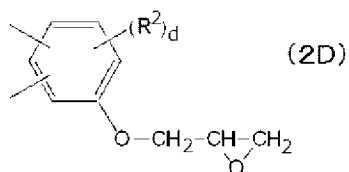
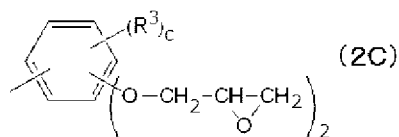
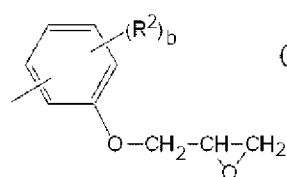
重合体である。なお、本明細書中で、重合体とは、式（２Ａ）において $n = 0$ である化合物も含む。

[0075]



（式（２Ａ）中、２つのＹは、それぞれ互いに独立して、式（２Ｂ）または式（２Ｃ）で表されるグリシジル化フェニル基を表し、Ｘは、式（２Ｄ）または式（２Ｅ）で表されるグリシジル化フェニレン基を表し、 n は０以上の数を表し、 n が２以上の場合、２つ以上のＸは、それぞれ互いに独立して、同一であっても異なってもよく、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、炭素数１～５の炭化水素基を表し、 a は０～４の整数を表す。）

[0076]



（式（２Ｂ）～（２Ｅ）中、 R^2 および R^3 は、それぞれ互いに独立して、炭素数１～５の炭化水素基を表し、 b は０～４の整数、 c は０～３の整数、 d は０～３の整数、 e は０～２の整数を表す。）

[0077]

式（２Ａ）で表されるエポキシ樹脂において、 n は平均値であり、０～６が好ましく、０～３がより好ましく、０～１がさらに好ましい。また式（２Ａ）で表わされるエポキシ樹脂の数平均分子量は４５０以上２０００以下が好ましく、５００以上１０００以下がより好ましく、５００以上８００以下がさらに好ましく、５００以上７００以下が最も好ましい。このようなエポキシ樹脂は、その硬化過程において、複数の水酸基を有する芳香環を含有するフェノール樹脂硬化剤に由来する水素結合の相互作用の影響を強く受け、従来の樹脂に比べ、成形性、特に連続成形時の充填性において、従来の流動

性や硬化性の概念とは異なる特異な挙動を示す場合がある。上記範囲内の数平均分子量を有するエポキシ樹脂を用いることにより、優れた硬化性および良好な連続成形性を有する樹脂組成物が得られるとともに、その硬化物は、高いガラス転移温度と低い重量減少率を有する。なお、 n は、数平均分子量、上記の X および Y 、ならびにビフェニル骨格の構造とその構成比から算出できる。

[0078] 式(2A)中の R^1 は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表す。式(2B)～(2E)中の R^2 および R^3 は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表す。 R^1 、 R^2 および R^3 において、炭素の数が5以下であれば、得られる樹脂組成物の反応性が低下して、成形性が損なわれてしまうのを確実に防止することができる。

[0079] 置換基 R^1 、 R^2 および R^3 の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、 t -ペンチル基等のアルキル基が挙げられ、これらの中でも、メチル基であるのが好ましい。これにより、樹脂組成物の硬化性と疎水性のバランスを特に優れたものとすることができる。

[0080] 式(2A)における a は、同一のベンゼン環上に結合する置換基 R^1 の数を表し、 a は、互いに独立して、0～4の整数である。式(2B)および式(2D)における b および d は、同一のベンゼン環上に結合する置換基 R^2 の数を表し、 b は、互いに独立して、0～4の整数であり、 d は、互いに独立して、0～3の整数である。式(2C)および式(2E)における c および e は、同一のベンゼン環上に結合する置換基 R^3 の数を表し、 c は、互いに独立し、0～3であり、 e は、互いに独立して、0～2の整数である。また、 b 、 c 、 d 、 e は好ましくは0または1の整数である。

[0081] 本発明の一実施形態によれば、式(2A)で表されるエポキシ樹脂は、式(2B)で表される1つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基、および式(2D)で表される1つのグリシジルエーテル基を有する

グリシジル化フェニレン基、ならびに式（２Ｃ）で表される２つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基、および式（２Ｅ）で表される２つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニレン基を含む。

[0082] 式（２Ｂ）で表される１つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基と、式（２Ｄ）で表される１つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニレン基とを含むエポキシ樹脂を用いることにより、得られる樹脂組成物は、優れた難燃性、低吸水性、耐半田性を有する。

[0083] さらに、式（２Ｃ）で表される２つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基と、式（２Ｅ）で表される２つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニレン基とを含むエポキシ樹脂は、グリシジルエーテル基の密度が高いことから、得られる樹脂組成物の硬化物は、高いガラス転移温度（ T_g ）を有する。一般に、このような式（２Ａ）で表されるエポキシ樹脂において、グリシジルエーテル基の密度が高くなるにつれて、その重量減少率は高くなる。しかしながら、式（２Ａ）で表されるエポキシ樹脂と、上記のフェノール樹脂硬化剤との架橋体は、 T_g の上昇に伴う重量減少率の上昇が抑制される。この理由はかならずしも明らかではないが、架橋体のビフェニル骨格と一価または二価のフェノールを連結するメチレン基部分が、立体的嵩高さにより保護されて、比較的熱分解を受けにくいためと考えられる。

[0084] （エポキシ樹脂の製造方法）

式（２Ａ）で表されるエポキシ樹脂は、以下の方法で製造することができる。

[0085] 式（２Ａ）で表されるエポキシ樹脂は、例えば、式（１Ａ）で表されるフェノール樹脂硬化剤と、エピクロルヒドリンとを反応させて、フェノール樹脂硬化剤が有する水酸基をグリシジルエーテル基に置換することにより製造することができる。その際、使用する原料の式（１Ａ）で表されるフェノール樹脂硬化剤の選定は、硬化剤として好ましい態様のものを採用することが可能である。

- [0086] より詳しくは、式（１Ａ）で表されるフェノール樹脂硬化剤と、過剰のエピクロルヒドリンとを混合する。その後、この混合物を、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物の存在下で、好ましくは５０～１５０℃、より好ましくは６０～１２０℃の温度で、好ましくは１～１０時間程度の時間反応させる。そして、反応終了後に、過剰のエピクロルヒドリンを蒸留除去し、残留物をメチルイソブチルケトン等の有機溶剤に溶解し、ろ過し、水洗して無機塩を除去し、次いで有機溶剤を留去することによってエポキシ樹脂を得る。
- [0087] なお、エピクロルヒドリンの添加量は、原料のフェノール樹脂硬化剤の水酸基当量に対して２～１５倍モル程度に設定されているのが好ましく、２～１０倍モル程度に設定されているのがより好ましい。さらに、アルカリ金属水酸化物の添加量は、フェノール樹脂硬化剤の水酸基当量に対して０．８～１．２倍モル程度に設定されているのが好ましく、０．９～１．１倍モル程度に設定されているのがより好ましい。
- [0088] なお、樹脂組成物には、式（２Ａ）で表されるエポキシ樹脂を用いることによる効果が損なわれない範囲で、他のエポキシ樹脂が含まれていてもよく、好ましくは全エポキシ樹脂中５０質量％以上、式（２Ａ）で表されるエポキシ樹脂を含むことが好ましい。
- [0089] 他のエポキシ樹脂としては、例えば、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、スルフィド型エポキシ樹脂、ジヒドロキシアントラセン型エポキシ樹脂のような結晶性エポキシ樹脂；メトキシナフタレン骨格含有ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のようなノボラック型エポキシ樹脂；芳香族炭化水素とホルムアルデヒドとを縮合して得た樹脂をフェノールで変性し、さらにエポキシ化して得られるフェノール変性芳香族炭化水素－ホルムアルデヒド樹脂型エポキシ樹脂；トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、アルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、テトラキスヒドロキシフェニルエタン型エポキシ樹脂のような多官能

エポキシ樹脂；フェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂のようなアラルキル型エポキシ樹脂；ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレンの2量体をグリシジルエーテル化して得られるエポキシ樹脂のようなナフトール型エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートのようなトリアジン核含有エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂のような有橋環状炭化水素化合物変性フェノール型エポキシ樹脂；フェノールフタレインとエピクロルヒドリンとを反応して得られるフェノールフタレイン型エポキシ樹脂が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0090] なお、このような他のエポキシ樹脂のうち、結晶性エポキシ樹脂は、流動性に優れる点で好ましく、多官能エポキシ樹脂は、良好な耐熱性と連続成形における金型の汚染が軽度である点で好ましく、フェノールフタレイン型エポキシ樹脂は、後述する無機充填材含有率が低い場合でも優れた難燃性、耐半田性のバランスに優れる点で好ましく、フェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂のようなアラルキル型エポキシ樹脂、フェノール変性芳香族炭化水素－ホルムアルデヒド樹脂型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂は、耐半田性に優れる点で好ましく、ナフトール型エポキシ樹脂およびメトキシナフタレン骨格含有ノボラック型エポキシ樹脂のような分子中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂は、難燃性と耐熱性のバランスに優れる点で好ましい。

[0091] また、樹脂組成物は、耐湿信頼性の観点から、イオン性不純物であるNaイオンやClイオンを極力含まないことが好ましい。さらに、樹脂組成物の硬化性の観点から、エポキシ樹脂のエポキシ当量は、 100 g/eq 以上、 500 g/eq 以下であることが好ましい。

[0092] 樹脂組成物中における全エポキシ樹脂の量は、樹脂組成物全体に対して、

1 質量%以上、20 質量%以下であるのが好ましく、2 質量%以上、15 質量%以下であるのがより好ましく、3 質量%以上、10 質量%以下であるのがさらに好ましい。上記範囲内でエポキシ樹脂を用いることにより、得られる樹脂組成物は、優れた硬化性、耐熱性および耐半田性をバランス良く有する。

[0093] 上述したように、本発明の一実施形態では、樹脂組成物は、フェノール樹脂硬化剤として式(1A)で表される重合体と、エポキシ樹脂として式(2A)で表される重合体とを主成分として含む。ここで、式(1A)で表される重合体は、式(1C)で表される二価ヒドロキシフェニル基と、式(1E)で表される二価ヒドロキシフェニレン基のうち少なくとも一方を有し、一般式(2A)で表される重合体は、式(2C)で表される2つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニル基と、式(2E)で表される2つのグリシジルエーテル基を有するグリシジル化フェニレン基のうち少なくとも一方を有する。

[0094] すなわち、式(1A)で表される重合体では、その主骨格を構成するフェニル基に2つの水酸基が導入され、式(2A)で表される重合体では、その主骨格を構成するフェニル基に2つのグリシジルエーテル基が導入されている。かかる構成とすることで、式(1A)で表される重合体では、水酸基密度の向上が図られ、式(2A)で表される重合体では、エポキシ基密度の向上を図ることができる。

[0095] このように、フェノール樹脂硬化剤としての式(1A)で表される重合体と、エポキシ樹脂としての式(2A)で表される重合体との双方の官能基密度の向上が図られているため、エポキシ樹脂同士がフェノール樹脂硬化剤を介して架橋することにより形成される硬化物の架橋密度が高くなる。その結果、かかる硬化物のガラス転移温度(T_g)が向上する。

