

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 35/50 (2006.01)

B29C 33/38 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680029022.4

[43] 公开日 2008 年 8 月 6 日

[11] 公开号 CN 101238081A

[22] 申请日 2006.12.27

[21] 申请号 200680029022.4

[30] 优先权

[32] 2006.1.26 [33] JP [31] 017335/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2006/326025 2006.12.27

[87] 国际公布 WO2007/086228 日 2007.8.2

[85] 进入国家阶段日期 2008.2.4

[71] 申请人 东和株式会社

地址 日本京都府

共同申请人 财团法人日本精细陶瓷中心

[72] 发明人 久野孝希 野口欣纪 前田启司

北冈谕 川岛直树 吉矢真人

须田圣一

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

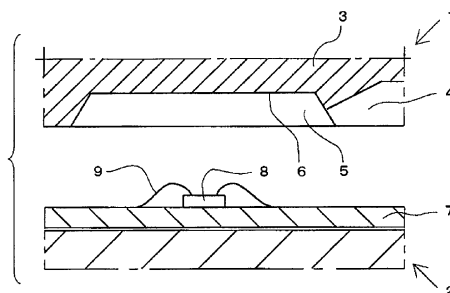
权利要求书 4 页 说明书 21 页 附图 4 页
按照条约第 19 条的修改 3 页

[54] 发明名称

低粘附性材料、树脂成形模以及防污性材料

[57] 摘要

树脂成形模(1)的模表面(6)由低粘附性材料(3)构成,所述低粘附性材料(3)由 Y_2O_3 和其他氧化物 La_2O_3 所生成的固溶体 $La-Y_2O_3$ 形成。 La_2O_3 含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的La,且比 Y_2O_3 具有更强碱性。在低粘附性材料(3)中,相对于 Y_2O_3 和 La_2O_3 的整体, La_2O_3 具有规定的比率。由此,在低粘附性材料(3)中,由于离子半径的原因使单位面积上的位点数比 Y_2O_3 少,由于碱性的原因使与碱性物质之间的结合力比 Y_2O_3 小,由于比率的原因而确保保形性。因此,利用具有比 Y_2O_3 低的粘附性和优异的保形性的低粘附性材料(3)构成模表面(6)。可以得到对碱性物质的粘附性比 Y_2O_3 低且具有优异的保形性的低粘附性材料和具有优异的脱模性及保形性的树脂成形模。



1. 低粘附性材料（3），它是对具有碱性的物质具有低粘附性的材料，其特征在于，

所述低粘附性材料（3）至少由 Y_2O_3 形成的第 1 材料以及第 2 材料生成，且当相对于所述第 1 材料和所述第 2 材料的整体的所述第 2 材料的比率为规定值时具有保形性，同时，

所述第 2 材料由氧化物形成，

所述氧化物满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比所述第 1 材料具有更强碱性这一条件中的至少一个条件。

2. 如权利要求 1 所述的低粘附性材料（3），其特征在于，

所述第 2 材料由 La_2O_3 形成，

所述低粘附性材料（3）至少含有由所述第 1 材料和所述第 2 材料生成的固溶体。

3. 如权利要求 1 所述的低粘附性材料（3），其特征在于，

所述第 2 材料由 La_2O_3 形成，

所述低粘附性材料（3）至少含有由所述第 1 材料和所述第 2 材料生成的复合氧化物。

4. 如权利要求 1 所述的低粘附性材料（3），其特征在于，

所述第 2 材料由 La_2O_3 形成，

所述低粘附性材料（3）是至少含有由 Y_2O_3 和 La_2O_3 生成的固溶体以及由 Y_2O_3 和 La_2O_3 生成的复合氧化物的混合物。

5. 如权利要求 1 所述的低粘附性材料（3），其特征在于，

所述第 2 材料由 SrO 形成，

所述低粘附性材料（3）至少含有由所述第 1 材料和所述第 2 材料生成的固溶体。

6. 如权利要求 1 所述的低粘附性材料（3），其特征在于，

所述第 2 材料由 SrO 形成，

所述低粘附性材料（3）至少含有由所述第 1 材料和所述第 2 材料生成的复合氧化物。

7. 如权利要求 1 所述的低粘附性材料 (3)，其特征在于，
所述第 2 材料由 SrO 形成，

所述低粘附性材料 (3) 是至少含有由 Y_2O_3 和 SrO 生成的固溶体以及由 Y_2O_3 和 SrO 生成的复合氧化物的混合物。

8. 低粘附性材料 (3)，它是对具有碱性的物质具有低粘附性的材料，其特征在于，

所述低粘附性材料 (3) 至少由 Y_2O_3 形成的第 1 材料和该第 1 材料以外的多种材料生成，且当相对于所述第 1 材料和所述多种材料的整体的所述多种材料各自的比率为规定值时具有保形性，同时，

所述多种材料分别由氧化物形成，

所述氧化物分别满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比所述第 1 材料具有更强碱性这一条件中的至少一个条件。

9. 树脂成形模 (1)，它是设有型腔，在使填充于所述型腔且具有碱性的流动性树脂固化形成固化树脂时使用的同时，在由所述流动性树脂接触的面形成的模表面 (6) 与所述固化树脂之间具有低粘附性的树脂成形模 (1)，其特征在于，

所述模表面 (6) 的至少一部分由低粘附性材料 (3) 构成，

所述低粘附性材料 (3) 至少由 Y_2O_3 形成的第 1 材料和第 2 材料构成，且当相对于所述第 1 材料和所述第 2 材料的整体的所述第 2 材料的比率为规定值时具有保形性，同时，

所述第 2 材料由氧化物形成，

所述氧化物满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比所述第 1 材料具有更强碱性这一条件中的至少一个条件。

10. 树脂成形模 (1)，它是设有型腔，在使填充于所述型腔且具有碱性的流动性树脂固化形成固化树脂时使用的同时，在由所述流动性树脂接触的面形成的模表面 (6) 与所述固化树脂之间具有低粘附性的树脂成形模 (1)，其特征在于，

所述模表面 (6) 的至少一部分由低粘附性材料 (3) 构成，

所述低粘附性材料 (3) 至少由 Y_2O_3 形成的第 1 材料和该第 1 材料以外的多种材料构成，且当相对于所述第 1 材料和所述多种材料的整体的所述多种材料各自的比率为规定值时具有保形性，同时，

所述多种材料分别由氧化物形成，

所述氧化物分别满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比所述第 1 材料具有更强碱性这一条件中的至少一个条件。

11. 防污性材料 (3)，它是具有防止有机物形成的污物的附着的功能的材料，其特征在于，

所述防污性材料 (3) 至少由 Y_2O_3 形成的第 1 材料和第 2 材料生成，且当相对于所述第 1 材料和所述第 2 材料的整体的所述第 2 材料的比率为规定值时具有保形性，同时，

所述第 2 材料由氧化物形成，

所述氧化物满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比所述第 1 材料具有更强碱性这一条件中的至少一个条件。

12. 如权利要求 11 所述的防污性材料 (3)，其特征在于，

所述第 2 材料由 La_2O_3 形成，

所述防污性材料至少含有由所述第 1 材料和所述第 2 材料生成的固溶体。

13. 如权利要求 11 所述的防污性材料 (3)，其特征在于，

所述第 2 材料由 La_2O_3 形成，

所述防污性材料 (3) 至少含有由所述第 1 材料和所述第 2 材料生成的复合氧化物。

14. 如权利要求 11 所述的防污性材料 (3)，其特征在于，

所述第 2 材料由 La_2O_3 形成，

所述防污性材料 (3) 是至少含有由 Y_2O_3 和 La_2O_3 生成的固溶体和由 Y_2O_3 和 La_2O_3 生成的复合氧化物的混合物。

15. 如权利要求 11 所述的防污性材料 (3)，其特征在于，

所述第 2 材料由 SrO 形成，

所述防污性材料 (3) 至少含有由所述第 1 材料和所述第 2 材料生成的固溶体。

16. 如权利要求 11 所述的防污性材料 (3)，其特征在于，

所述第 2 材料由 SrO 形成，

所述防污性材料 (3) 至少含有由所述第 1 材料和所述第 2 材料生成的复合氧化物。

17. 如权利要求 11 所述的防污性材料 (3)，其特征在于，

所述第 2 材料由 SrO 形成，

所述防污性材料 (3) 是至少含有由 Y_2O_3 和 SrO 生成的固溶体和由 Y_2O_3 和 SrO 生成的复合氧化物的混合物。

18. 防污性材料 (3)，它是具有防止有机物形成的污物的附着的功能的材料，其特征在于，

所述防污性材料 (3) 至少由 Y_2O_3 形成的第 1 材料和该第 1 材料以外的多种材料生成，且当相对于所述第 1 材料和所述多种材料的整体的所述多种材料各自的比率为规定值时具有保形性，同时，

所述多种材料分别由氧化物形成，

所述氧化物分别满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比所述第 1 材料具有更强碱性这一条件中的至少一个条件。

低粘附性材料、树脂成形模以及防污性材料

技术领域

本发明涉及对具有碱性的物质具有低粘附性的材料（以下称“低粘附性材料”）、用这种低粘附性材料至少构成模表面的树脂成形模和具有防止有机物形成的污物的附着的功能的防污性材料。

背景技术

以往，通过传递成形、注塑成形以及压缩成形等，按以下操作来获得具有固化树脂的成形体。即，使树脂成形用金属模上设置的型腔处于被流动性树脂填充的状态，使该流动性树脂固化形成固化树脂，获得成形体。作为金属模材料，主要使用工具钢。另外，通过使用脱模机构使成形体从金属模突出，从而易于取出成形体。

这里，为了易于取出成形体，优选提高金属模的表面（模表面）和固化树脂之间的脱模性，换言之，优选降低模表面和固化树脂之间的粘附性。因此认为，例如对流动性树脂具有良好的非润湿性的聚四氟乙烯和硅橡胶等有机材料有望作为改善模表面-固化树脂之间的脱模性的材料。

实际上，已提出作为高脱模性材料将上述有机材料在模表面喷雾或涂布后使其干燥来涂布的方法（例如，参照日本专利特开平 7-329099 号公报的第 3 页～第 4 页：专利文献 1）。这样，大体上可实现具有优异脱模性的树脂成形用金属模。

