

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7351434号

(P7351434)

(45)発行日 令和5年9月27日(2023.9.27)

(24)登録日 令和5年9月19日(2023.9.19)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 101/00 (2006.01)

C 0 8 L 101/00

C 0 8 K 3/013(2018.01)

C 0 8 K 3/013

C 0 8 K 3/24 (2006.01)

C 0 8 K 3/24

C 0 8 K 5/10 (2006.01)

C 0 8 K 5/10

C 0 8 G 59/40 (2006.01)

C 0 8 G 59/40

請求項の数 23 (全60頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2023-509190(P2023-509190)

(86)(22)出願日 令和4年3月22日(2022.3.22)

(86)国際出願番号 PCT/JP2022/013123

(87)国際公開番号 WO2022/202804

(87)国際公開日 令和4年9月29日(2022.9.29)

審査請求日 令和5年6月14日(2023.6.14)

(31)優先権主張番号 特願2021-51748(P2021-51748)

(32)優先日 令和3年3月25日(2021.3.25)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2021-172197(P2021-172197)

(32)優先日 令和3年10月21日(2021.10.21)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2021-197667(P2021-197667)

最終頁に続く

(73)特許権者 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(74)代理人 100110928

弁理士 速水 進治

(72)発明者 木村 俊次

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住

友ベークライト株式会社内

(72)発明者 田中 剛志

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住

友ベークライト株式会社内

審査官 横山 法緒

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物、誘電体基板、およびマイクロストリップアンテナ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 熱硬化性樹脂と、

(B) 硬化剤と、

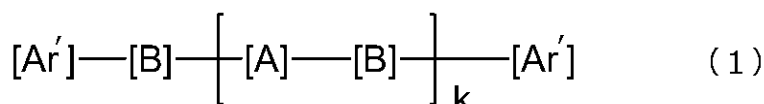
(C) 高誘電率充填剤と、を含み、

前記硬化剤(B)は活性エステル硬化剤(B1)を含み、前記活性エステル硬化剤(B1)

は、下記一般式(1)で表される構造を備え、

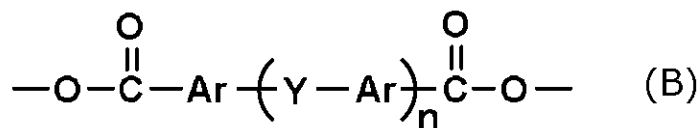
前記高誘電率充填剤(C)が、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、ジルコン酸マグネシウム、ジルコン酸ストロンチウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ジルコニウム、チタン酸亜鉛、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ニオブ酸マグネシウム酸バリウム、およびジルコン酸カルシウムから選択される少なくとも1種を含む、熱硬化性樹脂組成物(ただし、チタン酸カルシウム粒子及びチタン酸ストロンチウム粒子の合計含有率が無機充填材全体に対し30体積%以上60体積%未満で含まれる場合を除く)。

【化1】



(一般式(1)中、Aは、脂肪族環状炭化水素基を介して連結された置換または非置換の

アリーレン基であり、 Ar' は、置換または非置換のアリール基であり、
 B は、下記一般式 (B) で表される構造であり、
 【化 2】



(一般式 (B) 中、 Ar は、置換または非置換のアリーレン基であり、 Y は、単結合、置換または非置換の炭素原子数 1～6 の直鎖のアルキレン基、または置換または非置換の炭素原子数 3～6 の環式のアルキレン基、置換または非置換の 2 価の芳香族炭化水素基、エーテル結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、スルフィド基、あるいはスルホン基である。 n は 0～4 の整数である。)

k は、繰り返し単位の平均値であり、0.25～3.5 の範囲である。)

【請求項 2】

さらに硬化触媒 (D) を含む、請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記熱硬化性樹脂組成物のスパイラルフローの流動長が 50 cm 以上である、請求項 1 または 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

下記条件で測定された矩形圧が 0.1 MPa 以上である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

(条件)

低圧トランスファー成形機を用いて、金型温度 175℃、注入速度 177 mm³/秒の条件にて、幅 13 mm、厚さ 1 mm、長さ 175 mm の矩形状の流路に樹脂組成物を注入し、流路の上流先端から 25 mm の位置に埋設した圧力センサーにて圧力の経時変化を測定し、前記樹脂組成物の流動時における最低圧力を算出して、この最低圧力を矩形圧とする。

【請求項 5】

前記熱硬化性樹脂組成物を、200℃で 90 分加熱して硬化させた硬化物の、空洞共振器法による 18 GHz での誘電率が 10 以上であり、誘電正接 ($\tan \delta$) が 0.04 以下である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

(A) 熱硬化性樹脂と、

(B) 硬化剤と、

(C) 高誘電率充填剤と、を含み、

前記硬化剤 (B) は活性エステル硬化剤 (B1) を含み、前記活性エステル硬化剤 (B1) は、前記一般式 (1) で表される構造を備え、

前記高誘電率充填剤 (C) がチタン酸マグネシウムを含む、請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記高誘電率充填剤 (C) が、さらにチタン酸カルシウムを含む、請求項 6 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記熱硬化性樹脂組成物 100 質量%中に、前記高誘電率充填剤 (C) を 10 質量%以上 90 質量%以下の量で含む、請求項 6 または 7 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

さらに硬化触媒 (D) を含む、請求項 6～8 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】

前記熱硬化性樹脂組成物のスパイラルフローの流動長が50cm以上である、請求項6～9のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項11】

前記熱硬化性樹脂組成物を、200℃で90分加熱して硬化させた硬化物の、空洞共振器法による25GHzでの誘電正接($\tan \delta$)が0.04以下である、請求項6～10のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項12】

(A) 熱硬化性樹脂と、

(B) 硬化剤と、

(C) 高誘電率充填剤と、

を含む、熱硬化性樹脂組成物であって、

前記熱硬化性樹脂(A)がエポキシ樹脂(A1)であり、

前記エポキシ樹脂(A1)が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、およびフェノールアラルキル型エポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含み、

前記硬化剤(B)が、前記一般式(1)で表される構造を備える活性エステル硬化剤(B1)、または前記活性エステル硬化剤(B1)とフェノール硬化剤(B2)とを含み、

前記高誘電率充填剤(C)が、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、ジルコン酸マグネシウム、ジルコン酸ストロンチウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ジルコニウム、チタン酸亜鉛、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ニオブ酸マグネシウム酸バリウム、およびジルコン酸カルシウムから選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項13】

前記高誘電率充填剤(C)が、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、およびチタン酸マグネシウムから選択される少なくとも1種を含む、請求項12に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項14】

前記熱硬化性樹脂組成物100質量%中に、前記高誘電率充填剤(C)を40質量%以上の量で含む、請求項12または13に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項15】

(A) 熱硬化性樹脂と、

(B) 硬化剤と、

(C) 高誘電率充填剤と、を含み、

前記熱硬化性樹脂(A)がエポキシ樹脂(A1)であり、

前記エポキシ樹脂(A1)がナフトールアラルキル型エポキシ樹脂を含み、

前記硬化剤(B)が、前記一般式(1)で表される構造を備える活性エステル硬化剤(B1)、または前記活性エステル硬化剤(B1)とフェノール硬化剤(B2)とを含み、

前記高誘電率充填剤(C)が、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、ジルコン酸マグネシウム、ジルコン酸ストロンチウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ジルコニウム、チタン酸亜鉛、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ニオブ酸マグネシウム酸バリウム、およびジルコン酸カルシウムから選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項16】

前記ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂のエポキシ当量が250g/eq以上400g/eq以下である、請求項15に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項17】

さらに硬化触媒(D)を含む、請求項15または16に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項18】

マイクロストリップアンテナを形成する材料として用いられる、請求項1～17のい

10

20

30

40

50

れか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 19】

誘電体導波路を形成する材料として用いられる、請求項 1 ～ 17 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 20】

電磁波吸収体を形成する材料として用いられる、請求項 1 ～ 17 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 21】

請求項 1 ～ 17 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化してなる誘電体基板。

【請求項 22】

請求項 21 に記載の誘電体基板と、
前記誘電体基板の一方の面に設けられた放射導体板と、
前記誘電体基板の他方の面に設けられた地導体板と、
を備える、マイクロストリップアンテナ。

【請求項 23】

誘電体基板と、
前記誘電体基板の一方の面に設けられた放射導体板と、
前記誘電体基板の他方の面に設けられた地導体板と、
前記放射導体板に対向配置された高誘電体と、
を備える、マイクロストリップアンテナであって、
前記高誘電体が、請求項 21 に記載の誘電体基板により構成されている、マイクロストリップアンテナ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱硬化性樹脂組成物、当該熱硬化性樹脂組成物からなる誘電体基板、および当該誘電体基板を備えるマイクロストリップアンテナに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、無線通信が高速化され、さらに使用される通信機器に対して高性能化および小型化が求められている。さらに、近年、無線通信の容量が急激に増大してきており、それに伴う伝送信号の使用周波数の広帯域化、高周波化が急速に進行している。そのため、通信機器の使用周波数帯は、従来使用されてきたマイクロ波帯だけでは対応できず、ミリ波帯にまで拡大されつつある。そのような背景から通信機器に搭載されるアンテナへの高性能化が強く求められている。

【0003】

通信機器は、通信機器内部に組み込まれたアンテナ材料（誘電体基板）の誘電率が高くなると、より一層の小型化が図れる。また、誘電体基板の誘電正接が小さくなると、低損失になり、高周波化に有利となる。従って、誘電率が高く、誘電正接が小さい誘電体基板を使用できれば、高周波化ひいては回路の短縮化および通信機器の小型化が図ることができる。

【0004】

特許文献 1 には、フッ素樹脂とガラスクロスとを含む複合材料である誘電体基板と、フッ素樹脂に接する面の二次元粗度 R_a が $0.2 \mu m$ 未満であるアンテナとの積層体である回路用基板を有するアンテナが開示されている。当該文献には、 $1 GHz$ にて測定された回路用基板の誘電率および誘電正接が記載されている。

【0005】

特許文献 2 には、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂と高誘電率充填剤とエポキシ樹脂とを含み、 $25^\circ C$ 、 $1 MHz$ における硬化物の比誘電率が 15 以上である樹脂組成物が開示されている。当該文献の実施例には、この高誘電率充填剤としてチタン酸バリウムを

10

20

30

40

50

用いた例が記載されている。

【0006】

特許文献3には、エポキシ樹脂、誘電体粉末、ノニオン性界面活性剤、及び活性エステル硬化剤を含有する樹脂組成物が開示されている。当該文献には、この樹脂組成物を、高周波領域で使用される電子部品の高誘電率絶縁材料や、指紋センサー用の高誘電率絶縁材料として用いることができると記載されている。当該文献の実施例には、この誘電体粉末としてチタン酸バリウムを用いた例が記載されている。

【0007】

特許文献4には、エポキシ樹脂と、硬化剤と、チタン酸カルシウム粒子及びチタン酸ストロンチウム粒子を所定の量で含む無機充填材と、を含み、前記無機充填材が、シリカ粒子及びアルミナ粒子からなる群より選択される少なくとも一種をさらに含有し、高周波デバイスにおける電子部品の封止に用いられる成形用樹脂組成物が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開2018-41998号公報

特開2004-315653号公報

特開2020-105523号公報

特許第6870778号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1～4に記載の誘電体基板は、高誘電率や低誘電正接等の誘電特性に課題があり、特に高周波帯域において当該課題は顕著であった。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、特定の高誘電率充填剤を含むことにより、誘電特性に優れた誘電体基板が得られることを見出し、第1～第4の発明を完成させた。

すなわち、第1～第4の発明は、以下に示すことができる。

【0011】

30

第1の発明（出願時請求項1～8）は、以下の〔1〕～〔8〕に示すことができる。

〔1〕（A）熱硬化性樹脂と、

（C）高誘電率充填剤と、を含み、

前記高誘電率充填剤（C）が、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、ジルコン酸マグネシウム、ジルコン酸ストロンチウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ジルコニウム、チタン酸亜鉛、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ニオブ酸マグネシウム酸バリウム、およびジルコン酸カルシウムから選択される少なくとも1種を含む、熱硬化性樹脂組成物。

〔2〕 さらに活性エステル硬化剤（B1）を含む、〔1〕に記載の熱硬化性樹脂組成物。

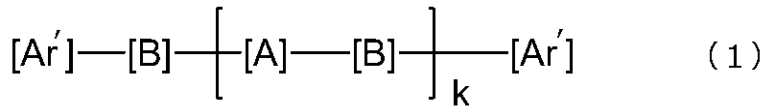
〔3〕 前記活性エステル硬化剤（B1）は、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル硬化剤、ナフタレン構造を含む活性エステル硬化剤、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル硬化剤、およびフェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル硬化剤から選択される少なくとも1種を含む、〔2〕に記載の熱硬化性樹脂組成物。

40

〔4〕 前記活性エステル硬化剤（B1）は、下記一般式（1）で表される構造を備える、〔2〕または〔3〕に記載の熱硬化性樹脂組成物。

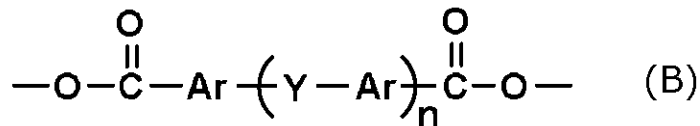
50

【化 1】



(一般式 (1) 中、A は、脂肪族環状炭化水素基を介して連結された置換または非置換のアリーレン基であり、Ar' は、置換または非置換のアリール基であり、B は、下記一般式 (B) で表される構造であり、

【化 2】



(一般式 (B) 中、Ar は、置換または非置換のアリーレン基であり、Y は、単結合、置換または非置換の炭素原子数 1～6 の直鎖のアルキレン基、または置換または非置換の炭素原子数 3～6 の環式のアルキレン基、置換または非置換の 2 価の芳香族炭化水素基、エーテル結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、スルフィド基、あるいはスルホン基である。n は 0～4 の整数である。)

k は、繰り返し単位の平均値であり、0.25～3.5 の範囲である。)

【5】 さらに硬化触媒 (D) を含む、【1】～【4】のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【6】 前記樹脂組成物のスパイラルフローの流動長が 50 cm 以上である、【1】～【5】のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【7】 下記条件で測定された矩形圧が 0.1 MPa 以上である、【1】～【6】のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(条件)

低圧トランスファー成形機を用いて、金型温度 175℃、注入速度 177 mm³/秒の条件にて、幅 13 mm、厚さ 1 mm、長さ 175 mm の矩形の流路に樹脂組成物を注入し、流路の上流先端から 25 mm の位置に埋設した圧力センサーにて圧力の経時変化を測定し、前記樹脂組成物の流動時における最低圧力を算出して、この最低圧力を矩形圧とする。

【8】 熱硬化性樹脂 (A) と、高誘電率充填剤 (C) と、を含む樹脂組成物を、200℃で 90 分加熱して硬化させた硬化物の、空洞共振器法による 18 GHz での誘電率が 10 以上であり、誘電正接 (tan δ) が 0.04 以下である、熱硬化性樹脂組成物。

【0012】

第 2 の発明 (出願時請求項 9～16) は、以下の【9】～【16】に示すことができる。

【9】 (A) 熱硬化性樹脂と、

(B) 硬化剤と、

(C) 高誘電率充填剤と、を含み、

前記高誘電率充填剤 (C) がチタン酸マグネシウムを含む、熱硬化性樹脂組成物。

【10】 前記高誘電率充填剤 (C) が、さらにチタン酸カルシウムを含む、【9】に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【11】 前記熱硬化性樹脂組成物 100 質量%中に、前記高誘電率充填剤 (C) を 10 質量%以上 90 質量%以下の量で含む、【9】または【10】に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【12】 前記硬化剤 (B) は活性エステル硬化剤 (B1) を含み、

前記活性エステル硬化剤 (B1) は、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル硬化剤、ナフタレン構造を含む活性エステル硬化剤、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル硬化剤、およびフェノールノボラックのベンゾイル化

10

20

30

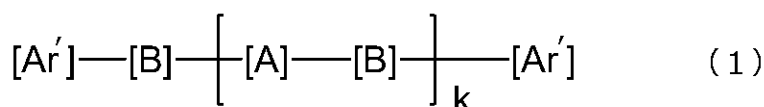
40

50

物を含む活性エステル硬化剤から選択される少なくとも1種を含む、[9]～[11]のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

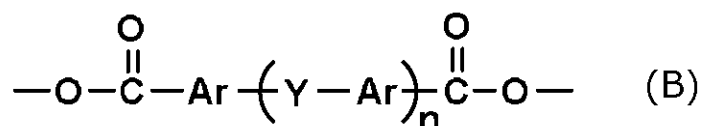
[13] 前記活性エステル硬化剤(B1)は、下記一般式(1)で表される構造を備える、[12]に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化3】



(一般式(1)中、Aは、脂肪族環状炭化水素基を介して連結された置換または非置換のアリーレン基であり、Ar'は、置換または非置換のアリール基であり、Bは、下記一般式(B)で表される構造であり、

【化4】



(一般式(B)中、Arは、置換または非置換のアリーレン基であり、Yは、単結合、置換または非置換の炭素原子数1～6の直鎖のアルキレン基、または置換または非置換の炭素原子数3～6の環式のアルキレン基、置換または非置換の2価の芳香族炭化水素基、エーテル結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、スルフィド基、あるいはスルホン基である。nは0～4の整数である。)

kは、繰り返し単位の平均値であり、0.25～3.5の範囲である。)

[14] さらに硬化触媒(D)を含む、[9]～[13]のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[15] 前記熱硬化性樹脂組成物のスパイラルフローの流動長が50cm以上である、

[9]～[14]のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[16] 熱硬化性樹脂(A)と、硬化剤(B)と、高誘電率充填剤(C)と、を含む熱硬化性樹脂組成物を、200℃で90分加熱して硬化させた硬化物の、空洞共振器法による25GHzでの誘電正接(tanδ)が0.04以下である、熱硬化性樹脂組成物。

【0013】

第3の発明(出願時請求項17～21)は、以下の[17]～[21]に示すことができる。

[17] (A)熱硬化性樹脂と、

(B)硬化剤と、

(C)高誘電率充填剤と、

を含む、熱硬化性樹脂組成物であって、

前記(A)熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂(A1)であり、

前記エポキシ樹脂(A1)が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、およびフェノールアラルキル型エポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含み、

前記硬化剤(B)が、活性エステル硬化剤(B1)および/またはフェノール硬化剤(B2)を含み、

前記高誘電率充填剤(C)が、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、ジルコン酸マグネシウム、ジルコン酸ストロンチウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ジルコニウム、チタン酸亜鉛、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ニオブ酸マグネシウム酸バリウム、およびジルコン酸カルシウムから選択される少なくとも1種を含む、熱硬化性樹脂組成物。

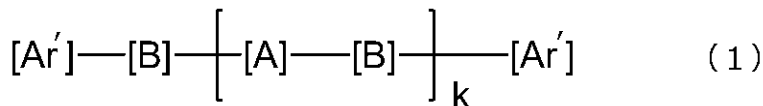
〔１８〕 前記高誘電率充填剤（Ｃ）が、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、およびチタン酸マグネシウムから選択される少なくとも１種を含む、〔１７〕に記載の熱硬化性樹脂組成物。

〔１９〕 前記熱硬化性樹脂組成物１００質量％中に、前記高誘電率充填剤（Ｃ）を４０質量％以上の量で含む、〔１７〕または〔１８〕に記載の熱硬化性樹脂組成物。

〔２０〕 前記活性エステル硬化剤（Ｂ１）は、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル硬化剤、ナフタレン構造を含む活性エステル硬化剤、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル硬化剤、およびフェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル硬化剤から選択される少なくとも１種を含む、〔１７〕～〔１９〕のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

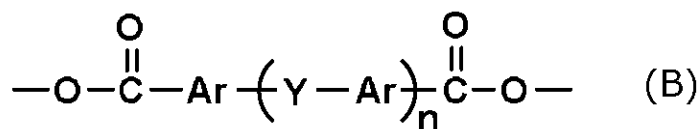
〔２１〕 前記活性エステル硬化剤（Ｂ１）は、下記一般式（１）で表される構造を備える、〔１７〕～〔２０〕のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

〔化５〕



（一般式（１）中、Ａは、脂肪族環状炭化水素基を介して連結された置換または非置換のアリーレン基であり、Ａｒ'は、置換または非置換のアリール基であり、Ｂは、下記一般式（Ｂ）で表される構造であり、

〔化６〕



（一般式（Ｂ）中、Ａｒは、置換または非置換のアリーレン基であり、Ｙは、単結合、置換または非置換の炭素原子数１～６の直鎖のアルキレン基、または置換または非置換の炭素原子数３～６の環式のアルキレン基、置換または非置換の２価の芳香族炭化水素基、エーテル結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、スルフィド基、あるいはスルホン基である。ｎは０～４の整数である。）