[0096] また、式(1A)で表される重合体および式(2A)で表される重合体は、同一の主骨格を有し得る。すなわち、式(1A)で表される重合体では、その主骨格を構成するフェニル基に水酸基が導入され、式(2A)で表され

る重合体では、その主骨格を構成するフェニル基にグリシジルエーテル基が導入されている以外は同一の構造単位を有するような態様とすることができる。言い換えると、これらの重合体は、共通の主骨格を有する構造単位を含有する。

[0097] 一般に、樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度（ T_g ）を向上させるために、官能基密度を高くした場合には、これに反して、エポキシ基（グリシジルエーテル基）と水酸基との反応により形成される架橋点（連結部分）が熱分解することに起因して、重量減少率が高くなる。しかし、本発明の上述の実施形態では、官能基密度を高くしたとしても、架橋点の熱分解に起因する重量減少を防止または抑制することができる。これは、式（1 A）で表される重合体および式（2 A）で表される重合体の双方が、共通の主骨格を有する構造単位を含有するためと推察される。さらに、前述の通り、フェノール樹脂硬化剤とエポキシ樹脂との架橋体中に存在するメチレン基が、これら重合体の立体的嵩高さにより保護されて、二次的な分解が抑制されるためと推察される。

[0098] 上述のように、樹脂組成物が、フェノール樹脂硬化剤として式（1 A）で表される重合体と、エポキシ樹脂として式（2 A）で表される重合体とを、主成分として含むことにより、樹脂組成物の硬化物の T_g の向上と、硬化物の重量減少率の低減との双方を実現することができる。その結果、樹脂組成物を硬化して得られる硬化物は、接着性、電気的安定性、難燃性、成形性、特に連続成形性および耐熱性に優れたものとなり、特に耐熱性において高 T_g と重量減少の低減化を両立させることができる。

[0099] 具体的には、樹脂組成物にかかる構成とすることで、その硬化物のガラス転移温度（ T_g ）を、好ましくは 180°C 以上、より好ましくは 200°C 以上、 300°C 以下、さらに好ましくは 220°C 以上、 250°C 以下とすることができる。また、この硬化物を、大気雰囲気下、 200°C で 1000 時間加熱したときの重量減少率を、好ましくは 0.3% 以下、より好ましくは 0.07% 以上、 0.25% 以下、さらに好ましくは 0.07% 以上、 0.2

%以下とすることができる。硬化物の T_g および重量減少率をかかえる範囲内に設定できれば、高温下でも樹脂硬化物の劣化が生じにくいいため、SiCやGaNなどの半導体素子を搭載したパッケージの半導体封止材として使用可能である。

[0100] なお、硬化物の重量減少率は、例えば、以下の方法で測定できる。まず、樹脂組成物の円盤状試験片を形成し、この試験片を 175°C で4時間硬化し、その後、 125°C で20時間乾燥し、冷却後の重量を測定し、初期重量を求める。次に、この試験片を、大気雰囲気下、 200°C の高温槽に投入し、1000時間加熱し、冷却後の重量を測定し、処理後重量を求める。初期重量に対する処理重量の割合を求めることにより、重量減少率を算出することができる。

[0101] 本発明の一実施形態において、式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤の、樹脂組成物中の含有率を A_1 (質量%)とし、式(2A)で表されるエポキシ樹脂の、樹脂組成物中の含有率を A_2 (質量%)としたとき、 $A_1 / (A_1 + A_2)$ の値は、好ましくは、0.2以上、0.9以下であり、より好ましくは、0.3以上、0.7以下である。上記範囲を採用することにより、グリシジルエーテル基と水酸基とで形成される架橋点の数が適切な範囲内に調整され、より確実に硬化物の T_g を向上させることができる。

[0102] 本発明の一実施形態において、式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤の水酸基当量の下限值は、好ましくは 90 g/eq 以上、より好ましくは 100 g/eq 以上に設定される。また、その水酸基当量の上限值は、好ましくは 190 g/eq 以下、より好ましくは 180 g/eq 以下、さらに好ましくは 170 g/eq 以下に設定される。

[0103] また、本発明の一実施形態において、式(2A)で表されるエポキシ樹脂のエポキシ当量の上限值、下限値は、上述の式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤の水酸基がグリシジルエーテル基に置換された場合の理論値であることが好ましい。

[0104] 本発明の一実施形態において、式(2A)で表されるエポキシ樹脂のエポ

キシ化が一部未反応である場合、すなわち、エポキシ樹脂中のベンゼン環に、グリシジルエーテル基と水酸基とが結合している場合、このようなエポキシ樹脂のエポキシ当量は、上記理論値の好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上であれば本発明の効果を発現し得る。具体的には、式(2A)で表されるエポキシ樹脂のエポキシ当量の下限値は、好ましくは150g/eq以上、より好ましくは160g/eq以上、さらにより好ましくは170g/eq以上に設定されている。また、そのエポキシ当量の上限値は、好ましくは290g/eq以下、より好ましくは260g/eq以下、さらに好ましくは240g/eq以下に設定されている。下限値および上限値をかかる範囲内に設定することにより、エポキシ基と水酸基との反応により形成される架橋点が適切な範囲内に設定され、より確実に硬化物の高T_g化を図ることができる。

[0105] また本発明の一実施形態では、式(2A)で表されるエポキシ樹脂と、5%重量減少温度が240℃以上の離型剤とを含有することを特徴とする樹脂組成物も、硬化剤として、例えば一分子内にフェノール性水酸基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマー等の適切なフェノール樹脂硬化剤を含むことにより、SiCまたはGaNを用いた素子(半導体素子)に代表される過酷な状況下で動作可能な素子を封止するのに好適な樹脂組成物として用いることができる。前記フェノール樹脂硬化剤の事例としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂のようなノボラック型樹脂；トリフェノールメタン型フェノール樹脂のような多官能型フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のような変性フェノール樹脂；フェニレン骨格および／またはビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂、フェニレンおよび／またはビフェニレン骨格を有するナフトールアラルキル樹脂のようなアラルキル型樹脂；ビスフェノールA、ビスフェノールFのようなビスフェノール化合物等が挙げられ、これらは1種類を単独で用いても2種類以上を併用してもよい。これらのうち、硬化性の点から水酸基当量は90g

／e q 以上、250 g／e q 以下のものが好ましい。

[0106] (離型剤)

既に説明したように、式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤と、式(2A)で表されるエポキシ樹脂を用いることにより、得られる樹脂組成物の高T_gと重量減少の低減化を両立させることができるが、高温保管特性と高温動作特性をいずれも極めて優れたものとする態様としては、式(2A)で表されるエポキシ樹脂と、5%重量減少温度が240℃以上の離型剤とを含有する樹脂組成物、または5%重量減少温度が240℃以上の離型剤と式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤と、式(2A)で表されるエポキシ樹脂を含有することを特徴とする樹脂組成物が挙げられる。ここで、5%重量減少温度とは、示差熱・熱重量同時測定装置(TG・DTA)を使用して、窒素気流下、10℃／分の昇温速度で、離型剤を室温から加熱していき、初期重量の5%が失われた時の温度をいう。5%重量減少温度が240℃以上とは、上記測定条件を用いた場合、離型剤の初期重量の5%が失われた時の温度が240℃以上であることをいう。

[0107] ここで離型剤とは、トランスファー成形機等で成形する際、成形物を金型から離型させる機能を有する物質をいう。

[0108] 式(2A)で表されるエポキシ樹脂と、5%重量減少温度が240℃以上の離型剤とを含有することを特徴とする樹脂組成物、または式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤と、式(2A)で表されるエポキシ樹脂と、5%重量減少温度が240℃以上の離型剤とを含有する樹脂組成物は、電子装置の高温保管および高温動作特性の試験において極めて優れた信頼性を発現する。この理由は明らかではないが、高温下で、5%重量減少温度が240℃以上の離型剤と、式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤と、式(2A)で表されるエポキシ樹脂とが、複合的に影響し合い、その相乗効果により、半導体素子と樹脂組成物の硬化物との界面、あるいはボンディングパッドまたはボンディングワイヤーと樹脂組成物の硬化物との界面が影響を受け、これにより電子装置の信頼性が向上するものと推察される。

[0109] 本発明の5%重量減少温度が240℃以上の離型剤としては、半導体封止用樹脂組成物で当業者に公知の離型剤であって、240℃以上の5%重量減少温度を有するものであれば特に限定されない。例としては、ポリオレフィンワックス（例えば、エチレンまたはプロピレンなどのオレフィンを重合したポリエチレンまたはポリプロピレン）；ポリオレフィン系共重合体（例えば、無水マレイン酸と炭素数28-60の1-アルケンとの共重合体、およびそのエステル化物または誘導体を含む、オレフィンと無水マレイン酸との共重合体、およびそのエステル化物または誘導体）；酸化ポリオレフィンワックスまたはその誘導体（例えば、ポリエチレンの末端二重結合等を酸化処理した酸化ポリエチレンワックス、該酸化ポリエチレンをイソシアネート基含有化合物で変性したウレタン変性ポリエチレンワックス）；高級脂肪酸エステル（例えば、モンタン酸エステル）；高級脂肪酸アミド（例えば、高級脂肪酸をアンモニアを含むアミン化合物でアミド化させた化合物）が挙げられるが、これらに限定されない。なお、高級脂肪酸エステルは、合成高級脂肪酸エステルが好ましい。これらの離型剤は、単独でかまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0110] 全樹脂組成物中の離型剤の割合の下限値は、全樹脂組成物中、0.01質量%以上が好ましく、より好ましくは0.05質量%以上、特に好ましくは0.1質量%以上である。離型剤の配合割合の下限値が上記範囲内であれば、成形時に金型から硬化物を離型させることができる。また、離型剤の配合割合の上限値としては、全樹脂組成物中、1.0質量%以下が好ましく、より好ましくは0.8質量%以下、特に好ましくは0.5質量%以下である。離型剤の配合割合の上限値が上記範囲内であれば、成形品表面に離型剤が染み出すことによる汚れを抑制することができるという従来知られた効果を奏するものであるが、特に離型剤の配合割合が全樹脂組成物中0.07質量%以上、0.50質量%以下、最も好ましくは0.11質量%以上、0.45質量%以下の範囲の場合に、電子装置の高温保管および高温動作特性に顕著な効果を奏するものである。

[0111] (その他の成分)

本発明の樹脂組成物は、式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤、式(2A)で表されるエポキシ樹脂、および5%重量減少温度が240℃以上の離型剤に加え、必要に応じて以下に示す成分を含み得る。

[0112] (無機充填材)

無機充填材は、樹脂組成物の硬化に伴う吸湿量の増加や、強度の低下を低減する機能を有するものであり、当該分野で一般的に用いられる無機充填材を使用することができる。

[0113] 具体的には、例えば、溶融破碎シリカ、溶融球状シリカ、結晶シリカ、アルミナ、窒化珪素および窒化アルミ等が挙げられ、これらの無機充填材は、単独でも混合して使用してもよい。

