

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年7月28日(28.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/158444 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/001594

(22) 国際出願日: 2022年1月18日(18.01.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-009150 2021年1月22日(22.01.2021) JP

(71) 出願人: 住友ベークライト株式会社(SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) [JP/JP];
〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山下 航平(YAMASHITA Kohei);
〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号
住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031
東京都品川区西五反田7丁目9番2号 K
DX五反田ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RESIN MOLDING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 成形用樹脂組成物

(57) Abstract: A resin molding composition comprises an epoxy resin (A), a curing agent (B), and an inorganic filler (C), wherein the ratio CTE1/CTE2 for the resin molding composition between the linear expansion coefficient CTE1 at a temperature below the glass transition temperature and the linear expansion coefficient CTE2 at a temperature greater than or equal to the glass transition temperature is 0.40-1.

(57) 要約: (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、および(C) 無機充填材、を含む成形用樹脂組成物であって、成形用樹脂組成物のガラス転移温度未満の温度における線膨張係数CTE1とガラス転移温度以上の温度における線膨張係数CTE2との比(CTE1/CTE2)が、0.40以上1以下である、成形用樹脂組成物。



WO 2022/158444 A1

明 細 書

発明の名称：成形用樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、成形用樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 成形用樹脂組成物に関する技術として、特許文献1（特開昭48-066200号公報）に記載のものがある。同文献には、ビスフェノール型エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、芳香族ジアミンおよび液状酸無水物をそれぞれ特定量含む混合物に、特定のビスマレイミドを特定量添加配合してなる低収縮性樹脂組成物について記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭48-066200号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記特許文献に記載の技術について本発明者らが検討したところ、成形時の収縮を抑制するという点において、依然として、改善の余地があることが明らかになった。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明によれば、

- (A) エポキシ樹脂、
- (B) 硬化剤、および
- (C) 無機充填材、

を含む成形用樹脂組成物であって、

以下の方法で測定される、当該成形用樹脂組成物のガラス転移温度未満の温度における線膨張係数 CTE_1 とガラス転移温度以上の温度における線膨張係数 CTE_2 との比（ CTE_1/CTE_2 ）が、0.40以上1以下であ

る、成形用樹脂組成物が提供される。

（線膨張係数の測定方法）トランスファー成形機を用いて金型温度 175℃、注入圧力 9.8 MPa、硬化時間 120 秒で、当該成形用樹脂組成物を注入成形し、長辺 15 mm×短辺 4 mm×厚さ 4 mm の試験片を得る。前記試験片を 175℃、4 時間で後硬化した後、熱機械分析装置を用いて、圧縮モードで、測定温度範囲 0℃～320℃、昇温速度 5℃/分の条件下で測定をおこなう。測定結果から、40℃から 80℃までの平均線膨張係数を算出して前記 CTE1 とし、190℃から 230℃までの平均線膨張係数を前記 CTE2 とする。

[0006] また、本発明によれば、たとえば前記本発明における成形用樹脂組成物を成形してなる成形品を得ることもできる。

[0007] また、本発明によれば、たとえば前記本発明における成形用樹脂組成物で電子部品または半導体パッケージを封止してなる、電子装置が提供される。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、成形時の収縮を抑制することができる成形用樹脂組成物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本実施形態において、組成物は、各成分をいずれも単独でまたは 2 種以上を組み合わせて含むことができる。

本明細書において、数値範囲を示す「～」は、以上、以下を表し、両端の数値をいずれも含む。

[0010] （成形用樹脂組成物）

本実施形態において、成形用樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」とも呼ぶ。）は、以下の成分（A）～（C）を含む。

（A）エポキシ樹脂

（B）硬化剤

（C）無機充填材

そして、以下の方法で測定される、成形用樹脂組成物のガラス転移温度未

満の温度における線膨張係数 CTE_1 とガラス転移温度以上の温度における線膨張係数 CTE_2 との比 (CTE_1 / CTE_2) が、0.40 以上 1 以下である。

(線膨張係数の測定方法) トランスファー成形機を用いて金型温度 175°C 、注入圧力 9.8 MPa 、硬化時間 120 秒で、成形用樹脂組成物を注入成形し、長辺 15 mm × 短辺 4 mm × 厚さ 4 mm の試験片を得る。試験片を 175°C 、4 時間で後硬化した後、熱機械分析装置を用いて、圧縮モードで、測定温度範囲 $0^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件下で測定をおこなう。測定結果から、 40°C から 80°C までの平均線膨張係数を算出して CTE_1 とし、 190°C から 230°C までの平均線膨張係数を CTE_2 とする。

[0011] 本実施形態においては、成形用樹脂組成物が成分 (A) ~ (C) を含むとともに、(CTE_1 / CTE_2) が特定の範囲にある。このため、ガラス転移温度 (T_g) 以上での成形用樹脂組成物の急激な収縮を抑制できるため、 T_g が低い成形用樹脂組成物であっても成形時の収縮を抑制できる。

また、本実施形態によれば、たとえば、成形用樹脂組成物の硬化物と隣接する材料間で発生する応力を抑制することも可能となる。

また、本実施形態によれば、たとえば、温度サイクル試験における信頼性に優れる成形材料を得ることも可能となる。

さらに、本実施形態によれば、たとえば、混練性が向上し、成分 (C) の含有量を高くすることができ、且つ、成分 (C) の含有量が高い成形用樹脂組成物の場合でも高い流動性を示すことも可能となる。

[0012] ここで、本実施形態において、たとえば、成分 (A) の種類の選択、かかる成分 (A) と成分 (B) および (C) との組み合わせや配合量、ならびに、成形用樹脂組成物の調製方法等を適切に選択することにより、成形用樹脂組成物の (CTE_1 / CTE_2) を制御することが可能である。

以下、成形用樹脂組成物の構成成分について具体例を挙げて説明する。

[0013] (成分 (A))

成分 (A) は、エポキシ樹脂である。

エポキシ樹脂は、たとえば、ビフェニル型エポキシ樹脂；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、テトラメチルビスフェノール F 型エポキシ樹脂等の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；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；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等に例示されるトリフェニルメタン型エポキシ樹脂等の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、フェニレン骨格を有するナフト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、ビフェニレン骨格を有するナフトールアラルキル型エポキシ樹脂等のフェノール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等の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等の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等の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；およびエポキシ基（オキシラン環）含有アシルグリセロールからなる群から選択される 1 種または 2 種以上である。

また、成分（A）は、好ましくはエポキシ基（オキシラン環）含有アシルグリセロールと他のエポキシ樹脂とを含み、より好ましくはエポキシ基（オキシラン環）含有アシルグリセロールと、ビフェニル型エポキシ樹脂、トリスフェニルメタン型エポキシ樹脂およびビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも 1 種とを含む。

[0014] 成形時の収縮を抑制する観点、および、隣接する材料との間の剥離を抑制する観点から、成分（A）は、好ましくはエポキシ基（オキシラン環）含有アシルグリセロールを含み、より好ましくはエポキシ化大豆油およびエポキシ化亜麻仁油からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む。

