

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 8 月 2 日 (02.08.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/086228 A1(51) 国際特許分類:
C04B 35/50 (2006.01) B29C 33/38 (2006.01)

ター (JAPAN FINE CERAMICS CENTER) [JP/JP]; 〒4568587 愛知県名古屋市熱田区六野二丁目 4 番 1 号 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/326025

(22) 国際出願日: 2006 年 12 月 27 日 (27.12.2006)

(72) 発明者; および

(25) 国際出願の言語: 日本語

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久野 孝希 (KUNO, Takaki) [JP/JP]; 〒6018105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町 5 番地 TOWA 株式会社内 Kyoto (JP). 野口 欣紀 (NOGUCHI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒6018105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町 5 番地 TOWA 株式会社内 Kyoto (JP). 前田 啓司 (MAEDA, Keiji) [JP/JP]; 〒6018105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町 5 番地 TOWA 株式会社内 Kyoto (JP). 北岡 諭 (KITAOKA, Satoshi) [JP/JP]; 〒4568587 愛知県名古屋市熱田区六野二丁目 4 番 1 号 財団法人ファインセラミックスセンター内 Aichi (JP). 川島 直樹 (KAWASHIMA, Naoki) [JP/JP]; 〒4568587 愛知県名古屋市熱田区六野二丁目

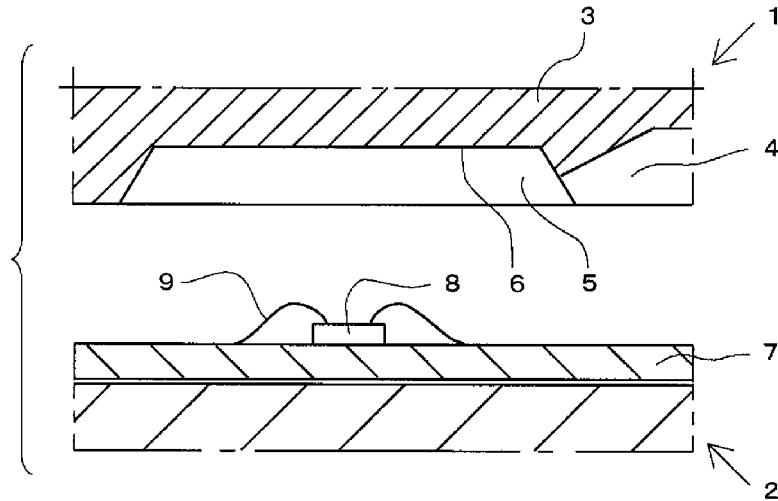
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-017335 2006 年 1 月 26 日 (26.01.2006) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
TOWA 株式会社 (TOWA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6018105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町 5 番地 Kyoto (JP). 財団法人ファインセラミックスセン

[続葉有]

(54) Title: LOW-ADHESION MATERIAL, MOLDS FOR MOLDING RESINS, AND STAINPROOF MATERIAL

(54) 発明の名称: 低密着性材料、樹脂成型型および防汚性材料



(57) Abstract: The surface (6) of a mold (1) for molding resins is made of a low-adhesion material (3) consisting of a solid solution, La-Y₂O₃, made from Y₂O₃ and another oxide, La₂O₃. La₂O₃ contains La having an ionic radius larger than that of Y³⁺ and therefore exhibits basicity stronger than that of Y₂O₃, while the low-adhesion material (3) has a prescribed La₂O₃ content based on the total amount of Y₂O₃ and La₂O₃. By virtue of these characteristics, the low-adhesion material (3) is reduced in the number of sites per unit area as compared with that of Y₂O₃ owing to the ionic radius and weakened in the binding strength for a basic substance owing to the basicity and maintains shape retentivity owing to the content. Thus, the surface (6) is made of a low-adhesion material (3) having lower adhesion than that of Y₂O₃ and excellent shape retentivity. The invention provides a low-adhesion material which has lower adhesion for a basic substance than that of Y₂O₃ and excellent shape retentivity and molds for molding resins which have excellent mold release properties and shape retentivity.

(57) 要約: 樹脂成型型 (1) の型面 (6) が、Y₂O₃ と他の酸化物 La₂O₃ とから生成された固溶体 La-Y₂O₃ からなる低密着性材料 (3) から構成される。La₂O₃ は、Y³⁺ よりも大きなイオン半径を有する La を含み、Y₂O₃

[続葉有]



WO 2007/086228 A1



4 番 1 号 財団法人ファインセラミックスセンター内 Aichi (JP). 吉矢 真人 (YOSHIYA, Masato) [JP/JP]; 〒4568587 愛知県名古屋市熱田区六野二丁目 4 番 1 号 財団法人ファインセラミックスセンター内 Aichi (JP). 須田 聖一 (SUDA, Seiichi) [JP/JP]; 〒4568587 愛知県名古屋市熱田区六野二丁目 4 番 1 号 財団法人ファインセラミックスセンター内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー 2 2 階 深見特許事務所 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,

PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

よりも強い塩基性を有する。低密着性材料 (3) において、 Y_2O_3 と La_2O_3 との全体に対して La_2O_3 が所定の比率を有する。これらにより、低密着性材料 (3) において、イオン半径に起因して単位面積当たりのサイト数が Y_2O_3 よりも減少し、塩基性に起因して塩基性物質との間の結合力が Y_2O_3 よりも弱くなり、比率に起因して保形性が保たれる。したがって、 Y_2O_3 よりも低い密着性と、優れた保形性とを有する低密着性材料 (3) によって、型面 (6) が構成される。塩基性物質に対する密着性が Y_2O_3 よりも低くかつ優れた保形性を有する低密着性材料と、優れた離型性および保形性を有する樹脂成形型とが得られる。

明 細 書

低密着性材料、樹脂成形型および防汚性材料

技術分野

- [0001] 本発明は、塩基性を有する物質に対して低い密着性を有する材料(以下「低密着性材料」という。)と、そのような低密着性材料によって少なくとも型面が構成された樹脂成形型と、有機物からなる汚れの付着を防止する機能を有する防汚性材料とに関するものである。

背景技術

- [0002] 従来においては、トランスファー成形、射出成形、および圧縮成形等により、次のようにして硬化樹脂を有する成形体を完成させている。すなわち、樹脂成形用の金型に設けられたキャビティを流動性樹脂によって充填された状態にし、その流動性樹脂を硬化させて硬化樹脂を形成して、成形体を完成させている。そして、金型材料としては、主に工具鋼が使用されている。また、エジェクト機構を使用して金型から成形体を突き出すことによって、成形体を取り出しやすくしている。
- [0003] ここで、成形体を容易に取り出すためには、金型の表面(型面)と硬化樹脂との間の離型性を向上させること、言い換えれば、型面と硬化樹脂との間の密着性を低下させることが好ましい。このためには、例えば、流動性樹脂に対する良好な非濡れ性を有するポリテトラフルオロエチレンやシリコンゴム等の有機材料が、型面－硬化樹脂間の離型性を改善する材料として有望であると考えられる。
- [0004] 実際に、高離型性材料としてこのような有機材料を型面にスプレーあるいは塗布した後乾燥させてコーティングする方法が提案されている(例えば、特開平7-329099号公報の第3頁～第4頁:特許文献1参照)。これによれば、優れた離型性を有する樹脂成形用の金型が、一応は実現される。
- [0005] また、リードフレームやプリント基板等に装着されたLSI(Large Scale Integration)チップ等のチップ状電子部品(以下「チップ」という。)を樹脂封止する場合には、流動性樹脂として、セラミックスからなるフィラーを含有する熱硬化性樹脂、例えば、塩基性を有するエポキシ樹脂が使用される。このフィラーは型面を摩耗させるので、型

面に耐摩耗性を有する金属系高硬度材料を形成することが行われている。

[0006] この場合には、Cr, TiC, またはCrN等の耐摩耗性に優れる金属系高硬度材料をめっき、PVD (Physical Vapor Deposition)、またはCVD (Chemical Vapor Deposition) 等により型面にコーティングする方法が用いられる。

[0007] また、チップを樹脂封止する場合には、成形体から製造される完成品 (パッケージ) の信頼性を確保するために、成形体を離型する際に成形体にできるだけ外力が加わらないことが好ましい。したがって、型面を構成する材料として、離型性に優れた材料を提供することが望まれている。

[0008] また、本出願の発明者らは、空气中において安定な焼結体である Y_2O_3 がエポキシ樹脂に対して良好な離型性を有することを見出した。そして、本出願の発明者らによって、 Y_2O_3 を使用して型面を構成することが提案されている (特開2005-274478号公報の第8頁:特許文献2参照)。ここで、エポキシ樹脂は塩基性の樹脂であり、 Y_2O_3 は塩基性酸化物である。このことから、塩基性を有するエポキシ樹脂に対して Y_2O_3 が良好な離型性を有するということは、エポキシ樹脂に対して離型性に優れた材料としては塩基性を有する材料が適当であることを示すものと考えられる。

[0009] また、塩基性を有する物質に対するある材料の結合力は、その材料の塩基性が強いほど小さいものと考えられる。したがって、 Y_2O_3 よりもいっそう離型性に優れた材料、言い換えれば Y_2O_3 よりも密着性がいっそう低い材料として、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を有する塩基性酸化物が考えられる。ここで、本出願書類全体における塩基性とは、電子対の供与性、すなわち電子対を供与する性質をいい、あるいは、プロトンを授与される性質をいう (例えば、理化学事典 第4版、岩波書店、1987年、p. 161)。

[0010] また、樹脂成形型に限らず、例えば、流動性を有するエポキシ樹脂等の塩基性を有する物質が接触する部材の表面には、微量の硬化樹脂等が付着しやすい。そして、それらの部材を引き続いて使用すると、それらの表面に硬化樹脂等からなる汚れが付着する。

特許文献1:特開平7-329099号公報 (第3頁-第4頁)

特許文献2:特開2005-274478号公報 (第8頁)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 上述した従来の技術によれば、次の問題がある。

第1に、金型や部材等に使用される従来の材料においては、表面に硬化樹脂等からなる汚れが固着しやすい。したがって、この汚れを取り除くためには定期的に表面をクリーニングする必要があるので、その作業が煩雑である。

[0012] 第2に、従来の金型材料を使用する場合には、硬化樹脂が型面に固着しやすいので、成形体を金型から取り出すために多数のエジェクト機構を必要としている。このことが、金型の大型化と複雑化とを招いている。

[0013] 第3に、ポリテトラフルオロエチレンやシリコンゴム等の有機材料を型面にコーティングする場合には、これらの有機材料が摩耗しやすい。したがって、金型の離型性を改善する高離型性材料としてこれらの有機材料を単独で使用することは、現実的に困難である。

[0014] 第4に、Cr, TiC, またはCrN等の耐摩耗性に優れる金属系高硬度材料を型面に成膜する場合には、これらの金属系高硬度材料が流動性樹脂に対して十分な非濡れ性を有していないので、金属系高硬度材料と型面との間の離型性が不十分になる。特にチップを樹脂封止する場合には、信頼性の見地から、成形体を離型する際にできるだけ外力が成形体に加わらないことが要求されるので、前述の離型性が不十分であることは大きな問題になる。

[0015] 第5に、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を有する塩基性酸化物の単体は、空気中に放置されると空気中の水と二酸化炭素とを吸収しやすいので、水酸化物と炭酸塩とを生成する。これにより、このような塩基性酸化物の単体からなる焼結体は、空気中に放置されると崩壊や潮解に至る。このために、このような塩基性酸化物の単体は、空気中における化学的な安定性が低いといえる。したがって、このような塩基性酸化物の単体は、空気中における保形性(一定の形状を維持する特性)が低いので、樹脂成形型材料としては不適當である。

