

明 細 書

発明の名称：エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂硬化物、及び半導体装置に関し、詳しくは、耐熱性、熱分解安定性に優れたエポキシ樹脂硬化物が得られると共に、耐トラッキング性に優れ、特に、パワー半導体封止用として好適なエポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂硬化物、及び半導体装置に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は工業的に幅広い用途で使用されている。その一例として、半導体装置における封止材としての用途があるが、半導体装置における要求性能は近年ますます高度化しており、要求されるパワー密度は従来のSiデバイスでは到達困難な領域になっている。この様な中で、更なる高パワー密度化が期待され、近年開発が進められているデバイスとしてSiCパワーデバイスが挙げられるが、高パワー密度化を達成するためには動作時のチップ表面の温度が200℃以上にも達する。そのため、その温度に耐え、1000時間以上その物性を維持できる封止材料の開発が望まれている。

[0003] 特に、車載用の半導体装置においては、安全制御に対応した各種センサーや電子制御ユニットの集積化が進んでおり、エンジンおよびパワーモジュールの発熱もしくは集積化による発熱に長時間曝されることから、高温環境に耐え得る材料の要求が強まっている。

[0004] さらに、熱的な耐久性だけでなく、高電圧化、大電流化に伴う絶縁性能の要求も増大している。車載、電車、風力発電、太陽光発電等の高電圧で使用されるパワー系の半導体デバイスだけでなく、小型、薄型化の進む半導体パッケージにおいても、回路ピッチ幅やリード端子間距離が小さくなっており、それらを電氣的に絶縁するための空間距離および沿面距離を確保するため、封止材料及び基板材料には、600V以上の耐トラッキング特性が求められている。

[0005] 耐トラッキング性を改良する手法としては、1) 熱／酸化分解性の抑制（熱分解開始温度の上昇、揮発ガス分の抑制）、2) 高温時電気絶縁性の向上（ガラス転移温度の向上）、3) 炭化性の抑制（残炭率の低減、無機充填剤の配合）等が効果的であると言われており、様々な手法が提案されてきた。例えば、表面に耐トラッキング性が高く、易加工性に優れた封止材料としてシリコーン樹脂を用いて封止した半導体装置（特許文献1）、ハロゲン及びアンチモン化合物の含有量が0.1重量%以下で、硬化剤の少なくとも1つがフェノール類、トリアジン環を有する化合物又はアルデヒド類の重縮合物とした耐トラッキング性に優れた難燃性非ハロゲンエポキシ樹脂組成物（特許文献2）、エポキシ化環状共役ジエン系重合体を樹脂成分として含有し、無機充填剤導電フィラーを含有しても良い半導体チップ用封止材料（特許文献3）が提案されている。また、耐トラッキング性に優れた半導体封止用樹脂組成物としてベンゼン骨格を含まず、シクロヘキサンポリエーテル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂系およびジシクロペンタジエン型フェノール樹脂等を含む半導体封止用樹脂組成物（特許文献4）、エポキシ樹脂に無機質充填剤として金属水酸化物を配合した半導体封止用エポキシ樹脂組成物（特許文献5）が提案されているが、耐熱性が低下してしまう。他方、エポキシ樹脂、硬化剤、無機充填剤および球状シリコーンパウダーを含む半導体封止用エポキシ樹脂組成物（特許文献6）が開示されているが、この樹脂組成物は耐トラッキング性を改善しようとするものではない。さらに、シリコーンゴム粉を含有する封止用樹脂組成物（特許文献7）は、トラッキング性には優れているが、耐熱性が十分ではない。また、シリコーン系ゴム粉は低分子成分が揮発した場合、接点障害を引き起こす可能性が懸念される。なお、耐熱性に優れた構造として、ビフェノールービフェニルアラキル構造を有するエポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及び硬化物は既に開示されているが、耐トラッキング性については述べられていない（特許文献8、特許文献9）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平3－151674号公報
特許文献2：特開平11－209569号公報
特許文献3：特開2003－20325号公報
特許文献4：特開2005－213299号公報
特許文献5：特開2008－143950号公報
特許文献6：特開2009－275146号公報
特許文献7：特開2013－203865号公報
特許文献8：WO2011／074517号公報
特許文献9：特開2013－209503号公報

発明の概要

[0007] 従来の技術では、耐トラッキング性と耐熱性及び難燃性はトレードオフの関係であることから、200℃以上の耐熱性と600Vの耐トラッキング性の両立は困難であった。そこで、本発明は、特に耐トラッキング性に優れ、耐熱性とのバランスおよび熱分解安定性にも優れたエポキシ樹脂硬化物が得られ、特にパワー半導体封止用として好適なエポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂硬化物、及び半導体を提供しようとするものである。

[0008] 本発明は、下記成分（A）～（D）；

（A）下記一般式（1）で表される芳香族系エポキシ樹脂、

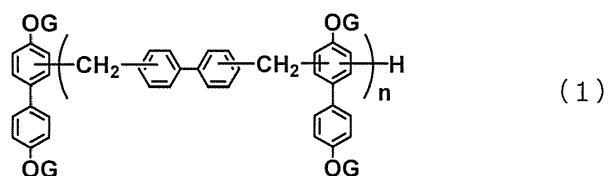
（B）窒素気流下、10℃／分の昇温速度におけるTG／DTA測定から求めた5％重量減少温度が260℃以上である非芳香族性エポキシ樹脂または非シリコン系のゴムから選ばれる改質剤、

