(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年6月16日(16.06.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/124405 A1

(51) 国際特許分類:
C08K 5/10 (2006.01) *C08K 3/11* (2018.01)
C08L 63/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/045636

(22) 国際出願日： 2021年12月10日(10.12.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-206092 2020年12月11日(11.12.2020) JP

(71) 出願人: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (**SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山浦 格 (**YAMAURA, Masashi**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 荒田 道俊(**ARATA, Michitoshi**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 齋藤 貴大(**SAITO, Takahiro**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 Tokyo (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2022/124405 A1

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION FOR MOLDING AND HIGH FREQUENCY DEVICE

(54) 発明の名称： 成形用樹脂組成物及び高周波デバイス

(57) **Abstract:** A resin composition for molding, said resin composition containing an epoxy resin, a curing agent that contains an active ester compound, and a first inorganic filler that has a relative dielectric constant of 8 or more at 10 GHz.

(57) 要約：エポキシ樹脂と、活性エステル化合物を含む硬化剤と、１０ＧＨｚでの比誘電率が８以上の無機充填材である第１の無機充填材と、を含有する成形用樹脂組成物。

明　細　書

発明の名称 ： 成形用樹脂組成物及び高周波デバイス

技術分野

[0001]　本開示は、成形用樹脂組成物及び高周波デバイスに関する。

背景技術

[0002]　近年の電子機器の高機能化、軽薄短小化の要求に伴い電子部品の高密度集積化、さらには高密度実装化が進んできており、これらの電子機器に使用される半導体パッケージは、従来にも増して、益々、小型化が進んでいる。さらに、電子機器の通信に使用される電波の高周波化も進んでいる。

[0003]　半導体パッケージの小型化、及び高周波への対応の点から、半導体素子の封止に用いる高誘電率エポキシ樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１５－３６４１０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　ところで、半導体パッケージ（ＰＫＧ）の小型化及び高機能化に伴い、アンテナ機能を有するＰＫＧであるアンテナ・イン・パッケージ（ＡｉＰ）の開発も進められている。アンテナを封止する封止材料として比誘電率が高い材料を用いることで、ＡｉＰの小型を図ることが可能である一方、比誘電率が高い材料は一般的に誘電正接も高い。

[0006]　通信のために発信された電波が誘電体において熱変換されることで発生する伝送損失の量は、周波数と比誘電率の平方根と誘電正接との積として表される。つまり伝送信号は周波数に比例して熱に変わりやすいので、伝送損失を抑制するために高周波帯ほど誘電正接の低い封止材料が求められる。

[0007]　例えば、ＡｉＰでは、情報の多様化に伴うチャンネル数増加等に対応する

ため、通信に使用される電波が高周波化されるようになっており、封止材料において、高い比誘電率と低い誘電正接との両立が求められている。

[0008] 本開示は、高い比誘電率と低い誘電正接との両立が可能な硬化物を製造できる成形用樹脂組成物、及び、この組成物を硬化してなる硬化物を有する高周波デバイスを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 前記課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

＜１＞ エポキシ樹脂と、活性エステル化合物を含む硬化剤と、１０ＧＨｚでの比誘電率が８以上の無機充填材である第１の無機充填材と、を含有する成形用樹脂組成物。

＜２＞ 前記第１の無機充填材は、チタン元素を含むチタン系無機充填材を含有する＜１＞に記載の成形用樹脂組成物。

＜３＞ １０ＧＨｚでの比誘電率が８未満の無機充填材である第２の無機充填材をさらに含有する＜１＞又は＜２＞に記載の成形用樹脂組成物。

＜４＞ 前記第１の無機充填材の含有率は、前記第１の無機充填材及び前記第２の無機充填材の合計に対して４０質量％以上である＜３＞に記載の成形用樹脂組成物。

＜５＞ 前記第２の無機充填材の平均粒径に対する前記第１の無機充填材の平均粒径の比率（第１の無機充填材／第２の無機充填材）は、０．５～２０である＜３＞又は＜４＞に記載の成形用樹脂組成物。

＜６＞ 前記第２の無機充填材は、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含有する＜３＞～＜５＞のいずれか１つに記載の成形用樹脂組成物。

＜７＞ 前記第１の無機充填材の平均粒径は、０．５μｍ～３０μｍである＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の成形用樹脂組成物。

＜８＞ 前記第１の無機充填材は、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム及びチタン酸ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも一種のチタン系無機充填材を含有する＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の成形用

樹脂組成物。

＜９＞　エポキシ樹脂と、活性エステル化合物を含む硬化剤と、チタン元素を含むチタン系無機充填材である第１の無機充填材と、を含有する成形用樹脂組成物。

＜１０＞　アンテナ及び樹脂組成物の硬化物を有する高周波デバイスにおける前記硬化物の製造に用いられるための＜１＞～＜９＞のいずれか１つに記載の成形用樹脂組成物。

＜１１＞　アンテナと、＜１＞～＜１０＞のいずれか１つに記載の成形用樹脂組成物の硬化物と、を有する高周波デバイス。

発明の効果

[0010]　本開示によれば、高い比誘電率と低い誘電正接との両立が可能な硬化物を製造できる成形用樹脂組成物、及び、この組成物を硬化してなる硬化物を有する高周波デバイスを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011]　本開示において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において各成分に該当する粒子は複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、各成分の粒径は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

[0012] ＜成形用樹脂組成物＞

本開示の成形用樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、活性エステル化合物を含む硬化剤と、１０ＧＨｚでの比誘電率が８以上の無機充填材である第１の無機充填材と、を含有する。本開示の成形用樹脂組成物が、エポキシ樹脂の硬化剤である活性エステル化合物と、第１の無機充填材と、を含有することで、高い比誘電率と低い誘電正接とが両立された硬化物を製造できる。さらに、本開示の成形用樹脂組成物は、低圧トランスファ成形法、インジェクション成形法、圧縮成形法等の各種成形法を用いて樹脂成形物を製造するために用いられるものである。本開示の成形用樹脂組成物は、アンテナ等の部材を封止するために用いられる組成物であってもよい。

[0013] 従来、エポキシ樹脂の硬化剤としては一般的にフェノール硬化剤、アミン硬化剤等が使用されているところ、エポキシ樹脂とフェノール硬化剤又はアミン硬化剤との反応においては２級水酸基が発生する。これに対して、エポキシ樹脂と活性エステル化合物との反応においては２級水酸基の代わりにエステル基が生じる。エステル基は２級水酸基に比べて極性が低い故、本開示の成形用樹脂組成物は、硬化剤として２級水酸基を発生させる硬化剤のみを含有する成形用樹脂組成物に比べて、硬化物の誘電正接を低く抑えることができる、と考えられる。

[0014] 以下、成形用樹脂組成物を構成する各成分について説明する。本実施形態の成形用樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、活性エステル化合物を含む硬化剤と、第１の無機充填材と、を含有し、必要に応じてその他の成分を含有してもよい。

[0015] （エポキシ樹脂）

エポキシ樹脂は、分子中にエポキシ基を有するものであればその種類は特

に制限されない。

[0016] エポキシ樹脂として具体的には、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ等のフェノール化合物及びα－ナフトール、β－ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種のフェノール性化合物と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等の脂肪族アルデヒド化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したものであるノボラック型エポキシ樹脂（フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等）；上記フェノール性化合物と、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等の芳香族アルデヒド化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるトリフェニルメタン型フェノール樹脂をエポキシ化したものであるトリフェニルメタン型エポキシ樹脂；上記フェノール化合物及びナフトール化合物と、アルデヒド化合物とを酸性触媒下で共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したものである共重合型エポキシ樹脂；ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ等のジグリシジルエーテルであるジフェニルメタン型エポキシ樹脂；アルキル置換又は非置換のビフェノールのジグリシジルエーテルであるビフェニル型エポキシ樹脂；スチルベン系フェノール化合物のジグリシジルエーテルであるスチルベン型エポキシ樹脂；ビスフェノールＳ等のジグリシジルエーテルである硫黄原子含有エポキシ樹脂；ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のアルコール類のグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂；フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の多価カルボン酸化合物のグリシジルエステルであるグリシジルエステル型エポキシ樹脂；アニリン、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等の窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したものであるグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエンとフェノール化合物の共縮合樹脂をエポキシ化したものであるジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂；分子内のオレフィン結合をエポキシ化したものであ