[0114] 無機充填材の平均粒径は、金型キャビティへの充填性の観点から、0.01 μm 以上、150 μm 以下であることが好ましい。なお、平均粒径はレーザー回折散乱式粒度分布計を用いて測定することができる。

[0115] 樹脂組成物中における無機充填材の量の下限値は、樹脂組成物の全質量に対して、好ましくは75質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上であり、さらに好ましくは85質量%以上である。下限値が上記範囲内であると、良好な耐半田クラック性を有する硬化物を得ることができ、また、相対的に樹脂分が減るため、重量減少率を抑制することができるという効果に加え、半導体素子に接している本発明の樹脂組成物の硬化物の界面に適度な硬度を与え、本発明の主眼である優れた高温保管特性のみならず、高温動作特性をも得ることができる。

[0116] また、樹脂組成物中の無機充填材の量の上限値は、樹脂組成物の全質量に対して、好ましくは93質量%以下であり、より好ましくは91質量%以下であり、さらに好ましくは90質量%以下である。上限値が上記範囲内であると、得られる樹脂組成物は良好な流動性、成形性を発現するとともに、適度な柔軟性を付与でき、本発明の主眼である優れた高温保管特性のみならず、高温動作特性をも得ることができる。

[0117] 本発明では、無機充填材の平均粒径は、金型キャビティへの充填性の観点から、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましいが、より好ましくは、平均粒径が $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の球状シリカを組成物に対し、 $60\text{ 質量}\%$ 以上 $85\text{ 質量}\%$ 以下含むことが好ましく、 $65\text{ 質量}\%$ 以上 $83\text{ 質量}\%$ 以下含むことがより好ましい。前記範囲だと、高温下における半導体素子に十分に密着し、かつ素子に大きなストレスを与えないため、本発明の主眼である優れた高温保管特性のみならず、高温動作特性をも得ることができる。

[0118] また、本発明では平均粒径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下の球状シリカを組成物に対し、 $1\text{ 質量}\%$ 以上 $25\text{ 質量}\%$ 以下含むことが好ましく、 $3\text{ 質量}\%$ 以上 $20\text{ 質量}\%$ 以下含むことがより好ましい。前記範囲だと、高温下における半導体素子に十分に密着し、かつ素子に大きなストレスを与えないため、本発明の主眼である優れた高温保管特性のみならず、高温動作特性をも得ることができる。

[0119] さらに本発明では、平均粒径が $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の球状シリカを組成物に対し、 $60\text{ 質量}\%$ 以上 $85\text{ 質量}\%$ 以下含むことに加え、平均粒径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下の球状シリカを組成物に対し、 $1\text{ 質量}\%$ 以上 $25\text{ 質量}\%$ 以下含むと、高温下における半導体素子に十分に密着し、かつ素子に大きなストレスを与えないため、本発明の主眼である優れた高温保管特性のみならず、高温動作特性をも得ることができる。

[0120] なお、後述する、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物や、硼酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、三酸化アンチモン等の無機系難燃剤を用いる場合には、これらの無機系難燃剤と上記無機充填材の合計量を上記範囲内とすることが好ましい。

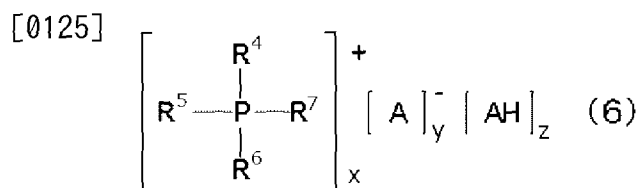
[0121] (硬化促進剤)

硬化促進剤は、エポキシ樹脂のエポキシ基とフェノール樹脂硬化剤の水酸基との反応を促進する機能を有するものであり、当該分野で一般に使用される硬化促進剤が用いられる。

[0122] 硬化促進剤の具体例としては、有機ホスフィン、テトラ置換ホスホニウム化合物、ホスホベタイン化合物、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物等のリン原子含有化合物；1，8-ジアザビシクロ（5，4，0）ウンデセン-7、ベンジルジメチルアミン、2-メチルイミダゾール等が例示されるアミジンや3級アミン、さらには前記アミジン、アミンの4級塩等の窒素原子含有化合物が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのうち、硬化性の観点からはリン原子含有化合物が好ましく、また耐半田性と流動性の観点では、ホスホベタイン化合物、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物が特に好ましく、連続成形における金型の汚染が軽度である点では、テトラ置換ホスホニウム化合物、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物等のリン原子含有化合物は特に好ましい。

[0123] 樹脂組成物で用いることができる有機ホスフィンとしては、例えばエチルホスフィン、フェニルホスフィン等の第1ホスフィン；ジメチルホスフィン、ジフェニルホスフィン等の第2ホスフィン；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の第3ホスフィンが挙げられる。

[0124] 樹脂組成物で用いることができるテトラ置換ホスホニウム化合物としては、例えば式（6）で表される化合物等が挙げられる。

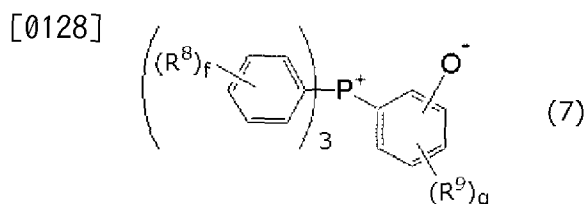


（式（6）において、Pはリン原子を表し、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、芳香族基またはアルキル基を表し、Aはヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる少なくとも1つの官能基が結合した芳香環を有する芳香族有機酸のアニオンを表し、AHはヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる少なくとも1つの官能基が結合した芳香環を有する芳

香族有機酸を表し、 x および y は1～3の数であり、 z は0～3の数であり、かつ $x=y$ である。)

[0126] 式(6)で表される化合物は、例えば以下のようにして得られるがこれに限定されるものではない。まず、テトラ置換ホスホニウムハライドと芳香族有機酸と塩基を有機溶剤に混ぜ均一に混合し、その溶液系内に芳香族有機酸アニオンを発生させる。次いで水を加えると、式(6)で表される化合物を沈殿させることができる。式(6)で表される化合物において、リン原子に結合する R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 がフェニル基であり、かつ AH はヒドロキシル基を芳香環に有する化合物、すなわちフェノール類であり、かつ A は該フェノール類のアニオンであるのが好ましい。本発明における前記フェノール類とは、フェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコールなどの単環式フェノール類、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、アントラキノールなどの縮合多環式フェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール類、フェニルフェノール、ビフェノールなどの多環式フェノール類などが例示される。

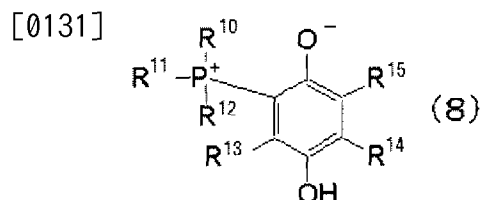
[0127] ホスホベタイン化合物としては、例えば、式(7)で表される化合物等が挙げられる。



(式(7)において、 R^8 は炭素数1～3のアルキル基を表し、 R^9 はヒドロキシル基を表し、 f は0～5の整数であり、 g は0～3の整数である。)

[0129] 式(7)で表される化合物は、例えば以下のようにして得られる。まず、第三ホスフィンであるトリ芳香族置換ホスフィンとジアゾニウム塩とを接触させ、トリ芳香族置換ホスフィンとジアゾニウム塩が有するジアゾニウム基とを置換させる工程を経て得られる。しかしこれに限定されるものではない。

[0130] ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物としては、例えば、式（８）で表される化合物等が挙げられる。



（式（８）において、Pはリン原子を表し、R¹⁰、R¹¹およびR¹²は炭素数１～１２のアルキル基または炭素数６～１２のアリール基を表し、互いに同一であっても異なってもよく、R¹³、R¹⁴およびR¹⁵は水素原子または炭素数１～１２の炭化水素基を表し、互いに同一であっても異なってもよく、R¹⁴とR¹⁵が結合して環式基を形成してもよい。）

[0132] ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物に用いるホスフィン化合物としては、例えばトリフェニルホスフィン、トリス（アルキルフェニル）ホスフィン、トリス（アルコキシフェニル）ホスフィン、トリナフチルホスフィン、トリス（ベンジル）ホスフィン等の芳香環に無置換またはアルキル基、アルコキシ基等の置換基が存在するものが好ましく、アルキル基、アルコキシ基等の置換基としては１～６の炭素数を有するものが挙げられる。入手しやすさの観点からはトリフェニルホスフィンが好ましい。

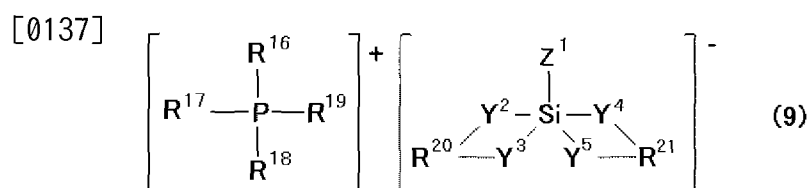
[0133] またホスフィン化合物とキノン化合物との付加物に用いるキノン化合物としては、ベンゾキノン、アントラキノン類が挙げられ、中でもp-ベンゾキノンが保存安定性の点から好ましい。

[0134] ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物の製造方法としては、有機第三ホスフィンとベンゾキノン類の両者が溶解することができる溶媒中で接触、混合させることにより付加物を得ることができる。溶媒としてはアセトンやメチルエチルケトン等のケトン類で付加物への溶解性が低いものがよい。しかしこれに限定されるものではない。

[0135] 式（８）で表される化合物において、リン原子に結合するR¹⁰、R¹¹およびR¹²がフェニル基であり、かつR¹³、R¹⁴およびR¹⁵が水素原子である化

合物、すなわち 1, 4-ベンゾキノンとトリフェニルホスフィンを付加させた化合物が樹脂組成物の硬化物の熱時弾性率を低下させる点で好ましい。

[0136] ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物としては、例えば式 (9) で表される化合物等が挙げられる。



(式 (9) において、P はリン原子を表し、Si は珪素原子を表し、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は、それぞれ、芳香環または複素環を有する有機基、あるいは脂肪族基を表し、互いに同一であっても異なってもよく、 R^{20} は、基 Y^2 および Y^3 と結合する有機基であり、 R^{21} は、基 Y^4 および Y^5 と結合する有機基であり、 Y^2 および Y^3 は、プロトン供与性基がプロトンを放出してなる基を表し、同一分子内の基 Y^2 および Y^3 が珪素原子と結合してキレート構造を形成し、 Y^4 および Y^5 はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基を表し、同一分子内の基 Y^4 および Y^5 が珪素原子と結合してキレート構造を形成し、 R^{20} および R^{21} は互いに同一であっても異なってもよく、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 および Y^5 は互いに同一であっても異なってもよく、 Z^1 は芳香環または複素環を有する有機基、あるいは脂肪族基である。)