ｋは、繰り返し単位の平均値であり、０．２５～３．５の範囲である。）

〔００１４〕

第４の発明（出願時請求項２２～２５）は、以下の〔２２〕～〔２５〕に示すことができる。

〔２２〕 （Ａ）熱硬化性樹脂と、

（Ｂ）硬化剤と、

（Ｃ）高誘電率充填剤と、を含み、

前記（Ａ）熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂（Ａ１）であり、

前記エポキシ樹脂（Ａ１）がナフトールアラルキル型エポキシ樹脂を含み、

前記高誘電率充填剤（Ｃ）が、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、ジルコン酸マグネシウム、ジルコン酸ストロンチウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ジルコニウム、チタン酸亜鉛、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ニオブ酸マグネシウム酸バリウム、およびジルコン酸カルシウムから選択される少なくとも１種を含む、熱硬化性樹脂組成物。

〔２３〕 前記ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂のエポキシ当量が２５０ｇ／ｅｑ以上４００ｇ／ｅｑ以下である、〔２２〕に記載の熱硬化性樹脂組成物。

〔２４〕 硬化剤（Ｂ）が、活性エステル硬化剤（Ｂ１）および／またはフェノール硬化剤（Ｂ２）を含む、〔２２〕または〔２３〕に記載の熱硬化性樹脂組成物。

〔２５〕 さらに硬化触媒（Ｄ）を含む、〔２２〕～〔２４〕のいずれかに記載の熱硬化

10

20

30

40

50

性樹脂組成物。

【0015】

第1～第4の発明の熱硬化性樹脂組成物（出願時請求項1～25）は以下の【26】～【31】に記載の用途に用いることができる。

【26】 マイクロストリップアンテナを形成する材料として用いられる、【1】～【25】のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【27】 誘電体導波路を形成する材料として用いられる、【1】～【25】のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【28】 電磁波吸収体を形成する材料として用いられる、【1】～【25】のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【29】 【1】～【25】のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化してなる誘電体基板。

【30】 【29】に記載の誘電体基板と、

前記誘電体基板の一方の面に設けられた放射導体板と、

前記誘電体基板の他方の面に設けられた地導体板と、

を備える、マイクロストリップアンテナ。

【31】 誘電体基板と、

前記誘電体基板の一方の面に設けられた放射導体板と、

前記誘電体基板の他方の面に設けられた地導体板と、

前記放射導体板に対向配置された高誘電体と、

を備える、マイクロストリップアンテナであって、

前記高誘電体が、【29】に記載の誘電体基板により構成されている、マイクロストリップアンテナ。

【発明の効果】

【0016】

第1の発明によれば、高誘電率および低誘電正接に優れた誘電体基板が得られる樹脂組成物および当該樹脂組成物からなる誘電体基板、および当該誘電体基板を備えるマイクロストリップアンテナを提供することができる。

また、第2の発明によれば、低誘電正接に優れた誘電体基板が得られる熱硬化性樹脂組成物および当該樹脂組成物からなる誘電体基板、および当該誘電体基板を備えるマイクロストリップアンテナを提供することができる。

第3の発明によれば、高誘電率および低誘電正接に優れた誘電体基板が得られる熱硬化性樹脂組成物および当該樹脂組成物からなる誘電体基板、および当該誘電体基板を備えるマイクロストリップアンテナを提供することができる。

また、第4の発明によれば、低誘電正接等の誘電特性に優れた誘電体基板が得られる熱硬化性樹脂組成物および当該樹脂組成物からなる誘電体基板、および当該誘電体基板を備えるマイクロストリップアンテナを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】 本実施形態のマイクロストリップアンテナを示す上面斜視図である。

【図2】 本実施形態のマイクロストリップアンテナの別の態様を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、第1の発明（出願時請求項1～8、26～31）を第1の実施の形態に基づいて、図面を参照しながら説明し、

第2の発明（出願時請求項9～16、26～31）を第2の実施の形態に基づいて、図面を参照しながら説明し、

第3の発明（出願時請求項17～21、26～31）を第3の実施の形態に基づいて、図面を参照しながら説明し、

第4の発明（出願時請求項22～25、26～31）を第4の実施の形態に基づいて、

図面を参照しながら説明する。

尚、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。また、例えば「1～10」は特に断りがなければ「1以上」から「10以下」を表す。

【0019】

<第1の実施形態>

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、
熱硬化性樹脂（A）と、高誘電率充填剤（C）と、を含む。

以下、各成分について説明する

【0020】

。

〔熱硬化性樹脂（A）〕

本実施形態において、熱硬化性樹脂（A）としては、シアネート樹脂、エポキシ樹脂、ラジカル重合性の炭素－炭素二重結合を1分子内に2つ以上有する樹脂、およびマレイミド樹脂から選択される一種または二種以上を用いることができる。これらの中でも、本発明の効果および熱伝導性ペーストの接着性を向上させる観点からは、エポキシ樹脂（A1）を含むことが特に好ましい。

【0021】

エポキシ樹脂（A1）は、1分子内にエポキシ基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般を用いることができ、その分子量や分子構造は限定されない。

【0022】

エポキシ樹脂（A1）は、例えばビフェニル型エポキシ樹脂；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；スチルベン型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、アルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂等に例示されるトリスフェノール型エポキシ樹脂等の多官能エポキシ樹脂；フェニレン骨格を有するフェノールアララルキル型エポキシ樹脂、フェニレン骨格を有するナフトールアララルキル型エポキシ樹脂、ビフェニレン骨格を有するフェノールアララルキル型エポキシ樹脂、ビフェニレン骨格を有するナフトールアララルキル型エポキシ樹脂等のフェノールアララルキル型エポキシ樹脂；ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレンの2量体をグリシジルエーテル化して得られるエポキシ樹脂等のナフトール型エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート等のトリアジン核含有エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂等の有橋環状炭化水素化合物変性フェノール型エポキシ樹脂からなる群から選択される1種類または2種類以上を含む。

【0023】

本発明の効果の観点から、これらの内、ノボラック型エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂、およびフェノールアララルキル型エポキシ樹脂を好ましく用いることができる。また、同様の観点から、エポキシ樹脂は、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニレン骨格を有するフェノールアララルキル型エポキシ樹脂およびトリフェニルメタン型エポキシ樹脂からなる群から選択される1種以上を含むことが好ましく、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂およびビフェニレン骨格を有するフェノールアララルキル型エポキシ樹脂からなる群から選択される1種以上を含むことがより好ましい。

【0024】

エポキシ樹脂（A1）は、本発明の効果の観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上含むことができる。また、エポキシ樹脂（A1）は典型的には、20質量%以下、より好ましくは18質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下含むことができる。

【0025】

〔高誘電率充填剤（C）〕

本実施形態において、高誘電率充填剤（Ｃ）としては、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、ジルコン酸マグネシウム、ジルコン酸ストロンチウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ジルコニウム、チタン酸亜鉛、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ニオブ酸マグネシウム酸バリウム、またはジルコン酸カルシウム等を挙げることができ、これらから選択される１種または２種以上を用いることができる。

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、これらの高誘電率充填剤（Ｃ）を含むことにより、高誘電率および低誘電正接に優れ、高周波帯においてもこれらの効果に優れる。

【００２６】

高誘電率充填剤（Ｃ）としては、本発明の効果の観点、特に低誘電正接の観点から、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウムがより好ましい。

10

【００２７】

高誘電率充填剤（Ｃ）の形状は、粒状、不定形、フレーク状などであり、これらの形状の高誘電率充填剤を任意の比率で用いることができる。高誘電率充填剤の平均粒子径は、本発明の効果の観点や流動性・充填性の観点から、好ましくは０．１ μm以上５０ μm以下、より好ましくは０．３ μm以上２０ μm以下、さらに好ましくは０．５ μm以上１０ μm以下である。

【００２８】

高誘電率充填剤（Ｃ）の配合量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは２０質量％～８０質量％、より好ましくは３０質量％～７０質量％、さらに好ましくは４０質量％～６０質量％の範囲である。高誘電率充填剤（Ｃ）の添加量が上記範囲であると、得られる硬化物の誘電率がより低くなるとともに、成形品の製造にも優れる。

20

【００２９】

〔活性エステル硬化剤（Ｂ１）〕

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、さらに活性エステル硬化剤（Ｂ１）を含むことができる。

活性エステル硬化剤（Ｂ１）としては、１分子中に１個以上の活性エステル基を有する化合物を用いることができる。中でも、活性エステル硬化剤（Ｂ１）としては、フェノールエステル類、チオフェノールエステル類、Ｎ－ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の、反応活性の高いエステル基を１分子中に２個以上有する化合物が好ましい。

30

【００３０】

活性エステル硬化剤（Ｂ１）の好ましい具体例としては、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル硬化剤、ナフタレン構造を含む活性エステル硬化剤、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル硬化剤、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル硬化剤が挙げられ、少なくとも１種を含むことができる。中でも、ナフタレン構造を含む活性エステル硬化剤、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル硬化剤がより好ましい。「ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造」とは、フェニレンーシクロペンチレンーフェニレンからなる２価の構造単位を表す。

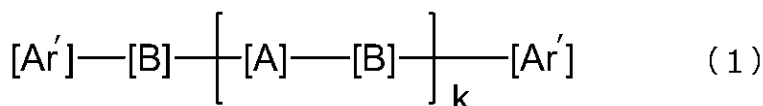
40

【００３１】

本実施形態において、活性エステル硬化剤（Ｂ１）は、例えば、以下の一般式（１）で表される構造を有する樹脂を用いることができる。

【００３２】

〔化７〕



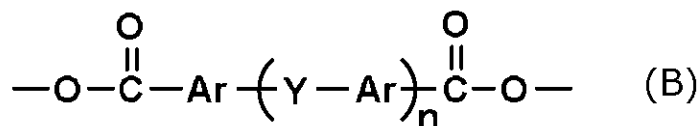
【００３３】

50

一般式 (1) において、「B」は、一般式 (B) で表される構造である。

【0034】

【化8】



【0035】

一般式 (B) 中、Ar は、置換または非置換のアリーレン基である。置換されたアリーレン基の置換基は炭素原子数 1～4 のアルキル基、炭素原子数 1～4 のアルコキシ基、フェニル基、アラルキル基等が挙げられる。

10

Y は、単結合、置換または非置換の炭素原子数 1～6 の直鎖のアルキレン基、または置換または非置換の炭素原子数 3～6 の環式のアルキレン基、置換または非置換の 2 価の芳香族炭化水素基、エーテル結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、スルフィド基、あるいはスルホン基である。前記基の置換基としては、炭素原子数 1～4 のアルキル基、炭素原子数 1～4 のアルコキシ基、フェニル基、アラルキル基等が挙げられる。

Y として好ましくは、単結合、メチレン基、 $\text{—CH(CH}_3\text{)}_2\text{—}$ 、エーテル結合、置換されていてもよいシクロアルキレン基、置換されていてもよい 9, 9-フルオレニレン基等が挙げられる。

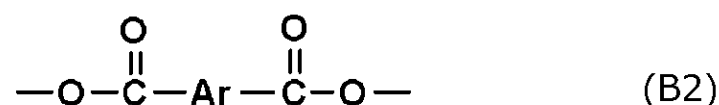
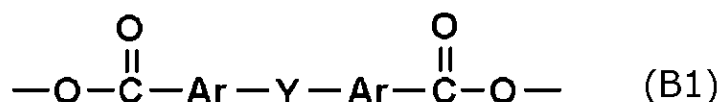
20

n は 0～4 の整数であり、好ましくは 0 または 1 である。

B は、具体的には、下記一般式 (B1) または下記一般式 (B2) で表される構造である。

【0036】

【化9】



30

【0037】

上記一般式 (B1) および上記一般式 (B2) 中、Ar および Y は、一般式 (B) と同義である。

【0038】

A は、脂肪族環状炭化水素基を介して連結された置換または非置換のアリーレン基であり、

Ar' は、置換または非置換のアリール基であり、

40

k は、繰り返し単位の平均値であり、0.25～3.5 の範囲である。

【0039】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、特定の活性エステル硬化剤を含むことにより、得られる硬化物は優れた誘電特性を有することができ、低誘電正接に優れる。

【0040】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物に用いられる活性エステル硬化剤 (B1) は、式 (B) で表される活性エステル基を有する。エポキシ樹脂と活性エステル硬化剤との硬化反応において、活性エステル硬化剤の活性エステル基はエポキシ樹脂のエポキシ基と反応して 2 級の水酸基を生じる。この 2 級の水酸基は、活性エステル硬化剤のエステル残基により封鎖される。そのため、硬化物の誘電正接が低減される。

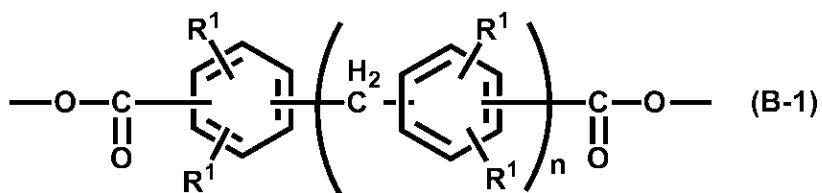
50

【 0 0 4 1 】

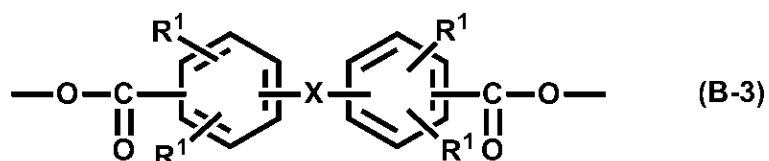
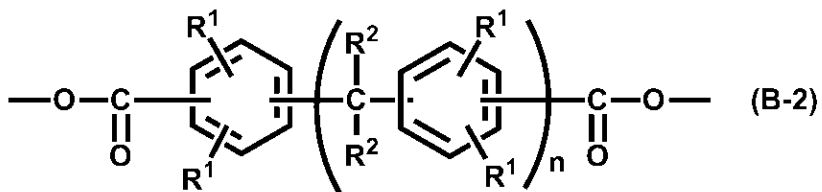
一実施形態において、上記式（B）で表される構造は、以下の式（B-1）～式（B-6）から選択される少なくとも1つであることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

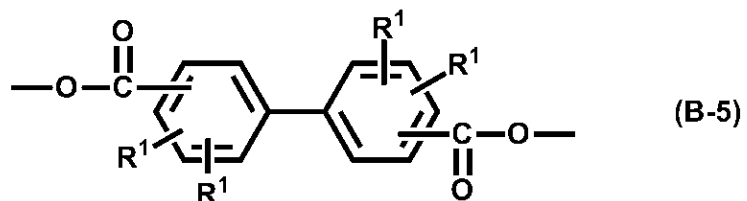
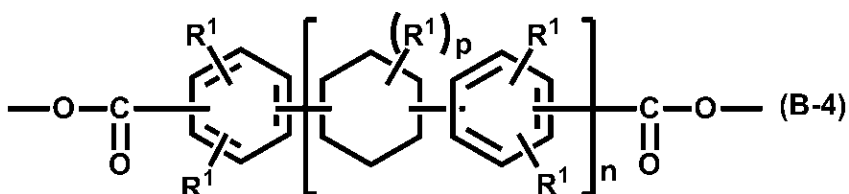
【化10】



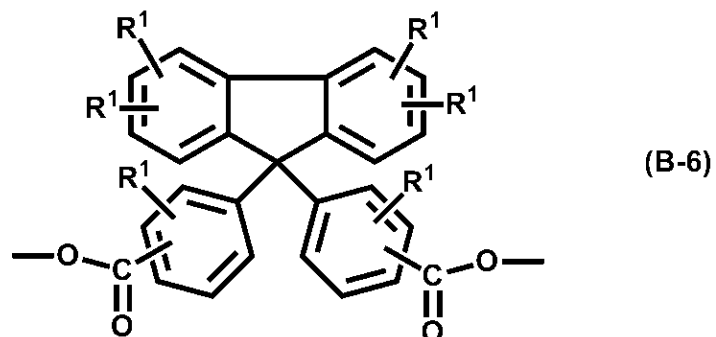
10



20



30



40

【 0 0 4 3 】

式（B-1）～（B-6）において、

R¹はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、フェニル基、アラルキル基の何れかであり、

【 0 0 4 4 】

R²はそれぞれ独立に炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、フェニル基の何れかであり、Xは炭素原子数2～6の直鎖のアルキレン基、エーテル

50

結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、スルフィド基、スルホン基のいずれかであり、
n は 0 ～ 4 の整数であり、p は 1 ～ 4 の整数である。

【0045】

上記式 (B-1) ～ (B-6) で表される構造は、いずれも配向性が高い構造であることから、これを含む活性エステル硬化剤を用いた場合、得られる熱硬化性樹脂組成物の硬化物は、低誘電正接を有するとともに、金属に対する密着性に優れ、そのため半導体封止材料として好適に用いることができる。

中でも、低誘電正接の観点から、式 (B-2)、式 (B-3) または式 (B-5) で表される構造を有する活性エステル硬化剤が好ましく、さらに式 (B-2) の n が 0 である構造、式 (B-3) の X がエーテル結合である構造、または式 (B-5) において二つのカルボニルオキシ基が 4, 4' - 位にある構造を有する活性エステル硬化剤がより好ましい。また各式中の R¹ はすべて水素原子であることが好ましい。

【0046】

式 (1) における「Ar'」はアリール基であり、例えば、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、3, 5-キシリル基、o-ビフェニル基、m-ビフェニル基、p-ビフェニル基、2-ベンジルフェニル基、4-ベンジルフェニル基、4-(α -クミル)フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等であり得る。中でも、特に誘電正接の低い硬化物が得られることから、1-ナフチル基または2-ナフチル基であることが好ましい。

【0047】

本実施形態において、式 (1) で表される活性エステル硬化剤における「A」は、脂肪族環状炭化水素基を介して連結された置換または非置換のアリーレン基であり、このようなアリーレン基としては、例えば、1分子中に二重結合を2個含有する不飽和脂肪族環状炭化水素化合物と、フェノール性化合物とを重付加反応させて得られる構造が挙げられる。

【0048】

前記1分子中に二重結合を2個含有する不飽和脂肪族環状炭化水素化合物は、例えば、ジシクロペンタジエン、シクロペンタジエンの多量体、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、5-ビニル-2-ノルボルネン、リモネン等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。これらの中でも、耐熱性に優れる硬化物が得られることからジシクロペンタジエンが好ましい。尚、ジシクロペンタジエンは石油留分中に含まれることから、工業用ジシクロペンタジエンにはシクロペンタジエンの多量体や、他の脂肪族或いは芳香族性ジエン化合物等が不純物として含有されることがあるが、耐熱性、硬化性、成形性等の性能を考慮すると、ジシクロペンタジエンの純度90質量%以上の製品を用いることが望ましい。

【0049】

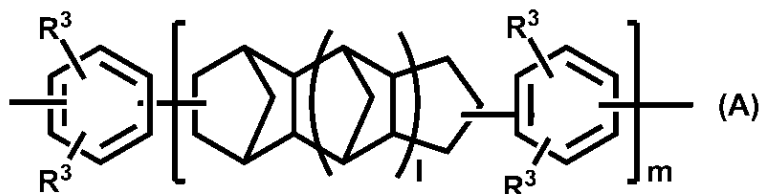
一方、前記フェノール性化合物は、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ビニルフェノール、イソプロペニルフェノール、アリルフェノール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、クロルフェノール、ブロムフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン等が挙げられ、それぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。これらの中でも、硬化性が高く硬化物における誘電特性に優れる活性エステル硬化剤となることからフェノールが好ましい。

【0050】

好ましい実施形態において、式 (1) で表される活性エステル硬化剤における「A」は、式 (A) で表される構造を有する。式 (1) における「A」が以下の構造である活性エステル硬化剤を含む熱硬化性樹脂組成物は、その硬化物が低誘電正接であり、インサート品に対する密着性に優れる。

【0051】

【化 1 1】



【0052】

式 (A) において、

R^3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数 1～4 のアルキル基、炭素原子数 1～4 のアルコキシ基、フェニル基、アラルキル基の何れかであり、

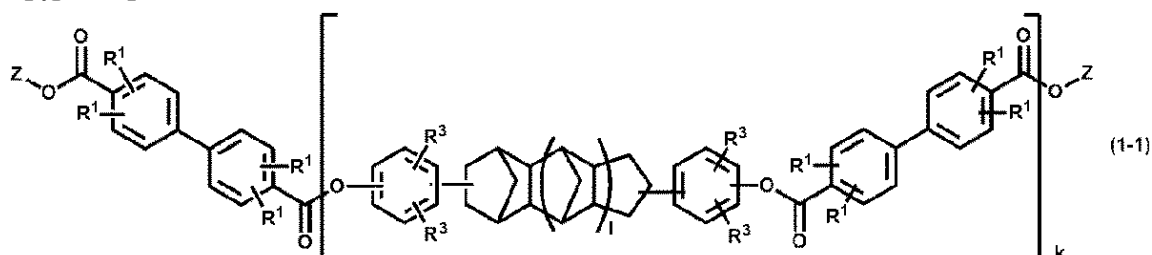
l は 0 または 1 であり、 m は 1 以上の整数である。

【0053】

式 (1) で表される活性エステル硬化剤のうち、より好ましいものとして、下記式 (1-1)、式 (1-2) および式 (1-3) で表される樹脂が挙げられ、特に好ましいものとして、下記式 (1-3) で表される樹脂が挙げられる。

