



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119173580 A

(43) 申请公布日 2024.12.20

(21) 申请号 202380037623.3

(22) 申请日 2023.06.09

(30) 优先权数据

2022-094677 2022.06.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/021623 2023.06.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/238951 JA 2023.12.14

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本东京港区东新桥一丁目9番1号

(72) 发明人 山浦格 中山 亚裕美 平井友贵

山内有纱 田中实佳 助川雄太

(74) 专利代理机构 华进联合专利商标代理有限公司 44224

专利代理师 黎艳

(51) Int.Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 3/24 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08L 45/02 (2006.01)

C08L 61/28 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

H01L 23/31 (2006.01)

权利要求书1页 说明书21页

(54) 发明名称

成形用树脂组合物及电子零件装置

(57) 摘要

一种成形用树脂组合物,包含:环氧树脂;硬化剂,包含活性酯化合物及酚硬化剂;以及无机填充材,包含钛酸钙粒子。

1. 一种成形用树脂组合物,包含:
环氧树脂;
硬化剂,包含活性酯化合物及酚硬化剂;以及
无机填充材,包含钛酸钙粒子。
2. 根据权利要求1所述的成形用树脂组合物,其中,所述钛酸钙粒子的含有率相对于无机填充材的总量为30体积% ~ 60体积%。
3. 根据权利要求1所述的成形用树脂组合物,还包含应力松弛剂。
4. 根据权利要求3所述的成形用树脂组合物,其中,所述应力松弛剂包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物、三烷基氧化磷及三芳基氧化磷中的至少任一个。
5. 根据权利要求1所述的成形用树脂组合物,其中,所述酚硬化剂包含芳烷基型酚树脂及三聚氰胺改性酚树脂。
6. 根据权利要求1所述的成形用树脂组合物,其中,无机填充材的总含有率相对于成形用树脂组合物的总量超过55体积%。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的成形用树脂组合物,其用于高频器件。
8. 根据权利要求7所述的成形用树脂组合物,其用于高频器件中的电子零件的密封。
9. 根据权利要求7所述的成形用树脂组合物,其用于封装天线。
10. 一种电子零件装置,包括:
支撑构件;
电子零件,配置于所述支撑构件上;以及
对所述电子零件进行密封的根据权利要求1至6中任一项所述的成形用树脂组合物的硬化物。
11. 根据权利要求10所述的电子零件装置,其中,所述电子零件包含天线。

成形用树脂组合物及电子零件装置

技术领域

[0001] 本公开涉及一种成形用树脂组合物及电子零件装置。

背景技术

[0002] 伴随着近年来的电子设备的高功能化、轻薄短小化的要求,不断推进电子零件的高密度集成化、进而推进高密度安装化,用于这些电子设备的半导体封装较以往增加,越来越推进小型化。进而,用于电子设备的通信的电波的高频化也在推进。

[0003] 就半导体封装的小型化以及应对高频的方面而言,提出了用于半导体元件的密封的高介电常数环氧树脂组合物(例如,参照专利文献1~专利文献3)。

[0004] 例如,专利文献4及专利文献5中公开了一种含有活性酯树脂作为环氧树脂用硬化剂的热硬化性树脂组合物,可将硬化物的介电损耗角正切抑制得低。

[0005] [现有技术文献]

[0006] [专利文献]

[0007] 专利文献1:日本专利特开2015-036410号公报

[0008] 专利文献2:日本专利特开2017-057268号公报

[0009] 专利文献3:日本专利特开2018-141052号公报

[0010] 专利文献4:日本专利特开2012-246367号公报

[0011] 专利文献5:日本专利特开2014-114352号公报

发明内容

[0012] [发明所要解决的问题]

[0013] 作为密封半导体元件等电子零件的材料,例如可列举包含环氧树脂、硬化剂以及无机填充材的成形用树脂组合物。作为所述成形用树脂组合物,若使用介电损耗角正切高的材料,则传输信号因传输损失而转换为热,通信效率容易降低。此处,为了通信而发送的电波在介电体中进行热转换而产生的传输损失的量表示为频率、相对介电常数的平方根与介电损耗角正切的积。传输信号容易与频率成比例地变为热。特别是近年来,为了应对伴随信息的多样化的通道数增加等,通信中使用的电波被高频化。就削减传输损失的观点而言,谋求一种能够成形具有低介电损耗角正切的硬化物的成形用树脂组合物。

[0014] 另外,于在包含半导体元件等电子零件的半导体封装的制作中使用成形用树脂组合物(以下,称为树脂组合物)的情况下,成形用树脂组合物需要满足封装的制作工序中的工艺适用性。例如,在制作半导体封装时,有时在利用成形用树脂组合物对电子零件进行密封之后形成再配线层,此时,使用碱性溶液。但是,将活性酯化合物用作硬化剂的密封用树脂组合物相对于碱性溶液的耐药液性有改善的余地。

[0015] 本公开的课题在于提供一种成形用树脂组合物、及使用其的电子零件装置,所述成形用树脂组合物能够成形耐药液性优异且具有低介电损耗角正切的硬化物。

[0016] [解决问题的技术手段]

- [0017] 用以解决所述课题的具体方式包括以下的形态。
- [0018] <1>一种成形用树脂组合物,包含:
- [0019] 环氧树脂;
- [0020] 硬化剂,包含活性酯化合物及酚硬化剂;以及
- [0021] 无机填充材,包含钛酸钙粒子。
- [0022] <2>根据<1>所述的成形用树脂组合物,其中,所述钛酸钙粒子的含有率相对于无机填充材的总量为30体积%~60体积%。
- [0023] <3>根据<1>或<2>所述的成形用树脂组合物,还包含应力松弛剂。
- [0024] <4>根据<3>所述的成形用树脂组合物,其中,所述应力松弛剂包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物、三烷基氧化磷及三芳基氧化磷中的至少任一个。
- [0025] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的成形用树脂组合物,其中,所述酚硬化剂包含芳烷基型酚树脂及三聚氰胺改性酚树脂。
- [0026] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的成形用树脂组合物,其中,无机填充材的总含有率相对于成形用树脂组合物的总量超过55体积%。
- [0027] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的成形用树脂组合物,其用于高频器件。
- [0028] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的成形用树脂组合物,其用于高频器件中的电子零件的密封。
- [0029] <9>根据<1>至<8>中任一项所述的成形用树脂组合物,其用于封装天线。
- [0030] <10>一种电子零件装置,包括:
- [0031] 支撑构件;
- [0032] 电子零件,配置于所述支撑构件上;以及
- [0033] 对所述电子零件进行密封的根据<1>至<9>中任一项所述的成形用树脂组合物的硬化物。
- [0034] <11>根据<10>所述的电子零件装置,其中,所述电子零件包含天线。
- [0035] [发明的效果]
- [0036] 根据本公开,提供一种成形用树脂组合物、及使用其的电子零件装置,所述成形用树脂组合物能够成形耐药液性优异且具有低介电损耗角正切的硬化物。

附图说明

[0037] 无

具体实施方式

- [0038] 在本公开中,“工序”的用语中,除与其他工序独立的工序以外,即便在无法与其他工序明确区别的情况下,只要实现所述工序的目的,则也包含所述工序。
- [0039] 在本公开中,使用“~”所表示的数值范围中包含“~”的前后所记载的数值分别作为最小值及最大值。
- [0040] 在本公开中阶段性记载的数值范围中,一个数值范围内所记载的上限值或下限值也可置换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。另外,在本公开中所记载的数值范围中,所述数值范围的上限值或下限值也可置换为实施例中所示的值。

[0041] 在本公开中,各成分也可包含多种相当的物质。于在组合物中存在多种相当于各成分的物质,只要无特别说明,则各成分的含有率或含量是指组合物中所存在的所述多种物质的合计含有率或含量。

[0042] 在本公开中,也可包含多种相当于各成分的粒子。于在组合物中存在多种相当于各成分的粒子的情况下,只要无特别说明,则各成分的粒径是指关于组合物中所存在的所述多种粒子的混合物的值。

[0043] 在本公开中,“二氧化硅粒子及氧化铝粒子的合计含有率”可替换为“二氧化硅粒子的含有率”,也可替换为“氧化铝粒子的含有率”。

[0044] 在本公开中,“二氧化硅粒子及氧化铝粒子的合计”可替换为“二氧化硅粒子”,也可替换为“氧化铝粒子”。

[0045] 以下,详细说明用于实施本公开的方式。然而,本公开不限于以下的实施方式。在以下的实施方式中,其构成部件(也包括部件工序等)除了特别明示的情况以外,并非必须。对于数值及其范围也同样,并不限制本公开。

