



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119562989 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 04

(21) 申请号 202380037381.8

(22) 申请日 2023.11.21

(30) 优先权数据

2022-186879 2022.11.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/041786 2023.11.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/111574 JA 2024.05.30

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本东京港区东新桥一丁目9番1号

(72) 发明人 田中实佳 窟江隆宏 竹内勇磨

助川雄太

(74) 专利代理机构 华进联合专利商标代理有限公司 44224

专利代理师 黎艳

(51) Int.Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

C08G 59/30 (2006.01)

C08K 3/013 (2018.01)

C08L 23/18 (2025.01)

C08L 23/30 (2006.01)

C08L 35/00 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

H01L 23/31 (2006.01)

权利要求书1页 说明书25页 附图2页

(54) 发明名称

成形用树脂组合物及电子零件装置

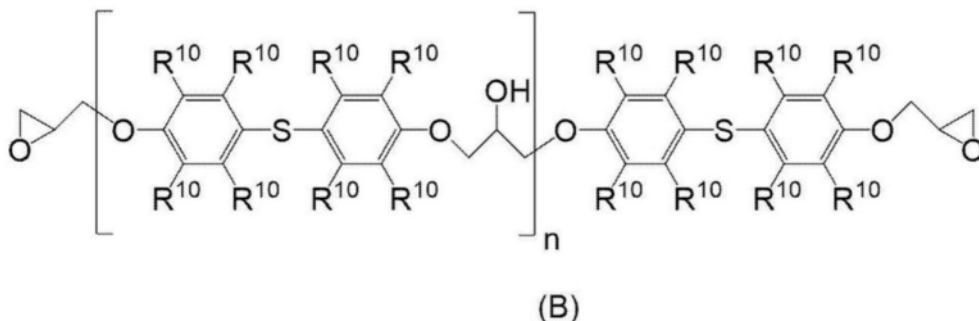
(57) 摘要

成形用树脂组合物含有：含硫原子型环氧树脂；硬化剂；脱模剂；无机填充材；以及碳数5~30的 α -烯烃与马来酸酐及马来酸酐衍生物中的至少一者的共聚物。

1. 一种成形用树脂组合物, 含有: 含硫原子型环氧树脂; 硬化剂; 脱模剂; 无机填充材; 以及碳数5~30的 α -烯烃与马来酸酐及马来酸酐衍生物中的至少一者的共聚物。

2. 根据权利要求1所述的成形用树脂组合物, 其中, 所述含硫原子型环氧树脂包含下述通式(B)所表示的化合物;

[化1]



(通式(B)中, R^{10} 表示氢原子或碳数1~18的一价有机基, 分别可全部相同也可不同; n 为平均值, 表示0~10的数)。

3. 根据权利要求1所述的成形用树脂组合物, 其中, 所述脱模剂包含氧化聚乙烯。

4. 根据权利要求3所述的成形用树脂组合物, 其中, 所述氧化聚乙烯包含直链型氧化聚乙烯。

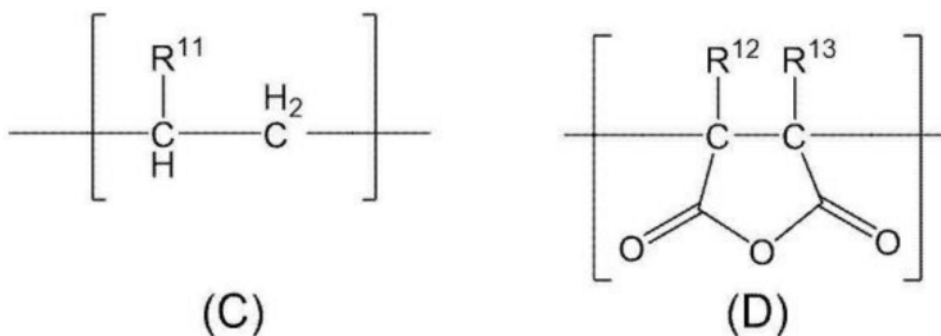
5. 根据权利要求3所述的成形用树脂组合物, 其中, 所述氧化聚乙烯包含分支型氧化聚乙烯。

6. 根据权利要求3所述的成形用树脂组合物, 其中, 所述氧化聚乙烯的重量平均分子量为2800以上。

7. 根据权利要求3所述的成形用树脂组合物, 其中, 所述氧化聚乙烯的酸价为2mgKOH/g~50mgKOH/g。

8. 根据权利要求1所述的成形用树脂组合物, 其中, 所述共聚物包含下述通式(C)所表示的结构单元及下述通式(D)所表示的结构单元;

[化2]



(通式(C)及通式(D)中, R^{11} 表示碳数3~28的一价脂肪族烃基, R^{12} 及 R^{13} 各自独立地表示氢原子、烷基或芳基)。

9. 一种电子零件装置, 包括: 支撑构件; 电子零件, 配置于所述支撑构件上; 以及对所述电子零件进行密封的根据权利要求1至8中任一项所述的成形用树脂组合物的硬化物。

成形用树脂组合物及电子零件装置

技术领域

[0001] 本公开涉及一种成形用树脂组合物及电子零件装置。

背景技术

[0002] 从之前以来,在晶体管、集成电路(integrated circuit,IC)、大型集成电路(Large Scale Integration,LSI)等电子零件装置的元件密封的领域中,就生产性、成本等方面而言,树脂密封成为主流,环氧树脂组合物广泛用作密封用环氧树脂成形材料。其原因在于环氧树脂在电特性、耐湿性、耐热性、机械特性、与嵌入品的接着性等各特性的平衡方面优异。

[0003] 为了提高电子零件装置的生产效率及良好的连续成形性,一般而言在环氧树脂组合物中以从模具顺利脱模为目的而添加脱模剂。作为脱模剂,有 α -烯烃与马来酸酐的共聚物(例如,参照专利文献1)、将 α -烯烃与马来酸酐的共聚物酯化而得的化合物(例如,参照专利文献2及专利文献3)、氧化型聚烯烃(例如,参照专利文献4)等的报告。另外,也报告了通过作为氧化聚烯烃系蜡化合物的脱模剂、和 α -烯烃与马来酸酐或马来酸酐衍生物等的共聚物的组合来实现良好的脱模性及良好的封装外观的方法(例如,参照专利文献5)。

[0004] 专利文献1:日本专利特开平10-36486号公报

[0005] 专利文献2:日本专利特开2001-247748号公报

[0006] 专利文献3:日本专利特开2003-64239号公报

[0007] 专利文献4:日本专利特开2006-182913号公报

[0008] 专利文献5:日本专利特开2005-255978号公报

发明内容

[0009] [发明所要解决的问题]

[0010] 为了提高电子零件装置的生产效率及实现良好的连续成形性,期望进一步提高环氧树脂组合物的脱模性。

[0011] 本公开是鉴于所述现有的情况而成,课题在于提供一种脱模性优异的成形用树脂组合物、及使用其的电子零件装置。

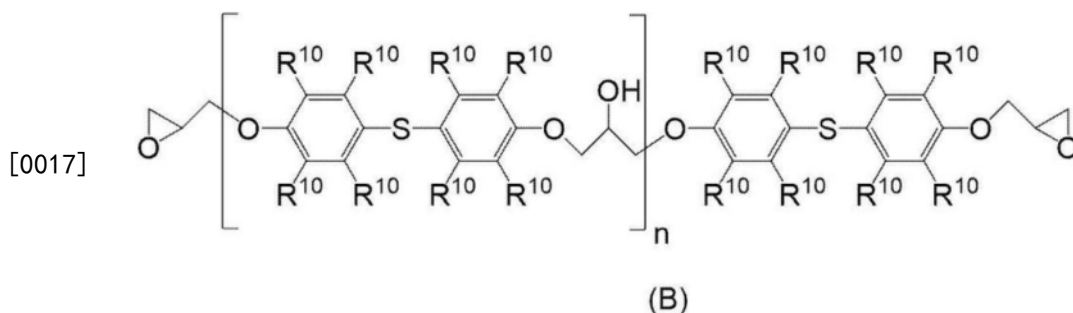
[0012] [解决问题的技术手段]

[0013] 用于实现所述课题的具体手段如下所述。

[0014] <1>一种成形用树脂组合物,含有:含硫原子型环氧树脂;硬化剂;脱模剂;无机填充材;以及碳数5~30的 α -烯烃与马来酸酐及马来酸酐衍生物中的至少一者的共聚物。

[0015] <2>根据<1>所述的成形用树脂组合物,其中,所述含硫原子型环氧树脂包含下述通式(B)所表示的化合物。

[0016] [化1]



[0018] (通式(B)中, R^{10} 表示氢原子或碳数1~18的一价有机基,分别可全部相同也可不同; n 为平均值,表示0~10的数)

[0019] <3>根据<1>或<2>所述的成形用树脂组合物,其中,所述脱模剂包含氧化聚乙烯。

[0020] <4>根据<3>所述的成形用树脂组合物,其中,所述氧化聚乙烯包含直链型氧化聚乙烯。

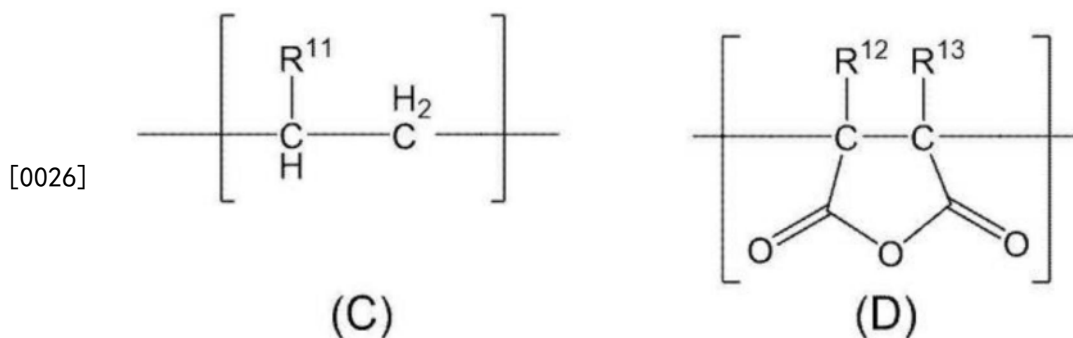
[0021] <5>根据<3>或<4>所述的成形用树脂组合物,其中,所述氧化聚乙烯包含分支型氧化聚乙烯。

[0022] <6>根据<3>至<5>中任一项所述的成形用树脂组合物,其中,所述氧化聚乙烯的重量平均分子量为2800以上。

[0023] <7>根据<3>至<6>中任一项所述的成形用树脂组合物,其中,所述氧化聚乙烯的酸价为2mgKOH/g~50mgKOH/g。

[0024] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的成形用树脂组合物,其中,所述共聚物包含下述通式(C)所表示的结构单元及下述通式(D)所表示的结构单元。

[0025] [化2]



[0027] (通式(C)及通式(D)中, R^{11} 表示碳数3~28的一价脂肪族烷基, R^{12} 及 R^{13} 各自独立地表示氢原子、烷基或芳基)

[0028] <9>一种电子零件装置,包括:支撑构件;电子零件,配置于所述支撑构件上;以及对所述电子零件进行密封的根据<1>至<8>中任一项所述的成形用树脂组合物的硬化物。

[0029] [发明的效果]

[0030] 通过本公开,可提供一种脱模性优异的成形用树脂组合物、及使用其的电子零件装置。

附图说明

[0031] 图1是表示关于实施例1~实施例5以及比较例1~比较例3的剪切脱模强度的变化的图。

[0032] 图2是表示关于实施例6及比较例4的剪切脱模强度的变化的图。

具体实施方式

[0033] 以下,对本公开的实施方式进行详细说明。然而,本公开不限于以下的实施方式。在以下的实施方式中,其构成部件(也包括部件步骤等)除了特别明示的情况以外,并非必须。对于数值及其范围也同样,并不限制本公开。