（C）硬化剤、及び

（D）硬化促進剤

を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であって、成分（A）～（D）の合計に対し、成分（B）を1～50重量％含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。

[化1]

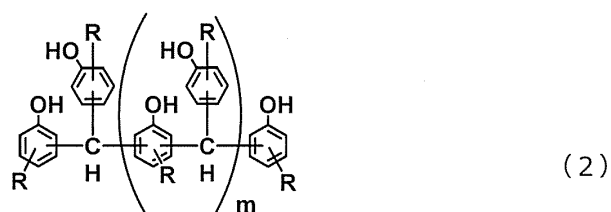


但し、nは0～20の数を示し、Gはグリシジル基を示す。

[0009] 前記成分(B)としては、炭素数15～64の2価脂肪族カルボン酸のグリシジルエステル類または炭素数15～64の2価脂肪族アルコールのグリシジールエーテル類より選ばれる少なくとも1種類のエポキシ樹脂を含む2官能エポキシ樹脂からなる改質剤、又はスチレン系ゴムまたはアクリル系ゴムからなるゴム系の改質剤が挙げられる。

[0010] 前記成分(C)としては、下記一般式(2)で表されるフェノール樹脂を含む硬化剤が挙げられる。

[化2]



但し、Rは水素原子又は炭素数1～6の炭化水素基を示し、mは0又は1の数を示す。

[0011] また、本発明は上記のエポキシ樹脂組成物を硬化してなるエポキシ樹脂硬化物である。更に、本発明は上記のエポキシ樹脂組成物で、半導体素子を封止した半導体装置である。

[0012] 本発明によれば、従来の技術では困難な耐トラッキング性と耐熱性を両立するエポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂硬化物、及び半導体装置を提供することができる。また、エポキシ樹脂組成物は流動性、成形性に優れ、その硬化物は200℃以上のガラス転移温度と長期熱安定性及び、難燃性に優れる。

。さらに、非シリコン系であることから車載用途に適する。

発明を実施するための形態

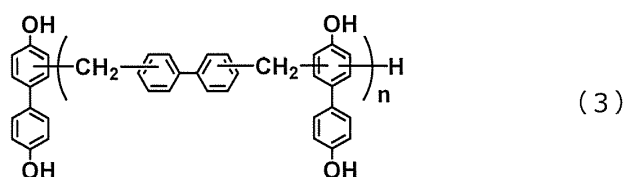
[0013] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0014] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、下記成分（A）～（D）を必須成分とする。（A）上記一般式（1）で表される芳香族系エポキシ樹脂、（B）非芳香族性エポキシ樹脂または非シリコン系のゴムから選ばれる改質剤、（C）硬化剤、及び（D）硬化促進剤。

[0015] 成分（A）は、一般式（1）で表されるエポキシ樹脂であり、ビフェニル構造を有するのでビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂ともいう。式中、 n は0～20の数を示し、 G はグリシジル基を示す。 n は繰り返し数であって0以上の数を示し、その平均値（数平均）は1.3～20であり、1.5～15が好ましく、1.7～10がより好ましく、2～6がさらに好ましい。また、上記 n が0である $n=0$ 成分の含有量は、反応性および流動性の観点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）測定で30面積%以下が好ましい。それよりも多いと、結晶性が強くなり取扱いが困難となる。また、積層板用途等で有機溶媒に溶解して使用する場合は、溶剤溶解性の観点から15面積%未満であることがよく、10面積%以下が好ましい。 $n=5$ 成分以上の含有量は、耐熱性向上の観点から15面積%以上であり、20面積%以上が好ましい。また、GPCで測定した重量平均分子量（ M_w ）は1,000～8,000が好ましく、2,000～7,000がより好ましく、2,000～5,000がさらに好ましい。

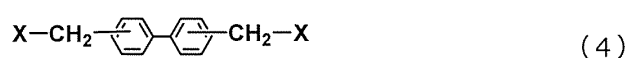
[0016] 上記エポキシ樹脂は、下記一般式（3）で表される多価ヒドロキシ樹脂とエピクロロヒドリンとを反応させることにより製造することができる。この多価ヒドロキシ樹脂は、ビフェニル構造を有するのでビフェニルアラルキル型のドロキシ樹脂ともいう。そして、このビフェニルアラルキル型ヒドロキシ樹脂は、ビフェノール類と下記一般式（4）で表されるビフェニル系縮合剤を反応させることにより得られる。

[化3]



但し、 n は0～20の数を示す。

[化4]



但し、 X は水酸基、ハロゲン原子又は炭素数1～6のアルコキシ基を示す。

[0017] ビフェニルアラルキル型ヒドロキシ樹脂の合成原料のビフェノール類としては、例えば、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル類が挙げられる。

[0018] ビフェニル系縮合剤として、具体例には、4, 4'-ビスヒドロキシメチルビフェニル、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'-ビスメトキシメチルビフェニル、4, 4'-ビスエトキシメチルビフェニルが挙げられる。反応性の観点からは、4, 4'-ビスヒドロキシメチルビフェニル、4, 4'-ビスクロロメチルビフェニルが好ましく、イオン性不純分低減の観点からは、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が好ましい。