また、成分（A）がエポキシ基（オキシラン環）含有アシルグリセロール

を含むことにより、たとえば、ガラス転移温度以上の温度における線膨張係数 CTE_2 を小さくすることも可能となる。

また、成分(A)がエポキシ基(オキシラン環)含有アシルグリセロールを含むことにより、たとえば、成分(C)の配合量を高めることも可能となる。

[0015] ここで、エポキシ基(オキシラン環)含有アシルグリセロールとは、具体的には、エポキシ基(オキシラン環)変性アシルグリセロールであり、さらに具体的には、アシルグリセロールを構成するアシル鎖中にエポキシ基(オキシラン環)を有する化合物のことをいう。

上記エポキシ基(オキシラン環)含有アシルグリセロールに対応するアシルグリセロールは、具体的には、モノグリセリド、ジグリセリドおよびトリグリセリドの少なくとも1つである。

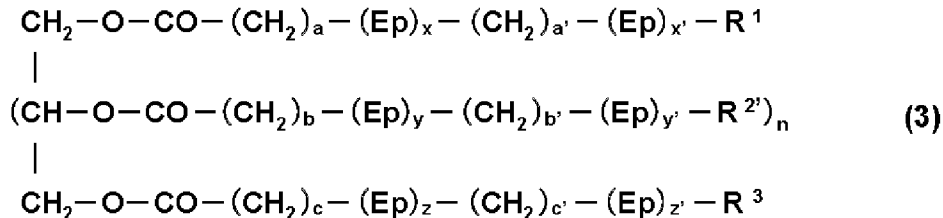
エポキシ基(オキシラン環)含有トリグリセリドに対応するトリグリセリドの一例として、大豆油、亜麻仁油、エノ油、キリ油、オルティシア油(*oliticia oil*)、ベニバナ油、ケシ油、麻油、綿実油、ヒマワリ油、菜種油、高級オレイン系トリグリセリド、燈台草類植物のトリグリセリド、ピーナッツ油、オリーブ油、オリーブ核油、アーモンド油、カボック油、ヘーゼルナッツ油、アプリコット核油、ブナ実油、ルピナス油、トウモロコシ油、ゴマ油、ブドウ種油、ラレマンティア油(*lalemantia oil*)、ヒマシ油、ニシン油、イワシ油、メンヘーデン油、クジラ油、獣脂およびそれらの誘導体、また、上記トリグリセリドの続く脱水素反応により得られる高級不飽和誘導体のオレフィン系不飽和結合の一部、または、すべてをエポキシ基(オキシラン環)に変性したものが挙げられる。

また、上記のトリグリセリドは、グリセリンを1種または2種以上の脂肪酸でエステル交換した化合物、および、そのエステル交換化合物のオレフィン系不飽和結合の一部、または、すべてをエポキシ基(オキシラン環)に変性したものでよい。上記脂肪酸の一例としては、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、ミード酸、アラキドン酸

、ネルボン酸が挙げられる。

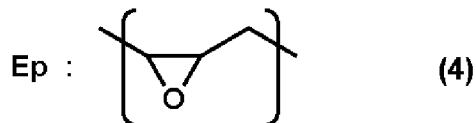
[0016] また、成分（A）は、たとえば、下記一般式（3）で表される化合物であってもよい。

[0017] [化1]



[0018] （上記一般式（3）中、E pは下記式（4）に示す基である。R¹、R^{2'}およびR³は、それぞれ独立して1価の有機基、もしくはHである。a、a'、b、b'、cおよびc'は、それぞれ独立して、0以上20以下の整数である。x、x'、y、y'、zおよびz'は、それぞれ独立して0以上5以下の整数であるが、x、x'、y、y'、zおよびz'のうち、少なくとも1つは1以上5以下の整数である。nは0～5の数である。）

[0019] [化2]



[0020] 式（4）に示したとおり、一般式（3）におけるE pは、エポキシ基（オキシラン環）を含む2価の基である。

一般式（3）において、a、a'、b、b'、cおよびc'は、整数であり、それぞれ独立して、他の樹脂との相溶性向上の観点から、たとえば0以上であり、好ましくは1以上、より好ましくは2以上であり、また、たとえば20以下であり、好ましくは15以下、より好ましくは10以下である。

x、x'、y、y'、zおよびz'は、整数であり、それぞれ独立して、他の樹脂との相溶性向上および反応性の観点から、たとえば0以上であり、好ましくは1以上であり、より好ましくは2以上であり、また、たとえば5以下であり、より好ましくは4以下である。

nは、他の樹脂との相溶性の観点から、たとえば0以上であり、より好ましくは1以上であり、また、たとえば5以下であり、より好ましくは2以下である。

[0021] 一般式(3)において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して1価の有機基、もしくは、Hである。 R^1 、 R^2 および R^3 は官能基を含んでもよい。上記官能基として、エチレングリコール鎖、フェニル基が挙げられる。また、上記官能基は、カルボキシル基、無水マレイン酸、アミン、ヒドロキシル基などの反応性の官能基であってもよい。

R^1 、 R^2 および R^3 の炭素数は、それぞれ独立して、相溶性の観点から、好ましくは1以上であり、より好ましくは3以上であり、また、好ましくは15以下であり、より好ましくは10以下である。また、 R^1 、 R^2 および R^3 の好ましい例として、アルキル鎖やエチレングリコール鎖が挙げられる。

[0022] 一般式(3)に示した化合物は、たとえばアルケンの酸化反応を用いる方法で製造することができ、具体的には、不飽和脂肪酸基のオレフィン系二重結合を公知の方法、たとえば、触媒、ヒドロ過酸化アルキルの存在下または過ギ酸、過酢酸等の過酸の存在下で、過酸化水素との反応によりエポキシ化することもできる。

[0023] 成形用樹脂組成物中の成分(A)の含有量は、成形性向上の観点から、成形用樹脂組成物全体に対し、好ましくは1質量%以上であり、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは3質量%以上である。

また、成形時の収縮抑制の観点から、成形用樹脂組成物中の成分(A)の含有量は、成形用樹脂組成物全体に対し、好ましくは15質量%以下であり、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは8質量%以下、さらにより好ましくは6質量%以下である。

[0024] (成分(B))

成分(B)は、硬化剤である。

硬化剤としては、たとえば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の炭素数2~20の直

鎖脂肪族ジアミン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、パラキシレンジアミン、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エーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキサン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルメタン、1, 5-ジアミノナフタレン、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン、1, 1'-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、ジシアノジアミド等のアミノ類；

アニリン変性レゾール樹脂やジメチルエーテルレゾール樹脂等のレゾール型フェノール樹脂；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、tert-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂；

トリヒドロキシフェニルメタン型フェノール樹脂等の多官能型フェノール樹脂；

フェニレン骨格含有フェノールアラルキル樹脂、ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル樹脂等のフェノールアラルキル樹脂；

ナフタレン骨格やアントラセン骨格のような縮合多環構造を有するフェノール樹脂；

上記以外のフェノール樹脂；

ポリパラオキシスチレン等のポリオキシスチレン；

ヘキサヒドロ無水フタル酸(HHPA)、メチルテトラヒドロ無水フタル酸(MTHPA)等の脂環族酸無水物、無水トリメリット酸(TMA)、無水ピロメリット酸(PMDA)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸(BTDA)等の芳香族酸無水物等を含む酸無水物等；

ポリサルファイド、チオエステル、チオエーテル等の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等のイソシアネート化合物；ならびに

カルボン酸含有ポリエステル樹脂等の有機酸類からなる群から選択される1

種または2種以上が挙げられる。

また、成分（B）は、好ましくはフェノールノボラック樹脂、トリスフェニルメタン混合型フェノール樹脂およびビスフェニルアラルキル型フェノール樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む。