[0034] 在本公开中,“工序”的用语中,除与其他工序独立的工序以外,即便在无法与其他工序明确区别的情况下,只要实现所述工序的目的,则也包含所述工序。

[0035] 在本公开中,使用“~”所表示的数值范围中包含“~”的前后所记载的数值分别作为最小值及最大值。

[0036] 在本公开中阶段性记载的数值范围中,一个数值范围内所记载的上限值或下限值也可置换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。另外,在本公开中所记载的数值范围中,所述数值范围的上限值或下限值也可置换为实施例中所示的值。

[0037] 在本公开中,各成分中也可包含多种相当的物质。于在组合物中存在多种相当于各成分的物质,只要无特别说明,则各成分的含有率或含量是指组合物中所存在的所述多种物质的合计含有率或含量。

[0038] 在本公开中,在相当于各成分的粒子中也可包含多种粒子。于在组合物中存在多种相当于各成分的粒子的情况下,只要无特别说明,则各成分的粒径是指关于组合物中所存在的所述多种粒子的混合物的值。

[0039] <成形用树脂组合物>

[0040] 本公开的成形用树脂组合物含有:含硫原子型环氧树脂;硬化剂;脱模剂;无机填充材;以及碳数5~30的 α -烯烃与马来酸酐及马来酸酐衍生物中的至少一者的共聚物(以下,有时称为特定共聚物)。

[0041] 本公开的成形用树脂组合物的脱模性优异。其原因虽不明确,但如以下那样推测。

[0042] 特定共聚物在分子内具有源自碳数5~30的 α -烯烃的疏水性结构单元以及源自马来酸酐及马来酸酐衍生物中的至少一者的亲水性结构单元。因此,通过使用特定共聚物,可使脱模剂良好地分散于环氧树脂中,在将成形用树脂组合物硬化而制成硬化物的情况下,脱模剂容易均匀地分散于硬化物中。

[0043] 另外,通过使用含硫原子型环氧树脂,脱模剂容易渗出到硬化物的表面。

[0044] 均匀地分散于硬化物中的脱模剂容易从硬化物的表面均匀地渗出。因此,硬化物容易从模具中脱离。进而,通过在从硬化物的表面渗出的脱模剂附着于模具的表面的状态下反复进行电子零件的密封,附着于模具的表面的脱模剂的量增加,因此硬化物更容易从模具脱离。

[0045] 根据以上内容,推测本公开的成形用树脂组合物的脱模性优异。

[0046] 以下,对构成成形用树脂组合物的各成分进行说明。本公开的成形用树脂组合物含有作为环氧树脂的含硫原子型环氧树脂、硬化剂、脱模剂、无机填充材、以及特定共聚物,

视需要也可包含其他成分。

[0047] (环氧树脂)

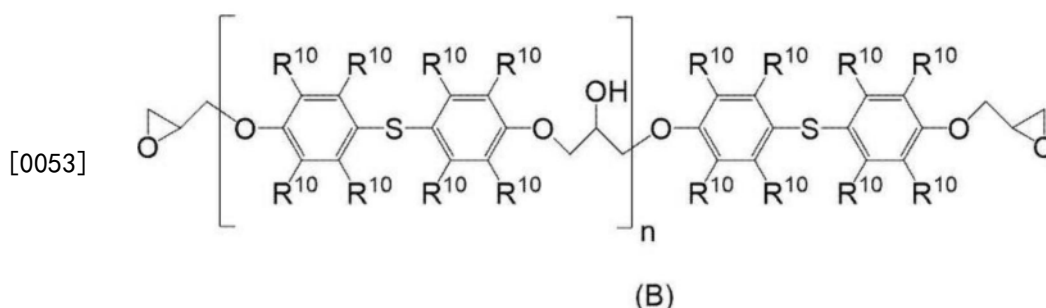
[0048] 本公开的成形用树脂组合物包含作为环氧树脂的含硫原子型环氧树脂。本公开的成形用树脂组合物也可包含含硫原子型环氧树脂以外的其他环氧树脂。

[0049] 在本公开的成形用树脂组合物包含其他环氧树脂的情况下,含硫原子型环氧树脂在环氧树脂中所占的比例优选为5质量%~50质量%,更优选为10质量%~40质量%,进而优选为18质量%~30质量%。

[0050] 就强度、流动性、耐热性、成形性等观点而言,环氧树脂在成形用树脂组合物的整体中所占的质量比例优选为0.5质量%~30质量%,更优选为2质量%~20质量%,进而优选为3.5质量%~13质量%。

[0051] 含硫原子型环氧树脂只要是在分子中包含硫原子的环氧树脂,则其结构并无特别限定。含硫原子型环氧树脂例如可包含具有二苯硫醚结构的环氧化合物,也可包含下述通式(B)所表示的化合物。

[0052] [化3]



[0054] 通式(B)中, R^{10} 表示氢原子或碳数1~18的一价有机基,分别可全部相同也可不同。 n 为平均值,表示0~10的数。

[0055] 作为 R^{10} 所表示的碳数1~18的一价有机基,可列举:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环戊基、环己基等烷基、苯基、甲苯基等芳基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等烷氧基等。

[0056] 通式(B)所表示的化合物中, R^{10} 中氧原子进行取代的位置设为4位及4'位时的3位及3'位为叔丁基、6位及6'位为甲基、除此以外的 R^{10} 为氢原子的YSLV-120TE(日铁化学材料(NIPPON STEEL Chemical&Material)股份有限公司,商品名)等能够作为市售品获取。

[0057] 其他环氧树脂只要是在分子中具有环氧基的环氧树脂,则其种类并无特别限制。

[0058] 作为其他环氧树脂,具体而言可列举:使选自由苯酚、甲酚、二甲酚、间苯二酚、邻苯二酚、双酚A、双酚F等酚化合物及 α -萘酚、 β -萘酚、二羟基萘等萘酚化合物所组成的群组中的至少一种酚性化合物与甲醛、乙醛、丙醛等脂肪族醛化合物在酸性催化剂下缩合或共缩合而获得酚醛清漆树脂并将所述酚醛清漆树脂进行环氧化而获得的酚醛清漆型环氧树脂(苯酚酚醛清漆型环氧树脂、邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂等);使所述酚性化合物与苯甲醛、水杨醛等芳香族醛化合物在酸性催化剂下缩合或共缩合而获得三苯基甲烷型酚树脂并将所述三苯基甲烷型酚树脂进行环氧化而获得的三苯基甲烷型环氧树脂;使所述酚化合物及萘酚化合物与醛化合物在酸性催化剂下共缩合而获得酚醛清漆树脂并将所述酚醛清漆树脂进行环氧化而获得的共聚型环氧树脂;作为双酚A、双酚F等的二缩水甘油醚的二苯基

甲烷型环氧树脂;作为烷基取代或未经取代的联苯酚的二缩水甘油醚的联苯型环氧树脂;作为二苯乙烯系酚化合物的二缩水甘油醚的二苯乙烯型环氧树脂;作为丁二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等醇类的缩水甘油醚的环氧树脂;作为邻苯二甲酸、间苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸等多元羧酸化合物的缩水甘油酯的缩水甘油酯型环氧树脂;将苯胺、二氨基二苯基甲烷、异氰脲酸等的键结于氮原子的活性氢以缩水甘油基取代而获得的缩水甘油胺型环氧树脂;将二环戊二烯与酚化合物的共缩合树脂进行环氧化而获得的二环戊二烯型环氧树脂;将分子内的烯烃键进行环氧化而获得的二环氧化乙烯基环己烯-3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、2-(3,4-环氧基)环己基-5,5-螺环(3,4-环氧基)环己烷-间二恶烷等脂环型环氧树脂;作为对二甲苯改性酚树脂的缩水甘油醚的对二甲苯改性环氧树脂;作为间二甲苯改性酚树脂的缩水甘油醚的间二甲苯改性环氧树脂;作为萘烯改性酚树脂的缩水甘油醚的萘烯改性环氧树脂;作为二环戊二烯改性酚树脂的缩水甘油醚的二环戊二烯改性环氧树脂;作为环戊二烯改性酚树脂的缩水甘油醚的环戊二烯改性环氧树脂;作为多环芳香环改性酚树脂的缩水甘油醚的多环芳香环改性环氧树脂;作为含萘环的酚树脂的缩水甘油醚的萘型环氧树脂;卤化酚酚醛清漆型环氧树脂;对苯二酚型环氧树脂;三羟甲基丙烷型环氧树脂;利用过乙酸等过酸将烯烃键氧化而获得的线状脂肪族环氧树脂;将苯酚芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂、联苯芳烷基树脂等芳烷基型酚树脂进行环氧化而获得的芳烷基型环氧树脂等。进而,也可列举丙烯酸树脂的环氧化物等作为环氧树脂。其他环氧树脂可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0059] 其他环氧树脂优选为包含二苯基甲烷型环氧树脂、三苯基甲烷型环氧树脂、邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂及联苯芳烷基型环氧树脂中的至少任一个,更优选为包含二苯基甲烷型环氧树脂或联苯芳烷基型环氧树脂。

[0060] 环氧树脂的环氧当量(分子量/环氧基数)并无特别限制。就成形性、耐回焊性、电气可靠性等各种特性平衡的观点而言,环氧树脂的环氧当量优选为100g/eq~1000g/eq,更优选为150g/eq~500g/eq。

[0061] 将环氧树脂的环氧当量设为利用依照日本工业标准(Japanese Industrial Standards, JIS) K 7236:2009的方法测定而得的值。

[0062] 在环氧树脂为固体的情况下,环氧树脂的软化点或熔点并无特别限制。就成形性与耐回焊性的观点而言,环氧树脂的软化点或熔点优选为40℃~180℃,就成形用树脂组合物的制备时的操作性的观点而言,更优选为50℃~130℃。

[0063] 将环氧树脂的熔点或软化点设为利用依据示差扫描热量测定(Differential Scanning Calorimetry, DSC)或JIS K 7234:1986的方法(环球法)测定而得的值。

[0064] (硬化剂)

[0065] 本公开的成形用树脂组合物包含硬化剂。

[0066] 作为硬化剂,就成形性及可靠性的观点而言,优选为酚硬化剂。作为硬化剂,就将硬化物的介电常数及介电损耗角正切抑制得低的观点而言,优选为活性酯化合物。作为硬化剂,也可使用酚硬化剂及活性酯化合物以外的其他硬化剂。作为其他硬化剂,可列举酸酐硬化剂、胺硬化剂等。

[0067] 成形用树脂组合物可仅包含一种硬化剂,也可包含两种以上。

[0068] 在成形用树脂组合物包含两种以上的硬化剂的情况下,可使用两种以上的酚硬化

剂,也可使用两种以上的活性酯化合物,也可并用酚硬化剂与活性酯化合物。

[0069] -活性酯化合物-

[0070] 此处,活性酯化合物是指一分子中具有一个以上的与环氧基反应的酯基且具有环氧树脂的硬化作用的化合物。

[0071] 若使用活性酯化合物作为硬化剂,则与单独使用酚硬化剂作为硬化剂的情况相比,可将硬化物的介电常数及介电损耗角正切抑制得低。其理由推测如下。

[0072] 在环氧树脂与酚硬化剂的反应中会产生二级羟基。相对于此,在环氧树脂与活性酯化合物的反应中,产生酯基而代替二级羟基。推测由于酯基与二级羟基相比极性低,因此包含活性酯化合物作为硬化剂的成形用树脂组合物与仅包含产生二级羟基的硬化剂来作为硬化剂的成形用树脂组合物相比,可将硬化物的介电常数及介电损耗角正切抑制得低。

[0073] 另外,硬化物中的极性基提高了硬化物的吸水性,通过使用活性酯化合物作为硬化剂,可抑制硬化物的极性基浓度,可抑制硬化物的吸水性。而且,推测通过抑制硬化物的吸水性,即,抑制作为极性分子的 H_2O 的含量,可将硬化物的介电常数及介电损耗角正切抑制得更低。