[0046] <成形用树脂组合物>

[0047] 本公开的成形用树脂组合物包含:环氧树脂;硬化剂,包含活性酯化合物及酚硬化剂;以及无机填充材,包含钛酸钙粒子。

[0048] 如上所述,就成形用树脂组合物而言,在成形后的硬化物中要求优异的耐药液性及低传输损失。就抑制传输损失的观点而言,期望实现低介电损耗角正切。就本公开的成形用树脂组合物而言,通过使用钛酸钙粒子,能够降低硬化物的介电损耗角正切。进而,通过将活性酯化合物及酚硬化剂的组合用作环氧树脂的硬化剂,能够成形耐药液性优异的硬化物。

[0049] 进而,就本公开的成形用树脂组合物而言,通过使用钛酸钙粒子,与使用了钛酸钡等的情况相比,能够成形具有低介电损耗角正切的硬化物。

[0050] 以下,对构成成形用树脂组合物的各成分进行说明。本公开的成形用树脂组合物包含环氧树脂、硬化剂以及无机填充材,也可视需要包含其他成分。

[0051] (环氧树脂)

[0052] 本公开的成形用树脂组合物包含环氧树脂。

[0053] 环氧树脂若在分子中具有环氧基,则其种类并无特别限制。

[0054] 成形用树脂组合物可仅包含一种环氧树脂,也可包含两种以上的环氧树脂。

[0055] 作为环氧树脂,具体而言可列举:使选自由苯酚、甲酚、二甲酚、间苯二酚、邻苯二酚、双酚A、双酚F等酚化合物及 α -萘酚、 β -萘酚、二羟基萘等萘酚化合物所组成的群组中的至少一种酚性化合物与甲醛、乙醛、丙醛等脂肪族醛化合物在酸性催化剂下缩合或共缩合而获得酚醛清漆树脂并将所述酚醛清漆树脂进行环氧化而获得的酚醛清漆型环氧树脂(苯酚酚醛清漆型环氧树脂、邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂等);使所述酚性化合物与苯甲醛、水杨醛等芳香族醛化合物在酸性催化剂下缩合或共缩合而获得三苯基甲烷型酚树脂并将所述三苯基甲烷型酚树脂进行环氧化而获得的三苯基甲烷型环氧树脂;使所述酚化合物及萘酚化合物与醛化合物在酸性催化剂下共缩合而获得酚醛清漆树脂并将所述酚醛清漆树脂进行环氧化而获得的共聚型环氧树脂;作为双酚A、双酚F等的二缩水甘油醚的二苯基甲烷型环氧树脂;作为烷基取代或未经取代的联苯酚的二缩水甘油醚的联苯型环氧树脂;作为

二苯乙烯系酚化合物的二缩水甘油醚的二苯乙烯型环氧树脂；作为双酚S等的二缩水甘油醚的含硫原子的环氧树脂；作为丁二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等醇类的缩水甘油醚的环氧树脂；作为邻苯二甲酸、间苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸等多元羧酸化合物的缩水甘油酯的缩水甘油酯型环氧树脂；将苯胺、二氨基二苯基甲烷、异三聚氰酸等的键结于氮原子的活性氢以缩水甘油基取代而获得的缩水甘油胺型环氧树脂；将二环戊二烯与酚化合物的共缩合树脂进行环氧化而获得的二环戊二烯型环氧树脂；将分子内的烯烃键进行环氧化而获得的二环氧乙烷基环己烯、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、2-(3,4-环氧基)环己基-5,5-螺环(3,4-环氧基)环己烷-间二噁烷等脂环型环氧树脂；作为对二甲苯改性酚树脂的缩水甘油醚的对二甲苯改性环氧树脂；作为间二甲苯改性酚树脂的缩水甘油醚的间二甲苯改性环氧树脂；作为萘烯改性酚树脂的缩水甘油醚的萘烯改性环氧树脂；作为二环戊二烯改性酚树脂的缩水甘油醚的二环戊二烯改性环氧树脂；作为环戊二烯改性酚树脂的缩水甘油醚的环戊二烯改性环氧树脂；作为多环芳香环改性酚树脂的缩水甘油醚的多环芳香环改性环氧树脂；作为含萘环的酚树脂的缩水甘油醚的萘型环氧树脂；卤化酚酚醛清漆型环氧树脂；对苯二酚型环氧树脂；三羟甲基丙烷型环氧树脂；利用过乙酸等过酸将烯烃键氧化而获得的线状脂肪族环氧树脂；将苯酚芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂等芳烷基型酚树脂进行环氧化而获得的芳烷基型环氧树脂等。进而，也可列举丙烯酸树脂的环氧化物等作为环氧树脂。这些环氧树脂可单独使用一种，也可组合两种以上使用。

[0056] 环氧树脂优选为包含邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯芳烷基型环氧树脂及联苯型环氧树脂中的至少任一个，更优选为包含邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂及联苯型环氧树脂、或联苯芳烷基型环氧树脂及联苯型环氧树脂。

[0057] 环氧树脂的环氧当量(分子量/环氧基数)并无特别限制。就成形性、耐回焊性、电气可靠性等各种特性平衡的观点而言，环氧树脂的环氧当量优选为100g/eq~1000g/eq，更优选为150g/eq~500g/eq。

[0058] 将环氧树脂的环氧当量设为利用依照日本工业标准(Japanese Industrial Standards, JIS)K 7236:2009的方法测定而得的值。

[0059] 在环氧树脂为固体的情况下，环氧树脂的软化点或熔点并无特别限制。就成形性与耐回焊性的观点而言，环氧树脂的软化点或熔点优选为40℃~180℃，就成形用树脂组合物的制备时的操作性的观点而言，更优选为50℃~130℃。

[0060] 将环氧树脂的熔点或软化点设为利用依据示差扫描热量测定(Differential Scanning Calorimetry, DSC)或JIS K 7234:1986的方法(环球法)测定而得的值。

[0061] 就强度、流动性、耐热性、成形性等观点而言，环氧树脂在成形用树脂组合物的整体中所占的质量比例优选为0.5质量%~30质量%，更优选为2质量%~20质量%，进而优选为3.5质量%~13质量%。

[0062] (硬化剂)

[0063] 本公开的成形用树脂组合物包含硬化剂。硬化剂包含活性酯化合物及酚硬化剂。

[0064] 成形用树脂组合物可仅包含一种活性酯化合物，也可包含两种以上的活性酯化合物。

[0065] 成形用树脂组合物可仅包含一种酚硬化剂，也可包含两种以上的酚硬化剂。

[0066] -活性酯化合物-

[0067] 此处,活性酯化合物是指一分子中具有一个以上的与环氧基反应的酯基且具有环氧树脂的硬化作用的化合物。

[0068] 若使用活性酯化合物作为硬化剂,则与单独使用酚硬化剂作为硬化剂的情况相比,可将硬化物的介电损耗角正切抑制得低。其理由推测如下。

[0069] 在环氧树脂与酚硬化剂的反应中会产生二级羟基。相对于此,在环氧树脂与活性酯化合物的反应中,产生酯基而代替二级羟基。由于酯基与二级羟基相比极性低,因此包含活性酯化合物作为硬化剂的成形用树脂组合物与仅包含产生二级羟基的硬化剂来作为硬化剂的成形用树脂组合物相比,可将硬化物的介电损耗角正切抑制得低。

[0070] 另外,硬化物中的极性基提高了硬化物的吸水性,通过使用活性酯化合物作为硬化剂,可抑制硬化物的极性基浓度,可抑制硬化物的吸水性。而且,通过抑制硬化物的吸水性,即,抑制作为极性分子的H₂O的含量,可将硬化物的介电损耗角正切抑制得更低。

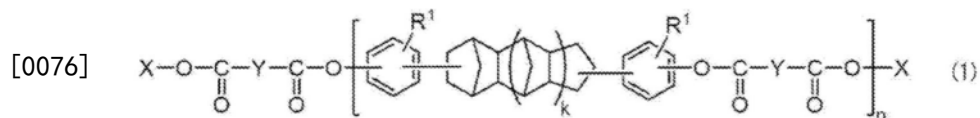
[0071] 活性酯化合物若为在分子中具有一个以上的与环氧基反应的酯基的化合物,则其种类并无特别限制。作为活性酯化合物,可列举:苯酚酯化合物、硫酚酯化合物、N-羟基胺酯化合物、杂环羟基化合物的酯化物等。

[0072] 作为活性酯化合物,例如可列举由脂肪族羧酸及芳香族羧酸中的至少一种与脂肪族羟基化合物及芳香族羟基化合物中的至少一种获得的酯化合物。将脂肪族化合物作为缩聚成分的酯化合物通过具有脂肪族链而存在与环氧树脂的相容性优异的倾向。将芳香族化合物作为缩聚成分的酯化合物通过具有芳香环而存在耐热性优异的倾向。

[0073] 作为活性酯化合物的具体例,可列举通过芳香族羧酸与酚性羟基的缩合反应而获得的芳香族酯。其中,优选为将苯、萘、联苯、二苯基丙烷、二苯基甲烷、二苯醚、二苯基磺酸等芳香环的2个~4个氢原子经羧基取代而成的芳香族羧酸成分,所述芳香环的1个氢原子经羟基取代而成的一元酚,和所述芳香环的2个~4个氢原子经羟基取代而成的多元酚的混合物作为原材料且通过芳香族羧酸与酚性羟基的缩合反应而获得的芳香族酯。即,优选为具有源自所述芳香族羧酸成分的结构单元、源自所述一元酚的结构单元与源自所述多元酚的结构单元的芳香族酯。