另外，将引线框、印刷基板等上安装的 LSI（大规模集成电路：Large Scale Integration）芯片等芯片状电子构件（以下称“芯片”）进行树脂封固时，作为流动性树脂，使用含有由陶瓷形成的填料的热固化性树脂，例如具有碱性的环氧树脂。该填料使模表面磨损，因此需进行如下处理：在模表面形成具有耐磨损性的金属系高硬度材料。

这种情况下采用如下方法：电镀 Cr、TiC 或 CrN 等耐磨损性优异的金属系高硬度材料，通过 PVD（物理气相沉积：Physical Vapor Deposition）或 CVD（化学气相沉积：Chemical Vapor Deposition）等在模表面进行涂布。

另外，将芯片进行树脂封固时，为了确保由成形体制造的完成品（package）的可靠性，在成形体脱模时优选尽量不对成形体施加外力。因此，作为构成模表面的材料，期望提供脱模性优异的材料。

本申请的发明者发现在空气中稳定的烧结体 Y_2O_3 对环氧树脂具有良好的脱模性。而且，本申请的发明者提出使用 Y_2O_3 来构成模表面的方案（参照日本专利特开 2005-274478 号公报的第 8 页：专利文献 2）。这里，环氧树脂是碱性树脂， Y_2O_3 是碱性氧化物。由此可认为，对具有碱性的环氧树脂而言 Y_2O_3 具有良好的脱模性，这表明具有碱性的材料适合作为对环氧树脂具有优异脱模性的材料。

此外，关于某种材料对具有碱性的物质的结合力，认为该材料的碱性越强则结合力越小。因此，作为脱模性比 Y_2O_3 更优异的材料，换言之粘附性比 Y_2O_3 更低的材料，可认为是具有比 Y_2O_3 更强碱性的碱性氧化物。这里，本申请文件整体中的碱性指电子对供给性，即提供电子对的性质或被授予质子的性质（例如，理化学事典 第 4 版、岩波书店、1987 年、p.161）。

另外，不限于树脂成形模，例如在具有流动性的环氧树脂等具有碱性的物质所接触的构件的表面，易附着微量的固化树脂等。而且，如果连续使用这些构件，则在它们表面会附着由固化树脂等形成的污物。

专利文献 1：日本专利特开平 7-329099 号公报（第 3 页-第 4 页）

专利文献 2：日本专利特开 2005-274478 号公报（第 8 页）

发明的揭示

上述以往的技术中存在以下问题。

第 1，对于金属模、构件等中使用的以往的材料，易在表面粘着由固化树脂等形成的污物。因此，为了除去该污物，必须定期清洁表面，该操作繁杂。

第 2，使用以往的金属模材料时，由于固化树脂易在模表面粘着，所以为了从金属模中取出成形体，必须设置多个脱模机构。这导致金属模的大型化和复杂化。

第 3，将聚四氟乙烯、硅橡胶等有机材料在模表面涂布时，这些有机材料易磨损。因此，实际上难以单独使用这些有机材料作为改善金属模的脱模性的高脱模性材料。

第 4，将 Cr、TiC 或 CrN 等耐磨损性优异的金属系高硬度材料在模表面成

膜时，由于这些金属系高硬度材料对流动性树脂不具有充分的非润湿性，所以金属系高硬度材料与模表面之间的脱模性不充分。特别是将芯片进行树脂封固时，从可靠性的观点出发，要求在成形体脱模时尽量不对成形体施加外力，因此，上述脱模性不充分这点将成为大问题。

第5，比 Y_2O_3 具有更强碱性的碱性氧化物的单体在空气中放置时，由于易吸收空气中的水和二氧化碳，而生成氢氧化物和碳酸盐。因此，由这样的碱性氧化物的单体形成的烧结体在空气中放置时会崩解、潮解。因此可以说这样的碱性氧化物的单体在空气中的化学稳定性低。因此，这样的碱性氧化物的单体在空气中的保形性（维持一定的形状的特性）低，所以不适合作为树脂成形模的材料。

本发明的目的是提供对具有碱性的物质而言具有比 Y_2O_3 更低的粘附性的同时具有优异的保形性的低粘附性材料，提供具有优异的脱模性和保形性的树脂成形模，以及提供具有防止有机物形成的污物的附着的功能的防污性材料。

本发明的低粘附性材料是对具有碱性的物质具有低粘附性的低粘附性材料。该低粘附性材料至少由 Y_2O_3 形成的第1材料和第2材料生成，当相对于第1材料和第2材料的整体的第2材料的比率为规定值时，具有保形性，即维持一定的形状的特性。另外，第2材料由氧化物形成。该氧化物满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件、以及比第1材料具有更强碱性这一条件中的至少一个条件。

较好的是本发明的低粘附性材料中，第2材料由 La_2O_3 形成，至少含有由第1材料和第2材料生成的固溶体。

较好的是本发明的低粘附性材料中，第2材料由 La_2O_3 形成，可以含有至少由第1材料和第2材料生成的复合氧化物。

较好的是本发明的低粘附性材料中，第2材料由 La_2O_3 形成，可以是至少含有由 Y_2O_3 和 La_2O_3 生成的固溶体、由 Y_2O_3 和 La_2O_3 生成的复合氧化物的混合物。

较好的是本发明的低粘附性材料中，第2材料由 SrO 形成，可以含有由第1材料和第2材料生成的固溶体。

较好的是本发明的低粘附性材料中，第2材料由 SrO 形成，可以含有由第1材料和第2材料生成的复合氧化物。

较好的是本发明的低粘附性材料中，第2材料由 SrO 形成，可以是含有由

Y_2O_3 和 SrO 生成的固溶体、由 Y_2O_3 和 SrO 生成的复合氧化物的混合物。

另外,本发明的另一低粘附性材料是对具有碱性的物质具有低粘附性的低粘附性材料。该低粘附性材料至少由 Y_2O_3 形成的第 1 材料和该第 1 材料以外的多种材料生成。该低粘附性材料,当相对于第 1 材料和多种材料的整体的多种材料各自的比率为规定值时,具有保形性即维持一定的形状的特性。多种材料分别由氧化物形成。氧化物分别满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比第 1 材料具有更强碱性这一条件中的至少任一条件。

本发明的树脂成形模是设有型腔,在使型腔中填充的具有碱性的流动性树脂固化形成固化树脂时使用,同时在由流动性树脂接触的面所形成的模表面与固化树脂之间具有低粘附性的树脂成形模。模表面的至少一部分由低粘附性材料构成。该低粘附性材料至少由 Y_2O_3 所形成的第 1 材料和第 2 材料构成。低粘附性材料,当相对于第 1 材料和第 2 材料的整体的第 2 材料的比率为规定值时,具有保形性即维持一定的形状的特性。第 2 材料由氧化物形成。该氧化物满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比第 1 材料具有更强碱性这一条件中的至少任一条件。

本发明所涉及的树脂成形模是设有型腔,在使型腔中填充的具有碱性的流动性树脂固化形成固化树脂时使用,同时在由流动性树脂接触的面所形成的模表面与固化树脂之间具有低粘附性的树脂成形模。

含有模表面的至少一部分的部分由低粘附性材料构成。而且,低粘附性材料至少由 Y_2O_3 形成的第 1 材料和该第 1 材料以外的多种材料构成。该低粘附性材料,当相对于第 1 材料和多种材料的整体的多种材料各自的比率为规定值时,具有保形性。多种材料分别由氧化物形成。氧化物分别满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比第 1 材料具有更强碱性这一条件中的至少任一条件。

本发明可以得到以下三个效果。第 1,低粘附性材料可以在原材料中含有比 Y_2O_3 具有更强碱性的氧化物。而且,当低粘附性材料的原材料中含有这样的氧化物时,低粘附性材料和具有碱性的物质之间的结合力比 Y_2O_3 单体时要小。因而可以得到对具有碱性的物质的粘附性比 Y_2O_3 单体更低的低粘附性材料。

第 2,低粘附性材料可以在原材料中含有如下氧化物,该氧化物含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质。而且,当原材料中含有这样的氧化物时,可以得到

对物质的粘附性比 Y_2O_3 单体更低的低粘附性材料。认为其理由如下所述。

在本发明中，由 Y_2O_3 和含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质的氧化物生成低粘附性材料。由此，低粘附性材料的表面与 Y_2O_3 单体的表面相比，单位面积上露出的离子数减少，因而单位面积上的位点数减少。而且，这些位点有助于物质分子和低粘附性材料分子之间的化学结合。因而认为可以得到对物质的粘附性比 Y_2O_3 单体更低的低粘附性材料。

第 3，相对于 Y_2O_3 和第 2 材料的整体，由比 Y_2O_3 具有更强碱性的氧化物形成的第 2 材料具有规定的比率。或相对于 Y_2O_3 和该 Y_2O_3 以外的多种材料的整体，由比 Y_2O_3 分别具有更强碱性的氧化物形成的多种材料分别具有规定的比率。而且，在这些规定的比率下，该低粘附性材料具有保形性。

因此，即使在含有比 Y_2O_3 具有更强碱性的氧化物的情况下，即在含有与 Y_2O_3 相比在空气中的稳定性更低的氧化物的情况下，也可以得到具有保形性的低粘附性材料。而且，可以得到比该氧化物单体或这些氧化物单体的保形性都要大的低粘附性材料。另外，在本申请文件的所有描述中，“多种材料”意味着“多种种类的材料”。

另外，根据本发明，低粘附性材料至少含有固溶体和复合氧化物中的任一种。这些固溶体和复合氧化物分别由 Y_2O_3 和 La_2O_3 、或 Y_2O_3 和 SrO 生成。而且， La_2O_3 和 SrO 均是比 Y_2O_3 具有更强碱性的氧化物。

因此，可以得到至少含有在对具有碱性的物质的粘附性上分别具有比 Y_2O_3 单体更低的粘附性的固溶体和氧化复合物中的任一种的低粘附性材料。此外， La 和 Sr 均是比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质。因此，可以得到至少含有对物质的粘附性分别比 Y_2O_3 单体更低的固溶体和复合氧化物中的任一种的低粘附性材料。