[0019] 反応させる際のモル比は、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル1モルに対して、ビフェニル系縮合剤は1モル以下が好ましく、一般的には0.1～0.7モルの範囲であり、より好ましくは0.2～0.5モルの範囲である。これより少ないと結晶性が強くなり、エポキシ樹脂を合成する際のエピクロロヒドリンへの溶解性が低下するとともに、得られたエポキシ樹脂の融点が高くなり、取扱い性が低下する。また、これより多いと樹脂の結晶性が低下するとともに軟化点および熔融粘度が高くなり、取扱い作業性、成形性に支

障をきたす。

- [0020] また、縮合剤としてクロロメチルビフェニルを用いる際には、無触媒下で反応させることもできるが、通常は、本縮合反応は酸性触媒の存在下に行う。この酸性触媒としては、周知の無機酸、有機酸より適宜選択することができ、例えば、塩酸、硫酸、燐酸等の鉱酸や、ギ酸、シュウ酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタスルホン酸、トリフルオロメタスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、あるいは固体酸等が挙げられる。
- [0021] この反応は10～250℃で1～30時間行われる。また、反応の際にメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリグリム等のアルコール類や、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族化合物等を溶媒として使用することができる。反応終了後、必要に応じて溶媒、又は縮合反応により生成する水、アルコール類は除去される。
- [0022] 上記ビフェニルアラルキル型ヒドロキシ樹脂とエピクロルヒドリンとの反応によって一般式(1)で表されるビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂を製造する方法について説明する。この反応は周知のエポキシ化反応と同様に行うことができる。
- [0023] 例えば、ビフェニルアラルキル型ヒドロキシ樹脂を過剰のエピクロルヒドリンに溶解した後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の存在下に50～150℃、好ましくは60～120℃の範囲で1～10時間反応させる方法が挙げられる。この際のエピクロルヒドリンの使用量は、多価ヒドロキシ樹脂中の水酸基1モルに対して0.8～2.0モル、好ましくは0.9～1.2モルの範囲である。反応終了後過剰のエピクロルヒドリンを留去し、残留物をトルエン、メチルイソブチルケトン等の溶媒に溶解し、濾過し、水洗して無機塩を除去し、次いで溶媒を留去することにより前記一般式(1)で表される目的のエポキシ樹脂を得ることができる。エ

ポキシ化反応を行う際に、四級アンモニウム塩等の触媒を用いてもよい。

[0024] ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂の純度、特に加水分解性塩素量は、適用する電子部品の信頼性向上の観点より少ない方がよい。特に限定するものではないが、好ましくは1000ppm以下、さらに好ましくは500ppm以下である。なお、本発明でいう加水分解性塩素とは、以下の方法により測定された値をいう。すなわち、試料0.5gをジオキサン30mlに溶解後、1N-KOH、10mlを加え30分間煮沸還流した後、室温まで冷却し、さらに80%アセトン水100mlを加え、0.002N-AgNO₃水溶液で電位差滴定を行い得られる値である。

[0025] 本発明のエポキシ樹脂組成物中には、成分(A)のエポキシ樹脂の他に、他の成分としてのエポキシ樹脂を配合してもよい。他の成分としてのエポキシ樹脂を、成分(F)ともいう。

成分(F)は、フェノール性水酸基をエポキシ化した芳香族性のエポキシ樹脂であることが好ましい。

かかるエポキシ樹脂としては、分子中にエポキシ基を2個以上有する通常の芳香族性のエポキシ樹脂はすべて使用できる。例を挙げれば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、4,4'-ビフェノール、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、レゾルシン、ナフタレンジオール類等の2価のフェノール類のエポキシ化物、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールノボラック、オークレゾールノボラック等の3価以上のフェノール類のエポキシ化物、ジシクロペンタジエンとフェノール類から得られる共縮合樹脂のエポキシ化物、クレゾール類とホルムアルデヒドとアルコキシ基置換ナフタレン類から得られる共縮合樹脂のエポキシ化物、フェノール類とパラキシリレンジクロライド等から得られるフェノールアラルキル樹脂のエポキシ化物、フェノール類とビスクロロメチルビフェニル等から得られるビフェニルアラルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物、ナフトール類とパラキシリレン

ジクロライド等から合成されるナフトールアラルキル樹脂類のエポキシ化物等がある。これらのエポキシ樹脂は、1種又は2種以上を混合して用いることができる。そして、本発明のエポキシ樹脂組成物には、一般式(1)で表されるエポキシ樹脂の配合量がエポキシ樹脂全体中、5～100wt%、好ましくは60～100wt%の範囲であることがよい。

[0026] 成分(B)は、非芳香族性エポキシ樹脂または非シリコーン系のゴムから選ばれる非シリコーン系の改質剤であり、この改質剤は、窒素気流下、10℃/分の昇温速度におけるTG/DTA測定から求めた5%重量減少温度が260℃以上である。そして、この改質剤は、耐トラッキング性を向上させるための改質剤として作用する。