[0074] 作为活性酯化合物的具体例,可列举日本专利特开2012-246367号公报中记载的、具有酚化合物经由脂肪族环状烃基结节而成的分子结构的酚树脂、以及具有使芳香族二羧酸或其卤化物与芳香族单羟基化合物反应而获得的结构的活性酯树脂。作为所述活性酯树脂,优选为下述结构式(1)所表示的化合物。

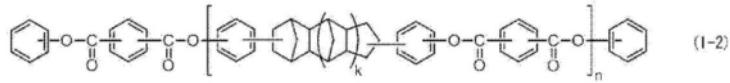
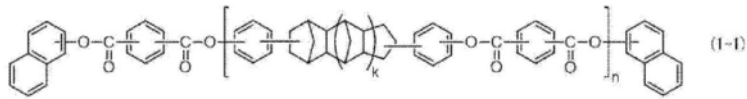
[0075] [化1]



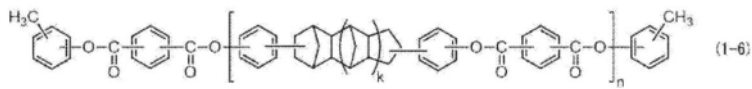
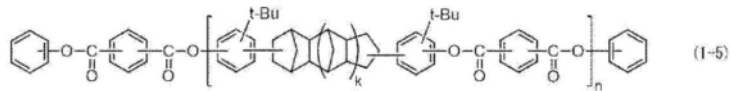
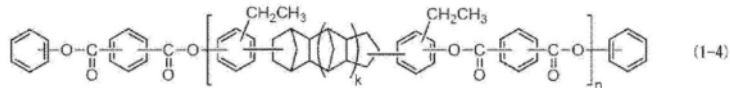
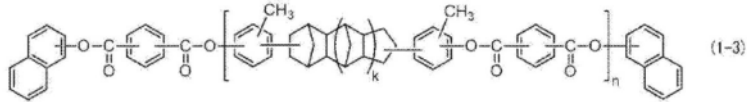
[0077] 结构式(1)中,R¹为氢原子、碳数1~4的烷基或苯基,X为未经取代的苯环、未经取代的萘环、经碳数1~4的烷基取代而成的苯环或萘环、或联苯基,Y为苯环、萘环、或经碳数1~4的烷基取代而成的苯环或萘环,k为0或1,n表示重复数的平均且为0~5。

[0078] 作为结构式(1)所表示的化合物的具体例,例如可列举下述的例示化合物(1-1)~(1-10)。结构式中的t-Bu为叔丁基。

[0079] [化2]

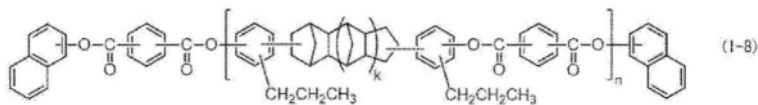
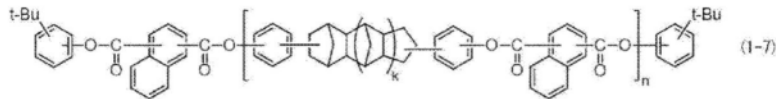


[0080]

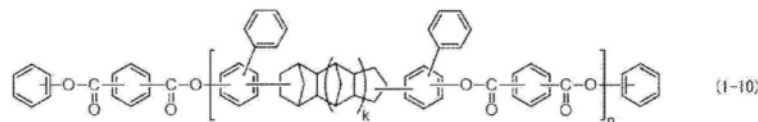
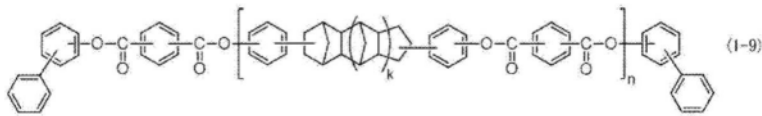


[0081]

[化3]

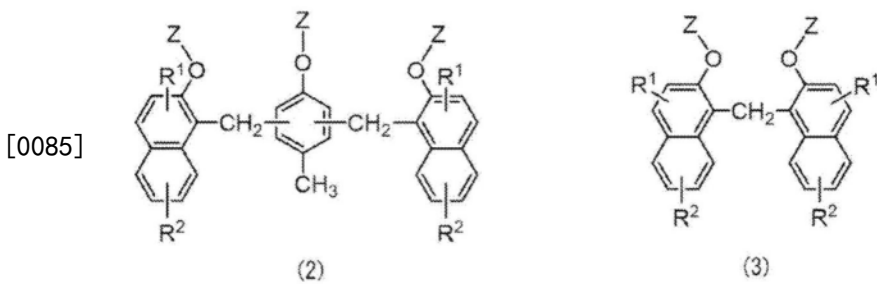


[0082]



[0083] 作为活性酯化合物的其他具体例,可列举日本专利特开2014-114352号公报中记载的下述结构式(2)所表示的化合物及下述结构式(3)所表示的化合物。

[0084] [化4]



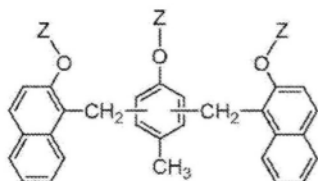
[0086] 结构式(2)中,R¹及R²分别独立地为氢原子、碳数1~4的烷基、或碳数1~4的烷氧基,Z为选自由未经取代的苯甲酰基、未经取代的萘甲酰基、经碳数1~4的烷基取代而成的

苯甲酰基或萘甲酰基、以及碳数2~6的酰基所组成的群组中的酯形成结构部位(z1)或氢原子(z2),Z中的至少一个为酯形成结构部位(z1)。

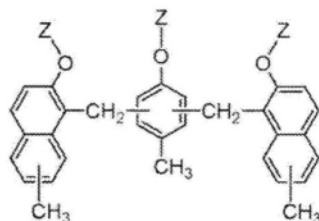
[0087] 结构式(3)中,R¹及R²分别独立地为氢原子、碳数1~4的烷基、或碳数1~4的烷氧基,Z为选自由未经取代的苯甲酰基、未经取代的萘甲酰基、经碳数1~4的烷基取代而成的苯甲酰基或萘甲酰基、以及碳数2~6的酰基所组成的群组中的酯形成结构部位(z1)或氢原子(z2),Z中的至少一个为酯形成结构部位(z1)。

[0088] 作为结构式(2)所表示的化合物的具体例,例如可列举下述的例示化合物(2-1)~(2-6)。

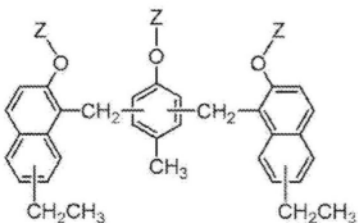
[0089] [化5]



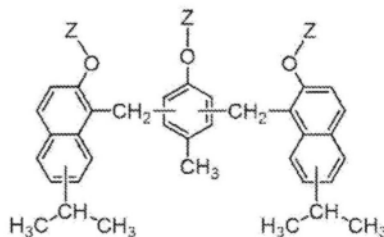
(2-1)



(2-2)

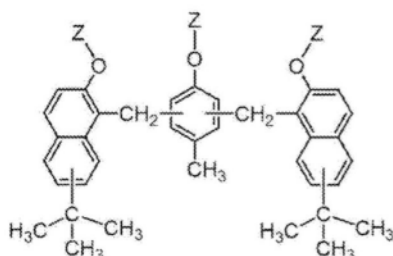


(2-3)

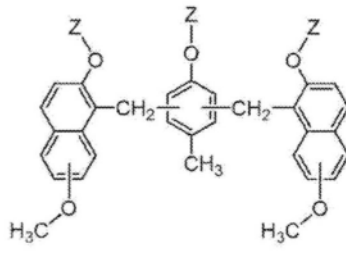


(2-4)

[0090]



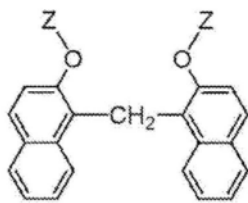
(2-5)



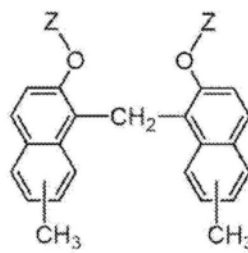
(2-6)

[0091] 作为结构式(3)所表示的化合物的具体例,例如可列举下述的例示化合物(3-1)~(3-6)。

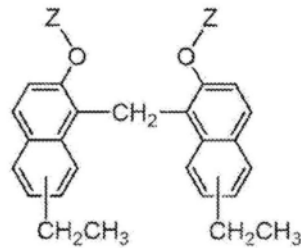
[0092] [化6]