[0016] 本発明の目的は、塩基性を有する物質に対して Y_2O_3 よりも低い密着性を有するとともに優れた保形性を有する低密着性材料を提供すること、優れた離型性と保形性とを有する樹脂成形型を提供すること、および有機物からなる汚れの付着を防止する

機能を有する防汚性材料を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0017] 本発明の低密着性材料は、塩基性を有する物質に対する低い密着性を有する低密着性材料である。その低密着性材料は、 Y_2O_3 からなる第1の材料と第2の材料とから少なくとも生成され、第1の材料と第2の材料との全体に対する第2の材料の比率が所定の値である場合には保形性、すなわち一定の形状を維持する特性を有する。また、第2の材料は酸化物からなる。その酸化物は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、第1の材料よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくともいずれか一方を満たす。
- [0018] また、本発明の低密着性材料は、第2の材料が La_2O_3 からなり、第1の材料と第2の材料とから生成された固溶体を少なくとも含んでいることが望ましい。
- [0019] また、本発明の低密着性材料は、第2の材料が La_2O_3 からなり、第1の材料と第2の材料とから少なくとも生成された複合酸化物を含んでもよい。
- [0020] また、本発明の低密着性材料は、第2の材料が La_2O_3 からなり、 Y_2O_3 と La_2O_3 とから生成された固溶体と、 Y_2O_3 と La_2O_3 とから生成された複合酸化物とを少なくとも含む混合物であつてもよい。
- [0021] また、本発明の低密着性材料は、第2の材料がSrOからなり、第1の材料と第2の材料とから生成された固溶体を含んでもよい。
- [0022] また、本発明の低密着性材料は、第2の材料がSrOからなり、第1の材料と第2の材料とから生成された複合酸化物を含んでもよい。
- [0023] また、本発明の低密着性材料は、第2の材料がSrOからなり、 Y_2O_3 とSrOとから生成された固溶体と、 Y_2O_3 とSrOとから生成された複合酸化物とを含む混合物であつてもよい。
- [0024] また、本発明の他の局面の低密着性材料は、塩基性を有する物質に対する低い密着性を有する低密着性材料である。その低密着性材料は、 Y_2O_3 からなる第1の材料と該第1の材料以外の複数の材料とから少なくとも生成される。その低密着性材料は、第1の材料と複数の材料との全体に対する複数の材料の各々の比率が所定の値である場合には、保形性、すなわち一定の形状を維持する特性を有する。複数の材

料の各々は酸化物からなる。酸化物の各々は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、第1の材料よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも1つを満たす。

[0025] また、本発明の樹脂成形型は、キャビティが設けられ、キャビティに充填されており塩基性を有する流動性樹脂を硬化させて硬化樹脂を形成する場合において使用されるとともに、流動性樹脂が接触する面からなる型面と硬化樹脂との間における低い密着性を有する樹脂成形型である。また、型面の少なくとも一部が低密着性材料から構成されている。その低密着性材料は、 Y_2O_3 からなる第1の材料と第2の材料とから少なくとも構成されている。また、低密着性材料は、第1の材料と第2の材料との全体に対する第2の材料の比率が所定の値である場合には保形性、すなわち一定の形状を維持する特性を有する。第2の材料は酸化物からなる。その酸化物は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、第1の材料よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも一方を満たす。

[0026] また、本発明に係る樹脂成形型は、キャビティが設けられ、キャビティに充填されており塩基性を有する流動性樹脂を硬化させて硬化樹脂を形成する場合において使用されるとともに、流動性樹脂が接触する面からなる型面と硬化樹脂との間における低い密着性を有する樹脂成形型である。

[0027] また、型面の少なくとも一部を含む部分が低密着性材料から構成されている。また、低密着性材料は、 Y_2O_3 からなる第1の材料と該第1の材料以外の複数の材料とから少なくとも構成されている。その低密着性材料は、第1の材料と複数の材料との全体に対する複数の材料の各々の比率が所定の値である場合には保形性を有する。複数の材料の各々は酸化物からなる。酸化物の各々は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、第1の材料よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも一方を満たす。

発明の効果

[0028] 本発明によれば、次の3つの効果が得られる。第1に、低密着性材料が Y_2O_3 よりも強い塩基性を有する酸化物を原材料に含むことが可能になる。そして、低密着性材料の原材料にこのような酸化物が含まれている場合には、低密着性材料と塩基性を

有する物質との間の結合力が Y_2O_3 単体の場合よりも弱いことになる。したがって、塩基性を有する物質に対する密着性が Y_2O_3 単体のそれよりも低い低密着性材料が得られる。

[0029] 第2に、低密着性材料が、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含む酸化物を原材料に含むことが可能になる。そして、このような酸化物を原材料に含む場合には、物質に対する密着性が Y_2O_3 単体のそれよりも低い低密着性材料が得られる。その理由は次の通りであると考えられる。

[0030] 本発明においては、 Y_2O_3 と、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含む酸化物とから、低密着性材料が生成される。これにより、低密着性材料の表面においては、 Y_2O_3 単体の表面におけるよりも、単位面積当たりの露出するイオン数が減少するので、単位面積当たりのサイト数が減少する。そして、これらのサイトは、物質の分子と低密着性材料の分子との化学結合に寄与するものである。したがって、物質に対する密着性が Y_2O_3 単体のそれよりも低い低密着性材料が得られると考えられる。

[0031] 第3に、 Y_2O_3 と第2の材料との全体に対して、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を有する酸化物からなる第2の材料が所定の比率を有する。あるいは、 Y_2O_3 とその Y_2O_3 以外の複数の材料との全体に対して、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を各々有する酸化物からなる複数の材料が、各々所定の比率を有する。そして、それらの所定の比率の下においてはその低密着性材料が保形性を有する。

[0032] これにより、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を有する酸化物を含んでいる場合、すなわち Y_2O_3 よりも空気中における安定性が低い酸化物を含んでいる場合においても、保形性を有する低密着性材料が得られる。また、その酸化物の単体又はそれらの酸化物の単体の各々よりも保形性が大きい低密着性材料が得られる。なお、本出願書類の全体において、「複数の材料」とは「複数の種類の材料」を意味する。

[0033] また、本発明によれば、低密着性材料は固溶体と複合酸化物とのうちのいずれかを少なくとも含む。それらの固溶体と複合酸化物とは、 Y_2O_3 と La_2O_3 とから、又は、 Y_2O_3 と SrO とから、それぞれ生成される。そして、 La_2O_3 と SrO とは、いずれも Y_2O_3 よりも強い塩基性を有する酸化物である。

[0034] したがって、塩基性を有する物質に対する密着性について、 Y_2O_3 単体よりも低い

密着性をそれぞれ有する固溶体と複合酸化物とのいずれかを少なくとも含む低密着性材料が得られる。更に、LaとSrとは、いずれも Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質である。したがって、それぞれの物質に対する密着性が Y_2O_3 単体のそれよりも低い固溶体と複合酸化物とのいずれかを少なくとも含む低密着性材料が得られる。

[0035] 加えて、それらの固溶体と複合酸化物とにおいては、物質の比率に関して次の2つのことがいえる。第1に、 Y_2O_3 と La_2O_3 との全体に対して、 La_2O_3 が所定の比率を有することである。第2に、 Y_2O_3 とSrOとの全体に対して、SrOが所定の比率を有することである。

[0036] これらのことにより、それらの固溶体と複合酸化物とは、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を有する酸化物、すなわち Y_2O_3 よりも保形性が劣悪である酸化物(La_2O_3 又はSrO)の単体に比較して、保形性が良好である。したがって、 Y_2O_3 よりも空気中における安定性が悪い酸化物を含んでいる場合においても、良好な保形性を有する低密着性材料が得られる。

[0037] また、本発明によれば、低密着性材料は混合物からなる。そして、そのような混合物は具体的には2種類ある。1つの混合物は、 Y_2O_3 と La_2O_3 とからそれぞれ生成された固溶体と複合酸化物とを少なくとも含む混合物である。もう1つの混合物は、 Y_2O_3 とSrOとからそれぞれ生成された固溶体と複合酸化物とを少なくとも含む混合物である。

[0038] 上述したように、それらの固溶体と複合酸化物とは、物質(特に塩基性を有する物質)に対する密着性が Y_2O_3 単体のそれよりも低いとともに、 Y_2O_3 よりも保形性が悪い酸化物(La_2O_3 又はSrO)の単体よりも、保形性が良好である。したがって、それらの固溶体と複合酸化物との混合物からなるとともに、 Y_2O_3 よりも空気中における安定性が悪い酸化物を含んでいる場合においても、良好な保形性を有する低密着性材料が得られる。

[0039] また、本発明によれば、樹脂成形型において、塩基性を有する流動性樹脂が接触する型面の少なくとも一部が、低密着性材料から構成される。その低密着性材料は、 Y_2O_3 からなる第1の材料と第2の材料とから、又は、 Y_2O_3 とその Y_2O_3 以外の複数の材料とから、少なくとも構成される。第2の材料と、 Y_2O_3 以外の複数の材料とは、各々酸化物からなる。それらの酸化物は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含

むという条件、および、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも一方を満たす。

[0040] これにより、低密着性材料は、硬化樹脂(特に塩基性を有する硬化樹脂)に対する密着性が Y_2O_3 単体のそれよりも低い。したがって、この低密着性材料が高離型性材料として機能することにより、型面における密着性、特に塩基性を有する硬化樹脂に対する密着性が Y_2O_3 単体のそれよりも低い密着性、言い換えれば高い離型性を有する樹脂成形型が得られる。

[0041] 加えて、低密着性材料においては、 Y_2O_3 と第2の材料との全体に対して、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を有する酸化物からなる第2の材料が所定の比率を有する。あるいは、 Y_2O_3 とその Y_2O_3 以外の複数の材料との全体に対して、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を各々有する酸化物からなる複数の材料が各々所定の比率を有する。そして、それらの所定の比率の下において低密着性材料は保形性を有する。

[0042] これにより、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を有する酸化物を含んでいる場合、すなわち Y_2O_3 よりも空気中における安定性が悪い酸化物を含んでいる場合においても、良好な保形性を有する低密着性材料が得られる。したがって、樹脂成形型において、良好な保形性を有する低密着性材料によって型面の少なくとも一部が構成される。

[0043] 本発明の低密着性材料は、有機物からなる汚れの付着を防止する機能を有する防汚性材料としても用いられ得るものである。

[0044] この発明の上記および他の目的、特徴、局面および利点は、添付の図面と関連して理解されるこの発明に関する次の詳細な説明から明らかとなるであろう。

図面の簡単な説明

[0045] [図1]本発明の実施例1に係る低密着性材料の製造方法を示す流れ図である。

[図2]本発明の実施例1に係る低密着性材料の原材料における Y_2O_3 と La_2O_3 との全体に対する La_2O_3 の添加量と、 Y_2O_3 及び La_2O_3 から生成された生成物と塩基性を有する物質であるエポキシ樹脂との間における密着力との関係を示す関係図である。

[図3]本発明の実施例2に係る低密着性材料の原材料における Y_2O_3 と SrO との全体に対する SrO の添加量と、 Y_2O_3 及び SrO から生成された生成物と塩基性を有する物質であるエポキシ樹脂との間における密着力との関係を示す関係図である。

[図4]本発明の実施例3に係る樹脂成形型を示す断面図である。

[図5]図4に示される樹脂成形型の変形例を示す断面図である。

符号の説明

[0046] 1, 10 上型(樹脂成形型)、2 下型、3 高離型性材料(低密着性材料)、4 樹脂流路、5 キャビティ、6 型面、7 基板、8 チップ、9 ワイヤ、11 成形型本体、12 離型層。