[0025] 成形用樹脂組成物中の成分（B）の含有量は、硬化特性向上の観点から、成形用樹脂組成物全体に対し、好ましくは0.3質量%以上であり、より好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上、さらにより好ましくは1.5質量%以上である。

また、成形時の流動性や充填性を向上する観点から、成形用樹脂組成物中の成分（B）の含有量は、成形用樹脂組成物全体に対し、好ましくは10.0質量%以下であり、より好ましくは7.0質量%以下、さらに好ましくは5.0質量%以下、さらにより好ましくは3.0質量%以下である。

[0026]（成分（C））

成分（C）は、無機充填材である。成分（C）として、たとえば、溶融シリカ、結晶シリカ等のシリカ；アルミナ；タルク；酸化チタン；窒化珪素；窒化アルミニウムが挙げられる。

成分（C）は、汎用性に優れている観点から、好ましくはシリカを含み、より好ましくはシリカである。

シリカの形状の一例として、溶融球状シリカ等の球状シリカ、破碎シリカが挙げられる。

また、熱伝導性に優れ、かつ、汎用性に優れる観点から、成分（C）は、好ましくはアルミナを含み、より好ましくはアルミナである。

アルミナの形状の一例として、溶融球状アルミナ等の球状アルミナ、破碎アルミナが挙げられる。

[0027] 成形用樹脂組成物中の成分（C）の含有量は、反り抑制の観点から、成形用樹脂組成物全体に対し、好ましくは70質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは85質量%以上、さらにより好ましくは90質量%以上である。

また、成形時の流動性や充填性向上の観点から、成形用樹脂組成物中の成分（C）の含有量は、成形用樹脂組成物全体に対し、好ましくは98質量%以下であり、より好ましくは96質量%以下、さらに好ましくは95質量%以下、さらにより好ましくは92質量%以下である。

[0028] ここで、上記エポキシ基（オキシラン環）含有アシルグリセロールが潤滑剤として働くと考えられるため、エポキシ基（オキシラン環）含有アシルグリセロールを含まない従来の成形用樹脂組成物と比較して、本実施形態において成分（A）がエポキシ基（オキシラン環）含有アシルグリセロールを含有する構成とすることにより、成分（C）を高濃度で充填することができる。

[0029] 成分（C）の平均粒径 d_{50} は、成形時の収縮抑制の観点から、好ましくは0.5 μm 以上であり、より好ましくは1.0 μm 以上である。

また、成形時の充填性を向上する観点から、成分（C）の平均粒径 d_{50} は、好ましくは20 μm 以下であり、より好ましくは15 μm 以下、さらに好ましくは12 μm 以下、さらにより好ましくは10 μm 以下である。

[0030] ここで、成分（C）の平均粒径 d_{50} は、市販のレーザー式粒度分布計（たとえば、島津製作所社製 S A L D - 7 0 0 0）で測定したときの平均粒径（個数平均径）である。

[0031] 成分（C）の最大粒径（フィラーカットポイント）は、成形時の流動性や充填性を向上する観点から、好ましくは150 μm 以下であり、より好ましくは100 μm 以下、さらに好ましくは50 μm 以下であり、さらにより好ましくは30 μm 以下である。

また、成分（C）の最大粒径（フィラーカットポイント）は、たとえば3 μm 以上であってもよい。

[0032] 成形用樹脂組成物は、成分（A）～（C）以外の成分を含んでもよい。たとえば、成形用樹脂組成物は、硬化促進剤、カップリング剤、離型剤、イオンキャッチャー、着色剤およびその他の添加剤からなる群から選択される1種または2種以上をさらにも含む。

[0033] (硬化促進剤)

硬化促進剤として、たとえば、成分(A)のエポキシ樹脂と成分(B)の硬化剤との架橋反応を促進させるものを用いることができる。硬化促進剤の一例として、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、上記アミジンやアミンの4級塩等の窒素原子含有化合物から選択される1種類または2種類以上を含むことができる。

[0034] 成形用樹脂組成物中の硬化促進剤の含有量は、硬化性を向上する観点から、成形用樹脂組成物全体に対して、好ましくは0. 05質量%以上であり、より好ましくは0. 1質量%以上である。

また、硬化物の製造安定性を高める観点から、成形用樹脂組成物中の硬化促進剤の含有量は、成形用樹脂組成物全体に対して、好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは0. 5質量%以下、さらに好ましくは0. 3質量%以下である。

[0035] (カップリング剤)

カップリング剤は、たとえば、エポキシシラン、メルカプトシラン、フェニルアミノシラン等のアミノシラン、アルキルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン、メタクリルシラン等の各種シラン系化合物；チタン系化合物；アルミニウムキレート類；アルミニウム／ジルコニウム系化合物等の公知のカップリング剤から選択される1種類または2種類以上を含むことができる。

硬化物の強度および靱性をバランス良く向上する観点から、カップリング剤は、好ましくはシランカップリング剤であり、Si原子に結合するアルキレン基を有するシランカップリング剤であることがより好ましい。

[0036] 成形用樹脂組成物中のカップリング剤の含有量は、硬化性を向上する観点

から、成形用樹脂組成物全体に対して、好ましくは0.1質量%以上であり、より好ましくは0.2質量%以上、さらに好ましくは0.3質量%以上である。

また、硬化物の製造安定性を高める観点から、成形用樹脂組成物中のカップリング剤の含有量は、成形用樹脂組成物全体に対して、好ましくは2質量%以下であり、より好ましくは1質量%以下、さらに好ましくは0.7質量%以下である。

[0037] 離型剤は、たとえば、カルナバワックス等の天然ワックス；酸化ポリエチレンワックス、モンタン酸エステルワックス、1-アルケン（ $C \geq 10$ ）・マレイン酸無水物の重縮合物とステアリルアルコールとの反応生成物等の合成ワックス；ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸およびその金属塩類；ならびにパラフィンから選択される1種類または2種類以上を含むことができる。

成形用樹脂組成物中の離型剤の含有量は、離型性および硬化特性をより好ましいものとする観点から、成形用樹脂組成物全体に対して、好ましくは0.05質量%以上であり、より好ましくは0.1質量%以上であり、また、好ましくは2質量%以下であり、より好ましくは1質量%以下である。

[0038] イオンキャッチャーは、たとえば、ヒドロキシタルサイトを含む。

成形用樹脂組成物中のイオンキャッチャーの含有量は、硬化物の信頼性向上の観点から、成形用樹脂組成物全体に対して、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.05質量%以上であり、また、好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以下である。

[0039] 着色剤は、たとえば、カーボンブラック、黒色酸化チタン、ベンガラおよび有機色素などからなる群から選択される1種以上を含む。

成形用樹脂組成物中の着色剤の含有量は、硬化物の外観をより好ましいものとする観点から、成形用樹脂組成物全体に対して、好ましくは0.05質量%以上であり、より好ましくは0.1質量%以上であり、また、好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以下である。

[0040] また、その他の添加剤として、たとえば、難燃剤、低応力剤、酸化防止剤

が挙げられる。

次に、成形用樹脂組成物またはその硬化物の性質を説明する。

[0041] (線膨張係数比)