[0138] 式 (9) において、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、ヒドロキシナフチル基、ベンジル基、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 n -オクチル基およびシクロヘキシル基等が挙げられ、これらの中でも、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基等のアルキル基、アルコキシ基、水酸基などの置換基を有する芳香族基もしくは無置換の芳香族基がより好ましい。

[0139] また、式 (9) において、 R^{20} は、 Y^2 および Y^3 と結合する有機基である。同様に、 R^{21} は、基 Y^4 および Y^5 と結合する有機基である。 Y^2 および Y^3

はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の基 Y^2 および Y^3 が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。同様に Y^4 および Y^5 はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の基 Y^4 および Y^5 が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。基 R^{20} および R^{21} は互いに同一であっても異なってもよく、基 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、および Y^5 は互いに同一であっても異なってもよい。式(9)中の $-Y^2-R^{20}-Y^3-$ 、および $Y^4-R^{21}-Y^5-$ で表される基は、プロトン供与体が、プロトンを2個放出してなる基で構成されるものであり、プロトン供与体としては、分子内にカルボキシル基、または水酸基を少なくとも2個有する有機酸が好ましく、さらには芳香環を構成する隣接する炭素にカルボキシル基または水酸基を少なくとも2個有する芳香族化合物が好ましく、芳香環を構成する隣接する炭素に水酸基を少なくとも2個有する芳香族化合物がより好ましく、例えば、カテコール、ピロガロール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,2'-ビフェノール、1,1'-ビ-2-ナフトール、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、クロラニル酸、タンニン酸、2-ヒドロキシベンジルアルコール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,2-プロパンジオールおよびグリセリン等が挙げられるが、これらの中でも、カテコール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレンがより好ましい。

[0140] また、式(9)中の Z^1 は、芳香環または複素環を有する有機基または脂肪族基を表し、これらの具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基およびオクチル基等の脂肪族炭化水素基や、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基およびビフェニル基等の芳香族炭化水素基、グリシジルオキシプロピル基、メルカプトプロピル基、アミノプロピル基等のグリシジルオキシ基、メルカプト基、アミノ基を有するアルキル基およびビニル基等の反応性置換基等が挙げられるが、これらの中でも、メチル基、エチル基、フェニル基、ナフチル基およびビフェニル基が熱安定性の面か

ら、より好ましい。

[0141] ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物の製造方法としては、メタノールを入れたフラスコに、フェニルトリメトキシシラン等のシラン化合物、2, 3-ジヒドロキシナフタレン等のプロトン供与体を加えて溶かし、次に室温攪拌下ナトリウムメトキシドメタノール溶液を滴下する。さらにそこへ予め用意したテトラフェニルホスホニウムブロマイド等のテトラ置換ホスホニウムハライドをメタノールに溶かした溶液を室温攪拌下滴下すると結晶が析出する。析出した結晶を濾過、水洗、真空乾燥すると、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物が得られる。しかし、これに限定されるものではない。

[0142] 本発明の好ましい硬化促進剤としては、式(6)～(9)で表される化合物があるが、高温下における半導体素子に十分に密着するという観点から、特にホスフィン化合物とキノン化合物との付加物、およびホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物が好ましい。この理由は明らかではないが、式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤や、式(2A)で表されるエポキシ樹脂に含まれる水酸基を複数有する芳香族基と前記硬化促進剤とが、硬化時や素子の高温動作時に半導体素子界面で特異な挙動を示すことにより、得られる半導体素子に優れた高温保管特性のみならず、高温動作特性をもたらしためと考えられる。

[0143] 硬化促進剤の配合割合は、全樹脂組成物中、0.1質量%以上、1質量%以下であることが好ましい。硬化促進剤の配合割合が上記範囲内であると、十分な硬化性を得ることができる。また、硬化促進剤の配合割合が上記範囲内であると、十分な流動性を得ることができる。

[0144] また、前記従来知られた硬化促進剤の効果に加え、本発明の樹脂組成物は、硬化促進剤の配合割合が0.11質量%以上、0.70質量%以下、最も好ましくは、0.12質量%以上、0.65質量%以下の時に、優れた高温保管特性のみならず、高温動作特性をも発現するという特異な効果を奏する。

[0145] 以上、本発明において、特に重要な成分について説明したが、本発明においては、式（１Ａ）で表されるフェノール樹脂硬化剤と、式（２Ａ）で表されるエポキシ樹脂と、５％重量減少温度が２４０℃以上の離型剤とを含有することを特徴とする樹脂組成物において、上記離型剤、無機充填材、硬化促進剤が前記の好ましい態様である組合せの際に、最も本発明の主眼である優れた高温保管特性のみならず、高温動作特性をも最良の特性となるものである。

[0146] （芳香環を構成する２個以上の隣接する炭素原子にそれぞれ水酸基が結合した化合物）

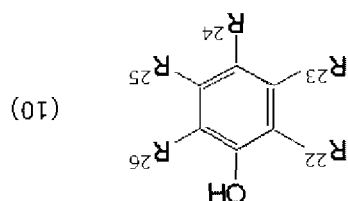
芳香環を構成する２個以上の隣接する炭素原子にそれぞれ水酸基が結合した化合物（Ａ）（以下、単に、「化合物（Ａ）」と言うことがある。）は、これを用いることにより、フェノール樹脂硬化剤とエポキシ樹脂との架橋反応を促進させる硬化促進剤として、潜伏性を有しないリン原子含有硬化促進剤を用いた場合であっても、樹脂組成物の溶融混練中での反応を抑えることができる。

[0147] かかる化合物（Ａ）が含まれることにより、より高せん断条件下での封止材の形成が可能となり、樹脂組成物の流動特性向上、および連続成形におけるパッケージ表面離型成分の浮き出し、あるいは金型表面の離型成分の蓄積を抑制することによって金型の清掃サイクルを軽減する効果を有する点で好ましい。

[0148] また、化合物（Ａ）は、樹脂組成物の溶融粘度を下げ、流動性を向上させる効果があるほか、詳細な機構は不明ながら、耐半田性が向上する効果も有する。

[0149] 化合物（Ａ）としては、式（１０）で表される単環式化合物または式（１１）で表される多環式化合物等を用いることができ、これらの化合物は水酸基以外の置換基を有していてもよい。

[0150]

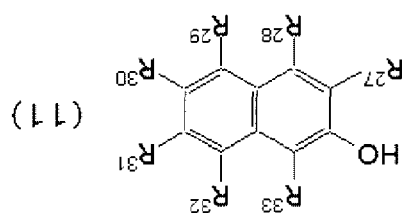


(式 (10) において、 R_{22} および R_{26} はどちらか一方が水酸基であり、一

方が水酸基のとき、他方は水素原子、水酸基または水酸基以外の置換基であ

り、 R_{23} 、 R_{24} および R_{25} は水素原子、水酸基または水酸基以外の置換基で

ある。)



(式 (11) において、 R_{27} および R_{33} はどちらか一方が水酸基であり、一

方が水酸基のとき、他方は水素原子、水酸基または水酸基以外の置換基であ

り、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} および R_{32} は水素原子、水酸基または水酸基以

外の置換基である。)

[0152] 式 (10) で表される単環式化合物の具体例としては、例えば、カラコー

ル、ピロガロール、没食子酸、没食子酸エステルまたはこれらの誘導体が挙

げられる。

[0153] 式 (11) で表される多環式化合物の具体例としては、例えば、1, 2-

ジヒドロキシナフトレン、2, 3-ジヒドロキシナフトレンおよびこれらの

誘導体が挙げられる。これらのうち、流動性と硬化性の制御のしやすさから

、芳香環を構成する2個の隣接する炭素原子にそれぞれ水酸基が結合した化

合物が好ましい。また、混練工程での揮発を考慮した場合、母核は低揮発性

で秤量安定性の高いナフトレン環である化合物とすることがより好ましい。

この場合、化合物 (A) を、具体的には、例えば、1, 2-ジヒドロキシナ

フトレン、2, 3-ジヒドロキシナフトレンおよびその誘導体等のナフトレ

ン環を有する化合物とすることができる。これらの化合物 (A) は1種類を

単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0154] かかる化合物（Ａ）の配合割合は、全樹脂組成物中に０．０１質量％以上、１質量％以下であることが好ましく、より好ましくは０．０３質量％以上、０．０５質量％以上、０．０８質量％以上、０．１質量％以上、０．５質量％以上、１質量％以上、５質量％以上、１０質量％以上、２０質量％以上、３０質量％以上、４０質量％以上、５０質量％以上、６０質量％以上、７０質量％以上、８０質量％以上、９０質量％以上、１００質量％であることが好ましく、特に好ましくは０．１質量％以上である。化合物（Ａ）の配合割合の下限値が上記範囲内であると、樹脂組成物の充分な低粘度化および流動性向上効果を達成することができる。また、化合物（Ａ）の配合割合の上限値が上記範囲内であると、樹脂組成物の硬化性の低下や硬化物物性の低下を引き起こすおそれが少ない。

[0155] （カップリング剤）

カップリング剤は、樹脂組成物中に無機充填材が含まれる場合に、エポキシ樹脂と無機充填材との密着性を向上させる機能を有するものであり、例えば、シランカップリング剤等が用いられる。

[0156] シランカップリング剤としては、メルカプトシラン等各種のものをいうことができる。

[0157] シランカップリング剤等のカップリング剤の配合割合の下限値としては、全樹脂組成物中０．０１質量％以上が好ましく、より好ましくは０．０５質量％以上、特に好ましくは０．１質量％以上である。シランカップリング剤等のカップリング剤の配合割合の下限値が上記範囲内であれば、エポキシ樹脂と無機充填材との界面強度が低下することがなく、電子装置における良好な耐半田クラック性を達成することができる。また、シランカップリング剤等のカップリング剤の配合割合の上限値としては、全樹脂組成物中１質量％以下が好ましく、より好ましくは０．８質量％以下、特に好ましくは０．６質量％以下である。シランカップリング剤等のカップリング剤の配合割合の上限値が上記範囲内であれば、エポキシ樹脂と無機充填材との界面強度が低下することがなく、装置における良好な耐半田クラック性を達成することができる。また、シランカップリング剤等のカップリング剤の配合割合が上記範囲内であれば、樹脂組成物の硬化物の吸水性が増大することがなく、電子装置における良好な耐半田クラック性を達成することができる。

[0158] (無機難燃剤)

無機難燃剤は、樹脂組成物の難燃性を向上させる機能を有するものであり、一般に使用される無機難燃剤が用いられる。

[0159] 具体的には、燃焼時に脱水、吸熱することによって燃焼反応を阻害する金属水酸化物や、燃焼時間を短縮することができる複合金属水酸化物が好ましく用いられる。

[0160] 金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ジルコニアを挙げることができる。

[0161] 複合金属水酸化物としては、2種以上の金属元素を含むハイドロタルサイト化合物であって、少なくとも一つの金属元素がマグネシウムであり、かつ、その他の金属元素がカルシウム、アルミニウム、スズ、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、または亜鉛から選ばれる金属元素であればよく、そのような複合金属水酸化物としては、水酸化マグネシウム・亜鉛固溶体が市販品で入手が容易である。