此外，对于这些固溶体和复合氧化物，关于物质的比率，有如下两点。第 1，相对于 Y_2O_3 和 La_2O_3 的整体， La_2O_3 具有规定的比率。第 2，相对于 Y_2O_3 和 SrO 的整体， SrO 具有规定的比率。

因此，这些固溶体和复合氧化物，与比 Y_2O_3 具有更强碱性的氧化物即与 Y_2O_3 相比保形性更差的氧化物（ La_2O_3 或 SrO ）的单体比较，保形性良好。因此，即使含有比 Y_2O_3 在空气中的稳定性更差的氧化物，也可以得到具有良好保形性的低粘附性材料。

根据本发明，低粘附性材料由混合物形成。而且，这样的混合物具体而言

有 2 种。一种是至少含有由 Y_2O_3 和 La_2O_3 分别生成的固溶体和复合氧化物的混合物。另一种是至少含有由 Y_2O_3 和 SrO 分别生成的固溶体和复合氧化物的混合物。

如上所述，这些固溶体和复合氧化物对物质（特别是具有碱性的物质）的粘附性比 Y_2O_3 单体低，且与保形性比 Y_2O_3 差的氧化物（ La_2O_3 或 SrO ）的单体相比，保形性良好。因此，可以得到由这些固溶体和复合氧化物的混合物形成且即使含有在空气中的稳定性比 Y_2O_3 差的氧化物时也具有良好保形性的低粘附性材料。

根据本发明，在树脂成形模中，具有碱性的流动性树脂所接触的模表面的至少一部分由低粘附性材料构成。该低粘附性材料至少由 Y_2O_3 形成的第 1 材料和第 2 材料、或 Y_2O_3 和该 Y_2O_3 以外的多种材料构成。第 2 材料和 Y_2O_3 以外的多种材料分别由氧化物形成。这些氧化物满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比 Y_2O_3 具有更强碱性这一条件中的至少一个条件。

因此，低粘附性材料对固化树脂（特别是具有碱性的固化树脂）的粘附性比 Y_2O_3 单体低。因此，将该低粘附性材料作为高脱模性材料应用，可以得到模表面的粘附性特别是对具有碱性的固化树脂的粘附性比 Y_2O_3 单体低的粘附性、换言之具有高脱模性的树脂成形模。

此外，在低粘附性材料中，相对于 Y_2O_3 和第 2 材料的整体，由比 Y_2O_3 具有更强碱性的氧化物形成的第 2 材料具有规定的比率。或相对于 Y_2O_3 和该 Y_2O_3 以外的多种材料的整体，由比 Y_2O_3 分别具有更强碱性的氧化物形成的多种材料分别具有规定的比率。而且，在这些规定的比率下，低粘附性材料具有保形性。

由此，即使含有比 Y_2O_3 具有更强碱性的氧化物时，即含有在空气中的稳定性比 Y_2O_3 差的氧化物时，也可以得到具有良好保形性的低粘附性材料。因此，在树脂成形模中，用具有良好保形性的低粘附性材料构成模表面的至少一部分。

本发明的低粘附性材料可作为具有防止有机物形成的污物的附着的功能的防污性材料使用。

关于本发明的上述以及其他目的、特征、方面和优点，通过下述结合附图的本发明的详细说明即可理解。

附图的简单说明

图 1 是表示本发明实施例 1 所涉及的低粘附性材料的制造方法的流程图。

图 2 是表示本发明实施例 1 所涉及的低粘附性材料的原材料中相对于 Y_2O_3 和 La_2O_3 整体的 La_2O_3 的添加量和、由 Y_2O_3 和 La_2O_3 生成的生成物与具有碱性的物质即环氧树脂之间的粘附力之间的关系的关系图。

图 3 是表示本发明实施例 2 所涉及的低粘附性材料的原材料中相对于 Y_2O_3 和 SrO 整体的 SrO 的添加量和、由 Y_2O_3 和 SrO 生成的生成物与具有碱性的物质即环氧树脂之间的粘附力之间的关系的关系图。

图 4 是表示本发明实施例 3 所涉及的树脂成形模的截面图。

图 5 是表示图 4 所示的树脂成形模的变形例的截面图。

符号说明

1, 10 上模（树脂成形模）、2 下模、3 高脱模性材料（低粘附性材料）、4 树脂流路、5 型腔、6 模表面、7 基板、8 芯片、9 电线、11 成形模主体、12 脱模层

实施发明的最佳方式

本发明涉及的树脂成形模 1, 10, 在使具有碱性的流动性树脂固化而形成具有碱性的固化树脂时使用, 在由流动性树脂接触的面所形成的模表面 6 和固化树脂之间具有低粘附性。该树脂成形模 1, 10 的模表面 6 由低粘附性材料 3 构成。

而且, 低粘附性材料 3 是由 Y_2O_3 和其他氧化物生成的固溶体。其他氧化物是 La_2O_3 , 含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质 La 的同时, 具有比 Y_2O_3 更强的碱性。在该低粘附性材料 3 中, 相对于 Y_2O_3 和 La_2O_3 的整体, La_2O_3 具有规定的比率, 低粘附性材料 3 在该比率下具有保形性。

[实施例 1]

本发明涉及的低粘附性材料是对具有碱性的物质（例如环氧树脂等）具有低粘附性的低粘附性材料, 具有如下两个特征。

第一特征如下。第一特征为, 至少由 Y_2O_3 形成的第 1 材料和该第 1 材料以外的其他材料（单一或多种种类的材料）生成。第 1 特征中, 其他材料由氧化物形成, 该氧化物或这些氧化物满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比 Y_2O_3 具有更强碱性这一条件中的至少任一条件。

第二特征为，相对于 Y_2O_3 和其他材料的整体，其他材料具有规定的比率，在该规定的比率下，低粘附性材料具有保形性。另外，当其他材料由多种种类形成时，这些材料分别具有规定的比率。

参照图 1 和图 2 说明本发明涉及的低粘附性材料的实施例 1。图 1 是表示本实施例涉及的低粘附性材料的制造方法的流程图。图 2 是表示本实施例涉及的低粘附性材料的原材料中相对于 Y_2O_3 和 La_2O_3 整体的 La_2O_3 的添加量和、由 Y_2O_3 和 La_2O_3 生成的生成物与具有碱性的物质即环氧树脂之间的粘附力之间的关系的关系图。

另外，这里所谓的 La_2O_3 的“添加量”意味着得到图 2 的数据时使用的样品的原材料中的添加量，并非这些样品自身中的 La_2O_3 的比率，即对样品进行实际分析时得到的比率。

另外，“相对于 Y_2O_3 和 La_2O_3 整体的 La_2O_3 的～量”，意味着以 Y_2O_3 和 La_2O_3 的量的合计为 100 摩尔%时的 La_2O_3 的量（摩尔%）。用语“添加量”以及“相对于整体”的意思在以下的说明中相同。

在本实施例中，基于实验和分析，作为低粘附性材料，采用由第 1 材料 Y_2O_3 和第 2 材料 La_2O_3 生成的 La_2O_3 - Y_2O_3 拟二元系材料。具体而言， La_2O_3 - Y_2O_3 拟二元系材料中，采用固溶体 La - Y_2O_3 、固溶体 La - Y_2O_3 和复合氧化物 $LaYO_3$ 形成的混合物、复合氧化物 $LaYO_3$ 。作为这些低粘附性材料中含有的物质和原材料，采用以下的物质和原材料。

首先，作为比第 1 材料 Y_2O_3 中含有的 Y 离子 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质，采用 La。这里， Y^{3+} 的离子半径为 $1.02\text{\AA}$ (102pm)， La^{3+} 的离子半径为 $1.16\text{\AA}$ (116pm) ($1\text{pm}=10^{-12}\text{m}$)。另外，作为由满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质 (La) 这一条件和比 Y_2O_3 具有更强碱性这一条件中的任一条件的氧化物形成的第 2 材料，采用 La_2O_3 。

这里，作为表示氧化物表面的酸·碱性的指标之一，使用等电点 (Isoelectric Point of Surface: IEPS)。当 IEPS 大于 7 时为碱性，小于 7 时为酸性。IEPS 的值可由构成氧化物的阳离子的电荷与其离子半径的比来得到 (参考文献: George A Parks, “固体氧化物、固体氢氧化物和含水羟配合物系的等电点 (The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo complex systems)”, 65, 177-198 (1965))。

IEPS 用下式表示。

$$\text{IEPS} = A - B[(Z/R) + 0.029C + a] \cdots \text{式 1}$$

Z: 阳离子的价数

$$R = r^+ + 2rO \cdots \cdots \text{式 2}$$

r^+ : 阳离子半径 (Å)

rO : 氧离子半径 (Å)

A, B: 常数

C: 与 M-OH 键的晶体场稳定化能相关的修正系数

a: 与水合物的配位数相关的系数 (与 M-OH 基的氧离子和质子间的库仑引力能相关)

按上述式 1、式 2 算出的 IEPS, $\text{Y}_2\text{O}_3=9.5$, $\text{La}_2\text{O}_3=9.8$, 可以说 La_2O_3 与 Y_2O_3 相比具有更强的碱性。

参照图 1 说明本实施例涉及的低粘附性材料的制造方法, 例如粉末混合法。

首先, 在工序 S1 中, 按所需的量准备作为第 1 材料的 Y_2O_3 粉末。然后, 在工序 S2 中, 按规定的量添加作为第 2 材料的 La_2O_3 粉末, 进而在工序 S3 中, 添加溶剂。然后, 在工序 S4 中进行球磨混合。接着, 在工序 S5 中, 将球磨混合得到的混合材料干燥后置于筛子上。接着, 在工序 S6 中, 使用用于形成规定形状的金属模, 在规定的压力下形成混合材料。

接着, 在工序 S7 中, 将成形的成形体在规定的温度下按规定的时间通过热压 (Hot Press) 进行加压烧结。此时的处理条件, 例如, 温度为 1350°C , 时间为 1 小时, 加压压力为 40MPa。然后, 在工序 S8 中, 对加压烧结得到的烧结体, 在规定的温度下按规定的时间进行热处理, 促进固溶体化反应或复合氧化物化反应。此时的处理条件, 例如, 温度为 1550°C , 时间为 5 小时。