成形用樹脂組成物のガラス転移温度未満の温度における線膨張係数 CTE_1 とガラス転移温度以上の温度における線膨張係数 CTE_2 との比 (CTE_1 / CTE_2) は、信頼性向上の観点から、0.40 以上であり、好ましくは 0.48 以上、さらに好ましくは 0.50 以上、さらにより好ましくは 0.55 以上である。

また、同様の観点から、(CTE_1 / CTE_2) は、1 以下であり、好ましくは 0.9 以下、さらに好ましくは 0.8 以下、さらにより好ましくは 0.7 以下である。

(CTE_1 / CTE_2) は、前述の方法で測定される。

[0042] (曲げ弾性率)

成形用樹脂組成物の硬化物の 260℃における曲げ弾性率は、硬化物の機械強度向上の観点から、好ましくは 200 N/mm² 以上であり、より好ましくは 500 N/mm² 以上、さらに好ましくは 800 N/mm² 以上、さらにより好ましくは 1000 N/mm² 以上である。

また、信頼性向上の観点から、成形用樹脂組成物の硬化物の 260℃における曲げ弾性率は、たとえば 3000 N/mm² 以下であってよく、好ましくは 1500 N/mm² 以下であり、より好ましくは 1450 N/mm² 以下、さらに好ましくは 1400 N/mm² 以下である。

[0043] 成形用樹脂組成物の硬化物の 25℃における曲げ弾性率は、ハンドリング性向上の観点から、好ましくは 1000 N/mm² 以上であり、より好ましくは 3000 N/mm² 以上、さらに好ましくは 4000 N/mm² 以上である。

また、反り抑制の観点から、成形用樹脂組成物の硬化物の 25℃における曲げ弾性率は、好ましくは 30000 N/mm² 以下であり、より好ましくは 25000 N/mm² 以下、さらに好ましくは 15000 N/mm² 以下である。

[0044] (曲げ強度)

成形用樹脂組成物の硬化物の260℃における曲げ強度は、信頼性向上の観点から、好ましくは5 N/mm²以上であり、より好ましくは10 N/mm²以上、さらに好ましくは15 N/mm²以上である。

また、260℃における曲げ強度は、たとえば50 N/mm²以下であってもよい。

[0045] 成形用樹脂組成物の硬化物の25℃における曲げ強度は、信頼性向上の観点から、好ましくは50 N/mm²以上であり、より好ましくは65 N/mm²以上、さらに好ましくは80 N/mm²以上である。

また、25℃における曲げ強度は、たとえば200 N/mm²以下であってもよい。

硬化物の曲げ弾性率および曲げ強度は、以下の方法で測定される。

[0046] (曲げ弾性率および曲げ強度の測定方法)

トランスファー成形装置を用いて金型温度175℃、注入圧力9.8 MPa、硬化時間120秒間で、成形用樹脂組成物を注入成形し、幅10 mm×厚さ4 mm×長さ80 mmの成形品を得る。得られた成形品を175℃、4時間で後硬化して、試験片を得る。得られた試験片の25℃または260℃における曲げ弾性率ならびに25℃または260℃における曲げ強度をJIS K 6911に準拠して測定する。

[0047] JIS K 7244-1に準拠して以下の方法で測定される、成形用樹脂組成物の硬化物の軟化点(℃)は、耐熱性向上の観点から、好ましくは50℃以上であり、より好ましくは65℃以上、さらに好ましくは80℃以上である。

また、応力緩和の観点から、上記軟化点は、好ましくは160℃以下であり、より好ましくは140℃以下、さらに好ましくは120℃以下である。

[0048] (軟化点の測定方法)

トランスファー成形装置を用いて金型温度175℃、注入圧力9.8 MPa、硬化時間120秒で、成形用樹脂組成物を注入成形し、幅10 mm×厚

さ4mm×長さ80mmの成形品を得る。得られた成形品を175℃、4時間で後硬化して、試験片を得る。得られた試験片を、動的機械分析（DMA）の曲げモードにて、昇温速度5℃/minで30℃～300℃の温度範囲、荷重800g、周波数10Hzで測定する。得られた結果から、40～60℃の接線と弾性率の変化率が最大となる温度の接線との交点を軟化点とする。

[0049] （ガラス転移温度：T_g）

成形用樹脂組成物の硬化物のT_g（℃）は、耐熱性向上の観点から、好ましくは90℃以上であり、より好ましくは100℃以上、さらに好ましくは110℃以上である。

また、成形用樹脂組成物の硬化物のT_g（℃）は、たとえば300℃以下であってもよい。

[0050] （動的弾性率）

成形用樹脂組成物の硬化物の35℃における貯蔵弾性率E'は、ハンドリング向上の観点から、好ましくは3GPa以上であり、より好ましくは4GPa以上、さらに好ましくは5GPa以上である。

また、反りの抑制の観点から、上記E'は、好ましくは30GPa以下であり、より好ましくは29GPa以下、さらに好ましくは28GPa以下である。

[0051] 成形用樹脂組成物の硬化物の260℃における貯蔵弾性率E'は、機械強度向上の観点から、好ましくは0.1GPa以上であり、より好ましくは0.5GPa以上、さらに好ましくは1.0GPa以上である。

また、信頼性向上の観点から、上記E'は、好ましくは6GPa以下であり、より好ましくは5GPa以下、さらに好ましくは4GPa以下である。

各温度におけるE'および前述のT_gは以下の方法で測定される。

[0052] （T_gおよび動的弾性率の測定方法）

トランスファー成形装置を用いて金型温度175℃、注入圧力9.8MPa、硬化時間120秒で、成形用樹脂組成物を注入成形し、幅10mm×厚

さ4mm×長さ80mmの成形品を得る。得られた成形品を175℃、4時間で後硬化して、試験片を得る。得られた試験片を、動的機械分析（DMA）の曲げモードにて、昇温速度5℃/minで30℃～300℃の温度範囲、荷重800g、周波数10Hzで、貯蔵弾性率E'および損失弾性率E''を測定する。得られた結果から、損失正接（ $\tan \delta = \text{損失弾性率E''} / \text{貯蔵弾性率E'}$ ）が最大となる温度をT_gとする。

[0053] （圧縮成形物の外観）

成形用樹脂組成物の圧縮成型物の外観は、レーザーマーキング性や意匠性をより好ましいものとする観点から、均一な表面外観が良く、圧縮成形物外観評価結果が好ましくは以下△の項目、より好ましくは以下○の項目である。外観には、成形用樹脂組成物における成分の相溶性が影響していると考えられる。

[0054] （圧縮成形物の外観の評価方法）

ストリップサイズ成形用の圧縮成形機（TOWA社製PMC）を用いて、240×77.5×0.4mmの42アロイの基板上面に、235×71×0.5mmのサイズとなるよう、成形用樹脂組成物を成形する。成形条件は成形温度150℃、成形時間300秒、成形圧力は10MPaとする。

得られた成形基板の成形用樹脂表面を目視による官能検査により評価する。

○：表面全体が均一な外観

一例としては、本実施形態では、表面全体が黒色で均一であり、ドット状の変色部や色むら等の外観異常がない状態である。

△：表面の大部分において、均一な外観

一例としては、本実施形態では、表面の大部分が黒色で均一であり、一部にドット状の変色部や色むら等がある状態である。

×：表面の大部分において、“不”均一な外観

一例としては、本実施形態では、表面の大部分において、ドット状の変色部や色むら等がある状態である。

[0055] (混練後樹脂状態)