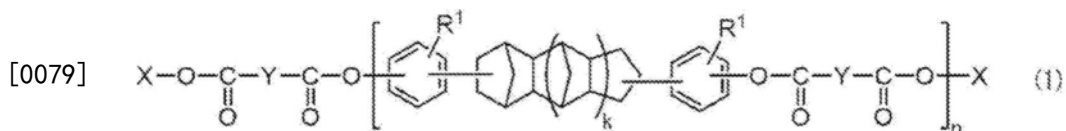
[0074] 活性酯化合物只要为在分子中具有一个以上的与环氧基反应的酯基的化合物,则其种类并无特别限制。作为活性酯化合物,可列举:苯酚酯化合物、硫酚酯化合物、N-羟基胺酯化合物、杂环羟基化合物的酯化物等。

[0075] 作为活性酯化合物,例如可列举由脂肪族羧酸及芳香族羧酸中的至少一种与脂肪族羟基化合物及芳香族羟基化合物中的至少一种获得的酯化合物。将脂肪族化合物作为缩聚成分的酯化合物通过具有脂肪族链而存在与环氧树脂的相容性优异的倾向。将芳香族化合物作为缩聚成分的酯化合物通过具有芳香环而存在耐热性优异的倾向。

[0076] 作为活性酯化合物的具体例,可列举通过芳香族羧酸与酚性羟基的缩合反应而获得的芳香族酯。其中,优选为将苯、萘、联苯、二苯基丙烷、二苯基甲烷、二苯醚、二苯基磺酸等芳香环的2个~4个氢原子经羧基取代而成的芳香族羧酸成分,所述芳香环的1个氢原子经羟基取代而成的一元酚,和所述芳香环的2个~4个氢原子经羟基取代而成的多元酚的混合物作为原材料且通过芳香族羧酸与酚性羟基的缩合反应而获得的芳香族酯。即,优选为具有源自所述芳香族羧酸成分的结构单元、源自所述一元酚的结构单元与源自所述多元酚的结构单元的芳香族酯。

[0077] 作为活性酯化合物的具体例,可列举日本专利特开2012-246367号公报中记载的、具有酚化合物经由脂肪族环状烃基结节而成的分子结构的酚树脂、以及具有使芳香族二羧酸或其卤化物与芳香族单羟基化合物反应而获得的结构的活性酯树脂。作为所述活性酯树脂,优选为下述结构式(1)所表示的化合物。

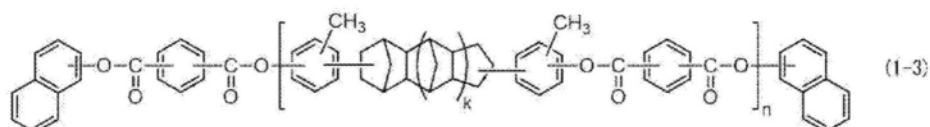
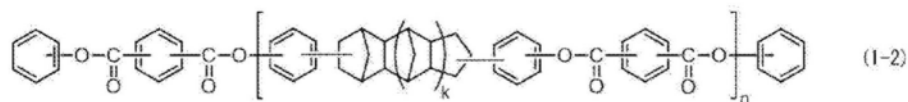
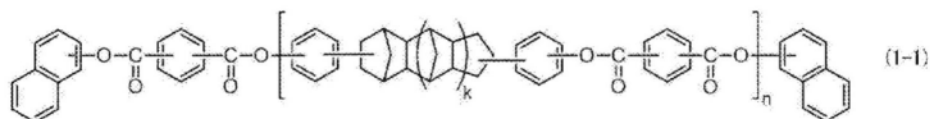
[0078] [化4]



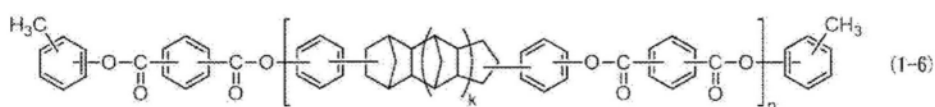
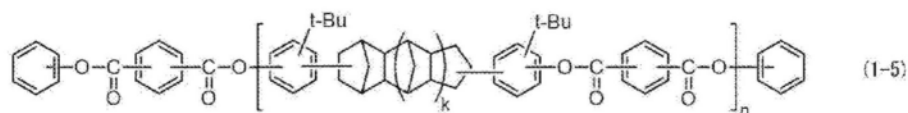
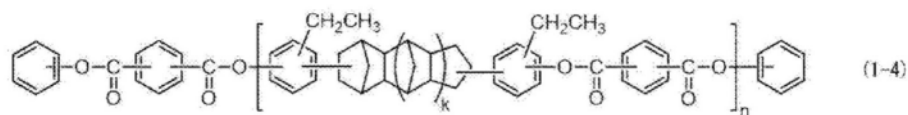
[0080] 结构式(1)中, R^1 为氢原子、碳数1~4的烷基或苯基,X为未经取代的苯环、未经取代的萘环、经碳数1~4的烷基取代而成的苯环或萘环、或联苯基,Y为苯环、萘环、或经碳数1~4的烷基取代而成的苯环或萘环,k为0或1,n表示重复数的平均且为0~5。

[0081] 作为结构式(1)所表示的化合物的具体例,例如可列举下述的例示化合物(1-1)~(1-10)。结构式中的t-Bu为叔丁基。

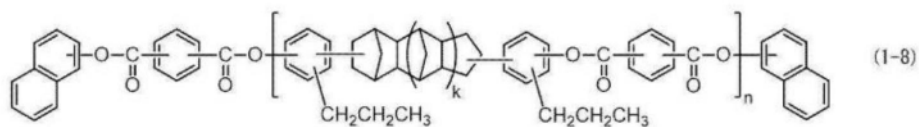
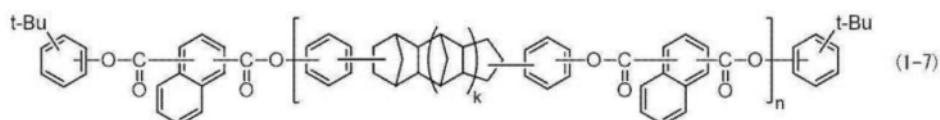
[0082] [化5]



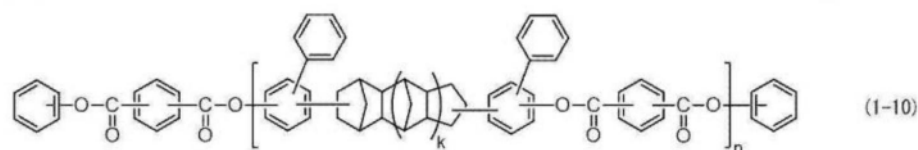
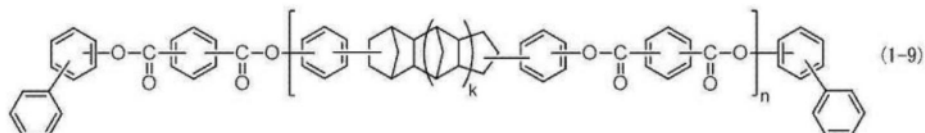
[0083]



[0084] [化6]



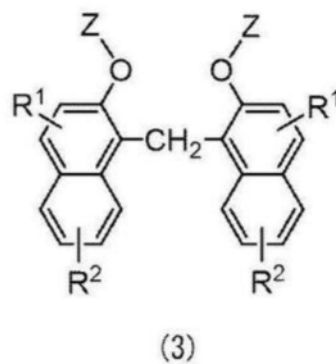
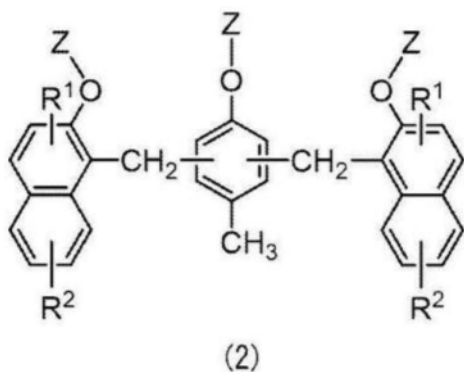
[0085]



[0086] 作为活性酯化合物的其他具体例,可列举日本专利特开2014-114352号公报中记载的下述结构式(2)所表示的化合物及下述结构式(3)所表示的化合物。

[0087] [化7]

[0088]

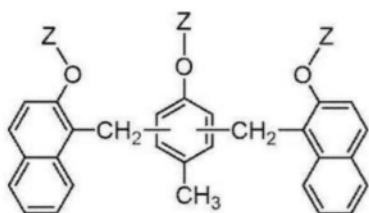


[0089] 结构式(2)中, R^1 及 R^2 分别独立地为氢原子、碳数1~4的烷基、或碳数1~4的烷氧基, Z 为选自由未经取代的苯甲酰基、未经取代的萘甲酰基、经碳数1~4的烷基取代而成的苯甲酰基或萘甲酰基、以及碳数2~6的酰基所组成的群组中的酯形成结构部位(z1)或氢原子(z2), Z 中的至少一个为酯形成结构部位(z1)。

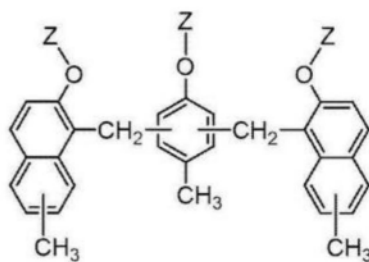
[0090] 结构式(3)中, R^1 及 R^2 分别独立地为氢原子、碳数1~4的烷基、或碳数1~4的烷氧基, Z 为选自由未经取代的苯甲酰基、未经取代的萘甲酰基、经碳数1~4的烷基取代而成的苯甲酰基或萘甲酰基、以及碳数2~6的酰基所组成的群组中的酯形成结构部位(z1)或氢原子(z2), Z 中的至少一个为酯形成结构部位(z1)。

[0091] 作为结构式(2)所表示的化合物的具体例,例如可列举下述的例示化合物(2-1)~(2-6)。

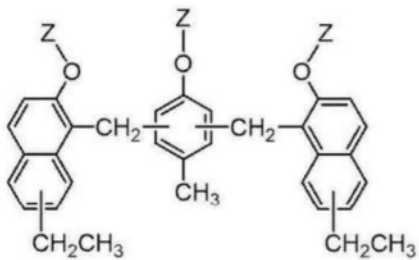
[0092] [化8]



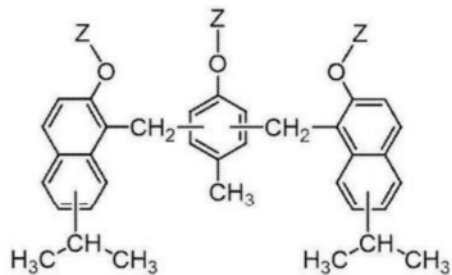
(2-1)



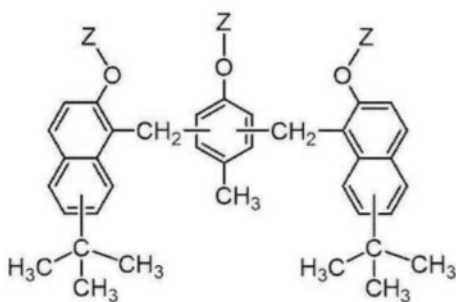
(2-2)



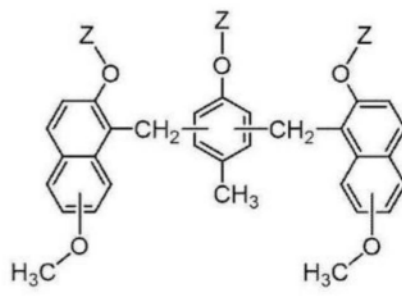
(2-3)



(2-4)



(2-5)

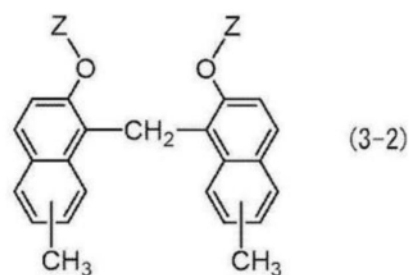
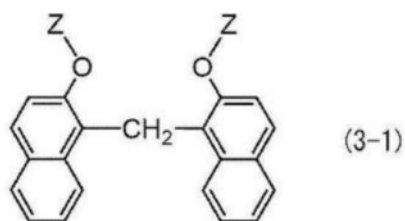


