(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7490325号
(P7490325)

(45)発行日　令和6年5月27日(2024.5.27)

(24)登録日　令和6年5月17日(2024.5.17)

(51)国際特許分類

		FI	
C08L 101/00	*(2006.01)*	C08L	101/00
C08G 77/04	*(2006.01)*	C08G	77/04
C08L 83/04	*(2006.01)*	C08L	83/04

請求項の数　8　（全13頁）

(21)出願番号　特願2022-565295(P2022-565295)
(86)(22)出願日　令和3年11月19日(2021.11.19)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/042537
(87)国際公開番号　WO2022/113892
(87)国際公開日　令和4年6月2日(2022.6.2)
審査請求日　令和5年5月12日(2023.5.12)
(31)優先権主張番号　特願2020-196439(P2020-196439)
(32)優先日　令和2年11月27日(2020.11.27)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目４番１号
(74)代理人　110003063
弁理士法人牛木国際特許事務所
(72)発明者　井口 良範
群馬県安中市松井田町人見１－１０ 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内
審査官　岡部 佐知子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　熱硬化性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）熱硬化性樹脂１００質量部に対し、（Ｂ）体積平均粒径が０．１～３０μｍの球状ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子１～３５質量部を含み、

該ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子中の$CH_3SiO_{3/2}$で示される単位及び$C_6H_5SiO_{3/2}$で示される単位のモル比（$CH_3SiO_{3/2}$単位：$C_6H_5SiO_{3/2}$単位）が９５：５～５５：４５である熱硬化性樹脂組成物であり、（Ａ）成分の熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネート樹脂及びマレイミド樹脂から選ばれる１種類以上であり、（Ｂ）成分の球状ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子により硬化物が低弾性化する、熱硬化性樹脂組成物。

【請求項２】

（Ａ）熱硬化性樹脂１００質量部に対し、（Ｂ）体積平均粒径が０．１～３０μｍの球状ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子１～３５質量部を含み、

該ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子が、$CH_3SiO_{3/2}$で示される単位及び$C_6H_5SiO_{3/2}$で示される単位からなり、$CH_3SiO_{3/2}$単位と$C_6H_5SiO_{3/2}$単位のモル比（$CH_3SiO_{3/2}$単位：$C_6H_5SiO_{3/2}$単位）が９５：５～５５：４５である請求項１に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項３】

熱重量測定装置にて、空気雰囲気で、１０℃／分の昇温速度の条件での測定による、（Ｂ）成分の球状ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子の熱分解温度が４００℃以上

である請求項１又は２に記載の熱硬化性樹脂組成物。
【請求項４】
請求項１～３のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物の硬化物。
【請求項５】
（Ｂ）成分の球状ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子により硬化物が低弾性化された、請求項４に記載の硬化物。
【請求項６】
ＪＩＳ　Ｋ　７１７１：２０１６記載の方法で測定した曲げ弾性率の変化率が６．１％以上である請求項５に記載の硬化物。
【請求項７】
ＪＩＳ　Ｋ　７１７１：２０１６記載の方法で測定した曲げ強さの変化率が２２．４％以上である請求項５に記載の硬化物。
【請求項８】
請求項１～３のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化し、（Ｂ）成分の球状ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子により硬化物を低弾性化する、硬化物の低弾性化方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、熱硬化性樹脂組成物、特には電子、電気部品のパッケージング剤やプリント配線基板として好適な熱硬化性樹脂組成物に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
近年、携帯電話やスマートフォン、超薄型の液晶ＴＶ、軽量ノート型パソコンなど、電子機器の小型化が進んでいる。そのため、これらに使用される電子部品は高密度集積化、さらには高密度実装化等が進んでいる。そして、これら電子部品に用いられる樹脂材料は、電子部品の熱膨張による応力により破損しないよう低弾性率化が求められている。また、樹脂材料は、モバイル機器に使用されているプリント配線基板においては、落下の衝撃により破損しないよう弾性率が低いものが求められている。
【０００３】
エポキシ樹脂組成物にシリコーンゴム粒子を配合することで、その組成物の硬化物の弾性率を低下させ、応力を低下させることが開示されている（特許文献１）。しかし、熱硬化性樹脂成分が有機溶剤を含んでいる場合、シリコーンゴム粒子が有機溶剤により膨潤し、成形性に不具合を生じる問題がある。また、熱硬化性樹脂成分の硬化温度がシリコーンゴム粒子の分解温度より高い場合には、適用できない。
【０００４】
一方、構造式が$RSiO_{3/2}$（Ｒは有機置換基）で示されるポリオルガノシルセスキオキサン粒子を配合したエポキシ樹脂組成物が開示されている（特許文献２）。特許文献２に例示の構造式が$CH_3SiO_{3/2}$で示されるポリメチルシルセスキオキサン粒子は、有機溶剤で膨潤せず、またシリコーンゴム粒子より分解温度が高いが、樹脂の低応力化性能が低い。特許文献２に例示の構造式が$C_6H_5SiO_{3/2}$で示されるポリフェニルシルセスキオキサン粒子は、シリコーンゴム粒子より分解温度が高いが、有機溶剤に溶解する。特許文献２に例示の$CH_3SiO_{3/2}$で示される単位及び$C_6H_5SiO_{3/2}$で示される単位からなり、$CH_3SiO_{3/2}$単位と$C_6H_5SiO_{3/2}$単位のモル比が１：１の構造であるポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子は、有機溶剤で膨潤せず、またシリコーンゴム粒子より分解温度が高く、樹脂の低応力化性能も有する。しかしながら、この粒子は凝集性が高いため、製造装置の壁への付着が多い、樹脂への分散性が悪い等の問題がある。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】

