



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202405086 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 01 日

(21) 申請案號：112121712

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 09 日

(51) Int. Cl. :

C08L63/00 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C08K3/24 (2006.01)

C09K3/10 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

H01L23/31 (2006.01)

(30) 優先權：2022/06/10

日本

2022-094677

(71) 申請人：日商力森諾科股份有限公司 (日本) RESONAC CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：山浦格 YAMAURA, MASASHI (JP)；中山亜裕美 NAKAYAMA, AYUMI (JP)；平

井友貴 HIRAI, TOMOKI (JP)；山内有紗 YAMAUCHI, ARISA (JP)；田中実佳

TANAKA, MIKA (JP)；助川雄太 SUKEGAWA, YUTA (JP)

(74) 代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 47 頁

(54) 名稱

成形用樹脂組成物及電子零件裝置

(57) 摘要

一種成形用樹脂組成物，包含：環氧樹脂；硬化劑，包含活性酯化合物及酚硬化劑；以及無機填充材，包含鈦酸鈣粒子。

A resin composition for molding includes an epoxy resin, a curing agent including an active ester compound and a phenol curing agent, and an inorganic filler including a calcium titanate particle.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 成形用樹脂組成物及電子零件裝置

【英文發明名稱】 RESIN COMPOSITION FOR MOLDING AND
ELECTRONIC COMPONENT DEVICE

【中文】

一種成形用樹脂組成物，包含：環氧樹脂；硬化劑，包含活性酯化合物及酚硬化劑；以及無機填充材，包含鈦酸鈣粒子。

【英文】

A resin composition for molding includes an epoxy resin, a curing agent including an active ester compound and a phenol curing agent, and an inorganic filler including a calcium titanate particle.

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 成形用樹脂組成物及電子零件裝置

【英文發明名稱】 RESIN COMPOSITION FOR MOLDING AND
ELECTRONIC COMPONENT DEVICE

【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種成形用樹脂組成物及電子零件裝置。

【先前技術】

【0002】 伴隨著近年來的電子設備的高功能化、輕薄短小化的要求，不斷推進電子零件的高密度積體化、進而推進高密度安裝化，用於該些電子設備的半導體封裝較以往增加，越來越推進小型化。進而，用於電子設備的通訊的電波的高頻化亦在推進。

【0003】 就半導體封裝的小型化以及應對高頻的方面而言，提出了用於半導體元件的密封的高介電常數環氧樹脂組成物（例如，參照專利文獻 1～專利文獻 3）。

【0004】 例如，專利文獻 4 及專利文獻 5 中揭示了一種含有活性酯樹脂作為環氧樹脂用硬化劑的熱硬化性樹脂組成物，可將硬化物的介電損耗角正切抑制得低。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2015-036410 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2017-057268 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2018-141052 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2012-246367 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2014-114352 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 作為密封半導體元件等電子零件的材料，例如可列舉包含環氧樹脂、硬化劑以及無機填充材的成形用樹脂組成物。作為所述成形用樹脂組成物，若使用介電損耗角正切高的材料，則傳輸訊號因傳輸損失而轉換為熱，通訊效率容易降低。此處，為了通訊而發送的電波在介電體中進行熱轉換而產生的傳輸損失的量表示為頻率、相對介電常數的平方根與介電損耗角正切的積。傳輸訊號容易與頻率成比例地變為熱。特別是近年來，為了應對伴隨資訊的多樣化的通道數增加等，通訊中使用的電波被高頻化。就削減傳輸損失的觀點而言，謀求一種能夠成形具有低介電損耗角正切的硬化物的成形用樹脂組成物。

【0007】 另外，於在包含半導體元件等電子零件的半導體封裝的製作中使用成形用樹脂組成物的情況下，成形用樹脂組成物需要滿足封裝的製作步驟中的製程適用性。例如，於製作半導體封裝時，有時於利用成形用樹脂組成物對電子零件進行密封之後形成再配線層，此時，使用鹼性溶液。但是，將活性酯化合物用作硬化劑的成形用樹脂組成物相對於鹼性溶液的耐藥液性有改善的餘地。

【0008】 本揭示的課題在於提供一種成形用樹脂組成物、及使用

其的電子零件裝置，所述成形用樹脂組成物能夠成形耐藥液性優異且具有低介電損耗角正切的硬化物。

[解決課題之手段]

【0009】 用以解決所述課題的具體方式包括以下的形態。

<1> 一種成形用樹脂組成物，包含：

環氧樹脂；

硬化劑，包含活性酯化合物及酚硬化劑；以及

無機填充材，包含鈦酸鈣粒子。

<2> 如<1>所述的成形用樹脂組成物，其中，所述鈦酸鈣粒子的含有率相對於無機填充材整體而言為 30 體積%~60 體積%。

<3> 如<1>或<2>所述的成形用樹脂組成物，更包含應力緩和劑。

<4> 如<3>所述的成形用樹脂組成物，其中，所述應力緩和劑包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物、三烷基氧化膦及三芳基氧化膦中的至少任一個。

<5> 如<1>至<4>中任一項所述的成形用樹脂組成物，其中，所述酚硬化劑包含芳烷基型酚樹脂及三聚氰胺改質酚樹脂。

<6> 如<1>至<5>中任一項所述的成形用樹脂組成物，其中，無機填充材整體的含有率相對於成形用樹脂組成物整體而言超過 55 體積%。

<7> 如<1>至<6>中任一項所述的成形用樹脂組成物，其用於高頻器件。

< 8 > 如 < 1 > 至 < 7 > 中任一項所述的成形用樹脂組成物，其用於高頻器件中的電子零件的密封。

< 9 > 如 < 1 > 至 < 8 > 中任一項所述的成形用樹脂組成物，其用於天線系統封裝。

< 10 > 一種電子零件裝置，包括：

支撐構件；

電子零件，配置於所述支撐構件上；以及

對所述電子零件進行密封的如 < 1 > 至 < 9 > 中任一項所述的成形用樹脂組成物的硬化物。

< 11 > 如 < 10 > 所述的電子零件裝置，其中，所述電子零件包含天線。

[發明的效果]

【0010】 根據本揭示，提供一種成形用樹脂組成物、及使用其的電子零件裝置，所述成形用樹脂組成物能夠成形耐藥液性優異且具有低介電損耗角正切的硬化物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 於本揭示中，「步驟」的用語中，除與其他步驟獨立的步驟以外，即便於無法與其他步驟明確區別的情況下，只要達成該步驟的目的，則亦包含該步驟。

於本揭示中，使用「～」所表示的數值範圍中包含「～」的

前後所記載的數值分別作為最小值及最大值。

於本揭示中階段性記載的數值範圍中，一個數值範圍內所記載的上限值或下限值亦可置換為其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。另外，於本揭示中所記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值亦可置換為實施例中所示的值。

於本揭示中，各成分亦可包含多種相當的物質。於在組成物中存在多種相當於各成分的物質的情況下，只要無特別說明，則各成分的含有率或含量是指組成物中所存在的該多種物質的合計含有率或含量。

於本揭示中，亦可包含多種相當於各成分的粒子。於在組成物中存在多種相當於各成分的粒子的情況下，只要無特別說明，則各成分的粒徑是指關於組成物中所存在的該多種粒子的混合物的值。

於本揭示中，「二氧化矽粒子及氧化鋁粒子的合計含有率」可替換為「二氧化矽粒子的含有率」，亦可替換為「氧化鋁粒子的含有率」。

於本揭示中，「二氧化矽粒子及氧化鋁粒子的合計」可替換為「二氧化矽粒子」，亦可替換為「氧化鋁粒子」。

【0012】 以下，詳細說明用於實施本揭示的方式。然而，本揭示不限定於以下的實施方式。在以下的實施方式中，其構成要素（亦包括要素步驟等）除了特別明示的情況以外，並非必須。對於數值及其範圍亦同樣，並不限制本揭示。

【0013】 <成形用樹脂組成物>

本揭示的成形用樹脂組成物包含：環氧樹脂；硬化劑，包含活性酯化合物及酚硬化劑；以及無機填充材，包含鈦酸鈣粒子。

【0014】 如上所述，就成形用樹脂組成物而言，於成形後的硬化物中要求優異的耐藥液性及低傳輸損失。就抑制傳輸損失的觀點而言，期望實現低介電損耗角正切。就本揭示的成形用樹脂組成物而言，藉由使用鈦酸鈣粒子，能夠降低硬化物的介電損耗角正切。進而，藉由將活性酯化合物及酚硬化劑的組合用作環氧樹脂的硬化劑，能夠成形耐藥液性優異的硬化物。