[0027] 上記改質剤を配合すると、改質剤が樹脂中で相分離することにより、熱分解の際に生じる炭化層の凝集を抑制すると考えられ、耐トラッキング性の向上が期待できる。

[0028] 改質剤として5%重量減少温度が260℃以上であるものを用いることにより、200℃以上での高温使用時においても機械強度の劣化が防止できる。

[0029] 上記改質剤として、非シリコーン系の改質剤を使用することにより、次のような利点がある。シリコーンゴム等のシリコーン系改質剤は、低分子成分が揮発した場合に接点障害を引き起こす可能性が懸念される点、エポキシ樹脂と相分離しやすく均一な組成物を得ることが難しい点が挙げられるが、そのような問題が解消される。また、コスト面でも非シリコーン系の方が有利である。

[0030] 改質剤の含有量は、上記成分(A)～(D)の合計に対し1～50重量%であり、好ましくは2～30重量%である。

別の観点からは、エポキシ樹脂組成物中の樹脂成分全量の100重量部に対し、1～50重量部の範囲がよいが、好ましくは2～30重量部である。これより小さいと炭化層の凝集の抑制効果が低く、また反対にこれより大きくなると、硬化物のガラス転移温度T_gが低くなるとともに機械強度も低下

する。

[0031] 改質剤は $10\ \mu\text{m}$ 以下の相分離状態もしくは粒子状で分散されていることが好ましい。その粒子径（メディアン平均径）は $0.01\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $0.05\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ の範囲である。

[0032] これらの改質剤は、当技術分野において周知のものであってよく、特に限定されるものではない。熱安定性に優れる改質剤としては、炭素数 $15 \sim 64$ の2価脂肪族カルボン酸のグリシジルエステル類または炭素数 $15 \sim 64$ の2価脂肪族アルコールのグリシジレーテル類より選ばれる少なくとも1種類のエポキシ樹脂を必須成分として含有する2官能エポキシ樹脂が好ましい。

また、スチレン系ゴムまたはアクリル系ゴムからなるゴム類も改質剤として優れる。

[0033] 上記炭素数 $15 \sim 64$ の2価脂肪族カルボン酸としては、例えば、2-オデシルこはく酸、ヘキサデカン二酸、8-ヘキサデセン二酸、8,9-ジエチルヘキサデカン二酸、エイコサン二酸、7-ビニルテトラデカン二酸、1,16-(6-エチルヘキサデカン)ジカルボン酸、1,18-(7,12-オクタデカジエン)ジカルボン酸、1,12-(ジエチルドデカン)ジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸や、不飽和脂肪酸（リノール酸、オレイン酸等）の2個ないしそれ以上の分子間反応により得られる主成分が炭素数 36 の二塩基酸であるダイマー酸やそのダイマー酸を水素化して得られる水添ダイマー酸等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これらの2価脂肪族カルボン酸を公知のエポキシ化技術を用いてジグリシジルエステル化することによって炭素数 $15 \sim 64$ の2価脂肪族カルボン酸のグリシジルエステル類のエポキシ樹脂が得られる。

[0034] 炭素数 $15 \sim 64$ の2価脂肪族アルコールとしては、例えば、1,15-ペンタデカンジオール、1,16-ヘキサデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,19-ノナデカンジオール等の長鎖脂肪族ジオール

やオクタエチレングリコール、ノナエチレングリコール等のポリエチレングリコールや、ペンタプロピレングリコール、ヘキサプロピレングリコール等のポリプロピレングリコールや4, 4' - (プロパン-2, 2-ジイル)ビス(シクロヘキサノール)等のシクロ環含有ジオールや、前述のダイマー酸や水添ダイマー酸のカルボキシル基を水酸基にまで還元したダイマージオールや水添ダイマージオール等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これらの2価脂肪族アルコールを公知のエポキシ化技術を用いてジグリシジルエーテル化することによって炭素数15~64の2価脂肪族アルコールのグリシジルエーテル類のエポキシ樹脂が得られる。

[0035] スチレン系ゴム、アクリル系ゴムとしては、ゴムの成分(モノマー)又は原料の一部としてスチレン類(置換スチレンを含む)、アクリル類(アクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、アクリロニトリル等)を含むものが使用できる。また、非シリコン系の天然ゴム、ブタジエンゴム等のジエン系ゴムも使用可能である。

[0036] スチレン系ゴムとしては、例えば、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体(ABS)、アクリロニトリル塩素化ポリエチレンスチレン共重合体(ACSS)、アクリロニトリルエチレンプロピレンゴムスチレン共重合体(AESS)、アクリロニトリルスチレンアクリレート共重合体(ASAA)、メチルメタクリレートアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体(MABS)、メチルメタクリレートブタジエンスチレン共重合体(MBS)、スチレンブタジエン共重合体(SB)、アクリロニトリルスチレン共重合体(SAN)、スチレンブタジエンスチレンブロック共重合体(SBS)、スチレンエチレンブチレンスチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレンエチレンプロピレンスチレンブロック共重合体(SEPS)、スチレンイソプレンスチレンブロック共重合体(SIS)、アクリロニトリルスチレンジメチルシロキサンアクリル酸アルキル共重合体等が挙げられる。なかでも弾性率低減、耐衝撃性向上の観点からは、スチレンブタジエン共重合体(SB)、メチルメタクリレートブタジエンスチレン共重合体(MBS)、アクリロ