【文献】特開２０１３－１０４０２９号公報
【文献】特開昭６１－１６０９５５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
したがって、本発明は、熱硬化性樹脂成分が有機溶剤を含んでいたり、硬化温度が高かったりしても、得られる硬化物を低弾性化することが可能な熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者は、上記目的を達成するため鋭意研究した結果、凝集性の低い特定のポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子を使用することにより、下記熱硬化性樹脂組成物が上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。
【０００８】
［１］
（Ａ）熱硬化性樹脂１００質量部に対し、（Ｂ）体積平均粒径が０．１～３０μｍの球状ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子１～３５質量部を含み、
該ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子中の$CH_3SiO_{3/2}$で示される単位及び$C_6H_5SiO_{3/2}$で示される単位のモル比（$CH_3SiO_{3/2}$単位：$C_6H_5SiO_{3/2}$単位）が９５：５～５５：４５である熱硬化性樹脂組成物。
［２］
（Ａ）熱硬化性樹脂１００質量部に対し、（Ｂ）体積平均粒径が０．１～３０μｍの球状ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子１～３５質量部を含み、
該ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子が、$CH_3SiO_{3/2}$で示される単位及び$C_6H_5SiO_{3/2}$で示される単位からなり、$CH_3SiO_{3/2}$単位と$C_6H_5SiO_{3/2}$単位のモル比（$CH_3SiO_{3/2}$単位：$C_6H_5SiO_{3/2}$単位）が９５：５～５５：４５である［１］に記載の熱硬化性樹脂組成物。
［３］
熱重量測定装置にて、空気雰囲気で、１０℃／分の昇温速度の条件での測定による、（Ｂ）成分の球状ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子の熱分解温度が４００℃以上である［１］又は［２］に記載の熱硬化性樹脂組成物。
［４］
（Ａ）成分の熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネート樹脂及びマレイミド樹脂から選ばれる１種類以上である［１］～［３］のいずれか１つに記載の熱硬化性樹脂組成物。
［５］
［１］～［４］のいずれか１つに記載の熱硬化性樹脂組成物の硬化物。
【発明の効果】
【０００９】
本発明の熱硬化性樹脂組成物は、有機溶剤を含んでいたり、硬化温度が高かったりする熱硬化性樹脂であっても、得られる硬化物を低弾性化することができるため、該組成物は、電子、電気部品のパッケージング剤やプリント配線基板として有用である。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
以下、本発明について詳細に説明する。
【００１１】
［（Ａ）成分］
（Ａ）成分は熱硬化性樹脂であり、電子、電気部品のパッケージング剤やプリント配線基板として使用されているものであれば特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネート樹脂、マレイミド樹脂等を用いることができる。これらの樹脂