【0015】 進而，就本揭示的成形用樹脂組成物而言，藉由使用鈦酸鈣粒子，與使用了鈦酸鋇等的情況相比，能夠成形具有低介電損耗角正切的硬化物。

【0016】 以下，對構成成形用樹脂組成物的各成分進行說明。本揭示的成形用樹脂組成物包含環氧樹脂、硬化劑以及無機填充材，亦可視需要包含其他成分。

【0017】 （環氧樹脂）

本揭示的成形用樹脂組成物包含環氧樹脂。

環氧樹脂若於分子中具有環氧基，則其種類並無特別限制。

成形用樹脂組成物可僅包含一種環氧樹脂，亦可包含兩種以上的環氧樹脂。

【0018】 作為環氧樹脂，具體而言可列舉：使選自由苯酚、甲酚、二甲酚、間苯二酚、鄰苯二酚、雙酚 A、雙酚 F 等酚化合物及 α -

萘酚、 β -萘酚、二羥基萘等萘酚化合物所組成的群組中的至少一種酚性化合物與甲醛、乙醛、丙醛等脂肪族醛化合物在酸性觸媒下縮合或共縮合而獲得酚醛清漆樹脂並將該酚醛清漆樹脂進行環氧化而獲得的酚醛清漆型環氧樹脂(苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等);使所述酚性化合物與苯甲醛、水楊醛等芳香族醛化合物在酸性觸媒下縮合或共縮合而獲得三苯基甲烷型酚樹脂並將該三苯基甲烷型酚樹脂進行環氧化而獲得的三苯基甲烷型環氧樹脂;使所述酚化合物及萘酚化合物與醛化合物在酸性觸媒下共縮合而獲得酚醛清漆樹脂並將該酚醛清漆樹脂進行環氧化而獲得的共聚型環氧樹脂;作為雙酚 A、雙酚 F 等的二縮水甘油醚的二苯基甲烷型環氧樹脂;作為烷基取代或未經取代的聯苯酚的二縮水甘油醚的聯苯型環氧樹脂;作為二苯乙烯系酚化合物的二縮水甘油醚的二苯乙烯型環氧樹脂;作為雙酚 S 等的二縮水甘油醚的含硫原子的環氧樹脂;作為丁二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等醇類的縮水甘油醚的環氧樹脂;作為鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸等多元羧酸化合物的縮水甘油酯的縮水甘油酯型環氧樹脂;將苯胺、二胺基二苯基甲烷、異三聚氰酸等的鍵結於氮原子的活性氫以縮水甘油基取代而獲得的縮水甘油胺型環氧樹脂;將二環戊二烯與酚化合物的共縮合樹脂進行環氧化而獲得的二環戊二烯型環氧樹脂;將分子內的烯烴鍵進行環氧化而獲得的二環氧化乙烷基環己烯、3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯、2-(3,4-環氧基)環己基-5,5-螺環(3,4-環氧基)環己烷-間二噁烷等脂

環型環氧樹脂；作為對二甲苯改質酚樹脂的縮水甘油醚的對二甲苯改質環氧樹脂；作為間二甲苯改質酚樹脂的縮水甘油醚的間二甲苯改質環氧樹脂；作為萘烯改質酚樹脂的縮水甘油醚的萘烯改質環氧樹脂；作為二環戊二烯改質酚樹脂的縮水甘油醚的二環戊二烯改質環氧樹脂；作為環戊二烯改質酚樹脂的縮水甘油醚的環戊二烯改質環氧樹脂；作為多環芳香環改質酚樹脂的縮水甘油醚的多環芳香環改質環氧樹脂；作為含萘環的酚樹脂的縮水甘油醚的萘型環氧樹脂；鹵化酚酚醛清漆型環氧樹脂；對苯二酚型環氧樹脂；三羥甲基丙烷型環氧樹脂；利用過乙酸等過酸將烯烴鍵氧化而獲得的線狀脂肪族環氧樹脂；將苯酚芳烷基樹脂、萘酚芳烷基樹脂等芳烷基型酚樹脂進行環氧化而獲得的芳烷基型環氧樹脂等。進而，亦可列舉丙烯酸樹脂的環氧化物等作為環氧樹脂。該些環氧樹脂可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0019】 環氧樹脂較佳為包含鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯芳烷基型環氧樹脂及聯苯型環氧樹脂中的至少任一個，更佳為包含鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂及聯苯型環氧樹脂、或聯苯芳烷基型環氧樹脂及聯苯型環氧樹脂。

【0020】 環氧樹脂的環氧當量(分子量/環氧基數)並無特別限制。就成形性、耐迴焊性、電氣可靠性等各種特性平衡的觀點而言，環氧樹脂的環氧當量較佳為 100 g/eq~1000 g/eq，更佳為 150 g/eq~500 g/eq。

將環氧樹脂的環氧當量設為利用依照日本工業標準

(Japanese Industrial Standards, JIS) K 7236:2009 的方法測定而得的值。

【0021】 於環氧樹脂為固體的情況下，環氧樹脂的軟化點或熔點並無特別限制。就成形性與耐迴焊性的觀點而言，環氧樹脂的軟化點或熔點較佳為 40°C ~ 180°C，就成形用樹脂組成物的製備時的操作性的觀點而言，更佳為 50°C ~ 130°C。

將環氧樹脂的熔點或軟化點設為利用依據示差掃描熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 或 JIS K 7234:1986 的方法 (環球法) 測定而得的值。

【0022】 就強度、流動性、耐熱性、成形性等觀點而言，環氧樹脂於成形用樹脂組成物的整體中所佔的質量比例較佳為 0.5 質量% ~ 30 質量%，更佳為 2 質量% ~ 20 質量%，進而佳為 3.5 質量% ~ 13 質量%。

【0023】 (硬化劑)

本揭示的成形用樹脂組成物包含硬化劑。硬化劑包含活性酯化合物及酚硬化劑。

成形用樹脂組成物可僅包含一種活性酯化合物，亦可包含兩種以上的活性酯化合物。

成形用樹脂組成物可僅包含一種酚硬化劑，亦可包含兩種以上的酚硬化劑。

【0024】 -活性酯化合物-

此處，活性酯化合物是指一分子中具有一個以上的與環氧基

反應的酯基且具有環氧樹脂的硬化作用的化合物。

【0025】 若使用活性酯化合物作為硬化劑，則與單獨使用酚硬化劑作為硬化劑的情況相比，可將硬化物的介電損耗角正切抑制得低。其理由推測如下。

於環氧樹脂與酚硬化劑的反應中會產生二級羥基。相對於此，於環氧樹脂與活性酯化合物的反應中，產生酯基而代替二級羥基。由於酯基與二級羥基相比極性低，因此包含活性酯化合物作為硬化劑的成形用樹脂組成物與僅包含產生二級羥基的硬化劑來作為硬化劑的成形用樹脂組成物相比，可將硬化物的介電損耗角正切抑制得低。

另外，硬化物中的極性基提高了硬化物的吸水性，藉由使用活性酯化合物作為硬化劑，可抑制硬化物的極性基濃度，可抑制硬化物的吸水性。而且，藉由抑制硬化物的吸水性，即，抑制作為極性分子的 H₂O 的含量，可將硬化物的介電損耗角正切抑制得更低。

【0026】 活性酯化合物若為於分子中具有一個以上的與環氧基反應的酯基的化合物，則其種類並無特別限制。作為活性酯化合物，可列舉：苯酚酯化合物、硫酚酯化合物、N-羥基胺酯化合物、雜環羥基化合物的酯化物等。

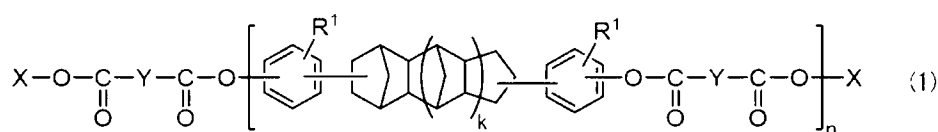
【0027】 作為活性酯化合物，例如可列舉由脂肪族羧酸及芳香族羧酸中的至少一種與脂肪族羥基化合物及芳香族羥基化合物中的至少一種獲得的酯化合物。將脂肪族化合物作為縮聚成分的酯化合物藉由具有脂肪族鏈而存在與環氧樹脂的相容性優異的傾向。

將芳香族化合物作為縮聚成分的酯化合物藉由具有芳香環而存在耐熱性優異的傾向。

【0028】 作為活性酯化合物的具體例，可列舉藉由芳香族羧酸與酚性羥基的縮合反應而獲得的芳香族酯。其中，較佳為將苯、萘、聯苯、二苯基丙烷、二苯基甲烷、二苯醚、二苯基磺酸等芳香環的 2 個～4 個氫原子經羧基取代而成的芳香族羧酸成分，所述芳香環的 1 個氫原子經羥基取代而成的一元酚，和所述芳香環的 2 個～4 個氫原子經羥基取代而成的多元酚的混合物作為原材料且藉由芳香族羧酸與酚性羥基的縮合反應而獲得的芳香族酯。即，較佳為具有源自所述芳香族羧酸成分的結構單元、源自所述一元酚的結構單元與源自所述多元酚的結構單元的芳香族酯。

【0029】 作為活性酯化合物的具體例，可列舉日本專利特開 2012-246367 號公報中記載的、具有酚化合物經由脂肪族環狀羥基結節而成的分子結構的酚樹脂、以及具有使芳香族二羧酸或其鹵化物與芳香族單羥基化合物反應而獲得的結構的活性酯樹脂。作為所述活性酯樹脂，較佳為下述結構式 (1) 所表示的化合物。

【0030】 [化 1]