(2-6)

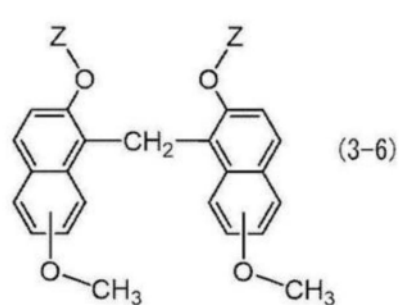
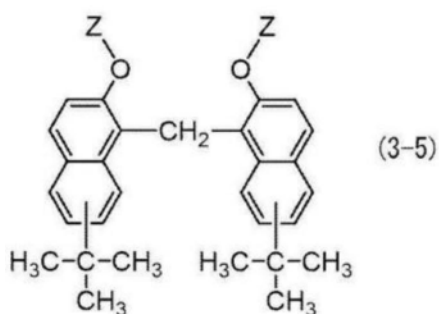
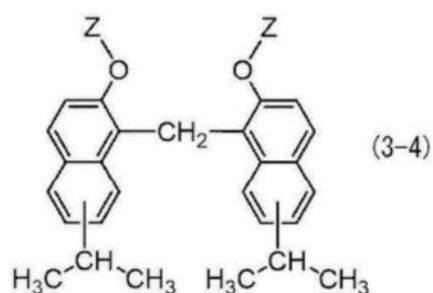
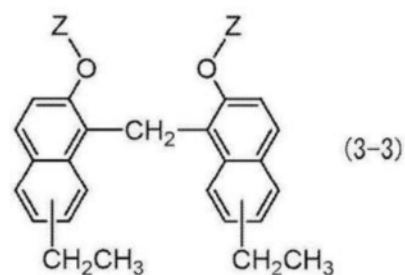
[0093]

[0094] 作为结构式 (3) 所表示的化合物的具体例, 例如可列举下述的例示化合物 (3-1) ~ (3-6)。

[0095] [化9]



[0096]



[0097] 作为活性酯化合物,也可使用市售品。作为活性酯化合物的市售品,含有二环戊二烯型二苯酚结构的活性酯化合物可列举“EXB9451”、“EXB9460”、“EXB9460S”、“HPC-8000-65T”(迪爱生(DIC)股份有限公司制造);含有芳香族结构的活性酯化合物可列举“EXB9416-70BK”、“EXB-8”、“EXB-9425”(迪爱生(DIC)股份有限公司制造);含有苯酚酚醛清漆的乙酰化物的活性酯化合物可列举“DC808”(三菱化学股份有限公司制造);含有苯酚酚醛清漆的苯甲酰基化物的活性酯化合物可列举“YLH1026”(三菱化学股份有限公司制造)等。

[0098] 活性酯化合物的酯当量(分子量/酯基数)并无特别限制。就成形性、耐回焊性、电气可靠性等各种特性平衡的观点而言,优选为150g/eq~400g/eq,更优选为170g/eq~300g/eq,进而优选为200g/eq~250g/eq。

[0099] 将活性酯化合物的酯当量设为通过依照JIS K 0070:1992的方法测定而得的值。

[0100] -酚硬化剂-

[0101] 作为酚硬化剂,具体而言可列举:间苯二酚、邻苯二酚、双酚A、双酚F、经取代或未经取代的联苯酚等多元酚化合物;使选自苯酚、甲酚、二甲酚、间苯二酚、邻苯二酚、双酚A、双酚F、苯基苯酚、氨基苯酚等酚化合物及 α -萘酚、 β -萘酚、二羟基萘等萘酚化合物所组成的群组中的至少一种酚性化合物与甲醛、乙醛、丙醛等醛化合物在酸性催化剂下缩合或共缩合而获得的酚醛清漆型酚树脂;由所述酚性化合物与二甲氧基对二甲苯、双(甲氧基甲

基)联苯等合成的苯酚芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂等芳烷基型酚树脂;对二甲苯改性酚树脂、间二甲苯改性酚树脂;三聚氰胺改性酚树脂;萜烯改性酚树脂;由所述酚性化合物与二环戊二烯通过共聚而合成的二环戊二烯型酚树脂及二环戊二烯型萘酚树脂;环戊二烯改性酚树脂;多环芳香环改性酚树脂;联苯型酚树脂;使所述酚性化合物与苯甲醛、水杨醛等芳香族醛化合物在酸性催化剂下进行缩合或共缩合而获得的三苯基甲烷型酚树脂;将这些两种以上共聚而获得的酚树脂等。这些酚硬化剂可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0102] 酚硬化剂的羟基当量并无特别限制。就成形性、耐回焊性、电气可靠性等各种特性平衡的观点而言,酚硬化剂的羟基当量优选为70g/eq~1000g/eq,更优选为80g/eq~500g/eq。

[0103] 酚硬化剂的羟基当量设为通过依照JIS K 0070:1992的方法测定而得的值。

[0104] 环氧树脂与硬化剂的当量比,即,硬化剂中的官能基数相对于环氧树脂中的官能基数的比(硬化剂中的官能基数/环氧树脂中的官能基数)并无特别限制。就将各自的未反应成分抑制得少的观点而言,优选为设定为0.5~2.0的范围,更优选为设定为0.6~1.3的范围。就成形性与耐回焊性的观点而言,进而优选为设定为0.8~1.2的范围。

[0105] 在并用活性酯化合物与酚硬化剂作为硬化剂的情况下,活性酯化合物中所含的酯基与酚硬化剂中所含的酚性羟基的摩尔比率(酯基/酚性羟基)优选为9/1~1/9,更优选为8/2~2/8,进而优选为3/7~7/3。

[0106] 在并用活性酯化合物与酚硬化剂作为硬化剂的情况下,就将成形用树脂组合物硬化后的弯曲强度优异的观点及将硬化物的介电损耗角正切抑制得低的观点而言,活性酯化合物在活性酯化合物与酚硬化剂的合计量中所占的质量比例优选为40质量%~90质量%,更优选为50质量%~80质量%,进而优选为55质量%~70质量%。

[0107] 在并用活性酯化合物与酚硬化剂作为硬化剂的情况下,就将成形用树脂组合物硬化后的弯曲强度优异的观点及将硬化物的介电损耗角正切抑制得低的观点而言,酚硬化剂在活性酯化合物与酚硬化剂的合计量中所占的质量比例优选为10质量%~60质量%,更优选为20质量%~50质量%,进而优选为30质量%~45质量%。

[0108] 硬化剂的软化点或熔点并无特别限制。就成形性及耐回焊性的观点而言,硬化剂的软化点或熔点优选为40℃~180℃,就成形用树脂组合物的制造时的操作性的观点而言,更优选为50℃~130℃。

[0109] 硬化剂的熔点或软化点设为与环氧树脂的熔点或软化点同样地测定而得的值。

[0110] (无机填充材)

[0111] 本公开的成形用树脂组合物含有无机填充材。无机填充材的种类并无特别限制。具体而言,可列举:熔融二氧化硅、结晶二氧化硅等二氧化硅、玻璃、氧化铝、氮化铝、氮化硼、滑石、黏土、云母、钛酸钙、钛酸钡等无机材料。也可使用具有阻燃效果的无机填充材。作为具有阻燃效果的无机填充材,可列举:氢氧化铝、氢氧化镁、镁与锌的复合氢氧化物等复合金属氢氧化物、硼酸锌等。

[0112] 在无机填充材中,就降低线膨胀系数的观点而言,优选为熔融二氧化硅等二氧化硅,就高热传导性的观点而言,优选为氧化铝。就进一步降低介电损耗角正切的观点而言,优选为氮化硼。无机填充材可单独使用一种,也可组合两种以上使用。作为无机填充材的形态,可列举粉末、将粉末球形化的珠粒、纤维等。

[0113] 无机填充材的平均粒径并无特别限制。例如,体积平均粒径优选为 $0.2\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$,更优选为 $0.5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0114] 若体积平均粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,则存在成形用树脂组合物的粘度的上升得到进一步抑制的倾向。若体积平均粒径为 $50\mu\text{m}$ 以下,则存在向狭窄的间隙的填充性进一步提高的倾向。无机填充材的体积平均粒径是指通过激光衍射散射法粒度分布测定装置且作为体积平均粒径(D50)测定而得的值。

[0115] 成形用树脂组合物或其硬化物中的无机填充材的体积平均粒径可通过公知的方法进行测定。作为一例,使用有机溶剂、硝酸、王水等,从成形用树脂组合物或硬化物中提取无机填充材,利用超声波分散机等充分地分散,而制备分散液。可根据使用所述分散液并通过激光衍射散射法粒度分布测定装置测定而得的体积基准的粒度分布,测定无机填充材的体积平均粒径。或者,可根据利用扫描型电子显微镜对将硬化物埋入透明的环氧树脂等中并研磨后获得的剖面进行观察而获得的体积基准的粒度分布,测定无机填充材的体积平均粒径。进而,也可通过使用聚焦离子束(Focused Ion Beam, FIB)装置(聚焦离子束扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM))等连续地进行硬化物的二维剖面观察并进行三维结构分析而测定。

[0116] 就成形用树脂组合物的流动性的观点而言,无机填充材的粒子形状较方形而言优选为球状,另外,无机填充材的粒度分布优选为大范围地分布。

[0117] 就控制成形用树脂组合物的硬化物的流动性及强度的观点而言,成形用树脂组合物中所含的无机填充材整体的含有率相对于成形用树脂组合物整体而言优选为超过50体积%,更优选为超过55体积%,进而优选为超过55体积%且为90体积%以下,特别优选为60体积%~85质量%。

[0118] 成形用树脂组合物中的无机填充材的含有率(体积%)可通过下述方法求出。

[0119] 利用扫描型电子显微镜(SEM)拍摄成形用树脂组合物的硬化物的薄片试样。在SEM图像中确定任意的面积S,求出面积S所含的无机填充材的总面积A。将无机填充材的总面积A除以面积S而得的值换算成百分率(%),将所述值设为无机填充材在成形用树脂组合物中所占的含有率(体积%)。

[0120] 面积S设为相对于无机填充材的大小而言充分大的面积。例如,设为含有100个以上无机填充材的大小。面积S也可多个切断面的合计。

[0121] 无机填充材有时在成形用树脂组合物的硬化时的重力方向上存在比例产生偏差。在所述情况下,在利用SEM拍摄时,对硬化物的重力方向整体进行拍摄,并确定包含硬化物的重力方向整体在内的面积S。

[0122] (脱模剂)

[0123] 就获得成形时的与模具的良好的脱模性的观点而言,本公开的成形用树脂组合物包含脱模剂。脱模剂并无特别限制,可使用现有公知的脱模剂。具体而言,可列举:棕榈蜡、褐煤酸、硬脂酸等高级脂肪酸、高级脂肪酸金属盐、褐煤酸酯等酯系蜡、氧化聚乙烯、非氧化聚乙烯等聚烯烃系蜡等。脱模剂可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0124] 就脱模性、流动性及封装污染的观点而言,作为脱模剂,优选为包含聚烯烃系蜡,其中更优选为包含氧化聚乙烯。氧化聚乙烯可为直链型氧化聚乙烯,也可分支型氧化聚乙烯。也可并用直链型氧化聚乙烯与分支型氧化聚乙烯。

[0125] 此处,所谓直链型氧化聚乙烯是指侧链烷基链的碳数为主链烷基链的碳数的10%以下左右的氧化聚乙烯,一般而言,针入度为2以下的氧化聚乙烯被分类为直链型氧化聚乙烯。直链型氧化聚乙烯与同分子量、同酸价的分支型氧化聚乙烯相比,存在烷基链的效率高、容易从基底树脂渗出、脱模性高的倾向。无机填充材的调配量越多,另外,直链型氧化聚乙烯的重量平均分子量越大,所述倾向越明显。