は、１種類単独でも用いることができ、２種類以上を併用することもできる。
【００１２】
エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＥ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＺ型エポキシ樹脂（４，４’－シクロヘキシジエンビスフェノール型エポキシ樹脂）、ビスフェノールＰ型エポキシ樹脂（４，４’－（１，４－フェニレンジイソプリジエン）ビスフェノール型エポキシ樹脂）、ビスフェノールＭ型エポキシ樹脂（４，４’－（１，３－フェニレンジイソプリジエン）ビスフェノール型エポキシ樹脂）等のビスフェノール型エポキシ樹脂；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等のノボラック型エポキシ樹脂；ナフタレン骨格変性エポキシ樹脂、メトキシナフタレン変性クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、メトキシナフタレンジメチレン型エポキシ樹脂等のナフタレン型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；キシリレン型エポキシ樹脂；フェノールアラルキル型エポキシ樹脂；ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂；ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂；トリスフェノールメタンノボラック型エポキシ樹脂等のアリールアルキレン型エポキシ樹脂；アントラセン型エポキシ樹脂；フェノキシ型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂；ノルボルネン型エポキシ樹脂；アダマンタン型エポキシ樹脂；フルオレン型エポキシ樹脂；上記エポキシ樹脂をハロゲン化した難燃化エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中の１種類を単独で用いることもできるし、２種類以上を併用することもでき、１種類又は２種類以上と、それらのプレポリマーとを併用することもできる。
【００１３】
フェノール樹脂としては、特に限定されないが、例えば、フェノールノボラック樹脂、アルキルフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールＡノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ザイロック型フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ポリビニルフェノール類等が挙げられる。これらの中の１種類を単独で用いることもできるし、２種類以上を併用することもでき、これらの１種類又は２種類以上と、それらのプレポリマーとを併用することもできる。
【００１４】
シアネート樹脂の種類としては、特に限定されないが、例えば、ノボラック型シアネート樹脂、ビスフェノールＡ型シアネート樹脂、ビスフェノールＥ型シアネート樹脂、テトラメチルビスフェノールＦ型シアネート樹脂等のビスフェノール型シアネート樹脂、及びナフトールアラルキル型シアネート樹脂等を挙げることができる。これらの中の１種類を単独で用いることもできるし、２種類以上を併用したり、これらの１種類又は２種類以上と、それらのプレポリマーとを併用することもできる。
【００１５】
マレイミド樹脂としては、特に限定されないが、Ｎ，Ｎ’－（４，４’－ジフェニルメン）ビスマレイミド、ビス（３－エチル－５－メチル－４－マレイミドフェニル）メタン、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパン等のビスマレイミド樹脂が挙げられる。これらの中の１種類を単独で用いることもできるし、２種類以上を併用することもでき、これらの１種類又は２種類以上と、それらのプレポリマーとを併用することもできる。また、更に上記以外のマレイミド樹脂を１種類又は２種類以上併用したりすることもできる。
【００１６】
［（Ｂ）成分］
（Ｂ）成分は、体積平均粒径が０．１～３０μｍの球状ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子である。体積平均粒径は、０．５～１０μｍが好ましく、より好ましくは１～５μｍである。０．１μｍ未満であると、凝集性が高くなることにより、粒子の製造、取り扱いが困難となるし、粒子を組成物に均一に分散させることが困難となる。３０μｍを超えると、組成物の硬化物の低応力化性能が低くなる。
【００１７】

なお、本明細書において、体積平均粒径（ＭＶ値）は、電気抵抗法により測定された値である。また、本明細書において、「球状」とは、粒子の形状が、真球だけを意味するものではなく、略球状も含む。例えば、最長軸の長さ／最短軸の長さ（アスペクト比）が平均して、通常、１～４、好ましくは１～２、より好ましくは１～１．６、さらに好ましくは１～１．４の範囲にある変形した楕円体も含むことを意味する。粒子の形状は粒子を光学顕微鏡や電子顕微鏡にて観察することにより確認することができる。また、粒径の分散性については単分散、多分散であってもよい。

【００１８】

（Ｂ）成分の球状ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子中の$CH_3SiO_{3/2}$で示される単位及び$C_6H_5SiO_{3/2}$で示される単位のモル比（$CH_3SiO_{3/2}$単位：$C_6H_5SiO_{3/2}$単位）が９５：５～５５：４５の範囲であり、８０：２０～６０：４０の範囲がより好ましい。また、（Ｂ）成分の球状ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子は、$CH_3SiO_{3/2}$で示される単位及び$C_6H_5SiO_{3/2}$で示される単位からなるものが好ましい。（Ｂ）成分中の$CH_3SiO_{3/2}$単位が９５モル％を超えると、組成物の硬化物の低応力化性能が乏しくなる。（Ｂ）成分中の$C_6H_5SiO_{3/2}$単位が４５モル％を超えると、粒子の凝集性が高くなるので、粒子の製造、取り扱いが困難となるし、粒子を組成物に均一に分散させることが困難となる。また、（Ｂ）成分中の$C_6H_5SiO_{3/2}$単位が５０モル％を超えると、アセトンなどの有機溶剤に一部又は全量が溶解するものとなり、有機溶剤を含む組成物には使用できない。

【００１９】

（Ｂ）成分は、粒子の非凝集性、分散性等の特性を損なわない範囲で、$R^1_2SiO_{2/2}$単位、$R^1_3SiO_{1/2}$単位、$SiO_{4/2}$単位及び$R^2SiO_{3/2}$の１種類以上のシロキサン単位を含んでいてもよい。$R^1_2SiO_{2/2}$単位、$R^1_3SiO_{1/2}$単位、$SiO_{4/2}$単位及び$R^2SiO_{3/2}$から選ばれる１種以上の単位の含有量は、（Ｂ）成分中０～２０％であることが好ましく、０～１０％であることがより好ましく、０～５％であることが更に好ましい。