【0054】

【化 1 2】

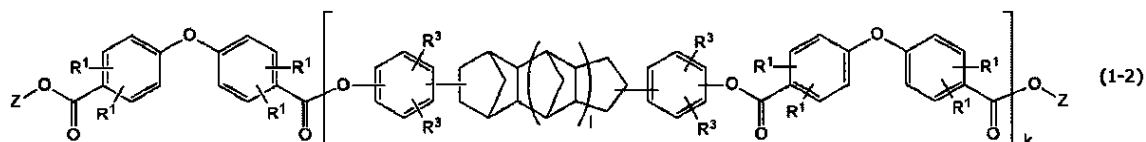


【0055】

式 (1-1) 中、 R^1 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数 1～4 のアルキル基、炭素原子数 1～4 のアルコキシ基、フェニル基、アラルキル基の何れかであり、 Z はフェニル基、ナフチル基、又は、芳香核上に炭素原子数 1～4 のアルキル基を 1～3 個有するフェニル基或いはナフチル基であり、 l は 0 又は 1 であり、 k は繰り返し単位の平均であり、0.25～3.5 である。

【0056】

【化 1 3】



【0057】

式 (1-2) 中、 R^1 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数 1～4 のアルキル基、炭素原子数 1～4 のアルコキシ基、フェニル基、アラルキル基の何れかであり、 Z はフェニル基、ナフチル基、又は、芳香核上に炭素原子数 1～4 のアルキル基を 1～3 個有するフェニル基或いはナフチル基であり、 l は 0 又は 1 であり、 k は繰り返し単位の平均であり、0.25～3.5 である。

【0058】

10

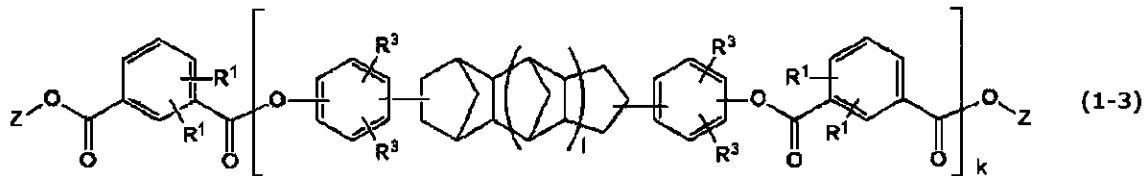
20

30

40

50

【化 1 4】



【 0 0 5 9 】

式 (1-3) 中、 R^1 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数 1～4 のアルキル基、炭素原子数 1～4 のアルコキシ基、フェニル基、アラルキル基の何れかであり、 Z はフェニル基、ナフチル基、又は、芳香核上に炭素原子数 1～4 のアルキル基を 1～3 個有するフェニル基或いはナフチル基であり、 l は 0 又は 1 であり、 k は繰り返し単位の平均であり、0.25～3.5 である。

【 0 0 6 0 】

本発明で用いられる活性エステル硬化剤 (B1) は、脂肪族環状炭化水素基を介してフェノール性水酸基を有するアリール基が複数結節された構造を有するフェノール性化合物 (a) と、芳香核含有ジカルボン酸又はそのハライド (b) と、芳香族モノヒドロキシ化合物 (c) とを反応させる、公知の方法により製造することができる。

【 0 0 6 1 】

上記フェノール性化合物 (a) と、芳香核含有ジカルボン酸又はそのハライド (b) と、芳香族モノヒドロキシ化合物 (c) との反応割合は、所望の分子設計に応じて適宜調整することができるが、中でも、より硬化性の高い活性エステル硬化剤が得られることから、芳香核含有ジカルボン酸又はそのハライド (b) が有するカルボキシル基又は酸ハライド基の合計 1 モルに対し、前記フェノール性化合物 (a) が有するフェノール性水酸基が 0.25～0.90 モルの範囲となり、かつ、前記芳香族モノヒドロキシ化合物 (c) が有するヒドロキシル基が 0.10～0.75 モルの範囲となる割合で各原料を用いることが好ましく、前記フェノール性化合物 (a) が有するフェノール性水酸基が 0.50～0.75 モルの範囲となり、かつ、前記芳香族モノヒドロキシ化合物 (c) が有するヒドロキシル基が 0.25～0.50 モルの範囲となる割合で各原料を用いることがより好ましい。

【 0 0 6 2 】

また、活性エステル硬化剤 (B1) の官能基当量は、樹脂構造中に有するアリールカルボニルオキシ基およびフェノール性水酸基の合計を樹脂の官能基数とした場合、硬化性に優れ、誘電率及び誘電正接の低い硬化物が得られることから、 200 g/e q 以上 230 g/e q 以下の範囲であることが好ましく、 210 g/e q 以上 220 g/e q 以下の範囲であることがより好ましい。

【 0 0 6 3 】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物において、活性エステル硬化剤 (B1) とエポキシ樹脂 (A1) との配合量は、硬化性に優れ、誘電正接の低い硬化物が得られることから、活性エステル硬化剤 (B1) 中の活性基の合計 1 当量に対して、エポキシ樹脂 (A1) 中のエポキシ基が 0.8～1.2 当量となる割合であることが好ましい。ここで、活性エステル硬化剤 (B1) 中の活性基とは、樹脂構造中に有するアリールカルボニルオキシ基及びフェノール性水酸基を指す。

【 0 0 6 4 】

本実施形態の組成物において、活性エステル硬化剤 (B1) は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは 0.2 質量% 以上 15 質量% 以下、より好ましくは 0.5 質量% 以上 10 質量% 以下、さらに好ましくは 1.0 質量% 以上 7 質量% 以下の量で用いられる。

特定の活性エステル硬化剤を上記範囲で含むことにより、得られる硬化物はより優れた誘電特性を有することができ、低誘電正接にさらに優れる。

【 0 0 6 5 】

本実施形態の樹脂阻止物は、活性エステル硬化剤（Ｂ１）と、上述の高誘電率充填剤（Ｃ）とを組み合わせる用いることにより、高誘電率および低誘電正接により優れ、高周波帯においてもこれらの効果に優れる。

上記効果の観点から、活性エステル硬化剤（Ｂ１）は、上述の高誘電率充填剤（Ｃ）１００質量部に対して、好ましくは１質量部以上３０質量部以下、より好ましくは２質量部以上２０質量部以下、さらに好ましくは３質量部以上１５質量部以下となるように含むことができる。

【００６６】

なお、本出願人は、特開２０２０－９０６１５号公報に記載のように、本発明とは異なる半導体封止用途において、エポキシ樹脂と、所定の活性エステル硬化剤と、を含む熱硬化性樹脂組成物を開発している。本発明は、同公報記載の技術に対して、高誘電率充填剤を含有する点で相違している。また、高誘電率充填剤を含有するため、活性エステル硬化剤とエポキシ樹脂の組み合わせによる作用効果も、高誘電率を有する点、さらに高周波帯において高誘電率および低誘電正接に優れる点で相違している。

【００６７】

〔その他の硬化剤〕

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、さらに活性エステル硬化剤（Ｂ１）以外の他の硬化剤を含むことができる。

硬化剤としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、イミダゾール、 BF_3 -アミン錯体、グアニジン誘導体等のアミン化合物；ジシアンジアミド、リノレン酸の２量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂等のアミド化合物；無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の酸無水物；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールフェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトールクレゾール共縮ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール化合物）、ビフェニル変性ナフトール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価ナフトール化合物）、アミノトリアジン変性フェノール樹脂（メラミンやベンゾグアニミンなどでフェノール核が連結された多価フェノール化合物）等の多価フェノール化合物が挙げられ、フェノールアラルキル樹脂が好ましい。

【００６８】

活性エステル硬化剤（Ｂ１）とともに他の硬化剤を用いる場合、他の硬化剤の配合量は、熱硬化性樹脂に対して、好ましくは０．５質量％以上２０質量％以下、より好ましくは１．０質量％以上１５質量％以下、さらに好ましくは２．０質量％以上１０質量％以下の量である。上記範囲の量で硬化剤を使用することにより、優れた硬化性を有する熱硬化性樹脂組成物が得られる。

【００６９】

〔硬化触媒（Ｄ）〕

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、さらに硬化触媒（Ｄ）を含むことができる。

硬化触媒（Ｄ）は、硬化促進剤などと呼ばれる場合もある。硬化触媒（Ｄ）は、熱硬化性樹脂（Ａ）の硬化反応を早めるものである限り特に限定されず、公知の硬化触媒を用いることができる。

【００７０】

具体的には、有機ホスフィン、テトラ置換ホスホニウム化合物、ホスホベタイン化合物、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物等のリン原子含有化合物；２－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール等

のイミダゾール類（イミダゾール系硬化促進剤）；1，8-ジアザビシクロ〔5．4．0〕ウンデセン-7、ベンジルジメチルアミン等が例示されるアミジンや3級アミン、アミジンやアミンの4級塩等の窒素原子含有化合物などを挙げることができ、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0071】

これらの中でも、硬化性を向上させ、曲げ強度などの機械強度に優れた磁性材料を得る観点からはリン原子含有化合物を含むことが好ましく、テトラ置換ホスホニウム化合物、ホスホベタイン化合物、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物等の潜伏性を有するものを含むことがより好ましく、テトラ置換ホスホニウム化合物、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物が特に好ましい。

10

【0072】

一般式（1）で表される活性エステル硬化剤（B1）と潜伏性を有する硬化触媒とを組み合わせるにより、成形性により優れるとともに、曲げ強度などの機械強度により優れた磁性材料を得ることができる。

【0073】

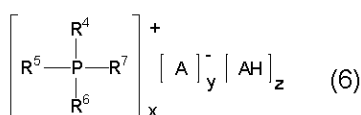
有機ホスフィンとしては、例えばエチルホスフィン、フェニルホスフィン等の第1ホスフィン；ジメチルホスフィン、ジフェニルホスフィン等の第2ホスフィン；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の第3ホスフィンが挙げられる。

20

テトラ置換ホスホニウム化合物としては、例えば下記一般式（6）で表される化合物等が挙げられる。

【0074】

【化15】



【0075】

一般式（6）において、

Pはリン原子を表す。

R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は、それぞれ独立に、芳香族基またはアルキル基を表す。

Aはヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる官能基のいずれかを芳香環に少なくとも1つ有する芳香族有機酸のアニオンを表す。

30

【0076】

AHはヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる官能基のいずれかを芳香環に少なくとも1つ有する芳香族有機酸を表す。

x、yは1～3、zは0～3であり、かつx=yである。

【0077】

一般式（6）で表される化合物は、例えば、以下のようにして得られる。

まず、テトラ置換ホスホニウムハライドと芳香族有機酸と塩基を有機溶剤に混ぜ均一に混合し、その溶液系内に芳香族有機酸アニオンを発生させる。次いで水を加えると、一般式（6）で表される化合物を沈殿させることができる。一般式（6）で表される化合物において、リン原子に結合するR⁴、R⁵、R⁶およびR⁷がフェニル基であり、かつAHはヒドロキシル基を芳香環に有する化合物、すなわちフェノール類であり、かつAは該フェノール類のアニオンであるのが好ましい。上記フェノール類としては、フェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコールなどの単環式フェノール類、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、アントラキノールなどの縮合多環式フェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール類、フェニルフェノール、ビフェ

40

50

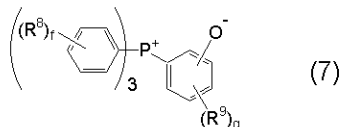
ノールなどの多環式フェノール類などが例示される。

【００７８】

ホスホバタイン化合物としては、例えば、下記一般式（７）で表される化合物等が挙げられる。

【００７９】

【化１６】



10

【００８０】

一般式（７）において、

Pはリン原子を表す。

R⁸は炭素数１～３のアルキル基、R⁹はヒドロキシル基を表す。

fは０～５であり、gは０～３である。

【００８１】

一般式（７）で表される化合物は、例えば以下のようにして得られる。

まず、第三ホスフィンであるトリ芳香族置換ホスフィンとジアゾニウム塩とを接触させ、トリ芳香族置換ホスフィンとジアゾニウム塩が有するジアゾニウム基とを置換させる工程を経て得られる。

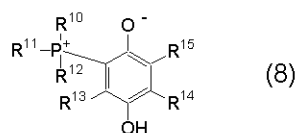
20

【００８２】

ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物としては、例えば、下記一般式（８）で表される化合物等が挙げられる。

【００８３】

【化１７】



30

【００８４】

一般式（８）において、

Pはリン原子を表す。

R¹⁰、R¹¹およびR¹²は、炭素数１～１２のアルキル基または炭素数６～１２のアリール基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。

【００８５】

R¹³、R¹⁴およびR¹⁵は水素原子または炭素数１～１２の炭化水素基を表し、互いに同一であっても異なってもよく、R¹⁴とR¹⁵が結合して環状構造となってもよい。

40

【００８６】

ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物に用いるホスフィン化合物としては、例えばトリフェニルホスフィン、トリス（アルキルフェニル）ホスフィン、トリス（アルコキシフェニル）ホスフィン、トリナフチルホスフィン、トリス（ベンジル）ホスフィン等の芳香環に無置換またはアルキル基、アルコキシ基等の置換基が存在するものが好ましく、アルキル基、アルコキシ基等の置換基としては１～６の炭素数を有するものが挙げられる。入手しやすさの観点からはトリフェニルホスフィンが好ましい。

【００８７】

また、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物に用いるキノン化合物としては、ベンゾキノン、アントラキノン類が挙げられ、中でもp-ベンゾキノンが保存安定性の点か

50

ら好ましい。

【0088】

ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物の製造方法としては、有機第三ホスフィンとベンゾキノン類の両者が溶解することができる溶媒中で接触、混合させることにより付加物を得ることができる。溶媒としてはアセトンやメチルエチルケトン等のケトン類で付加物への溶解性が低いものがよい。しかしこれに限定されるものではない。

【0089】

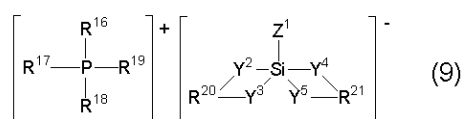
一般式(8)で表される化合物において、リン原子に結合する R^{10} 、 R^{11} および R^{12} がフェニル基であり、かつ R^{13} 、 R^{14} および R^{15} が水素原子である化合物、すなわち1,4-ベンゾキノンとトリフェニルホスフィンを付加させた化合物が封止用樹脂組成物の硬化物の熱時弾性率を低下させる点で好ましい。

【0090】

ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物としては、例えば下記一般式(9)で表される化合物等が挙げられる。

【0091】

【化18】



【0092】

一般式(9)において、

Pはリン原子を表し、Siは珪素原子を表す。

【0093】

R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は、それぞれ、芳香環または複素環を有する有機基、あるいは脂肪族基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。

R^{20} は、基 Y^2 および Y^3 と結合する有機基である。

R^{21} は、基 Y^4 および Y^5 と結合する有機基である。

【0094】

Y^2 および Y^3 は、プロトン供与性基がプロトンを放出してなる基を表し、同一分子内の基 Y^2 および Y^3 が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。

【0095】

Y^4 および Y^5 はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基を表し、同一分子内の基 Y^4 および Y^5 が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。

R^{20} 、および R^{21} は互いに同一であっても異なってもよく、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 および Y^5 は互いに同一であっても異なってもよい。

Z^1 は芳香環または複素環を有する有機基、あるいは脂肪族基である。

【0096】

一般式(9)において、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、ヒドロキシナフチル基、ベンジル基、メチル基、エチル基、n-ブチル基、n-オクチル基およびシクロヘキシル基等が挙げられ、これらの中でも、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基等のアルキル基、アルコキシ基、水酸基などの置換基を有する芳香族基もしくは無置換の芳香族基がより好ましい。

【0097】

一般式(9)において、 R^{20} は、 Y^2 および Y^3 と結合する有機基である。同様に、 R^{21} は、基 Y^4 および Y^5 と結合する有機基である。 Y^2 および Y^3 はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の基 Y^2 および Y^3 が珪素原子と結合して

キレート構造を形成するものである。同様に Y^4 および Y^5 はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の基 Y^4 および Y^5 が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。基 R^{20} および R^{21} は互いに同一であっても異なってもよく、基 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、および Y^5 は互いに同一であっても異なってもよい。このような一般式 (9) 中の $-Y^2-R^{20}-Y^3-$ 、および $Y^4-R^{21}-Y^5-$ で表される基は、プロトン供与体が、プロトンを 2 個放出してなる基で構成されるものであり、プロトン供与体としては、分子内にカルボキシル基、または水酸基を少なくとも 2 個有する有機酸が好ましく、さらには芳香環を構成する隣接する炭素にカルボキシル基または水酸基を少なくとも 2 個有する芳香族化合物が好ましく、芳香環を構成する隣接する炭素に水酸基を少なくとも 2 個有する芳香族化合物がより好ましく、例えば、カテコール、ピロガロール、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール、1, 1'-ビ-2-ナフトール、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、クロラニル酸、タンニン酸、2-ヒドロキシベンジルアルコール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 2-プロパンジオールおよびグリセリン等が挙げられるが、これらの中でも、カテコール、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレンがより好ましい。

【0098】

一般式 (9) 中の Z^1 は、芳香環または複素環を有する有機基または脂肪族基を表し、これらの具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基およびオクチル基等の脂肪族炭化水素基や、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基およびビフェニル基等の芳香族炭化水素基、グリシジルオキシプロピル基、メルカプトプロピル基、アミノプロピル基等のグリシジルオキシ基、メルカプト基、アミノ基を有するアルキル基およびビニル基等の反応性置換基等が挙げられるが、これらの中でも、メチル基、エチル基、フェニル基、ナフチル基およびビフェニル基が熱安定性の面から、より好ましい。

ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物の製造方法は、例えば以下である。

【0099】

メタノールを入れたフラスコに、フェニルトリメトキシシラン等のシラン化合物、2, 3-ジヒドロキシナフタレン等のプロトン供与体を加えて溶かし、次に室温攪拌下ナトリウムメトシド-メタノール溶液を滴下する。さらにそこへ予め用意したテトラフェニルホスホニウムブロマイド等のテトラ置換ホスホニウムハライドをメタノールに溶かした溶液を室温攪拌下滴下すると結晶が析出する。析出した結晶を濾過、水洗、真空乾燥すると、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物が得られる。

【0100】

硬化触媒 (D) を用いる場合、その含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは 0.01~1 質量%、より好ましくは 0.02~0.8 質量%である。このような数値範囲とすることにより、他の性能を過度に悪くすることなく、十分に硬化促進効果が得られる。

【0101】

〔無機充填剤〕

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、さらに、吸湿性低減、線膨張係数低減、熱伝導性向上および強度向上のために、高誘電率充填剤以外に無機充填剤を含むことができる。

【0102】

無機充填剤としては、熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、またはこれらを球形化したビーズ、ガラス繊維などが挙げられる。これらの無機充填材は単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。上記の無機充填材の中で、線膨張係数低減の観点からは熔融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましく、充填材形状は成形時の流動性および金型摩耗性の点から球形が好ましい。

【0103】

高誘電率充填剤以外の無機充填材の配合量は、成形性、熱膨張性の低減、および強度向上の観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは15質量%以上、60質量%以下、より好ましくは20質量%以上、50質量%以下の範囲とすることができる。上記範囲であれば、熱膨張性低減および成形性に優れる。

【0104】

[その他の成分]

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、上記成分に加え、必要に応じて、シランカップリング剤、離型剤、着色剤、分散剤、低応力化剤等の種々の成分を含むことができる。

【0105】

[熱硬化性樹脂組成物]

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、上述の各成分を均一に混合することにより製造できる。製造方法としては、所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、ニーダ、押出機等によって熔融混練した後、冷却、粉碎する方法を挙げることができる。得られた熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、成形条件に合うような寸法および質量でタブレット化してもよい。

【0106】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、スパイラルフローの流動長が50cm以上、好ましくは55cm以上、さらに好ましくは60cm以上である。したがって、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、成形性に優れる。

【0107】

スパイラルフロー試験は、たとえば低圧トランスファー成形機（コータキ精機（株）製「KTS-15」）を用いて、EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用の金型に金型温度175℃、注入圧力6.9MPa、硬化時間120秒の条件で樹脂成形材料を注入し、流動長を測定することにより行うことができる。

【0108】

また、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、下記条件で測定された矩形圧が0.1MPa以上、好ましくは0.15MPa以上、さらに好ましくは0.20MPa以上である。