ニトリルスチレンジメチルシロキサンアクリル酸アルキル共重合体等のスチレンと不飽和二重結合を有するモノマーとの共重合によって得られるゴムが好ましい。

[0037] アクリル系ゴムとしては、例えば、1種以上のアルキル（メタ）アクリレート及びこれと共重合可能な1種以上のビニル単量体を共重合して得られるものが好ましく挙げられ、アルキル（メタ）アクリレートと共重合可能なビニル単量体としては、例えば、架橋性の単量体が好ましく、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン等の芳香族多官能ビニル単量体；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート等の多価アルコールのジ又はトリ（メタ）アクリル酸エステル；アリル（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルセバケート、トリアリルトリアジン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のジ又はトリアリル化合物を挙げることができ、これらの1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0038] 成分（C）は、エポキシ樹脂用の硬化剤である。硬化剤としては、公知のエポキシ樹脂用硬化剤を使用することが出来るが、半導体封止材等の高い電気絶縁性が要求される分野においては、多価フェノール類を硬化剤として用いることが好ましい。以下に、硬化剤の具体例を示す。

[0039] 多価フェノール類としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピフェノール類、ナフタレンジオール類等の2価のフェノール類、更にはトリスー（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、フェノールノボラック、オークレゾールノボラック、ナフトールノボラック、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、フェノールアラキル樹脂等に代表される3価以上のフェノール類、更にはフェノール類、ナフトール類又は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、

4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、ナフタレンジオール類等の2価のフェノール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-キシリレンジグリコール、p-キシリレンジグリコールジメチルエーテル、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、ジメトキシメチルビフェニル類、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル類等の架橋剤との反応により合成される多価フェノール性化合物、フェノール類とビスクロメチルビフェニル等から得られるビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、ナフトール類とパラキシリレンジクロライド等から合成されるナフトールアラルキル樹脂類等が挙げられる。

[0040] このうち、好ましいフェノール系硬化剤としては、上記一般式(2)で表されるアラルキル型フェノール樹脂がある。

一般式(2)において、Rは水素原子又は炭素数1～6の炭化水素基であるが、好ましくは水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。mは0又は1の数を示す。

[0041] 上記アラルキル型フェノール樹脂又はこれを含む硬化剤を使用することで、パワーデバイス封止材に求められる200℃以上の高T_g性が見出され、長期耐熱試験時にガラス状態を保つことで長期熱安定性が発現される。

[0042] 一般式(2)で表されるアラルキル型フェノール樹脂は、サリチルアルデヒド又はp-ヒドロキシアルデヒドとフェノール性水酸基含有化合物とを反応させることにより製造できる。

[0043] 硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂中のエポキシ基と硬化剤中の活性水素(多価フェノール類の場合は、水酸基)との当量バランスを考慮して配合する。エポキシ樹脂及び硬化剤の当量比は、通常、0.2～5.0の範囲であり、好ましくは0.5～2.0の範囲であり、さらに好ましくは0.8～1.5の範囲である。これより大きくても小さくても、エポキシ樹脂組成物の硬化性が低下するとともに、硬化物の耐熱性、機械強度等が低下する。

[0044] また、このエポキシ樹脂組成物中には、硬化剤成分として、芳香族ヒドロ

キシ化合物以外に別種の硬化剤を配合してもよい。この場合の硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド、酸無水物類、芳香族及び脂肪族アミン類等がある。本発明のエポキシ樹脂組成物には、これら硬化剤の１種又は２種以上を混合して用いることができる。

[0045] 酸無水物硬化剤としては、例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチル無水ハイミック酸、無水ドデシニルコハク酸、無水ナジック酸、無水トリメリット酸等がある。

[0046] アミン類としては、４，４′－ジアミノジフェニルメタン、４，４′－ジアミノジフェニルプロパン、４，４′－ジアミノジフェニルスルホン、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－キシリレンジアミン等の芳香族アミン類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族アミン類がある。

[0047] 成分（Ｄ）は、エポキシ樹脂組成物の硬化促進剤である。硬化促進剤としては、エポキシ樹脂の技術分野において周知のものであってよく、特に限定されるものではない。例を挙げれば、アミン類、イミダゾール類、有機ホスフィン類、ルイス酸等がある。

具体的には、１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）ウンデセン－７、トリエチレンジアミン、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）フェノールなどの三級アミン、２－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾールなどのイミダゾール類、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、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィンなどの有機ホスフィン類、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・エチルトリフェニルボレート、テトラブチルホスホニウム・テトラブチルボレートなどのテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、２－エチル－４

ーメチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、Nーメチルモルホリン・テトラフェニルボレートなどのテトラフェニルボロン塩などがある。添加量としては、通常、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.2～5重量部の範囲である。

[0048] 本発明のエポキシ樹脂組成物中には、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテル、ポリウレタン、石油樹脂、インデン樹脂、インデン・クマロン樹脂、フェノキシ樹脂等のオリゴマー又は高分子化合物を他の改質剤等として適宜配合してもよい。添加量は、通常、エポキシ樹脂100重量部に対して、2～30重量部の範囲である。