[0126] 就脱模性的观点而言,氧化聚乙烯的重量平均分子量优选为2800以上,就接着性及防止模具-封装污染的观点而言,氧化聚乙烯的重量平均分子量优选为30000以下,更优选为2800~30000,进而优选为2900~20000,特别优选为3000~15000。此处,重量平均分子量是指利用高温凝胶渗透色谱仪(gel permeation chromatograph, GPC)测定而得的值。测定方法如以下那样。

[0127] 测定器:沃特世(Waters)公司制造的高温GPC

[0128] 管柱:聚合物实验室(Polymer Laboratories)公司制造的商品名PLgel10 μ m MIXED-B(7.5mm $\times$ 300mm) $\times$ 2根

[0129] 流量:1.0ml/分钟(试样浓度:0.3w/vol%)

[0130] 注入量:100 μ l

[0131] 就封装污染与模具脱模性的平衡的方面而言,氧化聚烯烃的酸价优选为2mgKOH/g~50mgKOH/g,更优选为10mgKOH/g~40mgKOH/g,进而优选为15mgKOH/g~30mgKOH/g。只要酸价为5mgKOH/g以上,则存在更容易抑制封装污染的倾向,只要为50mgKOH/g以下,则存在模具脱模性进一步提高的倾向。

[0132] 本公开中,将氧化聚烯烃的酸价设为利用依照JIS K 5902:1969的方法测定而得的值。

[0133] 脱模剂的含量相对于含硫原子型环氧树脂100质量份而言优选为1质量份~30质量份,更优选为5质量份~25质量份,进而优选为7质量份~20质量份。若脱模剂的量相对于含硫原子型环氧树脂100质量份而言为1质量份以上,则存在可充分获得脱模性的倾向。若为30质量份以下,则存在可获得更良好的接着性的倾向。

[0134] 脱模剂的含量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言优选为0.01质量份~10质量份,更优选为0.1质量份~5质量份。若脱模剂的量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言为0.01质量份以上,则存在可充分获得脱模性的倾向。若为10质量份以下,则存在可获得更良好的接着性的倾向。

[0135] 在脱模剂包含氧化聚乙烯的情况下,氧化聚乙烯的含量相对于含硫原子型环氧树脂100质量份而言优选为1质量份~30质量份,更优选为5质量份~25质量份,进而优选为7质量份~20质量份。若氧化聚乙烯的量相对于含硫原子型环氧树脂100质量份而言为1质量份以上,则存在可充分地获得脱模性的倾向。若为30质量份以下,则存在可获得更良好的接着性的倾向。

[0136] 氧化聚乙烯的含量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言优选为0.01质量份~10质量份,更优选为0.1质量份~5质量份。若氧化聚乙烯的量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言为0.01质量份以上,则存在可充分地获得脱模性的倾向。若为10质量份以下,则存在可获得更良好的接着性的倾向。

[0137] (特定共聚物)

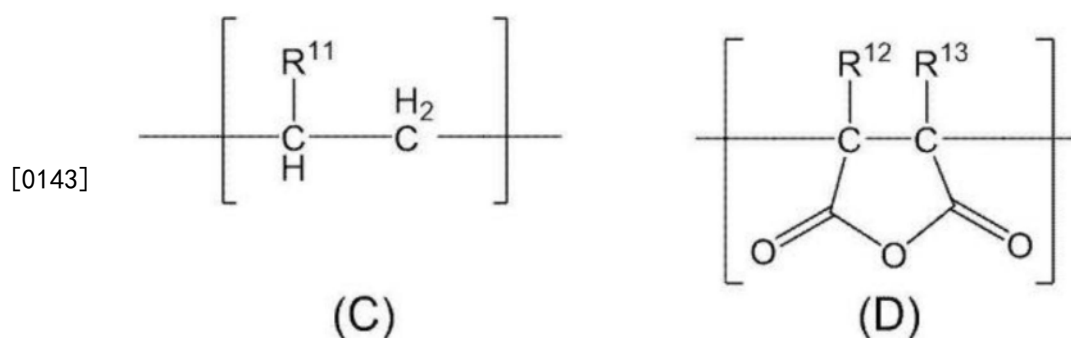
[0138] 本公开的成形用树脂组合物包含特定共聚物。

[0139] 作为特定共聚物中使用的碳数5~30的 α -烯烃,并无特别限制。作为碳数5~30的 α -烯烃的具体例,可列举:1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十三烯、1-十四烯、1-十五烯、1-十六烯、1-十七烯、1-十八烯、1-十九烯、1-二十烯、1-二十二烯、1-二十三烯、1-二十四烯、1-二十五烯、1-二十六烯、1-二十七烯等直链型 α -烯烃、3-甲基-1-丁烯、3,4-二甲基-戊烯、3-甲基-1-壬烯、3,4-二甲基-辛烯、3-乙基-1-十二烯、4-甲基-5-乙基-1-十八烯、3,4,5-三乙基-1-二十烯等分支型 α -烯烃等,这些可单独使用,也可组合两种以上使用。其中,优选为碳数10~25的直链型 α -烯烃,更优选为1-二十烯、1-二十二烯、1-二十三烯等碳数15~25的直链型 α -烯烃。

[0140] 作为特定共聚物中使用的马来酸酐衍生物,可列举甲基马来酸酐、二甲基马来酸酐等。

[0141] 特定共聚物优选为包含下述通式(C)所表示的结构单元及下述通式(D)所表示的结构单元。

[0142] [化10]



[0144] 通式(C)及通式(D)中, R^{11} 表示碳数3~28的一价脂肪族烃基, R^{12} 及 R^{13} 各自独立地表示氢原子、烷基或芳基。

[0145] 通式(C)中,作为 R^{11} 所表示的碳数3~28的一价脂肪族烃基的具体例,可列举从所述碳数5~30的 α -烯烃中除去乙烯基($-\text{CH}=\text{CH}_2$)的部分后的一价残基。作为 R^{11} ,优选为碳数13~23的直链型烃基,更优选为正十八烷基、正二十烷基、正二十一烷基等碳数18~21的直链型烃基。

[0146] 通式(D)中,作为 R^{12} 或 R^{13} 所示的烷基,可列举碳数1~4的烷基,优选为甲基。

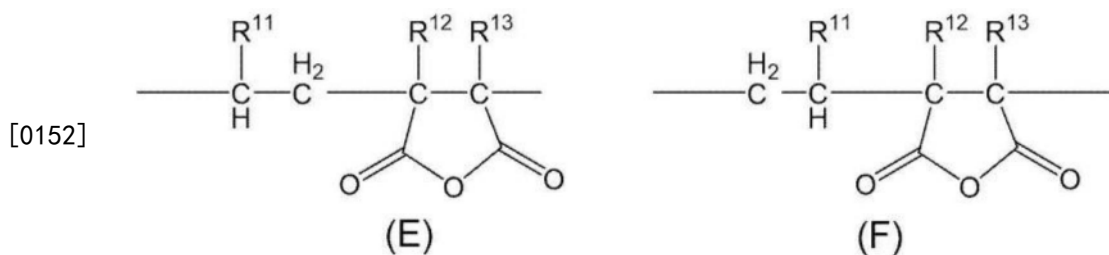
[0147] 通式(D)中,作为 R^{12} 或 R^{13} 所示的芳基,优选为苯基。

[0148] 通式(D)中, R^{12} 或 R^{13} 优选为氢原子。

[0149] 通式(C)所表示的结构单元与通式(D)所表示的结构单元的共聚比并无特别限制,在将通式(C)所表示的结构单元设为X摩尔、通式(D)所表示的结构单元设为Y摩尔的情况下,X/Y优选为1/2~10/1,更优选为2/3~5/1,进而优选为3/4~2/1,特别优选为大致等摩尔程度的1/1左右。

[0150] 在通式(C)所表示的结构单元与通式(D)所表示的结构单元键结的情况下,可为下述通式(E)及下述通式(F)中的任一种状态。此外,在下述通式(E)及下述通式(F)中, R^{11} ~ R^{13} 的具体例及优选的例子与通式(C)及通式(D)的情况相同。

[0151] [化11]



[0153] 特定共聚物可为无规、嵌段及接枝共聚物等中的任一种结构。

[0154] 在特定共聚物包含通式 (C) 所表示的结构单元及通式 (D) 所表示的结构单元的情况下,可包含通式 (C) 所表示的结构单元及通式 (D) 所表示的结构单元以外的其他结构单元,也可不包含。其他结构单元在特定共聚物的全部结构单元中所占的比例优选为0摩尔%~50摩尔%,更优选为0摩尔%~35摩尔%,进而优选为0摩尔%~20摩尔%。

[0155] 关于特定共聚物,源自特定共聚物中所含的马来酸酐及马来酸酐衍生物中的至少一者的结构单元的至少一部分可水解而具有羧基。

[0156] 作为特定共聚物的制造方法,并无特别限制,可使用使原材料反应等一般的共聚方法。反应中也可使用能够溶解 α -烯烃与马来酸酐的有机溶剂等。作为有机溶剂,并无特别限制,优选为甲苯,也可使用醇系溶剂、醚系溶剂、胺系溶剂等。反应温度根据所使用的有机溶剂的种类而不同,就反应性、生产性等观点而言,优选为设为50℃~200℃,更优选为80℃~120℃。只要可获得特定共聚物,则反应时间并无特别限制,就生产性的观点而言,优选为设为1小时~30小时,更优选为2小时~15小时,进而优选为4小时~10小时。可在反应结束后视需要在加热减压下等除去未反应成分、有机溶剂等。其条件优选为将温度设为100℃~220℃、更优选为120℃~180℃且将压力设为 13.3×10^3 Pa以下、更优选为 8×10^3 Pa以下、并将时间设为0.5小时~10小时。另外,在反应中也可视需要添加胺系催化剂、酸催化剂等反应催化剂。反应体系的pH值优选为设为1~10左右。

[0157] 特定共聚物也可使用市售品。作为市售品,能够获取使用1-二十烯、1-二十二烯及1-二十三烯作为原料的日产艾克特(NISSAN ELECTOL)WPB-1(日油股份有限公司制造的商品名)。

[0158] 就防止模具-封装污染及成形性的观点而言,特定共聚物的重量平均分子量优选为5000~100000,更优选为10000~70000,进而优选为15000~50000。只要重量平均分子量为5000以上,则存在模具-封装污染防止效果变得充分的倾向,只要为100000以下,则存在特定共聚物的软化点不会过度上升且可抑制混练性等的恶化的倾向。

[0159] 此处,特定共聚物的重量平均分子量是通过利用凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)进行测定并使用标准聚苯乙烯的标准曲线进行换算而导出。GPC的条件如下所示那样。

[0160] -GPC条件-

[0161] 泵:日立L-6000型(日立制作所股份有限公司制造)

[0162] 管柱:以下共计3根

[0163] Gelpack GL-R420

[0164] Gelpack GL-R430

[0165] Gelpack GL-R440

[0166] (以上为昭和电工材料技术服务(Showa Denko Materials Techno Service)股份有限公司制造,商品名)

[0167] 洗脱液:四氢呋喃

[0168] 测定温度:25°C

[0169] 流量:2.05mL/分钟

[0170] 检测器:日立L-3300型RI(日立制作所股份有限公司制造)

[0171] 特定共聚物的含量相对于含硫原子型环氧树脂100质量份而言优选为0.01质量份~10质量份,更优选为0.5质量份~5质量份,进而优选为1质量份~4质量份。若特定共聚物的量相对于含硫原子型环氧树脂100质量份而言为10质量份以下,则存在可充分地获得脱模性的倾向。若为0.5质量份以上,则存在接着性及模具-封装污染的改善效果变得充分的倾向。

[0172] 特定共聚物的含量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言优选为0.01质量份~10质量份,更优选为0.1质量份~5质量份。若特定共聚物的量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言为0.01质量份以上,则存在可充分地获得脱模性的倾向。若为10质量份以下,则存在接着性及模具-封装污染的改善效果变得充分的倾向。