発明を実施するための最良の形態

[0047] 本発明に係る樹脂成形型1, 10は、塩基性を有する流動性樹脂を硬化させて塩基性を有する硬化樹脂を形成する場合において使用され、流動性樹脂が接触する面からなる型面6と硬化樹脂との間における低い密着性を有する。この樹脂成形型1, 10は、型面6が低密着性材料3から構成されている。

[0048] そして、低密着性材料3は、 Y_2O_3 と他の酸化物とから生成された固溶体である。その酸化物は La_2O_3 であって、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質であるLaを含むとともに、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を有している。その低密着性材料3においては、 Y_2O_3 と La_2O_3 との全体に対して La_2O_3 が所定の比率を有し、低密着性材料3はこの比率の下で保形性を有している。

実施例 1

[0049] 本発明に係る低密着性材料は、塩基性を有する物質(例えば、エポキシ樹脂等)に対する低い密着性を有する低密着性材料であって、次の2つの特徴を有する。

[0050] 第1の特徴は以下の通りである。第1の特徴は、 Y_2O_3 からなる第1の材料と該第1の材料以外の他の材料(単一の又は複数の種類の材料)とから少なくとも生成されることである。また、第1の特徴は、他の材料が酸化物からなり、その酸化物又はそれらの酸化物は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも一方を満たすことである。

[0051] 第2の特徴は、 Y_2O_3 と他の材料との全体に対して他の材料が所定の比率を有し、その所定の比率の下において低密着性材料が保形性を有することである。なお、他の材料が複数の種類からなる場合には、それらの材料が各々所定の比率を有する。

[0052] 本発明に係る低密着性材料の実施例1を、図1と図2とを参照して説明する。図1は

、本実施例に係る低密着性材料の製造方法を示す流れ図である。図2は、本実施例に係る低密着性材料の原材料における Y_2O_3 と La_2O_3 との全体に対する La_2O_3 の添加量と、 Y_2O_3 及び La_2O_3 から生成された生成物と塩基性を有する物質であるエポキシ樹脂との間における密着力との関係を示す関係図である。

[0053] なお、ここでいう La_2O_3 の「添加量」とは、図2のデータを得る際に使用された試料の原材料における添加量を意味しており、それらの試料自体における La_2O_3 の比率、すなわち試料を実際に分析して得られた比率を意味するものではない。

[0054] また、「 Y_2O_3 と La_2O_3 との全体に対する La_2O_3 の～量」は、 Y_2O_3 と La_2O_3 の量の合計を100mol%とした場合における、 La_2O_3 の量(mol%)を意味する。用語「添加量」及び「全体に対する」の意味は、以下の説明においても同様である。

[0055] 本実施例においては、実験と分析とに基づいて、低密着性材料として、第1の材料 Y_2O_3 と第2の材料 La_2O_3 とから生成された $La_2O_3-Y_2O_3$ 擬2元系材料を採用した。具体的には、 $La_2O_3-Y_2O_3$ 擬2元系材料のうち、固溶体 $La-Y_2O_3$ と、固溶体 $La-Y_2O_3$ と複合酸化物 $LaYO_3$ とからなる混合物と、複合酸化物 $LaYO_3$ とを、採用した。そして、これらの低密着性材料に含まれる物質及び原材料として、次の物質及び原材料を採用した。

[0056] まず、第1の材料 Y_2O_3 に含まれるYのイオンである Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質として、Laを採用した。ここで、 Y^{3+} のイオン半径は1.02Å(102pm)であり、 La^{3+} のイオン半径は1.16Å(116pm)である(1pm=10⁻¹²m)。また、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質(La)を含むことと、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を有することとのいずれの条件をも満たす酸化物からなる第2の材料として、 La_2O_3 を採用した。

[0057] ここで、酸化物表面の酸・塩基性を示す指標の一つとして、等電点(Isoelectric Point of Surface: IEPS)を用いる。IEPSが7より大きいと塩基性であり、7より小さいと酸性である。IEPSの値は、酸化物を構成するカチオン(陽イオン)の電荷とそのイオン半径との比で整理できる(参考文献:George A Parks, "The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo complex systems", 65, 177-198 (1965))。

[0058] そして、IEPSは、次の式で表される。

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

Z:カチオンの価数

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

r^+ :カチオン半径(Å)

rO :酸素イオン半径(Å)

A, B:定数

C:M-OH結合の結晶場安定化エネルギーに関する補正係数

a:水和物の配位数に関する係数(M-OH基の酸素イオンとプロトン間のクーロン引力エネルギーに関連したもの)

上記式1, 式2に従い算出したIEPSは、 $Y_2O_3 = 9.5$ 、 $La_2O_3 = 9.8$ であり、 La_2O_3 は Y_2O_3 に比べていっそう強い塩基性を有するといえる。

[0059] 本実施例に係る低密着性材料の製造方法、例えば粉末混合法を、図1を参照して説明する。

[0060] まず、工程S1で、第1の材料である Y_2O_3 の粉末を、必要な量だけ準備する。次に、工程S2で第2の材料である La_2O_3 の粉末を所定の量だけ添加し、更に工程S3で溶媒を添加する。次に、工程S4でボールミル混合を行う。次に、工程S5で、ボールミル混合された混合材料を乾燥させてふるいにかける。次に、工程S6で、所定の形状を形成するための金型を使用して、所定の圧力で混合材料を成形する。

[0061] 次に、工程S7で、成形された成形体を所定の温度によって所定の時間だけホットプレス(Hot Press)により加圧焼成する。この場合における処理条件は、例えば、温度が1350℃で時間が1時間、プレス圧力が40MPaである。次に、工程S8で、加圧焼成された焼結体について、所定の温度によって所定の時間だけ熱処理し、固溶体化反応あるいは複合酸化物化反応を促進させる。この場合における処理条件は、例えば、温度が1550℃で時間が5時間である。

[0062] ここまでの工程S1～S8によって、 $La_2O_3 - Y_2O_3$ 擬2元系材料の焼結体からなり所定の形状を有する低密着性材料が得られる。なお、製造方法としては共沈法を使用することもできる。

- [0063] 図2は、原材料における Y_2O_3 と La_2O_3 との全体に対する La_2O_3 の添加量と、 Y_2O_3 及び La_2O_3 から生成された生成物($La_2O_3-Y_2O_3$ 擬2元系材料)と塩基性を有する物質であるエポキシ樹脂との間における密着力との関係を示している。なお、以下の説明では、低密着性材料の用途として、樹脂成形型に使用される場合を想定する。
- [0064] 本実施例では、原材料における Y_2O_3 と La_2O_3 との全体に対する La_2O_3 の添加量は、5mol%、10mol%、30mol%、及び、50mol%という4種類である。この4種類の添加量のそれぞれの $La_2O_3-Y_2O_3$ 擬2元系材料からなる試料を作製した。それらの試料を作製する際には、上述の製造方法を使用した。
- [0065] そして、各試料と、 La_2O_3 の添加量が0mol%であるような材料(Y_2O_3 単体)とを使用して実験を行い、得られたデータに基づいて密着力を算出した。その結果、図2に示されているように、 La_2O_3 の添加量が増すに従って密着力が低下するという結果が得られた。また、図2に示された密着力の値のすべてが樹脂成形型用の低密着性材料として使用できる範囲内にあることがわかった。更に、それらの各試料は、いずれも樹脂成形型として使用することができる程度の良い保形性を有していた。
- [0066] また、第1の材料 Y_2O_3 と第2の材料 La_2O_3 とから作製された試料である $La_2O_3-Y_2O_3$ 擬2元系材料を分析したところ、次の結果が得られた。 La_2O_3 の添加量が5mol%及び10mol%である試料は、 Y_2O_3 solid solution (Y_2O_3 固溶体)、すなわち固溶体 $La-Y_2O_3$ であった。
- [0067] そして、 La_2O_3 の添加量が30mol%である試料は、固溶体 $La-Y_2O_3$ と複合酸化物 $LaYO_3$ とからなる混合物であった。そして、 La_2O_3 の添加量が50mol%である試料は、複合酸化物 $LaYO_3$ であった。これらにより、固溶体 $La-Y_2O_3$ と、固溶体 $La-Y_2O_3$ と複合酸化物 $LaYO_3$ とからなる混合物と、複合酸化物 $LaYO_3$ とは、いずれも、樹脂成形型用の低密着性材料として使用できる範囲内の低い密着力を有するとともに、樹脂成形型として使用できる程度の保形性を有するといえる。
- [0068] したがって、固溶体 $La-Y_2O_3$ と、固溶体 $La-Y_2O_3$ と複合酸化物 $LaYO_3$ とからなる混合物と、複合酸化物 $LaYO_3$ とは、いずれも本発明に係る低密着性材料に相当する。
- [0069] ところで、図2に示された密着力は、次のようにして測定された。まず、塩基性を有

する物質として、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を準備する。次に、そのエポキシ樹脂と $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料とを接触させ、 175°C の雰囲気中でエポキシ樹脂を硬化させて硬化樹脂を形成する。これにより、エポキシ樹脂からなる硬化樹脂とその擬2元系材料とが接着する。

[0070] 次に、 175°C の雰囲気において、接着界面に対する垂直方向に沿って硬化樹脂とその擬2元系材料とを引っ張り、これらが剥離した時点における荷重を測定する。次に、接着界面の面積によってその荷重を除する。これにより、その擬2元系材料と硬化樹脂との間の密着力を算出する。この密着力が、その擬2元系材料からなる樹脂成形型から硬化樹脂が離型する際に必要な単位面積当たりの力(離型力)に相当する。

[0071] 本実施例によれば、樹脂成形型として使用できる範囲内の低い密着力と、樹脂成形型として使用できる程度の良い保形性とをそれぞれ有する低密着性材料が得られる。低い密着力を有する低密着性材料が得られることについては、イオン半径と塩基性に関する次の2つの理由に起因するものと考えられる。

[0072] 第1の理由は、「 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料が、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質であるLaを含むこと」に起因していると考えられる。すなわち、 Y_2O_3 に Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する La^{3+} を含ませることにより、擬2元系材料の表面において露出する単位面積当たりのカチオン数が、 Y_2O_3 単体の表面におけるよりも減少する。

[0073] その結果として、擬2元系材料の表面においては、物質(本実施例ではエポキシ樹脂)の分子と表面カチオンとが酸素を媒介として行う化学結合に寄与するサイトの数が、 Y_2O_3 単体の場合よりも減少する。したがって、物質に対する密着性が Y_2O_3 単体のそれよりも低い低密着性材料($\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料)が得られると考えられる。

[0074] 第2の理由は、「 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料が、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を有する酸化物である La_2O_3 を含むこと」に起因していると考えられる。これにより、 Y_2O_3 単体よりも強い塩基性を有する擬2元系材料が得られ、いっそうエポキシ樹脂の塩基性に近づいたからであると考えられる。

[0075] したがって、その擬2元系材料と塩基性を有する物質との間の結合力が Y_2O_3 単体の場合よりも弱いことになるので、 Y_2O_3 単体よりも優れた低密着性材料($La_2O_3-Y_2O_3$ 擬2元系材料)が得られると考えられる。

[0076] ところで、必要とされる密着力の範囲は、低密着性材料の用途によって様々である。低密着性材料が樹脂成型型に使用される場合には、 La_2O_3 の添加量が0mol%であるような材料、すなわち Y_2O_3 単体であっても、実用上の観点からその低密着性材料を使用することができる。言い換えれば、図2における La_2O_3 の添加量が0mol%であるような 2.57kgf/cm^2 (25.2N/cm^2)程度の密着力を有する材料は、樹脂成型型用の低密着性材料として使用可能である。