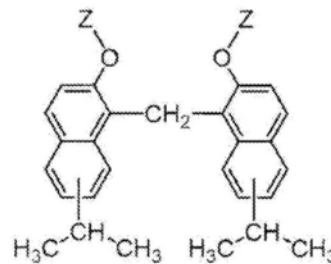
(3-1)



(3-2)

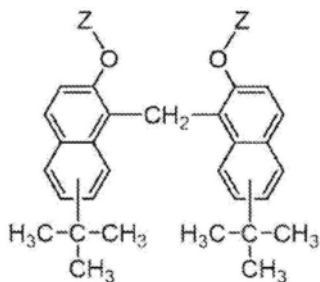


(3-3)

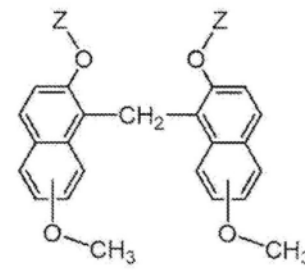


(3-4)

[0093]



(3-5)



(3-6)

[0094] 作为活性酯化合物,也可使用市售品。作为活性酯化合物的市售品,含有二环戊二烯型二苯酚结构的活性酯化合物可列举“EXB9451”、“EXB9460”、“EXB9460S”、“HPC-8000-65T”(DIC股份有限公司制造);含有芳香族结构的活性酯化合物可列举“EXB9416-70BK”、“EXB-8”、“EXB-9425”(DIC股份有限公司制造);含有苯酚酚醛清漆的乙酰化物的活性酯化合物可列举“DC808”(三菱化学股份有限公司制造);含有苯酚酚醛清漆的苯甲酰基化物的活性酯化合物可列举“YLH1026”(三菱化学股份有限公司制造)等。

[0095] 活性酯化合物的酯当量(分子量/酯基数)并无特别限制。就成形性、耐回焊性、电气可靠性等各种特性平衡的观点而言,优选为150g/eq~400g/eq,更优选为170g/eq~300g/eq,进而优选为200g/eq~250g/eq。

[0096] 将活性酯化合物的酯当量设为通过依照JIS K 0070:1992的方法测定而得的值。

[0097] -酚硬化剂-

[0098] 作为酚硬化剂,具体而言可列举:间苯二酚、邻苯二酚、双酚A、双酚F、经取代或未经取代的联苯酚等多元酚化合物;使选自自由苯酚、甲酚、二甲酚、间苯二酚、邻苯二酚、双酚A、双酚F、苯基苯酚、氨基苯酚等酚化合物及 α -萘酚、 β -萘酚、二羟基萘等萘酚化合物所组成的群组中的至少一种酚性化合物与甲醛、乙醛、丙醛等醛化合物在酸性催化剂下缩合或共缩合而获得的酚醛清漆型酚树脂;由所述酚性化合物与二甲氧基对二甲苯、双(甲氧基甲基)联苯等合成的苯酚芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂等芳烷基型酚树脂;对二甲苯改性酚树脂、间二甲苯改性酚树脂;三聚氰胺改性酚树脂;萘烯改性酚树脂;由所述酚性化合物与二

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

[0099] 其中,在成形用树脂组合物的硬化物中,就提高对电子零件、搭载所述电子零件的支撑构件等被粘物的接着性(特别是高温下的接着性)的观点而言,酚硬化剂优选为包含芳烷基型酚树脂及三聚氰胺改性酚树脂,更优选为包含三聚氰胺改性酚树脂。

[0100] 酚硬化剂的反应基当量(例如,羟基当量)并无特别限制。就成形性、耐回焊性、电气可靠性等各种特性平衡的观点而言,酚硬化剂的反应基当量优选为70g/eq~1000g/eq,更优选为80g/eq~500g/eq。

[0101] 酚硬化剂的羟基当量设为通过依照JIS K 0070:1992的方法测定而得的值。

[0102] 硬化剂的软化点或熔点并无特别限制。就成形性与耐回焊性的观点而言,硬化剂的软化点或熔点优选为40℃~180℃,就成形用树脂组合物的制造时的操作性的观点而言,更优选为50℃~130℃。

[0103] 将硬化剂的熔点或软化点设为与环氧树脂的熔点或软化点同样地测定而得的值。

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

[0105] 活性酯化合物中所含的酯基与酚硬化剂中所含的反应基的摩尔比率(酯基/酚硬化剂中的反应基)优选为9/1~1/9,就相对于碱性溶液的耐药液性的观点而言,更优选为8/2~2/8,进而优选为3/7~7/3。

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

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

[0108] 在酚硬化剂包含三聚氰胺改性酚树脂的情况下,三聚氰胺改性酚树脂的含有率相对于环氧树脂总量而言优选为1质量%~20质量%,更优选为2质量%~15质量%,进而优选为3质量%~10质量%,特别优选为3质量%~8质量%。通过三聚氰胺改性酚树脂的含有率相对于环氧树脂总量而言为1质量%以上,在成形用树脂组合物的硬化物中,存在提高对电子零件、搭载所述电子零件的支撑构件等被粘物的接着性(特别是高温下的接着性)的倾向。通过三聚氰胺改性酚树脂的含有率相对于环氧树脂总量而言为20质量%以下,存在可抑制急剧的凝胶化并确保流动性的倾向,通过三聚氰胺改性酚树脂的含有率相对于环氧树脂总量而言为8质量%以下,存在可抑制硬化物的介电损耗角正切的倾向。

[0109] 在酚硬化剂包含三聚氰胺改性酚树脂及三聚氰胺改性酚树脂以外的酚硬化剂(也称为其他酚硬化剂;优选为芳烷基型酚树脂)的情况下,三聚氰胺改性酚树脂与其他酚硬化剂的质量比即三聚氰胺改性酚树脂:其他酚硬化剂可为1:1~1:30,也可为1:2~1:20,也可为1:3~1:15。

[0110] 在成形用树脂组合物包含环氧树脂及硬化剂的情况下,环氧树脂以外的硬化性树脂的含有率相对于成形用树脂组合物的总量可小于5质量%,也可为4质量%以下,也可为3质量%以下。

[0111] (无机填充材)

[0112] 本公开的成形用树脂组合物包括包含钛酸钙粒子的无机填充材。

[0113] 无机填充材可包含钛酸钙粒子以外的其他填充材。

[0114] -钛酸钙粒子-

[0115] 作为钛酸钙粒子的形状,并无特别限定,可列举球形、椭圆形、不定形等。另外,钛酸钙粒子也可为破碎的钛酸钙粒子。

[0116] 钛酸钙粒子也可为经表面处理的钛酸钙粒子。

[0117] 钛酸钙粒子可为体积平均粒径不同的两种以上的填充材的混合物。

[0118] 在成形用树脂组合物中,就介电损耗角正切与流动性的平衡的观点而言,钛酸钙粒子相对于环氧树脂与硬化剂的合计的质量比例(钛酸钙粒子/环氧树脂与硬化剂的合计)优选为1~25,更优选为2~20,进而优选为3~15,特别优选为4~12。

[0119] 钛酸钙粒子的体积平均粒径优选为0.1 μm ~100 μm ,更优选为0.2 μm ~80 μm ,进而优选为0.5 μm ~30 μm ,特别优选为0.5 μm ~10 μm ,极优选为0.5 μm ~8 μm 。

[0120] 钛酸钙粒子的体积平均粒径可如以下那样进行测定。将成形用树脂组合物放入坩埚中,在800 $^{\circ}\text{C}$ 下放置4小时,使其灰化。可利用扫描型电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察所获得的灰分,按形状分离并根据观察图像求出粒度分布,且由所述粒度分布求出作为体积平均粒径(D50)的钛酸钙粒子的体积平均粒径。另外,钛酸钙粒子的体积平均粒径也可利用通过激光衍射/散射式粒径分布测定装置(例如堀场制作所股份有限公司,LA920)进行的测定来求出。

[0121] 就相对介电常数及介电损耗角正切的平衡的观点而言,钛酸钙粒子的含有率相对于无机填充材的总量优选为30体积%~60体积%,更优选为35体积%~55体积%,进而优选为40体积%~50体积%。

[0122] -二氧化硅粒子及氧化铝粒子中的至少一者-

[0123] 无机填充材优选为包含二氧化硅粒子及氧化铝粒子中的至少一者。无机填充材可仅包含二氧化硅粒子及氧化铝粒子中的一者,也可包含两者。

[0124] 二氧化硅粒子及氧化铝粒子可分别独立地单独使用一种,也可组合两种以上使用。二氧化硅粒子及氧化铝粒子也可为体积平均粒径分别不同的两种以上的填充材的混合物。

[0125] 作为二氧化硅粒子,并无特别限定,可列举熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、玻璃等。作为二氧化硅粒子的形状,并无特别限定,可列举:球形、椭圆形、不定形等。二氧化硅粒子可为破碎的粒子。