[0173] (硬化促进剂)

[0174] 本公开的成形用树脂组合物也可视需要包含硬化促进剂。硬化促进剂的种类并无特别限制,可根据环氧树脂的种类、成形用树脂组合物的所需的特性等来选择。

[0175] 作为硬化促进剂,可列举:1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬烯-5(1,5-Diazabicyclo[4.3.0]nonene-5,DBN)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7(1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecene-7,DBU)等二氮杂双环烯烃、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑等环状脒化合物;所述环状脒化合物的衍生物;所述环状脒化合物或其衍生物的苯酚酚醛清漆盐;在这些化合物上加成马来酸酐、1,4-苯醌、2,5-甲苯醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、苯基-1,4-苯醌等醌化合物、重氮苯基甲烷等具有 π 键的化合物而形成的具有分子内极化的化合物;DBU的四苯基硼盐、DBN的四苯基硼盐、2-乙基-4-甲基咪唑的四苯基硼盐、N-甲基吗啉的四苯基硼盐等环状脒鎓化合物;吡啶、三乙胺、三乙二胺、苄基二甲胺、三乙醇胺、二甲基氨基乙醇、三(二甲基氨基甲基)苯酚等三级胺化合物;所述三级胺化合物的衍生物;乙酸四-正丁基铵、磷酸四-正丁基铵、乙酸四乙基铵、苯甲酸四-正己基铵、氢氧化四丙基铵等铵盐化合物;乙基膦、苯基膦等伯膦、二甲基膦、二苯基膦等仲膦、三苯基膦、二苯基(对甲苯)膦、三(烷基苯基)膦、三(烷氧基苯基)膦、三(烷基-烷氧基苯基)膦、三(二烷基苯基)膦、三(三烷基苯基)膦、三(四烷基苯基)膦、三(二烷氧基苯基)膦、三(三烷氧基苯基)膦、三(四烷氧基苯基)膦、三烷基膦、二烷基芳基膦、烷基二芳基膦、三萘基膦、三(苄基)膦等三级膦等有机膦;所述有机膦与有机硼类的络合物等膦化合物;将马来酸酐、1,4-苯醌、2,5-甲苯醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、苯基-1,4-苯醌、蒽醌等醌化合物、重氮苯基甲烷等具有 π 键的化合物与所述有机膦或所述膦化合物加成而形成的具有分子内极化的化合物;在使所述有机膦或所述膦化合物与4-溴苯酚、3-溴苯酚、2-溴苯酚、4-氯苯酚、3-氯苯酚、2-氯苯酚、4-碘苯酚、3-碘苯酚、2-碘苯酚、4-溴-2-甲基苯酚、4-溴-3-甲基苯酚、4-溴-

2,6-二甲基苯酚、4-溴-3,5-二甲基苯酚、4-溴-2,6-二-叔丁基苯酚、4-氯-1-萘酚、1-溴-2-萘酚、6-溴-2-萘酚、4-溴-4'-羟基联苯等卤化苯酚化合物反应后经过脱卤化氢的工序而获得的具有分子内极化的化合物;四苯基磷等四取代磷、四苯基磷四-对甲苯硼酸盐等四取代磷的四苯基硼酸盐;四取代磷与酚化合物的盐等四取代磷化合物;四烷基磷与芳香族羧酸酐的部分水解物的盐;磷酸酯甜菜碱化合物;磷化合物与硅烷化合物的加成物等。

[0176] 硬化促进剂可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0177] 这些中,硬化促进剂优选为包含有机磷的硬化促进剂。作为包含有机磷的硬化促进剂,可列举所述有机磷、所述有机磷与有机硼类的络合物等磷化合物、对所述有机磷或所述磷化合物加成具有 π 键的化合物而形成的具有分子内极化的化合物等。

[0178] 这些中,作为特别优选的硬化促进剂,可列举:三苯基磷、三苯基磷与醌化合物的加成物;三丁基磷与醌化合物的加成物;三-对甲苯基磷与醌化合物的加成物等。

[0179] 在成形用树脂组合物包含硬化促进剂的情况下,其量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言优选为0.1质量份~30质量份,更优选为1质量份~15质量份。若硬化促进剂的量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言为0.1质量份以上,则存在在短时间内良好地进行硬化的倾向。若硬化促进剂的量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言为30质量份以下,则存在可获得硬化速度不会过快且良好的成形品的倾向。

[0180] (应力松弛剂)

[0181] 本公开的成形用树脂组合物可包含应力松弛剂。通过包含应力松弛剂,可进一步降低封装的翘曲变形及封装裂纹的产生。作为应力松弛剂,可列举通常使用的公知的应力松弛剂(可挠剂)。具体而言,可列举:硅酮系、苯乙烯系、烯烃系、氨基甲酸酯系、聚酯系、聚醚系、聚酰胺系、聚丁二烯系等热塑性弹性体;茛-苯乙烯-香豆酮共聚物等;三苯基氧化磷、磷酸酯等有机磷化合物;天然橡胶(natural rubber, NR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(acrylonitrile butadiene rubber, NBR)、丙烯酸橡胶、氨基甲酸酯橡胶、硅酮粉末等橡胶粒子;甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丁二烯共聚物(methacrylate methyl styrene butadiene, MBS)、甲基丙烯酸甲酯-硅酮共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物等具有核-壳结构的橡胶粒子等。应力松弛剂可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0182] 作为硅酮系应力松弛剂,可列举具有环氧基的硅酮系应力松弛剂、具有氨基的硅酮系应力松弛剂、将这些进行聚醚改性而成的硅酮系应力松弛剂等,更优选为具有环氧基的硅酮化合物、聚醚系硅酮化合物等硅酮化合物。

[0183] 就介电损耗角正切的观点而言,应力松弛剂优选为包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物及三苯基氧化磷中的至少任一者。

[0184] 在成形用树脂组合物包含应力松弛剂的情况下,其量例如相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言优选为1质量份~35质量份,更优选为2质量份~34质量份。

[0185] 在应力松弛剂包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物及三苯基氧化磷中的至少一者的情况下,其量例如相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言优选为1质量份~30质量份,更优选为2质量份~20质量份。

[0186] 硅酮系应力松弛剂的含量例如相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言可为2质量份以下,也可为1质量份以下。成形用树脂组合物也可不包含硅酮系应力松弛剂。硅酮系应力松弛剂的含量的下限值并无特别限定,可为0质量份,也可为0.1质量份。

[0187] 就介电损耗角正切的观点而言,硅酮系应力松弛剂的含有率相对于成形用树脂组合物整体而言优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,进而优选为7质量%以下,特别优选为5质量%以下,极优选为0.5质量%以下。硅酮系应力松弛剂的含有率的下限值并无特别限定,可为0质量%,也可为0.1质量%。

[0188] [各种添加剂]

[0189] 本公开的成形用树脂组合物除了包含所述成分以外,也可包含以下例示的偶合剂、离子交换体、阻燃剂、着色剂等各种添加剂。本公开的成形用树脂组合物除了包含以下例示的添加剂以外,也可视需要包含本技术领域中公知的各种添加剂。

[0190] (偶合剂)

[0191] 本公开的成形用树脂组合物可包含偶合剂。就提高环氧树脂及硬化剂与无机填充材的接着性的观点而言,成形用树脂组合物优选为包含偶合剂。作为偶合剂,可列举:环氧硅烷、巯基硅烷、氨基硅烷、烷基硅烷、酰脲硅烷、乙烯基硅烷、二硅氮烷等硅烷系化合物、钛系化合物、铝螯合物系化合物、铝/锆系化合物等公知的偶合剂。

[0192] 在成形用树脂组合物包含偶合剂的情况下,偶合剂的量相对于无机填充材100质量份而言,优选为0.05质量份~5质量份,更优选为0.1质量份~2.5质量份。若偶合剂的量相对于无机填充材100质量份而言为0.05质量份以上,则存在接着性进一步提高的倾向。若偶合剂的量相对于无机填充材100质量份而言为5质量份以下,则存在封装的成形性进一步提高的倾向。

[0193] (离子交换体)

[0194] 本公开的成形用树脂组合物也可包含离子交换体。就使包括经密封的电子零件的电子零件装置的耐湿性及高温放置特性提高的观点而言,成形用树脂组合物优选为包含离子交换体。离子交换体并无特别限制,可使用现有公知的离子交换体。具体而言,可列举水滑石化合物、以及含有选自自由镁、铝、钛、锆及铋所组成的群组中的至少一种元素的氢氧化物等。离子交换体可单独使用一种,也可组合两种以上使用。其中,优选为下述通式(A)所表示的水滑石。

[0195] $\text{Mg}_{(1-X)}\text{Al}_X(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{X/2} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdots \cdots (\text{A})$

[0196] ($0 < X \leq 0.5$, m 为正数)

[0197] 在成形用树脂组合物包含离子交换体的情况下,其含量只要为用以捕捉卤素离子等离子的充分的量,则并无特别限制。例如离子交换体的含量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言优选为0.1质量份~30质量份,更优选为1质量份~10质量份。

[0198] (阻燃剂)

[0199] 本公开的成形用树脂组合物也可包含阻燃剂。阻燃剂并无特别限制,可使用现有公知的阻燃剂。具体而言,可列举包含卤素原子、锑原子、氮原子或磷原子的有机化合物或无机化合物、金属氢氧化物等。阻燃剂可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0200] 在成形用树脂组合物包含阻燃剂的情况下,其量只要为用以获得所需的阻燃效果的充分的量,则并无特别限制。例如阻燃剂的量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言优选为1质量份~30质量份,更优选为2质量份~20质量份。

[0201] (着色剂)

[0202] 本公开的成形用树脂组合物也可包含着色剂。作为着色剂,可列举碳黑、有机染

料、有机颜料、氧化钛、铅丹、氧化铁等公知的着色剂。着色剂的含量可根据目的等适宜选择。着色剂可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0203] (成形用树脂组合物的制备方法)

[0204] 成形用树脂组合物的制备方法并无特别限制。作为一般的方法,可列举如下方法:在通过混合机等将规定调配量的成分充分混合后,通过研磨辊、挤出机等熔融混练,进行冷却并加以粉碎。更具体而言,例如可列举如下方法:将所述成分的规定量搅拌及混合,利用预先加热为70℃~140℃的捏合机、辊、挤压机等进行混练,进行冷却并加以粉碎。

[0205] 本公开的成形用树脂组合物优选为在常温常压下(例如,25℃、大气压下)为固体。成形用树脂组合物为固体时的形状并无特别限制,可列举粉状、粒状、片状等。就操作性的观点而言,成形用树脂组合物为片状时的尺寸及质量优选为成为与封装的成形条件相符的尺寸及质量。

[0206] (成形用树脂组合物的特性)

[0207] 作为本公开的成形用树脂组合物的硬化物的5GHz下的相对介电常数,例如可列举3.3~4.0。就天线等电子零件的小型化的观点而言,所述硬化物的5GHz下的相对介电常数优选为3.3~3.8,更优选为3.3~3.6,进而优选为3.3~3.5。

[0208] 所述相对介电常数的测定使用介电常数测定装置(例如,空腔共振器),在温度25±3℃下进行。

[0209] 为了使硬化物的5GHz下的相对介电常数为3.3~3.5,优选为使用活性酯化合物作为硬化剂。

[0210] 作为本公开的成形用树脂组合物的硬化物的5GHz下的介电损耗角正切,例如可列举0.08以下。就降低传输损失的观点而言,所述硬化物的5GHz下的介电损耗角正切优选为0.04以下,更优选为0.02以下,进而优选为0.01以下。所述硬化物的5GHz下的介电损耗角正切的下限值并无特别限定,例如可列举0.001。

[0211] 所述介电损耗角正切的测定使用介电常数测定装置(例如,空腔共振器),在温度25±3℃下进行。

[0212] 为了使硬化物的5GHz下的介电损耗角正切为0.01以下,优选为使用活性酯化合物作为硬化剂。

[0213] (成形用树脂组合物的用途)