前記式中のR^1は炭素数１～２０の１価有機基である。R^1としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等のアルキル基；シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、β－フェニルプロピル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；及びこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）等の原子及び／又はアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、エポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基等の置換基で置換した炭化水素基等が挙げられる。

上記式中のR^2は、メチル基とフェニル基を除く、炭素数１～２０の１価有機基である。R^2としては、R^1として例示したもののうち、メチル基とフェニル基を除いたものが挙げられる。

【００２０】

（Ｂ）成分は、熱分解温度が高いものが好ましい。該熱分解温度が高いと（Ａ）成分の硬化温度が高い場合でも（Ｂ）成分を使用できるためである。具体的には、（Ｂ）成分の熱分解温度は、熱重量測定装置にて、空気雰囲気で、１０℃／分の昇温速度の条件での測定で、４００℃以上が好ましく、４５０℃以上がより好ましい。

【００２１】

（Ｂ）成分は、公知の方法により、製造することができる。

例えば、まず、アルカリ性の水溶液に、一般式$CH_3Si(OR^3)_3$（式中、R^3は非置換の炭素数１～６の１価炭化水素基である。）で表されるメチルトリアルコキシシラン及び一般式$C_6H_5Si(OR^3)_3$（式中、R^3は非置換の炭素数１～６の１価炭化水素基で

ある。）で表されるフェニルトリアルコキシシランをそれぞれ１種類又は２種類以上添加し、加水分解及び縮合反応させて粒子の水性分散液を得る。
　または、酸性の水溶液に、一般式$CH_3Si(OR^3)_3$（式中、R^3は非置換の炭素数１～６の１価炭化水素基である。）で表されるメチルトリアルコキシシラン及び一般式$C_6H_5Si(OR^3)_3$（式中、R^3は非置換の炭素数１～６の１価炭化水素基である。）で表されるフェニルトリアルコキシシランをそれぞれ１種類又は２種類以上添加し加水分解し、そこにアルカリ性物質を添加し、縮合反応させて粒子の水性分散液を得る。
　次に、このようにして得られた水性分散液から、水及び副生成アルコールを加熱乾燥等により除去する。
　その結果、球状ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子を得ることができる。
　得られた粒子が凝集している場合には、粉砕機で解砕され得る。
【００２２】
　上記式中のR^3は、非置換の炭素数１～６の１価炭化水素基である。R^3としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる。これらの中でも、メチル基が好ましい。
【００２３】
　粒子の水性分散液を得る工程は、ゲル状物が生成することなく製造できることから、前記の２つの方法のうち、酸性物質の水溶液にメチルトリアルコキシシラン及びフェニルトリアルコキシシランを添加し加水分解し、そこにアルカリ性物質を添加し、縮合反応させる方法が好ましい。
　さらに、詳細には、下記工程（ｉ）～（ｉｖ）
工程（ｉ）
　メチルトリメトキシシランをｐＨが４．０～７．０の水に添加し、加水分解反応を行い、透明な水溶液を得る工程、
工程（ｉｉ）
　工程（ｉ）で得られた透明な水溶液にフェニルトリメトキシシランを添加し、加水分解反応を行い、透明なシラン水溶液を得る工程、
工程（ｉｉｉ）
　工程（ｉｉ）で得られた透明なシラン水溶液を０～１５℃の温度に調節し、これにアルカリ性物質又はアルカリ性物質を溶解した水溶液を添加し、撹拌混合して混合液を得る工程、及び
工程（ｉｖ）
　工程（ｉｉｉ）で得られた混合液を静置し、ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子を析出させる工程
を含む方法がより好ましい。
【００２４】
　上記工程（ｉ）及び工程（ｉｉ）において、メチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランとの合計量が水１００質量部に対して５～３０質量部である方法が好ましい。
【００２５】
　本発明の熱硬化性樹脂組成物は、（Ａ）成分１００質量部に対して（Ｂ）成分の含有量が１～３５質量部であり、好ましくは２～２５質量部、より好ましくは３～２０質量部である。（Ａ）成分１００質量部に対する（Ｂ）成分の含有量が、１質量部より少ないと組成物の硬化物の低応力化性能が低くなる一方、３５質量部より多いと硬化物の強度が低下する。
【００２６】
任意成分
　本発明の熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分以外の成分を、本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。例えば、硬化剤（４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルジフェニルメタン等）、無機充填剤（シリカ、ガラス繊維等

）、合成繊維、硬化促進剤（イミダゾール類、トリフェニルホスフィン、４級ホスホニウム塩等）、重合開始剤、離型剤、難燃剤、イオントラップ剤、酸化防止剤、接着付与剤、低応力剤、着色剤、カップリング剤、有機溶剤等が挙げられる。