通过上述工序 S1~S8, 可以得到由 La_2O_3 - Y_2O_3 拟二元系材料的烧结体形成的具有规定形状的低粘附性材料。另外, 作为制造方法, 还可以使用共沉淀法。

图 2 表示原材料中相对于 Y_2O_3 和 La_2O_3 整体的 La_2O_3 的添加量和、由 Y_2O_3 和 La_2O_3 生成的生成物 (La_2O_3 - Y_2O_3 拟二元系材料) 与具有碱性的物质即环氧树脂之间的粘附力之间的关系。另外, 在下述说明中, 作为低粘附性材料的用途, 假定在树脂成形模中使用的情况。

在本实施例中, 原材料中相对于 Y_2O_3 和 La_2O_3 整体的 La_2O_3 的添加量有 5mol%、10mol%、30mol% 以及 50mol% 这 4 种。制备由该 4 种添加量的各自的

La_2O_3 - Y_2O_3 拟二元系材料形成的样品。制作这些样品时，使用上述制造方法。

而且，使用各样品和 La_2O_3 的添加量为 0mol% 的材料 (Y_2O_3 单体) 进行实验，根据所得到的数据，算出粘附力。其结果如图 2 所示，随着 La_2O_3 添加量的增加，粘附力下降。还已知，图 2 所示的粘附力的值均在能作为树脂成形模用低粘附性材料使用的范围内。此外，上述各样品均具有能作为树脂成形模使用的良好的保形性。

对由第 1 材料 Y_2O_3 和第 2 材料 La_2O_3 制作的样品 La_2O_3 - Y_2O_3 拟二元系材料进行分析，得到如下结果。 La_2O_3 的添加量为 5mol% 以及 10mol% 的样品是 Y_2O_3 固溶体，即固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 。

La_2O_3 的添加量为 30mol% 的样品是由固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 和复合氧化物 LaYO_3 形成的混合物。 La_2O_3 的添加量为 50mol% 的样品是复合氧化物 LaYO_3 。由此，可以说固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 、由固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 和复合氧化物 LaYO_3 形成的混合物、复合氧化物 LaYO_3 均具有在能作为树脂成形模用低粘附性材料使用的范围内的低粘附力，且具有能作为树脂成形模使用的保形性。

因此，固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 、由固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 和复合氧化物 LaYO_3 形成的混合物、复合氧化物 LaYO_3 均相当于本发明所涉及的低粘附性材料。

图 2 所示的粘附力按以下方法测定。首先，作为具有碱性的物质，准备作为热固化性树脂的环氧树脂。接着，使该环氧树脂和 La_2O_3 - Y_2O_3 拟二元系材料接触，在 175℃ 的氛围气下使环氧树脂固化形成固化树脂。由此，由环氧树脂形成的固化树脂与该拟二元系材料粘接。

然后，在 175℃ 的氛围气下，沿相对于粘接界面的垂直方向，拽拉固化树脂和该拟二元系材料，测定它们剥离时的负重。接着，用粘接界面的面积除该负重。从而算出该拟二元系材料和固化树脂之间的粘附力。该粘附力相当于固化树脂从由该拟二元系材料形成的树脂成形模脱模时所需的单位面积上的力（脱模力）。

根据本实施例，可以得到分别具有能作为树脂成形模使用的范围内的低粘附力和能作为树脂成形模使用的良好保形性的低粘附性材料。关于之所以能得到具有低粘附力的低粘附性材料，可认为有下述与离子半径和碱性相关的两个原因。

第 1 个原因，认为是因为“ La_2O_3 - Y_2O_3 拟二元系材料含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质 La ”。即，通过使 Y_2O_3 中含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的 La^{3+} ，

在拟二元系材料表面上露出的单位面积的阳离子数比 Y_2O_3 单体的表面少。

其结果是，在拟二元系材料的表面，有助于物质（本实施例中为环氧树脂）分子和表面阳离子以氧为介质进行化学结合的位点数比 Y_2O_3 单体时减少。因而认为可以得到对物质的粘附性比 Y_2O_3 单体更低的低粘附性材料（ La_2O_3 - Y_2O_3 拟二元系材料）。

第2个原因，认为是因为“ La_2O_3 - Y_2O_3 拟二元系材料含有比 Y_2O_3 具有更强碱性的氧化物 La_2O_3 ”。从而可以得到比 Y_2O_3 单体具有更强碱性的拟二元系材料，因为更接近环氧树脂的碱性。

因此，该拟二元系材料和具有碱性的物质之间的结合力比 Y_2O_3 单体时要小，因而认为能得到比 Y_2O_3 单体更优异的低粘附性材料（ La_2O_3 - Y_2O_3 拟二元系材料）。

这里，所需的粘附力的范围，根据低粘附性材料的用途而异。当低粘附性材料在树脂成形模中使用时，即使是 La_2O_3 的添加量为 0mol% 的材料，即 Y_2O_3 单体，从实用的观点出发，也可以使用该低粘附性材料。换言之，图2中 La_2O_3 的添加量为 0mol% 的具有 2.57kgf/cm^2 (25.2N/cm^2) 左右粘附力的材料，也可作为树脂成形模用低粘附性材料使用。

另一方面，根据用途的不同，从实用的观点出发，要求具有更优异的脱模性的材料，即具有更小粘附力的材料。这里，由图2可知，为了进一步减少低粘附性材料 La_2O_3 - Y_2O_3 拟二元系材料与具有碱性的物质之间的粘附力，可以增加原材料中的 La_2O_3 的添加量。

但是，在由第1材料 Y_2O_3 和第2材料 La_2O_3 生成的 La_2O_3 - Y_2O_3 拟二元系材料中存在以下问题：若进一步增加原材料中的 La_2O_3 的添加量，则在空气中的稳定性降低。这是因为 La_2O_3 具有易吸收空气中的水蒸气、二氧化碳的性质，换言之，具有在空气中的稳定性低这样的性质（关于该性质，例如参照理化学事典第4版、岩波书店、1987年、p.503）。而且，还会出现以下问题：无法维持 La_2O_3 - Y_2O_3 拟二元系材料的形状、即无法维持树脂成形模的形状。

因此，从保形性的观点出发，有必要规定 La_2O_3 - Y_2O_3 拟二元系材料的原材料中 La_2O_3 添加量的上限。其结果是，有必要规定在生成的 La_2O_3 - Y_2O_3 拟二元系材料中的 La_2O_3 比率的上限。另外，这里所说的 La_2O_3 的比率，意味着在生成的拟二元系材料中相对于第1材料 Y_2O_3 和第2材料 La_2O_3 的整体的第2材料 La_2O_3 的比率，换言之，意味着对拟二元系材料进行实际分析得到的比率。该

“比率”的意思在以下的说明中相同。

为此，按以下步骤规定 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料中相对于第 1 材料 Y_2O_3 和第 2 材料 La_2O_3 的整体的第 2 材料 La_2O_3 的比率的范围。首先，设想将 Y_2O_3 和 La_2O_3 的混合物质热处理得到的物质。然后，根据状态图，找出设想的物质可作为预先规定的物质存在的 La_2O_3 的比率的范围。

这里所谓的“预先规定的物质”是固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 、固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 和复合氧化物 LaYO_3 形成的混合物、复合氧化物 LaYO_3 中的任一种。然后，将找出的比率的范围作为 La_2O_3 的比率的范围。

这里使用的状态图，在“高温下的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系的相转变图(Phase Diagram of the System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ at High Temperatures)” (Masao MIZUNO 等, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 84 [7] 347(1976)) 文献中有记载。由该状态图可知， $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料能以固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 、固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 和复合氧化物 LaYO_3 形成的混合物、复合氧化物 LaYO_3 中任一种存在的 La_2O_3 的比率的范围的其下限超过 0mol%且其上限在 75mol%附近。

因此可知，在 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料中，当 La_2O_3 的比率的范围超过 0%且在约 75mol%以下时，可以得到本实施例涉及的低粘附性材料。当 La_2O_3 的比率大致超过 75mol%时， $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料是 La_2O_3 固溶体。此时，含有以具有在空气中化学稳定性低这一性质的 La_2O_3 为主晶格的 La_2O_3 固溶体。因而认为空气中的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料的稳定性降低。

下面，对 La_2O_3 的比率和生成的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料的种类之间的关系，以上述状态图所示的热处理温度为 1860℃时的情况为例进行说明。由状态图可知，当 La_2O_3 的比率超过 0mol%且在 20mol%附近时，生成固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 。同样，在 20mol%附近到 40mol%附近时，生成由固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 和复合氧化物 LaYO_3 形成的混合物。同样，在 40mol%附近到 75mol%附近时，生成复合氧化物 LaYO_3 。

另外，经热处理生成的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料中，固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 、固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 和复合氧化物 LaYO_3 形成的混合物、复合氧化物 LaYO_3 ，无论是处于作为树脂成形模使用时被加热的温度（180℃左右）下，还是处于室温下，均稳定存在。

因此，这些 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料在上述温度（包含热处理温度）下具有保形性。如上所述，本实施例可以得到由 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料形成、

在从室温到热处理温度的范围内具有保形性的低粘附性材料。

[实施例 2]

对本发明涉及的低粘附性材料的实施例 2 进行说明。在本实施例中，基于实验和分析，作为低粘附性材料，采用由第 1 材料 Y_2O_3 和第 2 材料 SrO 生成的 $SrO-Y_2O_3$ 拟二元系材料。更具体而言，采用 $SrO-Y_2O_3$ 拟二元系材料中的固溶体 $Sr-Y_2O_3$ 、固溶体 $Sr-Y_2O_3$ 和复合氧化物 SrY_2O_4 形成的混合物、复合氧化物 SrY_2O_4 。作为这些低粘附性材料中含有的物质和原材料，采用下述物质和原材料。

首先，作为比第 1 材料 Y_2O_3 中含有的 Y 离子 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质，采用 Sr 。这里， Y^{3+} 的离子半径为 $1.02\text{\AA}$ (102pm)， Sr^{3+} 的离子半径为 $1.18\text{\AA}$ (118pm)。