[0214] 本公开的成形用树脂组合物例如可适用于后述的电子零件装置、其中特别适用于高频器件的制造。本公开的成形用树脂组合物也可用于高频器件中的电子零件的密封。在将本公开的成形用树脂组合物用于高频器件中的电子零件的密封的情况下,优选为使用活性酯化合物作为硬化剂。

[0215] 特别是,近年来随着第五代移动通信系统(5G)的普及,用于电子零件装置的半导体封装(PKG)的高功能化和小型化不断发展。而且,随着PKG的小型化及高功能化,作为具有天线功能的PKG的天线系统封装(Antenna in Package,AiP)的开发也在进行中。在AiP中,为了应对伴随信息的多样化的通道数的增加等,通信中使用的电波被高频化,在密封材料中,要求低介电损耗角正切及低介电常数。

[0216] 如上所述,本公开的成形用树脂组合物通过使用活性酯化合物作为硬化剂,可获得介电损耗角正切及介电常数低的硬化物。因此,在高频器件中,特别适合于将配置于支撑

构件上的天线利用成形用树脂组合物密封的天线系统封装 (AiP) 用途。

[0217] 在天线系统封装等包括天线的电子零件装置中,在将电力供给用的放大器设置于与天线相反的一侧的情况下,由于电力供给而产生发热。就提高散热性的观点而言,电子零件装置的制造中使用的成形用树脂组合物优选为包含氧化铝粒子作为无机填充材。

[0218] <电子零件装置>

[0219] 本公开的电子零件装置包括支撑构件、配置于所述支撑构件上的电子零件、以及密封所述电子零件的所述成形用树脂组合物的硬化物。

[0220] 作为电子零件装置,可列举将电子零件(半导体芯片、晶体管、二极管、晶闸管(thyristor)等有源元件、电容器、电阻体、线圈等无源元件、天线等)搭载于引线框、完成配线的输送胶带、配线板、玻璃、硅晶片、有机基板等支撑构件上而获得的电子零件区域通过成形用树脂组合物进行密封而成的电子零件装置(例如高频器件)。

[0221] 所述支撑构件的种类并无特别限制,可使用在电子零件装置的制造中一般使用的支撑构件。

[0222] 所述电子零件可包括天线,也可包括天线及天线以外的元件。所述天线只要起到天线的作用,则并无限定,可为天线元件,也可配线。

[0223] 另外,在本公开的电子零件装置中,也可视需要在支撑构件上的与配置有所述电子零件的面为相反侧的面上配置其他电子零件。其他电子零件可通过所述成形用树脂组合物密封,也可通过其他树脂组合物密封,也可不密封。

[0224] (电子零件装置的制造方法)

[0225] 本公开的电子零件装置的制造方法包括:将电子零件配置于支撑构件上的工序;及通过所述成形用树脂组合物密封所述电子零件的工序。

[0226] 实施所述各工序的方法并无特别限制,可通过一般的方法进行。

[0227] 另外,在电子零件装置的制造中使用的支撑构件及电子零件的种类并无特别限制,可使用在电子零件装置的制造中通常使用的支撑构件及电子零件。

[0228] 作为使用所述成形用树脂组合物来密封电子零件的方法,可列举低压转移成形法、注射成形法、压缩成形法等。这些中,通常采用低压转移成形法。

[0229] [实施例]

[0230] 以下,通过实施例具体说明所述实施方式,但所述实施方式的范围并不限定于这些实施例。

[0231] <成形用树脂组合物的制备>

[0232] 以表1~表2所示的调配比例(质量份)混合下述所示的成分,制备实施例及比较例的成形用树脂组合物。所述成形用树脂组合物在常温常压下为固体。

[0233] 另外,也将相对于成形用树脂组合物整体而言的无机填充材的含有率(表中的“填料量(体积%)”)一并示于表1~表2中。

[0234] • 环氧树脂1:三苯基甲烷型环氧树脂(环氧当量:167g/eq)

[0235] • 环氧树脂2:由通式(B)表示、且 R^{10} 中氧原子进行取代的位置设为4位及4'位时的3位及3'位为叔丁基、6位及6'位为甲基、除此以外的 R^{10} 为氢原子的化合物(环氧当量245g/eq)

[0236] • 环氧树脂3:双酚F型环氧树脂(环氧当量:193g/eq)

- [0237] • 环氧树脂4:联苯芳烷基型环氧树脂(环氧当量277g/eq)
- [0238] • 环氧树脂5:联苯型环氧树脂(环氧当量:196g/eq)
- [0239] • 环氧树脂6:邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂(环氧当量200g/eq)
- [0240] • 硬化剂1:三苯基甲烷型酚树脂(羟基当量:106g/eq)
- [0241] • 硬化剂2:三聚氰胺改性酚树脂(羟基当量:120g/eq)
- [0242] • 硬化剂3:联苯芳烷基型酚树脂(羟基当量:200g/eq)
- [0243] • 硬化剂4:活性酯化合物,迪爱生(DIC)股份有限公司,品名“EXB-8”
- [0244] • 硬化促进剂:三丁基磷与1,4-苯醌的加成物
- [0245] • 偶合剂1:二苯基二甲氧基硅烷
- [0246] • 偶合剂2:N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷
- [0247] • 偶合剂3:甲基三甲氧基硅烷
- [0248] • 偶合剂4:3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷
- [0249] • 脱模剂1:赫斯特蜡(Hoechst wax)(科莱恩化工(Clariant Chemicals)股份有限公司,商品名“HW-E”)
- [0250] • 脱模剂2:直链型氧化聚乙烯,重量平均分子量8800,酸价30mgKOH/g
- [0251] • 脱模剂3:分支型氧化聚乙烯,重量平均分子量3100,酸价25mgKOH/g
- [0252] • 脱模剂4:直链型氧化聚乙烯,重量平均分子量11000,酸价30mgKOH/g
- [0253] • 脱模剂5:氧化聚乙烯,重量平均分子量7500,酸价28mgKOH/g
- [0254] • 特定共聚物:包含通式(C)所表示的结构单元及通式(D)所表示的结构单元且通式(C)所表示的结构单元及通式(D)所表示的结构单元的摩尔比X/Y为1/1、通式(C)中的R¹¹为正十八烷基、正二十烷基或正二十一烷基、通式(D)中的R¹²及R¹³为氢原子的、使用1-二十烯、1-二十二烯及1-二十三烯作为原料的共聚物(重量平均分子量:20400)
- [0255] • 着色剂:碳黑
- [0256] • 添加剂1:环氧当量2900g/eq,粘度2850mm²/s(25℃)的硅油
- [0257] • 添加剂2:三苯基氧化膦
- [0258] • 添加剂3:环氧当量1660g/eq,软化点80℃的聚硅氧烷
- [0259] • 无机填充材1:二氧化硅粒子(体积平均粒径:0.6μm)
- [0260] • 无机填充材2:氢氧化镁粒子(体积平均粒径:1.5μm)
- [0261] • 无机填充材3:二氧化硅粒子(体积平均粒径:27μm)
- [0262] • 无机填充材4:二氧化硅粒子(体积平均粒径:16μm)
- [0263] • 无机填充材5:二氧化硅粒子(体积平均粒径:11μm)
- [0264] • 无机填充材6:二氧化硅粒子(体积平均粒径:2.3μm)
- [0265] • 无机填充材7:二氧化硅粒子(体积平均粒径:30μm)
- [0266] • 无机填充材8:二氧化硅粒子(比表面积190m²/g~230m²/g的纳米二氧化硅粒子)
- [0267] • 无机填充材9:二氧化硅粒子(体积平均粒径:17μm)
- [0268] • 无机填充材10:二氧化硅粒子(体积平均粒径:1.5μm)
- [0269] • 无机填充材11:二氧化硅粒子(体积平均粒径:16μm)
- [0270] • 无机填充材12:二氧化硅粒子(体积平均粒径:31μm)
- [0271] • 无机填充材13:二氧化硅粒子(体积平均粒径:4.0μm)

[0272] • 无机填充材14:二氧化硅粒子(体积平均粒径:0.5 μ m)

[0273] 此外,所述各无机填充材的体积平均粒径是通过以下的测定而获得的值。

[0274] 具体而言,首先,在分散介质(水)中以0.01质量%~0.1质量%的范围添加无机填充材,利用浴式超声波清洗机分散5分钟。

[0275] 将所获得的分散液5ml注入到槽中,在25℃下利用激光衍射散射法粒度分布测定装置(堀场制作所股份有限公司,LA920)测定粒度分布。

[0276] 将所获得的粒度分布中的累计值50%(体积基准)的粒径作为体积平均粒径。

[0277] 无机填充材8的比表面积设为依照JIS Z 8830:2013并根据氮吸附能力测定而得的值。

[0278] (螺旋流(spiral flow,SF)的评价)

[0279] 使用依照环氧树脂成形材料协会(Epoxy Molding Material Institute,EMMI)-1-66的螺旋流测定用模具,通过转移成形机在模具温度180℃、成形压力6.9MPa、硬化时间120秒钟的条件下将成形用树脂组合物成形,并求出流动距离(英寸(inch))。将结果示于表3~表4中。

[0280] (凝胶时间(gelation time,GT)的测定)

[0281] 将作为试样的成形用树脂组合物0.5g载置于加热至175℃的热板上,使用夹具以20转/分钟~25转/分钟的转速将试样均匀展开成直径为2.0cm~2.5cm的圆状。

[0282] 测量将试样载置于热板后到试样的粘性消失且成为凝胶状态并从热板剥离为止的时间,将其设为凝胶时间(sec)。将结果示于表3~表4中。

[0283] (热时硬度的评价)

[0284] 如以下那样进行热硬化性树脂组合物的热时硬度的评价。

[0285] 将热硬化性树脂组合物通过转移成形机而在模具温度175℃~180℃、成形压力6.9MPa、硬化时间90秒的条件下成形出热时硬度测定用的试验片(直径50mm×厚度3mm的圆板)。成形后立即使用肖氏D型硬度计来测定试验片的热时硬度(肖氏D)。将结果示于表3~表4中。

[0286] (弯曲强度评价)

[0287] 使用转移成形机,在成形温度175℃、成形压力6.9MPa、硬化时间120秒钟的条件下将实施例6及比较例4的成形用树脂组合物成形,获得板状的成型物(纵127mm、横12.7mm、厚度4mm)。将其作为试验片1。继而,将试验片1在175℃下进行5小时的后硬化,获得板状的硬化物(纵127mm、横12.7mm、厚度4mm)。将其作为试验片2。

[0288] 关于试验片1及试验片2,通过奥拓福(Autograph)(岛津制作所股份有限公司制造,弯曲试验机AG-500)测定弯曲强度(MPa)。将结果示于表4中。

[0289] (相对介电常数及介电损耗角正切的测定)

[0290] 将实施例6及比较例4的成形用树脂组合物装入转移成形机,在模具温度180℃、成形压力6.9MPa、硬化时间120秒钟的条件下成形,在175℃下进行6小时的后硬化,制作90mm×0.6mm×0.8mm的长方体形状的试验片。

[0291] 在频率5GHz下使用空腔共振器(关东电子应用开发股份有限公司)及网络分析仪(是德科技(Keysight Technologies)公司,品名“PNA E8364B”),在温度25±3℃的环境下测定所述试验片的相对介电常数(dielectric constant,Dk)及介电损耗角正切

(dissipation factor, Df)。将结果示于表4中。

[0292] (脱模性的评价)

[0293] 在表面实施了镀硬质铬的铁磁板 (ferro board) (35mm×50mm×0.5mm) 上, 将成形用树脂组合物压缩成形为圆板状, 制作圆板面积3.14cm²的硬化物。成形用树脂组合物的成形在成形温度175℃、成形时间90秒、成形压力10MPa下进行。