[0162] なかでも、耐半田性と連続成形性のバランスの観点からは水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム・亜鉛固溶体が好ましい。

[0163] 無機難燃剤は、単独で用いても、2種以上用いてもよい。また、連続成形性への影響を低減する目的から、シランカップリング剤等の珪素化合物やワックス等の脂肪族系化合物等で表面処理を行って用いてもよい。

[0164] なお、本発明では前記無機難燃剤を使用することは差し支えないが、好ましくは無機難燃剤を125℃で20時間乾燥処理し、デシケーター内で冷却後の重量を初期重量として、200℃の高温槽に前記無機難燃剤を投入し、1000時間加熱処理、デシケーター内で冷却後の重量を処理後重量とした場合の初期重量に対する処理後の重量減少率が0.1重量%以上である難燃剤を使用しないことが好ましく、さらには無機難燃剤を使用せず、難燃性を有するレジンのみで樹脂組成物を構成することが望ましい。

[0165] すなわち、本発明の樹脂組成物において、式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤と、式(2A)で表されるエポキシ樹脂とは、ともに、難燃作

用のあるビフェニル骨格を有することから高い難燃性を有し、難燃剤としての機能をも有している。そのため、200℃以上の高温下で水を放出し、その結果、硬化物の重量減少率の増加を招く可能性のある金属水酸化物系難燃剤の配合を省略したとしても、難燃剤を添加した場合と同様の特性を、樹脂組成物に付与することができる。

[0166] また、上述したその他の成分以外に、カーボンブラック、ベンガラ、酸化チタン等の着色剤等の当業者に公知の成分を適宜配合してもよい。

[0167] なお、上述したような本発明の樹脂組成物は、フェノール樹脂硬化剤、エポキシ樹脂、さらにはその他の成分を、例えば、ミキサー等を用いて常温でそれぞれ均一に混合し、その後、必要に応じて、加熱ロール、ニーダーまたは押出機等の混練機を用いて熔融混練し、続いて必要に応じて冷却、粉碎することにより、所望の分散度や流動性等に調整することができる。

[0168] また、本実施形態では、本発明の電子装置を、前記説明等で述べた場合に限定されず、各種の形態の半導体パッケージに適用することができ、例えば、デュアル・インライン・パッケージ（DIP）、プラスチック・リード付きチップ・キャリア（PLCC）、クワッド・フラット・パッケージ（QFP）、ロー・プロファイル・クワッド・フラット・パッケージ（LQFP）、スモール・アウトライン・パッケージ（SOP）、スモール・アウトライン・Jリード・パッケージ（SOJ）、薄型スモール・アウトライン・パッケージ（TSOP）、薄型クワッド・フラット・パッケージ（TQFP）、テープ・キャリア・パッケージ（TCP）、ボール・グリッド・アレイ（BGA）、チップ・サイズ・パッケージ（CSP）、マトリクス・アレイ・パッケージ・ボール・グリッド・アレイ（MAPBGA）、チップ・スタックド・チップ・サイズ・パッケージ等のメモリやロジック系素子に適用されるパッケージのみでなく、パワートランジスタなどのパワー系素子を搭載するTO-220等のパッケージにも好ましく適用することができる。

[0169] 以上、本発明の樹脂組成物および電子装置について説明したが、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0170] 例えば、本発明の樹脂組成物には、同様の機能を発揮し得る、任意の成分が添加されていてもよい。

[0171] また、本発明の電子装置の各部の構成は、同様の機能を発揮し得る任意のものと置換することができ、あるいは、任意の構成のものを付加することもできる。

実施例

[0172] 次に、本発明の具体的実施例について説明する。

なお、本発明はこれらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。

[0173] 1. 原材料の準備

まず、各実施例および各比較例の樹脂組成物で用いた原材料を以下に示す。

なお、特に記載しない限り、各成分の配合量は、質量部とする。

[0174] (フェノール樹脂硬化剤 1 ; M F B A 型フェノールの合成)

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

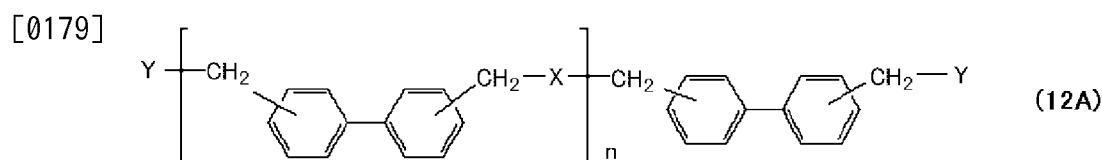
[0175] その後、系内温度を110~130℃の範囲に維持しながら3時間反応させた後、加熱し、140~160℃の範囲に維持しながら3時間反応させた。

[0176] なお、上記の反応によって系内に発生した塩酸ガスは、窒素気流によって系外へ排出した。

[0177] 反応終了後、150℃、22mmHgの減圧条件で未反応成分を留去した

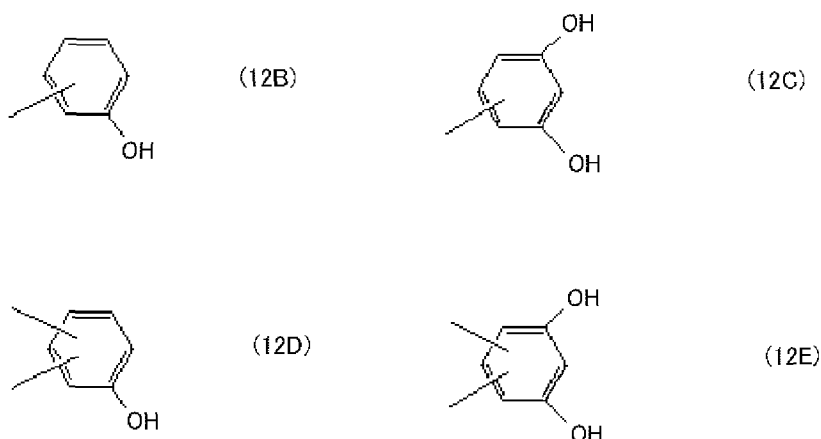
。次いで、トルエン400質量部を添加し、均一溶解させた後、分液漏斗に移し、蒸留水150質量部を加えて振とうした後に、水層を棄却する操作（水洗）を洗浄水が中性になるまで繰り返し行った後、油層を125℃減圧処理することによってトルエン、残留未反応成分等の揮発成分を留去し、式（12A）で表されるフェノール樹脂硬化剤1（重合体）を得た。なお、このフェノール樹脂硬化剤1における水酸基当量は135であった。

[0178] また、電界脱離質量分析（Field Desorption Mass Spectrometry；FD-MS）により測定・分析された相対強度比を質量比とみなして算術計算することにより得られた、水酸基が1個の構造単位の繰り返し数 k の平均値 k_0 、水酸基が2個の構造単位の繰り返し数 m の平均値 m_0 の比 k_0/m_0 は、0.98/1であり、数平均分子量は460であった。なお、前記数平均分子量はWaters社製アライアンス（2695セパレーションズモジュール、2414リフラクティブインデックスディテクター、TSKゲルGMHHR-L×2+TSKガードカラムHHHR-L×1、移動相：THF、0.5ml/分）を用い、カラム温度40.0℃、示差屈折率計内温度40.0℃、サンプル注入量100μlの条件にてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により数平均分子量を測定した。



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

[0180]



[0181] (フェノール樹脂硬化剤 2 ; M F B A 型フェノールの合成)

前記 (フェノール樹脂硬化剤 1 ; M F B A 型フェノールの合成) において、レゾルシノールを 3 7 4 質量部、フェノールを 1 4 1 質量部、4, 4'-ビスクロロメチルビフェニル 1 0 0 質量部とした以外はすべてフェノール樹脂硬化剤 1 の合成と同様の操作を行い、式 (1 2 A) で表されるフェノール樹脂硬化剤 2 (重合体) を得た。なお、このフェノール樹脂硬化剤 2 における水酸基当量は 1 2 0 であった。

[0182] また、電界脱離質量分析により測定・分析された相対強度比を質量比とみなして算術計算することにより得られた、水酸基が 1 個の構造単位の繰り返し数 k の平均値 k_0 、水酸基が 2 個の構造単位の繰り返し数 m の平均値 m_0 の比 k_0 / m_0 は、0. 5 1 / 1 であり、数平均分子量は 4 8 0 であった。

[0183] (フェノール樹脂硬化剤 3 ; B A 型フェノールの準備)

ビフェニレン骨格を有するフェノール (フェノールの水酸基が 1 個のもの) アラルキル樹脂 (明和化成株式会社製、M E H - 7 8 5 1 S S。水酸基当量 2 0 3 g / e q) を用意した。

[0184] (フェノール樹脂硬化剤 4 ; T P M 型フェノールの準備)

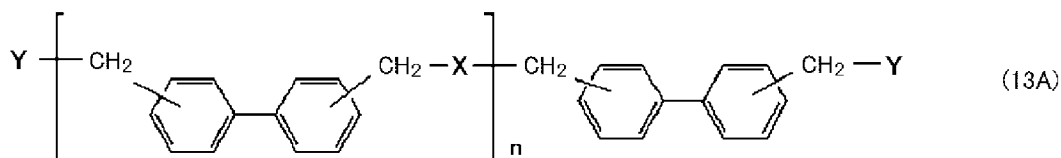
トリフェニルメタン型フェノール樹脂 (明和化成株式会社製、M E H - 7 5 0 0。水酸基当量 9 7 g / e q) を用意した。

[0185] (エポキシ樹脂 1 ; M F B A 型エポキシの合成)

セパラブルフラスコに攪拌装置、温度計、還流冷却器、窒素導入口を装着

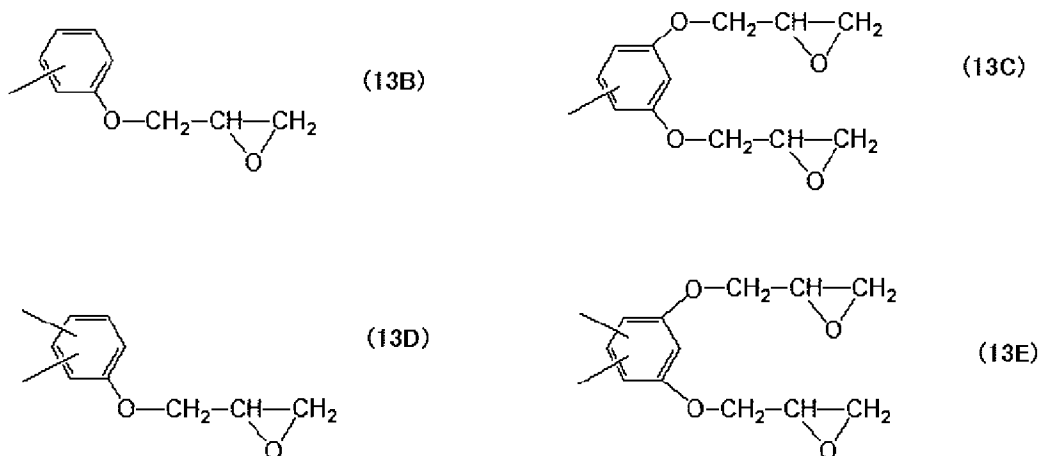
し、前述のフェノール樹脂硬化剤 1 を 100 質量部、エピクロルヒドリン（東京化成工業（株）製）400 質量部を秤量し、100℃に加熱して溶解させた後、水酸化ナトリウム（固形細粒状、純度 99% 試薬）60 質量部を 4 時間かけて徐々に添加し、さらに 3 時間反応させた。次にトルエン 200 質量部を加えて溶解させた後、蒸留水 150 質量部を加えて振とうし、水層を棄却する操作（水洗）を洗浄水が中性になるまで繰り返し行った後、油層を 125℃ 2 mmHg の減圧条件でエピクロルヒドリンを留去した。得られた固形物にメチルイソブチルケトン 300 質量部を加えて溶解し、70℃に加熱し、30 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 13 質量部を 1 時間かけて添加し、さらに 1 時間反応した後、静置し、水層を棄却した。油層に蒸留水 150 質量部を加えて水洗操作を行い、洗浄水が中性になるまで同様の水洗操作を繰り返し行った後、加熱減圧によってメチルイソブチルケトン进行留去し、式（13A）で表される化合物を含むエポキシ樹脂 1（エポキシ当量 200 g / eq）を得た。このエポキシ樹脂の数平均分子量は 560 であった。