るビニルシクロヘキセンジエポキシド、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、２－（３，４－エポキシ）シクロヘキシル－５，５－スピロ（３，４－エポキシ）シクロヘキサン－ｍ－ジオキサン等の脂環型エポキシ樹脂；パラキシリレン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテルであるパラキシリレン変性エポキシ樹脂；メタキシリレン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテルであるメタキシリレン変性エポキシ樹脂；テルペン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテルであるテルペン変性エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテルであるジシクロペンタジエン変性エポキシ樹脂；シクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテルであるシクロペンタジエン変性エポキシ樹脂；多環芳香環変性フェノール樹脂のグリシジルエーテルである多環芳香環変性エポキシ樹脂；ナフタレン環含有フェノール樹脂のグリシジルエーテルであるナフタレン型エポキシ樹脂；ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂；ハイドロキノン型エポキシ樹脂；トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂；オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂；フェノールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂をエポキシ化したものであるアラルキル型エポキシ樹脂；などが挙げられる。さらにはアクリル樹脂のエポキシ化物等もエポキシ樹脂として挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

耐熱性の観点から、エポキシ樹脂は、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂を含有することが好ましい。

エポキシ樹脂は、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂及びビフェニル型エポキシ樹脂を含んでいてもよく、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂及びビフェニル型エポキシ樹脂を含んでいてもよい。

[0017] エポキシ樹脂のエポキシ当量（分子量／エポキシ基数）は、特に制限されない。成形性、耐熱性及び電気的信頼等の各種特性バランスの観点からは、

１００ｇ／ｅｑ～１０００ｇ／ｅｑであることが好ましく、１５０ｇ／ｅｑ～５００ｇ／ｅｑであることがより好ましい。

[0018] エポキシ樹脂のエポキシ当量は、ＪＩＳ　Ｋ　７２３６：２００９に準じた方法で測定される値とする。

[0019] エポキシ樹脂が固体である場合、その軟化点又は融点は特に制限されない。成形性と耐熱性の観点からは４０℃～１８０℃であることが好ましく、成形用樹脂組成物の調製の際の取扱い性の観点からは５０℃～１３０℃であることがより好ましい。

[0020] エポキシ樹脂の融点又は軟化点は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）又はＪＩＳ　Ｋ　７２３４：１９８６に準じた方法（環球法）で測定される値とする。

[0021] 成形用樹脂組成物中のエポキシ樹脂の含有率は、強度、流動性、耐熱性、成形性等の観点から０．５質量％～３０質量％であることが好ましく、２質量％～２０質量％であることがより好ましく、３質量％～１０質量％であることがさらに好ましい。

[0022]（硬化剤）

成形用樹脂組成物は、活性エステル化合物を含む硬化剤を含有する。成形用樹脂組成物は、活性エステル化合物以外の硬化剤を含有していてもよく、活性エステル化合物以外の硬化剤を含有していなくてもよい。活性エステル化合物は、１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0023] 活性エステル化合物は、エポキシ基と反応するエステル基を分子中に１個以上有する化合物であればその種類は特に制限されない。エポキシ樹脂の硬化剤としては一般的にフェノール硬化剤、アミン硬化剤等が使用されているところ、エポキシ樹脂とフェノール硬化剤又はアミン硬化剤との反応においては２級水酸基が発生する。これに対して、エポキシ樹脂と活性エステル化合物との反応においては２級水酸基のかわりにエステル基が生じる。エステル基は２級水酸基に比べて極性が低い故、硬化剤として活性エステル化合物を用いることにより、硬化物の誘電正接を低減できる傾向にある。

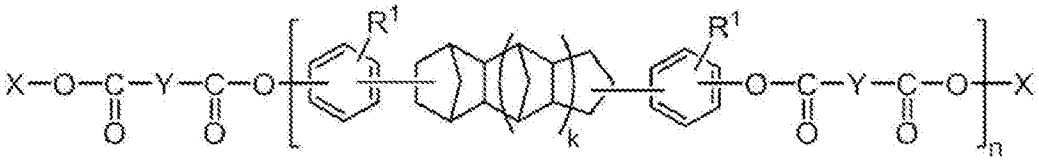
[0024] 活性エステル化合物としては、フェノールエステル化合物、チオフェノールエステル化合物、Ｎ－ヒドロキシアミンエステル化合物、複素環ヒドロキシ化合物のエステル化物等が挙げられる。活性エステル化合物は、１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0025] 活性エステル化合物としては、例えば、脂肪族カルボン酸及び芳香族カルボン酸の少なくとも１種と脂肪族ヒドロキシ化合物及び芳香族ヒドロキシ化合物の少なくとも１種とから得られるエステル化合物が挙げられる。脂肪族化合物を重縮合の成分とするエステル化合物は、脂肪族鎖を有することによりエポキシ樹脂との相溶性に優れる傾向にある。芳香族化合物を重縮合の成分とするエステル化合物は、芳香環を有することにより耐熱性に優れる傾向にある。

[0026] 活性エステル化合物の具体例としては、芳香族カルボン酸とフェノール性水酸基との縮合反応にて得られる芳香族エステルが挙げられる。中でも、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルプロパン、ジフェニルメタン、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン酸等の芳香環の水素原子の２～４個をカルボキシ基で置換した芳香族カルボン酸成分と、前記した芳香環の水素原子の１個を水酸基で置換した１価フェノールと、前記した芳香環の水素原子の２～４個を水酸基で置換した多価フェノールとの混合物を原材料として、芳香族カルボン酸とフェノール性水酸基との縮合反応にて得られる芳香族エステルが好ましい。すなわち、上記芳香族カルボン酸成分由来の構造単位と上記１価フェノール由来の構造単位と上記多価フェノール由来の構造単位とを有する芳香族エステルが好ましい。

[0027] 活性エステル化合物の具体例としては、特開２０１２－２４６３６７号公報に記載されている、脂肪族環状炭化水素基を介してフェノール化合物が結節された分子構造を有するフェノール樹脂と、芳香族ジカルボン酸又はそのハライドと、芳香族モノヒドロキシ化合物とを反応させて得られる構造を有する活性エステル樹脂が挙げられる。当該活性エステル樹脂としては、下記の構造式（１）で表される化合物が好ましい。

[0028] [化1]



(1)

[0029] 構造式（１）中、Ｒ[1]は炭素数１～４のアルキル基であり、Ｘはベンゼン環、ナフタレン環、炭素数１～４のアルキル基で置換されたベンゼン環若しくはナフタレン環、又はビフェニル基であり、Ｙはベンゼン環、ナフタレン環、又は炭素数１～４のアルキル基で置換されたベンゼン環若しくはナフタレン環であり、ｋは０又は１であり、ｎは繰り返し数の平均を表し０．２５～１．５である。

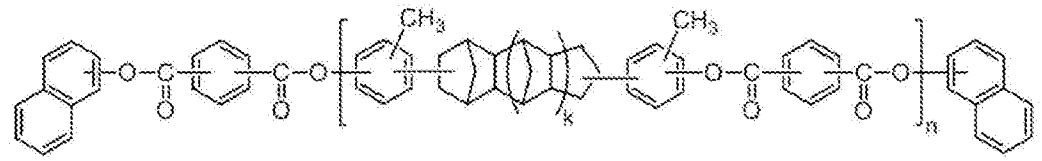
[0030] 構造式（１）で表される化合物の具体例としては、例えば、下記の例示化合物（１－１）～（１－１０）が挙げられる。構造式中のｔ－Ｂｕは、ｔｅｒｔ－ブチル基である。

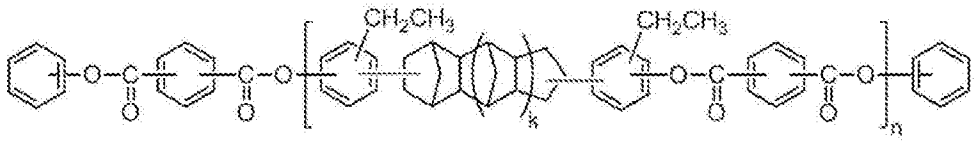
[0031]

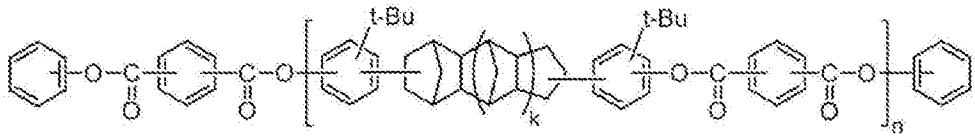
[化2]