作为由满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质 (Sr) 这一条件和比 Y_2O_3 具有更强碱性这一条件中的任一条件的氧化物所形成的第 2 材料，采用 SrO 。关于碱性，根据上述式 1，式 2 算出的 IEPS， $Y_2O_3=9.5$ ， $SrO=12.8$ ，可以说 SrO 比 Y_2O_3 具有更强的碱性。

本实施例中，在 Y_2O_3 中仅按规定的量添加 SrO ，生成含有 Y_2O_3 和 SrO 的 $SrO-Y_2O_3$ 拟二元系材料。该拟二元系材料的制造方法与实施例 1 大致相同，因此不重复说明。

参照图 3，说明本实施例涉及的低粘附性材料。图 3 是表示本实施例涉及的低粘附性材料的原材料中相对于 Y_2O_3 和 SrO 整体的 SrO 的添加量和、由 Y_2O_3 和 SrO 生成的生成物与具有碱性的物质即环氧树脂之间的粘附力之间的关系的关系图。

如图 3 所示，在本实施例中，原材料中相对于 Y_2O_3 和 SrO 整体的 SrO 的添加量，有 $10\text{mol}\%$ 以及 $19\text{mol}\%$ 这两种。制作分别由该 2 种 $SrO-Y_2O_3$ 拟二元系材料形成的样品。使用各样品以及 SrO 的添加量为 $0\text{mol}\%$ 的材料 (Y_2O_3 单体) 进行实验，根据得到的数据算出粘附力。其结果如图 3 所示，随着 SrO 添加量的增加，粘附力降低。

另外，图 3 所示的粘附力的值均在能作为树脂成形模用低粘附性材料使用的范围内。此外，上述各样品均具有能作为树脂成形模使用的良好的保形性。另外，按照与实施例 1 同样的实验，算出图 3 所示的粘附力。

对由第 1 材料 Y_2O_3 和第 2 材料 SrO 分别制作的样品即 $SrO-Y_2O_3$ 拟二元系

材料进行分析,得到如下结果。 SrO 的添加量为10mol%和19mol%的样品均是由固溶体 $\text{Sr-Y}_2\text{O}_3$ 和复合氧化物 SrY_2O_4 形成的混合物。

因此可以说,由固溶体 $\text{Sr-Y}_2\text{O}_3$ 和复合氧化物 SrY_2O_4 形成的混合物不仅具有能作为树脂成形模用低粘附性材料使用的范围内的低粘附力,还具有能作为树脂成形模使用的良好的保形性。因此,由固溶体 $\text{Sr-Y}_2\text{O}_3$ 和复合氧化物 SrY_2O_4 形成的混合物相当于本发明涉及的低粘附性材料。另外,构成该混合物的固溶体 $\text{Sr-Y}_2\text{O}_3$ 和复合氧化物 SrY_2O_4 ,均是由 Y_2O_3 和 SrO 生成的 $\text{SrO-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料。

如实施例1中所述,从实用的观点出发, SrO 添加量为0mol%的材料即 Y_2O_3 单体可作为低粘附性材料在树脂成形模中使用。而且,如同实施例1,在本实施例中,为了得到具有更小粘附力的 $\text{SrO-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料,可以增加原材料中的 SrO 添加量。

但是,对于由第1材料 Y_2O_3 和第2材料 SrO 制作的 $\text{SrO-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料,如果进一步增加原材料中的 SrO 添加量,则会出现与实施例1同样的问题,即在空气中的稳定性降低。这是因为 SrO 具有与空气中的二氧化碳结合而形成碳酸盐(SrCO_3)的性质。

这还因为 SrO 具有与水剧烈反应而生成氢氧化物这样的性质(该性质例如参照理化学事典 第4版、岩波书店、1987年、p.496)。其结果是出现以下问题:无法维持低粘附性材料的形状,即无法维持树脂成形模的形状。

因此,从保形性的观点出发,有必要规定 $\text{SrO-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料中的 SrO 添加量的上限。而且,其结果是,有必要规定生成的 $\text{SrO-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料中的 SrO 比率的上限。

为此,与实施例1同样操作,根据状态图,规定 $\text{SrO-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料中相对于 Y_2O_3 和 SrO 的整体的 SrO 比率的上限。本实施例中使用的状态图分别在“钇倍半氧化物-锶氧化物与镱倍半氧化物-锶氧化物系的相转变图(Phase diagrams of yttrium sesquioxide-strontium oxide and ytterbium sesquioxide-strontium oxide systems)”(S.G.Tresvyatskii等, *Izv.Akad.Nauk SSSR, Neorg.Mater.*, 7[10] 1808-1811(1971))文献以及同文献中的译文“*Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, 7[10] 1614-1617(1971)”中有记载。

如上所述,图3的原材料中的 SrO 添加量为10mol%、19mol%的样品是生成的 $\text{SrO-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料,是由固溶体 $\text{Sr-Y}_2\text{O}_3$ 和复合氧化物 SrY_2O_4 形成

的混合物。另外，这些混合物在该状态图中相当于“ $C-Y_2O_3ss+SrY_2O_4$ ”（表示 Y_2O_3 固溶体+ SrY_2O_4 ）所记载的区域，如上所述，相当于本发明涉及的低粘附性材料。

另外，基于该状态图，对于 $SrO-Y_2O_3$ 拟二元系材料的原材料，考虑从图3表示的状态出发进一步增加 SrO 的添加量的情况。此时，从状态图可知，当 SrO 的添加量为某一程度的值时，生成的 $SrO-Y_2O_3$ 拟二元系材料为复合氧化物 SrY_2O_4 。而且，根据状态图可以说，该复合氧化物 SrY_2O_4 中的 SrO 的比率为50mol%。

这里，由在空气中化学稳定性差的 SrO 和化学稳定性优异的 Y_2O_3 形成的复合氧化物 SrY_2O_4 与 SrO 单体相比，性质和晶体结构完全不同，在空气中化学性质稳定。

根据状态图还可以说，样品中含有的复合氧化物 SrY_2O_4 的比率伴随着 SrO 添加量的增加而增大。此外，从图3可以推测，由于增加 SrO 的添加量则粘附性提高，所以复合氧化物 SrY_2O_4 单体比 Y_2O_3 单体的粘附性优异。由此可认为，复合氧化物 SrY_2O_4 单体相当于本发明涉及的低粘附性材料。

由该状态图可知，若进一步增加 SrO 的添加量，则在生成的 $SrO-Y_2O_3$ 拟二元系材料中含有 $SrOss$ （ SrO 固溶体）。此时，在 $SrO-Y_2O_3$ 拟二元系材料中含有具有在空气中化学稳定性低这一性质的 SrO 。因此可认为，空气中 $SrO-Y_2O_3$ 拟二元系材料的化学稳定性降低。

另外，基于该状态图，考虑 $SrO-Y_2O_3$ 拟二元系材料的原材料中的 SrO 的添加量从10mol%的状态（参照图3）进一步减少的情况。此时，由状态图可知，当 SrO 的添加量为某一程度的值时，生成的 $SrO-Y_2O_3$ 拟二元系材料为 Y_2O_3ss （ Y_2O_3 固溶体），即固溶体 $Sr-Y_2O_3$ 。由状态图可知，关于固溶体 $Sr-Y_2O_3$ ，当热处理温度为1970℃时，可实现 SrO 的比率超过0mol%且在1.5mol%以下的 $SrO-Y_2O_3$ 拟二元系材料。

关于固溶体 $Sr-Y_2O_3$ 是否满足本发明涉及的低粘附性材料所要求的特性，基于 $SrO-Y_2O_3$ 拟二元系材料的状态图以及上述实验结果（包括图3）等导出的以下3点来进行探讨。

第1点，由状态图可知， SrO 的比率在 SrO 的比例为0mol%的 Y_2O_3 单体、固溶体 $Sr-Y_2O_3$ 、固溶体 $Sr-Y_2O_3$ 和复合氧化物 SrY_2O_4 形成的混合物中依次提高。

第2点,对具有碱性的物质的粘附性,从SrO的比率为0mol%的 Y_2O_3 单体开始,随着SrO比率的增加而降低(参照图3)。

第3点,从粘附性和保形性的观点出发, Y_2O_3 单体、固溶体Sr- Y_2O_3 和复合氧化物 SrY_2O_4 形成的混合物均具备本发明涉及的低粘附性材料所要求的特性。

首先,对特性中的对具有碱性的物质的粘附性进行探讨。该粘附性越低越好。关于SrO的比率,固溶体Sr- Y_2O_3 比 Y_2O_3 单体高(上述第1点)。另外,由上述的实验结果可知,对具有碱性的物质的粘附性随着SrO比率的增加而降低(上述第2点)。因此,固溶体Sr- Y_2O_3 比 Y_2O_3 单体具有更低的粘附性。

另一方面,从上述实验结果可知,比固溶体Sr- Y_2O_3 具有更高粘附性的 Y_2O_3 单体满足低粘附性材料所要求的低粘附性(上述第3点)。由此可以说,比 Y_2O_3 单体具有更低粘附性的固溶体Sr- Y_2O_3 具有低粘附性材料所要求的粘附性。

下面,对特性中的保形性进行探讨。该保形性优选为良好。认为在SrO- Y_2O_3 拟二元系材料中,随着具有在空气中化学稳定性低这一性质的SrO的比率增加,换言之,按 Y_2O_3 单体、固溶体Sr- Y_2O_3 、固溶体Sr- Y_2O_3 和复合氧化物 SrY_2O_4 形成的混合物的顺序,保形性依次变差。

另外,从上述实验结果可知,认为保形性比固溶体Sr- Y_2O_3 低的上述混合物具有低粘附性材料所要求的保形性(上述第3点)。因此可以说固溶体Sr- Y_2O_3 具有低粘附性材料所要求的高保形性。由上述探讨可认为,固溶体Sr- Y_2O_3 相当于本发明涉及的低粘附性材料。

下面,对SrO的比率和生成的SrO- Y_2O_3 拟二元系材料的种类之间的关系,以上述状态图中所示的热处理温度为1970℃时的情况为例进行说明。由状态图可知,当SrO的比率超过0mol%且在1.5mol%附近时,生成固溶体Sr- Y_2O_3 。同样,在1.5mol%附近到50mol%附近时,生成由固溶体Sr- Y_2O_3 和复合氧化物 SrY_2O_4 形成的混合物。同样,在50mol%时,生成复合氧化物 SrY_2O_4 单体。