[0049] また、本発明のエポキシ樹脂組成物には、無機充填剤、顔料、難燃剤、揺変性付与剤、カップリング剤、流動性向上剤等の添加剤を配合できる。無機充填剤としては、例えば、球状あるいは、破砕状の溶融シリカ、結晶シリカ等のシリカ粉末、アルミナ粉末、ガラス粉末、又はマイカ、タルク、炭酸カルシウム、アルミナ、水和アルミナ等が挙げられ、半導体封止材に用いる場合の好ましい配合量は70重量%以上であり、更に好ましくは80重量%以上である。

[0050] 顔料としては、有機系又は、無機系の体質顔料、鱗片状顔料等がある。揺変性付与剤としては、ヒマシ油系、脂肪族アマイドワックス、酸化ポリエチレンワックス、有機ベントナイト系等を挙げることができる。

[0051] 更に必要に応じて、本発明の樹脂組成物には、カルナバワックス、OPワックス等の離型剤、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のカップリング剤、カーボンブラック等の着色剤、三酸化アンチモン等の難燃剤、ステアリン酸カルシウム等の滑剤等を使用できる。

[0052] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、有機溶剤に一部または全部を溶解させたワニス状態とした後に、ガラスクロス、アラミド不織布、液晶ポリマー等のポリエステル不織布、等の繊維状物に含浸させた後に溶剤除去を行い、プリプレグとすることができる。無機充填材等の溶剤不溶分を含む場合は、それを溶解させる必要はないが、懸濁状態にして、可級的に均一の溶液とするこ

とが望ましい。また、場合により銅箔、ステンレス箔、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム等のシート状物上に塗布することにより積層物とすることができる。

- [0053] 本発明のエポキシ樹脂組成物を加熱硬化させれば、エポキシ樹脂硬化物とすることができ、この硬化物は低吸湿性、高耐熱性、密着性、難燃性等の点で優れたものとなる。硬化物は、エポキシ樹脂組成物を注型、圧縮成形、トランスファー成形等の方法により、成形加工して得ることができる。この際の温度は通常、120～220℃の範囲である。本発明のエポキシ樹脂組成物は封止材用として特に優れる。また、本発明の半導体装置は、このエポキシ樹脂組成物で半導体素子を封止することにより得られる。

実施例

- [0054] 合成例、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。特に断りがない限り「部」は重量部を表し、「％」は重量％を表す。また、測定方法はそれぞれ以下の方法により測定した。

- [0055] 1) エポキシ当量の測定

電位差滴定装置を用い、溶剤としてクロロホルムを使用し、臭素化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液を加え、電位差滴定装置にて0.1mol/L過塩素酸－酸溶液を用いて測定した。

- [0056] 2) 融点

示差走査熱量分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 EXSTAR 6000 DSC/6200）により、昇温速度5℃/分の条件で、DSCピーク温度を求めた。すなわち、このDSCピーク温度をエポキシ樹脂の融点とした。

- [0057] 3) 溶融粘度

BROOKFIELD製、CAP2000H型回転粘度計を用いて、150℃にて測定した。

- [0058] 4) 全塩素

試料 1. 0 g をブチルカルビトール 25 mL に溶解後、1 N-KOH プロピレングリコール溶液 25 mL を加え 10 分間加熱還流した後、室温まで冷却し、さらに 80% アセトン水 100 mL を加え、0.002 N-AgNO₃ 水溶液で電位差滴定を行うことにより測定した。

[0059] 5) GPC 測定

本体（東ソー株式会社製、HLC-8220GPC）にカラム（東ソー株式会社製、TSKgel G4000HXL、TSKgel G3000HXL、TSKgel G2000HXL）を直列に備えたものを使用し、カラム温度は 40℃ にした。また、溶離液にはテトラヒドロフラン（THF）を使用し、1 mL/分の流速とし、検出器は示差屈折率検出器を使用した。測定試料はサンプル 0.1 g を 10 mL の THF に溶解し、マイクロフィルターで濾過したものを 50 μL 使用した。データ処理は、東ソー株式会社製 GPC-8020 モデル II バージョン 6.00 を使用した。

[0060] 6) ガラス転移点（T_g）

熱機械測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 EXSTAR 6000TMA/6100）により、昇温速度 10℃/分の条件で T_g を求めた。

[0061] 7) 5%重量減少温度（T_{d5}）、残炭率

熱重量/示差熱分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 EXSTAR 6000TG/DTA6200）を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度 10℃/分の条件において、5%重量減少温度（T_{d5}）を測定した。

また、上記条件で、700℃での重量減少を測定し、無機フィラーを除いた樹脂成分に換算することで、700℃における樹脂成分の残炭率として算出した。

[0062] 8) P T I 値（600V）

IEC 60112 に準拠し、樹脂硬化物（20×20×3 mm）を試験片とし実施した。電極は白金で、先端角 30 度のものを使用し、電極配置は、4.0 mm、対向角度 60 度とした。電解液は 0.1% 塩化アンモニウム溶