[0126] 二氧化硅粒子可为经表面处理的粒子。

[0127] 作为氧化铝粒子的形状,并无特别限定,可列举球形、椭圆形、不定形等。氧化铝粒子可为破碎的粒子。

[0128] 氧化铝粒子可为经表面处理的粒子。

[0129] 就相对介电常数及导热性的观点而言,无机填充材优选为包含氧化铝粒子。

[0130] 在无机填充材包含二氧化硅粒子及氧化铝粒子中的至少一者的情况下,就介电损耗角正切低的观点而言,二氧化硅粒子及氧化铝粒子的合计含有率相对于无机填充材的总量优选为40体积%~70体积%,更优选为45体积%~65体积%,进而优选为50体积%~60体积%。

[0131] 相对于无机填充材的总量的二氧化硅粒子的含有率(体积%)、氧化铝粒子的含有率(体积%)、及钛酸钙粒子的含有率(体积%)可通过下述方法而求出。

[0132] 利用扫描型电子显微镜(SEM)拍摄成形用树脂组合物的硬化物的薄片试样。在SEM图像中确定任意的面积S,而求出面积S中所含的无机填充材的总面积A。接下来,利用SEM-EDX(scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometer)(能量分散型X射线分光器),确定无机填充材的元素,由此求出无机填充材的总面积A中所含的二氧化硅粒子、氧化铝粒子、钛酸钙粒子等特定粒子的总面积B。将特定粒子的总面积B除以无机填充材的总面积A而得的值换算为百分率(%),将所述值设为相对于无机填充材的总量的特定粒子的含有率(体积%)。

[0133] 面积S设为相对于无机填充材的大小而言为充分大的面积。例如,设为含有100个以上无机填充材的大小。面积S也可为多个切断面的合计。

[0134] 在成形用树脂组合物中,就介电损耗角正切与流动性的平衡的观点而言,二氧化硅粒子与氧化铝粒子的合计相对于环氧树脂与硬化剂的合计的质量比例(二氧化硅粒子与氧化铝粒子的合计/环氧树脂与硬化剂的合计)优选为1~25,更优选为2~20,进而优选为3~15,特别优选为4~12。

[0135] 二氧化硅粒子的体积平均粒径及氧化铝粒子的体积平均粒径并无特别限制。二氧化硅粒子的体积平均粒径及氧化铝粒子的体积平均粒径分别独立地优选为 $0.2\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$,更优选为 $0.5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 。所述体积平均粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 以上时,处于进一步抑制成形用树脂组合物的粘度上升的倾向。所述体积平均粒径为 $100\mu\text{m}$ 以下时,成形用树脂组合物的填充性处于进一步提高的倾向。

[0136] 关于二氧化硅粒子的体积平均粒径及氧化铝粒子的体积平均粒径,将成形用树脂组合物放入坩锅中,在 800°C 下放置4小时,使其灰化。可利用SEM观察所获得的灰分,按形状分离并根据观察图像求出粒度分布,且由所述粒度分布求出作为体积平均粒径(D50)的二氧化硅粒子的体积平均粒径及氧化铝粒子的体积平均粒径。另外,二氧化硅粒子的体积平均粒径及氧化铝粒子的体积平均粒径也可利用通过激光衍射/散射式粒径分布测定装置(例如堀场制作所股份有限公司,LA920)进行的测定来求出。

[0137] 关于二氧化硅粒子的体积平均粒径及氧化铝粒子的体积平均粒径,就成形用树脂组合物的粘度的观点而言,分别独立地可为 $3\mu\text{m}$ 以上,也可为 $5\mu\text{m}$ 以上,就成形用树脂组合物的流动性的观点而言,分别独立地可为 $10\mu\text{m}$ 以上,也可为 $20\mu\text{m}$ 以上。

[0138] 在无机填充材包含二氧化硅粒子及氧化铝粒子中的至少一者的情况下,二氧化硅粒子、氧化铝粒子及钛酸钙粒子的合计含有率相对于无机填充材的总量可为90体积%以

上,也可为95体积%以上,也可为100体积%。

[0139] -其他填充材-

[0140] 无机填充材也可包含二氧化硅粒子、氧化铝粒子或钛酸钙粒子以外的其他填充材。

[0141] 作为其他填充材的形状,并无特别限定,可列举:球形、椭圆形、不定形等。另外,其他填充材也可为破碎的填充材。

[0142] 其他填充材也可为经表面处理的填充材。

[0143] 其他填充材可单独使用一种,也可组合两种以上使用。其他填充材也可为体积平均粒径不同的两种以上的填充材的混合物。

[0144] 其他填充材的种类并无特别限制。作为其他填充材的材质,具体而言可列举:碳酸钙、硅酸锆、硅酸钙、氮化硅、氮化铝、氮化硼、氧化铍、锆、锆石、镁橄榄石(forsterite)、块滑石(steatite)、尖晶石、富铝红柱石、二氧化钛、滑石、黏土、云母等无机材料。

[0145] 作为其他填充材,也可使用具有阻燃效果的无机填充材。作为具有阻燃效果的无机填充材,可列举:氢氧化铝、氢氧化镁、镁与锌的复合氢氧化物等复合金属氢氧化物、硼酸锌等。

[0146] 其他填充材的含有率相对于无机填充材的总量可为10体积%以下,可为5质量%以下,也可为0体积%以下。

[0147] 其他填充材也可包含钛酸钙粒子以外的钛化合物粒子。作为钛酸钙粒子以外的钛化合物粒子,可列举:钛酸锶粒子、钛酸钡粒子、钛酸钾粒子、钛酸镁粒子、钛酸铅粒子、钛酸铝粒子、钛酸锂、氧化钛粒子等。

[0148] 其中,就将硬化物的介电损耗角正切抑制得低的观点而言,钛酸钡粒子的含有率相对于无机填充材的总量,优选为小于1体积%,更优选为小于0.5体积%,进而优选为小于0.1体积%。即,无机填充材优选为不包含钛酸钡粒子,或者以所述含有率包含钛酸钡粒子。

[0149] 另外,钛酸钙粒子以外的钛化合物粒子的合计含有率相对于无机填充材的总量,可小于1体积%,也可小于0.5体积%,也可小于0.1体积%。即,无机填充材可不包含钛酸钙粒子以外的钛化合物粒子,也可以所述含有率包含钛酸钙粒子以外的钛化合物粒子。

[0150] 其他填充材的体积平均粒径的优选的范围与二氧化硅粒子的体积平均粒径及氧化铝粒子的体积平均粒径的优选的范围相同。

[0151] -无机填充材的总含有率及特性-

[0152] 就控制成形用树脂组合物的硬化物的流动性及强度的观点而言,成形用树脂组合合物中所含的无机填充材的总含有率相对于成形用树脂组合物的总量优选为超过50体积%,更优选为超过55体积%,进而优选为超过55体积%且为90体积%以下,特别优选为60体积%~80体积%。

[0153] 成形用树脂组合合物中的无机填充材的含有率(体积%)可通过下述方法求出。

[0154] 利用扫描型电子显微镜(SEM)拍摄成形用树脂组合物的硬化物的薄片试样。在SEM图像中确定任意的面积S,求出面积S所含的无机填充材的总面积A。将无机填充材的总面积A除以面积S而得的值换算成百分率(%),将所述值设为无机填充材在成形用树脂组合合物中所占的含有率(体积%)。

[0155] 面积S设为相对于无机填充材的大小而言充分大的面积。例如,设为含有100个以

上无机填充材的大小。面积S也可多个切断面的合计。

[0156] 无机填充材有时在成形用树脂组合物的硬化时的重力方向上存在比例产生偏差。在所述情况下,在利用SEM拍摄时,对硬化物的重力方向整体进行拍摄,并确定包含硬化物的重力方向整体在内的面积S。

[0157] (硬化促进剂)