[0186]



（式（13A）中、2つの Y は、それぞれ互いに独立して、式（13B）または式（13C）で表されるグリシジル化フェニル基を表し、X は、式（13D）または式（13E）で表されるグリシジル化フェニレン基を表す。）

[0187]



[0188] (エポキシ樹脂 2 ; M F B A 型エポキシの合成)

フェノール樹脂硬化剤 2 (1 2 0 質量部) を用いること以外はエポキシ樹脂 1 の手順と同様に合成を行い、式 (1 3 A) で表される化合物を含むエポキシ樹脂 2 (エポキシ当量 1 8 5 g / e q) を得た。得られたエポキシ樹脂 2 の数平均分子量は 6 7 0 であった。

[0189] (エポキシ樹脂 3 ; B A 型エポキシの準備)

ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂型エポキシ樹脂 (フェノールの水酸基が 1 個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原料とするエポキシ樹脂) (日本化薬株式会社製、N C 3 0 0 0 。エポキシ当量 2 7 6 g / e q 、軟化点 5 8 °C) を用意した。

[0190] (エポキシ樹脂 4 ; T P M 型エポキシの準備)

トリフェニルメタン型エポキシ樹脂 (三菱化学株式会社製、1 0 3 2 H - 6 0 。エポキシ当量 1 7 1 g / e q 、軟化点 6 0 °C) を用意した。

[0191] (離型剤)

離型剤 1 としては、酸化ポリエチレンワックス (クラリアントジャパン社製、「リコワックス P E D 1 9 1」、T d 5 3 0 5 °C) を用意した。なお本明細書中において「T d 5 (5 % 重量減少温度) 」とは、示差熱・熱重量同時測定装置 (以下 T G ・ D T A) にて窒素気流下、3 0 °C から 4 0 0 °C までの昇温速度 1 0 °C / 分の条件で、離型剤を加熱したとき、離型剤の初期重量の 5 % が減少した時点の温度のことである。

離型剤 2 としては、ウレタン変性酸化ポリエチレンワックス (日本精蠟社製、「N S P - 6 0 1 0 P」、T d 5 2 6 2 °C) を用意した。

離型剤 3 としては、モンタン酸エステル (クラリアントジャパン社製、「リコルブ W E 4」、T d 5 2 8 5 °C) を用意した。

離型剤 4 としては、無水マレイン酸と 1 - アルケン (炭素数 2 8 - 6 0) の共重合体をステアリルアルコールでエステル化した化合物を用意した。

(離型剤 4 の合成方法)

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、ステアリルアルコール（東京化成製）１４１ｇを１００℃で溶解させ、トリフルオロメタンスルホン酸（東京化成製）の１０％水溶液５ｇを滴下して１６０℃で８時間反応させた後、減圧下１６０℃で２時間反応を行うことにより４３６ｇの離型剤４を得た。ＴＧ／ＤＴＡ測定からＴｄ５は２７０℃であった。

離型剤５としては、ステアリン酸（日本油脂社製、「ＳＲ－サクラ」、Ｔｄ５ ２２０℃）を用意した。

[0192]（無機充填材１）

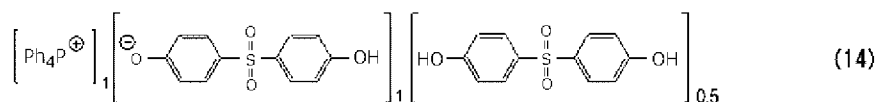
無機充填材１としては、溶融球状シリカ（電気化学工業社製「ＦＢ５６０」、平均粒径３０μｍ）を用意した。なお、本発明の平均粒径は島津製作所製レーザー回折散乱式粒度分布計ＳＡＬＤ－７０００を使用して測定した。

[0193]（無機充填材２）

無機充填材２としては、溶融球状シリカ（アドマテックス社製「ＳＯ－２５Ｒ」、平均粒径０．５μｍ）を用意した。

[0194]（硬化促進剤）

硬化促進剤１としては、式（１４）で示される硬化促進剤を用意した。

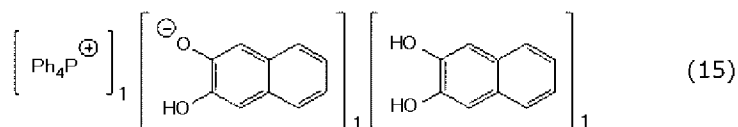


（硬化促進剤１の合成方法）

攪拌装置付きのセパラブルフラスコに４，４’－ビスフェノールＳ３７．５ｇ（０．１５モル）、メタノール１００ｍｌを仕込み、室温で攪拌溶解し、更に攪拌しながら予め５０ｍｌのメタノールに水酸化ナトリウム４．０ｇ（０．１モル）を溶解した溶液を添加した。次いで予め１５０ｍｌのメタノールにテトラフェニルホスホニウムブロマイド４１．９ｇ（０．１モル）を溶解した溶液を加えた。しばらく攪拌を継続し、３００ｍｌのメタノールを追加した後、フラスコ内の溶液を大量の水に攪拌しながら滴下し、白色沈殿を

得た。沈殿を濾過、乾燥し、白色結晶の硬化促進剤 1 を得た。

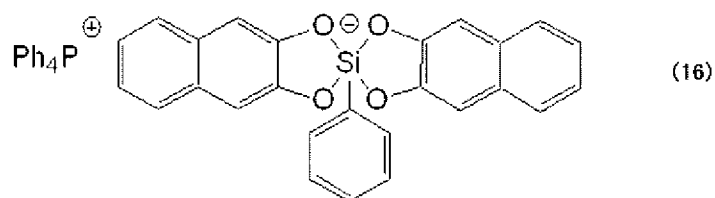
硬化促進剤 2 としては、式 (15) で示される硬化促進剤を用意した。



(硬化促進剤 2 の合成方法)

冷却管及び攪拌装置付きのセパラブルフラスコに 2, 3-ジヒドロキシナフタレン 12.81 g (0.080 mol)、テトラフェニルホスホニウムブロミド 16.77 g (0.040 mol) およびメタノール 100 ml を仕込み攪拌し、均一に溶解させた。予め水酸化ナトリウム 1.60 g (0.04 mol) を 10 ml のメタノールに溶解した水酸化ナトリウム溶液をフラスコ内に徐々に滴下すると結晶が析出した。析出した結晶をろ過、水洗、真空乾燥し、硬化促進剤 2 を得た。

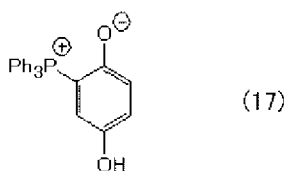
硬化促進剤 3 としては、式 (16) で示される硬化促進剤を用意した。



(硬化促進剤 3 の合成方法)

メタノール 1800 g を入れたフラスコに、フェニルトリメトキシシラン 249.5 g、2, 3-ジヒドロキシナフタレン 384.0 g を加えて溶かし、次に室温攪拌下 28% ナトリウムメトキシド-メタノール溶液 231.5 g を滴下した。さらにそこへ予め用意したテトラフェニルホスホニウムブロミド 503.0 g をメタノール 600 g に溶かした溶液を室温攪拌下滴下すると結晶が析出した。析出した結晶を濾過、水洗、真空乾燥し、桃白色結晶の硬化促進剤 3 を得た。

硬化促進剤 4 としては、式 (17) で示される 1, 4-ベンゾキノンとトリフェニルホスフィンが付加させた化合物を用意した。



(硬化促進剤 4 の合成方法)

冷却管及び攪拌装置付きのセパラブルフラスコにベンゾキノン 6.49 g (0.060 mol)、トリフェニルホスフィン 17.3 g (0.066 mol) およびアセトン 40 ml を仕込み、攪拌下、室温で反応した。析出した結晶をアセトンで洗浄後、ろ過、乾燥し暗緑色結晶の硬化促進剤 4 を得た。

硬化促進剤 5 としては、トリフェニルホスフィン（和光純薬製）を用意した。

[0195] (シランカップリング剤 1)

シランカップリング剤 1 としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、KBM-803）を用意した。

[0196] (着色剤 1)

着色剤としては、カーボンブラック（三菱化学社製、「MA600」）を用意した。

[0197] 2. 樹脂組成物の製造

[実施例 1]

エポキシ樹脂 1（8.75 質量部）、フェノール樹脂硬化剤 1（5.14 質量部）、無機充填材 1（75.00 質量部）、無機充填材 2（10.00 質量部）、硬化促進剤 3（0.32 質量部）、シランカップリング剤 1（0.20 質量部）、離型剤 1（0.20 質量部）、着色剤 1（0.40 質量部）をそれぞれ秤量し、これらをミキサーを用いて混合した後、表面温度が 95℃と 25℃の 2 本ロールを用いて混練することにより混練物を得た。次いで、この混練物を、冷却後粉碎することで実施例 1 の樹脂組成物を得た。

[0198] [実施例 2～13、比較例 1～4]

原材料の種類および配合量を表 1 に示すように変更したこと以外は前記実

施例 1 と同様に、実施例 2 ～ 13、比較例 1 ～ 4 の樹脂組成物を得た。

[0199] 3. 評価

使用した離型剤及び得られた各実施例および各比較例の樹脂組成物を、以下の方法で評価した。

[0200] 3-1. 5%重量減少温度 (Td5) の評価

サンプル (離型剤) を Pt パンに 10mg 入れ、窒素気流下 10℃/分で 30℃から 400℃までの熱重量減少量を TG・DTA 測定装置 (セイコーインスツル株式会社、EXSTAR7000) を用いて測定し、サンプルの初期重量の 5% が失われた時の温度 (Td5) を測定した。