经热处理生成的SrO- Y_2O_3 拟二元系材料中,固溶体Sr- Y_2O_3 、由固溶体Sr- Y_2O_3 和复合氧化物 SrY_2O_4 形成的混合物、复合氧化物 SrY_2O_4 ,无论处于作为树脂成形模使用时被加热的温度(180℃左右)下,还是处于室温下,均稳定存在。

因此这些SrO- Y_2O_3 拟二元系材料在上述温度(包含热处理温度)下具有良好的保形性。如上所述,根据本实施例,可以得到由SrO- Y_2O_3 拟二元系材料

形成的、在从室温到热处理温度的范围内具有良好的保形性的低粘附性材料。

与实施例 1 同样，上述 $\text{SrO-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料具有低粘附力可认为是起因于与离子半径和碱性相关的下述 2 个原因。第 1 个原因是， $\text{SrO-Y}_2\text{O}_3$ 拟二元系材料含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质 Sr 。第 2 个原因是，含有比 Y_2O_3 具有更强碱性的氧化物 SrO 。

如上所述，在实施例 1、2 中，作为本发明涉及的低粘附性材料可列举下述 6 种材料。它们是（1）固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 、（2）固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 和复合氧化物的 LaYO_3 的混合物、（3）复合氧化物 LaYO_3 、（4）固溶体 $\text{Sr-Y}_2\text{O}_3$ 、（5）固溶体 $\text{Sr-Y}_2\text{O}_3$ 和复合氧化物 SrY_2O_4 的混合物以及（6）复合氧化物 SrY_2O_4 。作为本发明涉及的低粘附性材料，在上述 6 种低粘附性材料中可以分别添加作为添加物的其他物质。

作为本发明涉及的低粘附性材料，也可以由上述 6 种低粘附性材料中的 2 种以上以适当的组合和适当的比率混合形成。此时，也可以形成由 Y_2O_3 、 La 和 Sr 这三系形成的低粘附性材料，即 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Y}_2\text{O}_3$ 拟三元系材料。此外，在 Y_2O_3 、 La 和 Sr 这三系中加入 1 种或多种其他物质的低粘附性材料，即更高元的多元系材料，也可以作为本发明涉及的低粘附性材料使用。

作为低粘附性材料，还可以使用下述混合物。它们是固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 、固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 和复合氧化物 LaYO_3 的混合物、以及复合氧化物 LaYO_3 中的至少 1 种与第 1 材料 Y_2O_3 单体的混合物。此外，还可以使用固溶体 $\text{Sr-Y}_2\text{O}_3$ 、固溶体 $\text{Sr-Y}_2\text{O}_3$ 和复合氧化物 SrY_2O_4 的混合物、以及复合氧化物 SrY_2O_4 中的至少 1 种与第 1 材料 Y_2O_3 单体的混合物。

作为第 2 材料，对满足含有比第 1 材料 Y_2O_3 中含有的 Y 离子 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比 Y_2O_3 具有更强碱性这一条件中的任一条件的氧化物进行说明。但是，第 2 材料不限于此，根据具有碱性的物质的特性、所需低粘附性的程度，作为第 2 材料，可以采用以下的氧化物。该氧化物是满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比 Y_2O_3 具有更强碱性这一条件中的至少一个条件的氧化物。

另外，在实施例 1、2 中，本发明涉及的低粘附性材料通过在 Y_2O_3 中添加氧化物而生成。而且，在 Y_2O_3 中添加的氧化物中，含有比 Y_2O_3 中含有的 Y 离子 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质，作为该物质，以 La 和 Sr 进行说明。本发明的低粘附性材料不限于此，也可以是在 Y_2O_3 中添加含有作为比 Y^{3+} 具有更大离

子半径的物质且不同于 La 和 Sr 的物质的氧化物而形成的材料。使用这样的氧化物生成的材料也可以是本发明涉及的低粘附性材料。

另外，对相对于第 1 材料 Y_2O_3 的第 2 材料（添加物）的添加量的下限进行说明。由图 2 和图 3 可知，若在 Y_2O_3 中添加添加物，则对具有碱性的物质的粘附力下降。因此，在第 1 材料 Y_2O_3 中添加第 2 材料（添加物）产生粘附力下降这一本发明的效果。换言之，第 2 材料（添加物）的比率超过 0mol% 即是第 2 材料的比率的下限。

[实施例 3]

参照图 4 和图 5，说明本发明实施例 3 涉及的树脂成形模。图 4 是本实施例涉及的树脂成形模的截面图，图 5 是图 4 的树脂成形模的变形例的截面图。为便于理解，以下所示的任一图均夸张绘制。

在本实施例中，作为树脂成形方法的例子，采用传递成形，对利用环氧树脂将基板上安装的芯片进行树脂封固的情况进行说明。该树脂封固中，将用电线布线的芯片收容于型腔，在合模的状态下向型腔中填充流动性树脂，使流动性树脂固化来形成固化树脂，完成具有基板和固化树脂的成形体（package）。

图 4 和图 5 所示的上模 1 和下模 2 一起构成树脂封固模。另外，上模 1 相当于本发明涉及的树脂成形模。上模 1 由本发明中例如实施例 1 涉及的低粘附性材料即由固溶体 La- Y_2O_3 形成的高脱模性材料 3 构成。

在上模 1，呈凹部状设有流动性树脂（未图示）流动的树脂流路 4 和流动性树脂所填充的型腔 5。因此，在树脂流路 4 和型腔 5 上的模表面 6，即树脂成形模中流动性树脂所接触的模表面 6，高脱模性材料 3 露出。

另一方面，下模 2 由工具钢等构成，在其上载置由引线框、印刷基板等形成的基板 7。在基板 7 上安装芯片 8，基板 7 和芯片 8 的电极（均未图示）之间由电线 9 电性连接。

说明图 4 和图 5 所示的树脂成形模的动作。首先，在下模 2 之上定位，配置基板 7，利用吸附等方法将基板 7 固定。然后，使上模 1 下降，完成与下模 2 的合模。接着，使用推杆（未图示）按压由热固化性树脂形成的具有一定粘性的流动性树脂，经过树脂流路 4 向型腔 5 中填充流动性树脂。

然后，使用在上模 1 和下模 2 上设有的加热器（未图示），对流动性树脂加热使其固化，从而形成固化树脂。接着，使上模 1 上升，进行开模，取出利用固化树脂而使基板 7、芯片 8 和电线 9 一体化封固的成形品。

这里，本实施例涉及的树脂成形模的特征是，树脂成形模中与流动性树脂接触的上模1由实施例1中说明的固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 形成的高脱模性材料3构成。从而使上模1中流动性树脂所接触的模表面6由高脱模性材料3构成。

高脱模性材料3相对于流动性树脂固化形成的固化树脂具有优异的低粘附性，而且还是化学性质稳定的物质。由于该低粘附性，产生对固化树脂的优异的脱模性、固化树脂形成的污物难以在模表面附着的特性、模表面附着的污物易被除去的特性。因此，根据本实施例，可实现不需要脱模机构，长期保持优异的脱模性，且能减少清洗频率的树脂成形模。还可以实现与用Cr、TiC、CrN等金属系材料在模表面成膜时相比脱模性优异的树脂成形模。

另外，像由 Y_2O_3 和 La_2O_3 生成的固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ 这样的由氧化物生成的陶瓷系材料，具有优异的耐磨损性。因此，不会出现将有机材料在模表面涂布时产生的该有机材料磨损这样的问题。

本实施例涉及的树脂成形模，是针对实施例1中制造的、树脂流路4和型腔5等具有规定形状的低粘附性材料（固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ ），通过实施安装孔等必要的加工来制造。另外，若要求更精密的形状，也可以对块状低粘附性材料或通过烧结大致形成规定形状的低粘附性材料进行切削加工等精密加工，从而可以完成例如图4和图5的上模1。

参照图5，说明图4所示的树脂成形模的变形例。上模10是本变形例涉及的树脂成形模。树脂成形模10的特征在于，上模10中使用由以往的树脂成形模用材料（工具钢等）形成的成形模主体11，在成形模主体11的表面形成由实施例1涉及的低粘附性材料（固溶体 $\text{La-Y}_2\text{O}_3$ ）形成的层状（膜状）脱模层12。

该脱模层12用公知的方法例如真空蒸镀、电子束蒸镀、溅射、等离子热喷涂、离子电镀等PVD（物理气相沉积，Physical Vapor Deposition）、CVD（化学气相沉积，Chemical Vapor Deposition）或片状材料的烧结等方法中合适的方法来形成。通过在模表面6上存在该脱模层12，可以得到与图4所示的树脂成形模所得到的效果相同的效果。这里，只要实施例1涉及的低粘附性材料至少在模表面6上形成即可。由此，在模表面6上可实现对固化树脂的优异的低粘附性，即高脱模性。

在本变形例中，可以适当规定由低粘附性材料形成的脱模层12的厚度。若只考虑低粘附性，脱模层12只要具有由低粘附性材料形成的单位晶格所形

成的厚度（数 nm 左右）。但若考虑耐久性等，优选实际构成树脂成形模的模表面 6 的脱模层 12 具有规定的厚度（例如，数 100 μm 左右）。

在本变形例中，也可以由工具钢等以外的材料来构成成形模主体 11。例如，可以由含有 WC（碳化钨）的超硬合金、3YSZ（3mol%钇稳定化氧化锆）等形成的陶瓷系材料来构成。

在本实施例（包括变形例）中，作为构成树脂成形模的模表面的低粘附性材料，对上述实施例 1 涉及的低粘附性材料即固溶体 La-Y₂O₃ 进行说明。本发明的低粘附性材料不限于此，也可以采用实施例 1~2 中说明的低粘附性材料。另外，还可以采用在实施例 1~2 中说明的低粘附性材料中添加了作为添加物的其他物质的材料，作为构成模表面的低粘附性材料。