なお、本発明の熱硬化性樹脂組成物中の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計量は、５～１００質量％であることが好ましく、１０～１００質量％であることがより好ましく、２０～１００質量％であることが更に好ましい。

【００２７】

製造方法

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び任意成分を必要により加熱処理を行いながら、撹拌、溶融、混合、分散させることにより得ることができる。これらの混合、撹拌、分散等の装置としては、特に限定されるものではないが、プラネタリーミキサー、３本ロールミル、ボールミル、ビーズミル、擂潰機等を使用することができる。また、これら装置を適宜組み合わせて使用してもよい。得られた熱硬化性樹脂組成物は成形材料として使用できる。

【００２８】

成形方法

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、公知の成形方法で成形することができる。該成形方法としては、トランスファー成形法や圧縮成形法が挙げられる。

トランスファー成形法では、トランスファー成形機を用い、成形圧力５～２０Ｎ／mm^2、成形温度１２０～１９０℃で成形時間３０～５００秒、好ましくは成形温度１５０～１８５℃で成形時間３０～３００秒で行うことが好ましい。

また、圧縮成形法では、コンプレッション成形機を用い、成形温度は１２０～１９０℃で成形時間３０～９００秒、好ましくは成形温度１３０～１６０℃で成形時間１２０～６００秒で行うことが好ましい。

更に、いずれの成形法においても、後硬化を１５０～２２５℃で０．５～２０時間行ってもよい。

【実施例】

【００２９】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【００３０】

製造例におけるアセトン溶解量及び熱分解温度の測定方法を説明する。

［アセトン溶解量の測定］

２５ｍＬガラス瓶に、試料５ｇ及びアセトン１５ｇを量り取り、試料と３倍量のアセトンを混合してアセトン懸濁液を調製する。フタをして３０分間該アセトン懸濁液を振とうする。該アセトン懸濁液をろ紙にてろ過し、ろ液約２ｇをアルミニウム製のシャーレに量り取り、１０５℃の乾燥機にて乾燥したのち、乾燥残分の重量を計量し、ろ液の重量と乾燥残分の重量とから試料のアセトン溶解量（％）を算出する。この際、試料は３倍量のアセトンで抽出されているため、乾燥残分量を３倍して、アセトン溶解量（％）を算出する。

［熱分解温度の測定］

熱重量測定装置にて、空気雰囲気で、１０℃／分の昇温速度の条件での測定で、重量減量率の変化から熱分解温度を決定する。

【００３１】

［製造例１］

１リットルのガラスフラスコ中にイオン交換水８０１ｇを仕込み、水温を２０℃とした。イオン交換水のｐＨを測定したところ５．９であった。翼回転数１５０ｒｐｍの条件で錨型撹拌翼により撹拌を行い、メチルトリメトキシシラン９５．５ｇをガラスフラスコ中に投入したところ発熱が起こり２４℃まで温度が上昇した。３分後に透明な状態になり、さらに７分間撹拌した。次いで、フェニルトリメトキシシラン６２．５ｇをガラスフラスコ中に投入し、２０～２５℃の温度を保ち撹拌を続けたところ、５０分後に透明な状態と

なり、さらに５分間撹拌した。２５分間かけて、５℃まで冷却した。さらに、２８質量％アンモニア水溶液０．５３ｇとイオン交換水２．６５ｇの混合溶解液をガラスフラスコ中に投入し、３０秒間撹拌した後、撹拌を停止した。撹拌停止１２秒後に白濁が起こった。

３時間静置した後、翼回転数１５０ｒｐｍの条件で撹拌を開始した。７５℃まで加熱し、２８質量％アンモニア水溶液３８ｇをガラスフラスコ中に添加し、さらに７３～７７℃の温度で１時間撹拌を行った。３０℃以下まで冷却後、加圧濾過器を用いて脱液しケーキ状物とし、このケーキ状物を熱風循環乾燥機中で１０５℃の温度で乾燥し、乾燥物を得た。

得られた乾燥物について、上記の方法でアセトン溶解量を測定したところ、０％であった。

得られた乾燥物をジェットミルで解砕して、ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子を得た。

得られたポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子は、原料のメチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの量から、メチルシルセスキオキサン単位とフェニルシルセスキオキサン単位のモル比率は６９：３１と計算された。

このポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子の形状を電子顕微鏡にて観察したところ、アスペクト比が１の球状であった。ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子の体積平均粒径を電気抵抗法粒度分布測定装置「マルチサイザー３」（ベックマン・コールター（株）製）を用いて測定したところ、２．１μｍであった。上記の方法で、熱分解温度を測定したところ、約５００℃であった。