成形用樹脂組成物をラボプラストミル（東洋精機製作所社製）で混練し、混練時の樹脂の硬さを評価した際の混練直後の樹脂の硬さは、製造時のロール、ニーダーまたは押出機等の混練機での混練性を反映しており、柔らかい方が好ましい。つまり、混練性の観点から、前記樹脂の硬さは、好ましくは以下△の項目、より好ましくは以下○の項目である。

[0056] (混練後樹脂状態の評価方法)

成形用樹脂組成物をラボプラストミル（東洋精機製作所社製）で100℃、30rpmの条件で30秒間混練し、混練時の樹脂の硬さを3段階で評価する。

○：混練直後の樹脂の硬さが柔らかい：ラボプラストミルで混練した際の、最低溶融トルクが0.01N・m以上であり、4.9N・m以下である。

△：混練直後の樹脂の硬さがふつう：ラボプラストミルで混練した際の、最低溶融トルクが5.0N・m以上であり、9.9N・m以下である。

×：混練直後の樹脂の硬さが硬い：ラボプラストミルで混練した際の、最低溶融トルクが10.0N・m以上であり、50.0N・m以下である。

[0057] 次に、成形用樹脂組成物の形状について説明する。

成形用樹脂組成物は、たとえば粒子状またはシート状である。

粒子状の成形用樹脂組成物として、具体的には、タブレット状または粉粒体のものが挙げられる。ここで、樹脂組成物が粉粒体であるとは、粉末状または顆粒状のいずれかである場合を指す。

[0058] 次に、成形用樹脂組成物の製造方法を説明する。本実施形態において、成形用樹脂組成物は、たとえば、上述した各成分を、公知の手段で混合し、さらにロール、ニーダーまたは押出機等の混練機で溶融混練し、冷却した後に粉砕する方法により得ることができる。また、必要に応じて、上記方法における粉砕後にタブレット状に打錠成形して粒子状の樹脂組成物を得てもよい。また、上記方法における粉砕後にたとえば真空ラミネート成形または圧縮成形によりシート状の樹脂組成物を得てもよい。また得られた樹脂組成物に

ついて、適宜分散度や流動性等を調整してもよい。

ここで、たとえば、成形用樹脂組成物に含まれる成分および含有量を調整するとともに、成分（A）の配合量を制御し、製造工程における混練状態を制御することにより、（CTE1 / CTE2）が所望の範囲にある成形用樹脂組成物を得ることができる。

[0059] 本実施形態において得られる成形用樹脂組成物は、たとえば、ウェーハレベルパッケージ（WLP）、パネルレベルパッケージ（PLP）またはモールドアンダーフィル（MUF）の成形に好適に用いられる。

[0060] 以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

実施例

[0061] 以下、実施例及び比較例を挙げて本実施形態を具体的に説明するが、本実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0062] （実施例1～10および比較例1～5）

各例について、表1～表3に示す各成分をミキサーにより混合した。次いで、得られた混合物を、ロール混練した後、冷却、粉碎して粉粒体である成形用樹脂組成物を得た。

[0063] 各例で得られた成形用樹脂組成物またはその硬化物について、線膨張係数（CTE1 およびCTE2 ならびに比（CTE1 / CTE2））、スパイラルフロー、ゲルタイム、動的弾性率、軟化点、T_g、25℃および260℃における曲げ弾性率、ならびに、25℃および260℃における曲げ強度を測定した。

また、各例で得られた樹脂組成物について、圧縮成形時の外観、混練後の樹脂状態、樹脂封止（表1～表3中「asm」：as Mold）および本硬化（表1～表3中「pmc」：Post Mold Cure）を想定した各条件における硬化物の収縮率を評価した。

測定結果および評価結果を表1～表3にあわせて示す。

[0064] 表1～表3中の各成分の詳細は以下のとおりである。

(無機充填材)

無機充填材 1 : シリカ、TS-6026、マイクロン社製、平均粒径 9.0 μm

無機充填材 2 : シリカ、MUF-4、龍森社製、平均粒径 3.8 μm

無機充填材 3 : シリカ、SC-2500-SQ、アドマテックス社製、均粒径 0.5 μm

無機充填材 4 : シリカ、SC-5500-SQ、アドマテックス社製、平均粒径 1.5 μm

(着色剤)

着色剤 1 : カーボンプラック、ESR-2001、東海カーボン社製

(カップリング剤)

カップリング剤 1 : フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、CF-4083、東レ・ダウコーニング社製

カップリング剤 2 : γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランの加水分解物、KE-6137、九州住友ベークライト社製

[0065] (エポキシ樹脂)

エポキシ樹脂 1 : 4,4'-ビフェニル型エポキシ樹脂、YX-4000K、三菱ケミカル社製

エポキシ樹脂 2 : トリスフェニルメタン型エポキシ樹脂とビフェニル型エポキシ樹脂の混合物、YL6677、三菱ケミカル社製

エポキシ樹脂 3 : エポキシ化大豆油、O-130P、ADEKA社製

エポキシ樹脂 4 : ビフェニルアラキル型エポキシ樹脂、NC3000L、日本化薬社製

[0066] (硬化剤)

硬化剤 1 : フェノールノボラック樹脂、PR-55617、住友ベークライト社製

硬化剤 2 : HE910-20 : トリスフェニルメタン混合型フェノール樹脂、エア・ウォーター社製

硬化剤 3 : ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、MEH-7851SS
、明和化成社製

[0067] (離型剤)

離型剤 1 : ジエタノールアミン・ジモンタン酸エステル、リコモン TPN
C 133、クラリアント社製

[0068] (硬化促進剤)

硬化促進剤 1 : テトラフェニルホスホニウム・4, 4'-スルフォニルジフェ
ノラート

硬化促進剤 2 : テトラフェニルホスホニウムビス (ナフタレン-2, 3-ジ
オキシ) フェニルシリケート

[0069] (シリコーン)

シリコーン 1 : ポリエーテル変性シリコーンオイル、FZ-3730、東レ
・ダウコーニング社製

[0070] (測定方法および評価方法)

(線膨張係数)

各例で得られた樹脂組成物を、トランスファー成形機を用いて金型温度 1
75℃、注入圧力 9.8 MPa、硬化時間 120 秒で、注入成形し、長辺 1
5 mm×短辺 4 mm×厚さ 4 mm の試験片を得た。

得られた試験片を 175℃、4 時間で後硬化した後、熱機械分析装置 (セ
イコー電子工業社製、TMA100) を用いて、圧縮モードで、測定温度範
囲 0℃~320℃、昇温速度 5℃/分の条件下で測定をおこなった。

測定結果から、40℃から 80℃までの平均線膨張係数を算出して CTE
1 とし、190℃から 230℃までの平均線膨張係数を CTE 2 とし、線膨
張係数比 (CTE 1 / CTE 2) を算出した。

[0071] (圧縮成形外観)

ストリップサイズ成形用の圧縮成形機 (TOWA 社製 PMC) を用いて、
240×77.5×0.4 mm の 42 アロイの基板上面に、235×71×
0.5 mm のサイズとなるよう、成形用樹脂組成物を成形した。成形条件は