矩形圧は、熔融粘度のパラメータであり、数値が小さい方が、熔融粘度が低い。本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、矩形圧が上記範囲であることにより、成形時における金型充填性に優れる。

【0109】

(条件)

低圧トランスファー成形機を用いて、金型温度175℃、注入速度177mm³/秒の条件にて、幅13mm、厚さ1mm、長さ175mmの矩形状の流路に熱硬化性樹脂組成物を注入し、流路の上流先端から25mmの位置に埋設した圧力センサーにて圧力の経時変化を測定し、前記熱硬化性樹脂組成物の流動時における最低圧力を算出して、この最低圧力を矩形圧とする。

【0110】

本実施形態の熱硬化性樹脂と、高誘電率充填剤と、を含む熱硬化性樹脂組成物は、200℃で90分加熱して硬化させた硬化物において、以下の誘電率および誘電正接（tan δ）を有する。

空洞共振器法による18GHzでの誘電率が10以上、好ましくは12以上、より好ましくは13以上、特に好ましくは14以上とすることができる。

空洞共振器法による18GHzでの誘電正接（tan δ）が0.04以下、好ましくは0.03以下、より好ましくは0.02以下、特に好ましくは0.015以下とすることができる。

【0111】

本実施形態の樹脂組成物から得られる硬化物は、高周波帯において高誘電率および低誘電正接に優れることから、高周波化ひいては回路の短縮化および通信機器等の小型化を図ることができる。マイクロストリップアンテナを形成する材料、誘電体導波路を形成する材

10

20

30

40

50

料、さらに電磁波吸収体を形成する材料等として好適に用いることができる。

【0112】

<第2の実施形態>

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂（A）と、硬化剤（B）と、高誘電率充填剤（C）と、を含む。

以下、各成分について説明する

【0113】

[熱硬化性樹脂（A）]

本実施形態において、熱硬化性樹脂（A）としては、シアネート樹脂、エポキシ樹脂、ラジカル重合性の炭素-炭素二重結合を1分子内に2つ以上有する樹脂、およびマレイミド樹脂から選択される一種または二種以上を用いることができる。これらの中でも、本発明の効果の観点からは、エポキシ樹脂（A1）を含むことが特に好ましい。

本実施形態において、エポキシ樹脂（A1）の好ましい具体例としては、上述の第1の実施形態におけるエポキシ樹脂（A1）に記載したものが挙げられる。

【0114】

熱硬化性樹脂（A）は、本発明の効果の観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、5質量%以上、好ましくは8質量%以上含むことができる。また、熱硬化性樹脂（A）は典型的には、20質量%以下、好ましくは15質量%以下含むことができる。

【0115】

[硬化剤（B）]

本実施形態において、硬化剤（B）は、本発明の効果を奏する範囲で公知の硬化剤を用いることができるが、活性エステル硬化剤（B1）および／またはフェノール硬化剤（B2）を含むことができる。

【0116】

（活性エステル硬化剤（B1））

活性エステル硬化剤（B1）としては、1分子中に1個以上の活性エステル基を有する化合物を用いることができる。中でも、活性エステル硬化剤としては、フェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の、反応活性の高いエステル基を1分子中に2個以上有する化合物が好ましい。

【0117】

活性エステル硬化剤（B1）の好ましい具体例としては、上述の第1の実施形態における活性エステル硬化剤（B1）に記載したものが挙げられ、同様に製造することができる。

【0118】

また、活性エステル硬化剤（B1）の官能基当量は、樹脂構造中に有するアリアルカルボニルオキシ基およびフェノール性水酸基の合計を樹脂の官能基数とした場合、硬化性に優れ、誘電正接の低い硬化物が得られることから、 200 g/e q 以上 230 g/e q 以下の範囲であることが好ましく、 210 g/e q 以上 220 g/e q 以下の範囲であることがより好ましい。

【0119】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物において、活性エステル硬化剤（B1）とエポキシ樹脂（A1）との配合量は、硬化性に優れ、誘電正接の低い硬化物が得られることから、活性エステル硬化剤（B1）中の活性基の合計1当量に対して、エポキシ樹脂（A1）中のエポキシ基が0.8～1.2当量となる割合であることが好ましい。ここで、活性エステル硬化剤（B1）中の活性基とは、樹脂構造中に有するアリアルカルボニルオキシ基及びフェノール性水酸基を指す。

【0120】

本実施形態の組成物において、活性エステル硬化剤（B1）は、樹脂組成物全体に対して、好ましくは0.2質量%以上15質量%以下、より好ましくは0.5質量%以上10質量%以下、さらに好ましくは1.0質量%以上7質量%以下の量で用いられる。

特定の活性エステル硬化剤（Ｂ１）を上記範囲で含むことにより、得られる硬化物はより優れた誘電特性を有することができ、低誘電正接にさらに優れる。

【０１２１】

本実施形態の樹脂組成物は、活性エステル硬化剤（Ｂ１）と、後述の高誘電率充填剤（Ｃ）とを組み合わせることで用いることにより、低誘電正接により優れ、高周波帯においてもこれらの効果に優れる。

上記効果の観点から、活性エステル硬化剤（Ｂ１）は、上述の高誘電率充填剤（Ｃ）１００質量部に対して、好ましくは１質量部以上３０質量部以下、より好ましくは２質量部以上２０質量部以下、さらに好ましくは３質量部以上１５質量部以下となるように含むことができる。

【０１２２】

なお、本出願人は、特開２０２０－９０６１５号公報に記載のように、本発明とは異なる半導体封止用途において、エポキシ樹脂と、所定の活性エステル硬化剤と、を含む樹脂組成物を開発している。本発明は、同公報記載の技術に対して、高誘電率充填剤を含有する点で相違している。また、高誘電率充填剤を含有するため、活性エステル硬化剤と熱硬化性樹脂の組み合わせによる作用効果も、高周波帯において低誘電正接に優れる点で相違している。

【０１２３】

（フェノール硬化剤（Ｂ２））

フェノール硬化剤（Ｂ２）としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトール－フェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトール－クレゾール共縮ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール化合物）、ビフェニル変性ナフトール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価ナフトール化合物）、アミノトリアジン変性フェノール樹脂（メラミンやベンゾグアニミンなどでフェノール核が連結された多価フェノール化合物）等の多価フェノール化合物が挙げられる。

【０１２４】

フェノール硬化剤（Ｂ２）の配合量は、熱硬化性樹脂（Ａ）に対して、好ましくは、２０質量％以上７０質量％以下の量である。上記範囲の量で硬化剤を使用することにより、優れた硬化性を有する樹脂組成物が得られる。

【０１２５】

本実施形態の組成物において、フェノール硬化剤（Ｂ２）は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは０．２質量％以上１５質量％以下、より好ましくは０．５質量％以上１０質量％以下、さらに好ましくは１．０質量％以上７質量％以下の量で用いられる。

特定のフェノール硬化剤（Ｂ２）を上記範囲で含むことにより、得られる硬化物はより優れた誘電特性を有することができ、低誘電正接にさらに優れる。

【０１２６】

本実施形態の硬化剤（Ｂ）は、活性エステル硬化剤（Ｂ１）およびフェノール硬化剤（Ｂ２）以外の他の硬化剤を含むことができる。

他の硬化剤としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、イミダゾール、ＢＦ₃－アミン錯体、グアニジン誘導体等のアミン化合物；ジシアンジアミド、リノレン酸の２量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂等のアミド化合物；無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の酸無水物；等が挙げられる。

【０１２７】

〔高誘電率充填剤（Ｃ）〕

本実施形態において、高誘電率充填剤（Ｃ）は、チタン酸マグネシウムを含む。

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、高誘電率充填剤（Ｃ）としてチタン酸マグネシウムを含むことにより、低誘電正接に優れ、高周波帯においても当該効果に優れる。

前記高誘電率充填剤（Ｃ）は、チタン酸マグネシウムとともに、さらにチタン酸カルシウムを含むことが好ましい。これにより、低誘電正接にさらに優れ、高周波帯においても当該効果にさらに優れる。

〔０１２８〕

前記高誘電率充填剤（Ｃ）は、さらに、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコン酸マグネシウム、ジルコン酸ストロンチウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ジルコニウム、チタン酸亜鉛、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ニオブ酸マグネシウム酸バリウム、およびジルコン酸カルシウム等から選択される少なくとも１種を含むことができる。

10

〔０１２９〕

高誘電率充填剤（Ｃ）の形状は、粒状、不定形、フレーク状などであり、これらの形状の高誘電率充填剤（Ｃ）を任意の比率で用いることができる。高誘電率充填剤（Ｃ）の平均粒子径は、本発明の効果の観点や流動性・充填性の観点から、好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

〔０１３０〕

高誘電率充填剤（Ｃ）の配合量は、樹脂組成物 $100\text{ 質量}\%$ 中に、好ましくは $10\text{ 質量}\%$ 以上、 $90\text{ 質量}\%$ 以下、より好ましくは $20\text{ 質量}\%$ 以上、 $88\text{ 質量}\%$ 以下、さらに好ましくは $40\text{ 質量}\%$ 以上、 $85\text{ 質量}\%$ 以下の範囲である。高誘電率充填剤（Ｃ）の添加量が上記範囲であると、得られる硬化物の誘電正接がより低くなるとともに、成形品の製造にも優れる。

20

高誘電率充填剤（Ｃ）がチタン酸マグネシウムのみからなる場合、チタン酸マグネシウムの配合量は、樹脂組成物 $100\text{ 質量}\%$ 中に、好ましくは $30\text{ 質量}\%$ 以上、 $90\text{ 質量}\%$ 以下、より好ましくは $35\text{ 質量}\%$ 以上、 $88\text{ 質量}\%$ 以下、さらに好ましくは $40\text{ 質量}\%$ 以上、 $85\text{ 質量}\%$ 以下の範囲である。

高誘電率充填剤（Ｃ）がチタン酸マグネシウムおよびチタン酸カルシウムからなる場合、これらの合計の配合量は、樹脂組成物 $100\text{ 質量}\%$ 中に、好ましくは $30\text{ 質量}\%$ 以上、 $90\text{ 質量}\%$ 以下、より好ましくは $35\text{ 質量}\%$ 以上、 $88\text{ 質量}\%$ 以下、さらに好ましくは $40\text{ 質量}\%$ 以上、 $85\text{ 質量}\%$ 以下の範囲である。

30

〔０１３１〕

〔硬化触媒（Ｄ）〕

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、さらに硬化触媒（Ｄ）を含むことができる。

硬化触媒（Ｄ）は、硬化促進剤などと呼ばれる場合もある。硬化触媒（Ｄ）は、熱硬化性樹脂（Ａ）の硬化反応を早めるものである限り特に限定されず、公知の硬化触媒を用いることができる。

硬化触媒（Ｄ）の好ましい具体例としては、上述の第１の実施形態における硬化触媒（Ｄ）に記載したものが挙げられ、同様に製造することができる。

40

〔０１３２〕

硬化触媒（Ｄ）を用いる場合、その含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは $0.01\text{ 質量}\%$ 以上、 $1\text{ 質量}\%$ 以下、より好ましくは $0.02\text{ 質量}\%$ 以上、 $0.8\text{ 質量}\%$ 以下である。このような数値範囲とすることにより、他の性能を過度に悪くすることなく、十分に硬化促進効果が得られる。

〔０１３３〕

〔無機充填剤〕

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、さらに、吸湿性低減、線膨張係数低減、熱伝導性向上および強度向上のために、高誘電率充填剤（Ｃ）以外に無機充填剤を含むことができ

50

る。

【0134】

無機充填剤としては、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、またはこれらを球形化したビーズ、ガラス繊維などが挙げられる。これらの無機充填材は単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。上記の無機充填材の中で、線膨張係数低減の観点からは溶融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましく、充填材形状は成形時の流動性および金型摩耗性の点から球形が好ましい。

【0135】

高誘電率充填剤(C)以外の無機充填材の配合量は、成形性、熱膨張性の低減、および強度向上の観点から、樹脂組成物全体に対して、好ましくは15質量%以上、60質量%以下、より好ましくは20質量%以上、50質量%以下の範囲とすることができる。上記範囲であれば、熱膨張性低減および成形性に優れる。

【0136】

[その他の成分]

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、上記成分に加え、必要に応じて、シランカップリング剤、離型剤、着色剤、分散剤、低応力化剤等の種々の成分を含むことができる。

【0137】

[熱硬化性樹脂組成物]

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、下記熱硬化性樹脂(A)と、硬化剤(B)として下記活性エステル硬化剤(B1)および／または下記フェノール硬化剤(B2)と、下記高誘電率充填剤(C)と、を組み合わせ含むことができる。

(熱硬化性樹脂(A))

好ましくは、シアネート樹脂、エポキシ樹脂、ラジカル重合性の炭素-炭素二重結合を1分子内に2つ以上有する樹脂、およびマレイミド樹脂から選択される一種または二種以上を含む。

さらに好ましくは、エポキシ樹脂を含む。

【0138】

(活性エステル硬化剤(B1))

ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル硬化剤、ナフタレン構造を含む活性エステル硬化剤、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル硬化剤、およびフェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル硬化剤から選択される少なくとも1種を含む。

好ましくは、ナフタレン構造を含む活性エステル硬化剤、およびジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル硬化剤から選択される少なくとも1種を含む。

さらに好ましくは、前記一般式(1)で表される構造を備える活性エステル硬化剤である。

なお、上述の熱硬化性樹脂(A)と、活性エステル硬化剤(B1)を含む硬化剤(B)とは、各々の例示を任意に組み合わせることができる。

【0139】

(フェノール硬化剤(B2))

フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂(ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール化合物)、ビフェニル変性ナフトール樹脂(ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価ナフトール化合物)、およびアミノトリアジン変性フェノール樹脂(メラミンやベンゾグアナミンなどでフェノール

10

20

30

40

50

核が連結された多価フェノール化合物) の多価フェノール化合物から選択される少なくとも1種を含む。

【0140】

(高誘電率充填剤 (C))

チタン酸マグネシウムを含む。

好ましくは、さらにチタン酸カルシウムを含む。

【0141】

さらに、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、

熱硬化性樹脂 (A) を、当該組成物 100 質量%中に、好ましくは5 質量%以上20 質量%以下、より好ましくは10 質量%以上15 質量%以下の量で含むことができ、

活性エステル硬化剤 (B1) および／またはフェノール硬化剤 (B2) を、当該組成物 100 質量%中に、好ましくは0.2 質量%以上15 質量%以下、より好ましくは0.5 質量%以上10 質量%以下、さらに好ましくは1.0 質量%以上7 質量%以下の量で含むことができ、

高誘電率充填剤 (C) を、当該組成物 100 質量%中に、10 質量%以上90 質量%以下、より好ましくは20 質量%以上88 質量%以下、さらに好ましくは40 質量%以上85 質量%以下の量で含むことができる。

【0142】

本実施形態においては、上述の熱硬化性樹脂 (A) と、活性エステル硬化剤 (B1) および／またはフェノール硬化剤 (B2) を含む硬化剤 (B) と、高誘電率充填剤 (C) と、を組み合わせて含むことにより、低誘電正接により優れた誘電体基板が得られる熱硬化性樹脂組成物を提供することができる。

【0143】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、上述の各成分を均一に混合することにより製造できる。製造方法としては、所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、ニーダ、押出機等によって溶融混練した後、冷却、粉碎する方法を挙げることができる。得られた熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、成形条件に合うような寸法および質量でタブレット化してもよい。

【0144】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、スパイラルフローの流動長が50 cm以上、好ましくは55 cm以上、さらに好ましくは60 cm以上である。したがって、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、成形性に優れる。

【0145】

スパイラルフロー試験は、たとえば低圧トランスファー成形機 (コータキ精機 (株) 製「KTS-15」) を用いて、EMMI-1-66 に準じたスパイラルフロー測定用の金型に金型温度175℃、注入圧力6.9 MPa、硬化時間120秒の条件で樹脂成形材料を注入し、流動長を測定することにより行うことができる。

【0146】

また、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、下記条件で測定された矩形圧が0.1 MPa以上、好ましくは0.15 MPa以上、さらに好ましくは0.20 MPa以上である。

矩形圧は、溶融粘度のパラメータであり、数値が小さい方が、溶融粘度が低い。本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、矩形圧が上記範囲であることにより、成形時における金型充填性に優れる。

【0147】

(条件)

低圧トランスファー成形機を用いて、金型温度175℃、注入速度177 mm³/秒の条件にて、幅13 mm、厚さ1 mm、長さ175 mmの矩形状の流路に樹脂組成物を注入し、流路の上流先端から25 mmの位置に埋設した圧力センサーにて圧力の経時変化を測定し、前記樹脂組成物の流動時における最低圧力を算出して、この最低圧力を矩形圧とする。

【0148】

本実施形態の熱硬化性樹脂（A）と、活性エステル硬化剤と、高誘電率充填剤（C）と、を含む樹脂組成物は、200℃で90分加熱して硬化させた硬化物において、以下の誘電正接（ $\tan \delta$ ）を有する。

空洞共振器法による25GHzでの誘電正接（ $\tan \delta$ ）が0.04以下、好ましくは0.03以下、より好ましくは0.02以下、特に好ましくは0.015以下とすることができる。

【0149】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物から得られる硬化物は、高周波帯において低誘電正接に優れることから、高周波化を図ることができ、マイクロストリップアンテナを形成する材料、誘電体導波路を形成する材料、さらに電磁波吸収体を形成する材料等として好適に用いることができる。

【0150】

本実施形態の樹脂組成物は、200℃で90分加熱して硬化させた硬化物において、以下の誘電率を有する。

空洞共振器法による25GHzでの誘電率が2以上、好ましくは3以上、より好ましくは4以上、特に好ましくは5以上とすることができる。

【0151】

<第3の実施形態>

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂（A）としてエポキシ樹脂（A1）と、硬化剤（B）と、高誘電率充填剤（C）と、を含む。

以下、各成分について説明する

【0152】

[エポキシ樹脂（A1）]

エポキシ樹脂（A1）としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ナフトールアララルキル型エポキシ樹脂、フェノールアララルキル型エポキシ樹脂等を挙げることができ、これらから選択される少なくとも1種を含む。なお、フェノールアララルキル型エポキシ樹脂は、ビフェニレン骨格含有フェノールアララルキル型エポキシ樹脂を含まない。

本実施形態において、エポキシ樹脂（A1）は、本発明の効果の観点から、ナフトールアララルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が好ましく、ナフトールアララルキル型エポキシ樹脂がより好ましい。

エポキシ樹脂（A1）は、その他のエポキシ樹脂として、ビフェニルアララルキル型エポキシ樹脂等を組み合わせて含むことができる。

【0153】

エポキシ樹脂（A1）は、本発明の効果の観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、5質量%以上20質量%以下、好ましくは10質量%以上15質量%以下含むことができる。

【0154】

[硬化剤（B）]

本実施形態において、硬化剤（B）は、活性エステル硬化剤（B1）および／またはフェノール硬化剤（B2）を含む。

（活性エステル硬化剤（B1））

活性エステル硬化剤（B1）としては、1分子中に1個以上の活性エステル基を有する化合物を用いることができる。中でも、活性エステル硬化剤としては、フェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の、反応活性の高いエステル基を1分子中に2個以上有する化合物が好ましい。

本実施形態においては、前述の特定のエポキシ樹脂（A1）と、硬化剤（B）として活

10

20

30

40

50

性エステル硬化剤（Ｂ１）とを組み合わせることで、高誘電率および低誘電正接に優れた誘電体基板を得ることができる。

【０１５５】

活性エステル硬化剤（Ｂ１）の好ましい具体例としては、上述の第１の実施形態における活性エステル硬化剤（Ｂ１）に記載したものが挙げられ、同様に製造することができる。

【０１５６】

また、活性エステル系硬化剤（Ｂ１）の官能基当量は、樹脂構造中に有するアリールカルボニルオキシ基およびフェノール性水酸基の合計を樹脂の官能基数とした場合、硬化性に優れ、誘電正接の低い硬化物が得られることから、 200 g/e q 以上 230 g/e q 以下の範囲であることが好ましく、 210 g/e q 以上 220 g/e q 以下の範囲であることがより好ましい。

10

【０１５７】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物において、活性エステル硬化剤（Ｂ１）とエポキシ樹脂（Ａ１）との配合量は、硬化性に優れ、誘電正接の低い硬化物が得られることから、活性エステル硬化剤中の活性基の合計１当量に対して、エポキシ樹脂（Ａ１）中のエポキシ基が０．８～１．２当量となる割合であることが好ましい。ここで、活性エステル硬化剤中の活性基とは、樹脂構造中に有するアリールカルボニルオキシ基及びフェノール性水酸基を指す。

【０１５８】

本実施形態の組成物において、活性エステル硬化剤（Ｂ１）は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは０．２質量％以上１５質量％以下、より好ましくは０．５質量％以上１０質量％以下、さらに好ましくは１．０質量％以上７質量％以下の量で用いられる。