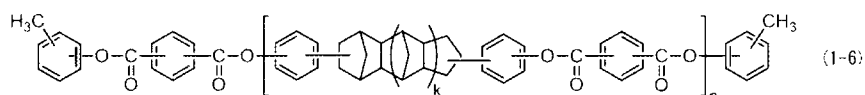
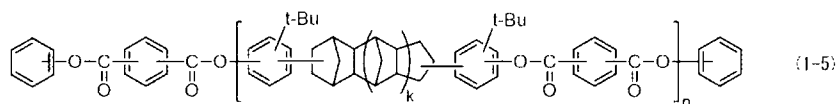
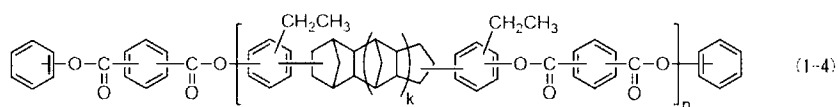
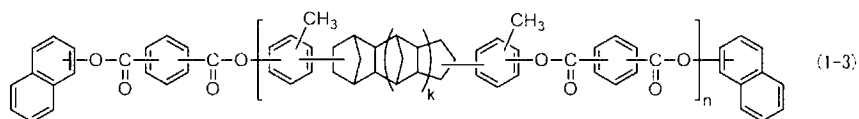
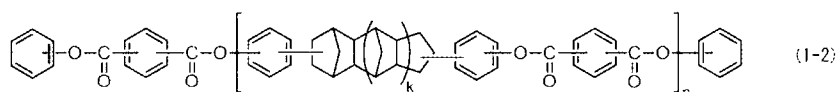
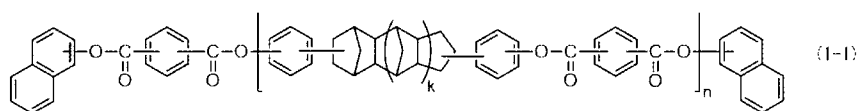


【0031】 結構式 (1) 中， R^1 為氫原子、碳數 1～4 的烷基或苯基，

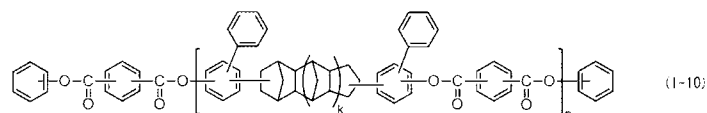
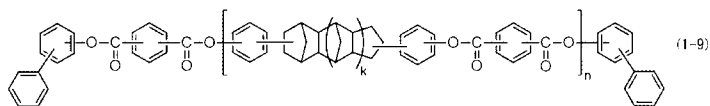
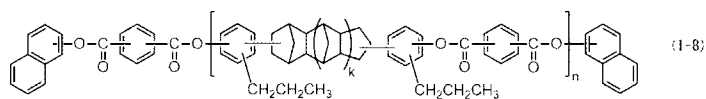
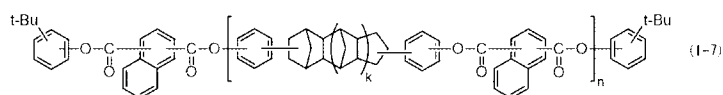
X 為未經取代的苯環、未經取代的萘環、經碳數 1~4 的烷基取代而成的苯環或萘環、或聯苯基，Y 為苯環、萘環、或經碳數 1~4 的烷基取代而成的苯環或萘環，k 為 0 或 1，n 表示重覆數的平均且為 0~5。

【0032】 作為結構式 (1) 所表示的化合物的具體例，例如可列舉下述的例示化合物 (1-1) ~ (1-10)。結構式中的 t-Bu 為第三丁基。

【0033】 [化 2]

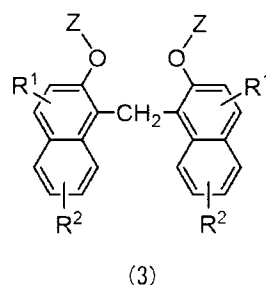
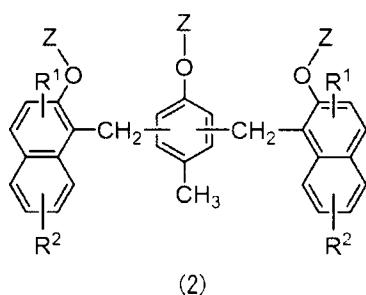


【0034】 [化 3]



【0035】 作為活性酯化合物的其他具體例，可列舉日本專利特開 2014-114352 號公報中記載的下述結構式 (2) 所表示的化合物及下述結構式 (3) 所表示的化合物。

【0036】 [化 4]

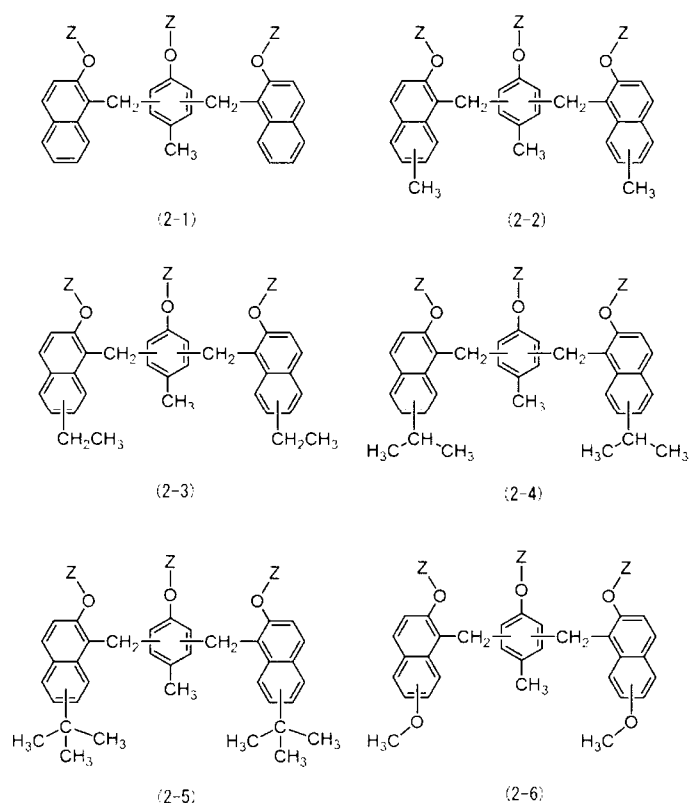


【0037】 結構式 (2) 中， R^1 及 R^2 分別獨立地為氫原子、碳數 1~4 的烷基、或碳數 1~4 的烷氧基， Z 為選自由未經取代的苯甲醯基、未經取代的萘甲醯基、經碳數 1~4 的烷基取代而成的苯甲醯基或萘甲醯基、以及碳數 2~6 的醯基所組成的群組中的酯形成結構部位 ($z1$) 或氫原子 ($z2$)， Z 中的至少一個為酯形成結構部位 ($z1$)。

【0038】 結構式 (3) 中， R^1 及 R^2 分別獨立地為氫原子、碳數 1~4 的烷基、或碳數 1~4 的烷氧基， Z 為選自由未經取代的苯甲醯基、未經取代的萘甲醯基、經碳數 1~4 的烷基取代而成的苯甲醯基或萘甲醯基、以及碳數 2~6 的醯基所組成的群組中的酯形成結構部位 ($z1$) 或氫原子 ($z2$)， Z 中的至少一個為酯形成結構部位 ($z1$)。

【0039】 作為結構式 (2) 所表示的化合物的具體例，例如可列舉下述的例示化合物 (2-1) ~ (2-6)。

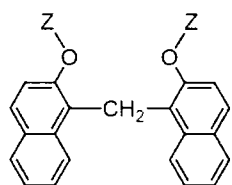
【0040】 [化 5]



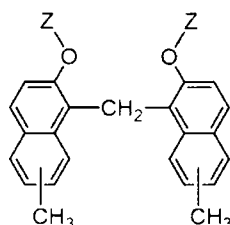
【0041】 作為結構式 (3) 所表示的化合物的具體例，例如可列舉

下述的例示化合物 (3-1) ~ (3-6)。

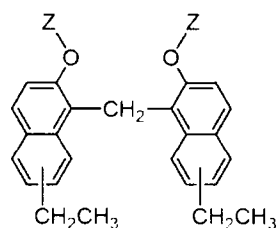
【0042】 [化 6]



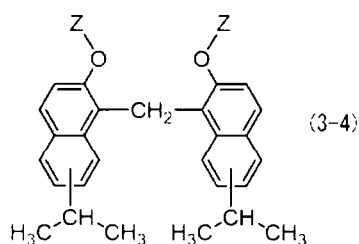
(3-1)



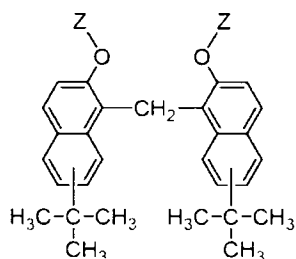
(3-2)



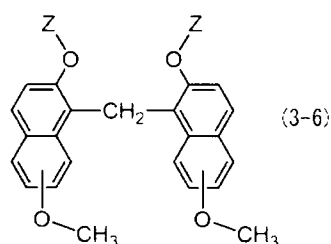
(3-3)



(3-4)



(3-5)



(3-6)

【0043】 作為活性酯化合物，亦可使用市售品。作為活性酯化合物的市售品，含有二環戊二烯型二苯酚結構的活性酯化合物可列舉「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S」、「HPC-8000-65T」(DIC 股份有限公司製造)；含有芳香族結構的活性酯化合物可列舉「EXB9416-70BK」、「EXB-8」、「EXB-9425」(DIC 股份有限公司製造)；含有苯酚酚醛清漆的乙醯化物的活性酯化合物可列舉「DC808」(三菱化學股份有限公司製造)；含有苯酚酚醛清漆的苯甲醯基化物的活性酯化合物可列舉「YLH1026」(三菱化學股份有

限公司製造)等。

【0044】 活性酯化合物的酯當量(分子量/酯基數)並無特別限制。就成形性、耐迴焊性、電氣可靠性等各種特性平衡的觀點而言，較佳為 150 g/eq~400 g/eq，更佳為 170 g/eq~300 g/eq，進而佳為 200 g/eq~250 g/eq。