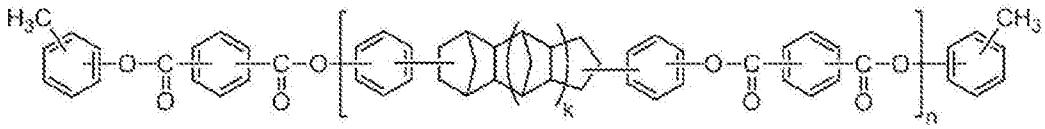

(1-1)


(1-2)


(1-3)

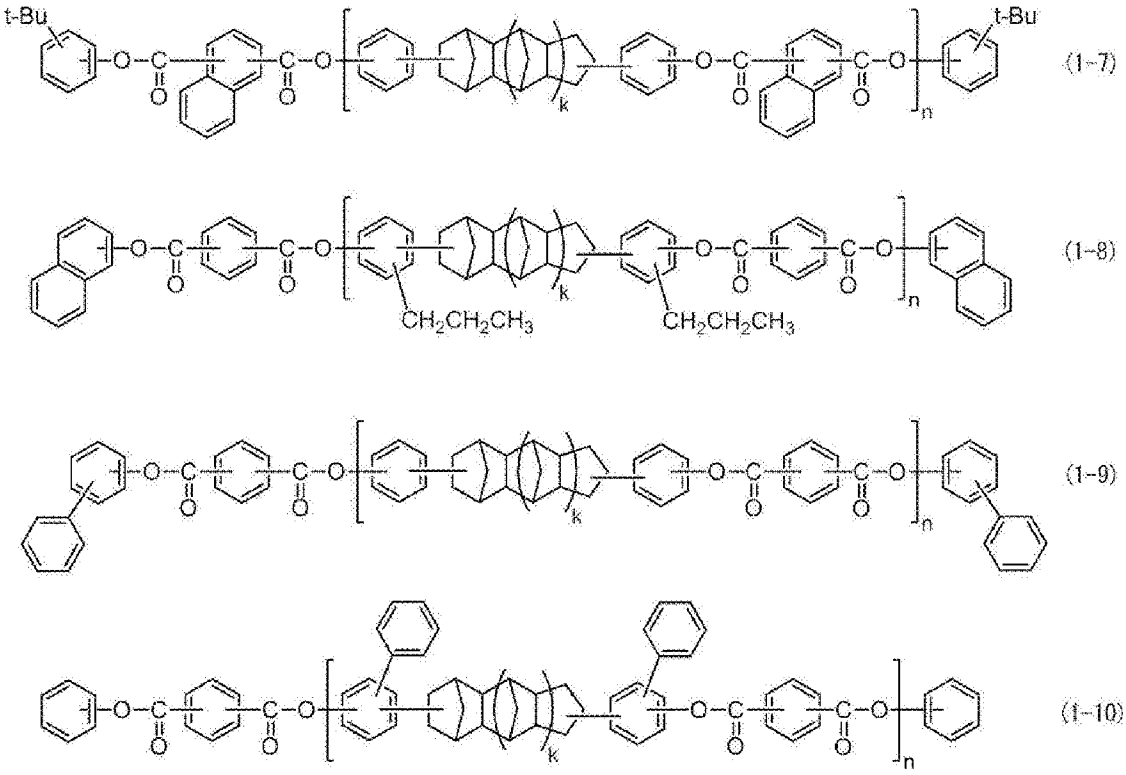

(1-4)


(1-5)


(1-6)

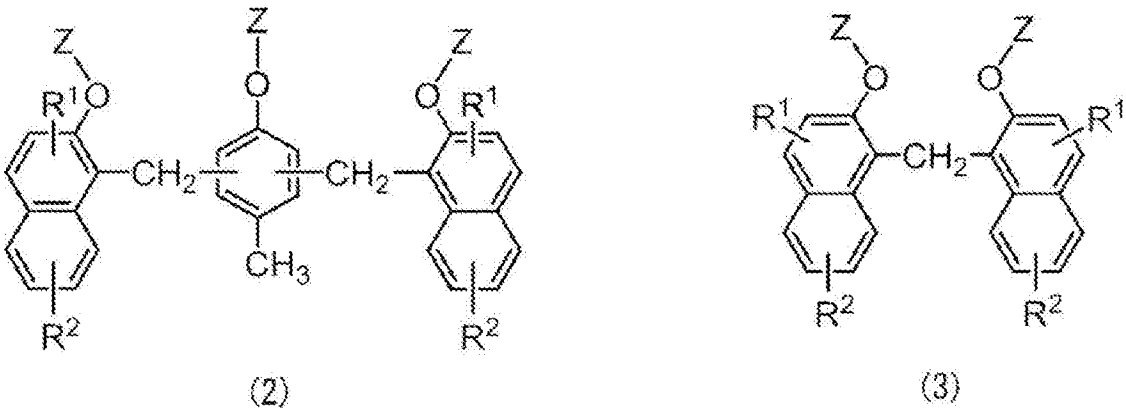
[0032]

[化3]



[0033] 活性エステル化合物の別の具体例としては、特開２０１４－１１４３５２号公報に記載されている、下記の構造式（２）で表される化合物及び下記の構造式（３）で表される化合物が挙げられる。

[0034] [化4]



[0035] 構造式（２）中、Ｒ[1]及びＲ[2]はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１～４のアルキル基、又は炭素数１～４のアルコキシ基であり、Ｚはベンゾイル基

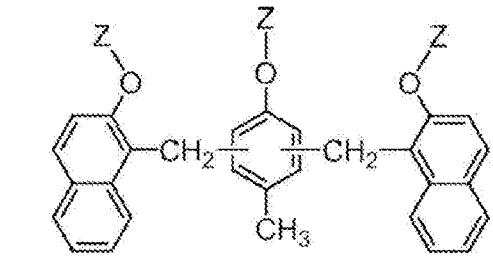
、ナフトイル基、炭素数１～４のアルキル基で置換されたベンゾイル基又はナフトイル基、及び炭素数２～６のアシル基からなる群から選ばれるエステル形成構造部位（ｚ１）、又は水素原子（ｚ２）であり、Ｚのうち少なくとも１個はエステル形成構造部位（ｚ１）である。

[0036] 構造式（３）中、R^1及びR^2はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１～４のアルキル基、又は炭素数１～４のアルコキシ基であり、Ｚはベンゾイル基、ナフトイル基、炭素数１～４のアルキル基で置換されたベンゾイル基又はナフトイル基、及び炭素数２～６のアシル基からなる群から選ばれるエステル形成構造部位（ｚ１）、又は水素原子（ｚ２）であり、Ｚのうち少なくとも１個はエステル形成構造部位（ｚ１）である。

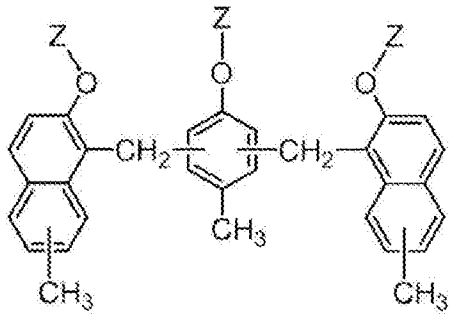
[0037] 構造式（２）で表される化合物の具体例としては、例えば、下記の例示化合物（２－１）～（２－６）が挙げられる。

[0038]

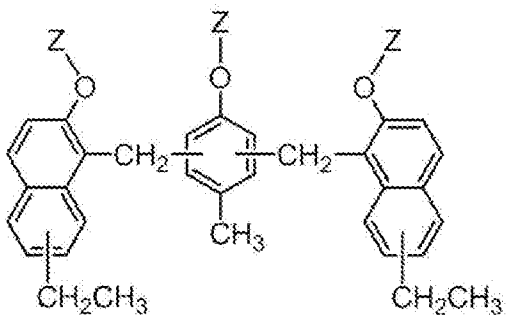
[化5]



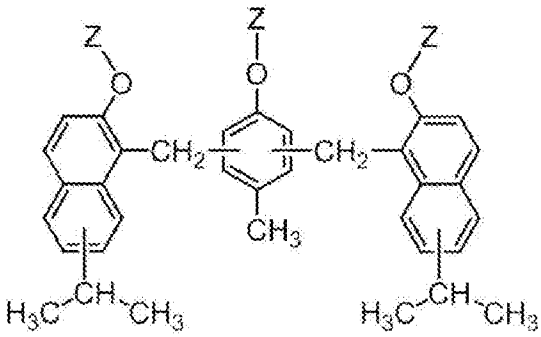
(2-1)