[0077] 一方、用途によっては、実用上の観点から、いっそう優れた離型性を有する材料、すなわちいっそう小さい密着力を有する材料が求められている。ここで、図2から明らかなように、低密着性材料である $La_2O_3-Y_2O_3$ 擬2元系材料と塩基性を有する物質との間の密着力をいっそう小さくするためには、原材料における La_2O_3 の添加量を増せばよい。

[0078] しかし、第1の材料 Y_2O_3 と第2の材料 La_2O_3 とから生成される $La_2O_3-Y_2O_3$ 擬2元系材料において、原材料における La_2O_3 の添加量を更に増していくと、空気中における安定性が低くなるという問題が生じる。このことは、 La_2O_3 が空気中の水蒸気、二酸化炭素を吸収しやすいという性質を有する、言い換えれば空気中における安定性が低いという性質を有することに起因する(この性質については、例えば、理化学事典 第4版、岩波書店、1987年、p. 503を参照)。そして、 $La_2O_3-Y_2O_3$ 擬2元系材料の形状を維持できない、すなわち樹脂成型型の形状を維持できないという問題が生ずる。

[0079] したがって、保形性という観点から、 $La_2O_3-Y_2O_3$ 擬2元系材料の原材料における La_2O_3 の添加量の上限を定める必要がある。そして、その結果として、生成された $La_2O_3-Y_2O_3$ 擬2元系材料における La_2O_3 の比率の上限を定める必要がある。なお、ここでいう La_2O_3 の比率は、生成された擬2元系材料における第1の材料 Y_2O_3 と第2の材料 La_2O_3 との全体に対する第2の材料 La_2O_3 の比率を意味しており、言い換えれば擬2元系材料を実際に分析して得られた比率を意味する。この「比率」の意味は、

以下の説明においても同様である。

- [0080] そこで、 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料における第1の材料 Y_2O_3 と第2の材料 La_2O_3 との全体に対する第2の材料 La_2O_3 の比率の範囲を、次の手順で定める。まず、 Y_2O_3 と La_2O_3 との混合材料を熱処理して得られる物質を、想定する。次に、状態図に基づいて、想定された物質が予め定められた物質として存在することが可能である、 La_2O_3 の比率の範囲を見出す。
- [0081] ここでいう「予め定められた物質」とは、固溶体 $\text{La}-\text{Y}_2\text{O}_3$ と、固溶体 $\text{La}-\text{Y}_2\text{O}_3$ と複合酸化物 LaYO_3 とからなる混合物と、複合酸化物 LaYO_3 とのうちのいずれかである。次に、見出された比率の範囲を、 La_2O_3 の比率の範囲として採用する。
- [0082] ここで使用する状態図は、“Phase Diagram of the System $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ at High Temperatures”(Masao MIZUNO, et al., Yogyo-Kyokai-Shi, 84 [7] 347 (1976))という文献に記載されている。この状態図によれば、 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料が、固溶体 $\text{La}-\text{Y}_2\text{O}_3$ と、固溶体 $\text{La}-\text{Y}_2\text{O}_3$ と複合酸化物 LaYO_3 とからなる混合物と、複合酸化物 LaYO_3 とのいずれかとして存在することが可能である La_2O_3 の比率の範囲は、その下限が0mol%を超えておりかつその上限が75mol%付近である。
- [0083] このことにより、 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料において、 La_2O_3 の比率の範囲が0%を超えかつ約75mol%以下という場合に、本実施例に係る低密着性材料が得られることがわかる。なお、 La_2O_3 の比率がほぼ75mol%を超えると、 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料が La_2O_3 solid solution (La_2O_3 固溶体)になる。この場合においては、空気中における化学的安定性が低いという性質を有する La_2O_3 を主格子とする La_2O_3 固溶体が含まれる。したがって、空気中における $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料の安定性が低くなると考えられる。
- [0084] ところで、 La_2O_3 の比率と、生成された $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料の種類との関係について、上述した状態図に示された熱処理温度が1860℃の場合を例にとって説明する。状態図によれば、 La_2O_3 の比率が0mol%を超え20mol%付近までは、固溶体 $\text{La}-\text{Y}_2\text{O}_3$ が生成される。同様に、20mol%付近から40mol%付近までは、固溶体 $\text{La}-\text{Y}_2\text{O}_3$ と複合酸化物 LaYO_3 とからなる混合物が生成される。同様に、40mol%付近から75mol%付近までは、複合酸化物 LaYO_3 が生成される。

- [0085] また、熱処理されて生成された $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料のうちで、固溶体 $\text{La} - \text{Y}_2\text{O}_3$ と、固溶体 $\text{La} - \text{Y}_2\text{O}_3$ と複合酸化物 LaYO_3 とからなる混合物と、複合酸化物 LaYO_3 とは、樹脂成形型として使用される際に加熱される温度(180℃程度)においても、あるいは室温においても、安定して存在する。
- [0086] したがって、これらの $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料は、上述した温度(熱処理温度を含む)において保形性を有する。以上説明したように、本実施例によれば、 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料からなり、室温から熱処理温度までの範囲において保形性を有する低密着性材料が得られる。

実施例 2

- [0087] 本発明に係る低密着性材料の実施例2を説明する。本実施例においては、実験と分析とに基づいて、低密着性材料として、第1の材料 Y_2O_3 と第2の材料 SrO とから生成された $\text{SrO} - \text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料を採用した。更に具体的にいうと、 $\text{SrO} - \text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料のうち、固溶体 $\text{Sr} - \text{Y}_2\text{O}_3$ と、固溶体 $\text{Sr} - \text{Y}_2\text{O}_3$ と複合酸化物 SrY_2O_4 とからなる混合物と、複合酸化物 SrY_2O_4 とを、採用した。そして、これらの低密着性材料に含まれる物質及び原材料として、次の物質及び原材料を採用した。
- [0088] まず、第1の材料 Y_2O_3 に含まれるYのイオンである Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質として、 Sr を採用した。ここで、 Y^{3+} のイオン半径は1.02 Å (102pm)であり、 Sr^{3+} のイオン半径は1.18 Å (118pm)である。
- [0089] また、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質(Sr)を含むことと、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を有することとのいずれの条件をも満たす酸化物からなる第2の材料として、 SrO を採用した。塩基性については、既に説明した式1、式2に従って算出したIEPSは、 $\text{Y}_2\text{O}_3 = 9.5$ 、 $\text{SrO} = 12.8$ であり、 SrO は Y_2O_3 に比べていっそう強い塩基性を有するといえる。
- [0090] 本実施例においては、 Y_2O_3 に SrO を所定の量だけ添加して、 Y_2O_3 と SrO とを含む $\text{SrO} - \text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料を生成する。この擬2元系材料の製造方法は、実施例1のそれとほぼ同様なので、その説明は繰り返さない。
- [0091] 本実施例に係る低密着性材料を、図3を参照しながら説明する。図3は、本実施例に係る低密着性材料の原材料における Y_2O_3 と SrO との全体に対する SrO の添加量

と、 Y_2O_3 及びSrOから生成された生成物と塩基性を有する物質であるエポキシ樹脂との間における密着力との関係を示す関係図である。

[0092] 図3に示されているように、本実施例では、原材料における Y_2O_3 とSrOとの全体に対するSrOの添加量は、10mol%及び19mol%という2種類である。その2種類のそれぞれのSrO- Y_2O_3 擬2元系材料からなる試料を作製した。そして、各試料と、SrOの添加量が0mol%であるような材料(Y_2O_3 単体)とを使用して実験を行い、得られたデータに基づいて密着力を算出した。その結果、図3に示されているように、SrOの添加量が増すに従って密着力が低下するという結果が得られた。

[0093] また、図3に示された密着力の値について、それらのすべてが樹脂成形用の低密着性材料として使用できる範囲内にあることがわかった。更に、それらの各試料は、いずれも樹脂成形型として使用することができる程度 of 良好な保形性を有していた。なお、図3に示された密着力は実施例1の場合と同様の実験を行って算出された。

[0094] また、第1の材料 Y_2O_3 と第2の材料SrOとからそれぞれ作製された試料、すなわちSrO- Y_2O_3 擬2元系材料を分析したところ、次の結果が得られた。SrOの添加量が10mol%及び19mol%である試料は、いずれも固溶体Sr- Y_2O_3 と複合酸化物 SrY_2O_4 とからなる混合物であった。

[0095] このことにより、固溶体Sr- Y_2O_3 と複合酸化物 SrY_2O_4 とからなる混合物は、樹脂成形用の低密着性材料として使用できる範囲内の低い密着力を有するとともに、樹脂成形型として使用できる程度 of 良好な保形性を有するといえる。したがって、固溶体Sr- Y_2O_3 と複合酸化物 SrY_2O_4 とからなる混合物は、本発明に係る低密着性材料に相当する。なお、この混合物を構成する固溶体Sr- Y_2O_3 と複合酸化物 SrY_2O_4 とは、いずれも Y_2O_3 とSrOとから生成されたSrO- Y_2O_3 擬2元系材料である。

[0096] ところで、実施例1において説明したように、SrOの添加量が0mol%であるような材料、すなわち Y_2O_3 単体を、実用上の観点から低密着性材料として樹脂成形型に使用することができる。そして、実施例1の場合と同様に、本実施例においても、いっそう小さい密着力を有するSrO- Y_2O_3 擬2元系材料を得るためには、原材料におけるSrOの添加量を増せばよい。

[0097] しかし、第1の材料 Y_2O_3 と第2の材料SrOとから作製されたSrO- Y_2O_3 擬2元系材

料において、原材料におけるSrOの添加量を更に増していくと、空気中における安定性が低くなるという実施例1の場合と同様の問題が生じる。このことは、SrOが空気中の二酸化炭素と結合して炭酸塩(SrCO_3)になるという性質を有することに起因している。

[0098] また、このことは、SrOが水と激しく反応して水酸化物になるという性質を有することにも起因している(この性質については、例えば、理化学事典 第4版、岩波書店、1987年、p. 496を参照)。その結果として、低密着性材料の形状を維持できない、すなわち樹脂成形型の形状を維持できないという問題が生ずる。

[0099] したがって、保形性という観点から、 $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料の原材料におけるSrOの添加量の上限を定める必要がある。そして、その結果として、生成された $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料におけるSrOの比率の上限を定める必要がある。

[0100] そこで、実施例1の場合と同様にして、 $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料における Y_2O_3 とSrOとの全体に対するSrOの比率の上限を、状態図に基づいて定める。本実施例で使用する状態図は、“Phase diagrams of yttrium sesquioxide-strontium oxide and ytterbium sesquioxide-strontium oxide systems”(S.G.Tresvyatskii, et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 7[10] 1808-1811 (1971))という文献に、また、同文献についてのTranslation “Inorg. Mater. (Engl. Transl.), 7[10] 1614-1617(1971)”に、それぞれ記載されている。

[0101] 既に説明したように、図3において原材料におけるSrOの添加量が10mol%、19mol%であった試料は、生成された $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料であって、固溶体 $\text{Sr}-\text{Y}_2\text{O}_3$ と複合酸化物 SrY_2O_4 とからなる混合物であった。また、これらの混合物は、この状態図においては「 $\text{C}-\text{Y}_2\text{O}_3\text{ss}+\text{SrY}_2\text{O}_4$ 」(Y_2O_3 固溶体+ SrY_2O_4 を表す)と記載された領域に相当し、既に説明したように本発明に係る低密着性材料に相当する。