【００３２】

［製造例２］

１リットルのガラスフラスコ中にイオン交換水８１５ｇを仕込み、水温を２０℃とした。イオン交換水のｐＨを測定したところ５．９であった。翼回転数１５０ｒｐｍの条件で錨型撹拌翼により撹拌を行い、メチルトリメトキシシラン７７．６ｇをガラスフラスコ中に投入したところ発熱が起こり２４℃まで温度が上昇した。３分後に透明な状態になり、さらに７分間撹拌した。次いで、フェニルトリメトキシシラン６６．４ｇをガラスフラスコ中に投入し、２０～２５℃の温度を保ち撹拌を続けたところ、５５分後に透明な状態となり、さらに５分間撹拌した。２５分間かけて、５℃まで冷却した。さらに、２８質量％アンモニア水溶液０．５４ｇとイオン交換水２．７ｇの混合溶解液をガラスフラスコ中に投入し、２０秒間撹拌した後、撹拌を停止した。撹拌停止１２秒後に白濁が起こった。

３時間静置した後、翼回転数１５０ｒｐｍの条件で撹拌を開始した。７５℃まで加熱し、２８質量％アンモニア水溶液３８ｇをガラスフラスコ中に添加し、さらに７３～７７℃の温度で１時間撹拌を行った。３０℃以下まで冷却後、加圧濾過器を用いて脱液しケーキ状物とし、このケーキ状物を熱風循環乾燥機中で１０５℃の温度で乾燥し、乾燥物を得た。

得られた乾燥物について、上記の方法でアセトン溶解量を測定したところ、０％であった。

得られた乾燥物をジェットミルで解砕して、ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子を得た。

得られたポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子は、原料のメチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの量から、メチルシルセスキオキサン単位とフェニルシルセスキオキサン単位のモル比率は６３：３７と計算された。

このポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子の形状を電子顕微鏡にて観察したところ、アスペクト比が１の球状であった。ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子の体積平均粒径を電気抵抗法粒度分布測定装置「マルチサイザー３」（ベックマン・コールター（株）製）を用いて測定したところ、２．１μｍであった。上記の方法で、熱分解温度を測定したところ、約５１０℃であった。

【００３３】

［製造例３］

１リットルのガラスフラスコ中にイオン交換水７８９ｇを仕込み、水温を２０℃とした。イオン交換水のｐＨを測定したところ５．８であった。翼回転数１５０ｒｐｍの条件で

錨型撹拌翼により撹拌を行い、メチルトリメトキシシラン１１０．５ｇをガラスフラスコ中に投入したところ発熱が起こり２４℃まで温度が上昇した。４分後に透明な状態になり、さらに６分間撹拌した。次いで、フェニルトリメトキシシラン５９．５ｇをガラスフラスコ中に投入し、２０～２５℃の温度を保ち撹拌を続けたところ、４５分後に透明な状態となり、さらに５分間撹拌した。２５分間かけて、５℃まで冷却した。さらに、２８質量％アンモニア水溶液０．５２ｇとイオン交換水２．６ｇの混合溶解液をガラスフラスコ中に投入し、３０秒間撹拌した後、撹拌を停止した。撹拌停止３０秒後に白濁が起こった。

３時間静置した後、翼回転数１５０ｒｐｍの条件で撹拌を開始した。７５℃まで加熱し、２８質量％アンモニア水溶液３８ｇをガラスフラスコ中に添加し、さらに７３～７７℃の温度で１時間撹拌を行った。３０℃以下まで冷却後、加圧濾過器を用いて脱液しケーキ状物とし、このケーキ状物を熱風循環乾燥機中で１０５℃の温度で乾燥し、乾燥物を得た。

得られた乾燥物について、上記の方法でアセトン溶解量を測定したところ、０％であった。

得られた乾燥物をジェットミルで解砕して、ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子を得た。

得られたポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子は、原料のメチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの量から、メチルシルセスキオキサン単位とフェニルシルセスキオキサン単位のモル比率は７３：２７と計算された。

このポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子の形状を電子顕微鏡にて観察したところ、アスペクト比が１の球状であった。ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子の体積平均粒径を電気抵抗法粒度分布測定装置「マルチサイザー３」（ベックマン・コールター（株）製）を用いて測定したところ、２．２μｍであった。上記の方法で、熱分解温度を測定したところ、約４９０℃であった。

【００３４】

［製造例４］

１リットルのガラスフラスコ中にイオン交換水７７２ｇを仕込み、水温を２０℃とした。イオン交換水のｐＨを測定したところ５．９であった。翼回転数１５０ｒｐｍの条件で錨型撹拌翼により撹拌を行い、メチルトリメトキシシラン１１３．１ｇをガラスフラスコ中に投入したところ発熱が起こり２５℃まで温度が上昇した。３分後に透明な状態になり、さらに７分間撹拌した。次いで、フェニルトリメトキシシラン７３．９ｇをガラスフラスコ中に投入し、２０～２５℃の温度を保ち撹拌を続けたところ、４５分後に透明な状態となり、さらに５分間撹拌した。２５分間かけて、５℃まで冷却した。さらに、２８質量％アンモニア水溶液０．５３ｇとイオン交換水２．６５ｇの混合溶解液をガラスフラスコ中に投入し、３０秒間撹拌した後、撹拌を停止した。撹拌停止１２秒後に白濁が起こった。