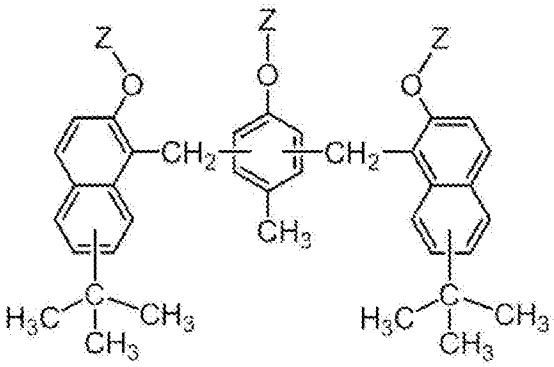
(2-2)



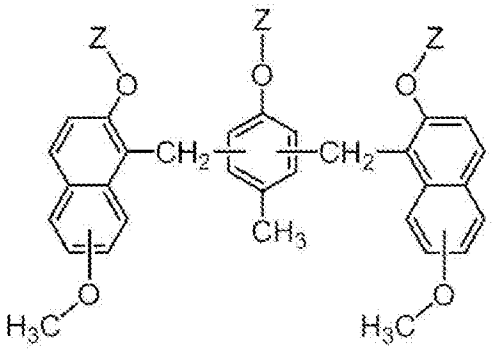
(2-3)



(2-4)



(2-5)

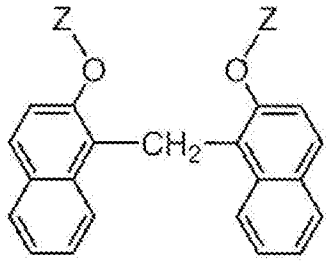


(2-6)

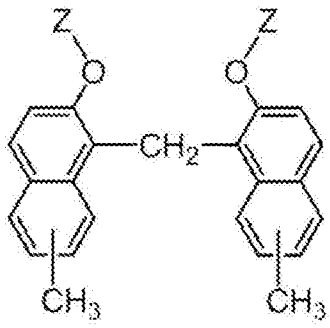
[0039] 構造式（３）で表される化合物の具体例としては、例えば、下記の例示化合物（３－１）～（３－６）が挙げられる。

[0040]

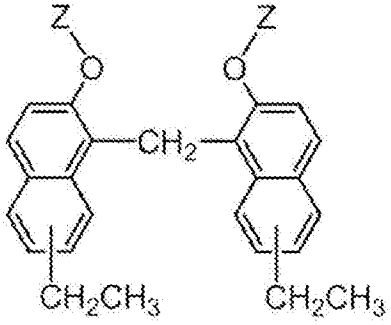
[化6]



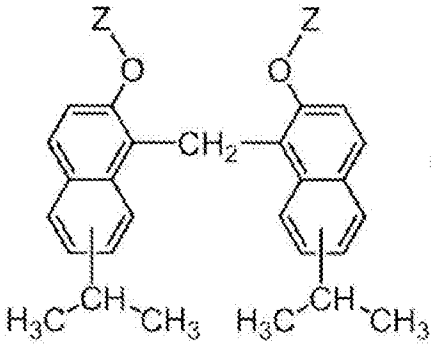
(3-1)



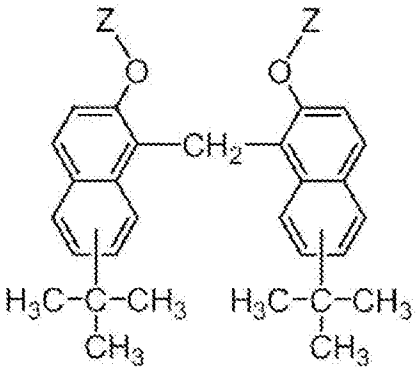
(3-2)



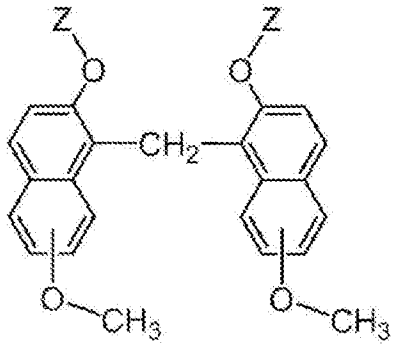
(3-3)



(3-4)



(3-5)



(3-6)

[0041] 活性エステル化合物としては、市販品を用いてもよい。活性エステル化合物の市販品としては、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化合物として「ＥＸＢ９４５１」、「ＥＸＢ９４６０」、「ＥＸＢ９４６０Ｓ」、「ＨＰＣ－８０００－６５Ｔ」（ＤＩＣ株式会社製）；芳香族構造を含む活性エステル化合物として「ＥＸＢ９４１６－７０ＢＫ」、「ＥＸＢ－８」、「ＥＸＢ－９４２５」（ＤＩＣ株式会社製）；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化合物として「ＤＣ８０８」（三菱ケミカル株式会社製）；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化合物として「ＹＬＨ１０２６」（三菱ケミカル株式会社製）等が挙げられる。

[0042] 活性エステル化合物のエステル基当量は、特に制限されない。成形性、耐熱性、電気的信頼性等の各種特性バランスの観点からは、１５０ｇ／ｅｑ～４００ｇ／ｅｑが好ましく、１７０ｇ／ｅｑ～３００ｇ／ｅｑがより好ましく、２００ｇ／ｅｑ～２５０ｇ／ｅｑがさらに好ましい。

活性エステル化合物のエステル基当量は、ＪＩＳ Ｋ ００７０：１９９２に準じた方法により測定される値とする。

[0043] 硬化剤が活性エステル化合物以外の硬化剤（以下、「その他の硬化剤」とも称する。）を含有している場合、その他の硬化剤としては、フェノール硬化剤、アミン硬化剤、酸無水物硬化剤、ポリメルカプタン硬化剤、ポリアミノアミド硬化剤、イソシアネート硬化剤、ブロックイソシアネート硬化剤等が挙げられる。これらの硬化剤は、１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0044] 硬化剤がその他の硬化剤を含有している場合、硬化物の誘電正接を低く抑える観点及び成形性の観点から、硬化剤は、フェノール硬化剤を含んでいてもよい。

[0045] フェノール硬化剤として具体的には、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、置換又は非置換のビフェノール等の多価フェノール化合物；フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、フェニルフェノール、アミノフェノール等のフェノール化合物及びα－ナフトール、β－ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のフェノール性化合物と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック型フェノール樹脂；上記フェノール性化合物

と、ジメトキシパラキシレン、ビス（メトキシメチル）ビフェニル等とから合成されるフェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂；パラキシリレン変性フェノール樹脂、メタキシリレン変性フェノール樹脂；メラミン変性フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂；上記フェノール性化合物と、ジシクロペンタジエンとから共重合により合成されるジシクロペンタジエン型フェノール樹脂及びジシクロペンタジエン型ナフトール樹脂；シクロペンタジエン変性フェノール樹脂；多環芳香環変性フェノール樹脂；ビフェニル型フェノール樹脂；上記フェノール性化合物と、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等の芳香族アルデヒド化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるトリフェニルメタン型フェノール樹脂；これら２種以上を共重合して得たフェノール樹脂などが挙げられる。これらのフェノール硬化剤は、１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0046] その他の硬化剤の官能基当量（例えば、フェノール硬化剤の場合は水酸基当量）は、特に制限されない。成形性、耐熱性、電気的信頼性等の各種特性バランスの観点からは、７０ｇ／ｅｑ～１０００ｇ／ｅｑであることが好ましく、８０ｇ／ｅｑ～５００ｇ／ｅｑであることがより好ましい。

その他の硬化剤の官能基当量（例えば、フェノール硬化剤の場合は水酸基当量）は、ＪＩＳ　Ｋ　００７０：１９９２に準じた方法により測定される値とする。

[0047] 硬化剤が固体である場合、その軟化点又は融点は、特に制限されない。成形性と耐熱性の観点からは、４０℃～１８０℃であることが好ましく、成形用樹脂組成物の製造時における取扱い性の観点からは、５０℃～１３０℃であることがより好ましい。

[0048] 硬化剤の融点又は軟化点は、エポキシ樹脂の融点又は軟化点と同様にして測定される値とする。

[0049] エポキシ樹脂と硬化剤との当量比、すなわちエポキシ樹脂中の官能基数に対する硬化剤中の官能基数の比（硬化剤中の官能基数／エポキシ樹脂中の官

能基数）は、特に制限されない。それぞれの未反応分を少なく抑える観点からは、０．５～２．０の範囲に設定されることが好ましく、０．６～１．３の範囲に設定されることがより好ましい。成形性と耐熱性の観点からは、０．８～１．２の範囲に設定されることがさらに好ましい。