[0158] 本公开的成形用树脂组合物也可视需要包含硬化促进剂。硬化促进剂的种类并无特别限制,可根据环氧树脂的种类、成形用树脂组合物的所需的特性等来选择。

[0159] 作为硬化促进剂,可列举:1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬烯-5(1,5-Diazabicyclo[4.3.0]nonene-5,DBN)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7(1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecene-7,DBU)等二氮杂双环烯烃、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑等环状脒化合物;所述环状脒化合物的衍生物;所述环状脒化合物或其衍生物的苯酚酚醛清漆盐;在这些化合物上加成马来酸酐、1,4-苯醌、2,5-甲苯醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、苯基-1,4-苯醌等醌化合物、重氮苯基甲烷等具有 π 键的化合物而形成的具有分子内极化的化合物;DBU的四苯基硼盐、DBN的四苯基硼盐、2-乙基-4-甲基咪唑的四苯基硼盐、N-甲基吗啉的四苯基硼盐等环状脒鎓化合物;吡啶、三乙胺、三乙二胺、苄基二甲胺、三乙醇胺、二甲基氨基乙醇、三(二甲基氨基甲基)苯酚等三级胺化合物;所述三级胺化合物的衍生物;乙酸四-正丁基铵、磷酸四-正丁基铵、乙酸四乙基铵、苯甲酸四-正己基铵、氢氧化四丙基铵等铵盐化合物;乙基膦、苯基膦等伯膦、二甲基膦、二苯基膦等仲膦、三苯基膦、二苯基(对甲苯)膦、三(烷基苯基)膦、三(烷氧基苯基)膦、三(烷基·烷氧基苯基)膦、三(二烷基苯基)膦、三(三烷基苯基)膦、三(四烷基苯基)膦、三(二烷氧基苯基)膦、三(三烷氧基苯基)膦、三(四烷氧基苯基)膦、三烷基膦、二烷基芳基膦、烷基二芳基膦、三萘基膦、三(苄基)膦等三级膦等有机膦;所述有机膦与有机硼类的络合物等膦化合物;将马来酸酐、1,4-苯醌、2,5-甲苯醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、苯基-1,4-苯醌、蒽醌等醌化合物、重氮苯基甲烷等具有 π 键的化合物与所述有机膦或所述膦化合物加成而形成的具有分子内极化的化合物;在使所述有机膦或所述膦化合物与4-溴苯酚、3-溴苯酚、2-溴苯酚、4-氯苯酚、3-氯苯酚、2-氯苯酚、4-碘苯酚、3-碘苯酚、2-碘苯酚、4-溴-2-甲基苯酚、4-溴-3-甲基苯酚、4-溴-2,6-二甲基苯酚、4-溴-3,5-二甲基苯酚、4-溴-2,6-二-叔丁基苯酚、4-氯-1-萘酚、1-溴-2-萘酚、6-溴-2-萘酚、4-溴-4'-羟基联苯等卤化苯酚化合物反应后经过脱卤化氢的工序而获得的具有分子内极化的化合物;四苯基膦等四取代膦、四苯基膦四-对甲苯硼酸盐等四取代膦的四苯基硼酸盐;四取代膦与酚化合物的盐等四取代膦化合物;四烷基膦与芳香族羧酸酐的部分水解物的盐;磷酸酯甜菜碱化合物;膦化合物与硅烷化合物的加合物等。

[0160] 硬化促进剂可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0161] 这些中,硬化促进剂优选为包含有机膦的硬化促进剂。作为包含有机膦的硬化促进剂,可列举所述有机膦、所述有机膦与有机硼类的络合物等膦化合物、对所述有机膦或所述膦化合物加成具有 π 键的化合物而形成的具有分子内极化的化合物等。

[0162] 这些中,作为特别优选的硬化促进剂,可列举:三烷基膦、三烷基膦与醌化合物的加合物;三苯基膦、三苯基膦与醌化合物的加合物;三丁基膦与醌化合物的加合物;三-对甲

苯基膦与醌化合物的加合物等。

[0163] 在成形用树脂组合物包含硬化促进剂的情况下,其量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言优选为0.1质量份~30质量份,更优选为1质量份~15质量份。若硬化促进剂的量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言为0.1质量份以上,则存在于短时间内良好地进行硬化的倾向。若硬化促进剂的量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言为30质量份以下,则存在可获得硬化速度过快且良好的成形品的倾向。

[0164] (应力松弛剂)

[0165] 本公开的成形用树脂组合物可包含应力松弛剂。通过包含应力松弛剂,可进一步降低封装的翘曲变形及封装裂纹的产生。作为应力松弛剂,可列举通常使用的公知的应力松弛剂(可挠剂)。具体而言,可列举:硅酮系、苯乙烯系、烯炔系、氨基甲酸酯系、聚酯系、聚醚系、聚酰胺系、聚丁二烯系等热塑性弹性体;茛-苯乙烯-香豆酮共聚物等;三烷基氧化膦、三苯基氧化膦等三芳基氧化膦;磷酸酯等有机磷化合物;天然橡胶(natural rubber, NR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(acrylonitrile butadiene rubber, NBR)、丙烯酸橡胶、氨基甲酸酯橡胶、硅酮粉末等橡胶粒子;甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丁二烯共聚物(methacrylate methyl styrene butadiene, MBS)、甲基丙烯酸甲酯-硅酮共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物等具有核-壳结构的橡胶粒子等。应力松弛剂可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0166] 作为硅酮系应力松弛剂,可列举具有环氧基的硅酮系应力松弛剂、具有氨基的硅酮系应力松弛剂、将这些进行聚醚改性而成的硅酮系应力松弛剂等,更优选为具有环氧基的硅酮化合物、聚醚系硅酮化合物等硅酮化合物。

[0167] 就介电损耗角正切的观点而言,应力松弛剂优选为包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物、三烷基氧化膦及三芳基氧化膦中的至少任一个。应力松弛剂可包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物及三苯基氧化膦中的至少一者。

[0168] 在成形用树脂组合物包含应力松弛剂的情况下,其量例如相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言优选为1质量份~30质量份,更优选为2质量份~20质量份。

[0169] 在应力松弛剂包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物、三烷基氧化膦及三芳基氧化膦中的至少任一个的情况下(优选为包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物及三苯基氧化膦中的至少一者的情况下),其量例如相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言优选为1质量份~30质量份,更优选为2质量份~20质量份。

[0170] 硅酮系应力松弛剂的含量例如相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言可为2质量份以下,也可为1质量份以下。成形用树脂组合物也可不包含硅酮系应力松弛剂。硅酮系应力松弛剂的含量的下限值并无特别限定,可为0质量份,也可为0.1质量份。

[0171] 就介电损耗角正切的观点而言,硅酮系应力松弛剂的含有率相对于成形用树脂组合物的总量优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,进而优选为7质量%以下,特别优选为5质量%以下,极优选为0.5质量%以下。硅酮系应力松弛剂的含有率的下限值并无特别限定,可为0质量%,也可为0.1质量%。

[0172] [各种添加剂]

[0173] 本公开的成形用树脂组合物除了包含所述成分以外,也可包含以下例示的偶合剂、离子交换体、脱模剂、阻燃剂、着色剂等各种添加剂。本公开的成形用树脂组合物除了包

含以下例示的添加剂以外,也可视需要包含本技术领域中公知的各种添加剂。

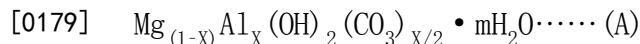
[0174] (偶合剂)

[0175] 本公开的成形用树脂组合物可包含偶合剂。就提高环氧树脂及硬化剂与无机填充材的接着性的观点而言,成形用树脂组合物优选为包含偶合剂。作为偶合剂,可列举:环氧硅烷、巯基硅烷、氨基硅烷、烷基硅烷、酰脲硅烷、乙烯基硅烷、二硅氮烷等硅烷系化合物、钛系化合物、铝螯合物系化合物、铝/锆系化合物等公知的偶合剂。

[0176] 在成形用树脂组合物包含偶合剂的情况下,偶合剂的量相对于无机填充材100质量份而言,优选为0.05质量份~5质量份,更优选为0.1质量份~2.5质量份。若偶合剂的量相对于无机填充材100质量份而言为0.05质量份以上,则存在与框架(frame)的接着性进一步提高的倾向。若偶合剂的量相对于无机填充材100质量份而言为5质量份以下,则存在封装的成形性进一步提高的倾向。

[0177] (离子交换体)

[0178] 本公开的成形用树脂组合物也可包含离子交换体。就使包括经密封的电子零件的电子零件装置的耐湿性及高温放置特性提高的观点而言,成形用树脂组合物优选为包含离子交换体。离子交换体并无特别限制,可使用先前公知者。具体而言,可列举水滑石化合物、以及含有选自自由镁、铝、钛、锆及铋所组成的群组中的至少一种元素的氢氧化物等。离子交换体可单独使用一种,也可组合两种以上使用。其中,优选为下述通式(A)所表示的水滑石。



[0180] ($0 < X \leq 0.5$, m为正数)

[0181] 在成形用树脂组合物包含离子交换体的情况下,其含量若为用以捕捉卤素离子等离子的充分的量,则并无特别限制。例如离子交换体的含量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言优选为0.1质量份~30质量份,更优选为1质量份~10质量份。

[0182] (脱模剂)

[0183] 就获得成形时的与模具的良好的脱模性的观点而言,本公开的成形用树脂组合物也可包含脱模剂。脱模剂并无特别限制,可使用先前公知者。具体而言,可列举:棕榈蜡、褐煤酸、硬脂酸等高级脂肪酸、高级脂肪酸金属盐、褐煤酸酯等酯系蜡、氧化聚乙烯、非氧化聚乙烯等聚烯烃系蜡等。脱模剂可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0184] 在成形用树脂组合物包含脱模剂的情况下,其量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言优选为0.01质量份~10质量份,更优选为0.1质量份~5质量份。若脱模剂的量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言为0.01质量份以上,则存在可充分获得脱模性的倾向。若为10质量份以下,则存在可获得更良好的接着性的倾向。