[0102] また、この状態図に基づいて、 $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料の原材料において図3に示された状態からSrOの添加量が更に増やされた場合を考える。この場合には、状態図から、SrOの添加量がある程度の値になれば、生成された $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料が複合酸化物 SrY_2O_4 になることがわかる。そして、状態図から、その複合酸化

物 SrY_2O_4 における SrO の比率は50mol%であるといえる。

[0103] ここで、空気中における化学的安定性に劣る SrO と化学的安定性に優れる Y_2O_3 とからなる複合酸化物 SrY_2O_4 は、 SrO 単体に比べると性質や結晶構造が全く異なり、空気中においては化学的に安定である。

[0104] また、状態図によれば、試料中に含まれる複合酸化物 SrY_2O_4 の比率は、 SrO の添加量の増加に伴い増大するといえる。更に、図3より、 SrO の添加量を増加させると密着性が向上することから、複合酸化物 SrY_2O_4 単体は、 Y_2O_3 単体よりも密着性に優れるものと推察される。以上のことから、複合酸化物 SrY_2O_4 単体は本発明に係る低密着性材料に相当すると考えられる。

[0105] ところで、この状態図によれば、 SrO の添加量を更に増していくと、生成された $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料には SrOss (SrO 固溶体)が含まれることがわかる。この場合には、空気中における化学的安定性が低いという性質を有する SrO が $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料に含まれることになる。したがって、空気中における $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料の化学的安定性が低くなると考えられる。

[0106] また、この状態図に基づいて、 $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料の原材料における SrO の添加量が10mol%の状態(図3参照)から更に減らされた場合を考える。この場合には、状態図から、 SrO の添加量がある程度の値になれば、生成された $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料が、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{ss}$ (Y_2O_3 固溶体)、すなわち固溶体 $\text{Sr}-\text{Y}_2\text{O}_3$ になることがわかる。状態図によれば、固溶体 $\text{Sr}-\text{Y}_2\text{O}_3$ は、熱処理温度が1970℃である場合に、 SrO の比率が0mol%を超えかつ1.5mol%以下であるような $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料として実現され得る。

[0107] 固溶体 $\text{Sr}-\text{Y}_2\text{O}_3$ が本発明に係る低密着性材料に求められる特性を満たすか否かについて、 $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料の状態図及び既述した実験の結果(図3を含む)等から導き出される次の3点に基づいて検討する。

[0108] 第1の点は、状態図によれば、 SrO の比率は、 SrO の比率が0mol%である Y_2O_3 単体と、固溶体 $\text{Sr}-\text{Y}_2\text{O}_3$ と、固溶体 $\text{Sr}-\text{Y}_2\text{O}_3$ と複合酸化物 SrY_2O_4 とからなる混合物との順に、高くなっていることである。

[0109] 第2の点は、塩基性を有する物質に対する密着性は、 SrO の比率が0mol%である

Y_2O_3 単体から始まってSrOの比率が増すにつれて低下することである(図3参照)。

[0110] 第3の点は、 Y_2O_3 単体と、固溶体 $Sr-Y_2O_3$ と複合酸化物 SrY_2O_4 とからなる混合物とのいずれもが、密着性と保形性との観点から本発明に係る低密着性材料に求められる特性を備えることである。

[0111] まず、特性のうち、塩基性を有する物質に対する密着性について検討する。この密着性は、低いほど好ましい。 SrO の比率は、 Y_2O_3 単体よりも固溶体 $Sr-Y_2O_3$ のほうが高い(上述した第1の点)。また、既述した実験の結果から、塩基性を有する物質に対する密着性は、 SrO の比率が増すにつれて低下する(上述した第2の点)。したがって、固溶体 $Sr-Y_2O_3$ は Y_2O_3 単体よりも低い密着性を有する。

[0112] 一方、固溶体 $Sr-Y_2O_3$ よりも高い密着性を有する Y_2O_3 単体は、既述した実験の結果から、低密着性材料に求められる低い密着性を満たしている(上述した第3の点)。これらにより、 Y_2O_3 単体よりも低い密着性を有する固溶体 $Sr-Y_2O_3$ は、低密着性材料に求められる密着性を有しているといえる。

[0113] 次に、特性のうち保形性について検討する。この保形性は、良好であることが好ましい。 $SrO-Y_2O_3$ 擬2元系材料においては、空気中における化学的安定性が低いという性質を有する SrO の比率が増すほど、言い換えれば Y_2O_3 単体、固溶体 $Sr-Y_2O_3$ 、固溶体 $Sr-Y_2O_3$ と複合酸化物 SrY_2O_4 とからなる混合物の順に、保形性が劣化すると考えられる。

[0114] また、固溶体 $Sr-Y_2O_3$ よりも保形性が低いと考えられる上述の混合物は、既述した実験の結果から、低密着性材料に求められる保形性を有している(上述した第3の点)。したがって、固溶体 $Sr-Y_2O_3$ は、低密着性材料に求められる高い保形性を有するといえる。以上の検討により、固溶体 $Sr-Y_2O_3$ は、本発明に係る低密着性材料に相当すると考えられる。

[0115] ところで、 SrO の比率と、生成された $SrO-Y_2O_3$ 擬2元系材料の種類との関係について、上述した状態図に示された熱処理温度が1970℃の場合を例にとって説明する。状態図によれば、 SrO の比率が0mol%を超え1.5mol%付近までは、固溶体 $Sr-Y_2O_3$ が生成される。同様に、1.5mol%付近から50mol%付近までは、固溶体 $Sr-Y_2O_3$ と複合酸化物 SrY_2O_4 とからなる混合物が生成される。同様に、50mol%に

おいては、複合酸化物 SrY_2O_4 単体が生成される。

[0116] また、熱処理によって生成された $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料のうちで、固溶体 $\text{Sr}-\text{Y}_2\text{O}_3$ と、固溶体 $\text{Sr}-\text{Y}_2\text{O}_3$ と複合酸化物 SrY_2O_4 とからなる混合物と、複合酸化物 SrY_2O_4 とは、樹脂成形型として使用される際に加熱される温度(180℃程度)においても、あるいは室温においても、安定して存在する。

[0117] したがって、これらの $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料は、上述した温度(熱処理温度を含む)において良好な保形性を有する。以上説明したように、本実施例によれば、 $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料からなり、室温から熱処理温度までの範囲において良好な保形性を有する低密着性材料が得られる。

[0118] ところで、これらの $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料が低い密着力を有することについては、実施例1の場合と同様に、イオン半径と塩基性とに関する次の2つの理由に起因していると考えられる。第1の理由は、 $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬2元系材料が、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質であるSrを含むことである。第2の理由は、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を有する酸化物であるSrOを含むことである。

[0119] なお、ここまで説明したように、実施例1、2においては、本発明に係る低密着性材料として次の6つの材料を挙げた。それは、(1)固溶体 $\text{La}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 、(2)固溶体 $\text{La}-\text{Y}_2\text{O}_3$ と複合酸化物 LaYO_3 との混合物、(3)複合酸化物 LaYO_3 、(4)固溶体 $\text{Sr}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 、(5)固溶体 $\text{Sr}-\text{Y}_2\text{O}_3$ と複合酸化物 SrY_2O_4 との混合物、及び、(6)複合酸化物 SrY_2O_4 の6つである。本発明に係る低密着性材料としては、上述した6つの低密着性材料のそれぞれに対して添加物として他の物質が添加されていてもよい。

[0120] また、本発明に係る低密着性材料としては、上述した6つの低密着性材料のうち2つ以上が適当な組合せと適当な比率とでもって混合されることにより形成されていてもよい。この場合には、 Y_2O_3 とLaとSrとの3つの系からなる低密着性材料、すなわち $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 擬3元系材料が形成されてもよい。更に、 Y_2O_3 とLaとSrとの3つの系に1又は複数の別の物質が加えられた低密着性材料、すなわち、より高次の多元系材料であっても、本発明に係る低密着性材料として使用できる。

[0121] また、低密着性材料としては、次のような混合物も用いられ得る。それは、固溶体 $\text{La}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 、固溶体 $\text{La}-\text{Y}_2\text{O}_3$ と複合酸化物 LaYO_3 との混合物、および、複合酸化物

LaY_2O_3 のうち少なくとも1つと、第1の材料である Y_2O_3 単体との混合物である。更に、固溶体 $\text{Sr}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 、固溶体 $\text{Sr}-\text{Y}_2\text{O}_3$ と複合酸化物 SrY_2O_4 との混合物、および、複合酸化物 SrY_2O_4 のうち少なくとも1つと、第1の材料である Y_2O_3 単体との混合物も用いられ得る。

[0122] また、第2の材料として、第1の材料 Y_2O_3 に含まれるYのイオンである Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むことと、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を有することとのいずれの条件をも満たす酸化物について説明した。しかしながら、第2の材料は、これに限らず、塩基性を有する物質の特性や、必要とされる低密着性の程度によっては、第2の材料として次のような酸化物を採用することもできる。その酸化物とは、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、 Y_2O_3 よりも強い塩基性を有するという条件のうち、少なくとも一方を満たす酸化物である。

[0123] また、実施例1、2においては、本発明に係る低密着性材料は、 Y_2O_3 に酸化物が添加されて生成される。そして、 Y_2O_3 に添加される酸化物には、 Y_2O_3 に含まれるYのイオンである Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質が含まれ、その物質としてLaとSrとを説明した。本発明の低密着性材料は、これに限らず、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質としてLaとSrとのいずれとも異なる物質を含む酸化物を、 Y_2O_3 に添加したものであってもよい。そのような酸化物を使用して生成された材料も、本発明に係る低密着性材料になり得る。

[0124] また、第1の材料である Y_2O_3 に対する第2の材料(添加物)の添加量の下限について、説明する。図2及び図3から明らかなように、 Y_2O_3 に対して添加物が添加されれば、塩基性を有する物質に対する密着力が低下する。したがって、第1の材料である Y_2O_3 に対する第2の材料(添加物)の添加が、密着力の低下という本発明の効果を生じさせたことになる。言い換えれば、第2の材料(添加物)の比率が0mol%を超えていることが、第2の材料の比率の下限になり得る。

実施例 3

[0125] 本発明の実施例3に係る樹脂成形型を、図4および図5を参照して説明する。図4は本実施例に係る樹脂成形型を、図5は図4の樹脂成形型の変形例を、それぞれ示す断面図である。以下に示されるいずれの図についても、わかりやすくするために誇

張して描かれている。

- [0126] また、本実施例においては、樹脂成形方法の例としてトランスファー成形が用いられ、基板に装着されたチップをエポキシ樹脂によって樹脂封止する場合を説明する。この樹脂封止では、ワイヤによって配線されたチップをキャビティに収容し、型締めした状態でキャビティに流動性樹脂を充填し、流動性樹脂を硬化させて硬化樹脂を形成して、基板と硬化樹脂とを有する成形体（パッケージ）を完成させる。
- [0127] 図4および図5に示されている上型1と下型2とは、併せて樹脂封止型を構成する。また、上型1が、本発明に係る樹脂成形型に相当する。上型1は、本発明の例えば実施例1に係る低密着性材料、すなわち固溶体 $\text{La}-\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる高離型性材料3によって構成されている。
- [0128] また、上型1には、流動性樹脂（図示なし）が流動する樹脂流路4と、流動性樹脂が充填されるキャビティ5とが、凹部状に設けられている。したがって、樹脂流路4とキャビティ5とにおける型面6、すなわち、樹脂成形型のうち流動性樹脂が接触する型面6においては、高離型性材料3が露出していることになる。
- [0129] 一方、下型2は、工具鋼等によって構成されており、その上にはリードフレーム、プリント基板等からなる基板7が載置されている。基板7上にはチップ8が装着され、基板7とチップ8との電極（いずれも図示なし）同士がワイヤ9によって電氣的に接続されている。
- [0130] 図4および図5に示された樹脂成形型の動作を説明する。まず、下型2の上に位置決めして基板7を配置し、吸着等の方法によって基板7を固定する。次に、上型1を下降させて下型2との型締めに完了させる。次に、プランジャ（図示なし）を使用して熱硬化性樹脂からなり一定の粘性を有する流動性樹脂を押圧することにより、樹脂流路4を経由してキャビティ5に流動性樹脂を充填する。
- [0131] 次に、上型1と下型2とに設けられたヒータ（図示なし）を使用して、流動性樹脂を加熱しこれを硬化させることによって、硬化樹脂を形成する。次に、上型1を上昇させて型開きを行い、硬化樹脂によって基板7とチップ8とワイヤ9とが一体的に封止された成形品を取り出す。
- [0132] ここで、本実施例に係る樹脂成形型の特徴は、樹脂成形型のうち流動性樹脂に対