液を使用した。試験片の状態調整を23℃、50%RHで8時間行った後に、23℃、50%RHの環境下で、600Vの電圧を印加し、電解液を滴下し、試験面がトラッキング破壊を生ずるまでの滴下数を求めた。また、5回試験を実施し、600Vにて50滴を超えてもトラッキング破壊を生じない数を測定した。測定装置は、ヤマヨ試験器（有）製HAT-112-3を用いた。

[0063] 合成例1

1000mlの4口フラスコに、4,4'-ジヒドロキシビフェニル75.0g、ジエチレングリコールジメチルエーテル115.5g、4,4'-ビスクロロメチルビフェニル40.5gを仕込み、窒素気流下、攪拌しながら170℃まで昇温して20時間反応させた。反応後、ジエチレングリコールジメチルエーテルを46.4g回収した。この反応混合物に、エピクロルヒドリン446.5gを追加し、減圧下（約130 Torr）、62℃にて48%水酸化ナトリウム水溶液69.4gを4時間かけて滴下した。この間、生成する水はエピクロルヒドリンとの共沸により系外に除き、留出したエピクロルヒドリンは系内に戻した。滴下終了後、さらに1時間反応を続けた。その後、エピクロルヒドリンを留去し、メチルイソブチルケトンを加えた後、水洗により塩を除き、濾過、水洗を行なった後、メチルイソブチルケトンを減圧留去し、エポキシ樹脂141gを得た（エポキシ樹脂1）。このエポキシ樹脂のエポキシ当量は198であった。また、このエポキシ樹脂のDSC測定結果におけるピーク温度は126℃であり、更には、150℃における溶融粘度は0.25 Pa・sであった。

[0064] 合成例2

1Lの4口フラスコに、フェノールを500g（ジシクロペンタジエンに対して8.0倍モル）、酸触媒として三フッ化ホウ素エーテル錯体9.5gを仕込み120℃に昇温した。次に、120℃にて攪拌しながら、ジシクロペンタジエン88gを6時間かけて滴下し反応させ、さらに130℃にて4時間熟成を行った後、中和を行い、フェノール回収を行った。続いて、MI

BK300gに溶解させ、80℃にて4回水洗を行い、MIBKを減圧留去した後、多価ヒドロキシ化合物179gを得た。その水酸基当量は178g/eq.、軟化点は93℃、重量平均分子量は422であった。

[0065] 合成例3

四つ口セパラブルフラスコに合成例2で得た樹脂150g、エピクロルヒドリン398g、ジエチレングリコールジメチルエーテル59gを入れ攪拌溶解させた。均一に溶解後、130mmHgの減圧下65℃に保ち、48%水酸化ナトリウム水溶液68.2gを4時間かけて滴下し、この滴下中に還流留出した水とエピクロルヒドリンを分離槽で分離しエピクロルヒドリンは反応容器に戻し、水は系外に除いて反応した。反応終了後、濾過により生成した塩を除き、更に水洗したのちエピクロルヒドリンを留去し、エポキシ樹脂157gを得た（エポキシ樹脂2）。得られた樹脂のエポキシ当量は243g/eq.、軟化点は84℃であった。

[0066] 合成例4

2000mlの4口フラスコに、ダイマージオール（CRODA社製Propiol 2033、水酸基当量270g/eq.）300.0g、エピクロルヒドリン308.3g、トルエン120.0g、水6.2gを仕込み、窒素気流下、攪拌しながら50℃まで昇温して溶解させた。溶解後、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド6.0gを追加し、95.5%固形水酸化カリウムを13.6g、分割して2時間かけて投入した。更に2.5時間反応後、トルエン300g、水387.5g追加し、分液により生成した塩を除き、エピクロルヒドリン、トルエン、水を留去し、トルエン543.2gを加えて80℃にて溶解した。その後、48.8%水酸化カリウム水溶液12.3gを加え精製反応を行い、中和、水洗、濾過の後、トルエンを留去して液状エポキシ樹脂である改質剤aを325.9g得た。改質剤aのエポキシ当量は360g/eq.、25℃での粘度は243Pa・sであった。また、Td5は、324℃であった。

[0067] 実施例で使用了略号の説明は以下のとおりである。

(エポキシ樹脂)

エポキシ樹脂 1 ; 合成例 1 で得たエポキシ樹脂

エポキシ樹脂 2 ; 〇-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 200、軟化点 65℃、新日鉄住金化学株式会社製)

エポキシ樹脂 3 ; 合成例 3 で得たエポキシ樹脂

(改質剤)

改質剤 a ; 合成例 4 で得た改質剤

改質剤 b ; ポリブチルアクリレートソフト成分とし、ポリメチレンメタクリレートハード成分とする ABA 構造のラジカル制御重合アクリルブロック共重合体 (NANOSTRENGTH M51、アルケマ株式会社製、Td5 ; 291℃)

改質剤 c ; インデンオリゴマー (IP-100 ; 新日鉄住金化学株式会社製、軟化点 101℃、150℃、融粘度 1.3 Pa・s、Td5 ; 243℃)

(硬化剤)

硬化剤 1 ; トリフェノールメタン型多価ヒドロキシ樹脂 (TPM-100、群栄化学工業製、OH 当量 97.5、軟化点 105℃)

硬化剤 2 ; フェノールノボラック型多価ヒドロキシ樹脂 (BRG-557、群栄化学工業製、OH 当量 105、軟化点 80℃)