20

特定の活性エステル硬化剤（Ｂ１）を上記範囲で含むことにより、得られる硬化物はより優れた誘電特性を有することができ、低誘電正接にさらに優れる。

【０１５９】

本実施形態の樹脂組成物は、活性エステル硬化剤（Ｂ１）と、後述の高誘電率充填剤（Ｃ）とを組み合わせることで、高誘電率および低誘電正接により優れ、高周波帯においてもこれらの効果に優れる。

上記効果の観点から、活性エステル硬化剤（Ｂ１）は、後述の高誘電率充填剤（Ｃ）１００質量部に対して、好ましくは１質量部以上３０質量部以下、より好ましくは２質量部以上２０質量部以下、さらに好ましくは３質量部以上１５質量部以下となるように含むことができる。

30

【０１６０】

なお、本出願人は、特開２０２０－９０６１５号公報に記載のように、本発明とは異なる半導体封止用途において、エポキシ樹脂と、所定の活性エステル硬化剤と、を含む樹脂組成物を開発している。本発明は、同公報記載の技術に対して、高誘電率充填剤を含有する点で相違している。また、高誘電率充填剤を含有するため、活性エステル硬化剤とエポキシ樹脂の組み合わせによる作用効果も、高誘電率を有する点、さらに高周波帯において高誘電率および低誘電正接に優れる点で相違している。

【０１６１】

40

（フェノール硬化剤（Ｂ２））

フェノール硬化剤（Ｂ２）としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトール－フェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトール－クレゾール共縮ノボラック樹脂、ビスフェニル変性フェノール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール化合物）、ビスフェニル変性ナフトール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価ナフトール化合物）、アミノトリアジン変性フェノール樹脂（メラミンやベンゾグアナミンなどでフェノール核が連結された多価フェノール化合物）等の多価フェノール

50

ル化合物が挙げられる。

【0162】

フェノール硬化剤（B2）の配合量は、エポキシ樹脂（A1）に対して、好ましくは、20質量%以上70質量%以下の量である。上記範囲の量で硬化剤を使用することにより、優れた硬化性を有する樹脂組成物が得られる。

【0163】

硬化剤（B）が活性エステル硬化剤（B1）およびフェノール硬化剤（B2）を含む場合、活性エステル硬化剤aに対するフェノール硬化剤bの含有量の比（b（質量部）／a（質量部））は、好ましくは0.5以上8以下、より好ましくは1以上5以下、さらに好ましくは1.5以上3以下とすることができる。

10

活性エステル硬化剤（B1）およびフェノール硬化剤（B2）を上記の比で含むことにより、得られる硬化物はより優れた誘電特性を有することができ、低誘電正接にさらに優れる。

【0164】

本実施形態の組成物において、活性エステル硬化剤（B1）および／またはフェノール硬化剤（B2）を含む硬化剤（B）は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは0.2質量%以上15質量%以下、より好ましくは0.5質量%以上10質量%以下、さらに好ましくは1.0質量%以上7質量%以下の量で用いられる。

硬化剤（B）を上記範囲で含むことにより、得られる硬化物はより優れた誘電特性を有することができ、低誘電正接にさらに優れる。

20

【0165】

〔高誘電率充填剤（C）〕

本実施形態において、高誘電率充填剤（C）としては、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、ジルコン酸マグネシウム、ジルコン酸ストロンチウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ジルコニウム、チタン酸亜鉛、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ニオブ酸マグネシウム酸バリウム、ジルコン酸カルシウム等を挙げることができ、これらから選択される少なくとも1種を含むことができる。

本発明の効果の観点から、高誘電率充填剤（C）としては、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、およびチタン酸マグネシウムから選択される少なくとも1種であることが好ましく、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウムがさらに好ましい。

30

【0166】

高誘電率充填剤（C）の形状は、粒状、不定形、フレーク状などであり、これらの形状の高誘電率充填剤（C）を任意の比率で用いることができる。高誘電率充填剤（C）の平均粒子径は、本発明の効果の観点や流動性・充填性の観点から、好ましくは0.1μm以上50μm以下、より好ましくは0.3μm以上20μm以下、さらに好ましくは0.5μm以上10μm以下である。

【0167】

高誘電率充填剤（C）の配合量は、熱硬化性樹脂組成物100質量%中に、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上の範囲である。上限値は80質量%程度である。

40

高誘電率充填剤（C）の添加量が上記範囲であると、得られる硬化物の高誘電率および低誘電正接により優れるとともに、成形品の製造にも優れる。

【0168】

〔硬化触媒（D）〕

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、さらに硬化触媒（D）を含むことができる。

硬化触媒（D）は、硬化促進剤などと呼ばれる場合もある。硬化触媒（D）は、熱硬化性樹脂の硬化反応を早めるものである限り特に限定されず、公知の硬化触媒を用いることができる。

硬化触媒（D）の好ましい具体例としては、上述の第1の実施形態における硬化触媒（

50

D)に記載したものが挙げられ、同様に製造することができる。

【0169】

本実施形態において、一般式(1)で表される活性エステル硬化剤と潜伏性を有する硬化触媒とを組み合わせることで、成形性により優れるとともに、曲げ強度などの機械強度により優れた磁性材料を得ることができる。

【0170】

硬化触媒(D)を用いる場合、その含有量は、樹脂組成物全体に対して、好ましくは0.01~1質量%、より好ましくは0.02~0.8質量%である。このような数値範囲とすることにより、他の性能を過度に悪くすることなく、十分に硬化促進効果が得られる。

【0171】

[無機充填剤]

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、さらに、吸湿性低減、線膨張係数低減、熱伝導性向上および強度向上のために、高誘電率充填剤(C)以外に無機充填剤を含むことができる。

【0172】

無機充填剤としては、熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、またはこれらを球形化したビーズ、ガラス繊維などが挙げられる。これらの無機充填材は単独で用いても2種以上を組み合わせる用いてもよい。上記の無機充填材の中で、線膨張係数低減の観点からは熔融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましく、充填材形状は成形時の流動性および金型摩耗性の点から球形が好ましい。

【0173】

高誘電率充填剤(C)以外の無機充填材の配合量は、成形性、熱膨張性の低減、および強度向上の観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは15質量%以上、60質量%以下、より好ましくは20質量%以上、50質量%以下の範囲とすることができる。上記範囲であれば、熱膨張性低減および成形性に優れる。

【0174】

[その他の成分]

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、上記成分に加え、必要に応じて、シランカップリング剤、離型剤、着色剤、分散剤、低応力化剤等の種々の成分を含むことができる。

【0175】

[熱硬化性樹脂組成物]

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、下記エポキシ樹脂(A1)と、下記硬化剤(B)と、下記高誘電率充填剤(C)と、を組み合わせる含むことができる。

(エポキシ樹脂(A1))

ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、およびナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、からなる群より選択される少なくとも1種を含む。

好ましくは、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む。

さらに好ましくは、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂である。

【0176】

(硬化剤(B))

活性エステル系硬化剤(B1)および／またはフェノール系硬化剤(B2)を含む。

好ましくは活性エステル系硬化剤(B1)を含む。

(活性エステル系硬化剤(B1))

ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル系硬化剤、ナフタレン構造を含む活性エステル系硬化剤、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステ

10

20

30

40

50

ル系硬化剤、およびフェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル系硬化剤から選択される少なくとも1種を含む。

好ましくは、ナフタレン構造を含む活性エステル系硬化剤、およびジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル系硬化剤から選択される少なくとも1種を含む。

さらに好ましくは、前記一般式(1)で表される構造を備える活性エステル系硬化剤である。

【0177】

(高誘電率充填剤(C))

チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、ジルコン酸マグネシウム、ジルコン酸ストロンチウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ジルコニウム、チタン酸亜鉛、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ニオブ酸マグネシウム酸バリウム、およびジルコン酸カルシウムから選択される少なくとも1種を含む。

好ましくは、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、およびチタン酸マグネシウムから選択される少なくとも1種を含む。

さらに好ましくは、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウムから選択される少なくとも1種を含む。

なお、上述のエポキシ樹脂(A1)と、活性エステル系硬化剤(B1)および／またはフェノール系硬化剤(B2)を含む硬化剤(B)と、高誘電率充填剤(C)とは、各々の例示を任意に組み合わせることができる。

【0178】

さらに、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂(A1)を、当該組成物100質量%中に、好ましくは5質量%以上20質量%以下、より好ましくは10質量%以上15質量%以下の量で含むことができ、硬化剤(B)を、当該組成物100質量%中に、好ましくは0.2質量%以上15質量%以下、より好ましくは0.5質量%以上10質量%以下、さらに好ましくは1.0質量%以上7質量%以下の量で含むことができ、高誘電率充填剤(C)を、当該組成物100質量%中に、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上含むことができ。上限値は80質量%である。

【0179】

本実施形態においては、上述のエポキシ樹脂(A1)と、活性エステル系硬化剤(B1)を含む硬化剤(B)と、高誘電率充填剤(C)と、を組み合わせることで、高誘電率および低誘電正接により優れた誘電体基板が得られる熱硬化性樹脂組成物を提供することができる。

【0180】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、上述の各成分を均一に混合することにより製造できる。製造方法としては、所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、ニーダ、押出機等によって熔融混練した後、冷却、粉碎する方法を挙げることができる。得られた熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、成形条件に合うような寸法および質量でタブレット化してもよい。

【0181】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、スパイラルフローの流動長が50cm以上、好ましくは55cm以上、さらに好ましくは60cm以上である。したがって、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、成形性に優れる。

【0182】

スパイラルフロー試験は、たとえば低圧トランスファー成形機(コータキ精機(株)製「KTS-15」)を用いて、EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用の金型に金型温度175℃、注入圧力6.9MPa、硬化時間120秒の条件で樹脂成形材料を注入し、流動長を測定することにより行うことができる。

【0183】

また、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、下記条件で測定された矩形圧が0.1 MPa以上、好ましくは0.15 MPa以上、さらに好ましくは0.20 MPa以上である。

矩形圧は、溶融粘度のパラメータであり、数値が小さい方が、溶融粘度が低い。本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、矩形圧が上記範囲であることにより、成形時における金型充填性に優れる。

【0184】

(条件)

低圧トランスファー成形機を用いて、金型温度175℃、注入速度177 mm³/秒の条件にて、幅13 mm、厚さ1 mm、長さ175 mmの矩形状の流路に熱硬化性樹脂組成物を注入し、流路の上流先端から25 mmの位置に埋設した圧力センサーにて圧力の経時変化を測定し、前記熱硬化性樹脂組成物の流動時における最低圧力を算出して、この最低圧力を矩形圧とする。

【0185】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、200℃で90分加熱して硬化させた硬化物において、以下の誘電率および誘電正接(tan δ)を有する。

空洞共振器法による25 GHzでの誘電率が10以上、好ましくは12以上、より好ましくは13以上、特に好ましくは14以上とすることができる。

空洞共振器法による25 GHzでの誘電正接(tan δ)が0.04以下、好ましくは0.03以下、より好ましくは0.02以下、特に好ましくは0.015以下とすることができる。

【0186】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物から得られる硬化物は、高周波帯において高誘電率および低誘電正接に優れることから、高周波化ひいては回路の短縮化および通信機器等の小型化を図ることができ、マイクロストリップアンテナを形成する材料、誘電体導波路を形成する材料、さらに電磁波吸収体を形成する材料等として好適に用いることができる。

【0187】

<第4の実施形態>

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂(A1)と、硬化剤(B)と、高誘電率充填剤(C)と、を含む。

以下、各成分について説明する

【0188】

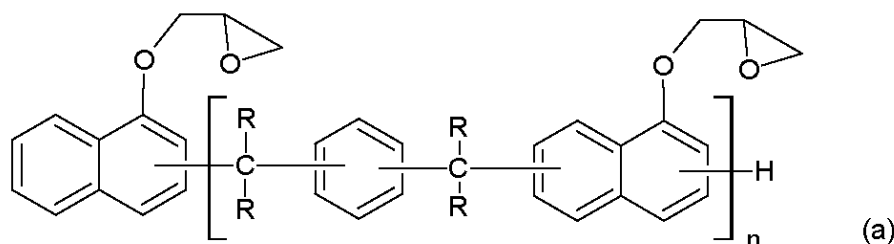
[エポキシ樹脂(A1)]

本実施形態において、エポキシ樹脂(A1)はナフトールアラルキル型エポキシ樹脂を含む。

前記ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂としては、下記一般式(a)で表すエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0189】

【化19】



【0190】

一般式(a)中、Rは各々独立に、水素原子、炭素数1~3のアルキル基または炭素数1~3のアルコキシ基を示し、好ましくは水素原子または炭素数1~3のアルキル基、よ

り好ましくは水素原子である。nは1～10の整数であり、好ましくは1～8の整数である。

【0191】

前記ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂のエポキシ当量は、本発明の効果の観点から、好ましくは250g/eq以上400g/eq以下、より好ましくは260g/eq以上380g/eq以下、さらに好ましくは280g/eq以上370g/eq以下である。

【0192】

前記ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂の軟化点は、好ましくは40℃以上150℃以下、より好ましくは50℃以上120℃以下、さらに好ましくは60℃以上100℃以下である。

【0193】

前記ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂の150℃における溶融粘度は、好ましくは0.01Pa・s以上5Pa・s以下、より好ましくは0.02Pa・s以上3Pa・s以下、さらに好ましくは0.05Pa・s以上1Pa・s以下である。

【0194】

本実施形態のナフトールアラルキル型エポキシ樹脂の重量平均分子量Mwは、好ましくは100以上5000以下、より好ましくは300以上3000以下、さらに好ましくは500以上2000以下である。

【0195】

また、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂の分散度（重量平均分子量Mw／数平均分子量Mn）は、好ましくは1以上4以下、より好ましくは1.1以上3以下、さらに好ましくは1.2以上2以下である。分散度を適切に調整することで、エポキシ樹脂の物性を均質にすることができ、好ましい。

【0196】

重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、および分子量分布（Mw／Mn）は、例えば、GPC測定により得られる標準ポリスチレン（PS）の検量線から求めた、ポリスチレン換算値を用いる。GPC測定の測定条件は、例えば、以下の通りである。

東ソー社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー装置HLC-8320GPC

カラム：東ソー社製TSK-GEL Supermultipore HZ-M

検出器：液体クロマトグラム用RI検出器

測定温度：40℃

溶剤：THF

試料濃度：2.0mg／ミリリットル

【0197】

本実施形態のエポキシ樹脂（A1）はナフトールアラルキル型エポキシ樹脂以外に、本発明の効果を損なわない範囲でその他のエポキシ樹脂を含むことができる。

その他のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂等を挙げることができ、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂が好ましい。

【0198】

エポキシ樹脂（A1）がナフトールアラルキル型エポキシ樹脂とその他のエポキシ樹脂を含む場合、エポキシ樹脂（A1）（100質量％）中のナフトールアラルキル型エポキシ樹脂の含有量は、好ましくは2質量％以上80質量％以下、より好ましくは5質量％以上50質量％以下、さらに好ましくは10質量％以上40質量％以下であり、特に好ましくは12質量％以上30質量％以下である。

本実施形態において、エポキシ樹脂（A1）はナフトールアラルキル型エポキシ樹脂のみを含んでいてもよい。

【0199】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物（100質量％）は、本発明の効果の観点から、エポ

10

20

30

40

50

キシ樹脂（A1）を好ましくは2質量%以上20質量%以下、より好ましくは3質量%以上15質量%以下、さらに好ましくは5質量%以上12質量%以下の量で含むことができる。

【0200】

〔硬化剤（B）〕

本実施形態において、硬化剤（B）は、活性エステル硬化剤（B1）および／またはフェノール硬化剤（B2）を含む。

【0201】

（活性エステル硬化剤（B1））

活性エステル硬化剤（B1）としては、1分子中に1個以上の活性エステル基を有する化合物を用いることができる。中でも、活性エステル硬化剤としては、フェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の、反応活性の高いエステル基を1分子中に2個以上有する化合物が好ましい。

10

本実施形態においては、前述の特定のエポキシ樹脂と、硬化剤として活性エステル硬化剤（B1）とを組み合わせることで含むことにより、高誘電率および低誘電正接に優れた誘電体基板を得ることができる。

【0202】

活性エステル硬化剤（B1）の好ましい具体例としては、上述の第1の実施形態における活性エステル硬化剤（B1）に記載したものが挙げられ、同様に製造することができる。

20

【0203】

また、活性エステル硬化剤（B1）の官能基当量は、樹脂構造中に有するアリアルカルボニルオキシ基およびフェノール性水酸基の合計を樹脂の官能基数とした場合、硬化性に優れ、誘電率及び誘電正接の低い硬化物が得られることから、 200 g/e q 以上 230 g/e q 以下の範囲であることが好ましく、 210 g/e q 以上 220 g/e q 以下の範囲であることがより好ましい。

【0204】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物において、活性エステル硬化剤（B1）とエポキシ樹脂（A1）との配合量は、硬化性に優れ、誘電率及び誘電正接の低い硬化物が得られることから、活性エステル硬化剤（B1）中の活性基の合計1当量に対して、エポキシ樹脂（A1）中のエポキシ基が0.8～1.2当量となる割合であることが好ましい。ここで、活性エステル硬化剤中の活性基とは、樹脂構造中に有するアリアルカルボニルオキシ基及びフェノール性水酸基を指す。

30

【0205】

本実施形態の組成物において、活性エステル硬化剤（B1）は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは0.2質量%以上15質量%以下、より好ましくは0.5質量%以上10質量%以下、さらに好ましくは1.0質量%以上7質量%以下の量で用いられる。

特定の活性エステル硬化剤を上記範囲で含むことにより、得られる硬化物はより優れた誘電特性を有することができ、低誘電正接にさらに優れる。

【0206】

40

本実施形態の樹脂組成物は、活性エステル硬化剤（B1）と、後述の高誘電率充填剤（C）とを組み合わせることで含むことにより、高誘電率および低誘電正接により優れ、高周波帯においてもこれらの効果に優れる。

上記効果の観点から、活性エステル硬化剤（B1）は、後述の高誘電率充填剤100質量部に対して、好ましくは1質量部以上30質量部以下、より好ましくは2質量部以上20質量部以下、さらに好ましくは3質量部以上15質量部以下となるように含むことができる。

【0207】

なお、本出願人は、特開2020-90615号公報に記載のように、本発明とは異なる半導体封止用途において、エポキシ樹脂と、所定の活性エステル硬化剤と、を含む樹脂

50

組成物を開発している。本発明は、同公報記載の技術に対して、高誘電率充填剤を含有する点で相違している。また、高誘電率充填剤を含有するため、活性エステル硬化剤とエポキシ樹脂の組み合わせによる作用効果も、高誘電率を有する点、さらに高周波帯において高誘電率および低誘電正接に優れる点で相違している。

【0208】

(フェノール硬化剤 (B2))

フェノール硬化剤としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールフェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトールクレゾール共縮ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂 (ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール化合物)、ビフェニル変性ナフトール樹脂 (ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価ナフトール化合物)、アミノトリアジン変性フェノール樹脂 (メラミンやベンゾグアニミンなどでフェノール核が連結された多価フェノール化合物) 等の多価フェノール化合物が挙げられる。

【0209】

フェノール硬化剤 (B2) の配合量は、熱硬化性樹脂に対して、好ましくは、20質量%以上70質量%以下の量である。上記範囲の量で硬化剤を使用することにより、優れた硬化性を有する樹脂組成物が得られる。

【0210】

本実施形態の硬化剤 (B) は、本発明の効果の観点から、活性エステル硬化剤 (B1) であることが好ましい。

【0211】

[高誘電率充填剤 (C)]

本実施形態において、高誘電率充填剤 (C) としては、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、ジルコン酸マグネシウム、ジルコン酸ストロンチウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ジルコニウム、チタン酸亜鉛、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ニオブ酸マグネシウム酸バリウム、およびジルコン酸カルシウム等を挙げることができ、これらから選択される少なくとも1種を含むことができる。

本発明の効果の観点から、高誘電率充填剤 (C) としては、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、およびチタン酸マグネシウムから選択される少なくとも1種であることが好ましく、チタン酸カルシウムおよびチタン酸マグネシウムから選択される少なくとも1種であることがさらに好ましい。

【0212】

高誘電率充填剤 (C) の形状は、粒状、不定形、フレーク状などであり、これらの形状の高誘電率充填剤を任意の比率で用いることができる。高誘電率充填剤の平均粒子径は、本発明の効果の観点や流動性・充填性の観点から、好ましくは0.1 μm 以上50 μm 以下、より好ましくは0.3 μm 以上20 μm 以下、さらに好ましくは0.5 μm 以上10 μm 以下である。

【0213】

高誘電率充填剤 (C) の配合量は、熱硬化性樹脂組成物100質量%中に、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上の範囲である。上限値は90質量%程度である。