另外，也可以采用实施例 1~2 中说明的低粘附性材料中的 2 种以上以适当组合和适当比率混合形成的材料，作为构成模表面的低粘附性材料。此外，还可以采用在 Y₂O₃ 中添加了含有作为比 Y³⁺ 具有更大离子半径的物质且与 La 和 Sr 均不同的物质的氧化物而形成的材料，作为构成模表面的低粘附性材料。在这些情况下，也可以得到与本实施例以及变形例中得到的效果同样的效果。

另外，用低粘附性材料构成树脂成形模时，也可以将块状（长方体状）的低粘附性材料作为构成型腔的底面或顶面的型腔块来使用。

在本实施例中，以将基板 7 上安装的芯片 8 进行树脂封固时使用的树脂成形模为例进行说明。本发明的树脂成形模不限于此，一般的传递成形、压缩成形、注塑成形等那样在型腔 5 被流动性树脂填充的状态下使该流动性树脂固化来制造成形体时使用的树脂成形模，也可以适用本发明。

树脂成形模中，流动性树脂所接触是整个模表面 6 由高脱模性材料构成。本发明的树脂成形模不限于此，也可以是流动性树脂所接触的模表面 6 的一部分、例如型腔 5 的内底面（图 4 和图 5 中为上表面）由高脱模性材料构成。

对使用了本发明涉及的低粘附性材料的树脂成形模进行了说明。但本发明的低粘附性材料的用途不限于此，也可以将低粘附性材料用于树脂成形模以外的用途，即要求对具有碱性的物质的润湿性低的其他用途。具体而言，可将上述低粘附性材料用于构件等中流动性树脂所接触的部分的涂布等。

此外，本发明涉及的低粘附性材料，可用于要求对树脂以外的具有碱性的物质具有低粘附性的用途。例如，也可以将上述低粘附性材料用作具有防止有机物形成的污物的附着的功能的材料。具体而言，可考虑用作建筑物的外墙等

中使用的建材、浴槽、卫生陶器以及与其类似的器件等的材料。另外，作为对上述用途中使用的构件的表面进行涂布的材料，也可以使用本发明涉及的低粘附性材料。

另外，上述低粘附性材料3可作为具有防止有机物形成的污物的附着的功能的防污性材料使用。

以上对本发明进行了详细说明，但这只是为了例示，不能看作是限定，发明的范围显然仅受限于添附的权利要求的范围。

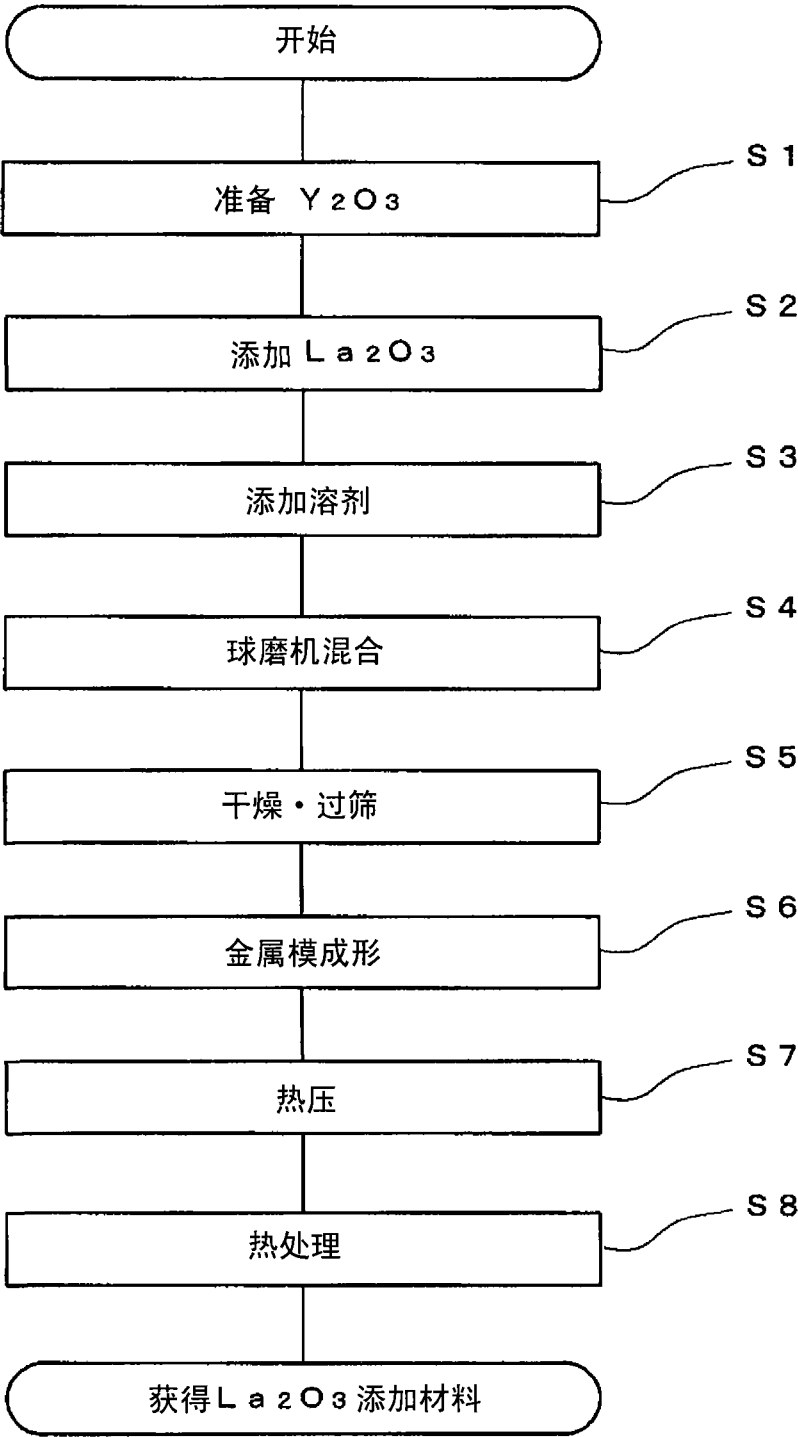
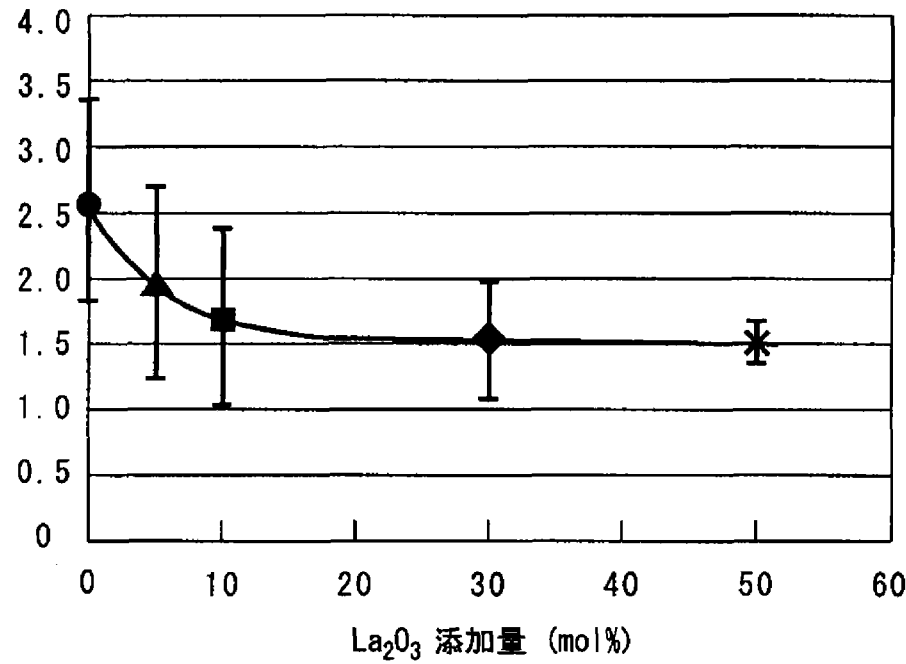


图 1

粘附力

(kgf/cm² ; 1kgf=9.8N)

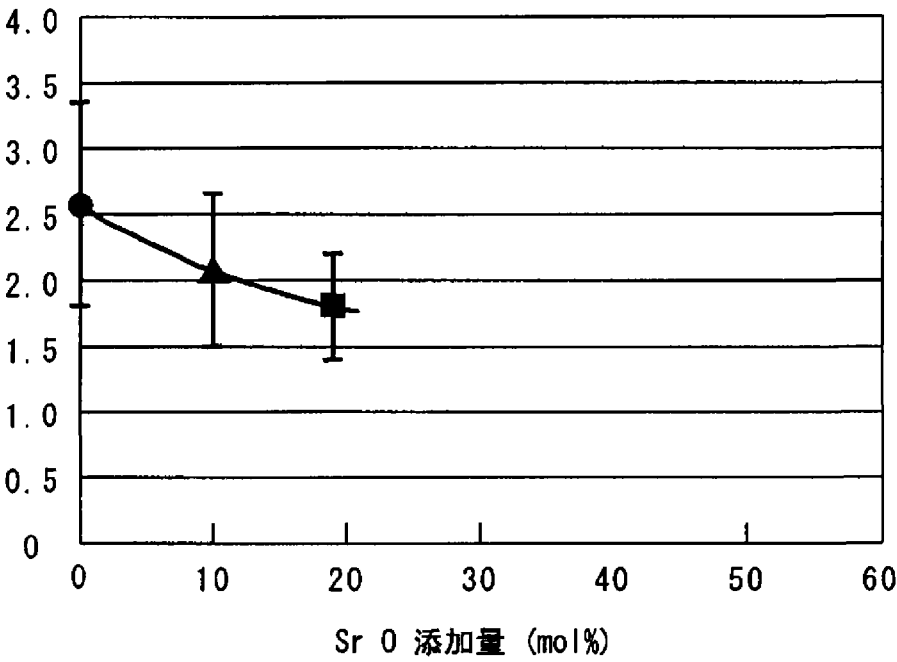


- Y₂O₃ 单体
- ▲ 添加5摩尔%
- 添加10摩尔%
- ◆ 添加30摩尔%
- × 添加50摩尔%

图 2

粘附力

(kgf/cm² ; 1kgf=9.8N)