成形温度 150℃、成形時間 300 秒、成形圧力は 10 MPa とした。

得られた成形基板の成形用樹脂表面を目視による官能検査により評価した。

評価基準を以下に示す。以下の○および△のものを合格とした。

○：表面全体が均一な外観

一例としては、本実施例では、表面全体が黒色で均一であり、ドット状の変色部や色むら等の外観異常がない状態である。

△：表面の大部分において、均一な外観

一例としては、本実施例では、表面の大部分が黒色で均一であり、一部にドット状の変色部や色むら等がある状態である。

×：表面の大部分において、“不”均一な外観

一例としては、本実施例では、表面の大部分において、ドット状の変色部や色むら等がある状態である。

[0072] (混練後樹脂状態)

成形用樹脂組成物をラボプラストミル（東洋精機製作所社製）で 110℃、30 rpm の条件で 30 秒間混練し、混練直後の樹脂の硬さを 3 段階で評価した。以下の○および△のものを合格とした。

評価基準を以下に示す。

○：混練直後の樹脂の硬さが柔らかい：ラボプラストミルで混練した際の、最低溶融トルクが 0.01 N・m 以上であり、4.9 N・m 以下である。

△：混練直後の樹脂の硬さがふつう：ラボプラストミルで混練した際の、最低溶融トルクが 5.0 N・m 以上であり、9.9 N・m 以下である。

×：混練直後の樹脂の硬さが硬い：ラボプラストミルで混練した際の、最低溶融トルクが 10.0 N・m 以上であり、50.0 N・m 以下である。

[0073] (スパイラルフロー)

各例で得られた樹脂組成物について、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、EMMI-1-66 に準じたスパイラルフロー測定用の金型に金型温度 175℃、注入圧力 6.9 MPa、

硬化時間 120 秒の条件で各例の樹脂組成物を注入し、流動長 (cm) を測定した。

[0074] (ゲルタイム: GT)

175℃の熱板上に各例の樹脂組成物を載せ、スパチュラで約 1 回/秒のストロークで練り、樹脂組成物が熱により溶解してから硬化するまでに要した時間を測定することによりゲルタイム (秒) を求めた。

[0075] (軟化点)

JIS K 7244-1 に準拠して以下の方法で測定した。

すなわち、各例で得られた樹脂組成物を、トランスファー成形装置を用いて金型温度 175℃、注入圧力 9.8 MPa、硬化時間 120 秒で注入成形し、幅 10 mm×厚さ 4 mm×長さ 80 mm の成形品を得た。得られた成形品を 175℃、4 時間で後硬化して、試験片を得た。

得られた試験片を、動的機械分析 (DMA) (「DDV-25GP」A & D company, Ltd. 社製) の曲げモードにて、昇温速度 5℃/min で 30℃～300℃の温度範囲、荷重 800 g、周波数 10 Hz で測定した。得られた結果から、40～60℃の接線と弾性率の変化率が最大となる温度の接線との交点を軟化点 (℃) とした。

[0076] (ガラス転移温度: T_g および動的弾性率)

トランスファー成形装置を用いて金型温度 175℃、注入圧力 9.8 MPa、硬化時間 120 秒で、成形用樹脂組成物を注入成形し、幅 10 mm×厚さ 4 mm×長さ 80 mm の成形品を得た。得られた成形品を 175℃、4 時間で後硬化して、試験片を得た。得られた試験片を、動的機械分析 (DMA) の曲げモードにて、昇温速度 5℃/min で 30℃～300℃の温度範囲、荷重 800 g、周波数 10 Hz で、貯蔵弾性率 E' および損失弾性率 E'' を測定した。得られた結果から、損失正接 ($\tan \delta = \text{損失弾性率 } E'' / \text{貯蔵弾性率 } E'$) が最大となる温度をガラス転移温度 T_g とした。各例の 35℃ および 260℃における貯蔵弾性率 E' および T_g を表 1～表 3 に示す。

[0077] (曲げ弾性率および曲げ強度)

各例で得られた樹脂組成物を、トランスファー成形装置を用いて金型温度 175℃、注入圧力 9.8 MPa、硬化時間 120 秒間で注入成形し、幅 10 mm×厚さ 4 mm×長さ 80 mm の成形品を得た。得られた成形品を 175℃、4 時間で後硬化して、試験片を得た。

得られた試験片の 25℃および 260℃における曲げ弾性率ならびに 25℃および 260℃における曲げ強度を JIS K 6911 に準拠して測定した。

[0078] (収縮率：a s m および p m c)

(収縮率：a s m)

得られた成形用樹脂組成物を金型温度 175℃、成形圧力 14 MPa、硬化時間 120 秒の条件下、成形した直径 100 mm、厚さ 3 mm の円盤状硬化物を成形した。得られた円盤状硬化物を用いて、以下 (1) 式を用いて収縮率を算出した。

より具体的には、まず、円盤状の金型の室温における寸法を 4 箇所測定し、その平均値を算出した。続けて、金型に当該封止用樹脂組成物を投入して円盤状硬化物を成形し、得られた円盤状硬化物の 25℃における直径（外形寸法）を、当該金型で測定した箇所に対応する 4 箇所で測定し、その平均値を算出した。得られた数値を以下の式 (1) に当てはめ、収縮率 a s m (%) を求めた。

$$\text{収縮率 a s m (\%)} = \{ (175^\circ\text{C での金型キャビティの内径寸法}) - (25^\circ\text{C での前記円盤状硬化物の外径寸法}) \} / (175^\circ\text{C での金型キャビティの内径寸法}) \times 100 (\%) \quad (1)$$

評価基準として、表 1 および表 2 の場合、「収縮率 a s m が、0 以下の例を合格、0 より超える例を不合格」とした。また、表 3 の場合は、「収縮率 a s m が、0.12 以下の例を合格、0.12 より超える例を不合格」とした。

[0079] (収縮率：p m c)

得られた成形用樹脂組成物を金型温度 175℃、成形圧力 14 MPa、硬

化時間 120 秒の条件下、成形した直径 100 mm、厚さ 3 mm の円盤状硬化物を成形した。当該円盤状硬化物を室温まで冷却したあと、さらに 175 °C で 4 時間ポストキュアを行った。

また、得られた円盤状硬化物の 25 °C における直径（外形寸法）について、ポストキュア前後それぞれにおいて対応する 4 箇所を測定し、その平均値を算出した。

得られた数値を以下の式（2）に当てはめ、収縮率 p_{mc} （%）を求めた。

$$\text{収縮率 } p_{mc} (\%) = \{ (175^\circ\text{C での金型キャビティの内径寸法}) - (25^\circ\text{C での円盤状 PMC 硬化物の外径寸法}) \} / (175^\circ\text{C での金型キャビティの内径寸法}) \times 100 (\%) \quad (2)$$

評価基準として、表 1 および表 2 の場合、「収縮率 p_{mc} が、 -0.08 以下の例を合格、 -0.08 より超える例を不合格」とした。また、表 3 の場合は、「収縮率 p_{mc} が、 0.03 以下の例を合格、 0.03 より超える例を不合格」とした。

[0080]

[表1]