高誘電率充填剤 (C) の添加量が上記範囲であると、得られる硬化物の誘電率がより低くなるとともに、成形品の製造にも優れる。

【0214】

[硬化触媒 (D)]

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、さらに硬化触媒 (D) を含むことができる。

硬化触媒（D）は、硬化促進剤などと呼ばれる場合もある。硬化触媒（D）は、熱硬化性樹脂の硬化反応を早めるものである限り特に限定されず、公知の硬化触媒を用いることができる。

硬化触媒（D）の好ましい具体例としては、上述の第1の実施形態における硬化触媒（D）に記載したものが挙げられ、同様に製造することができる。

【0215】

本実施形態において、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂（A1）と潜伏性を有する硬化触媒とを組み合わせる用いることにより、成形性により優れるとともに、曲げ強度などの機械強度により優れた磁性材料を得ることができる。

【0216】

硬化触媒（D）を用いる場合、その含有量は、熱硬化性樹脂組成物100質量%に対して、好ましくは0.1～3質量%、より好ましくは0.5～2質量%である。このような数値範囲とすることにより、他の性能を過度に悪くすることなく、十分に硬化促進効果が得られる。

【0217】

〔無機充填剤〕

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、さらに、吸湿性低減、線膨張係数低減、熱伝導性向上および強度向上のために、高誘電率充填剤（C）以外に無機充填剤を含むことができる。

【0218】

無機充填剤としては、熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、またはこれらを球形化したビーズ、ガラス繊維などが挙げられる。これらの無機充填材は単独で用いても2種以上を組み合わせる用いてもよい。上記の無機充填材の中で、線膨張係数低減の観点からは熔融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましく、充填材形状は成形時の流動性および金型摩耗性の点から球形が好ましい。

【0219】

高誘電率充填剤以外の無機充填材の配合量は、成形性、熱膨張性の低減、および強度向上の観点から、熱硬化性樹脂組成物100質量%に対して、好ましくは3質量%以上、40質量%以下、より好ましくは5質量%以上、30質量%以下、さらに好ましくは10質量%以上、25質量%以下の範囲とすることができる。上記範囲であれば、熱膨張性低減および成形性に優れる。

【0220】

〔その他の成分〕

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、上記成分に加え、必要に応じて、シランカップリング剤、離型剤、着色剤、分散剤、低応力化剤等の種々の成分を含むことができる。

【0221】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂（A1）と、硬化剤（B）と、高誘電率充填剤（C）と、を含み、エポキシ樹脂（A1）がナフトールアラルキル型エポキシ樹脂を含む。

このような成分を組み合わせる含む本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、低誘電正接等の誘電特性に優れた誘電体基板を提供することができ、さらに当該誘電体基板を備えるマイクロストリップアンテナを提供することができる。

【0222】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂（A1）を、当該組成物100質量%中に、好ましくは2質量%以上20質量%以下、より好ましくは3質量%以上15質量%以下、さらに好ましくは5質量%以上12質量%以下の量で含むことができ、

硬化剤（B）を、当該組成物100質量%中に、好ましくは0.2質量%以上15質量

10

20

30

40

50

%以下、より好ましくは0.5質量%以上10質量%以下、さらに好ましくは1.0質量%以上7質量%以下の量で含むことができ、

高誘電率充填剤(C)を、当該組成物の固形分100質量%中に、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上含むことができ。上限値は90質量%である。

【0223】

本実施形態においては、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂(A1)と、硬化剤(B)と、高誘電率充填剤(C)と、を組み合わせることで含むことにより、高誘電率および低誘電正接により優れた誘電体基板が得られる熱硬化性樹脂組成物を提供することができる。

【0224】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、上述の各成分を均一に混合することにより製造できる。製造方法としては、所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、ニーダ、押出機等によって熔融混練した後、冷却、粉碎する方法を挙げることができる。得られた熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、成形条件に合うような寸法および質量でタブレット化してもよい。

【0225】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、スパイラルフローの流動長が50cm以上、好ましくは55cm以上、さらに好ましくは60cm以上である。したがって、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、成形性に優れる。

【0226】

スパイラルフロー試験は、たとえば低圧トランスファー成形機(コータキ精機(株)製「KTS-15」)を用いて、EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用の金型に金型温度175℃、注入圧力6.9MPa、硬化時間120秒の条件で樹脂成形材料を注入し、流動長を測定することにより行うことができる。

【0227】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物のゲルタイムは、40秒以上150秒以下であることが好ましく、50秒以上120秒以下がより好ましい。

熱硬化性樹脂組成物のゲルタイムを上記下限値以上とすることにより、充填性に優れ、上記上限値以下とすることにより、成形性が良好となる。

【0228】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、200℃で90分加熱して硬化させた硬化物において、以下の誘電率および誘電正接($\tan \delta$)を有する。

空洞共振器法による25GHzでの誘電率を3以上、好ましくは4以上、より好ましくは5以上とすることができる。

空洞共振器法による25GHzでの誘電正接($\tan \delta$)を0.04以下、好ましくは0.03以下、より好ましくは0.02以下、特に好ましくは0.015以下とすることができる。

【0229】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物から得られる硬化物は、高周波帯において高誘電率および低誘電正接に優れることから、高周波化ひいては回路の短縮化および通信機器等の小型化を図ることができ、マイクロストリップアンテナを形成する材料、誘電体導波路を形成する材料、さらに電磁波吸収体を形成する材料等として好適に用いることができる。

【0230】

<マイクロストリップアンテナ>

図1に示すように、本実施形態のマイクロストリップアンテナ10は、上述の樹脂組成物を硬化してなる誘電体基板12と、誘電体基板12の一方の面に設けられた放射導体板(放射素子)14と、誘電体基板12の他方の面に設けられた地導体板16と、を備える。放射導体板12の少なくとも一部は、誘電体基板12中に埋設されている。

【0231】

放射導体板の形状は矩形または円形が挙げられる。本実施形態においては、矩形の放射導体板 1 4 を用いた例によって説明する。

【0232】

放射導体板 1 4 は、金属材料、金属材料の合金、金属ペーストの硬化物、および導電性高分子のいずれかを含む。金属材料は、銅、銀、パラジウム、金、白金、アルミニウム、クロム、ニッケル、カドミウム鉛、セレン、マンガン、錫、バナジウム、リチウム、コバルト、およびチタン等を含む。合金は、複数の金属材料を含む。金属ペースト剤は、金属材料の粉末を有機溶剤、およびバインダとともに混練したものを含む。バインダは、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂を含む。導電性ポリマーは、ポリチオフェン系ポリマー、ポリアセチレン系ポリマー、ポリアニン系ポリマー、ポリピロール系ポリマー等を含む。

10

【0233】

本実施形態のマイクロストリップアンテナ 1 0 は、図 1 に示すように、長さ L、幅 W の放射導体板 1 4 を有しており、L が $1/2$ 波長の整数倍に一致する周波数で共振する。本実施形態のように、高誘電率である誘電体基板 1 2 を用いる場合、誘電体基板 1 2 の厚さ h と放射導体板 1 4 の幅 W は波長に対して十分小さくなるように設計される。

【0234】

地導体板 1 6 は、銅や銀、金などの導電性の高い金属で構成される薄い板である。その厚さは、アンテナ装置の中心動作周波数に対して十分薄く、中心動作周波数の 50 分の 1 波長から 1000 分の 1 波長程度であればよい。

20

【0235】

マイクロストリップアンテナの給電方法としては、背面同軸給電および共平面給電のような直接給電方式や、スロット結合給電および近接結合給電のような電磁結合給電方式が挙げられる。

【0236】

背面同軸給電は、地導体板 1 6 と誘電体基板 1 2 を貫く同軸線路やコネクタを用いてアンテナ背面から放射導体板 1 4 に給電することができる。

共平面給電は、放射導体板 1 4 と同一面上に配置されたマイクロストリップ線路（不図示）で放射導体板 1 4 に給電することができる。

【0237】

スロット結合給電においては、地導体板 1 6 を挟み込む形でさらに別の誘電体基板（不図示）を設け、放射導体板 1 4 とマイクロストリップ線路とを別々の誘電体基板に形成する。地導体板 1 6 に空けられたスロットを介して、放射導体板 1 4 とマイクロストリップ線路とを電磁結合させることによって放射導体板 1 4 が励振される。

30

【0238】

近接結合給電においては、誘電体基板 1 2 が積層構造を有し、放射導体板 1 4 が形成された誘電体基板と、マイクロストリップ線路のストリップ導体および地導体板 1 6 が配置された誘電体基板とが積層されている。マイクロストリップ線路のストリップ導体を放射導体板 1 4 の下部に延長し、放射導体板 1 4 とマイクロストリップ線路を電磁結合させることにより、放射導体板 1 4 が励振される。

40

【0239】

図 2 (a) (b) に、他のマイクロストリップアンテナの態様を示す。なお、図 1 と同一の構成には同一の番号を付して適宜説明を省略する。

図 2 (a) に示すように、マイクロストリップアンテナ 2 0 は、誘電体基板 2 2 と、誘電体基板 2 2 の一方の面に設けられた放射導体板 1 4 と、誘電体基板 2 2 の他方の面に設けられた地導体板 1 6 と、放射導体板 1 4 に対向配置された高誘電体基板（高誘電体） 2 4 と、を備える。誘電体基板 2 2 および放射導体板 1 4 と、高誘電体基板 2 4 とは、スペーサー 2 6 を介して所定距離離間するように構成することができる。

誘電体基板 2 2 としては、テフロン基板等の低誘電率の基板から構成される。

高誘電体基板 2 4 は、上述の樹脂組成物を硬化してなる誘電体基板により構成されてい

50

る。

誘電体基板 2 2 と高誘電体基板 2 4 との空隙部は空間であってもよく、誘電体材料が充填されていてもよい。

また、図 2 (b) のマイクロストリップアンテナ 2 0 ' に示されるように、放射導体板 1 4 の上面に高誘電体基板 2 4 を当接させた構造とすることもできる。

【0 2 4 0】

<誘電体導波路>

本実施形態において、誘電体導波路は、本実施形態の樹脂組成物を硬化してなる誘電体と、当該誘電体の表面を覆う導体膜と、を備える。誘電体導波路は、電磁波を誘電体（誘電体媒質）中に閉じこめて伝送させるものである。

前記導体膜は、銅等の金属や、酸化物高温超伝導体等から構成することができる。

【0 2 4 1】

<電磁波吸収体>

本実施形態において、電磁波吸収体は、支持体、抵抗皮膜、誘電体層、及び反射層が積層した構造を備える。当該電磁波吸収体は、高い電波吸収性能を備える $\lambda / 4$ 型電波吸収体として用いることができる。

支持体としては樹脂基材等が挙げられる。支持体により、抵抗皮膜を保護することができ、電波吸収体としての耐久性を高めることができる。

抵抗皮膜としては、酸化インジウムスズ、モリブデン含有抵抗皮膜等が挙げられる。

誘電体層は本実施形態の樹脂組成物を硬化してなる。その厚みは、 $10 \mu\text{m}$ 以上 $2000 \mu\text{m}$ 以下程度である。

反射層は電波の反射層として機能し得るものであり、例えば金属膜が挙げられる。

【0 2 4 2】

以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の様々な構成を採用することができる。

【実施例】

【0 2 4 3】

以下に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

第 1 の発明（出願時請求項 1 ～ 8、2 6 ～ 3 1）および第 1 の実施形態に係る実施例を、実施例 A に示す。

第 2 の発明（出願時請求項 9 ～ 1 6、2 6 ～ 3 1）および第 2 の実施形態に係る実施例を、実施例 B に示す。

第 3 の発明（出願時請求項 1 7 ～ 2 1、2 6 ～ 3 1）および第 3 の実施形態に係る実施例を、実施例 C に示す。

第 4 の発明（出願時請求項 2 2 ～ 2 5、2 6 ～ 3 1）および第 4 の実施形態に係る実施例を、実施例 D に示す。

【0 2 4 4】

<実施例 A>

（実施例 A 1 ～ A 1 2、比較例 A 1）

以下の原料を表 1 に示す配合量で、常温でミキサーを用いて混合した後、 $70 \sim 100^\circ\text{C}$ でロール混練した。次いで、得られた混練物を冷却した後、これを粉碎して粉粒状の樹脂組成物を得た。ついで、高圧で打錠成形することにより、タブレット状の樹脂組成物を得た。

【0 2 4 5】

（高誘電率充填剤）

・高誘電率充填剤 1：チタン酸バリウム（BT-UP 2、平均粒子径 $2 \mu\text{m}$ 、日本化学工業社製）

・高誘電率充填剤 2：チタン酸カルシウム（CT、平均粒子径 $2.0 \mu\text{m}$ 、富士チタン社製）

10

20

30

40

50

・高誘電率充填剤 3：チタン酸ストロンチウム（ST-A、平均粒子径 1.6 μm 、富士チタン社製）

・高誘電率充填剤 4：チタン酸ストロンチウム（STG、平均粒子径 0.9 μm 、日本化学工業社製）

【0246】

（無機充填剤）

・無機充填剤 1：アルミナ（K75-1V25F、デンカ株式会社製）

・無機充填剤 2：溶融球状シリカ（SC-2500-SQ、アドマテックス社製）

【0247】

（着色剤）

・着色剤 1：黒色酸化チタン（赤穂化成社製）

【0248】

（カップリング剤）

・カップリング剤 1：フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン（CF4083、東レ・ダウコーニング社製）

・カップリング剤 2：3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（サイラエース、JNC社製）

【0249】

（エポキシ樹脂）

・エポキシ樹脂 1：ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル型エポキシ樹脂（NC3000L、日本化薬社製）

・エポキシ樹脂 2：トリフェノールメタン型エポキシ樹脂（E1032H60、油化シェルエポキシ社製）

【0250】

（硬化剤）

・硬化剤 1：ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル型樹脂（MEH-7851SS、明和化成社製）

【0251】

・硬化剤 2：下記調製方法で調製した活性エステル硬化剤

（活性エステル硬化剤の調製方法）

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸ジクロライド 279.1 g（酸クロリド基のモル数：2.0 モル）とトルエン 1338 g とを仕込み、系内を減圧窒素置換して溶解させた。次いで、 α -ナフトール 96.5 g（0.67 モル）、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂を 219.5 g（フェノール性水酸基のモル数：1.33 モル）を仕込み、系内を減圧窒素置換して溶解させた。その後、窒素ガスパージを施しながら、系内を 60 $^{\circ}\text{C}$ 以下に制御して、20%水酸化ナトリウム水溶液 400 g を 3 時間かけて滴下した。次いでこの条件下で 1.0 時間攪拌を続けた。反応終了後、静置分液し、水層を取り除いた。更に反応物が溶解しているトルエン相に水を投入して約 15 分間攪拌混合し、静置分液して水層を取り除いた。水層の pH が 7 になるまでこの操作を繰り返した。その後、デカンタ脱水で水分を除去し不揮発分 65% のトルエン溶液状態にある活性エステル樹脂を得た。得られた活性エステル樹脂の構造を確認したところ、上述の式（1-1）において R^1 及び R^3 が水素原子、Z がナフチル基、l が 0 の構造を有していた。さらに、繰り返し単位の平均値 k は、反応等量比から算出したところ 0.5 ~ 1.0 の範囲であった。

【0252】

・硬化剤 3：下記調製方法で調製した活性エステル硬化剤

（活性エステル硬化剤の調製方法）

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、1,3-ベンゼンジカルボン酸ジクロリド 203.0 g（酸クロリド基のモル数：2.0 モル）とトルエン 1338 g とを仕込み、系内を減圧窒素置換して溶解させた。次いで、 α -ナフトー

10

20

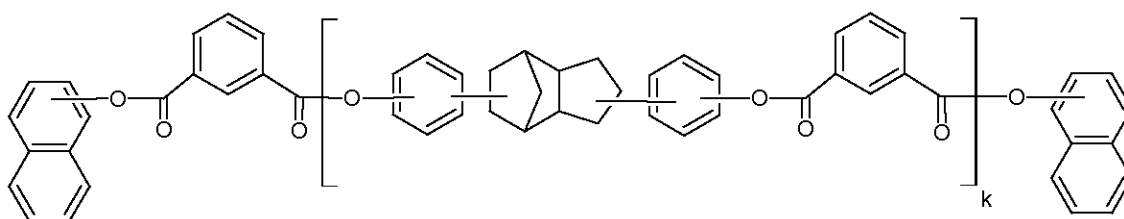
30

40

50

ル 96.5 g (0.67 モル)、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂を 219.5 g (フェノール性水酸基のモル数: 1.33 モル) を仕込み、系内を減圧窒素置換して溶解させた。その後、窒素ガスパージを施しながら、系内を 60℃ 以下に制御して、20% 水酸化ナトリウム水溶液 400 g を 3 時間かけて滴下した。次いでこの条件下で 1.0 時間攪拌を続けた。反応終了後、静置分液し、水層を取り除いた。更に反応物が溶解しているトルエン相に水を投入して約 15 分間攪拌混合し、静置分液して水層を取り除いた。水層の pH が 7 になるまでこの操作を繰り返した。その後、デカンタ脱水で水分を除去し不揮発分 65% のトルエン溶液状態にある活性エステル樹脂を得た。得られた活性エステル樹脂の構造を確認したところ、上述の式 (1-3) において R^1 及び R^3 が水素原子、Z がナフチル基、l が 0 の構造を有していた。活性エステル樹脂の繰り返し単位の平均値 k は、反応等量比から算出したところ 0.5 ~ 1.0 の範囲であった。得られた活性エステル樹脂は具体的に以下の化学式で表される構造を有していた。下記式中、繰り返し単位の平均値 k は 0.5 ~ 1.0 であった。

【化 20】



【 0 2 5 3 】

(触媒)

- ・触媒 1：テトラフェニルフォスフォニウム-4, 4'-スルフォニルジフェノラート
- ・触媒 2：テトラフェニルホスホニウムビス（ナフタレン-2, 3-ジオキシ）フェニルシリケート

【 0 2 5 4 】

(離型剤)

- ・離型剤 1：グリセリントリモンタン酸エステル（リコルブWE-4、クラリアントジャパン社製）
- ・離型剤 2：カルナバワックス（TOWAX-132、東亜合成社製）

【 0 2 5 5 】

(添加剤)

- ・添加剤 1： 3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール（日本カーバイド工業社製）
・シリコン 1：ジメチルシロキサン-ジグリシジンエーテル共重合体（M 6 9 B、住友ベークライト社製）

【 0 2 5 6 】

(低応力剤)

- ・低応力剤 1：カルボキシル基末端ブタジエンアクリルゴム（CTBN1008SP、宇部興産社製）

【 0 2 5 7 】

(空洞共振器法による誘電率および誘電正接の評価)

まず、樹脂組成物を用いて、試験片を得た。

具体的には、実施例および比較例で調製した樹脂組成物を、Si基板に塗布し、120℃で4分間プリバークを行い、塗布膜厚12μmの樹脂膜を形成した。

これを、窒素雰囲気下、オーブンをを用いて200℃で90分加熱し、フッ酸処理（2質量%フッ酸水溶液に浸漬）した。フッ酸から基板を取り出した後に、硬化膜をSi基板から剥離して、これを試験片とした。

測定装置は、ネットワークアナライザHP8510C、シンセサイズドスイーパーHP8

3651AおよびテストセットHP8517B（全てアジレント・テクノロジー社製）を用いた。これら装置と、円筒空洞共振器（内径φ42mm、高さ30mm）とを、セットアップした。

上記共振器内に試験片を挿入した状態と、未挿入状態とで、共振周波数、3dB帯域幅、透過電力比などを、周波数18GHzで測定した。そして、これら測定結果をソフトウェアで解析的に計算することで、誘電率（Dk）および誘電正接（Df）の誘電特性を求めた。なお、測定モードはTE₀₁₁モードとした。

【0258】

（スパイラルフローの測定）

低圧トランスファー成形機（コータキ精機（株）製「KTS-15」）を用いて、EMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用の金型に金型温度175℃、注入圧力6.9MPa、硬化時間120秒の条件で、実施例および比較例で得られた樹脂組成物を注入し、流動長を測定した。

【0259】

（ゲルタイム（GT））

175℃に加熱した熱板上で実施例および比較例の樹脂組成物をそれぞれ溶融後、へらで練りながら硬化するまでの時間（単位：秒）を測定した。

【0260】

（成形収縮率）

各実施例および比較例について、得られた樹脂組成物について、成形（ASM：as Mold）を行った後の成形収縮率（ASM後）を測定し、当該成形後、本硬化させて誘電体基板を作製することを想定した加熱条件（PMC：Post Mold Cure）で成形収縮率（PMC後）を評価した。

まず、低圧トランスファー成形機（コータキ精機（株）製「KTS-15」）を用いて金型温度175℃、注入圧力6.9MPa、硬化時間120秒の条件で作製した試験片に対して、JIS K 6911に準じて成形収縮率（ASM後）を得た。