[0185] (阻燃剂)

[0186] 本公开的成形用树脂组合物也可包含阻燃剂。阻燃剂并无特别限制,可使用先前公知者。具体而言,可列举包含卤素原子、锑原子、氮原子或磷原子的有机化合物或无机化合物、金属氢氧化物等。阻燃剂可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0187] 在成形用树脂组合物包含阻燃剂的情况下,其量若为用以获得所需的阻燃效果的充分的量,则并无特别限制。例如阻燃剂的量相对于环氧树脂及硬化剂的合计100质量份而言优选为1质量份~30质量份,更优选为2质量份~20质量份。

[0188] (着色剂)

[0189] 本公开的成形用树脂组合物也可包含着色剂。作为着色剂,可列举碳黑、有机染料、有机颜料、氧化钛、铅丹、氧化铁等公知的着色剂。着色剂的含量可根据目的等适宜选择。着色剂可单独使用一种,也可组合两种以上使用。

[0190] (成形用树脂组合物的制备方法)

[0191] 成形用树脂组合物的制备方法并无特别限制。作为一般的方法,可列举如下方法:在通过混合机等将规定调配量的成分充分混合后,通过研磨辊、挤出机等熔融混炼,进行冷却并加以粉碎。更具体而言,例如可列举如下方法:将所述成分的规定量搅拌及混合,利用预先加热为70℃~140℃的捏合机、辊、挤压机等进行混炼,进行冷却并加以粉碎。

[0192] 本公开的成形用树脂组合物优选为在常温常压下(例如,25℃、大气压下)为固体。成形用树脂组合物为固体时的形状并无特别限制,可列举粉状、粒状、片状等。就操作性的观点而言,成形用树脂组合物为片状时的尺寸及质量优选为成为与封装的成形条件相符的尺寸及质量。

[0193] (成形用树脂组合物的特性)

[0194] 作为通过压缩成形将本公开的成形用树脂组合物在模具温度175℃、成形压力6.9MPa、硬化时间600秒的条件下进行成形而获得的硬化物的10GHz下的相对介电常数,例如可列举5~30。就天线等电子零件的小型化的观点而言,所述硬化物的10GHz下的相对介电常数优选为6~25,更优选为7~20,进而优选为8~17。

[0195] 所述相对介电常数的测定使用介电常数测定装置(例如,安捷伦科技(Agilent Technologies)公司、商品名“网络分析仪N5227A”),在温度 $25\pm 3^\circ\text{C}$ 下进行。

[0196] 作为通过压缩成形将本公开的成形用树脂组合物在模具温度175℃、成形压力6.9MPa、硬化时间600秒的条件下进行成形而获得的硬化物的10GHz下的介电损耗角正切,例如可列举0.015以下。就降低传输损失的观点而言,所述硬化物的10GHz下的介电损耗角正切优选为0.010以下,更优选为0.007以下,进而优选为0.005以下。所述硬化物的10GHz下的介电损耗角正切的下限值并无特别限定,例如可列举0.001。

[0197] 所述介电损耗角正切的测定使用介电常数测定装置(例如,安捷伦科技(Agilent Technologies)公司、商品名“网络分析仪N5227A”),在温度 $25\pm 3^\circ\text{C}$ 下进行。

[0198] (成形用树脂组合物的用途)

[0199] 本公开的成形用树脂组合物例如可适用于后述的电子零件装置、其中特别适用于高频器件的制造。本公开的成形用树脂组合物也可用于高频器件中的电子零件的密封。

[0200] 特别是,近年来随着第五代移动通信系统(5G)的普及,用于电子零件装置的半导体封装(PKG)的高功能化和小型化不断发展。而且,随着PKG的小型化及高功能化,作为具有天线功能的PKG的封装天线(Antenna in Package, AiP)的开发也在进行中。在AiP中,为了应对伴随信息的多样化的通道数增加等,通信中使用的电波被高频化,在密封材料中,要求低介电损耗角正切。

[0201] 如上所述,本公开的成形用树脂组合物可获得介电损耗角正切低的硬化物。因此,在高频器件中,特别适合于将配置于支撑构件上的天线利用成形用树脂组合物密封的封装天线(AiP)用途。

[0202] 在封装天线等包括天线的电子零件装置中,在将电力供给用的放大器设置于与天线相反的一侧的情况下,由于电力供给而产生发热。就提高散热性的观点而言,电子零件装

置的制造中使用的成形用树脂组合物优选为包含氧化铝粒子作为无机填充材。

[0203] <电子零件装置>

[0204] 本公开的电子零件装置包括支撑构件、配置于所述支撑构件上的电子零件、以及密封所述电子零件的所述成形用树脂组合物的硬化物。

[0205] 作为电子零件装置,可列举将电子零件(半导体芯片、晶体管、二极管、闸流体(thyristor)等有源元件、电容器、电阻体、线圈等无源元件、天线等)搭载于引线框、完成配线的输送胶带、配线板、玻璃、硅晶片、有机基板等支撑构件上而获得的电子零件区域通过成形用树脂组合物进行密封而成者(例如高频器件)。

[0206] 所述支撑构件的种类并无特别限制,可使用在电子零件装置的制造中一般使用的支撑构件。

[0207] 所述电子零件可包括天线,也可包括天线及天线以外的元件。所述天线只要起到天线的作用,则并无限定,可为天线元件,也可为配线。

[0208] 另外,在本公开的电子零件装置中,也可视需要在支撑构件上的与配置有所述电子零件的面为相反侧的面上配置其他电子零件。其他电子零件可通过所述成形用树脂组合物密封,也可通过其他树脂组合物密封,也可不密封。

[0209] (电子零件装置的制造方法)

[0210] 本公开的电子零件装置的制造方法包括:将电子零件配置于支撑构件上的工序;及通过所述成形用树脂组合物密封所述电子零件的工序。

[0211] 实施所述各工序的方法并无特别限制,可通过一般的方法进行。另外,在电子零件装置的制造中使用的支撑构件及电子零件的种类并无特别限制,可使用在电子零件装置的制造中通常使用的支撑构件及电子零件。

[0212] 作为使用所述成形用树脂组合物来密封电子零件的方法,可列举低压转移成形法、注射成形法、压缩成形法等。这些中,通常采用低压转移成形法。

[0213] [实施例]

[0214] 以下,通过实施例具体说明所述实施方式,但所述实施方式的范围并不限定于这些实施例。

[0215] <成形用树脂组合物的制备>

[0216] 以表1及表2所示的调配比例(质量份)混合下述所示的成分,制备实施例及比较例的成形用树脂组合物。所述成形用树脂组合物在常温常压下为固体。

[0217] 此外,表1及表2中,空栏是指不包含所述成分。

[0218] 另外,也将相对于成形用树脂组合物的总量的无机填充材的含有率(表中的“含有率(体积%)”)一并示于表1及表2中。

[0219] 另外,表中的CT0/无机填充材总量是指相对于无机填充材的总量的钛酸钙粒子的含有率(体积%)。

[0220] • 环氧树脂1:邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂,环氧当量200g/eq

[0221] • 环氧树脂2:联苯芳烷基型环氧树脂,环氧当量275g/eq

[0222] • 环氧树脂3:联苯型环氧树脂,环氧当量196g/eq

[0223] • 硬化剂1:活性酯化合物,迪爱生(DIC)股份有限公司,商品名“EXB-8”