將活性酯化合物的酯當量設為藉由依照 JIS K 0070:1992 的方法測定而得的值。

【0045】 -酚硬化劑-

作為酚硬化劑，具體而言可列舉：間苯二酚、鄰苯二酚、雙酚 A、雙酚 F、經取代或未經取代的聯苯酚等多元酚化合物；使選自由苯酚、甲酚、二甲酚、間苯二酚、鄰苯二酚、雙酚 A、雙酚 F、苯基苯酚、胺基苯酚等酚化合物及 α -萘酚、 β -萘酚、二羥基萘等萘酚化合物所組成的群組中的至少一種酚性化合物與甲醛、乙醛、丙醛等醛化合物在酸性觸媒下縮合或共縮合而獲得的酚醛清漆型酚樹脂；由所述酚性化合物與二甲氧基對二甲苯、雙(甲氧基甲基)聯苯等合成的苯酚芳烷基樹脂、萘酚芳烷基樹脂等芳烷基型酚樹脂；對二甲苯改質酚樹脂、間二甲苯改質酚樹脂；三聚氰胺改質酚樹脂；萜烯改質酚樹脂；由所述酚性化合物與二環戊二烯藉由共聚而合成的二環戊二烯型酚樹脂及二環戊二烯型萘酚樹脂；環戊二烯改質酚樹脂；多環芳香環改質酚樹脂；聯苯型酚樹脂；使所述酚性化合物與苯甲醛、水楊醛等芳香族醛化合物在酸性觸媒下進行縮合或共縮合而獲得的三苯基甲烷型酚樹脂；將該些兩種以上共聚

而獲得的酚樹脂等。該些酚硬化劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

其中，於成形用樹脂組成物的硬化物中，就提高對電子零件、搭載所述電子零件的支撐構件等被黏物的接著性（特別是高溫下的接著性）的觀點而言，酚硬化劑較佳為包含芳烷基型酚樹脂及三聚氰胺改質酚樹脂，更佳為包含三聚氰胺改質酚樹脂。

【0046】 酚硬化劑的反應基當量(例如，羥基當量)並無特別限制。就成形性、耐迴焊性、電氣可靠性等各種特性平衡的觀點而言，酚硬化劑的反應基當量較佳為 70 g/eq～1000 g/eq，更佳為 80 g/eq～500 g/eq。

酚硬化劑的羥基當量設為藉由依照 JIS K 0070:1992 的方法測定而得的值。

【0047】 硬化劑的軟化點或熔點並無特別限制。就成形性與耐迴焊性的觀點而言，硬化劑的軟化點或熔點較佳為 40℃～180℃，就成形用樹脂組成物的製造時的操作性的觀點而言，更佳為 50℃～130℃。

將硬化劑的熔點或軟化點設為與環氧樹脂的熔點或軟化點同樣地測定而得的值。

【0048】 環氧樹脂與硬化劑（較佳為活性酯化合物及酚硬化劑的合計）的當量比、即硬化劑中的官能基數相對於環氧樹脂中的官能基數的比（硬化劑中的官能基數/環氧樹脂中的官能基數）並無特別限制。就將各自的未反應成分抑制得少的觀點而言，較佳為設定

為 0.5~2.0 的範圍，更佳為設定為 0.6~1.3 的範圍。就成形性與耐迴焊性的觀點而言，進而佳為設定為 0.8~1.2 的範圍。

【0049】 活性酯化合物中所含的酯基與酚硬化劑中所含的反應基的莫耳比率（酯基/酚硬化劑中的反應基）較佳為 9/1~1/9，就相對於鹼性溶液的耐藥液性的觀點而言，更佳為 8/2~2/8，進而佳為 3/7~7/3。

【0050】 就將成形用樹脂組成物硬化後的彎曲強度優異的觀點及將硬化物的介電損耗角正切抑制得低的觀點而言，活性酯化合物在活性酯化合物與酚硬化劑的合計量中所佔的質量比例較佳為 40 質量%~90 質量%，更佳為 50 質量%~80 質量%，進而佳為 55 質量%~70 質量%。

【0051】 就將成形用樹脂組成物硬化後的彎曲強度優異的觀點及將硬化物的介電損耗角正切抑制得低的觀點而言，酚硬化劑在活性酯化合物與酚硬化劑的合計量中所佔的質量比例較佳為 10 質量%~60 質量%，更佳為 20 質量%~50 質量%，進而佳為 30 質量%~45 質量%。

【0052】 於酚硬化劑包含三聚氰胺改質酚樹脂的情況下，三聚氰胺改質酚樹脂的含有率相對於環氧樹脂總量而言較佳為 1 質量%~20 質量%，更佳為 2 質量%~15 質量%，進而佳為 3 質量%~10 質量%，特佳為 3 質量%~8 質量%。藉由三聚氰胺改質酚樹脂的含有率相對於環氧樹脂總量而言為 1 質量%以上，於成形用樹脂組成物的硬化物中，存在提高對電子零件、搭載所述電子零件的支撐

構件等被黏物的接著性（特別是高溫下的接著性）的傾向。藉由三聚氰胺改質酚樹脂的含有率相對於環氧樹脂總量而言為 20 質量% 以下，存在可抑制急劇的凝膠化並確保流動性的傾向，藉由三聚氰胺改質酚樹脂的含有率相對於環氧樹脂總量而言為 8 質量% 以下，存在可抑制硬化物的介電損耗角正切的傾向。

於酚硬化劑包含三聚氰胺改質酚樹脂及三聚氰胺改質酚樹脂以外的酚硬化劑（亦稱為其他酚硬化劑；較佳為芳烷基型酚樹脂）的情況下，三聚氰胺改質酚樹脂與其他酚硬化劑的質量比即三聚氰胺改質酚樹脂：其他酚硬化劑可為 1：1～1：30，亦可為 1：2～1：20，亦可為 1：3～1：15。

【0053】 於成形用樹脂組成物包含環氧樹脂及硬化劑的情況下，環氧樹脂以外的硬化性樹脂的含有率相對於成形用樹脂組成物的整體而言可小於 5 質量%，亦可為 4 質量% 以下，亦可為 3 質量% 以下。

【0054】 （無機填充材）

本揭示的成形用樹脂組成物包括包含鈦酸鈣粒子的無機填充材。

無機填充材可包含鈦酸鈣粒子以外的其他填充材。

【0055】 -鈦酸鈣粒子-

作為鈦酸鈣粒子的形狀，並無特別限定，可列舉球形、橢圓形、不定形等。另外，鈦酸鈣粒子亦可為破碎的鈦酸鈣粒子。

鈦酸鈣粒子亦可為經表面處理的鈦酸鈣粒子。

鈦酸鈣粒子可為體積平均粒徑不同的兩種以上的填充材的混合物。

【0056】於成形用樹脂組成物中，就介電損耗角正切與流動性的平衡的觀點而言，鈦酸鈣粒子相對於環氧樹脂與硬化劑的合計的質量比例（鈦酸鈣粒子/環氧樹脂與硬化劑的合計）較佳為 1~25，更佳為 2~20，進而佳為 3~15，特佳為 4~12。

【0057】鈦酸鈣粒子的體積平均粒徑較佳為 0.1 μm ~100 μm ，更佳為 0.2 μm ~80 μm ，進而佳為 0.5 μm ~30 μm ，特佳為 0.5 μm ~10 μm ，極佳為 0.5 μm ~8 μm 。

鈦酸鈣粒子的體積平均粒徑可如以下般進行測定。將成形用樹脂組成物放入坩堝中，在 800°C 下放置 4 小時，使其灰化。可利用掃描型電子顯微鏡（scanning electron microscope，SEM）觀察所獲得的灰分，按形狀分離並根據觀察圖像求出粒度分佈，且由該粒度分佈求出作為體積平均粒徑（D50）的鈦酸鈣粒子的體積平均粒徑。另外，鈦酸鈣粒子的體積平均粒徑亦可利用藉由雷射繞射/散射式粒徑分佈測定裝置（例如堀場製作所股份有限公司，LA920）進行的測定來求出。

【0058】就相對介電常數及介電損耗角正切的平衡的觀點而言，鈦酸鈣粒子的含有率相對於無機填充材整體而言較佳為 30 體積%~60 體積%，更佳為 35 體積%~55 體積%，進而佳為 40 體積%~50 體積%。

【0059】-二氧化矽粒子及氧化鋁粒子中的至少一者-

無機填充材較佳為包含二氧化矽粒子及氧化鋁粒子中的至少一者。無機填充材可僅包含二氧化矽粒子及氧化鋁粒子中的一者，亦可包含兩者。

二氧化矽粒子及氧化鋁粒子可分別獨立地單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。二氧化矽粒子及氧化鋁粒子亦可為體積平均粒徑分別不同的兩種以上的填充材的混合物。

【0060】 作為二氧化矽粒子，並無特別限定，可列舉熔融二氧化矽、結晶二氧化矽、玻璃等。作為二氧化矽粒子的形狀，並無特別限定，可列舉：球形、橢圓形、不定形等。二氧化矽粒子可為破碎的粒子。

二氧化矽粒子可為經表面處理的粒子。

【0061】 作為氧化鋁粒子的形狀，並無特別限定，可列舉球形、橢圓形、不定形等。氧化鋁粒子可為破碎的粒子。

氧化鋁粒子可為經表面處理的粒子。

【0062】 就相對介電常數及導熱性的觀點而言，無機填充材較佳為包含氧化鋁粒子。

【0063】 於無機填充材包含二氧化矽粒子及氧化鋁粒子中的至少一者的情況下，就介電損耗角正切低的觀點而言，二氧化矽粒子及氧化鋁粒子的合計含有率相對於無機填充材整體而言較佳為 40 體積%~70 體積%，更佳為 45 體積%~65 體積%，進而佳為 50 體積%~60 體積%。