して接触する上型1が、実施例1で説明した固溶体 $\text{La}-\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる高離型性材料3によって構成されていることである。これにより、上型1のうち流動性樹脂が接触する型面6が、高離型性材料3によって構成されていることになる。

[0133] また、高離型性材料3は、流動性樹脂が硬化して形成された硬化樹脂に対する優れた低密着性を有しているとともに、化学的に安定な物質である。この低密着性に起因して、硬化樹脂に対する優れた離型性と、硬化樹脂からなる汚れが型面に付着しにくい特性と、型面に付着した汚れが除去されやすい特性とが生ずる。したがって、本実施例によれば、エジェクト機構を必要とせず長時間にわたって優れた離型性を維持し、かつ、クリーニングの頻度を低減することができる樹脂成形型が実現される。更に、Cr, TiC, CrN等のような金属系材料を型面に成膜する場合に比較して、離型性に優れる樹脂成形型が実現される。

[0134] また、 Y_2O_3 と La_2O_3 とから生成された固溶体 $\text{La}-\text{Y}_2\text{O}_3$ のような、酸化物から生成されたセラミックス系材料は、優れた耐摩耗性を有する。したがって、有機材料を型面にコーティングする場合に生ずるその有機材料の摩耗という問題も発生しない。

[0135] 本実施例に係る樹脂成形型は、実施例1において製造された、樹脂流路4、キャビティ5等の所定の形状を有する低密着性材料(固溶体 $\text{La}-\text{Y}_2\text{O}_3$)に対して、取付穴等の必要な加工を施すことによって製造される。また、更に精密な形状が必要であれば、ブロック状の低密着性材料、又は、焼成によって所定の形状が大まかに形成された低密着性材料に対して、切削加工等による精密加工を行ってもよい。これにより、例えば、図4および図5の上型1を完成させることができる。

[0136] 図4に示される樹脂成形型の変形例について、図5を参照して説明する。上型10は、本変形例に係る樹脂成形型である。樹脂成形型10は、上型10において、従来の樹脂成形型用材料(工具鋼等)からなる成形型本体11が使用されているとともに、成形型本体11の表面において実施例1に係る低密着性材料(固溶体 $\text{La}-\text{Y}_2\text{O}_3$)からなる層状(膜状)の離型層12が形成されていることを特徴とする。

[0137] この離型層12は、周知の方法、例えば、真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、プラズマ溶射、イオンプレーティング等のPVD(Physical Vapor Deposition)、CVD(Cheical Vapor Deposition)、またはシート状材料の焼成等の方法のうち、適

切な方法によって形成される。型面6においてこの離型層12が存在することによって、図4に示された樹脂成型型によって得られる効果と同様の効果が得られる。ここで、実施例1に係る低密着性材料は、少なくとも型面6において形成されていればよい。これにより、型面6において、硬化樹脂に対する優れた低密着性、すなわち低い離型性の実現される。

[0138] 本変形例においては、低密着性材料からなる離型層12の厚さを適当に定めることができる。低密着性だけを考慮すれば、離型層12は、低密着性材料からなる単位格子が形成される程度の厚さ(数nm程度)を有していればよい。しかし、耐久性等を考慮すれば、実際に樹脂成型型の型面6を構成する離型層12が所定の厚さ(例えば、数100 μ m程度)を有していることが好ましい。

[0139] ところで、本変形例では、工具鋼等以外の材料によって成型型本体11を構成することもできる。例えば、成型型本体11を、WC(タングステンカーバイド)を含む超硬合金や、3YSZ(3mol%イットリア安定化ジルコニア)等からなるセラミックス系材料によって構成してもよい。

[0140] なお、本実施例(変形例を含む)では、樹脂成型型の型面を構成する低密着性材料として、上述した実施例1に係る低密着性材料、すなわち固溶体 $\text{La}-\text{Y}_2\text{O}_3$ について説明した。本発明の低密着性材料はこれに限らず、実施例1～2において説明された低密着性材料を採用してもよい。また、実施例1～2において説明された低密着性材料に対して添加物として他の物質が添加された材料を、型面を構成する低密着性材料として採用してもよい。

[0141] また、実施例1～2において説明された低密着性材料のうち2つ以上が適当な組合せと適当な比率とでもって混合されることにより形成された材料を、型面を構成する低密着性材料として採用してもよい。更に、 Y_2O_3 に、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質としてLaとSrとのいずれとも異なる物質を含む酸化物を添加した材料を、型面を構成する低密着性材料として採用してもよい。これらの場合にも、本実施例及び変形例によって得られる効果と同様の効果が得られる。

[0142] また、樹脂成型型の型面を低密着性材料によって構成する場合には、ブロック状(直方体状)の低密着性材料を、キャビティの底面又は天面を構成するキャビティプロ

ックとして使用してもよい。

[0143] また、本実施例においては、基板7に装着されたチップ8を樹脂封止する際に使用される樹脂成形型を例に挙げて説明した。本発明の樹脂成形型は、これに限らず、一般的なトランスファー成形、圧縮成形、射出成形等のように、キャビティ5に流動性樹脂が充填された状態で、その流動性樹脂を硬化させて成形体を製造する際に使用される樹脂成形型に対して、本発明を適用することができる。

[0144] また、樹脂成形型のうち、流動性樹脂が接触する型面6の全てが高離型性材料によって構成されることとした。本発明の樹脂成形型は、これに限らず、流動性樹脂が接触する型面6の一部、例えば、キャビティ5における内底面(図4および図5では上面)が高離型性材料によって構成されることとしてもよい。

[0145] また、本発明に係る低密着性材料を使用した樹脂成形型について説明した。本発明の低密着性材料の用途はこれに限らず、低密着性材料を、樹脂成形型以外の用途に、すなわち、塩基性を有する物質に対する濡れ性が低いことが要求される他の用途に、使用することができる。具体的には、このような低密着性材料を、部材等における流動性樹脂が接触する部分のコーティング等を使用することができる。

[0146] 更に、本発明に係る低密着性材料は、樹脂以外の物質であって塩基性を有する物質に対する低密着性が要求される用途に使用されることが可能である。例えば、このような低密着性材料を、有機物からなる汚れの付着を防止する機能を有する材料として使用することができる。具体的には、建物の外壁等を使用される建材、浴槽、衛生陶器やこれに類する機器等の材料として使用することが考えられる。また、これらの用途に使用される部材の表面をコーティングする材料として、本発明に係る低密着性材料を使用してもよい。

[0147] なお、前述の低密着性材料3は、有機物からなる汚れの付着を防止する機能を有する防汚性材料としても用いられ得るものである。

[0148] この発明を詳細に説明し示してきたが、これは例示のためのみであって、限定とはならず、発明の範囲は添付の請求の範囲によってのみ限定されることが明らかに理解されるであろう。

請求の範囲

- [1] 塩基性を有する物質に対する低い密着性を有する低密着性材料(3)であって、
前記低密着性材料(3)は、 Y_2O_3 からなる第1の材料および第2の材料から少なくとも生成され、かつ、前記第1の材料と前記第2の材料との全体に対する前記第2の材料の比率が所定の値である場合に保形性を有するとともに、
前記第2の材料は酸化物からなり、
前記酸化物は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、前記第1の材料よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも一方を満たす。
- [2] 請求項1に従属する低密着性材料(3)であって、
前記第2の材料は La_2O_3 からなり、
前記低密着性材料(3)は、前記第1の材料と前記第2の材料とから生成された固溶体を少なくとも含む。
- [3] 請求項1に従属する低密着性材料(3)であって、
前記第2の材料は La_2O_3 からなり、
前記低密着性材料(3)は、前記第1の材料と前記第2の材料とから生成された複合酸化物を少なくとも含む。
- [4] 請求項1に従属する低密着性材料(3)であって、
前記第2の材料は La_2O_3 からなり、
前記低密着性材料(3)は、 Y_2O_3 と La_2O_3 とから生成された固溶体と、 Y_2O_3 と La_2O_3 とから生成された複合酸化物とを少なくとも含む混合物である。
- [5] 請求項1に従属する低密着性材料(3)であって、
前記第2の材料はSrOからなり、
前記低密着性材料(3)は、前記第1の材料と前記第2の材料とから生成された固溶体を少なくとも含む。
- [6] 請求項1に従属する低密着性材料(3)であって、
前記第2の材料はSrOからなり、
前記低密着性材料(3)は、前記第1の材料と前記第2の材料とから生成された複合

酸化物を少なくとも含む。

- [7] 請求項1に従属する低密着性材料(3)であって、
前記第2の材料はSrOからなり、
前記低密着性材料(3)は、 Y_2O_3 とSrOとから生成された固溶体と、 Y_2O_3 とSrOとから生成された複合酸化物とを少なくとも含む混合物である。
- [8] 塩基性を有する物質に対する低い密着性を有する低密着性材料(3)であって、
前記低密着性材料(3)は、 Y_2O_3 からなる第1の材料と該第1の材料以外の複数の材料とから少なくとも生成され、かつ、前記第1の材料と前記複数の材料との全体に対する前記複数の材料の各々の比率が所定の値である場合に保形性を有するとともに、
前記複数の材料の各々は酸化物からなり、
前記酸化物の各々は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、前記第1の材料よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも一方を満たす。
- [9] キャビティが設けられ、前記キャビティに充填されておりかつ塩基性を有する流動性樹脂を硬化させて硬化樹脂を形成する場合において使用されるとともに、前記流動性樹脂が接触する面からなる型面(6)と前記硬化樹脂との間における低い密着性を有する樹脂成形型(1)であって、
前記型面(6)の少なくとも一部が低密着性材料(3)から構成され、
前記低密着性材料(3)は、 Y_2O_3 からなる第1の材料と第2の材料とから少なくとも構成され、かつ、前記第1の材料と前記第2の材料との全体に対する前記第2の材料の比率が所定の値である場合に保形性を有するとともに、
前記第2の材料は酸化物からなり、
前記酸化物は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、前記第1の材料よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも一方を満たす。
- [10] キャビティが設けられ、前記キャビティに充填されており塩基性を有する流動性樹脂を硬化させて硬化樹脂を形成する場合において使用されるとともに、前記流動性

樹脂が接触する面からなる型面(6)と前記硬化樹脂との間における低い密着性を有する樹脂成形型(1)であって、

前記型面(6)の少なくとも一部が低密着性材料(3)から構成され、

前記低密着性材料(3)は、 Y_2O_3 からなる第1の材料と該第1の材料以外の複数の材料とから少なくとも構成され、前記第1の材料と前記複数の材料との全体に対する前記複数の材料の各々の比率が所定の値である場合には保形性を有するとともに、

前記複数の材料の各々は酸化物からなり、

前記酸化物の各々は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、前記第1の材料よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも一方を満たす。