[0050] 硬化剤が活性エステル化合物を含む場合、硬化剤の全質量に対する活性エステル化合物の含有率は、硬化物の誘電正接を低く抑える観点から、８０質量％以上であることが好ましく、８５質量％以上であることがより好ましく、９０質量％以上であることがさらに好ましい。

[0051] （硬化促進剤）

成形用樹脂組成物は、硬化促進剤を含有していてもよい。硬化促進剤の種類は特に制限されず、エポキシ樹脂又は硬化剤の種類、成形用樹脂組成物の所望の特性等に応じて選択できる。

[0052] 硬化促進剤としては、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノネン－５（ＤＢＮ）、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７（ＤＢＵ）等のジアザビシクロアルケン、２－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール等の環状アミジン化合物；前記環状アミジン化合物の誘導体；前記環状アミジン化合物又はその誘導体のフェノールノボラック塩；これらの化合物に無水マレイン酸、１，４－ベンゾキノン、２，５－トルキノン、１，４－ナフトキノン、２，３－ジメチルベンゾキノン、２，６－ジメチルベンゾキノン、２，３－ジメトキシ－５－メチル－１，４－ベンゾキノン、２，３－ジメトキシ－１，４－ベンゾキノン、フェニル－１，４－ベンゾキノン等のキノン化合物、ジアゾフェニルメタンなどの、π結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物；ＤＢＵのテトラフェニルボレート塩、ＤＢＮのテトラフェニルボレート塩、２－エチル－４－メチルイミダゾールのテトラフェニルボレート塩、Ｎ－メチルモルホリンのテトラフェニルボレート塩等の環状アミジニウム化合物及びイソシアネートを付加してなる化合物；ＤＢＵのイソシアネート付加物、ＤＢＮのイソシアネート付加物

、２－エチル－４－メチルイミダゾールのイソシアネート付加物、Ｎ－メチルモルホリンのイソシアネート付加物；ピリジン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の三級アミン化合物；前記三級アミン化合物の誘導体；酢酸テトラ－ｎ－ブチルアンモニウム、リン酸テトラ－ｎ－ブチルアンモニウム、酢酸テトラエチルアンモニウム、安息香酸テトラ－ｎ－ヘキシルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム等のアンモニウム塩化合物；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、トリフェニルホスフィン、ジフェニル（ｐ－トリル）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、トリス（アルキル・アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルコキシフェニル）ホスフィン、トリアルキルホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、アルキルジアリールホスフィン、トリナフチルホスフィン、トリス（ベンジル）ホスフィン等の三級ホスフィンなどの、有機ホスフィン；前記有機ホスフィンと有機ボロン類との錯体等のホスフィン化合物；前記有機ホスフィン又は前記ホスフィン化合物と無水マレイン酸、１，４－ベンゾキノン、２，５－トルキノン、１，４－ナフトキノン、２，３－ジメチルベンゾキノン、２，６－ジメチルベンゾキノン、２，３－ジメトキシ－５－メチル－１，４－ベンゾキノン、２，３－ジメトキシ－１，４－ベンゾキノン、フェニル－１，４－ベンゾキノン、アントラキノン等のキノン化合物、ジアゾフェニルメタンなどの、π結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物；前記有機ホスフィン又は前記ホスフィン化合物と４－ブロモフェノール、３－ブロモフェノール、２－ブロモフェノール、４－クロロフェノール、３－クロロフェノー

ル、２－クロロフェノール、４－ヨウ化フェノール、３－ヨウ化フェノール、２－ヨウ化フェノール、４－ブロモ－２－メチルフェノール、４－ブロモ－３－メチルフェノール、４－ブロモ－２，６－ジメチルフェノール、４－ブロモ－３，５－ジメチルフェノール、４－ブロモ－２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、４－クロロ－１－ナフトール、１－ブロモ－２－ナフトール、６－ブロモ－２－ナフトール、４－ブロモ－４’－ヒドロキシビフェニル等のハロゲン化フェノール化合物を反応させた後に、脱ハロゲン化水素の工程を経て得られる、分子内分極を有する化合物；テトラフェニルホスホニウム等のテトラ置換ホスホニウム、テトラフェニルホスホニウムテトラ－ｐ－トリルボレート等のテトラ置換ホスホニウムのテトラフェニルボレート塩、テトラ置換ホスホニウムとフェノール化合物との塩などの、テトラ置換ホスホニウム化合物；テトラアルキルホスホニウムと芳香族カルボン酸無水物の部分加水分解物との塩；ホスホベタイン化合物；ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物；などが挙げられる。

硬化促進剤は１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、特に好適な硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンとキノン化合物との付加物、トリブチルホスフィンとキノン化合物との付加物、トリ－ｐ－トリルホスフィンとキノン化合物との付加物等が挙げられる。

[0053] 成形用樹脂組成物が硬化促進剤を含む場合、その量は、樹脂成分１００質量部（エポキシ樹脂と硬化剤の合計量）に対して０．１質量部～３０質量部であることが好ましく、１質量部～１５質量部であることがより好ましい。硬化促進剤の量が樹脂成分１００質量部に対して０．１質量部以上であると、短時間で良好に硬化する傾向にある。硬化促進剤の量が樹脂成分１００質量部に対して３０質量部以下であると、硬化速度が速すぎず良好な成形品が得られる傾向にある。

[0054] （第１の無機充填材）

成形用樹脂組成物は、１０ＧＨｚでの比誘電率が８以上の無機充填材である第１の無機充填材を含有する。第１の無機充填材は１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。第１の無機充填材は、１０ＧＨｚでの比誘電率が８～１００であることが好ましく、１０～１００であることがより好ましい。

[0055] 第１の無機充填材は、高誘電率の観点から、チタン元素を含むチタン系無機充填材を含有することが好ましい。チタン系無機充填材としては、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコン酸亜鉛、酸化チタン等が挙げられる。中でも、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム及びチタン酸ストロンチウムが好ましい。中でも、球形度が高く、流動性が高い観点から、チタン酸バリウムが好ましい。

[0056] 第１の無機充填材の平均粒径は０．１ｍ～１００μｍであることが好ましく、０．５μｍ～３０μｍであることがより好ましく、１．０μｍ～２０μｍであることがさらに好ましく、３．０μｍ～１０μｍであることが特に好ましい。

[0057] 第１の無機充填材の平均粒径は、以下のようにして測定することができる。成形用樹脂組成物をるつぼに入れ、８００℃で４時間放置し、灰化させる。レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（例えば、株式会社堀場製作所、ＬＡ９２０）を用いて得られた灰分の粒度分布を求め、その粒度分布から体積平均粒径（Ｄ５０）として無機充填材の平均粒径を求めることができる。

[0058] 第１の無機充填材の形状としては、特に限定されず、球形、楕円形、不定形等が挙げられる。また、第１の無機充填材は、破砕されたものであってもよい。

[0059] 本開示において、無機充填材の１０ＧＨｚでの比誘電率は以下の方法によって測定される値である。

エポキシ樹脂（ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、エポキシ当量２７４ｇ／ｅｑ）１００質量部、フェノール硬化剤（フェノールアラルキル樹脂

、水酸基当量２０５ｇ／ｅｑ）７４．８質量部及びトリフェニルホスフィンの１，４－ベンゾキノン付加物２質量部の樹脂組成物、無機充填材、並びにメチルエチルケトン（ＭＥＫ）を混合させ、前述の樹脂組成物をＭＥＫに溶解させてワニス（樹脂組成物及び無機充填材の合計７５質量％）を作製する。このとき、無機充填材の含有率が溶剤を除く固形分に対して１０体積％、２０体積％、３０体積％であるワニスをそれぞれ準備する。

得られたワニスを基材上に塗布し、１００℃、１０分の条件で基材を乾燥させた後、基材から樹脂膜を剥離した。得られた樹脂膜を、圧縮成形により、金型温度１７５℃、成形圧力６．９ＭＰａ、硬化時間６００秒の条件で成形し、それぞれ測定用硬化物を得る。得られた各測定用硬化物における１０ＧＨｚでの比誘電率を測定し、無機充填材の含有率を横軸、比誘電率の測定値を縦軸としてプロットしたグラフを作成する。得られたグラフから、最小二乗法により直線近似を行い、無機充填材の含有率が１００体積％のときの比誘電率を外挿により求め、「無機充填材全体における比誘電率」とする。