- Y₂O₃ 单体
- ▲ 添加10摩尔%
- 添加19摩尔%

图 3

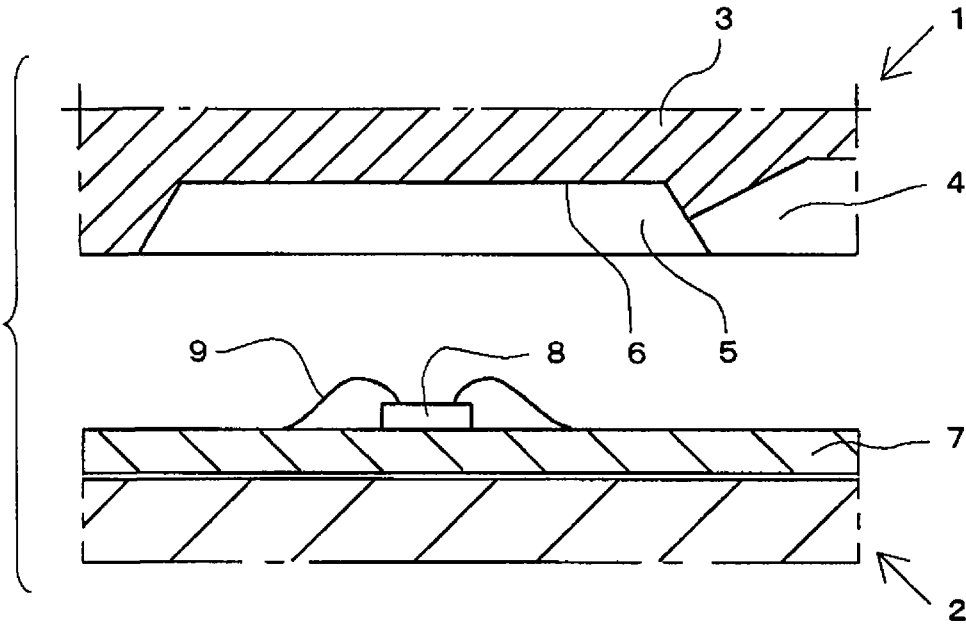


图 4

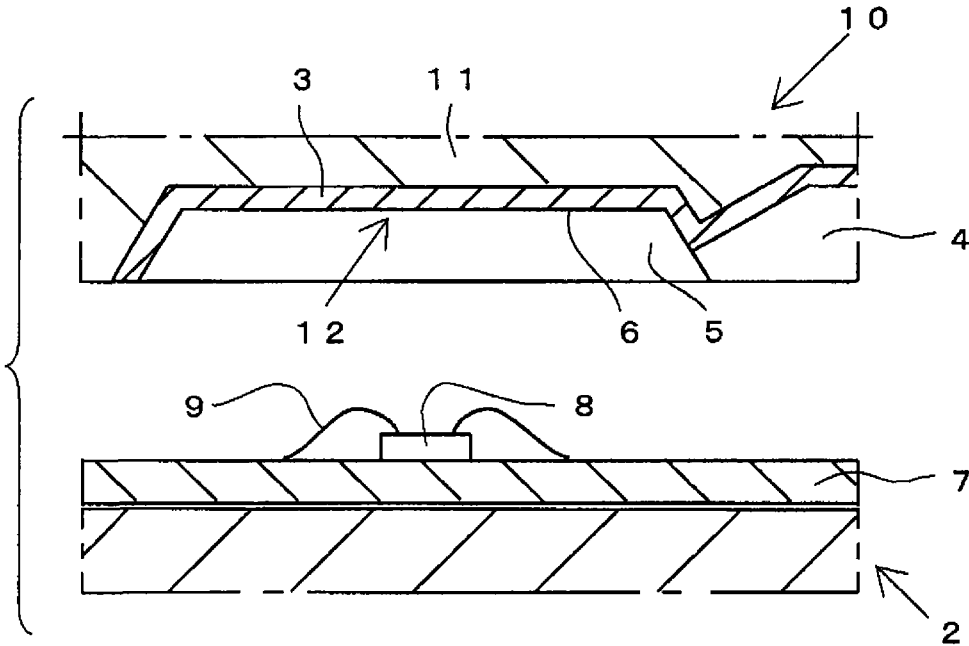


图 5

1. 低粘附性材料(3)，它是对具有碱性的物质具有低粘附性、由烧结体形成的材料，其特征在于，

所述低粘附性材料(3)含有作为由氧化物形成的2种材料的第1材料和第2材料，所述第1材料和第2材料是由 Y_2O_3 形成的原材料中的主要成分，且当相对于所述第1材料和所述第2材料的整体的所述第2材料的比率为规定值时具有保形性，同时，

所述第2材料满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比所述第1材料具有更强碱性这一条件中的至少一个条件，且由 La_2O_3 以及 SrO 中的任一种形成。

2. 如权利要求1所述的低粘附性材料(3)，其特征在于，

所述低粘附性材料(3)至少含有由所述第1材料和所述第2材料生成的固溶体。

3. 如权利要求1所述的低粘附性材料(3)，其特征在于，

所述低粘附性材料(3)至少含有由所述第1材料和所述第2材料生成的复合氧化物。

4. 如权利要求1所述的低粘附性材料(3)，其特征在于，

所述第2材料由 La_2O_3 形成，

所述低粘附性材料(3)是至少含有由 Y_2O_3 和 La_2O_3 生成的固溶体以及由 Y_2O_3 和 La_2O_3 生成的复合氧化物的混合物。

5. 如权利要求1所述的低粘附性材料(3)，其特征在于，

所述第2材料由 SrO 形成，

所述低粘附性材料(3)是至少含有由 Y_2O_3 和 SrO 生成的固溶体以及由 Y_2O_3 和 SrO 生成的复合氧化物的混合物。

6. 低粘附性材料(3)，它是对具有碱性的物质具有低粘附性、由烧结体形成的材料，其特征在于，

所述低粘附性材料(3)含有作为由氧化物形成的材料的第1材料和该第1材料以外的多种材料，所述第1材料和该第1材料以外的多种材料是由 Y_2O_3 形成的原材料中的主要成分，且当相对于所述第1材料和所述多种材料的整体

的所述多种材料各自的比率为规定值时具有保形性，同时，

所述多种材料分别满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比所述第 1 材料具有更强碱性这一条件中的至少一个条件。

7. 树脂成形模 (1)，它是设有型腔，在使填充于所述型腔且具有碱性的流动性树脂固化形成固化树脂时使用的同时，在由所述流动性树脂接触的面形成的模表面 (6) 与所述固化树脂之间具有低粘附性的树脂成形模 (1)，其特征在于，

所述模表面 (6) 的至少一部分由烧结体所形成的低粘附性材料 (3) 构成，
所述低粘附性材料 (3) 含有作为由氧化物形成的 2 种材料的第 1 材料 and 第 2 材料，所述第 1 材料和第 2 材料是由 Y_2O_3 形成的原材料中的主要成分，且当相对于所述第 1 材料和所述第 2 材料的整体的所述第 2 材料的比率为规定值时具有保形性，同时，

所述第 2 材料满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比所述第 1 材料具有更强碱性这一条件中的至少一个条件，且由 La_2O_3 以及 SrO 中的任一种形成。

8. 树脂成形模 (1)，它是设有型腔，在使填充于所述型腔且具有碱性的流动性树脂固化形成固化树脂时使用的同时，在由所述流动性树脂接触的面形成的模表面 (6) 与所述固化树脂之间具有低粘附性的树脂成形模 (1)，其特征在于，

所述模表面 (6) 的至少一部分由烧结体所形成的低粘附性材料 (3) 构成，
所述低粘附性材料 (3) 含有作为由氧化物形成的材料的第 1 材料和该第 1 材料以外的多种材料，所述第 1 材料和该第 1 材料以外的多种材料是由 Y_2O_3 形成的原材料中的主要成分，且当相对于所述第 1 材料和所述多种材料的整体的所述多种材料各自的比率为规定值时具有保形性，同时，

所述多种材料分别满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比所述第 1 材料具有更强碱性这一条件中的至少一个条件。

9. 防污性材料 (3)，它是具有防止有机物形成的污物的附着的功能、由烧结体形成的材料，其特征在于，

所述防污性材料 (3) 含有作为由氧化物形成的 2 种材料的第 1 材料和第 2 材料，所述第 1 材料和第 2 材料是由 Y_2O_3 形成的原材料中的主要成分，且当相对于所述第 1 材料和所述第 2 材料的整体的所述第 2 材料的比率为规定值时

具有保形性，同时，

所述第2材料满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比所述第1材料具有更强碱性这一条件中的至少一个条件，且由 La_2O_3 以及 SrO 中的任一种形成。

10. 如权利要求11所述的防污性材料(3)，其特征在于，

所述防污性材料至少含有由所述第1材料和所述第2材料生成的固溶体。

11. 如权利要求11所述的防污性材料(3)，其特征在于，

所述防污性材料(3)至少含有由所述第1材料和所述第2材料生成的复合氧化物。

12. 如权利要求11所述的防污性材料(3)，其特征在于，

所述第2材料由 La_2O_3 形成，

所述防污性材料(3)是至少含有由 Y_2O_3 和 La_2O_3 生成的固溶体和由 Y_2O_3 和 La_2O_3 生成的复合氧化物的混合物。

13. 如权利要求11所述的防污性材料(3)，其特征在于，

所述第2材料由 SrO 形成，

所述防污性材料(3)是至少含有由 Y_2O_3 和 SrO 生成的固溶体和由 Y_2O_3 和 SrO 生成的复合氧化物的混合物。

14. 防污性材料(3)，它是具有防止有机物形成的污物的附着的功能、由烧结体形成的材料，其特征在于，

所述防污性材料(3)含有作为由氧化物形成的材料的第1材料和该第1材料以外的多种材料，所述第1材料和该第1材料以外的多种材料是由 Y_2O_3 形成的原材料中的主要成分，且当相对于所述第1材料和所述多种材料的整体的所述多种材料各自的比率为规定值时具有保形性，同时，

所述多种材料分别满足含有比 Y^{3+} 具有更大离子半径的物质这一条件以及比所述第1材料具有更强碱性这一条件中的至少一个条件。