[11] 有機物からなる汚れの付着を防止する機能を有する防汚性材料(3)であって、

前記防汚性材料(3)は、 Y_2O_3 からなる第1の材料および第2の材料から少なくとも生成され、かつ、前記第1の材料と前記第2の材料との全体に対する前記第2の材料の比率が所定の値である場合に保形性を有するとともに、

前記第2の材料は酸化物からなり、

前記酸化物は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、前記第1の材料よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも一方を満たす。

[12] 請求項11に従属する防汚性材料(3)であって、

前記第2の材料は La_2O_3 からなり、

前記防汚性材料は、前記第1の材料と前記第2の材料とから生成された固溶体を少なくとも含む。

[13] 請求項11に従属する防汚性材料(3)であって、

前記第2の材料は La_2O_3 からなり、

前記防汚性材料(3)は、前記第1の材料と前記第2の材料とから生成された複合酸化物を少なくとも含む。

[14] 請求項11に従属する防汚性材料(3)であって、

前記第2の材料は La_2O_3 からなり、

前記防汚性材料(3)は、 Y_2O_3 と La_2O_3 とから生成された固溶体と、 Y_2O_3 と La_2O_3 とから生成された複合酸化物とを少なくとも含む混合物である。

- [15] 請求項11に従属する防汚性材料(3)であって、
前記第2の材料はSrOからなり、
前記防汚性材料(3)は、前記第1の材料と前記第2の材料とから生成された固溶体を少なくとも含む。
- [16] 請求項11に従属する防汚性材料(3)であって、
前記第2の材料はSrOからなり、
前記防汚性材料(3)は、前記第1の材料と前記第2の材料とから生成された複合酸化物を少なくとも含む。
- [17] 請求項11に従属する防汚性材料(3)であって、
前記第2の材料はSrOからなり、
前記防汚性材料(3)は、 Y_2O_3 とSrOとから生成された固溶体と、 Y_2O_3 とSrOとから生成された複合酸化物とを少なくとも含む混合物である。
- [18] 有機物からなる汚れの付着を防止する機能を有する防汚性材料(3)であって、
前記防汚性材料(3)は、 Y_2O_3 からなる第1の材料と該第1の材料以外の複数の材料とから少なくとも生成され、かつ、前記第1の材料と前記複数の材料との全体に対する前記複数の材料の各々の比率が所定の値である場合に保形性を有するとともに、
前記複数の材料の各々は酸化物からなり、
前記酸化物の各々は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、前記第1の材料よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも一方を満たす。

31
補正書の請求の範囲

[2007年4月6日 (06.04.2007) 国際事務局受理]

- [1] (補正後) 塩基性を有する物質に対する低い密着性を有し焼結体からなる低密着性材料(3)であって、
- 前記低密着性材料(3)は、酸化物からなる2種類の材料として Y_2O_3 からなり原材料における主たる成分である第1の材料と第2の材料とを含み、かつ、前記第1の材料と前記第2の材料との全体に対する前記第2の材料の比率が所定の値である場合に保形性を有するとともに、
- 前記第2の材料は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、前記第1の材料よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも一方を満たしており、かつ、 La_2O_3 およびSrOのいずれかからなる。
- [2] (補正後) 請求項1に従属する低密着性材料(3)であって、
- 前記低密着性材料(3)は、前記第1の材料と前記第2の材料とから生成された固溶体を少なくとも含む。
- [3] (補正後) 請求項1に従属する低密着性材料(3)であって、
- 前記低密着性材料(3)は、前記第1の材料と前記第2の材料とから生成された複合酸化物を少なくとも含む。
- [4] 請求項1に従属する低密着性材料(3)であって、
- 前記第2の材料は La_2O_3 からなり、
- 前記低密着性材料(3)は、 Y_2O_3 と La_2O_3 とから生成された固溶体と、 Y_2O_3 と La_2O_3 とから生成された複合酸化物とを少なくとも含む混合物である。
- [5] (削除)
- [6] (削除)
- [7] 請求項1に従属する低密着性材料(3)であって、
- 前記第2の材料はSrOからなり、
- 前記低密着性材料(3)は、 Y_2O_3 とSrOとから生成された固溶体と、 Y_2O_3 とSrOとから生成された複合酸化物とを少なくとも含む混合物である。
- [8] (補正後) 塩基性を有する物質に対する低い密着性を有し焼結体からなる低密着性材料(3)であって、

前記低密着性材料(3)は、酸化物からなる材料として Y_2O_3 からなり原材料における主たる成分である第1の材料と該第1の材料以外の複数の材料とを含み、かつ、前記第1の材料と前記複数の材料との全体に対する前記複数の材料の各々の比率が所定の値である場合に保形性を有するとともに、

前記複数の材料の各々は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、前記第1の材料よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも一方を満たす。

- [9] (補正後) キャビティが設けられ、前記キャビティに充填されておりかつ塩基性を有する流動性樹脂を硬化させて硬化樹脂を形成する場合において使用されるとともに、前記流動性樹脂が接触する面からなる型面(6)と前記硬化樹脂との間における低い密着性を有する樹脂成型型(1)であって、

前記型面(6)の少なくとも一部が焼結体からなる低密着性材料(3)から構成され、

前記低密着性材料(3)は、酸化物からなる2種類の材料として Y_2O_3 からなり原材料における主たる成分である第1の材料と第2の材料とを含み、かつ、前記第1の材料と前記第2の材料との全体に対する前記第2の材料の比率が所定の値である場合に保形性を有するとともに、

前記第2の材料は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、前記第1の材料よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも一方を満たしており、かつ、 La_2O_3 および SrO のいずれかからなる。

- [10] (補正後) キャビティが設けられ、前記キャビティに充填されており塩基性を有する流動性樹脂を硬化させて硬化樹脂を形成する場合において使用されるとともに、前記流動性樹脂が接触する面からなる型面(6)と前記硬化樹脂との間における低い密着性を有する樹脂成型型(1)であって、

前記型面(6)の少なくとも一部が焼結体からなる低密着性材料(3)から構成され、

前記低密着性材料(3)は、酸化物からなる材料として Y_2O_3 からなり原材料における主たる成分である第1の材料と該第1の材料以外の複数の材料とを含み、前記第1の材料と前記複数の材料との全体に対する前記複数の材料の各々の比率が所定の値である場合には保形性を有するとともに、

前記複数の材料の各々は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、前記第1の材料よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも一方を満たす。

- [11] (補正後) 有機物からなる汚れの付着を防止する機能を有し焼結体からなる防汚性材料(3)であって、

前記防汚性材料(3)は、酸化物からなる2種類の材料として Y_2O_3 からなり原材料における主たる成分である第1の材料と第2の材料とを含み、かつ、前記第1の材料と前記第2の材料との全体に対する前記第2の材料の比率が所定の値である場合に保形性を有するとともに、

前記第2の材料は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、前記第1の材料よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも一方を満たしており、かつ、 La_2O_3 およびSrOのいずれかからなる。

- [12] (補正後) 請求項11に従属する防汚性材料(3)であって、

前記防汚性材料は、前記第1の材料と前記第2の材料とから生成された固溶体を少なくとも含む。

- [13] (補正後) 請求項11に従属する防汚性材料(3)であって、

前記防汚性材料(3)は、前記第1の材料と前記第2の材料とから生成された複合酸化物を少なくとも含む。

- [14] 請求項11に従属する防汚性材料(3)であって、

前記第2の材料は La_2O_3 からなり、

前記防汚性材料(3)は、 Y_2O_3 と La_2O_3 とから生成された固溶体と、 Y_2O_3 と La_2O_3 とから生成された複合酸化物とを少なくとも含む混合物である。

- [15] (削除)

- [16] (削除)

- [17] 請求項11に従属する防汚性材料(3)であって、

前記第2の材料はSrOからなり、

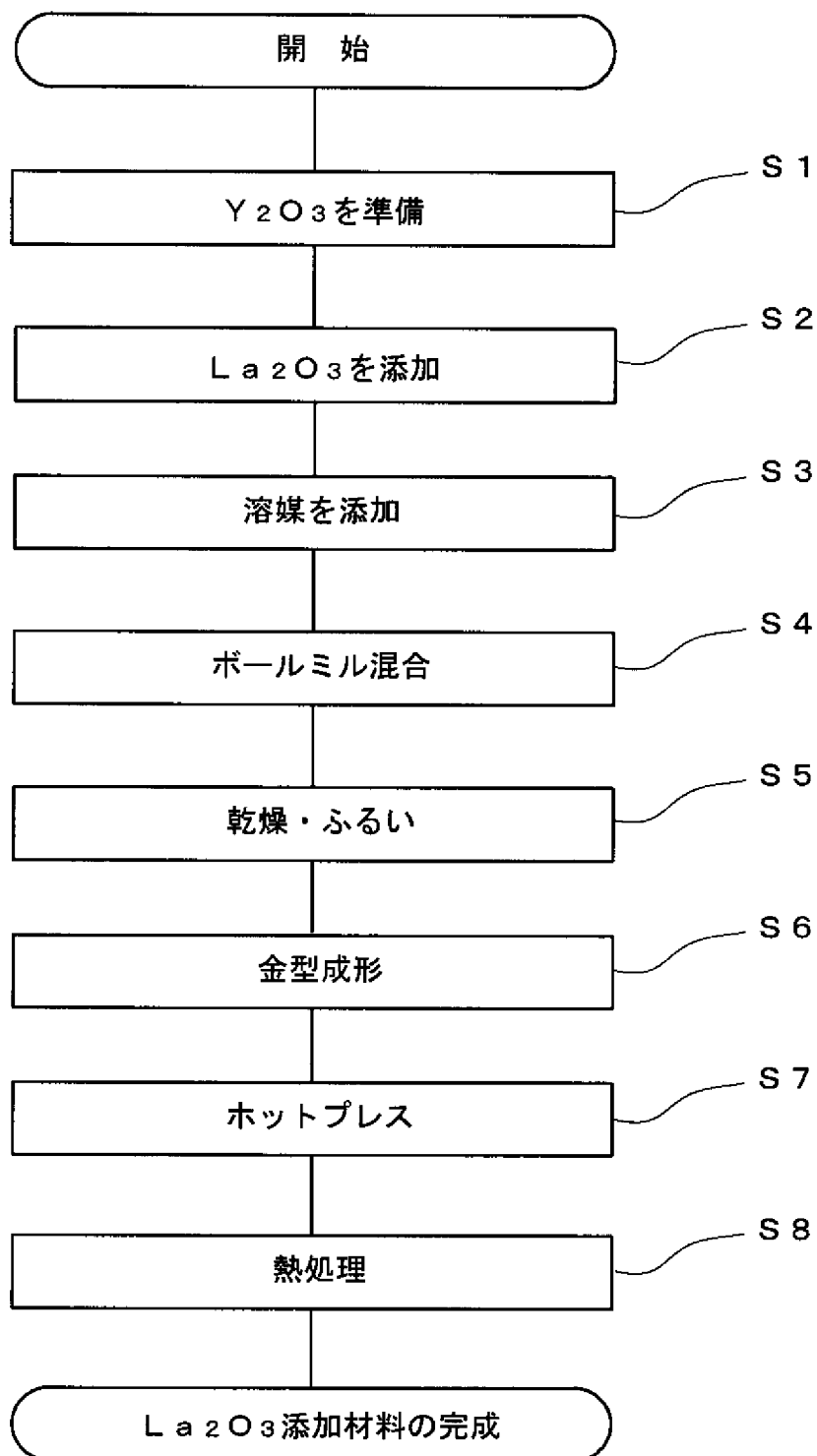
前記防汚性材料(3)は、 Y_2O_3 とSrOとから生成された固溶体と、 Y_2O_3 とSrOとから生成された複合酸化物とを少なくとも含む混合物である。