[0060] （第２の無機充填材）

成形用樹脂組成物は、１０ＧＨｚでの比誘電率が８未満の無機充填材である第２の無機充填材をさらに含有していてもよい。第２の無機充填材は、１０ＧＨｚでの比誘電率が４以下であってもよい。

第２の無機充填材では、１０ＧＨｚでの比誘電率の下限は特に限定されず、例えば、２以上であってもよく、６以上であってもよい。

[0061] 第２の無機充填材の種類は、特に制限されない。具体的には、溶融シリカ、結晶シリカ、ガラス、アルミナ、タルク、クレー、マイカ等の無機材料が挙げられる。第２の無機充填材として、難燃効果を有する無機充填材を用いてもよい。難燃効果を有する無機充填材としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムと亜鉛の複合水酸化物等の複合金属水酸化物、硼酸亜鉛などが挙げられる。

[0062] 第２の無機充填材の中でも、線膨張係数低減の観点からは溶融シリカ等のシリカが好ましく、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましい。第２の無

機充填材は１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。第２の無機充填材の形態としては粉末、粉末を球形化したビーズ、繊維等が挙げられる。

[0063] 第２の無機充填材の平均粒径は、０．１μｍ～５０μｍであることが好ましく、０．５μｍ～３０μｍであることがより好ましい。

第２の無機充填材の平均粒径は、前述の第１の無機充填材と同様の方法により測定することができる。

[0064] 第２の無機充填材は、流動性の観点から、平均粒径が異なる２種以上の無機充填材を含んでいてもよい。例えば、第２の無機充填材は、平均粒径が０．１μｍ～５μｍである無機充填材と、平均粒径が１０μｍ～５０μｍである無機充填材と、を含んでいてもよい。

[0065] 成形用樹脂組成物に含まれる無機充填材の含有率は、特に制限されず、流動性及び強度の観点からは、成形用樹脂組成物全体の５０質量％～９５質量％であることが好ましく、６０質量％～９５質量％であることがより好ましく、７０質量％～９０質量％であることがさらに好ましい。無機充填材の含有率が成形用樹脂組成物全体の５０質量％以上であると、硬化物の比誘電率、熱膨張係数、熱伝導率、弾性率等の特性がより向上する傾向にある。無機充填材の含有率が成形用樹脂組成物全体の９５質量％以下であると、成形用樹脂組成物の粘度の上昇が抑制され、流動性がより向上して成形性がより良好になる傾向にある。

なお、成形用樹脂組成物に含まれる無機充填材の含有率における「無機充填材」、及び以下に記載の無機充填材は、第１の無機充填材及び第２の無機充填材の合計を意味し、成形用樹脂組成物が第２の無機充填材を含まないときは、「無機充填材」は第１の無機充填材を意味する。

[0066] 成形用樹脂組成物にて、第１の無機充填材の含有率は、硬化物の比誘電率の観点から、第１の無機充填材及び第２の無機充填材の合計に対して、４０質量％以上であることが好ましく、５５質量％以上であることがより好ましく、７０質量％以上であることがさらに好ましい。第１の無機充填材の含有

率は、第１の無機充填材及び第２の無機充填材の合計に対して、９５質量％以下であってもよい。

[0067] 成形用樹脂組成物にて、第２の無機充填材の平均粒径に対する第１の無機充填材の平均粒径の比率（第１の無機充填材／第２の無機充填材）は、流動性及び成形性の観点から、０．５～２０であることが好ましく、１～１０であることがより好ましい。

[0068] 成形用樹脂組成物は、上述の成分に加えて、以下に例示するカップリング剤、イオン交換体、離型剤、難燃剤、着色剤、応力緩和剤等の各種添加剤を含んでもよい。成形用樹脂組成物は、以下に例示する添加剤以外にも必要に応じて当技術分野で周知の各種添加剤を含んでもよい。

[0069]（カップリング剤）

成形用樹脂組成物は、カップリング剤を含んでもよい。樹脂成分と無機充填材との接着性を高める観点からは、成形用樹脂組成物はカップリング剤を含むことが好ましい。カップリング剤としては、エポキシシラン、メルカプトシラン、アミノシラン、アルキルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン、ジシラザン等のシラン系化合物、チタン系化合物、アルミニウムキレート化合物、アルミニウム／ジルコニウム系化合物などの公知のカップリング剤が挙げられる。

[0070] 成形用樹脂組成物がカップリング剤を含む場合、カップリング剤の量は、無機充填材１００質量部に対して０．０５質量部～５質量部であることが好ましく、０．１質量部～２．５質量部であることがより好ましい。カップリング剤の量が無機充填材１００質量部に対して０．０５質量部以上であると、フレームとの接着性がより向上する傾向にある。カップリング剤の量が無機充填材１００質量部に対して５質量部以下であると、パッケージの成形性がより向上する傾向にある。

[0071]（イオン交換体）

成形用樹脂組成物は、イオン交換体を含んでもよい。成形用樹脂組成物の硬化物を備える高周波デバイスの耐湿性及び高温放置特性を向上させる観点

から、イオン交換体を含むことが好ましい。イオン交換体は特に制限されず、従来公知のものを用いることができる。具体的には、ハイドロタルサイト化合物、並びにマグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム及びビスマスからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素の含水酸化物等が挙げられる。イオン交換体は、１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。中でも、下記一般式（Ａ）で表されるハイドロタルサイトが好ましい。

[0072] $Mg_{(1-X)}Al_X(OH)_2(CO_3)_{X/2}\cdot mH_2O$ ……（Ａ）

（０＜Ｘ≦０．５、ｍは正の数）

[0073] 成形用樹脂組成物がイオン交換体を含む場合、その含有量は、ハロゲンイオン等のイオンを捕捉するのに充分な量であれば特に制限はない。例えば、樹脂成分１００質量部（エポキシ樹脂と硬化剤の合計量）に対して０．１質量部～３０質量部であることが好ましく、１質量部～１０質量部であることがより好ましい。

[0074]（離型剤）

成形用樹脂組成物は、成形時における金型との良好な離型性を得る観点から、離型剤を含んでもよい。離型剤は特に制限されず、従来公知のものを用いることができる。具体的には、カルナバワックス、モンタン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、モンタン酸エステル等のエステル系ワックス、酸化ポリエチレン、非酸化ポリエチレン等のポリオレフィン系ワックスなどが挙げられる。離型剤は、１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0075] 成形用樹脂組成物が離型剤を含む場合、その量は樹脂成分１００質量部（エポキシ樹脂と硬化剤の合計量）に対して０．０１質量部～１０質量部が好ましく、０．１質量部～５質量部がより好ましい。離型剤の量が樹脂成分１００質量部に対して０．０１質量部以上であると、離型性が充分に得られる傾向にある。１０質量部以下であると、より良好な接着性が得られる傾向にある。

[0076]（難燃剤）

成形用樹脂組成物は、難燃剤を含んでもよい。難燃剤は特に制限されず、従来公知のものを用いることができる。具体的には、ハロゲン原子、アンチモン原子、窒素原子又はリン原子を含む有機又は無機の化合物、金属水酸化物等が挙げられる。難燃剤は、１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0077] 成形用樹脂組成物が難燃剤を含む場合、その量は、所望の難燃効果を得るのに充分な量であれば特に制限されない。例えば、樹脂成分１００質量部（エポキシ樹脂と硬化剤の合計量）に対して１質量部～３０質量部であることが好ましく、２質量部～２０質量部であることがより好ましい。

[0078]（着色剤）

成形用樹脂組成物は、着色剤を含んでもよい。着色剤としてはカーボンブラック、有機染料、有機顔料、酸化チタン、鉛丹、ベンガラ等の公知の着色剤を挙げることができる。着色剤の含有量は目的等に応じて適宜選択できる。着色剤は、１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0079]（応力緩和剤）

成形用樹脂組成物は、応力緩和剤を含んでもよい。応力緩和剤を含むことにより、パッケージの反り変形及びパッケージクラックの発生をより低減させることができる。応力緩和剤としては、一般に使用されている公知の応力緩和剤（可とう剤）が挙げられる。具体的には、シリコーン系、スチレン系、オレフィン系、ウレタン系、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系等の熱可塑性エラストマー、ＮＲ（天然ゴム）、ＮＢＲ（アクリロニトリル－ブタジエンゴム）、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンパウダー等のゴム粒子、メタクリル酸メチル－スチレン－ブタジエン共重合体（ＭＢＳ）、メタクリル酸メチル－シリコーン共重合体、メタクリル酸メチル－アクリル酸ブチル共重合体等のコアーシェル構造を有するゴム粒子などが挙げられる。応力緩和剤は、１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0080] 応力緩和剤の中でも、シリコーン系応力緩和剤が好ましい。シリコーン系応力緩和剤としては、エポキシ基を有するもの、アミノ基を有するもの、これらをポリエーテル変性したもの等が挙げられ、エポキシ基を有するシリコーン化合物、ポリエーテル系シリコーン化合物等のシリコーン化合物がより好ましい。中でも、硬化物の誘電正接を低減し、かつ、硬化物の外観不良を抑制する観点から、ポリエーテル系シリコーン化合物が好ましい。