３時間静置した後、翼回転数１５０ｒｐｍの条件で撹拌を開始した。７５℃まで加熱し、２８質量％アンモニア水溶液３８ｇをガラスフラスコ中に添加し、さらに７３～７７℃の温度で１時間撹拌を行った。３０℃以下まで冷却後、加圧濾過器を用いて脱液しケーキ状物とし、このケーキ状物を熱風循環乾燥機中で１０５℃の温度で乾燥し、乾燥物を得た。

得られた乾燥物について、上記の方法でアセトン溶解量を測定したところ、０％であった。

得られた乾燥物をジェットミルで解砕して、ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子を得た。

得られたポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子は、原料のメチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの量から、メチルシルセスキオキサン単位とフェニルシルセスキオキサン単位のモル比率は６９：３１と計算された。

このポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子の形状を電子顕微鏡にて観察したところ、アスペクト比が１の球状であった。ポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子の体積平均粒径を電気抵抗法粒度分布測定装置「マルチサイザー３」（ベックマン・コールター（株）製）を用いて測定したところ、３．６μｍであった。上記の方法で、熱分解温度を測定したところ、約５００℃であった。

【００３５】
［製造例５］比較品
１リットルのガラスフラスコにイオン交換水８２４ｇを仕込み、水温を２０℃とした。イオン交換水のｐＨを測定したところ５．９であった。翼回転数１５０ｒｐｍの条件で錨型撹拌翼により撹拌を行い、メチルトリメトキシシラン１３３ｇをガラスフラスコ中に投入したところ発熱が起こり２４℃まで温度が上昇した。３分後に透明な状態になり、さらに２４℃の温度を保ち９０分間撹拌した。次いで、２８質量％アンモニア水溶液１．０ｇとイオン交換水５．０ｇの混合溶解液をガラスフラスコ中に投入し、３０秒間撹拌した後、撹拌を停止した。撹拌停止１１０秒後に白濁が起こった。
１時間静置した後、翼回転数１５０ｒｐｍの条件で撹拌を開始した。７５℃まで加熱し、さらに、２８質量％アンモニア水溶液３７ｇをガラスフラスコ中に添加し、さらに７３～７７℃の温度で１時間撹拌を行った。３０℃以下まで冷却後、加圧濾過器を用いて脱液しケーキ状物とし、このケーキ状物を熱風循環乾燥機中で１０５℃の温度で乾燥し、乾燥物を得た。
得られた乾燥物について、上記の方法でアセトン溶解量を測定したところ、０％であった。
得られた乾燥物をジェットミルで解砕して、メチルシルセスキオキサン単位のみで構成されたポリメチルシルセスキオキサン粒子を得た。
得られたポリメチルシルセスキオキサン粒子の形状を電子顕微鏡にて観察したところ、アスペクト比が１の球状であった。ポリメチルシルセスキオキサン粒子の体積平均粒径を電気抵抗法粒度分布測定装置「マルチサイザー３」（ベックマン・コールター（株）製）を用いて測定したところ、２．１μｍであった。上記の方法で、熱分解温度を測定したところ、約４３０℃であった。
【００３６】
［製造例６］比較品
１リットルのガラスフラスコ中にイオン交換水８１０ｇを仕込み、水温を２０℃とした。イオン交換水のｐＨを測定したところ５．９であった。翼回転数１５０ｒｐｍの条件で錨型撹拌翼により撹拌を行い、メチルトリメトキシシラン６０．７ｇをガラスフラスコ中に投入したところ発熱が起こり２５℃まで温度が上昇した。２分後に透明な状態になり、さらに８分間撹拌した。次いで、フェニルトリメトキシシラン８８．３ｇをガラスフラスコ中に投入し、２０～２５℃の温度を保ち撹拌を続けたところ、４５分後に透明な状態となり、さらに５分間撹拌した。２５分間かけて、５℃まで冷却した。さらに、２８質量％アンモニア水溶液０．５３ｇとイオン交換水２．６５ｇの混合溶解液をガラスフラスコ中に投入し、３０秒間撹拌した後、撹拌を停止した。撹拌停止５秒後に白濁が起こった。
３時間静置した後、翼回転数１５０ｒｐｍの条件で撹拌を開始した。７５℃まで加熱し、２８質量％アンモニア水溶液３８ｇをガラスフラスコ中に添加し、さらに７３～７７℃の温度で１時間撹拌を行った。３０℃以下まで冷却後、加圧濾過器を用いて脱液しケーキ状物とし、このケーキ状物を熱風循環乾燥機中で１０５℃の温度で乾燥し、乾燥物を得た。
得られた乾燥物について、上記の方法でアセトン溶解量を測定したところ、０％であった。
得られた乾燥物をジェットミルで解砕したが、粒子の凝集性が高いため、解砕処理がしづらかった。また、前記乾燥物の装置壁内への付着が多かったため、回収できたポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子も少なかったので、下記比較例としての評価に供することはしなかった。
得られたポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子は、原料のメチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの量から、メチルシルセスキオキサン単位とフェニルシルセスキオキサン単位のモル比率は５０：５０と計算された。
【００３７】
［製造例７］比較品
１リットルのガラスフラスコ中にイオン交換水８０１ｇ及び２８質量％アンモニア水溶