【0064】 相對於無機填充材整體而言的二氧化矽粒子的含有率（體積%）、氧化鋁粒子的含有率（體積%）、及鈦酸鈣粒子的含有

率（體積%）可藉由下述方法而求出。

利用掃描型電子顯微鏡（SEM）拍攝成形用樹脂組成物的硬化物的薄片試樣。在 SEM 圖像中確定任意的面積 S ，而求出面積 S 中所含的無機填充材的總面積 A 。接下來，利用 SEM-EDX（scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometer）（能量分散型 X 射線分光器），確定無機填充材的元素，藉此求出無機填充材的總面積 A 中所含的二氧化矽粒子、氧化鋁粒子、鈦酸鈣粒子等特定粒子的總面積 B 。將特定粒子的總面積 B 除以無機填充材的總面積 A 而得的值換算為百分率（%），將該值設為相對於無機填充材整體而言的特定粒子的含有率（體積%）。

面積 S 設為相對於無機填充材的大小而言為充分大的面積。例如，設為含有 100 個以上無機填充材的大小。面積 S 亦可為多個切斷面的合計。

【0065】 在成形用樹脂組成物中，就介電損耗角正切與流動性的平衡的觀點而言，二氧化矽粒子與氧化鋁粒子的合計相對於環氧樹脂與硬化劑的合計的質量比例（二氧化矽粒子與氧化鋁粒子的合計/環氧樹脂與硬化劑的合計）較佳為 1~25，更佳為 2~20，進而佳為 3~15，特佳為 4~12。

【0066】 二氧化矽粒子的體積平均粒徑及氧化鋁粒子的體積平均粒徑並無特別限制。二氧化矽粒子的體積平均粒徑及氧化鋁粒子的體積平均粒徑分別獨立地較佳為 0.2 μm ~100 μm ，更佳為 0.5

$\mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 。所述體積平均粒徑為 $0.2 \mu\text{m}$ 以上時，處於進一步抑制成形用樹脂組成物的黏度上升的傾向。所述體積平均粒徑為 $100 \mu\text{m}$ 以下時，成形用樹脂組成物的填充性處於進一步提高的傾向。

關於二氧化矽粒子的體積平均粒徑及氧化鋁粒子的體積平均粒徑，將成形用樹脂組成物放入坩堝中，在 800°C 下放置 4 小時，使其灰化。可利用 SEM 觀察所獲得的灰分，按形狀分離並根據觀察圖像求出粒度分佈，且由該粒度分佈求出作為體積平均粒徑 (D50) 的二氧化矽粒子的體積平均粒徑及氧化鋁粒子的體積平均粒徑。另外，二氧化矽粒子的體積平均粒徑及氧化鋁粒子的體積平均粒徑亦可利用藉由雷射繞射/散射式粒徑分佈測定裝置 (例如堀場製作所股份有限公司，LA920) 進行的測定來求出。

【0067】 關於二氧化矽粒子的體積平均粒徑及氧化鋁粒子的體積平均粒徑，就成形用樹脂組成物的黏度的觀點而言，分別獨立地可為 $3 \mu\text{m}$ 以上，亦可為 $5 \mu\text{m}$ 以上，就成形用樹脂組成物的流動性的觀點而言，分別獨立地可為 $10 \mu\text{m}$ 以上，亦可為 $20 \mu\text{m}$ 以上。

【0068】 於無機填充材包含二氧化矽粒子及氧化鋁粒子中的至少一者的情況下，二氧化矽粒子、氧化鋁粒子及鈦酸鈣粒子的合計含有率相對於無機填充材整體而言可為 90 體積%以上，亦可為 95 體積%以上，亦可為 100 體積%。

【0069】 -其他填充材-

無機填充材亦可包含二氧化矽粒子、氧化鋁粒子或鈦酸鈣粒子以外的其他填充材。

作為其他填充材的形狀，並無特別限定，可列舉：球形、橢圓形、不定形等。另外，其他填充材亦可為破碎的填充材。

其他填充材亦可為經表面處理的填充材。

其他填充材可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。其他填充材亦可為體積平均粒徑不同的兩種以上的填充材的混合物。

【0070】 其他填充材的種類並無特別限制。作為其他填充材的材質，具體而言可列舉：碳酸鈣、矽酸鋯、矽酸鈣、氮化矽、氮化鋁、氮化硼、氧化鋁、鋯、鋯石、鎂橄欖石(forsterite)、塊滑石(steatite)、尖晶石、富鋁紅柱石、二氧化鈦、滑石、黏土、雲母等無機材料。

作為其他填充材，亦可使用具有阻燃效果的無機填充材。作為具有阻燃效果的無機填充材，可列舉：氫氧化鋁、氫氧化鎂、鎂與鋅的複合氫氧化物等複合金屬氫氧化物、硼酸鋅等。

【0071】 其他填充材的含有率相對於無機填充材整體而言可為 10 體積%以下，可為 5 質量%以下，亦可為 0 體積%以下。

【0072】 其他填充材亦可包含鈦酸鈣粒子以外的鈦化合物粒子。作為鈦酸鈣粒子以外的鈦化合物粒子，可列舉：鈦酸鋇粒子、鈦酸鋇粒子、鈦酸鉀粒子、鈦酸鎂粒子、鈦酸鉛粒子、鈦酸鋁粒子、鈦酸鋰、氧化鈦粒子等。

其中，就將硬化物的介電損耗角正切抑制得低的觀點而言，鈦酸鋇粒子的含有率相對於無機填充材整體而言，較佳為小於 1 體積%，更佳為小於 0.5 體積%，進而佳為小於 0.1 體積%。即，無機填充材較佳為不包含鈦酸鋇粒子，或者以所述含有率包含鈦酸鋇

粒子。

另外，鈦酸鈣粒子以外的鈦化合物粒子的合計含有率相對於無機填充材整體而言，可小於 1 體積%，亦可小於 0.5 體積%，亦可小於 0.1 體積%。即，無機填充材可不包含鈦酸鈣粒子以外的鈦化合物粒子，亦可以所述含有率包含鈦酸鈣粒子以外的鈦化合物粒子。

【0073】 其他填充材的體積平均粒徑的較佳的範圍與二氧化矽粒子的體積平均粒徑及氧化鋁粒子的體積平均粒徑的較佳的範圍相同。

【0074】 -無機填充材整體的含有率及特性-

就控制成形用樹脂組成物的硬化物的流動性及強度的觀點而言，成形用樹脂組成物中所含的無機填充材整體的含有率相對於成形用樹脂組成物整體而言較佳為超過 50 體積%，更佳為超過 55 體積%，進而佳為超過 55 體積%且為 90 體積%以下，特佳為 60 體積%~80 體積%。

【0075】 成形用樹脂組成物中的無機填充材的含有率（體積%）可藉由下述方法求出。

利用掃描型電子顯微鏡（SEM）拍攝成形用樹脂組成物的硬化物的薄片試樣。在 SEM 圖像中確定任意的面積 S ，求出面積 S 所含的無機填充材的總面積 A 。將無機填充材的總面積 A 除以面積 S 而得的值換算成百分率（%），將該值設為無機填充材在成形用樹脂組成物中所佔的含有率（體積%）。

面積 S 設為相對於無機填充材的大小而言充分大的面積。例如，設為含有 100 個以上無機填充材的大小。面積 S 亦可為多個切斷面的合計。

無機填充材有時於成形用樹脂組成物的硬化時的重力方向上存在比例產生偏差。於該情況下，於利用 SEM 拍攝時，對硬化物的重力方向整體進行拍攝，並確定包含硬化物的重力方向整體在內的面積 S 。

【0076】（硬化促進劑）

本揭示的成形用樹脂組成物亦可視需要包含硬化促進劑。硬化促進劑的種類並無特別限制，可根據環氧樹脂的種類、成形用樹脂組成物的所需的特性等來選擇。

【0077】 作為硬化促進劑，可列舉：1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬烯-5（1,5-Diazabicyclo[4.3.0]nonene-5，DBN）、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳烯-7（1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecene-7，DBU）等二氮雜雙環烯烴、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑等環狀脒化合物；所述環狀脒化合物的衍生物；所述環狀脒化合物或其衍生物的苯酚酚醛清漆鹽；於該些化合物上加成馬來酸酐、1,4-苯醌、2,5-甲苯醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、苯基-1,4-苯醌等醌化合物、重氮苯基甲烷等具有 π 鍵的化合物而形成的具有分子內極化的化合物；DBU 的四苯基硼鹽、DBN 的四苯基硼鹽、2-乙基-4-甲基咪唑的四苯基硼鹽、