[0081] ポリエーテル系シリコーン化合物は、シロキサン結合による主骨格を持つ高分子化合物であるシリコーンにポリエーテル基が導入された化合物であれば特に限定されるものではない。ポリエーテル系シリコーン化合物は、１種を単独で用いても２種以上を併用してもよい。

ポリエーテル系シリコーン化合物は、側鎖変性型ポリエーテル系シリコーン化合物であってもよく、末端変性型ポリエーテル系シリコーン化合物であってもよい。ポリエーテル系シリコーン化合物は、これらの中でも、硬化物の外観不良抑制の観点から、側鎖変性型ポリエーテル系シリコーン化合物が好ましい。

[0082] ポリエーテル系シリコーン化合物の一例として、エポキシ・ポリエーテル系シリコーン化合物が挙げられる。エポキシ・ポリエーテル系シリコーン化合物は、シロキサン結合による主骨格を持つ高分子化合物であるシリコーンにポリエーテル基及びエポキシ基が導入された化合物であれば特に限定されるものではない。

エポキシ・ポリエーテル系シリコーン化合物は、側鎖変性型エポキシ・ポリエーテル系シリコーン化合物であってもよく、末端変性型エポキシ・ポリエーテル系シリコーン化合物であってもよく、側鎖及び末端変性型エポキシ・ポリエーテル系シリコーン化合物であってもよい。エポキシ・ポリエーテル系シリコーン化合物の主骨格としては、ポリジメチルシロキサンが好ましい。ポリエーテル基としては、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの一方又は双方が重合したポリエーテル基が好ましい。

エポキシ・ポリエーテル系シリコーン化合物は、ポリエーテル基（好まし

くはエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの一方又は双方が重合したポリエーテル基）及びエポキシ基がそれぞれシリコーン（好ましくはポリジメチルシロキサン）の側鎖に存在する側鎖変性型エポキシ・ポリエーテル系シリコーン化合物であることが好ましい。

[0083] 成形用樹脂組成物が応力緩和剤を含む場合、その量は、例えば、樹脂成分１００質量部（エポキシ樹脂と硬化剤の合計量）に対して１質量部～３０質量部であることが好ましく、２質量部～２０質量部であることがより好ましい。

[0084] ＜成形用樹脂組成物の変形例＞

本開示の成形用樹脂組成物の変形例は、エポキシ樹脂と、活性エステル化合物を含む硬化剤と、チタン元素を含むチタン系無機充填材である第１の無機充填材と、を含有する。本変形例では、エポキシ樹脂の硬化剤である活性エステル化合物と、チタン元素を含むチタン系無機充填材と、を含有することで、高い比誘電率と低い誘電正接とが両立された硬化物を製造できる。

本変形例にて使用されるエポキシ樹脂及び活性エステル化合物の好ましい形態は、前述の本開示の成形用樹脂組成物にて使用されるエポキシ樹脂及び活性エステル化合物の好ましい形態と同様である。また、本開示の成形用樹脂組成物の変形例の好ましい形態は、前述の本開示の成形用樹脂組成物と同様である。

[0085] 本変形例にて使用されるチタン元素を含むチタン系無機充填材は、１０ＧＨｚでの比誘電率が８以上であることが好ましく、１０ＧＨｚでの比誘電率が８～１００であることがより好ましく、１０ＧＨｚでの比誘電率が１０～１００であることがさらに好ましい。本変形例にて使用されるチタン元素を含むチタン系無機充填材である第１の無機充填材の好ましい形態は、前述の本開示の成形用樹脂組成物にて使用される第１の無機充填材の好ましい形態と同様である。

[0086] （成形用樹脂組成物の調製方法）

成形用樹脂組成物の調製方法は、特に制限されない。一般的な手法として

は、所定の配合量の成分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、押出機等によって溶融混練し、冷却し、粉砕する方法を挙げることができる。より具体的には、例えば、上述した成分の所定量を均一に攪拌及び混合し、予め７０℃～１４０℃に加熱してあるニーダー、ロール、エクストルーダー等で混練し、冷却し、粉砕する方法を挙げることができる。

[0087] 成形用樹脂組成物は、常温常圧下（例えば、２５℃、大気圧下）において固体であることが好ましい。成形用樹脂組成物が固体である場合の形状は特に制限されず、粉状、粒状、タブレット状等が挙げられる。成形用樹脂組成物がタブレット状である場合の寸法及び質量は、パッケージの成形条件に合うような寸法及び質量となるようにすることが取り扱い性の観点から好ましい。

[0088] 成形用樹脂組成物は、アンテナ及び樹脂組成物の硬化物を有する高周波デバイスにおける前記硬化物の製造に用いられることが好ましい。成形用樹脂組成物は、高周波デバイスにおける電子部品の封止に用いられてもよい。成形用樹脂組成物は、高い比誘電率と低い誘電正接との両立が要求される半導体パッケージ用途に用いられることが好ましく、例えば、アンテナ・イン・パッケージに用いられることがより好ましい。

[0089] ＜高周波デバイス＞

本開示の高周波デバイスは、アンテナと、本開示の成形用樹脂組成物の硬化物と、を有する。

[0090] 本開示の高周波デバイスは、例えば、１ＧＨｚ以上の電波を送受信する際に用いられ、好ましくは３ＧＨｚ以上の電波を送受信する際に用いられる。本開示の高周波デバイスとしては、本開示の成形用樹脂組成物の硬化物がアンテナを封止する構造を有していてもよく、本開示の成形用樹脂組成物の硬化物上にアンテナが配置された構造を有していてもよい。

実施例

[0091] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0092] ＜成形用樹脂組成物の調製＞

下記に示す成分を表１に示す配合割合（単位：質量部）で混合し、実施例と比較例の成形用樹脂組成物を調製した。この成形用樹脂組成物は、常温常圧下において固体であった。また、表１中の空欄は、未配合であることを意味する。また、無機充填材１～５の１０ＧＨｚでの比誘電率は、前述の方法によって測定された値である。

[0093] ・エポキシ樹脂１：トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、エポキシ当量１６７ｇ／ｅｑ

・エポキシ樹脂２：ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、エポキシ当量２７４ｇ／ｅｑ

・エポキシ樹脂３：ビフェニル型エポキシ樹脂、エポキシ当量１９２ｇ／ｅｑ

・活性エステル化合物：芳香族構造を含む活性エステル化合物

・フェノール硬化剤：フェノールアラルキル樹脂、水酸基当量２０５ｇ／ｅｑ

・硬化促進剤：トリフェニルホスフィンの１，４－ベンゾキノン付加物

・カップリング剤：Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン

・離型剤：モンタン酸エステルワックス

・着色剤：カーボンブラック

・添加剤：側鎖変性型エポキシ・ポリエーテル変性シリコーン、粘度（２５℃）：１．５０Ｐａ・ｓ

・無機充填材１：体積平均粒径６．５μｍの球状チタン酸バリウム（１０ＧＨｚでの比誘電率：４６．２９）

・無機充填材２：体積平均粒径０．８μｍの球状アルミナ粒子（１０ＧＨｚでの比誘電率：７．７９）

・無機充填材３：体積平均粒径３０μｍの球状アルミナ粒子（１０ＧＨｚでの比誘電率：７．７９）

・無機充填材４：体積平均粒径０．７μｍの球状シリカ粒子（１０ＧＨｚで

の比誘電率：３．６１）

・無機充填材５：体積平均粒径３０μｍの球状シリカ粒子（１０ＧＨｚでの比誘電率：３．６１）

[0094]（流動性：スパイラルフロー）

ＥＭＭＩ－１－６６に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて、成形用樹脂組成物を金型温度１８０℃、成形圧力６．９ＭＰａ、硬化時間９０秒の条件で成形し、流動距離（ｃｍ）を求めた。結果を表１に示す。