[0201] 3-2. スパイラルフロー (SF) の評価

低圧トランスファー成形機 (コータキ精機社製、「KTS-15」) を用いて、ANSI/ASTM D 3123-72 に準じたスパイラルフロー測定用金型に、175℃、注入圧力 6.9MPa、保圧時間 120 秒の条件で、各実施例および各比較例の樹脂組成物を注入し、流動長を測定し、これをスパイラルフローとした。

[0202] スパイラルフローは、流動性のパラメータであり、数値が大きい方が、流動性が良好である。単位は cm。SiC または GaN パワー半導体パッケージへ適用して、モジュールを封止するためには、60cm 以上となっていることが好ましい。

[0203] 3-3. ガラス転移温度 (Tg) の評価

各実施例および各比較例の樹脂組成物のガラス転移温度は、JIS K 7244-3 に準じて測定した。

[0204] すなわち、各実施例および各比較例の樹脂組成物について、トランスファー成形機を用いて、金型温度 175℃、注入圧力 6.9MPa、硬化時間 90 秒で、80mm×10mm×4mm の試験片を成形し、175℃、4 時間で後硬化し、動的粘弾性 (エーアンドディ社製、「DDV-25GP」) を測定し (昇温速度: 5℃/分、周波数: 10Hz、荷重: 800g)、tan δ ピーク温度をガラス転移温度として読み取った。

[0205] 3-4. 重量減少率の評価

低压トランスファー成形機（コータキ精機社製、「KTS-30」）を用いて、金型温度175℃、注入圧力9.8 MPa、硬化時間120 sの条件で、各実施例および各比較例の樹脂組成物から、直径50 mm、厚さ3 mmの円盤状試験片を成形し、175℃で4時間、後硬化した。その後、125℃で20時間乾燥処理し、冷却後の重量を初期重量とした。次いで、大気雰囲気下200℃の高温槽に円盤状試験片を投入し、1000時間加熱処理、冷却後の重量を処理後重量とした。

なお、表1には、熱処理前後の重量減少率を百分率で示した。

[0206] 3-5. 耐燃性の評価

低压トランスファー成形機（コータキ精機社製、「KTS-30」）を用いて、金型温度175℃、注入時間15秒、硬化時間120秒、注入圧力9.8 MPaの条件で、各実施例および各比較例の樹脂組成物を注入成形して、175℃、4時間で後硬化することで、3.2 mm厚の耐燃試験片を作製した。

[0207] 得られた耐燃試験片について、UL 94 垂直法の規格に則り耐燃試験を行った。

なお、表1には、判定後の耐燃ランク（クラス）を示した。

[0208] 3-6. 高温保管特性（HTSL）評価

トランスファー成形機を用いて、金型温度175℃、圧力9.8 MPa、硬化時間2分で、チップサイズ3.5 mm×3.5 mmの16 p SOPを成形し、175℃、4時間で硬化した後、175℃での高温保管試験を行った。配線間の電気抵抗値が初期値の20%増加したパッケージを不良と判定し、不良になるまでの時間を測定した。不良時間はn=4個の平均値。単位は時間である。

[0209] 3-7. 高温動作特性（HTOL）評価

トランスファー成形機を用いて、金型温度175℃、圧力9.8 MPa、硬化時間2分で、チップサイズ3.5 mm×3.5 mmの16 p SOPを成

形し、175℃、4時間で硬化した後、デージーチェーンにつないだ両端に0.5Aの直流電流を流し、この状態で175℃での高温保管を行った。配線間の電気抵抗値が初期値の20%増加したパッケージを不良と判定し、不良になるまでの時間を測定した。不良時間は $n=4$ 個の平均値。単位は時間である。

[0210] 以上のようにして得られた各実施例および各比較例の樹脂組成物における評価結果を、それぞれ、下記の表1に示す。

表 1

	実施例													比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4
エポキシ樹脂1	8.75	8.75	8.75	8.75	8.70	8.77	8.75	8.62	14.81	3.82	8.75	8.75		8.70			
エポキシ樹脂2													8.85				
エポキシ樹脂3															9.76	8.49	
エポキシ樹脂4																	9.18
フェノール樹脂硬化剤1	5.14	5.14	5.14	5.14	5.11	5.16	5.14	5.29	9.09	2.25	5.14	5.14	5.00	5.11	4.16		
フェノール樹脂硬化剤2																5.44	
フェノール樹脂硬化剤3																	
フェノール樹脂硬化剤4																	4.54
無機充填材1	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	65.00	83.00	80.00	65.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00
無機充填材2	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	5.00	20.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
硬化促進剤1					0.39									0.39	0.29	0.28	0.49
硬化促進剤2						0.28											
硬化促進剤3	0.32	0.32	0.32	0.32						0.14	0.32	0.32	0.34				
硬化促進剤4							0.31										
硬化促進剤5								0.30	0.30								
シランカップリング剤1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
離型剤1	0.20				0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20						
離型剤2		0.20															
離型剤3																	
離型剤4			0.20														
離型剤5				0.20													
着色剤1	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
スバィラルフロー (cm)	105	100	110	105	102	103	105	95	122	94	95	106	93	110	130	140	80
T _g (°C)	230	227	229	230	224	223	214	207	204	227	225	223	230	230	190	150	270
重量減少率 (%)	0.06	0.07	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0.12	0.05	0.41
耐燃性 (耐燃ラック)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1
高温保管特性 (HTSL) (h)	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	1000	900	1000	950	950	>1000	800	900	600	720
高温動作特性 (HTOL) (h)	75	75	75	75	70	70	80	70	65	70	65	65	75	50	50	35	48

[0211] 表 1 に示したように、各実施例では、硬化物の耐燃性および流動性の特性を維持しつつ、硬化物のガラス転移温度 (T_g) の向上および重量減少率の

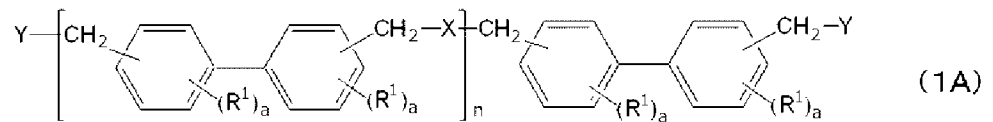
低下の双方を実現することができた。また高温保管特性、高温動作特性についても良好であった。また、SiCまたはGaNを用いた素子（半導体素子）に代表される過酷な状況下で動作可能となる素子を搭載した半導体装置において極めて優れた信頼性が得られた。

- [0212] これに対して、比較例1では、式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤と、式(2A)で表されるエポキシ樹脂を使用しているため、高T_g、低重量減少の特徴は有しているものの、5%重量減少温度が240℃未満の離型剤を使用しているものであり、高温保管特性、高温動作特性が、実施例に比べ劣る結果となった。比較例2では一般式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤のみ使用した事例であり、T_gが実施例よりやや低く、重量減少も実施例よりやや大きかった。また高温保管特性、高温動作特性についても実施例に比べ劣る結果となった。比較例3では、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂（フェノールの水酸基が1個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）とビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂型エポキシ樹脂（フェノールの水酸基が1個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原料とするエポキシ樹脂）を使用したものであり、重量減少率は良好であるものの、T_gが200℃よりはるかに低く、高温保管特性、高温動作特性についても劣る結果であった。比較例4ではT_gが高いものの、耐燃性、重量減少率、流動性が劣るものであり、いずれも本発明の特徴である高T_gおよび低重量減少率、ならびに電子装置の高温保管特性、高温動作特性を両立することができないものであった。

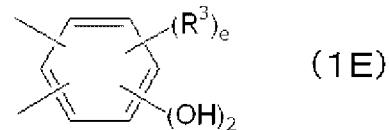
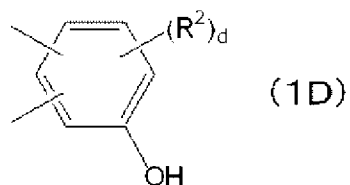
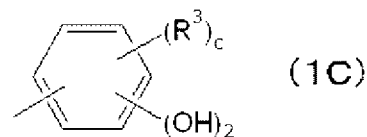
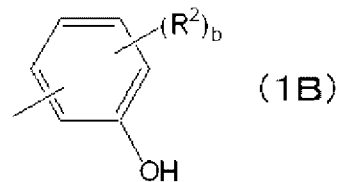
請求の範囲

[請求項1]

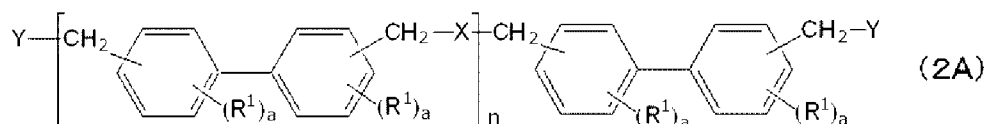
式（１Ａ）で表されるフェノール樹脂硬化剤と、式（２Ａ）で表されるエポキシ樹脂と、５％重量減少温度が２４０℃以上の離型剤とを含む封止用樹脂組成物。



（式（１Ａ）中、２つのＹは、それぞれ互いに独立して、式（１Ｂ）または式（１Ｃ）で表されるヒドロキシフェニル基を表し、Ｘは、式（１Ｄ）または式（１Ｅ）で表されるヒドロキシフェニレン基を表し、 n は０以上の数を表し、 n が２以上の場合、２つ以上のＸは、それぞれ互いに独立して、同一であっても異なってもよく、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、炭素数１～５の炭化水素基を表し、 a は０～４の整数を表す。）

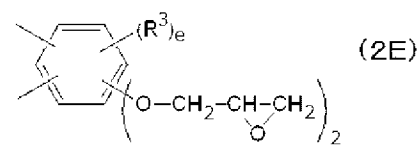
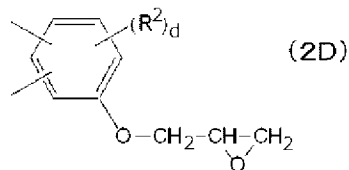
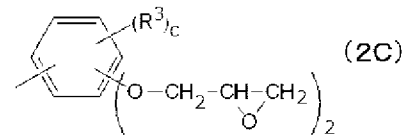
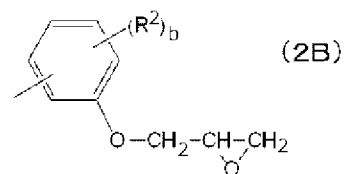


（式（１Ｂ）～（１Ｅ）中、 R^2 および R^3 は、それぞれ互いに独立して、炭素数１～５の炭化水素基を表し、 b は０～４の整数、 c は０～３の整数、 d は０～３の整数、 e は０～２の整数を表す。）



（式（２Ａ）中、２つのＹは、それぞれ互いに独立して、式（２Ｂ）

または式(2C)で表されるグリシジル化フェニル基を表し、Xは、式(2D)または式(2E)で表されるグリシジル化フェニレン基を表し、nは0以上の数を表し、nが2以上の場合、2つ以上のXは、それぞれ互いに独立して、同一であっても異なってもよく、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表し、aは0～4の整数を表す。)



(式(2B)～(2E)中、 R^2 および R^3 は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表し、bは0～4の整数、cは0～3の整数、dは0～3の整数、eは0～2の整数を表す。)