N-甲基嗎啉的四苯基硼鹽等環狀脘鎊化合物；吡啶、三乙胺、三乙二胺、苄基二甲基胺、三乙醇胺、二甲基胺基乙醇、三(二甲基胺基甲基)苯酚等三級胺化合物；所述三級胺化合物的衍生物；乙酸四-正丁基銨、磷酸四-正丁基銨、乙酸四乙基銨、苯甲酸四-正己基銨、氫氧化四丙基銨等銨鹽化合物；乙基膦、苯基膦等第一膦、二甲基膦、二苯基膦等第二膦、三苯基膦、二苯基(對甲苯)膦、三(烷基苯基)膦、三(烷氧基苯基)膦、三(烷基·烷氧基苯基)膦、三(二烷基苯基)膦、三(三烷基苯基)膦、三(四烷基苯基)膦、三(二烷氧基苯基)膦、三(三烷氧基苯基)膦、三(四烷氧基苯基)膦、三烷基膦、二烷基芳基膦、烷基二芳基膦、三萘基膦、三(苄基)膦等三級膦等有機膦；所述有機膦與有機硼類的錯合物等膦化合物；將馬來酸酐、1,4-苯醌、2,5-甲苯醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、苯基-1,4-苯醌、蒽醌等醌化合物、重氮苯基甲烷等具有 π 鍵的化合物與所述有機膦或所述膦化合物加成而形成的具有分子內極化的化合物；於使所述有機膦或所述膦化合物與 4-溴苯酚、3-溴苯酚、2-溴苯酚、4-氯苯酚、3-氯苯酚、2-氯苯酚、4-碘苯酚、3-碘苯酚、2-碘苯酚、4-溴-2-甲基苯酚、4-溴-3-甲基苯酚、4-溴-2,6-二甲基苯酚、4-溴-3,5-二甲基苯酚、4-溴-2,6-二-第三丁基苯酚、4-氯-1-萘酚、1-溴-2-萘酚、6-溴-2-萘酚、4-溴-4'-羥基聯苯等鹵化苯酚化合物反應後經過脫鹵化氫的步驟而獲得的具有分子內極化的化合物；四苯基鎘等四取代鎘、四苯基鎘四-對甲苯硼酸鹽等四取代鎘的四

苯基硼酸鹽；四取代磷與酚化合物的鹽等四取代磷化合物；四烷基磷與芳香族羧酸酐的部分水解物的鹽；磷酸酯甜菜鹼化合物；磷化合物與矽烷化合物的加成物等。

硬化促進劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0078】 該些中，硬化促進劑較佳為包含有機磷的硬化促進劑。作為包含有機磷的硬化促進劑，可列舉所述有機磷、所述有機磷與有機硼類的錯合物等磷化合物、對所述有機磷或所述磷化合物加成具有 π 鍵的化合物而形成的具有分子內極化的化合物等。

該些中，作為特佳的硬化促進劑，可列舉：三烷基磷、三烷基磷與醜化合物的加成物；三苯基磷、三苯基磷與醜化合物的加成物；三丁基磷與醜化合物的加成物；三-對甲苯基磷與醜化合物的加成物等。

【0079】 於成形用樹脂組成物包含硬化促進劑的情況下，其量相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言較佳為 0.1 質量份～30 質量份，更佳為 1 質量份～15 質量份。若硬化促進劑的量相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言為 0.1 質量份以上，則存在於短時間內良好地進行硬化的傾向。若硬化促進劑的量相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言為 30 質量份以下，則存在可獲得硬化速度過快且良好的成形品的傾向。

【0080】 （應力緩和劑）

本揭示的成形用樹脂組成物可包含應力緩和劑。藉由包含應力緩和劑，可進一步降低封裝的翹曲變形及封裝裂紋的產生。作為

應力緩和劑，可列舉通常使用的公知的應力緩和劑（可撓劑）。具體而言，可列舉：矽酮系、苯乙烯系、烯烴系、胺基甲酸酯系、聚酯系、聚醚系、聚醯胺系、聚丁二烯系等熱塑性彈性體；茛-苯乙烯-香豆酮共聚物等；三烷基氧化膦、三苯基氧化膦等三芳基氧化膦；磷酸酯等有機磷化合物；天然橡膠（natural rubber，NR）、丙烯腈-丁二烯橡膠（acrylonitrile butadiene rubber，NBR）、丙烯酸橡膠、胺基甲酸酯橡膠、矽酮粉末等橡膠粒子；甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丁二烯共聚物（methacrylate methyl styrene butadiene，MBS）、甲基丙烯酸甲酯-矽酮共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物等具有核-殼結構的橡膠粒子等。應力緩和劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

作為矽酮系應力緩和劑，可列舉具有環氧基的矽酮系應力緩和劑、具有胺基的矽酮系應力緩和劑、將該些進行聚醚改質而成的矽酮系應力緩和劑等，更佳為具有環氧基的矽酮化合物、聚醚系矽酮化合物等矽酮化合物。

【0081】 就介電損耗角正切的觀點而言，應力緩和劑較佳為包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物、三烷基氧化膦及三芳基氧化膦中的至少任一個。應力緩和劑可包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物及三苯基氧化膦中的至少一者。

【0082】 於成形用樹脂組成物包含應力緩和劑的情況下，其量例如相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言較佳為 1 質量份～30 質量份，更佳為 2 質量份～20 質量份。

於應力緩和劑包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物、三烷基氧化膦及三芳基氧化膦中的至少任一個的情況下（較佳為包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物及三苯基氧化膦中的至少一者的情況下），其量例如相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言較佳為 1 質量份～30 質量份，更佳為 2 質量份～20 質量份。

矽酮系應力緩和劑的含量例如相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言可為 2 質量份以下，亦可為 1 質量份以下。成形用樹脂組成物亦可不包含矽酮系應力緩和劑。矽酮系應力緩和劑的含量的下限值並無特別限定，可為 0 質量份，亦可為 0.1 質量份。

【0083】 就介電損耗角正切的觀點而言，矽酮系應力緩和劑的含有率相對於成形用樹脂組成物整體而言較佳為 20 質量%以下，更佳為 10 質量%以下，進而佳為 7 質量%以下，特佳為 5 質量%以下，極佳為 0.5 質量%以下。矽酮系應力緩和劑的含有率的下限值並無特別限定，可為 0 質量%，亦可為 0.1 質量%。

【0084】 [各種添加劑]

本揭示的成形用樹脂組成物除了包含所述成分以外，亦可包含以下例示的偶合劑、離子交換體、脫模劑、阻燃劑、著色劑等各種添加劑。本揭示的成形用樹脂組成物除了包含以下例示的添加劑以外，亦可視需要包含本技術領域中公知的各種添加劑。

【0085】 （偶合劑）

本揭示的成形用樹脂組成物可包含偶合劑。就提高環氧樹脂

及硬化劑與無機填充材的接著性的觀點而言，成形用樹脂組成物較佳為包含偶合劑。作為偶合劑，可列舉：環氧矽烷、巰基矽烷、胺基矽烷、烷基矽烷、醯脲矽烷、乙烯基矽烷、二矽氮烷等矽烷系化合物、鈦系化合物、鋁螯合物系化合物、鋁/鎳系化合物等公知的偶合劑。

【0086】於成形用樹脂組成物包含偶合劑的情況下，偶合劑的量相對於無機填充材 100 質量份而言，較佳為 0.05 質量份～5 質量份，更佳為 0.1 質量份～2.5 質量份。若偶合劑的量相對於無機填充材 100 質量份而言為 0.05 質量份以上，則存在與框架（frame）的接著性進一步提高的傾向。若偶合劑的量相對於無機填充材 100 質量份而言為 5 質量份以下，則存在封裝的成形性進一步提高的傾向。

【0087】（離子交換體）

本揭示的成形用樹脂組成物亦可包含離子交換體。就使包括經密封的電子零件的電子零件裝置的耐濕性及高溫放置特性提高的觀點而言，成形用樹脂組成物較佳為包含離子交換體。離子交換體並無特別限制，可使用先前公知者。具體而言，可列舉水滑石化合物、以及含有選自由鎂、鋁、鈦、鎳及鉍所組成的群組中的至少一種元素的氫氧化物等。離子交換體可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。其中，較佳為下述通式（A）所表示的水滑石。



（ $0 < x \leq 0.5$ ， m 為正數）

【0089】 於成形用樹脂組成物包含離子交換體的情況下，其含量若為用以捕捉鹵素離子等離子的充分的量，則並無特別限制。例如離子交換體的含量相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言較佳為 0.1 質量份～30 質量份，更佳為 1 質量份～10 質量份。

【0090】 （脫模劑）

就獲得成形時的與模具的良好的脫模性的觀點而言，本揭示的成形用樹脂組成物亦可包含脫模劑。脫模劑並無特別限制，可使用先前公知者。具體而言，可列舉：棕櫚蠟、褐煤酸、硬脂酸等高級脂肪酸、高級脂肪酸金屬鹽、褐煤酸酯等酯系蠟、氧化聚乙烯、非氧化聚乙烯等聚烯烴系蠟等。脫模劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0091】 於成形用樹脂組成物包含脫模劑的情況下，其量相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言較佳為 0.01 質量份～10 質量份，更佳為 0.1 質量份～5 質量份。若脫模劑的量相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言為 0.01 質量份以上，則存在可充分獲得脫模性的傾向。若為 10 質量份以下，則存在可獲得更良好的接著性的傾向。

【0092】 （阻燃劑）

本揭示的成形用樹脂組成物亦可包含阻燃劑。阻燃劑並無特別限制，可使用先前公知者。具體而言，可列舉包含鹵素原子、銻原子、氮原子或磷原子的有機化合物或無機化合物、金屬氫氧化物等。阻燃劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0093】 於成形用樹脂組成物包含阻燃劑的情況下，其量若為用以獲得所需的阻燃效果的充分的量，則並無特別限制。例如阻燃劑的量相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言較佳為 1 質量份～30 質量份，更佳為 2 質量份～20 質量份。

【0094】 （著色劑）

本揭示的成形用樹脂組成物亦可包含著色劑。作為著色劑，可列舉碳黑、有機染料、有機顏料、氧化鈦、鉛丹、氧化鐵等公知的著色劑。著色劑的含量可根據目的等適宜選擇。著色劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0095】 （成形用樹脂組成物的製備方法）