[0095]（ゲルタイム）

１７５℃における成形用樹脂組成物のゲルタイムの測定を、以下のようにして行った。具体的には、成形用樹脂組成物の試料０．５ｇを１７５℃に熱した熱板上に乗せ、治具を用いて２０回転／分～２５回転／分の回転速度で、試料を２．０ｃｍ～２．５ｃｍの円状に均一に広げた。試料を熱板に乗せてから、試料の粘性がなくなり、ゲル状態となって熱板から剥がれるようになるまでの時間を計測し、これをゲルタイム（秒）として測定した。結果を表１に示す。

[0096]（比誘電率及び誘電正接）

成形用樹脂組成物をハンドプレス機で、金型温度１７５℃、成形圧力６．９ＭＰａ、硬化時間６００秒の条件で成形し、後硬化を１７５℃で６時間行い、板状の硬化物を切断して（縦５０ｍｍ、横１ｍｍ、厚さ約０．５ｍｍ）を得た。板状の硬化物を試験片として、誘電率測定装置（Ａｇｉｌｅｎｔ社、品名「ネットワーク・アナライザーＮ５２２７Ａ」）を用いて、温度２５±３℃下、１０ＧＨｚでの比誘電率と誘電正接とを測定した。

結果を表１に示す。

[0097]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1
エポキシ樹脂1	75									75
エポキシ樹脂2		75	75	75	75	75	75	75	75	
エポキシ樹脂3	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
活性エステル化合物	120	84.4	84.4	84.4	84.4	84.4	84.4	84.4	84.4	
フェノール硬化剤										114
硬化促進剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
カップリング剤	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
離型剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
カーボン	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
添加剤				10						
無機充填材1	2031	1733	1733	1817	2228	1981	1485	1238	1250	1998
無機充填材2	175	149		157	149	149	149	149		172
無機充填材3	368	314		329		157	470	627		361
無機充填材4			91						92	
無機充填材5			182						367	
無機充填材中のチタン酸バリウムの質量比	70	70	70	70	90	80	60	50	50	70
無機充填材中のアルミナの質量比	30	30	0	30	10	20	40	50	0	30
無機充填材中のシリカの質量比	0	0	30	0	0	0	0	0	50	0
流動性(cm)	150	160	170	190	110	120	160	180	200	170
ゲルタイム(s)	70	75	65	70	67	69	73	75	60	50
比誘電率 @10GHz	24	24	21	24	33	28	21	18	15	20.8
誘電正接 @10GHz	0.04	0.038	0.044	0.048	0.048	0.048	0.036	0.034	0.03	0.06

[0098] 表１に示すように、同じエポキシ樹脂を使用し、かつ無機充填材の組成が近い実施例１及び比較例１を比較すると、実施例１にて高い比誘電率と低い誘電正接とが両立された硬化物が得られることが分かった。

[0099] ２０２０年１２月１１日に出願された日本国特許出願２０２０－２０６０９２の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] エポキシ樹脂と、

活性エステル化合物を含む硬化剤と、

１０ＧＨｚでの比誘電率が８以上の無機充填材である第１の無機充填材と、

を含有する成形用樹脂組成物。

[請求項2] 前記第１の無機充填材は、チタン元素を含むチタン系無機充填材を含有する請求項１に記載の成形用樹脂組成物。

[請求項3] １０ＧＨｚでの比誘電率が８未満の無機充填材である第２の無機充填材をさらに含有する請求項１又は請求項２に記載の成形用樹脂組成物。

[請求項4] 前記第１の無機充填材の含有率は、前記第１の無機充填材及び前記第２の無機充填材の合計に対して４０質量％以上である請求項３に記載の成形用樹脂組成物。

[請求項5] 前記第２の無機充填材の平均粒径に対する前記第１の無機充填材の平均粒径の比率（第１の無機充填材／第２の無機充填材）は、０．５～２０である請求項３又は請求項４に記載の成形用樹脂組成物。

[請求項6] 前記第２の無機充填材は、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含有する請求項３～請求項５のいずれか１項に記載の成形用樹脂組成物。

[請求項7] 前記第１の無機充填材の平均粒径は、０．５μｍ～３０μｍである請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の成形用樹脂組成物。

[請求項8] 前記第１の無機充填材は、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム及びチタン酸ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも一種のチタン系無機充填材を含有する請求項１～請求項７のいずれか１項に記載の成形用樹脂組成物。

[請求項9] エポキシ樹脂と、

活性エステル化合物を含む硬化剤と、

チタン元素を含むチタン系無機充填材である第１の無機充填材と、

を含有する成形用樹脂組成物。

[請求項10] アンテナ及び樹脂組成物の硬化物を有する高周波デバイスにおける前記硬化物の製造に用いられるための請求項１～請求項９のいずれか１項に記載の成形用樹脂組成物。

[請求項11] アンテナと、請求項１～請求項１０のいずれか１項に記載の成形用樹脂組成物の硬化物と、を有する高周波デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/045636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 5/10(2006.01)i; ***C08L 63/00***(2006.01)i; ***C08K 3/11***(2018.01)i
FI: C08L63/00 C; C08K3/11; C08K5/10

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08K5/10; C08L63/00; C08K3/11

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103351578 A (SHENGYI TECHNOLOGY CO.,LTD.) 16 October 2013 (2013-10-16) claims 1, 4, 5, 6, 7, 9, 10, paragraphs [0002], [0004], [0006], [0010], [0046], example 6	1-11
Y		1-11
X	JP 2017-14406 A (AJINOMOTO KK) 19 January 2017 (2017-01-19) claims 1, 5, 6, 8, paragraphs [0001], [0002], [0016], [0020], [0061], [0079], [0080], example 6	1–9
Y		1–11
Y	WO 2020/066856 A1 (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 02 April 2020 (2020-04-02) claim 1, paragraphs [0002], [0007], [0051], [0068]-[0071]	1–11
Y	JP 2010-195997 A (PANASONIC ELECTRIC WORKS CO LTD) 09 September 2010 (2010-09-09) claims 1, 4, paragraphs [0002], [0006], [0028], [0029], [0031], examples	1-7, 9-11
A		8
A	WO 2020/153068 A1 (MURATA MANUFACTURING CO) 30 July 2020 (2020-07-30)	1–11

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 February 2022	**15 February 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/045636

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-119379 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 23 April 2003 (2003-04-23)	1–11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/045636

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 103351578 A	16 October 2013	(Family: none)	
JP 2017-14406 A	19 January 2017	CN 106317777 A KR 10-2017-0004903 A	
WO 2020/066856 A1	02 April 2020	CN 112771094 A	
JP 2010-195997 A	09 September 2010	(Family: none)	
WO 2020/153068 A1	30 July 2020	(Family: none)	
JP 2003-119379 A	23 April 2003	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/045636

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08K 5/10(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08K 3/11(2018.01)i
FI: C08L63/00 C; C08K3/11; C08K5/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08K5/10; C08L63/00; C08K3/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	CN 103351578 A (SHENGYI TECHNOLOGY CO.,LTD.) 16.10.2013 (2013-10-16) 請求項１、４、５、６、７、９、１０、[0002]、[0004]、[0006]、[0010]、[0046]、実施例６	１－１１
Y		１－１１
X	JP 2017-14406 A (味の素株式会社) 19.01.2017 (2017-01-19) 請求項１、５、６、８、[0001]、[0002]、[0016]、[0020]、[0061]、[0079]、[0080]、実施例６	１－９
Y		１－１１
Y	WO 2020/066856 A1 (日立化成株式会社) 02.04.2020 (2020-04-02) 請求項１、[0002]、[0007]、[0051]、[0068]－[0071]	１－１１
Y	JP 2010-195997 A (パナソニック電工株式会社) 09.09.2010 (2010-09-09) 請求項１、４、[0002]、[0006]、[0028]、[0029]、[0031]、実施例	１－７、９－１１
A		８
A	WO 2020/153068 A1 (株式会社村田製作所) 30.07.2020 (2020-07-30)	１－１１

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
03.02.2022	15.02.2022

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

三宅　澄也 4J 1201

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2003-119379 A（日立化成工業株式会社）23.04.2003（2003-04-23）	１－１１

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/045636

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 103351578 A	16.10.2013	（ファミリーなし）	
JP 2017-14406 A	19.01.2017	CN 106317777 A	
		KR 10-2017-0004903 A	
WO 2020/066856 A1	02.04.2020	CN 112771094 A	
JP 2010-195997 A	09.09.2010	（ファミリーなし）	
WO 2020/153068 A1	30.07.2020	（ファミリーなし）	
JP 2003-119379 A	23.04.2003	（ファミリーなし）	