[請求項2] 前記樹脂組成物中における、前記フェノール樹脂硬化剤の含有率をA1(質量%)、前記エポキシ樹脂の含有率をA2(質量%)としたとき、 $A1 / (A1 + A2)$ の値が0.2以上、0.9以下である、請求項1に記載の封止用樹脂組成物。

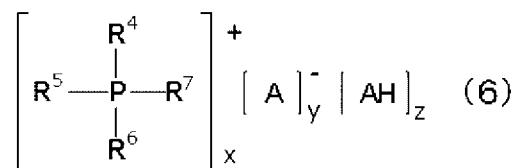
[請求項3] 前記フェノール樹脂硬化剤の水酸基当量が90g/eq以上、190g/eq以下である、請求項1または2に記載の封止用樹脂組成物。

[請求項4] 前記エポキシ樹脂のエポキシ当量が160g/eq以上、290g/eq以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の封止用樹脂組成物。

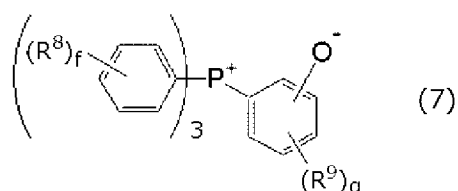
[請求項5] 無機充填材をさらに含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の封止用樹脂組成物。

[請求項6] 式(6)～式(9)で表される硬化促進剤の少なくとも1種をさら

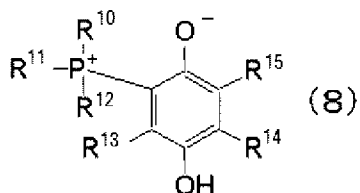
に含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物。



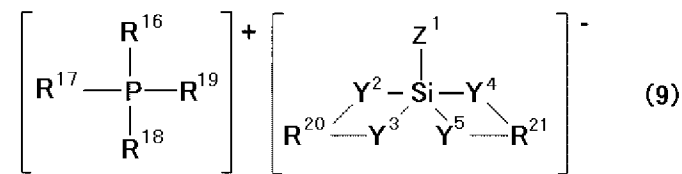
(式 (6) において、P はリン原子を表し、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は芳香族基またはアルキル基を表し、A はヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基が結合した芳香環を有する芳香族有機酸のアニオンを表し、AH はヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基が結合した芳香環を有する芳香族有機酸を表し、 x 、 y は 1 ～ 3、 z は 0 ～ 3 であり、かつ $x = y$ である。)



(式 (7) において、 R^8 は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表し、 R^9 はヒドロキシル基を表し、 f は 0 ～ 5 であり、 g は 0 ～ 3 である。)



(式 (8) において、P はリン原子を表し、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基または炭素数 6 ～ 12 のアリール基を表し、互いに同一であっても異なってもよく、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は水素原子または炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を表し、互いに同一であっても異なってもよく、 R^{14} と R^{15} が結合して環式基を形成してもよい。)

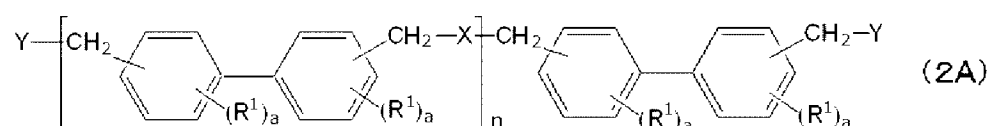


(式(9)において、Pはリン原子を表し、Siは珪素原子を表し、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は、それぞれ、芳香環または複素環を有する有機基、あるいは脂肪族基を表し、互いに同一であっても異なってもよく、 R^{20} は、基 Y^2 および Y^3 と結合する有機基であり、 R^{21} は、基 Y^4 および Y^5 と結合する有機基であり、 Y^2 および Y^3 は、プロトン供与性基がプロトンを放出してなる基を表し、同一分子内の基 Y^2 および Y^3 が珪素原子と結合してキレート構造を形成し、 Y^4 および Y^5 はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基を表し、同一分子内の基 Y^4 および Y^5 が珪素原子と結合してキレート構造を形成し、 R^{20} および R^{21} は互いに同一であっても異なってもよく、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 および Y^5 は互いに同一であっても異なってもよく、 Z^1 は芳香環または複素環を有する有機基、あるいは脂肪族基である。)

[請求項7] カップリング剤をさらに含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の封止用樹脂組成物。

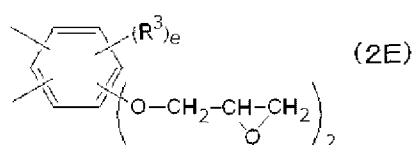
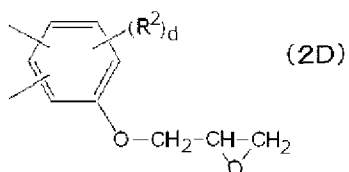
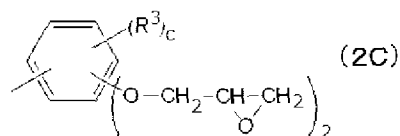
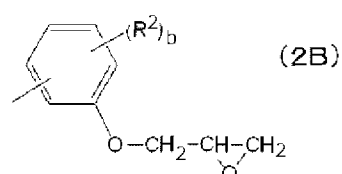
[請求項8] 前記樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度(T_g)が、 200°C 以上であり、前記硬化物の、大気雰囲気下、 200°C で1000時間加熱したときの重量減少率が、0.3%以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の封止用樹脂組成物。

[請求項9] 式(2A)で表されるエポキシ樹脂と、5%重量減少温度が 240°C 以上の離型剤とを含む封止用樹脂組成物。



(式(2A)中、2つのYは、それぞれ互いに独立して、式(2B)

または式(2C)で表されるグリシジル化フェニル基を表し、Xは、式(2D)または式(2E)で表されるグリシジル化フェニレン基を表し、nは0以上の数を表し、nが2以上の場合、2つ以上のXは、それぞれ互いに独立して、同一であっても異なってもよく、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表し、aは0～4の整数を表す。)



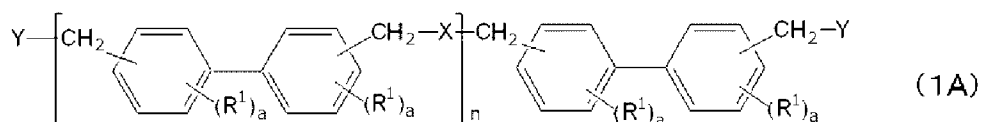
(式(2B)～(2E)中、 R^2 および R^3 は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表し、bは0～4の整数、cは0～3の整数、dは0～3の整数、eは0～2の整数を表す。)

[請求項10] 前記樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度(T_g)が、200℃以上であり、前記硬化物の、大気雰囲気下、200℃で1000時間加熱したときの重量減少率が、0.3%以下である、請求項9に記載の封止用樹脂組成物。

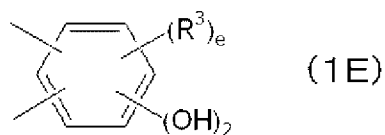
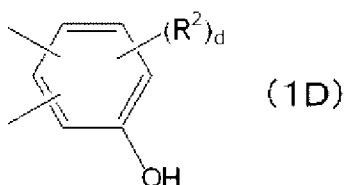
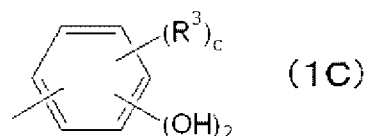
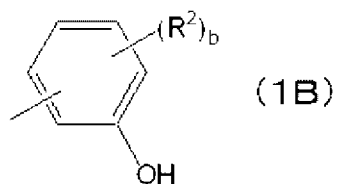
[請求項11] フェノール樹脂硬化剤と、エポキシ樹脂と、5%重量減少温度が240℃以上の離型剤とを含む封止用樹脂組成物であって、

前記樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度(T_g)が、200℃以上であり、前記硬化物の、大気雰囲気下、200℃で1000時間加熱したときの重量減少率が、0.3%以下である、封止用樹脂組成物。

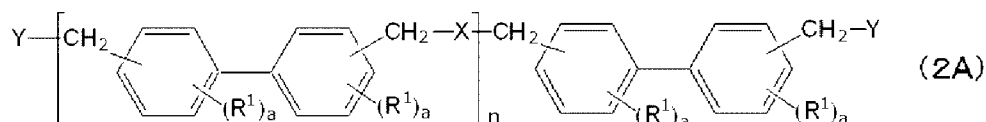
[請求項12] 前記フェノール樹脂硬化剤が、式(1A)で表されるフェノール樹脂硬化剤であり、前記エポキシ樹脂が、式(2A)で表されるエポキシ樹脂である、請求項11に記載の封止用樹脂組成物。



(式(1A)中、2つのYは、それぞれ互いに独立して、式(1B)または式(1C)で表されるヒドロキシフェニル基を表し、Xは、式(1D)または式(1E)で表されるヒドロキシフェニレン基を表し、nは0以上の数を表し、nが2以上の場合、2つ以上のXは、それぞれ互いに独立して、同一であっても異なってもよく、R¹は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表し、aは0～4の整数を表す。)

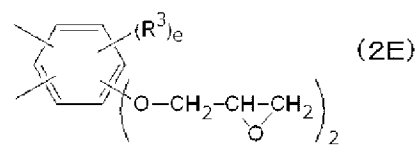
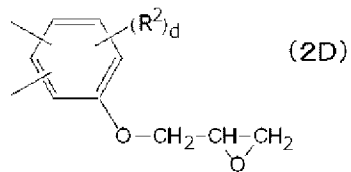
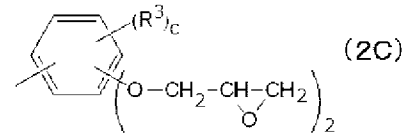
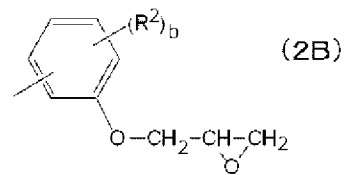


(式(1B)～(1E)中、R²およびR³は、それぞれ互いに独立して、炭素数1～5の炭化水素基を表し、bは0～4の整数、cは0～3の整数、dは0～3の整数、eは0～2の整数を表す。)



(式(2A)中、2つのYは、それぞれ互いに独立して、式(2B)または式(2C)で表されるグリシジル化フェニル基を表し、Xは、式(2D)または式(2E)で表されるグリシジル化フェニレン基を表し、nは0以上の数を表し、nが2以上の場合、2つ以上のXは、それぞれ互いに独立して、同一であっても異なってもよく、R¹

は、それぞれ互いに独立して、炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基を表し、 a は 0 ～ 4 の整数を表す。)



(式 (2 B) ～ (2 E) 中、 R^2 および R^3 は、それぞれ互いに独立して、炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基を表し、 b は 0 ～ 4 の整数、 c は 0 ～ 3 の整数、 d は 0 ～ 3 の整数、 e は 0 ～ 2 の整数を表す。)

[請求項13]

請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の封止用樹脂組成物で封止された電子部品を備える、電子装置。