さらに、得られた試験片を175℃で4時間加熱処理し、JIS K 6911に準じて成形収縮率（ASM後）を測定した。

【0261】

（ガラス転移温度、線膨張係数）

各実施例および比較例について、得られた樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度（T_g）、線膨張係数（CTE1、CTE2）を、以下のように測定した。まず、低圧トランスファー成形機（コータキ精機（株）製「KTS-15」）を用いて金型温度175℃、注入圧力6.9MPa、硬化時間120秒で封止用樹脂組成物を注入成形し、10mm×4mm×4mmの試験片を得た。次いで、得られた試験片を175℃、4時間で後硬化した後、熱機械分析装置（セイコー電子工業（株）製、TMA100）を用いて、測定温度範囲0℃～320℃、昇温速度5℃/分の条件下で測定を行った。この測定結果から、ガラス転移温度（T_g）、ガラス転移温度以下における線膨張係数（CTE1）、ガラス転移温度超過における線膨張係数（CTE2）を算出した。

【0262】

（機械強度の評価（曲げ強度／曲げ弾性率））

実施例および比較例の樹脂組成物を、低圧トランスファー成形機（コータキ精機株式会社製「KTS-30」）を用いて、金型温度130℃、注入圧力9.8MPa、硬化時間300秒の条件で金型に注入成形した。これにより、幅10mm、厚み4mm、長さ80mmの成形品を得た。次いで、得られた成形品を175℃、4時間の条件で後硬化させた。これにより、機械的強度の評価用の試験片を作製した。そして、試験片の室温（25℃）または260℃における曲げ強度（N/mm²）および曲げ弾性率（N/mm²）を、JIS K 6911に準拠して、ヘッドスピード5mm/minで測定した。

【0263】

（矩形圧の測定）

実施例および比較例の樹脂組成物の矩形圧を次のように測定した。まず、低圧トランスファー成形機（NEC（株）製、40tマニユアルプレス）を用いて、金型温度175℃、注入速度177mm³/秒の条件にて、幅13mm、厚さ1mm、長さ175mmの矩形形状の流路に樹脂組成物を注入した。このとき、流路の上流先端から25mmの位置に埋設した圧力センサーにて圧力の経時変化を測定し、樹脂組成物の流動時における最低圧力（MPa）を測定し、これを矩形圧とした。矩形圧は、溶融粘度のパラメータであり、数値が小さい方が、溶融粘度が低いことを示す。

【0264】

【表1】

表 1		比較例A1	実施例A1	実施例A2	実施例A3	実施例A4	実施例A5	実施例A6	実施例A7	実施例A8	実施例A9	実施例A10	実施例A11	実施例A12
		45.50	50.00	55.00			55.00	58.00	55.00	55.00	55.00	55.00	55.00	
高誘電率充填剤	高誘電率充填剤1				68.00	65.00								
	高誘電率充填剤2				11.00	14.00	24.00	21.00	22.50	24.40	23.50	22.50	24.00	65.00
	高誘電率充填剤3				4.40	4.40	4.40	4.40	4.00	4.00	4.00	4.00	4.40	14.00
	高誘電率充填剤4				1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	4.40
無機充填剤	無機充填剤1				1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	無機充填剤2				0.05	0.10	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.10	0.20	0.20
着色剤	着色剤1				0.05	0.10	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.10	0.20	0.20
	着色剤2				0.05	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
カップリング剤	カップリング剤1				6.03	9.68	8.54	8.54	9.51	8.42	6.82	9.68	8.54	8.54
	カップリング剤2													
エポキシ樹脂	エポキシ樹脂1										1.71			
	エポキシ樹脂2													
硬化剤	硬化剤1				3.95	4.44	4.44	3.30	3.30	3.26	5.68	4.44	3.30	3.30
	硬化剤2				2.39	2.39	2.39	2.56	2.98	2.52				
触媒	触媒1											2.39	2.56	2.56
	触媒2				0.03	0.09	0.09	0.12	0.12	0.11	0.28	0.09	0.12	0.12
離型剤	離型剤1				0.14	0.35	0.35	0.44	0.44	0.43	1.15	0.35	0.44	0.44
	離型剤2							0.20	0.20	0.40	0.40		0.20	0.20
添加剤	添加剤1				0.20	0.20	0.20					0.20		
	添加剤2													
シリコーン	シリコーン1									0.01	0.01			
	シリコーン2									0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
低応力剤	低応力剤1				0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	低応力剤2													
TOTAL		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
誘電率(Dk)	@18GHz	13	14	15	16	16	15	16	16	16	16	15	15	16
	@18GHz	0.059	0.009	0.010	0.013	0.010	0.012	0.009	0.008	0.008	0.005	0.009	0.010	0.008
	スライダルフロー	211	137	111	189	209	114	106	107	62	97	98	100	183
	ゲルタイム(GT)	60	51	49	52	50	46	50	42	37	50	52	44	53
成形収縮率	ASM	0.28	0.62	0.55	0.55	0.54	0.50	0.52	0.54	0.49	0.53	0.57	0.52	0.56
	PMC	0.28	0.62	0.56	0.58	0.59	0.53	0.55	0.54	0.51	0.58	0.56	0.50	0.56
線膨張係数	CTE1	1.5	2.1	2.1	2.2	2.2	2.0	2.0	2.1	2.0	2.0	2.2	2.0	2.3
	CTE2	4.8	7.5	7.4	7.1	7.4	7.3	7.2	7.5	6.6	7.0	7.3	7.1	7.5
ガラス転移温度(Tg)	@18GHz	153	145	141	152	155	167	155	157	150	138	136	162	148
	@18GHz	103	122	129	101	122	111	110	77	71	99	136	122	131
曲げ弾性率	@18GHz	17506	18516	18808	16751	15435	17974	18008	18222	22684	18862	19603	18421	15963
	@260	5.3	5.6	5.6	3.8	3.5	4.2	4.8	4.4	3.2	4.1	7.1	5.6	4.8
曲げ弾性率	@280	353	209	208	150	130	173	189	154	145	192	221	183	142
	min		0.25	0.28	0.25	0.29	0.22	0.36	0.45	0.48	0.55	0.33	0.27	0.33
矩形圧	10sec		0.41	0.52	0.35	0.36	0.42	0.56	0.74	1.21	0.92	0.58	0.49	0.42
	8sec		0.31	0.39	0.30	0.32	0.32	0.46	0.59	0.86	0.74	0.44	0.37	0.33

【0265】

10

20

30

40

50

表1に記載のように、チタン酸バリウムを用いた比較例に比べ、本発明に係る実施例の樹脂組成物によれば、特定の高誘電率充填剤を含むことにより高誘電率および低誘電正接に優れ、さらにその他の物性のバランスにも優れた誘電体基板が得られた。当該樹脂組成物を硬化してなる誘電体基板を備えるマイクロストリップアンテナは、高周波化ひいては回路の短縮化および通信機器の小型化が可能になると推察された。さらに、当該樹脂組成物を硬化してなる誘電体（層）を備える誘電体導波路や電磁波吸収体においても所望の効果が得られることが推察された。

【0266】

<実施例B>

（実施例B1～B9）

以下の原料を表2に示す配合量で、常温でミキサーを用いて混合した後、70～100℃でロール混練した。次いで、得られた混練物を冷却した後、これを粉碎して粉粒状の樹脂組成物を得た。ついで、高圧で打錠成形することにより、タブレット状の樹脂組成物を得た。

【0267】

（高誘電率充填剤）

- ・高誘電率充填剤1：チタン酸マグネシウム（平均粒子径0.8 μm）
- ・高誘電率充填剤2：チタン酸カルシウム（平均粒子径2.0 μm）

【0268】

（無機充填剤）

- ・無機充填剤1：アルミナ（平均粒子径11 μm、デンカ株式会社製）
- ・無機充填剤2：溶融球状シリカ（デンカ株式会社製）

【0269】

（着色剤）

- ・着色剤1：黒色酸化チタン（赤穂化成社製）

【0270】

（カップリング剤）

- ・カップリング剤1：フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン（CF4083、東レ・ダウコーニング社製）
- ・カップリング剤2：3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（サイラエース、JNC社製）

【0271】

（エポキシ樹脂）

- ・エポキシ樹脂1：ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル型エポキシ樹脂（NC3000L、日本化薬社製）
- ・エポキシ樹脂2：ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂（ESN-475V、日鉄ケミカル社製）
- ・エポキシ樹脂3：ビフェニル型エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社、YX-4000K）

【0272】

（硬化剤）

- ・硬化剤1：下記調製方法で調製した活性エステル硬化剤
（活性エステル硬化剤の調製方法）

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸ジクロライド279.1g（酸クロリド基のモル数：2.0モル）とトルエン1338gとを仕込み、系内を減圧窒素置換して溶解させた。次いで、α-ナフトール96.5g（0.67モル）、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂を219.5g（フェノール性水酸基のモル数：1.33モル）を仕込み、系内を減圧窒素置換して溶解させた。その後、窒素ガスパージを施しながら、系内を60℃以下に制御して、20%水酸化ナトリウム水溶液400gを3時間かけて滴下した。次いでこの条件下で1.0

10

20

30

40

50

部興産社製)

【0278】

(空洞共振器法による誘電率および誘電正接の評価)

まず、樹脂組成物を用いて、試験片を得た。

具体的には、実施例で調製した樹脂組成物を、Si基板に塗布し、120℃で4分間ブリベークを行い、塗布膜厚12μmの樹脂膜を形成した。

これを、窒素雰囲気下、オーブンをういて200℃で90分加熱し、フッ酸処理(2質量%フッ酸水溶液に浸漬)した。フッ酸から基板を取り出した後に、硬化膜をSi基板から剥離して、これを試験片とした。

測定装置は、ネットワークアナライザHP8510C、シンセサイズドスイーパーHP83651AおよびテストセットHP8517B(全てアジレント・テクノロジー社製)を用いた。これら装置と、円筒空洞共振器(内径φ42mm、高さ30mm)とを、セットアップした。

上記共振器内に試験片を挿入した状態と、未挿入状態とで、共振周波数、3dB帯域幅、透過電力比などを、周波数25GHzで測定した。そして、これら測定結果をソフトウェアで解析的に計算することで、誘電率(Dk)および誘電正接(Df)の誘電特性を求めた。なお、測定モードはTE₀₁₁モードとした。

【0279】

(スパイラルフローの測定)

低圧トランスファー成形機(コータキ精機(株)製「KTS-15」)を用いて、EMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用の金型に金型温度175℃、注入圧力6.9MPa、硬化時間120秒の条件で、実施例で得られた樹脂組成物を注入し、流動長を測定した。

【0280】

(ゲルタイム(GT))

175℃に加熱した熱板上で実施例の樹脂組成物をそれぞれ溶融後、へらで練りながら硬化するまでの時間(単位:秒)を測定した。

【0281】

(機械強度の評価(曲げ強度/曲げ弾性率))

実施例の樹脂組成物を、低圧トランスファー成形機(コータキ精機株式会社製「KTS-30」)を用いて、金型温度130℃、注入圧力9.8MPa、硬化時間300秒の条件で金型に注入成形した。これにより、幅10mm、厚み4mm、長さ80mmの成形品を得た。次いで、得られた成形品を175℃、4時間の条件で後硬化させた。これにより、機械的強度の評価用の試験片を作製した。そして、試験片の室温(25℃)または260℃における曲げ強度(N/mm²)および曲げ弾性率(N/mm²)を、JIS K 6911に準拠して、ヘッドスピード5mm/minで測定した。

【0282】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2		質量部								
		実施例B1	実施例B2	実施例B3	実施例B4	実施例B5	実施例B6	実施例B7	実施例B8	実施例B9
高誘電率充填材	高誘電率充填材1	10.03	10.03	5.02	60.19	75.23	60.19	27.20		60.19
	高誘電率充填剤2	40.12	50.16	66.21				53.00	50.16	
無機充填剤	無機充填剤1	32.30	22.27						32.30	
	無機充填剤2			9.23	20.26	5.22	20.26			20.26
着色剤	着色剤1	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
	カップリング剤1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
カップリング剤	カップリング剤2	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10		0.10	0.10
	エポキシ樹脂1	9.23	9.23	10.35	10.35	10.35			9.23	10.35
エポキシ樹脂	エポキシ樹脂2						11.19	8.65		
	エポキシ樹脂3							2.16		
硬化剤	硬化剤1	5.56	5.56	6.28	6.28	6.28	5.44	6.23	5.56	
	硬化剤2									6.28
触媒	触媒1	0.25	0.25	0.28	0.28	0.28	0.28	0.29	0.25	0.28
	触媒2	1.04	1.04	1.18	1.18	1.18	1.18	1.21	1.04	1.18
離型剤	離型剤1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	シリコーン化合物	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
低応力剤	低応力剤1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
TOTAL		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
誘電率 (Dk)	25GHz	15.7	17.1	16.8	6.7	6.4	6.8	17.8	16.8	6.5
誘電正接 (Df)	25GHz	0.0080	0.0077	0.0060	0.0047	0.0041	0.0037	0.0045	0.0083	0.0044
スパイラルフロー		160	130	124	>265	>265	260	97	145	>265
ゲルタイム (GT)		58	61	60	63	64	106	77	65	61
曲げ強度	@RT	75	72	88	57	54	20	53	77	62
曲げ弾性率	@RT	20034	20000	17201	17084	16329	16000	21685	19376	17854
曲げ強度	@260	4	3	3	3	3	1	2	4	3
曲げ弾性率	@260	124	92	115	74	72	50	62	111	79

【0283】

表 2 に示すように、本発明に係る実施例の熱硬化性樹脂組成物は、高誘電率充填剤を含むことにより、特にチタン酸マグネシウムを含むことにより、低誘電正接に優れていた。このことから、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、マイクロストリップアンテナを形成する材料、誘電体導波路を形成する材料、電磁波吸収体を形成する材料として好適に用いられることが明らかとなった。

【0284】

<実施例 C>

(実施例 C 1 ~ C 17)

以下の原料を表 3 に示す配合量で、常温でミキサーを用いて混合した後、70～100℃でロール混練した。次いで、得られた混練物を冷却した後、これを粉碎して粉粒状の樹脂組成物を得た。ついで、高圧で打錠成形することにより、タブレット状の樹脂組成物を得た。

【0285】

(無機充填剤)

- ・無機充填剤 1：溶融球状シリカ（デンカ株式会社製）

【0286】

(高誘電率充填剤)

- ・高誘電率充填剤 1：チタン酸カルシウム（平均粒子径 2.0 μm）
- ・高誘電率充填剤 2：チタン酸マグネシウム、(平均粒径 0.8 μm、表面処理あり、チタン工業社製)

【0287】

(着色剤)

- ・着色剤 1：黒色酸化チタン（赤穂化成社製）

【0288】

(カップリング剤)

- ・カップリング剤 1：フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン（CF4083、東レ・ダウコーニング社製）
- ・カップリング剤 2：3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（サイラエース、JNC 社製）

【0289】

(エポキシ樹脂)

- ・エポキシ樹脂 1：ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル型エポキシ樹脂（NC3000L、日本化薬社製）
- ・エポキシ樹脂 2：ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂（ESN-475V、新日鉄住金化学社製）
- ・エポキシ樹脂 3：ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（YL6810、三菱化学社製）
- ・エポキシ樹脂 4：ビスフェノール F 型エポキシ樹脂（JER806H、三菱ケミカル社製）
- ・エポキシ樹脂 5：フェノールアラルキル型エポキシ樹脂（ミレックス E-XLC-4L（エポキシ等量 238 g/eq，軟化点 62℃）、三井化学社製）
- ・エポキシ樹脂 6：ナフタレン型エポキシ樹脂（EPICLON HP-4770、DIC 社製）
- ・エポキシ樹脂 7：ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（EPICLON HP-7200L、DIC 社製）
- ・エポキシ樹脂 8：グリシジルアミン型エポキシ樹脂（JER603、三菱ケミカル社製）

【0290】

(硬化剤)

- ・硬化剤 1：下記調製方法で調製した活性エステル硬化剤

(活性エステル硬化剤の調製方法)

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸ジクロライド 279.1 g（酸クロリド基のモル数：2.0 モル）とトルエン 1338 g とを仕込み、系内を減圧窒素置換して溶解させた。次いで、α-ナフトール 96.5 g（0.67 モル）、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂を 219.5 g（フェノール性水酸基のモル数：1.33 モル）を仕込み、系内を減圧窒素置換して溶解させた。その後、窒素ガスパージを施しながら、系内を 60℃以下に制御して、20%水酸化ナトリウム水溶液 400 g を 3 時間かけて滴下した。次いでこの条件下で 1.0 時間攪拌を続けた。反応終了後、静置分液し、水層を取り除いた。更に反応物が溶解しているトルエン相に水を投入して約 15 分間攪拌混合し、静置分液して水層を取り除いた。

水層のpHが7になるまでこの操作を繰り返した。その後、デカンタ脱水で水分を除去し不揮発分65%のトルエン溶液状態にある活性エステル樹脂を得た。得られた活性エステル樹脂の構造を確認したところ、上述の式(1-1)において R^1 及び R^3 が水素原子、Zがナフチル基、lが0の構造を有していた。さらに、繰り返し単位の平均値kは、反応等量比から算出したところ0.5~1.0の範囲であった。

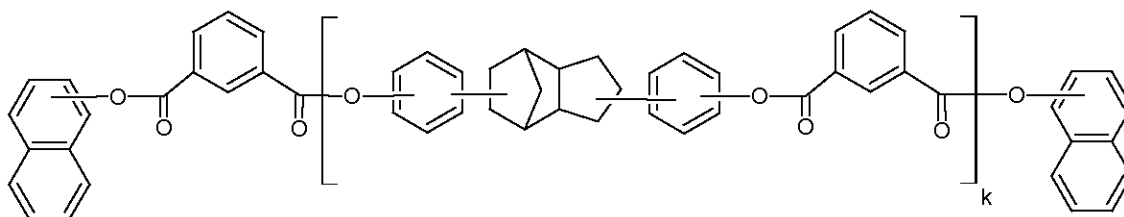
【0291】

・硬化剤2：下記調製方法で調製した活性エステル硬化剤

(活性エステル硬化剤の調製方法)

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、1,3-ベンゼンジカルボン酸ジクロリド203.0g(酸クロリド基のモル数：2.0モル)とトルエン1338gとを仕込み、系内を減圧窒素置換して溶解させた。次いで、 α -ナフトール96.5g(0.67モル)、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂を219.5g(フェノール性水酸基のモル数：1.33モル)を仕込み、系内を減圧窒素置換して溶解させた。その後、窒素ガスパージを施しながら、系内を60℃以下に制御して、20%水酸化ナトリウム水溶液400gを3時間かけて滴下した。次いでこの条件下で1.0時間攪拌を続けた。反応終了後、静置分液し、水層を取り除いた。更に反応物が溶解しているトルエン相に水を投入して約15分間攪拌混合し、静置分液して水層を取り除いた。水層のpHが7になるまでこの操作を繰り返した。その後、デカンタ脱水で水分を除去し不揮発分65%のトルエン溶液状態にある活性エステル樹脂を得た。得られた活性エステル樹脂の構造を確認したところ、上述の式(1-3)において R^1 及び R^3 が水素原子、Zがナフチル基、lが0の構造を有していた。活性エステル樹脂の繰り返し単位の平均値kは、反応等量比から算出したところ0.5~1.0の範囲であった。得られた活性エステル樹脂は具体的に以下の化学式で表される構造を有していた。下記式中、繰り返し単位の平均値kは0.5~1.0であった。

【化22】



【0292】

(硬化触媒)

・硬化触媒1：テトラフェニルフォスフォニウム-4,4'-スルフォニルジフェノラート

【0293】

(添加剤)

・シリコーン1：ジメチルシロキサーン-ジグリシジンエーテル共重合体(M69B、住友ベークライト社製)

【0294】

(低応力剤)

・低応力剤1：カルボキシル基末端ブタジエンアクリルゴム(CTBN1008SP、宇部興産社製)

【0295】

(空洞共振器法による誘電率および誘電正接の評価)

まず、樹脂組成物を用いて、試験片を得た。

具体的には、実施例で調製した樹脂組成物を、Si基板に塗布し、120℃で4分間ブリベークを行い、塗布膜厚12μmの樹脂膜を形成した。

これを、窒素雰囲気下、オーブンをを用いて200℃で90分加熱し、フッ酸処理(2質量%フッ酸水溶液に浸漬)した。フッ酸から基板を取り出した後に、硬化膜をSi基板か

ら剥離して、これを試験片とした。

測定装置は、ネットワークアナライザHP8510C、シンセサイズドスイーパーHP83651AおよびテストセットHP8517B（全てアジレント・テクノロジー社製）を用いた。これら装置と、円筒空洞共振器（内径φ42mm、高さ30mm）とを、セットアップした。

上記共振器内に試験片を挿入した状態と、未挿入状態とで、共振周波数、3dB帯域幅、透過電力比などを、周波数25GHzで測定した。そして、これら測定結果をソフトウェアで解析的に計算することで、誘電率(Dk)および誘電正接(Df)の誘電特性を求めた。なお、測定モードはTE₀₁₁モードとした。