[0294] 继而, 使用表面吸附机固定硬化物, 相对于所述硬化物与铁磁板的界面水平地拔出铁磁板, 使硬化物从铁磁板剥离。使用推拉力计 (push pull gauge) (依梦达 (IMADA) 股份有限公司制造, 最大刻度500 (N)) 读取从铁磁板剥离硬化物所需的剪切脱模力 (剪切脱模强度)。

[0295] 在完成了剪切脱模力的测定的铁磁板的剥离了硬化物的部位, 将成形用树脂组合物再次压缩成形为圆板状, 继而测定剪切脱模力, 将所述操作合计重复10次。将测定结果示于表3~表4中。另外, 将各测定时的剪切脱模强度的变化示于图1及图2中。此外, 在图2中, 实线表示实施例6的结果, 虚线表示比较例4的结果。

[0296] [表1]

[0297]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2	比较例3
环氧树脂1			45					
环氧树脂2	30	30	25	30	30			
环氧树脂3	70	70		70	70	70	75	75
环氧树脂4			30					
环氧树脂5						30	25	25
硬化剂1	42.2	42.2	22.3	34.6	31.6	36.6	50.7	50.7
硬化剂2			5.98	6	6			
硬化剂3	20.2	20.2	42.7	24.8	30.4	37.7	10.8	10.8
硬化促进剂	4	4	1.8	3.3	4	3.6	3.4	3.4
偶合剂1	4.5	4.5		4.5	4.5	3		
偶合剂2	6.8	6.8	4.5	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
偶合剂3							4.5	4.5
脱模剂1	1	1	1	1	1	1	1	1
脱模剂2	1.5	1.5	1.3	1.5	1.5	3		
脱模剂3	1.5	1.5	1.3	1.5	1.5		1.5	1.5
脱模剂4							1	1
特定共聚物	0.75	0.75	0.6	0.75	0.75	1.5	0.5	0.5
着色剂	3.5	3.5	2.6	3.5	3.5	3.5	5.2	5.2
添加剂1	3	3				1.5	1	1
添加剂2	10	10		12.5	15	10	5	5
添加剂3	10	10	30	40	40		8	8
填料量 (体积%)	82	82	79	81	81	82	82	82
无机填充材1	178	178	145	196	201	182	105	105
无机填充材2			93					
无机填充材3			1315					
无机填充材4	730	730				1091		1398

无机填充材5	365	365						
无机填充材6	183	183						
无机填充材7	365	365						
无机填充材8	5	5						
无机填充材9				1767	1809	546		
无机填充材10							70	70
无机填充材11							1573	
无机填充材12								175
合计	2034.95	2034.95	1767.08	2203.75	2256.55	2027.2	1947.4	1947.4

[0298] [表2]

[0299]

	比较例4	实施例6
环氧树脂6	75	75
环氧树脂2		25
环氧树脂5	25	
硬化剂4	108	102
硬化促进剂	3.5	3.5
偶合剂2	5	5
偶合剂4	1	1
着色剂	2.6	2.6
脱模剂5	2.5	2.5
特定共聚物	0.3	0.6
填料量 (体积%)	72	72
无机填充材13	878	856
无机填充材14	220	214
合计	1320.6	1286.6

[0300] [表3]

[0301]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2	比较例3
GT(秒)	47	49	40	66	64	58	40	42
SF[英寸]	66.2	67.1	29.4	61.7	52.2	71.1	55.2	54.3
热时硬度	83	83	86	79	83	86	88	89
剪切脱模强度(N)								
第1次	210	140	200	135	160	190	190	200
第2次	160	140	150	90	90	190	190	200
第3次	160	140	140	40	70	190	190	210
第4次	150	65	90	20	40	165	190	150
第5次	140	45	100	50	10	145	190	210
第6次	0	45	60	25	15	120	170	200
第7次	0	40	60	25	5	100	170	190
第8次	0	45	40	40	0	50	170	200
第9次	0	50	30	5	25	0	170	200
第10次	0	35	40	40	0	0	120	190

[0302] [表4]

[0303]

	比较例4	实施例6
GT (秒)	48	51
SF [英寸]	55.9	49.2
热时硬度	80	81
弯曲强度 (试验片1、MPa)	105	116
弯曲强度 (试验片2、MPa)	130	135
Dk	3.46	3.48
Df	0.0025	0.0024
剪切脱模强度 (N)		
第1次	230	280
第2次	230	140
第3次	200	100
第4次	200	60
第5次	80	60
第6次	80	60
第7次	80	50
第8次	60	50
第9次	50	40
第10次	40	40

[0304] 如根据表3的评价结果而明确那样,可知:使用酚硬化剂的实施例1~实施例5与比较例1~比较例3相比,剪切脱模强度的下降程度急剧,脱模性优异。

[0305] 如根据表4的评价结果而明确那样,可知:使用活性酯化合物作为硬化剂的实施例6与比较例4相比,剪切脱模强度的下降程度急剧,脱模性优异。

[0306] 在2022年11月22日提出申请的日本专利申请2022-186879号的公开的整体内容通过参照而并入本说明书中。

[0307] 关于本说明书中所记载的所有文献、专利申请及技术规格,与具体且分别地记载有通过参照而并入各文献、专利申请及技术规格的情况相同程度地,引用且并入至本说明书中。

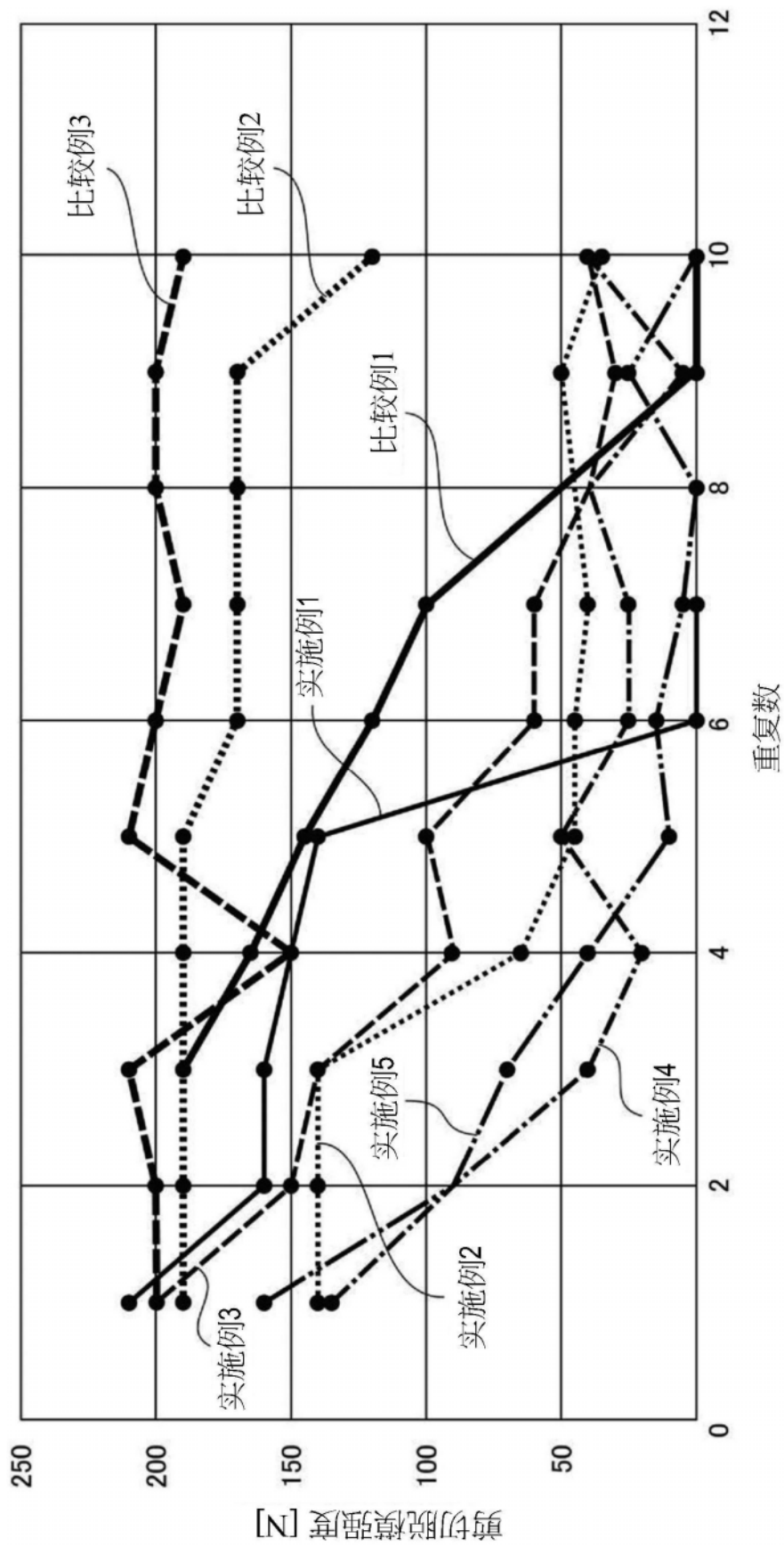


图1

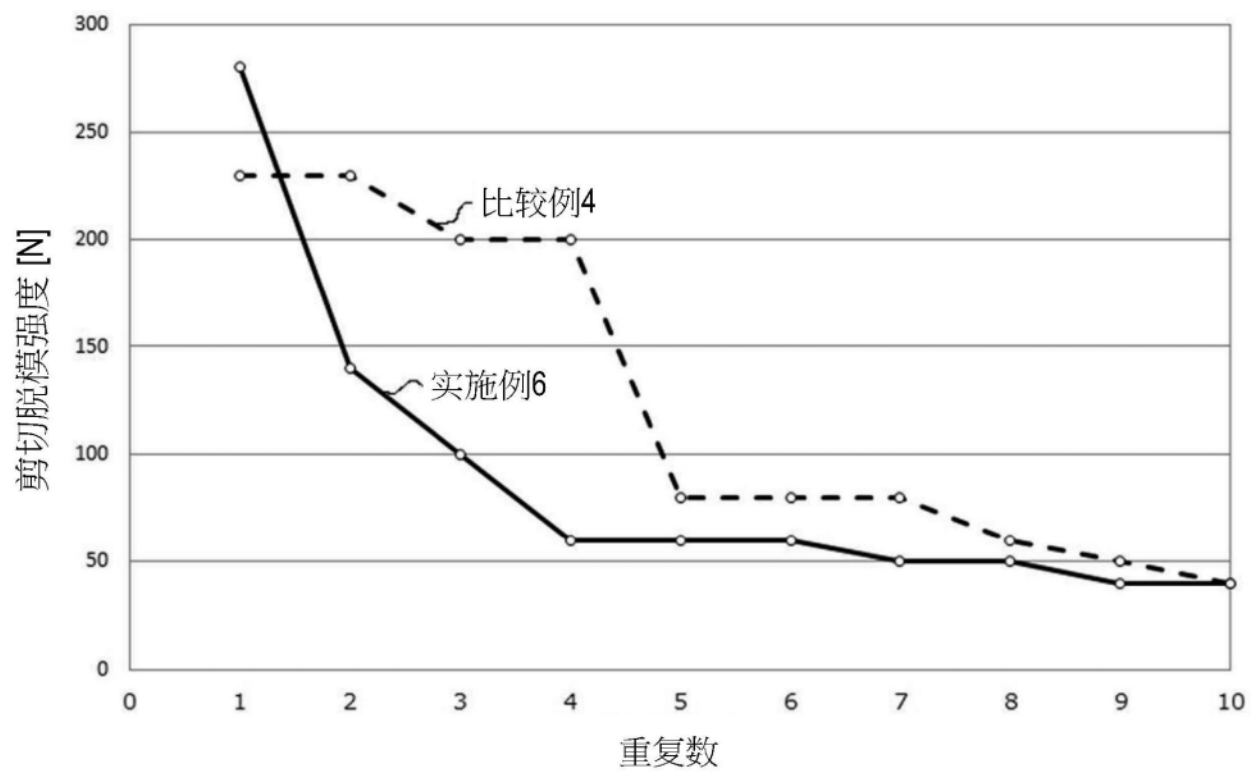


图2