成形用樹脂組成物的製備方法並無特別限制。作為一般的方法，可列舉如下方法：於藉由混合機等將規定調配量的成分充分混合後，藉由研磨輥、擠出機等熔融混煉，進行冷卻並加以粉碎。更具體而言，例如可列舉如下方法：將所述成分的規定量攪拌及混合，利用預先加熱為 70℃～140℃ 的捏合機、輥、擠壓機等進行混煉，進行冷卻並加以粉碎。

【0096】 本揭示的成形用樹脂組成物較佳為於常溫常壓下（例如，25℃、大氣壓下）為固體。成形用樹脂組成物為固體時的形狀並無特別限制，可列舉粉狀、粒狀、片狀等。就操作性的觀點而言，成形用樹脂組成物為片狀時的尺寸及質量較佳為成為與封裝的成形條件相符的尺寸及質量。

【0097】 （成形用樹脂組成物的特性）

作為藉由壓縮成形將本揭示的成形用樹脂組成物在模具溫度 175°C、成形壓力 6.9 MPa、硬化時間 600 秒的條件下進行成形而獲得的硬化物的 10 GHz 下的相對介電常數，例如可列舉 5~30。就天線等電子零件的小型化的觀點而言，所述硬化物的 10 GHz 下的相對介電常數較佳為 6~25，更佳為 7~20，進而佳為 8~17。

所述相對介電常數的測定使用介電常數測定裝置（例如，安捷倫科技（Agilent Technologies）公司、商品名「網路分析儀 N5227A」），在溫度 25±3°C 下進行。

【0098】 作為藉由壓縮成形將本揭示的成形用樹脂組成物在模具溫度 175°C、成形壓力 6.9 MPa、硬化時間 600 秒的條件下進行成形而獲得的硬化物的 10 GHz 下的介電損耗角正切，例如可列舉 0.015 以下。就降低傳輸損失的觀點而言，所述硬化物的 10 GHz 下的介電損耗角正切較佳為 0.010 以下，更佳為 0.007 以下，進而佳為 0.005 以下。所述硬化物的 10 GHz 下的介電損耗角正切的下限值並無特別限定，例如可列舉 0.001。

所述介電損耗角正切的測定使用介電常數測定裝置（例如，安捷倫科技（Agilent Technologies）公司、商品名「網路分析儀 N5227A」），在溫度 25±3°C 下進行。

【0099】 （成形用樹脂組成物的用途）

本揭示的成形用樹脂組成物例如可適用於後述的電子零件裝置、其中特別適用於高頻器件的製造。本揭示的成形用樹脂組成物亦可用於高頻器件中的電子零件的密封。

特別是，近年來隨著第五代行動通訊系統（5G）的普及，用於電子零件裝置的半導體封裝（PKG）的高功能化和小型化不斷發展。而且，隨著PKG的小型化及高功能化，作為具有天線功能的PKG的天線系統封裝（Antenna in Package，AiP）的開發亦在進行中。在AiP中，為了應對伴隨資訊的多樣化的通道數增加等，通訊中使用的電波被高頻化，在密封材料中，要求低介電損耗角正切。

如上所述，本揭示的成形用樹脂組成物可獲得介電損耗角正切低的硬化物。因此，在高頻器件中，特別適合於將配置於支撐構件上的天線利用成形用樹脂組成物密封的天線系統封裝（AiP）用途。

在天線系統封裝等包括天線的電子零件裝置中，在將電力供給用的放大器設置於與天線相反的一側的情況下，由於電力供給而產生發熱。就提高散熱性的觀點而言，電子零件裝置的製造中使用的成形用樹脂組成物較佳為包含氧化鋁粒子作為無機填充材。

【0100】 < 電子零件裝置 >

本揭示的電子零件裝置包括支撐構件、配置於所述支撐構件上的電子零件、以及密封所述電子零件的所述成形用樹脂組成物的硬化物。

作為電子零件裝置，可列舉將電子零件（半導體晶片、電晶體、二極體、閘流體（thyristor）等有源元件、電容器、電阻體、線圈等無源元件、天線等）搭載於引線框、完成配線的輸送膠帶、

配線板、玻璃、矽晶圓、有機基板等支撐構件上而獲得的電子零件區域藉由成形用樹脂組成物進行密封而成者（例如高頻器件）。

【0101】 所述支撐構件的種類並無特別限制，可使用在電子零件裝置的製造中一般使用的支撐構件。

所述電子零件可包括天線，亦可包括天線及天線以外的元件。所述天線只要起到天線的作用，則並無限定，可為天線元件，亦可為配線。

【0102】 另外，在本揭示的電子零件裝置中，亦可視需要在支撐構件上的與配置有所述電子零件的面為相反側的面上配置其他電子零件。其他電子零件可藉由所述成形用樹脂組成物密封，亦可藉由其他樹脂組成物密封，亦可不密封。

【0103】 （電子零件裝置的製造方法）

本揭示的電子零件裝置的製造方法包括：將電子零件配置於支撐構件上的步驟；及藉由所述成形用樹脂組成物密封所述電子零件的步驟。

實施所述各步驟的方法並無特別限制，可藉由一般的方法進行。另外，在電子零件裝置的製造中使用的支撐構件及電子零件的種類並無特別限制，可使用在電子零件裝置的製造中通常使用的支撐構件及電子零件。

【0104】 作為使用所述成形用樹脂組成物來密封電子零件的方法，可列舉低壓轉移成形法、注射成形法、壓縮成形法等。該些中，通常採用低壓轉移成形法。

[實施例]

【0105】 以下，藉由實施例具體說明所述實施方式，但所述實施方式的範圍並不限定於該些實施例。

【0106】 <成形用樹脂組成物的製備>

以表 1 及表 2 所示的調配比例（質量份）混合下述所示的成分，製備實施例及比較例的成形用樹脂組成物。該成形用樹脂組成物在常溫常壓下為固體。

再者，表 1 及表 2 中，空欄是指不包含該成分。

另外，亦將相對於成形用樹脂組成物整體而言的無機填充材的含有率（表中的「含有率（體積%）」）一併示於表 1 及表 2 中。

另外，表中的 CTO/無機填充材總量是指相對於無機填充材整體而言的鈦酸鈣粒子的含有率（體積%）。

【0107】 ·環氧樹脂 1：鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂，環氧當量 200 g/eq

·環氧樹脂 2：聯苯芳烷基型環氧樹脂，環氧當量 275 g/eq

·環氧樹脂 3：聯苯型環氧樹脂，環氧當量 196 g/eq

【0108】 ·硬化劑 1：活性酯化合物，迪愛生（DIC）股份有限公司，商品名「EXB-8」

·硬化劑 2：酚硬化劑，芳烷基型酚樹脂，羥基當量 170 g/eq

·硬化劑 3：三聚氰胺改質酚樹脂，反應基當量 120 g/eq

【0109】 ·硬化促進劑：三烷基磷與 1,4-苯醌的加成物

·偶合劑：N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷（信越化學工業公

司，商品名「KBM-573」)

·脫模劑：褐煤酸酯蠟（科萊恩日本（Clariant Japan）股份有限公司，商品名「HW-E」)

·著色劑：碳黑

·應力緩和劑 1：茛-苯乙炔-香豆酮共聚物

·應力緩和劑 2：三芳基氧化膦

【0110】·無機填充材 1：鈦酸鈣粒子，體積平均粒徑：0.2 μm ，形狀：不定形（CT-110）

·無機填充材 2：氧化鋁粒子，體積平均粒徑：5.7 μm ，形狀：球形

·無機填充材 3：鈦酸鈣粒子，體積平均粒徑：4.0 μm ，形狀：不定形

【0111】再者，所述各無機填充材的體積平均粒徑是藉由以下的測定而獲得的值。

具體而言，首先，在分散介質（水）中以 0.01 質量%~0.1 質量%的範圍添加無機填充材，利用浴式超音波清洗機分散 5 分鐘。

將所獲得的分散液 5 ml 注入到槽中，在 25°C 下利用雷射繞射/散射式粒徑分佈測定裝置（堀場製作所股份有限公司，LA920）測定粒度分佈。

將所獲得的粒度分佈中的累計值 50%（體積基準）的粒徑作為體積平均粒徑。

【0112】（凝膠時間的測定）

熱硬化性樹脂組成物的凝膠時間 (GT) 是使用 JSR 貿易 (JSR Trading) 股份有限公司的加硫試驗機 (Curelaster) 來測定。對於熱硬化性樹脂組成物 3 g，在溫度 180°C 下實施使用了 JSR 貿易 (JSR Trading) 股份有限公司的加硫試驗機的測定，將直至轉矩曲線上升的時間作為凝膠時間 (秒)。將結果示於表 1 及表 2。

【0113】 (螺旋流 (spiral flow, SF) 的評價)

使用依照環氧樹脂成形材料協會 (Epoxy Molding Material Institute, EMMI) -1-66 的螺旋流測定用模具，藉由轉移成形機於模具溫度 180°C、成形壓力 6.9 MPa、硬化時間 120 秒鐘的條件下將熱硬化性樹脂組成物成形，並求出流動距離 (cm)。將結果示於表 1 及表 2 中。

【0114】 (接著性試驗)

·相對於銅 (Cu) 的接著力

藉由轉移成形機，於模具溫度 180°C、成形壓力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒的條件下，於銅板上將成形用樹脂組成物成形為底表面直徑 3 mm、上表面直徑 3 mm、高度 4 mm 的尺寸。接著，於 175°C、5 小時的條件下對成形物進行後硬化。其後，使用接合試驗機 (諾信高科技 (Nordson Advanced Technology) 股份有限公司製造，系列 4000)，於室溫 (25°C) 下、或在將銅板的溫度保持為 260°C 的同時以剪切速度 50 $\mu\text{m/s}$ 求出剪切接著力 (MPa)。將接著性的評價基準示於以下。若為 A 評價或 B 評價，則接著性良好。