【0296】

10

（スパイラルフローの測定）

低圧トランスファー成形機（コータキ精機（株）製「KTS-15」）を用いて、EMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用の金型に金型温度175℃、注入圧力6.9MPa、硬化時間120秒の条件で、実施例で得られた樹脂組成物を注入し、流動長を測定した。

【0297】

（ゲルタイム（GT））

175℃に加熱した熱板上で実施例の樹脂組成物をそれぞれ熔融後、へらで練りながら硬化するまでの時間（単位：秒）を測定した。

【0298】

20

（機械強度の評価（曲げ強度／曲げ弾性率））

実施例の樹脂組成物を、低圧トランスファー成形機（コータキ精機株式会社製「KTS-30」）を用いて、金型温度130℃、注入圧力9.8MPa、硬化時間300秒の条件で金型に注入成形した。これにより、幅10mm、厚み4mm、長さ80mmの成形品を得た。次いで、得られた成形品を175℃、4時間の条件で後硬化させた。これにより、機械的強度の評価用の試験片を作製した。そして、試験片の室温（25℃）または260℃における曲げ強度(N/mm²)および曲げ弾性率(N/mm²)を、JIS K 6911に準拠して、ヘッドスピード5mm/minで測定した。

【0299】

（矩形圧の測定）

30

実施例の樹脂組成物の矩形圧を次のように測定した。まず、低圧トランスファー成形機（NEC（株）製、40tマニュアルプレス）を用いて、金型温度175℃、注入速度177mm³/秒の条件にて、幅13mm、厚さ1mm、長さ175mmの矩形状の流路に樹脂組成物を注入した。このとき、流路の上流先端から25mmの位置に埋設した圧力センサーにて圧力の経時変化を測定し、樹脂組成物の流動時における最低圧力(MPa)を測定し、これを矩形圧とした。矩形圧は、熔融粘度のパラメータであり、数値が小さい方が、熔融粘度が低いことを示す。

【0300】

40

50

【表 3】

表 3			実施例C1	実施例C2	実施例C3	実施例C4	実施例C5	実施例C6	実施例C7	実施例C8
	無機充填剤1	有機充填剤1 高誘電率充填剤1 高誘電率充填剤2 着色剤1 カップリング剤1 カップリング剤2 エポキシ樹脂1 エポキシ樹脂2 エポキシ樹脂3 エポキシ樹脂4 エポキシ樹脂5 エポキシ樹脂6 エポキシ樹脂7 エポキシ樹脂8 硬化剤1 硬化剤2 硬化触媒1 添加剤 シリコン1 低応力剤1	15.77	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77	
無機充填剤1 高誘電率充填剤 着色剤 カップリング剤 エポキシ樹脂	高誘電率充填剤1	(質量部)	66.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	53.00
	高誘電率充填剤2									28.77
	着色剤1		0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
	カップリング剤1		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	カップリング剤2		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	エポキシ樹脂1		11.16							
	エポキシ樹脂2			11.16						10.32
	エポキシ樹脂3				11.16					
	エポキシ樹脂4					11.16				
	エポキシ樹脂5						11.16			
硬化剤 硬化触媒 添加剤 低応力剤	エポキシ樹脂6							11.16		
	エポキシ樹脂7								11.16	
	エポキシ樹脂8									
	硬化剤1		5.42	5.42	5.42	5.42	5.42	5.42	5.42	6.26
	硬化剤2									
	硬化触媒1		0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	添加剤		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	シリコン1		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	低応力剤1									
	TOTAL	(質量部)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
誘電率(Dk) 誘電正接(Df) スパイクフロー ゲルタイム(GT) 曲げ強度 曲げ弾性率 曲げ強度 曲げ弾性率 矩形圧	25GHz		18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	17.8
	25GHz		0.0057	0.0057	0.0057	0.0057	0.0057	0.0057	0.0057	0.0045
	cm		80	100	100	90	90	120	100	100
	sec.		75	65	65	65	65	65	65	65
	@rt	N/mm2	32	60	60	60	60	80	80	80
	@rt	N/mm2	20800	15000	15000	15000	15000	15000	18000	17400
	@260	N/mm2	1	3	3	3	3	3	5	4
	@260	N/mm2	50	75	75	75	75	75	80	100
	min	MPa	8.8	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.6	5.8
	10sec	MPa	10.7	2.8	2.5	2.6	2.5	2.6	2.9	7.0
矩形圧	8sec	MPa	4.4	2.2	2.0	2.2	2.2	2.2	2.4	4.1

10

20

30

40

50

【表 4】

表 3(つづき)		実施例C9	実施例C10	実施例C11	実施例C12	実施例C13	実施例C14	実施例C15	実施例C16	実施例C17
表 3(つづき)	無機充填剤1	15.77	15.77	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77	
	高誘電率充填剤1	66.00	66.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	53.00
	高誘電率充填剤2									28.77
	着色剤1	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
	カップリング剤1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	カップリング剤2	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	エポキシ樹脂1	10.32								
	エポキシ樹脂2		11.16							10.32
	エポキシ樹脂3			11.16						
	エポキシ樹脂4				11.16					
	エポキシ樹脂5					11.16				
	エポキシ樹脂6						11.16			
	エポキシ樹脂7							11.16		
	エポキシ樹脂8								11.16	
	硬化剤1	6.26								
	硬化剤2		5.42	5.42	5.42	5.42	5.42	5.42	5.42	6.26
	硬化触媒1	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	添加剤	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	低応力剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
TOTAL		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
誘電率(Dk)	25GHz	17.4	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	17.8
誘電正接(Df)	25GHz	0.0062	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0044
スバイラルフロー		120	75	95	90	85	85	115	90	95
ゲルタイム(GT)		60	75	65	70	70	65	65	65	60
曲げ強度	@rt	93	36	65	65	65	65	90	90	90
曲げ弾性率	@rt	17400	21000	16000	16000	16000	16000	16000	18000	18000
曲げ強度	@260	4	1	3	4	4	4	3	6	5
曲げ弾性率	@260	120	55	80	80	80	80	80	85	110
矩形圧	min	5.6	9.0	2.7	2.0	2.2	2.1	2.4	2.9	6.0
	10sec	6.9	11.0	2.9	2.7	2.6	2.6	3.1	3.4	7.2
	8sec	4.1	4.7	2.3	2.1	2.3	2.1	2.3	2.6	4.3

【0301】

表 3 の結果から、本発明の熱硬化性樹脂組成物によれば、エポキシ樹脂（A 1）、硬化剤（B）および高誘電率充填剤（C）を含むことにより、特に特定のエポキシ樹脂を用いることにより、高誘電率および低誘電正接に優れた誘電体基板、言い換えればこれらの特性のバランスに優れた誘電体基板が得られることが明らかとなった。

【0302】

<実施例 D>

（実施例 D 1～D 8）

以下の原料を表 4 に示す配合量で、常温でミキサーを用いて混合した後、70～100

10

20

30

40

50

℃でロール混練した。次いで、得られた混練物を冷却した後、これを粉碎して粉粒状の樹脂組成物を得た。ついで、高圧で打錠成形することにより、タブレット状の樹脂組成物を得た。

【0303】

(無機充填剤)

- ・無機充填剤1：溶融球状シリカ（デンカ株式会社製）

【0304】

(高誘電率充填剤)

- ・高誘電率充填剤1：チタン酸カルシウム（平均粒子径2.0 μm）
- ・高誘電率充填剤2：チタン酸マグネシウム（平均粒子径0.8 μm）
- ・高誘電率充填剤3：チタン酸ストロンチウム（平均粒子径1.6 μm）

【0305】

(着色剤)

- ・着色剤1：黒色酸化チタン（赤穂化成社製）

【0306】

(カップリング剤)

- ・カップリング剤1：フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン（製品名CF4083、東レ・ダウコーニング社製）
- ・カップリング剤2：3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（製品名サイラエース、JNC社製）

【0307】

(エポキシ樹脂)

- ・エポキシ樹脂1：ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル型エポキシ樹脂（製品名NC3000L、日本化薬社製）
- ・エポキシ樹脂2：ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂（前記一般式(a)においてRが水素原子、エポキシ当量：310～350 g/e q、軟化点：70～90℃、150℃溶融粘度：0.1～0.4 Pa・s）（製品名ESN-475V、日鉄ケミカル社製、）

【0308】

(硬化剤)

- ・硬化剤1：下記調製方法で調製した活性エステル硬化剤

(活性エステル硬化剤の調製方法)

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸ジクロライド279.1 g（酸クロリド基のモル数：2.0モル）とトルエン1338 gとを仕込み、系内を減圧窒素置換して溶解させた。次いで、α-ナフトール96.5 g（0.67モル）、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂を219.5 g（フェノール性水酸基のモル数：1.33モル）を仕込み、系内を減圧窒素置換して溶解させた。その後、窒素ガスパージを施しながら、系内を60℃以下に制御して、20%水酸化ナトリウム水溶液400 gを3時間かけて滴下した。次いでこの条件下で1.0時間攪拌を続けた。反応終了後、静置分液し、水層を取り除いた。更に反応物が溶解しているトルエン相に水を投入して約15分間攪拌混合し、静置分液して水層を取り除いた。水層のpHが7になるまでこの操作を繰り返した。その後、デカンタ脱水で水分を除去し不揮発分65%のトルエン溶液状態にある活性エステル樹脂を得た。得られた活性エステル樹脂の構造を確認したところ、上述の式(1-1)においてR¹及びR³が水素原子、Zがナフチル基、lが0の構造を有していた。さらに、繰り返し単位の平均値kは、反応等量比から算出したところ0.5～1.0の範囲であった。

【0309】

- ・硬化剤2：下記調製方法で調製した活性エステル硬化剤

(活性エステル硬化剤の調製方法)

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、1,3-ベンゼンジカルボン酸ジクロリド203.0 g（酸クロリド基のモル数：2.0モル）とトル

10

20

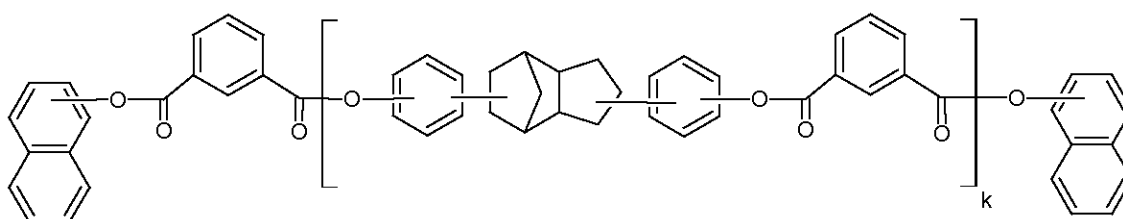
30

40

50

エン１３３８ｇとを仕込み、系内を減圧窒素置換して溶解させた。次いで、 α -ナフトール９６．５ｇ（０．６７モル）、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂を２１９．５ｇ（フェノール性水酸基のモル数：１．３３モル）を仕込み、系内を減圧窒素置換して溶解させた。その後、窒素ガスパージを施しながら、系内を６０℃以下に制御して、２０％水酸化ナトリウム水溶液４００ｇを３時間かけて滴下した。次いでこの条件下で１．０時間撹拌を続けた。反応終了後、静置分液し、水層を取り除いた。更に反応物が溶解しているトルエン相に水を投入して約１５分間撹拌混合し、静置分液して水層を取り除いた。水層のｐＨが７になるまでこの操作を繰り返した。その後、デカンタ脱水で水分を除去し不揮発分６５％のトルエン溶液状態にある活性エステル樹脂を得た。得られた活性エステル樹脂の構造を確認したところ、上述の式（１－３）において R^1 及び R^3 が水素原子、 Z がナフチル基、 l が０の構造を有していた。活性エステル樹脂の繰り返し単位の平均値 k は、反応等量比から算出したところ０．５～１．０の範囲であった。得られた活性エステル樹脂は具体的に以下の化学式で表される構造を有していた。下記式中、繰り返し単位の平均値 k は０．５～１．０であった。

【化２３】



【０３１０】

（触媒）

- ・触媒１：テトラフェニルフォスホニウム－４，４’－スルフォニルジフェノラート
- ・触媒２：テトラフェニルホスホニウムビス（ナフタレン－２，３－ジオキシ）フェニルシリケート

【０３１１】

（離型剤）

- ・離型剤１：グリセリントリモンタン酸エステル（製品名：リコルブWE－４、クラリアントジャパン社製）

【０３１２】

（シリコン化合物）

- ・シリコン化合物１：ジメチルシロキサーンジグリシジンエーテル共重合体（製品名：M69B、住友ベークライト社製）

【０３１３】

（低応力剤）

- ・低応力剤１：カルボキシル基末端ブタジエンアクリルゴム（製品名：CTBN1008SP、宇部興産社製）

【０３１４】

（空洞共振器法による誘電率および誘電正接の評価）

まず、樹脂組成物を用いて、試験片を得た。

具体的には、実施例で調製した樹脂組成物を、Si基板に塗布し、１２０℃で４分間ブリベークを行い、塗布膜厚１２μmの樹脂膜を形成した。

これを、窒素雰囲気下、オーブンをういて２００℃で９０分加熱し、フッ酸処理（２質量％フッ酸水溶液に浸漬）した。フッ酸から基板を取り出した後に、硬化膜をSi基板から剥離して、これを試験片とした。

測定装置は、ネットワークアナライザHP8510C、シンセサイズドスイーパーHP83651AおよびテストセットHP8517B（全てアジレント・テクノロジー社製）を用いた。これら装置と、円筒空洞共振器（内径φ４２mm、高さ３０mm）とを、セット

アップした。

上記共振器内に試験片を挿入した状態と、未挿入状態とで、共振周波数、3 dB 帯域幅、透過電力比などを、周波数 25 GHz で測定した。そして、これら測定結果をソフトウェアで解析的に計算することで、誘電率 (Dk) および誘電正接 (Df) の誘電特性を求めた。なお、測定モードは TE₀₁₁ モードとした。

【0315】

(スパイラルフロー)

低圧トランスファー成形機 (コータキ精機 (株) 製「KTS-15」) を用いて、EMI-1-66 に準じたスパイラルフロー測定用の金型に金型温度 175℃、注入圧力 6.9 MPa、硬化時間 120 秒の条件で、実施例で得られた樹脂組成物を注入し、流動長を測定した。

【0316】

(ゲルタイム (GT))

175℃に加熱した熱板上で実施例の樹脂組成物をそれぞれ熔融後、へらで練りながら硬化するまでの時間 (単位: 秒) を測定した。

【0317】

(機械強度の評価 (曲げ強度/曲げ弾性率))

実施例の樹脂組成物を、低圧トランスファー成形機 (コータキ精機株式会社製「KTS-30」) を用いて、金型温度 130℃、注入圧力 9.8 MPa、硬化時間 300 秒の条件で金型に注入成形した。これにより、幅 10 mm、厚み 4 mm、長さ 80 mm の成形品を得た。次いで、得られた成形品を 175℃、4 時間の条件で後硬化させた。これにより、機械的強度の評価用の試験片を作製した。そして、試験片の室温 (25℃) または 260℃における曲げ強度 (N/mm²) および曲げ弾性率 (N/mm²) を、JIS K 6911 に準拠して、ヘッドスピード 5 mm/min で測定した。

【0318】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 4		実施例D1	実施例D2	実施例D3	実施例D4	実施例D5	実施例D6	実施例D7	実施例D8
		14.24	14.24	14.24	20.26	20.26	20.26	20.26	14.24
無機充填剤	無機充填剤1	66.21	66.21	66.21					66.21
高誘電率充填剤	高誘電率充填剤1				60.19	60.19			
	高誘電率充填剤2								
	高誘電率充填剤3								
着色剤	着色剤1	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
	着色剤2	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
カップリング剤	カップリング剤1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	カップリング剤2	10.35	8.42	10.35					
エポキシ樹脂	エポキシ樹脂1	11.19	11.19	11.19	11.19	11.19	11.19	11.19	11.19
	エポキシ樹脂2	6.28	5.44	6.09	6.28	5.44	6.28	5.44	5.44
硬化剤	硬化剤1	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
	硬化剤2	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18
触媒	触媒1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	触媒2	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
離型剤	離型剤1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	離型剤2								
シリコン化合物	シリコン化合物1	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	低応力剤1	17.4	18.0	17.5	6.7	6.8	13.4	13.5	17.8
TOTAL		0.0062	0.0057	0.0060	0.0047	0.0037	0.0075	0.0069	0.0054
誘電率(Dk)	25GHz	117	81	107	>265	260	>265	251	76
誘電正接(Df)	25GHz	59	74	63	63	106	72	95	76
スライダルフロー		93	32	73	57	20	81	28	36
ゲルタイム(GT)	@RT	17421	20841	17904	17084	16000	15733	17643	21038
曲げ強度	@RT	4	1	3	3	1	3	1	1
曲げ弾性率	@RT	120	81	110	74	50	77	48	98
曲げ強度	@260								
曲げ弾性率	@260								

質量部

質量部

cm

sec

N/mm2

N/mm2

N/mm2

N/mm2

【0319】

表4に示すように、本発明に係る実施例の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂（A1）、硬化剤（B）および高誘電率充填剤（C）を含むことにより、特にナフトールアルキル型エポキシ樹脂を含むことにより、低誘電正接に優れ、高誘電率であった。言い換えれば、低誘電正接および高誘電率のバランスに優れており、本発明の熱硬化性樹脂組成物はマイクロストリップアンテナを形成する材料、誘電体導波路を形成する材料、電磁波吸収体を形成する材料として好適に用いられることが明らかとなった。

【0320】

この出願は、2021年3月25日に出願された日本出願特願2021-051748号、2021年10月21日に出願された日本出願特願2021-172197号、2021年12月6日に出願された日本出願特願2021-197667号、2021年12月6日に出願された日本出願特願2021-197669号、2021年12月6日に出願された日本出願特願2021-197679号、2021年12月6日に出願された日

本出願特願 2021-197720 号および 2021 年 12 月 6 日に出願された日本出願特願 2021-197731 号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

【符号の説明】

【0321】

10 マイクロストリップアンテナ

12 誘電体基板

14 放射導体板

16 地導体板

20、20' マイクロストリップアンテナ

22 誘電体基板

24 高誘電体基板

26 スペーサー

a 空隙部

10

20

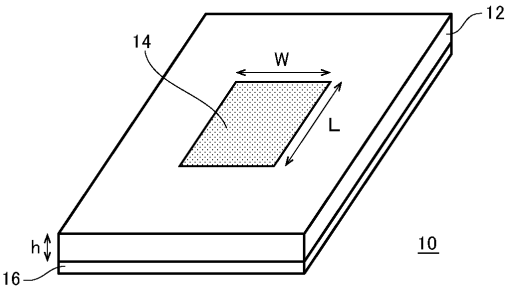
30

40

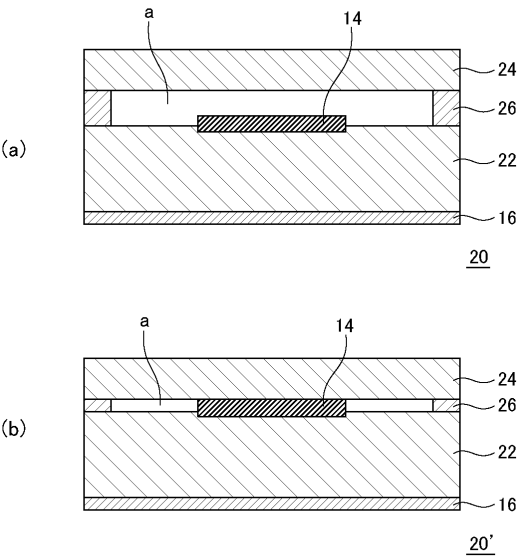
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 63/00 (2006.01)

C 0 8 L 63/00

C

H 0 1 P 3/16 (2006.01)

H 0 1 P 3/16

H 0 1 Q 13/08 (2006.01)

H 0 1 Q 13/08

(32)優先日 令和3年12月6日(2021.12.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2021-197669(P2021-197669)

(32)優先日 令和3年12月6日(2021.12.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2021-197679(P2021-197679)

(32)優先日 令和3年12月6日(2021.12.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2021-197720(P2021-197720)

(32)優先日 令和3年12月6日(2021.12.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2021-197731(P2021-197731)

(32)優先日 令和3年12月6日(2021.12.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

早期審査対象出願

(56)参考文献

特許第 6 8 7 0 7 7 8 (J P , B 1)

特開 2 0 0 5 - 0 3 8 8 2 1 (J P , A)

特開平 0 7 - 2 4 1 8 5 3 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 1 8 3 9 8 7 (U S , A 1)

中国特許出願公開第 1 0 3 3 5 1 5 7 8 (C N , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2

H 0 1 P 3 / 1 6

H 0 1 Q 1 3 / 0 8