液１９ｇを仕込み、水温を２０℃とした。アンモニア水溶液のｐＨを測定したところ１１．４であった。翼回転数１５０ｒｐｍの条件で錨型撹拌翼により撹拌を行い、フェニルトリメトキシシラン１８０ｇを３時間かけて滴下ガラスフラスコ中に滴下し、この間、２０～２２℃の温度を保った。フェニルトリメトキシシラン滴下約２０分後には白濁が起こった。

フェニルトリメトキシシラン滴下終了後、２０～２２℃の温度を保った後、さらに７３～７７℃の温度で１時間撹拌を行った。３０℃以下まで冷却後、加圧濾過器を用いて脱液しケーキ状物とし、このケーキ状物を熱風循環乾燥機中で１０５℃の温度で乾燥し、乾燥物を得た。

得られた乾燥物をジェットミルで解砕したが、粒子の凝集性が非常に高く、解砕処理がしづらかった上に、回収できたポリフェニルシルセスキオキサン粒子も少なかったので、下記比較例としての評価に供することはしなかった。

また、得られた乾燥物はフェニルシルセスキオキサン単位のみで構成されたポリフェニルシルセスキオキサンであるが、上記の方法でアセトン溶解量を測定したところ、１００％であった。このことから、有機溶剤を含有する組成物には適用できないことが明らかとなった。

【００３８】

［実施例１～６、比較例１～２］

表１に示す組成で、各成分（グラム）を量り取り、プラネタリーミキサーにて、減圧下、１５分間撹拌し、熱硬化性樹脂組成物を得た。該樹脂組成物を金型に流し込み、１５０℃で４時間の条件で硬化させ、幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍ、厚さ５ｍｍの成形物（硬化物）を得た。

得られた成形物を試験片とし、ＪＩＳ　Ｋ　７１７１：２０１６記載の方法で曲げ弾性率及び曲げ強さを測定した。結果を表１に示す。

【００３９】

【表１】

配合量(g)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
ZX－1059（エポキシ樹脂）※1	100	100	100	100	100	100	100	100
カヤハードA－A（硬化剤）※2	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9
製造例1のポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子	11.1				5.6	16.7		
製造例2のポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子		11.1						
製造例3のポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子			11.1					
製造例4のポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子				11.1				
製造例5のポリメチルシルセスキオキサン粒子								11.1
曲げ弾性率　N／mm^2	2699	2656	2737	2758	2848	2549	3034	3096
曲げ強さ　N／mm^2	78	75	83	79	83	71	107	100

※１　ＺＸ－１０５９：日鉄ケミカル＆マテリアルズ（株）製

※２　カヤハードＡ－Ａ：日本化薬（株）製

【００４０】

実施例１～６で使用した（Ｂ）成分のポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子、及び、比較例２で使用した（Ｂ）成分ではないポリメチルシルセスキオキサン粒子は、凝集することなく、組成物中に均一に分散した。

また、実施例１～６は、（Ｂ）成分が配合されていない比較例１や（Ｂ）成分ではないポリメチルシルセスキオキサン粒子が配合された比較例２と比較して、弾性率が低かった。

【００４１】

以上の結果から、熱硬化性樹脂（（Ａ）成分）が有機溶剤を含んでいたり、硬化温度が高かったりしても、特定のポリメチルフェニルシルセスキオキサン粒子（（Ｂ）成分）を使用することにより、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含む組成物の硬化物の弾性率を低くできることが明らかとなった。したがって、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、電子、電気部品のパッケージング剤やプリント配線基板として有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００３－３３５８６０（ＪＰ，Ａ）
特表２０１４－５３２７８７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－０６９５１６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２３７４７９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１７／１３５０４５（WO，Ａ１）
特表２０２０－５２３４２５（ＪＰ，Ａ）
特開２０２０－０７５８８１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ
Ｃ０８Ｇ
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）