表1

		比較例1	実施例1	実施例2	比較例2	比較例3	実施例3	実施例4
配合 (質量%)	無機充填材1	78.45	78.45	78.45			78.45	79.45
	無機充填材2				78.45	78.45		
	無機充填材3	5.65	5.65	5.65	5.65	5.65	5.65	5.65
	無機充填材4	5.50	5.50	5.50	5.00	5.50	5.50	5.50
	着色剤1	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	カップリング剤1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	カップリング剤2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	エポキシ樹脂1	2.49	2.05	1.83	2.84	2.68	2.23	1.82
	エポキシ樹脂2	2.49	2.05	1.83	2.84	2.68	2.23	1.82
	エポキシ樹脂3		1.00	1.50			1.00	1.50
	エポキシ樹脂4							
	硬化剤1	1.26	1.21	1.18	1.45	1.37	1.26	1.17
	硬化剤2	1.15	1.11	1.08	1.31	1.24	1.25	1.14
	硬化剤3							
	離型剤1	0.80	0.80	0.80	0.20	0.20	0.20	0.20
	硬化促進剤1	0.14	0.14	0.14	0.16	0.16	0.15	0.13
	硬化促進剤2	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03
	シリコン1	1.18	1.16	1.17	1.20	1.19	1.20	0.75
	合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
無機充填材量(質量%)		89.6	89.6	89.6	89.1	89.6	89.6	90.6
無機充填材のカットサイズ(μm)		20	20	20	12	12	20	20
CTE1/CTE2		0.39	0.61	0.46	0.35	0.34	0.61	0.59
圧縮成形外観		×	○	○	○	×	○	○
混練後樹脂状態		△	○	○	△	×	○	○
スパイラルフロー (cm)		195	208	210	133	104	126	102
ゲルタイム (秒)		49	49	52	38.7	37.5	44.4	42.6
E' (GPa@35℃)		24	23	20	21.3	23	22.6	19.6
E' (GPa@260℃)		2.6	1.9	1.6	1.8	2.0	2.2	1.9
軟化点(℃) by DMA		145	140	130	145	145	125	115
T _g (℃) by DMA		186	186	181	186	191	181	171
CTE1 (ppm/℃)		6.50	6.33	4.61	7.46	6.77	6.50	5.60
CTE2 (ppm/℃)		16.70	10.40	10.00	21.21	19.96	10.74	9.56
曲げ強度 (N/mm ²) (25℃)		94	83	57	97	114	77	97
曲げ弾性率 (N/mm ²) (25℃)		17123	16263	13491	16850	16023	15958	13013
曲げ強度 (N/mm ²) (260℃)		17	11	12	25	24	10	14
曲げ弾性率 (N/mm ²) (260℃)		1794	1434	1340	1386	1589	1273	1715
収縮率 (asm)		0.04	-0.14	-0.17	0.09	0.06	-0.08	-0.15
収縮率 (pmc)		-0.07	-0.14	-0.22	0.02	-0.01	-0.09	-0.15

[0081]

[表2]

表2

		実施例5	実施例6	比較例4	実施例7	実施例8	実施例9
配合 (質量%)	無機充填材1	71.10	71.10	70.10	71.10	71.10	72.10
	無機充填材2						
	無機充填材3	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	無機充填材4	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	着色剤1	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	カップリング剤1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	カップリング剤2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	エポキシ樹脂1						
	エポキシ樹脂2	3.80	3.43	5.72	3.67	3.08	2.78
	エポキシ樹脂3	1.00	1.50		1.50	1.50	1.50
	エポキシ樹脂4						
	硬化剤1	2.36	2.23	2.42	1.99	2.59	1.91
	硬化剤2						
	硬化剤3						
	離型剤1						
	硬化促進剤1	0.12	0.12	0.14	0.12	0.12	0.10
	硬化促進剤2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
	シリコーン1	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
	合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
無機充填材量(質量%)		91.1	91.1	90.1	91.1	91.1	92.1
無機充填材のカットサイズ(μm)		20	20	20	20	20	20
CTE1/CTE2		0.55	0.51	0.31	0.71	0.41	0.55
圧縮成形外観		○	○	○	○	○	△
混練後樹脂状態		○	○	△	○	○	△
スパイラルフロー (cm)		158	88	97	103	88	74
ゲルタイム (秒)		36	36.9	36	36.3	38.4	27
E' (GPa@35°C)		28	27.4	25	25.6	28	27.5
E' (GPa@260°C)		4	4	3	4	3	3
軟化点 (°C) by DMA		155	155	165	160	135	155
T _g (°C) by DMA		210	216	206	221	195	211
CTE1 (ppm/°C)		5.32	5.14	6.40	4.82	5.90	4.42
CTE2 (ppm/°C)		9.66	9.98	20.70	6.76	14.33	8.08
曲げ強度 (N/mm ²) (25°C)		121	73	125	75	89	58
曲げ弾性率 (N/mm ²) (25°C)		22314	23933.5	22966	20916	22131.5	22901
曲げ強度 (N/mm ²) (260°C)		25	24	19	18	21	15
曲げ弾性率 (N/mm ²) (260°C)		2816	2422	2156	2393	2061	2512
収縮率 (asm)		-0.01	-0.03	0.05	-0.11	-0.07	-0.16
収縮率 (pmc)		-0.10	-0.15	0.03	-0.11	-0.20	-0.17

[0082]

[表3]

表3

		比較例5	実施例10
配合 (質量%)	無機充填材1	78.45	78.45
	無機充填材2		
	無機充填材3	5.65	5.65
	無機充填材4	5.50	5.50
	着色剤1	0.30	0.30
	カップリング剤1	0.50	0.50
	カップリング剤2	0.05	0.05
	エポキシ樹脂1		
	エポキシ樹脂2		
	エポキシ樹脂3		1.00
	エポキシ樹脂4	4.86	3.86
	硬化剤1	0.22	0.22
	硬化剤2		
	硬化剤3	2.70	2.70
	離型剤1	0.20	0.20
	硬化促進剤1		
	硬化促進剤2	0.31	0.31
	シリコーン1	1.25	1.25
	合計	100.00	100.00
無機充填材量(質量%)		89.6	89.6
無機充填材のカットサイズ(μm)		20	20
CTE1/CTE2		0.34	0.64
圧縮成形外観		○	○
混練後樹脂状態		×	○
スパイラルフロー (cm)		77	111
ゲルタイム (秒)		27.9	28.5
E' (GPa@35°C)		22.5	20.4
E' (GPa@260°C)		1.4	1.0
軟化点 (°C) by DMA		120	90
T_g (°C) by DMA		151	125
CTE1 (ppm/°C)		6.80	8.80
CTE2 (ppm/°C)		19.80	13.70
曲げ強度 (N/mm^2) (25°C)		98	71
曲げ弾性率 (N/mm^2) (25°C)		15237	15231
曲げ強度 (N/mm^2) (260°C)		14	7
曲げ弾性率 (N/mm^2) (260°C)		1062	567
収縮率 (asm)		0.13	0.11
収縮率 (pmc)		0.04	0.02

[0083] 表1～表3より、実施例1および2と比較例1との間、実施例3および4と比較例2および3との間、実施例5～9と比較例4との間、実施例10と比較例5との間で比べると、各実施例においては、比較例に対して収縮率が抑制された。

また、表1～表3より、各実施例においては、混練後の樹脂状態および圧

縮成形により得られた成形品の外観に優れていた。

[0084] この出願は、2021年1月22日に出願された日本出願特願2021-009150号を基礎とする優先権を主張し、その開示のすべてをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1]

- (A) エポキシ樹脂、
 (B) 硬化剤、および
 (C) 無機充填材、

を含む成形用樹脂組成物であって、

以下の方法で測定される、当該成形用樹脂組成物のガラス転移温度未満の温度における線膨張係数 CTE1 とガラス転移温度以上の温度における線膨張係数 CTE2 との比 (CTE1 / CTE2) が、0.40 以上 1 以下である、成形用樹脂組成物。