[18] (補正後) 有機物からなる汚れの付着を防止する機能を有し焼結体からなる防汚性材料(3)であって、

前記防汚性材料(3)は、酸化物からなる材料として Y_2O_3 からなり原材料における主たる成分である第1の材料と該第1の材料以外の複数の材料とを含み、かつ、前記第1の材料と前記複数の材料との全体に対する前記複数の材料の各々の比率が所定の値である場合に保形性を有するとともに、

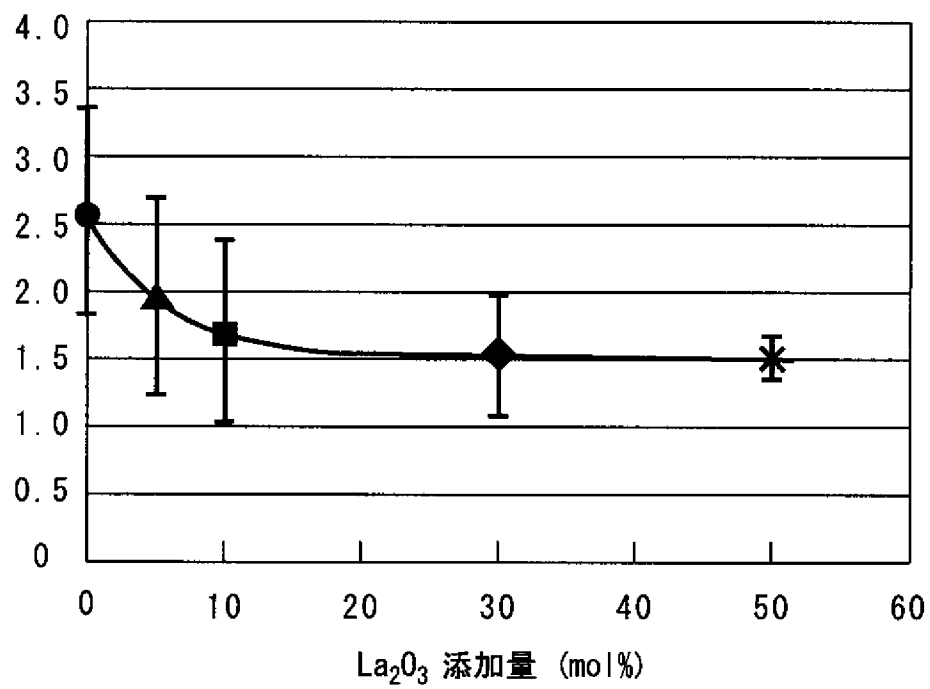
前記複数の材料の各々は、 Y^{3+} よりも大きなイオン半径を有する物質を含むという条件、および、前記第1の材料よりも強い塩基性を有するという条件のうち少なくとも一方を満たす。

[図1]



[図2]

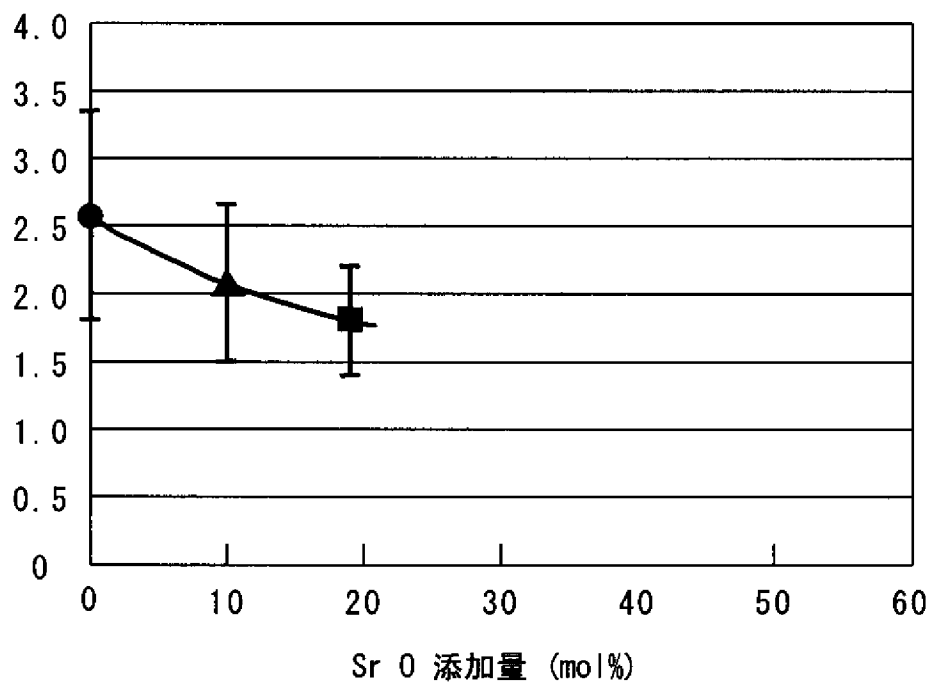
密着力

(kgf/cm² ; 1kgf=9.8N)

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

[図3]

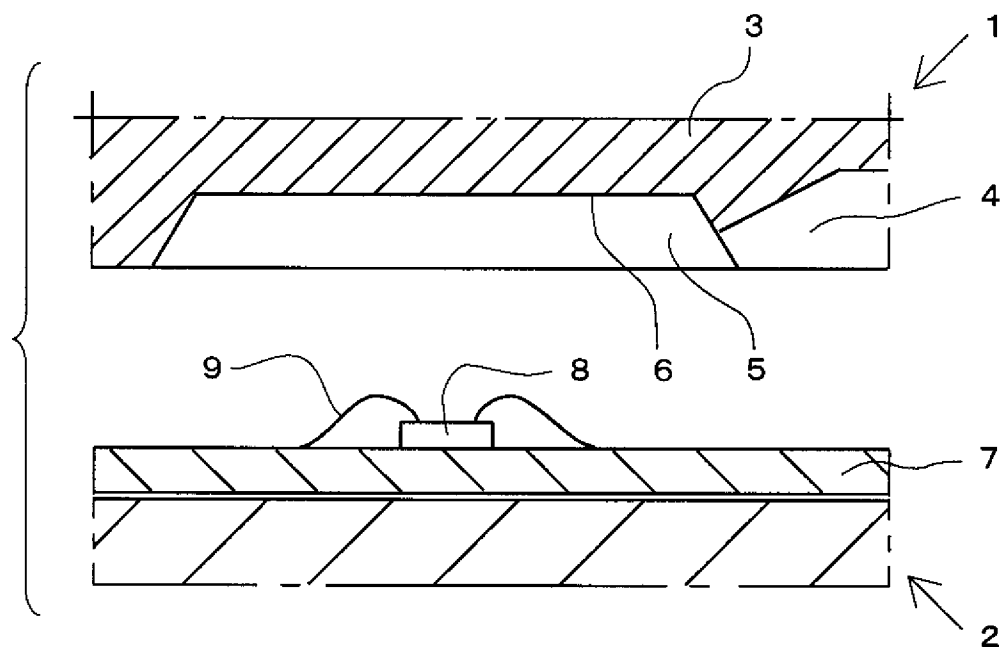
密着力

(kgf/cm² ; 1kgf=9.8N)● Y₂O₃ 単体

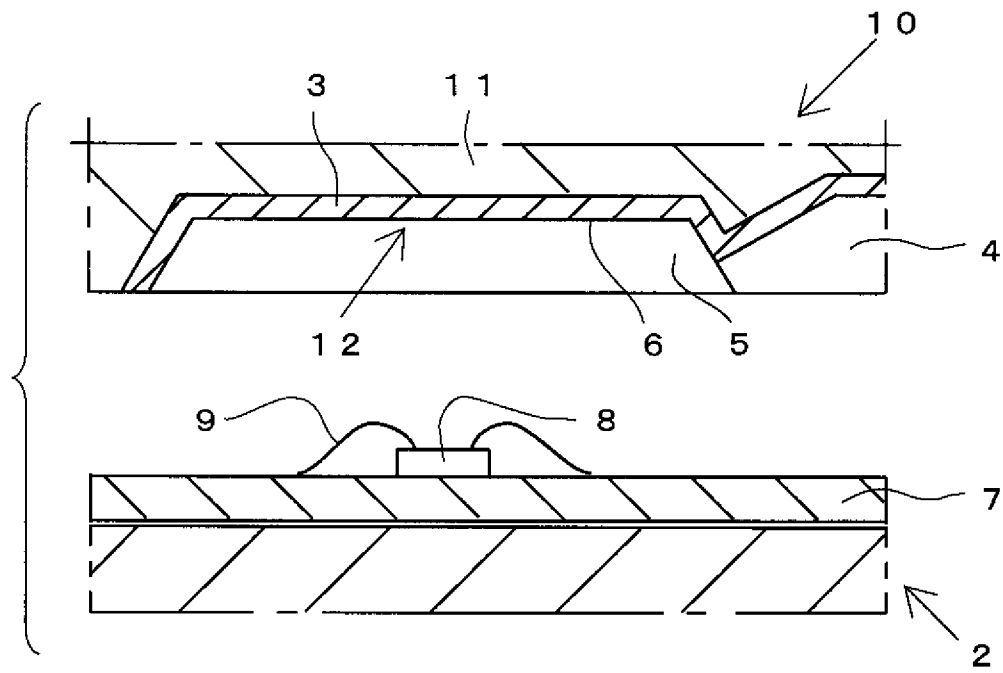
▲ 10 mol% 添加

■ 19 mol% 添加

[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/326025

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/50(2006.01) i, B29C33/38(2006.01) i

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)

C04B35/50, C04B41/50, C04B41/65, C04B41/87, B29C33/38

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 Y A	JP 4-164859 A (Onoda Cement Co., Ltd.), 10 June, 1992 (10.06.92), Claim 1; page 2, upper left column, line 16 to upper right column, line 13 (Family: none)	1-4 8-14, 18 5-7, 15-17
X Y A	JP 2000-159619 A (Toto Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), Claims 1 to 11; Par. No. [0002]; samples 7 to 9 (Family: none)	1, 11 9 2-8, 10, 12-18
Y A	JP 2005-274478 A (TOWA Corp.), 06 October, 2005 (06.10.05), Par. Nos. [0027] to [0034], [0056]; Figs. 1, 2 & WO 2005/092587 A1	8-14, 18 5-7, 15-17

☐ 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
07 February, 2007 (07.02.07)

Date of mailing of the international search report
20 February, 2007 (20.02.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B35/50(2006.01)i, B29C33/38(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C04B35/50, C04B41/50, C04B41/65, C04B41/87, B29C33/38

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

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)

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 請求の範囲の番号
X Y A	JP 4-164859 A (小野田セメント株式会社) 1992. 06. 10、 請求項 1、第 2 頁左上欄 16 行目ー同右上欄 13 行目 (ファミリーなし)	1-4 8-14, 18 5-7, 15-17
X Y A	JP 2000-159619 A (東陶機器株式会社) 2000. 06. 13、 請求項 1-11、段落 【0002】、試料 7-9 (ファミリーなし)	1, 11 9 2-8, 10, 12-18
Y A	JP 2005-274478 A (TOWA株式会社) 2005. 10. 06、 段落 【0027】ー【0034】、【0056】、図 1, 2 & WO 2005/092587 A1	8-14, 18 5-7, 15-17

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。

* 引用文献のカテゴリー

「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
「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
「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)
「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 2 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 2 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

4 T

3 6 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5