[0224] • 硬化剂2:酚硬化剂,芳烷基型酚树脂,羟基当量170g/eq

- [0225] • 硬化剂3:三聚氰胺改性酚树脂,反应基当量120g/eq
- [0226] • 硬化促进剂:三烷基磷与1,4-苯醌的加合物
- [0227] • 偶合剂:N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业公司,商品名“KBM-573”)
- [0228] • 脱模剂:褐煤酸酯蜡(科莱恩日本(Clariant Japan)股份有限公司,商品名“HW-E”)
- [0229] • 着色剂:碳黑
- [0230] • 应力松弛剂1:茛-苯乙烯-香豆酮共聚物
- [0231] • 应力松弛剂2:三芳基氧化磷
- [0232] • 无机填充材1:钛酸钙粒子,体积平均粒径:0.2 μm ,形状:不定形(CT-110)
- [0233] • 无机填充材2:氧化铝粒子,体积平均粒径:5.7 μm ,形状:球形
- [0234] • 无机填充材3:钛酸钙粒子,体积平均粒径:4.0 μm ,形状:不定形
- [0235] 此外,所述各无机填充材的体积平均粒径是通过以下的测定而获得的值。
- [0236] 具体而言,首先,在分散介质(水)中以0.01质量%~0.1质量%的范围添加无机填充材,利用浴式超声波清洗机分散5分钟。
- [0237] 将所获得的分散液5ml注入到槽中,在25 $^{\circ}\text{C}$ 下利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置(堀场制作所股份有限公司,LA920)测定粒度分布。
- [0238] 将所获得的粒度分布中的累计值50%(体积基准)的粒径作为体积平均粒径。
- [0239] (凝胶时间的测定)
- [0240] 热硬化性树脂组合物的凝胶时间(GT)是使用JSR贸易(JSR Trading)股份有限公司的加硫试验机(Curelasterometer)来测定。对于热硬化性树脂组合物3g,在温度180 $^{\circ}\text{C}$ 下实施使用了JSR贸易(JSR Trading)股份有限公司的加硫试验机的测定,将直至转矩曲线上升的时间作为凝胶时间(秒)。将结果示于表1及表2。
- [0241] (螺旋流(spiral flow,SF)的评价)
- [0242] 使用依照环氧树脂成形材料协会(Epoxy Molding Material Institute,EMMI)-1-66的螺旋流测定用模具,通过转移成形机在模具温度180 $^{\circ}\text{C}$ 、成形压力6.9MPa、硬化时间120秒钟的条件下将热硬化性树脂组合物成形,并求出流动距离(cm)。将结果示于表1及表2中。
- [0243] (接着性试验)
- [0244] • 相对于铜(Cu)的接着力
- [0245] 通过转移成形机,在模具温度180 $^{\circ}\text{C}$ 、成形压力6.9MPa、硬化时间90秒的条件下,在铜板上将成形用树脂组合物成形为底表面直径3mm、上表面直径3mm、高度4mm的尺寸。接着,在175 $^{\circ}\text{C}$ 、5小时的条件下对成形物进行后硬化。其后,使用接合试验机(诺信高科技(Nordson Advanced Technology)股份有限公司制造,系列4000),在室温(25 $^{\circ}\text{C}$)下、或在将铜板的温度保持为260 $^{\circ}\text{C}$ 的同时以剪切速度50 $\mu\text{m}/\text{s}$ 求出剪切接着力(MPa)。将接着性的评价基准示于以下。若为A评价或B评价,则接着性良好。
- [0246] -接着性(25 $^{\circ}\text{C}$)的评价基准-
- [0247] A:剪切接着力为10.5MPa以上
- [0248] B:剪切接着力为9.5MPa以上且小于10.5MPa

- [0249] C:剪切接着力为小于9.5MPa
- [0250] -接着性(260℃)的评价基准-
- [0251] A:剪切接着力为1.0MPa以上
- [0252] B:剪切接着力为0.6MPa以上且小于1.0MPa
- [0253] C:剪切接着力为小于0.6MPa
- [0254] 将结果示于表1及表2中。
- [0255] (耐药液性试验)
- [0256] 将成形用树脂组合物装入转移成形机中,在模具温度180℃、成形压力6.9MPa、硬化时间90秒的条件下成形,在175℃下进行6小时的后硬化,获得棒状的硬化物(5mm×5mm×20mm)。将棒状的硬化物作为试验片,并在80℃的条件下在二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide,DMOS)/氢氧化四甲基铵(TMAH(tetramethylammonium hydroxide)、25% AQ.)=92/8(质量比)的混合溶液中浸渍1小时。将浸渍前的质量作为基准,根据1小时后的试验片的质量并利用下述式算出残存率(质量%)。将耐药液性的评价基准示于以下。若为A评价或B评价,则耐药液性良好。
- [0257] 残存率(质量%) = (浸渍后的质量(g)/浸渍前的质量(g)) × 100
- [0258] -耐药液性的评价基准-
- [0259] A:残存率为80质量%以上
- [0260] B:残存率为30质量% ~ 80质量%
- [0261] C:残存率为大于0质量%且为30质量%以下
- [0262] D:残存率为0质量%
- [0263] 将结果示于表1及表2中。
- [0264] (相对介电常数及介电损耗角正切的测定)
- [0265] 将成形用树脂组合物装入转移成形机,并在模具温度180℃、成形压力6.9MPa、硬化时间90秒的条件下进行成形,在175℃下进行6小时的后硬化,制作90mm×0.6mm×1.0mm的长方体形状的试验片。
- [0266] 在频率10GHz下使用空腔共振器(关东电子应用开发股份有限公司)及网络分析仪(是德科技(Keysight Technologies)公司,商品名“PNA N5227A”),通过空腔共振法在温度25±3℃的环境下测定所述试验片的相对介电常数(dielectric constant,Dk)及介电损耗角正切(dissipation factor,Df)。将结果示于表1及表2中。
- [0267] [表1]

[0268]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 1	比较例 2	
环氧树脂	环氧树脂 1				70					
	环氧树脂 2	70	70	70		70	70	70	70	
	环氧树脂 3	30	30	30	30	30	30	30	30	
硬化剂	硬化剂 1	52	52	52	64	77.6	52	86		
	硬化剂 2	28	23	28	35	8.03	32.4		81.9	
	硬化剂 3	3	6	3	3					
硬化促进剂	硬化促进剂	3	3	3	3	3	3	3	3	
偶合剂	偶合剂	5	5	5	5	5	5	5	5	
脱模剂	脱模剂	1	1	1	1	1	1	1	1	
着色剂	着色剂	5	5	5	5	5	5	5	5	
应力松弛剂	应力松弛剂 1			10						
	应力松弛剂 2			5						
无机填充材的总含有率 (体积%)		60	60	73	73	60	60	60	60	
无机填充材	无机填充材 1	105	104	113	115	106	106	107	104	
	无机填充材 2	497	492	537	545	505	502	506	496	
	无机填充材 3	417	413	452	456	423	421	424	416	
合计		1216	1204	1314	1332	1234	1228	1237	1212	
CTO/无机填充材总量 (体积比)		51.2	51.2	51.3	51.2	51.2	51.2	51.2	51.2	
相对于环氧树脂而言的硬化剂 3 的质量比		3	6	3	3	0	0	0	0	
酯基/酚性羟基 (摩尔比率)		6/4	6/4	6/4	6/4	9/1	6/4	10/0	10/0	
评价项目		单位								
凝胶时间	s	s	70	75	70	60	55	50	65	45
SF	cm	cm	150	150	120	150	160	150	200	200
接着性 (25℃)		-	A	A	A	A	B	A	B	C
接着性 (260℃)		-	A	A	A	A	C	C	B	C
耐药液性		-	A	A	A	A	B	A	D	A
Dk@10 GHz		-	16.7	16.7	16.2	16.4	16.7	15.8	15.8	16.0
Df@10 GHz		-	0.008	0.008	0.007	0.008	0.006	0.009	0.006	0.012

[0269] [表2]

[0270]

		实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	
环氧树脂	环氧树脂 1					50	30	
	环氧树脂 2	70	70	50	30			
	环氧树脂 3	30	30	50	70	50	70	
硬化剂	硬化剂 1	52	52	55.5	59.4	64	64.5	
	硬化剂 2	28	16	30.2	32.8	35.7	35.9	
	硬化剂 3	3	10	3	3	3	3	
硬化促进剂	硬化促进剂	3	3	3	3	3	3	
偶合剂	偶合剂	5	5	5	5	5	5	
脱模剂	脱模剂	1	1	1	1	1	1	
着色剂	着色剂	5	5	5	5	5	5	
应力松弛剂	应力松弛剂 1	10						
	应力松弛剂 2	5						
无机填充材的总含有率 (体积%)		60	60	60	60	60	60	
无机填充材	无机填充材 1	110	100	106	109	113	114	
	无机填充材 2	525	477	504	519	538	539	
	无机填充材 3	440	399	422	435	450	452	
合计		1287	1168	1235	1272	1318	1322	
CTO/无机填充材总量 (体积比)		51.2	51.1	51.2	51.2	51.1	51.2	
相对于环氧树脂而言的硬化剂 3 的质量比		3	10	3	3	3	3	
酯基/酚性羟基 (摩尔比率)		6/4	6/4	6/4	6/4	6/4	6/4	
评价项目		单位						
凝胶时间	s	s	75	80	75	75	70	75
SF	cm	cm	140	135	160	170	165	170
接着性 (25℃)		-	A	A	A	A	A	A
接着性 (260℃)		-	A	A	A	A	A	A
耐药液性		-	A	A	A	A	A	A
Dk@10 GHz		-	16.4	16.5	16.0	15.9	16.3	15.8
Df@10 GHz		-	0.008	0.009	0.008	0.007	0.008	0.007

[0271] 如表1及表2所示, 实施例的成形用树脂组合中, 能够兼顾优异的耐药液性与低介电损耗角正切。

[0272] 进而, 在使用了硬化剂3的实施例1~实施例4及实施例7~实施例12的成形用树脂组合中, 接着性 (25℃) 及接着性 (260℃) 的评价也良好。

[0273] 日本专利申请2022-094677号的公开的全文以参照的形式并入本说明书中。

[0274] 关于本说明书中所记载的所有文献、专利申请及技术规格, 与具体且各个地记载有以参照的形式并入各个文献、专利申请及技术规格的情况相同程度地, 通过引用而并入至本说明书中。