(線膨張係数の測定方法) トランスファー成形機を用いて金型温度 175℃、注入圧力 9.8 MPa、硬化時間 120 秒で、当該成形用樹脂組成物を注入成形し、長辺 15 mm × 短辺 4 mm × 厚さ 4 mm の試験片を得る。前記試験片を 175℃、4 時間で後硬化した後、熱機械分析装置を用いて、圧縮モードで、測定温度範囲 0℃～320℃、昇温速度 5℃/分の条件下で測定をおこなう。測定結果から、40℃から 80℃までの平均線膨張係数を算出して前記 CTE1 とし、190℃から 230℃までの平均線膨張係数を前記 CTE2 とする。

[請求項2]

前記成分 (A) が、エポキシ基 (オキシラン環) 含有アシルグリセロールを含む、請求項 1 に記載の成形用樹脂組成物。

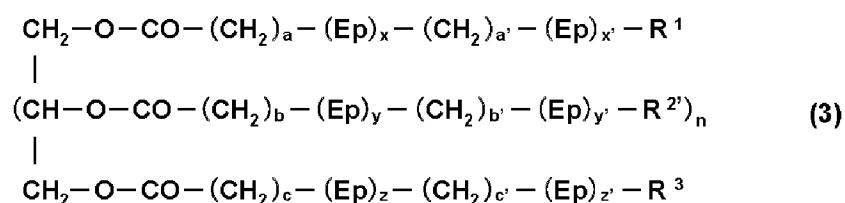
[請求項3]

前記成分 (A) が、エポキシ化大豆油およびエポキシ化亜麻仁油からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 または 2 に記載の成形用樹脂組成物。

[請求項4]

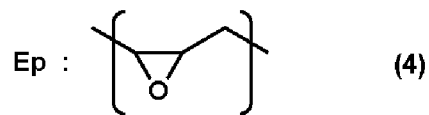
前記成分 (A) が、下記一般式 (3) で表される化合物を含む、請求項 1 に記載の成形用樹脂組成物。

[化1]



(上記一般式(3)中、 E_p は下記式(4)に示す基である。 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して1価の有機基、もしくはHである。 a 、 a' 、 b 、 b' 、 c および c' は、それぞれ独立して、0以上20以下の整数である。 x 、 x' 、 y 、 y' 、 z および z' は、それぞれ独立して0以上5以下の整数であるが、 x 、 x' 、 y 、 y' 、 z および z' のうち、少なくとも1つは1以上5以下の整数である。 n は0～5の数である。)

[化2]



[請求項5] 以下の方法で測定される、当該成形用樹脂組成物の硬化物の260℃における曲げ弾性率が、200N/mm²以上1500N/mm²以下である、請求項1乃至4いずれか1項に記載の成形用樹脂組成物。
(曲げ弾性率の測定方法)

トランスファー成形装置を用いて金型温度175℃、注入圧力9.8MPa、硬化時間120秒間で、当該成形用樹脂組成物を注入成形し、幅10mm×厚さ4mm×長さ80mmの成形品を得、前記成形品を175℃、4時間で後硬化して、試験片を得る。前記試験片の260℃における曲げ弾性率をJIS K 6911に準拠して測定する。

[請求項6] JIS K 7244-1に準拠して以下の方法で測定される、当該成形用樹脂組成物の硬化物の軟化点(℃)が、50℃以上160℃以下である、請求項1乃至5いずれか1項に記載の成形用樹脂組成物。

(軟化点の測定方法) トランスファー成形装置を用いて金型温度175℃、注入圧力9.8MPa、硬化時間120秒で、当該成形用樹脂組成物を注入成形し、幅10mm×厚さ4mm×長さ80mmの成形

品を得、前記成形品を175℃、4時間で後硬化して、試験片を得る。前記試験片を、動的機械分析(DMA)の曲げモードにて、昇温速度5℃/minで30℃～300℃の温度範囲、荷重800g、周波数10Hzで測定する。得られた結果から、40～60℃の接線と弾性率の変化率が最大となる温度の接線との交点を前記軟化点とする。

[請求項7] ウェーハレベルパッケージ(WLP)、パネルレベルパッケージ(PLP)またはモールドアンダーフィル(MUF)の成形に用いられる、請求項1乃至6いずれか1項に記載の成形用樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/001594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08G 59/20*(2006.01)i

FI: C08G59/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-213101 A (SUMITOMO BAKELITE CO.) 26 November 2015 (2015-11-26)	1-6
Y	examples 1, 5, 8, comparative example 4	7
X	JP 2017-132914 A (SUMITOMO BAKELITE CO.) 03 August 2017 (2017-08-03)	1-6
Y	examples 1, 5, 8	7
Y	JP 2020-172653 A (AJINOMOTO CO., INC.) 22 October 2020 (2020-10-22)	7
	paragraph [0106]	
Y	JP 2018-2886 A (AJINOMOTO CO., INC.) 11 January 2018 (2018-01-11)	7
	paragraph [0104]	
A	JP 2015-195319 A (NEC CORP.) 05 November 2015 (2015-11-05)	1-7
A	WO 2014/129342 A1 (DAICEL CORP.) 28 August 2014 (2014-08-28)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 February 2022

Date of mailing of the international search report

08 March 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/001594

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-213101	A	26 November 2015	(Family: none)	
JP	2017-132914	A	03 August 2017	(Family: none)	
JP	2020-172653	A	22 October 2020	(Family: none)	
JP	2018-2886	A	11 January 2018	KR 10-2018-0004014	A
JP	2015-195319	A	05 November 2015	(Family: none)	
WO	2014/129342	A1	28 August 2014	CN 104995230	A
				KR 10-2015-0118960	A
				KR 10-2018-0043413	A
				CN 104981496	A
				KR 10-2015-0118162	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/20(2006.01)i FI: C08G59/20														
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G59/20 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2015-213101 A（住友ベークライト株式会社）26.11.2015（2015-11-26） 実施例1、5、8、比較例4	1-6												
Y		7												
X	JP 2017-132914 A（住友ベークライト株式会社）03.08.2017（2017-08-03） 実施例1、5、8	1-6												
Y		7												
Y	JP 2020-172653 A（味の素株式会社）22.10.2020（2020-10-22） [0106]	7												
Y	JP 2018-2886 A（味の素株式会社）11.01.2018（2018-01-11） [0104]	7												
A	JP 2015-195319 A（日本電気株式会社）05.11.2015（2015-11-05）	1-7												
A	WO 2014/129342 A1（株式会社ダイセル）28.08.2014（2014-08-28）	1-7												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 22.02.2022	国際調査報告の発送日 08.03.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 岡谷 祐哉 4J 4672 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/001594

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-213101	A	26.11.2015	(ファミリーなし)	
JP	2017-132914	A	03.08.2017	(ファミリーなし)	
JP	2020-172653	A	22.10.2020	(ファミリーなし)	
JP	2018-2886	A	11.01.2018	KR 10-2018-0004014	A
JP	2015-195319	A	05.11.2015	(ファミリーなし)	
WO	2014/129342	A1	28.08.2014	CN 104995230	A
				KR 10-2015-0118960	A
				KR 10-2018-0043413	A
				CN 104981496	A
				KR 10-2015-0118162	A