(硬化促進剤)

2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール (2PHZ-PW、四国化成製)

(その他)

シリカフィラー ; 球状シリカ (FB-8S、電気化学工業株式会社製)

カルナバワックス ; (TOWAX171、東亜化成株式会社製)

カーボンブラック ; (MA-100、三菱化学株式会社製)

[0068] 実施例 1

エポキシ樹脂成分として、合成例１で得られたエポキシ樹脂１；６４．０ g、改質剤 a；５．１ g、硬化剤１ ３２．９ gを用いた。また、硬化促進剤 １．０ gを用い、無機充填剤としてシリカフィラー４９８ gを用いた。更に、離型剤としてカルナバワックス０．５ g、着色剤としてカーボンブラック ０．５ gを加え、これらを混練してエポキシ樹脂組成物を得た。このエポキシ樹脂組成物を用いて、成形温度１７５℃、３分。ポストキュア温度２００℃、５時間の条件にて硬化物試験片を得た。

[0069] 実施例２～５、比較例１～５

実施例１と同様に、エポキシ樹脂、改質剤、硬化剤、無機充填剤及び硬化促進剤とその他の添加剤を表１に示す配合割合で混練してエポキシ樹脂組成物を調製した。そして、成形温度１７５℃、３分。ポストキュア温度２００℃、５時間の条件にて硬化物試験片を得た。なお、表中の数値は配合における重量部を示す。

[0070] [表１]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
エポキシ樹脂 1	64.0	56.4	50.0	62.3	63.3	68.4		66.7		
エポキシ樹脂 2							66.9		63.5	
エポキシ樹脂 3										72.8
改質剤 a	5.1	14.1	21.5	5.1						
改質剤 b					5.1					
改質剤 c									5.1	
硬化剤 1	32.9	31.5	30.5			33.6				29.2
硬化剤 2				34.6	33.6		35.1	35.3	33.4	
シリカフィラー	498.0	498.0	498.0	498.0	498.0	498.0	498.0	498.0	498.0	498.0
硬化促進剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
カーボンブラック	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
カルナバワックス	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
T g (°C)	227	217	213	209	211	228	171	217	164	188
T d 5 (°C)	395	390	382	394	390	395	379	395	372	411
残炭率 (wt%)	40.7	36.8	33.4	42.5	43.4	43.1	36.2	48.1	35.6	16.9
P T I (600V)	4/5	5/5	5/5	4/5	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	5/5

[0071] これらの結果から明らかなとおり、実施例で得られるエポキシ樹脂組成物は、200℃以上のガラス転移温度（ T_g ）を有する耐熱性と高い耐トラッキング性を併せ持つことが分かった。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明によれば、耐トラッキング性に優れ、耐熱性とのバランスおよび熱分解安定性にも優れたエポキシ樹脂硬化物が得られ、半導体封止材料、特に車載用パワー半導体封止材料として好適である。

請求の範囲

[請求項1]

下記成分（A）～（D）；

（A）下記一般式（1）で表される芳香族系エポキシ樹脂、

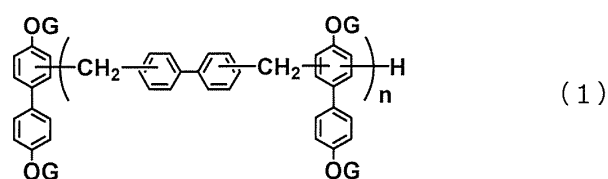
（B）窒素気流下、10℃／分の昇温速度におけるTG／DTA測定から求めた5％重量減少温度が260℃以上である非芳香族性エポキシ樹脂または非シリコン系のゴムから選ばれる改質剤、

（C）硬化剤、及び

（D）硬化促進剤

を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であって、成分（A）～（D）の合計に対し、成分（B）を1～50重量％含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

[化1]



但し、nは0～20の数を示し、Gはグリシジル基を示す。

[請求項2]

前記成分（B）が、炭素数15～64の2価脂肪族カルボン酸のグリシジルエステル類または炭素数15～64の2価脂肪族アルコールのグリシジルエーテル類より選ばれる少なくとも1種類のエポキシ樹脂を含む2官能エポキシ樹脂からなる改質剤である請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

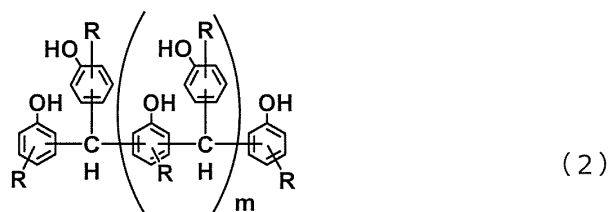
[請求項3]

前記成分（B）が、スチレン系ゴムまたはアクリル系ゴムからなるゴム系の改質剤である請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項4]

前記成分（C）が、下記一般式（2）で表されるフェノール樹脂を含む硬化剤である請求項2または請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物。

[化2]



但し、Rは水素原子又は炭素数1～6の炭化水素基を示し、mは0又は1の数を示す。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなるエポキシ樹脂硬化物。

[請求項6] 請求項1～4のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物で、半導体素子を封止した半導体装置。