-接著性 (25°C) 的評價基準-

A：剪切接著力為 10.5 MPa 以上

B：剪切接著力為 9.5 MPa 以上且小於 10.5 MPa

C：剪切接著力為小於 9.5 MPa

-接著性（260℃）的評價基準-

A：剪切接著力為 1.0 MPa 以上

B：剪切接著力為 0.6 MPa 以上且小於 1.0 MPa

C：剪切接著力為小於 0.6 MPa

將結果示於表 1 及表 2 中。

【0115】（耐藥液性試驗）

將成形用樹脂組成物裝入轉移成形機中，於模具溫度 180℃、成形壓力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒的條件下成形，於 175℃下進行 6 小時的後硬化，獲得棒狀的硬化物（5 mm×5 mm×20 mm）。將棒狀的硬化物作為試驗片，並於 80℃的條件下於二甲基亞砜（dimethyl sulfoxide，DMOS）/氫氧化四甲基銨（TMAH（tetramethylammonium hydroxide）、25%AQ.）=92/8（質量比）的混合溶液中浸漬 1 小時。將浸漬前的質量作為基準，根據 1 小時後的試驗片的質量並利用下述式算出殘存率（質量%）。將耐藥液性的評價基準示於以下。若為 A 評價或 B 評價，則耐藥液性良好。

$$\text{殘存率（質量\%）} = \left(\frac{\text{浸漬後的質量（g）}}{\text{浸漬前的質量（g）}} \right) \times 100$$

-耐藥液性的評價基準-

A：殘存率為 80 質量%以上

B：殘存率為 30 質量%~80 質量%

C：殘存率為大於 0 質量%且為 30 質量%以下

D：殘存率為 0 質量%

將結果示於表 1 及表 2 中。

【0116】（相對介電常數及介電損耗角正切的測定）

將成形用樹脂組成物裝入轉移成形機，並於模具溫度 180℃、成形壓力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒的條件下進行成形，於 175℃下進行 6 小時的後硬化，製作 90 mm×0.6 mm×1.0 mm 的長方體形狀的試驗片。

於頻率 10 GHz 下使用空腔共振器（關東電子應用開發股份有限公司）及網路分析儀（是德科技（Keysight Technologies）公司，商品名「PNA N5227A」），藉由空腔共振法於溫度 25±3℃ 的環境下測定所述試驗片的相對介電常數（dielectric constant，Dk）及介電損耗角正切（dissipation factor，Df）。將結果示於表 1 及表 2 中。

【0117】 [表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2
環氧樹脂	環氧樹脂 1				70				
	環氧樹脂 2	70	70	70		70	70	70	70
	環氧樹脂 3	30	30	30	30	30	30	30	30
硬化劑	硬化劑 1	52	52	52	64	77.6	52	86	
	硬化劑 2	28	23	28	35	8.03	32.4		81.9
	硬化劑 3	3	6	3	3				

硬化促進劑	硬化促進劑	3	3	3	3	3	3	3	3	
偶合劑	偶合劑	5	5	5	5	5	5	5	5	
脫模劑	脫模劑	1	1	1	1	1	1	1	1	
著色劑	著色劑	5	5	5	5	5	5	5	5	
應力緩和劑	應力緩和劑 1			10						
	應力緩和劑 2			5						
無機填充材整體的含有率 (體積%)		60	60	73	73	60	60	60	60	
無機填充材	無機填充材 1	105	104	113	115	106	106	107	104	
	無機填充材 2	497	492	537	545	505	502	506	496	
	無機填充材 3	417	413	452	456	423	421	424	416	
合計		1216	1204	1314	1332	1234	1228	1237	1212	
CTO/無機填充材總量 (體積比)		51.2	51.2	51.3	51.2	51.2	51.2	51.2	51.2	
相對於環氧樹脂而言的硬化劑 3 的質量比		3	6	3	3	0	0	0	0	
酯基/酚性羥基 (莫耳比率)		6/4	6/4	6/4	6/4	9/1	6/4	10/0	10/0	
評價項目		單位								
凝膠時間	s	s	70	75	70	60	55	50	65	45
SF	cm	cm	150	150	120	150	160	150	200	200
接著性 (25°C)		-	A	A	A	A	B	A	B	C
接著性 (260°C)		-	A	A	A	A	C	C	B	C
耐藥液性		-	A	A	A	A	B	A	D	A
Dk@10 GHz		-	16.7	16.7	16.2	16.4	16.7	15.8	15.8	16.0
Df@10 GHz		-	0.008	0.008	0.007	0.008	0.006	0.009	0.006	0.012

【0118】 [表 2]

		實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	
環氧樹脂	環氧樹脂 1					50	30	
	環氧樹脂 2	70	70	50	30			
	環氧樹脂 3	30	30	50	70	50	70	
硬化劑	硬化劑 1	52	52	55.5	59.4	64	64.5	
	硬化劑 2	28	16	30.2	32.8	35.7	35.9	
	硬化劑 3	3	10	3	3	3	3	
硬化促進劑	硬化促進劑	3	3	3	3	3	3	
偶合劑	偶合劑	5	5	5	5	5	5	
脫模劑	脫模劑	1	1	1	1	1	1	
著色劑	著色劑	5	5	5	5	5	5	
應力緩和劑	應力緩和劑 1	10						
	應力緩和劑 2	5						
無機填充材整體的含有率 (體積%)		60	60	60	60	60	60	
無機填充材	無機填充材 1	110	100	106	109	113	114	
	無機填充材 2	525	477	504	519	538	539	
	無機填充材 3	440	399	422	435	450	452	
合計		1287	1168	1235	1272	1318	1322	
CTO/無機填充材總量 (體積比)		51.2	51.1	51.2	51.2	51.1	51.2	
相對於環氧樹脂而言的硬化劑 3 的質量比		3	10	3	3	3	3	
酯基/酚性羥基 (莫耳比率)		6/4	6/4	6/4	6/4	6/4	6/4	
評價項目	單位							
凝膠時間	s	s	75	80	75	75	70	75
SF	cm	cm	140	135	160	170	165	170
接著性 (25°C)	-	A	A	A	A	A	A	A
接著性 (260°C)	-	A	A	A	A	A	A	A
耐藥液性	-	A	A	A	A	A	A	A
Dk@10 GHz	-	16.4	16.5	16.0	15.9	16.3	15.8	
Df@10 GHz	-	0.008	0.009	0.008	0.007	0.008	0.007	

【0119】 如表 1 及表 2 所示，實施例的成形用樹脂組成物中，能夠兼顧優異的耐藥液性與低介電損耗角正切。

進而，於使用了硬化劑 3 的實施例 1~實施例 4 及實施例 7~實施例 12 的成形用樹脂組成物中，接著性 (25°C) 及接著性 (260°C) 的評價亦良好。

【0120】 日本專利申請案 2022-094677 號的揭示的全文以參照的

形式併入本說明書中。

關於本說明書中所記載的所有文獻、專利申請案及技術規格，與具體且各個地記載有以參照的形式併入各個文獻、專利申請案及技術規格的情況相同程度地，藉由引用而併入至本說明書中。

【符號說明】

【0121】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種成形用樹脂組成物，包含：

環氧樹脂；

硬化劑，包含活性酯化合物及酚硬化劑；以及

無機填充材，包含鈦酸鈣粒子。

【請求項2】 如請求項 1 所述的成形用樹脂組成物，其中，所述鈦酸鈣粒子的含有率相對於無機填充材整體而言為 30 體積%~60 體積%。

【請求項3】 如請求項 1 所述的成形用樹脂組成物，更包含應力緩和劑。

【請求項4】 如請求項 3 所述的成形用樹脂組成物，其中，所述應力緩和劑包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物、三烷基氧化膦及三芳基氧化膦中的至少任一個。

【請求項5】 如請求項 1 所述的成形用樹脂組成物，其中，所述酚硬化劑包含芳烷基型酚樹脂及三聚氰胺改質酚樹脂。

【請求項6】 如請求項 1 所述的成形用樹脂組成物，其中，無機填充材整體的含有率相對於成形用樹脂組成物整體而言超過 55 體積%。

【請求項7】 如請求項 1 至 6 中任一項所述的成形用樹脂組成物，其用於高頻器件。

【請求項8】 如請求項 7 所述的成形用樹脂組成物，其用於高頻器件中的電子零件的密封。

【請求項9】 如請求項 7 所述的成形用樹脂組成物，其用於天線系統封裝。

【請求項10】 一種電子零件裝置，包括：

支撐構件；

電子零件，配置於所述支撐構件上；以及

對所述電子零件進行密封的如請求項 1 至 6 中任一項所述的成形用樹脂組成物的硬化物。

【請求項11】 如請求項 10 所述的電子零件裝置，其中，所述電子零件包含天線。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 成形用樹脂組成物及電子零件裝置

【英文發明名稱】 RESIN COMPOSITION FOR MOLDING AND
ELECTRONIC COMPONENT DEVICE

【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種成形用樹脂組成物及電子零件裝置。

【先前技術】

【0002】 伴隨著近年來的電子設備的高功能化、輕薄短小化的要求，不斷推進電子零件的高密度積體化、進而推進高密度安裝化，用於該些電子設備的半導體封裝較以往增加，越來越推進小型化。進而，用於電子設備的通訊的電波的高頻化亦在推進。

【0003】 就半導體封裝的小型化以及應對高頻的方面而言，提出了用於半導體元件的密封的高介電常數環氧樹脂組成物（例如，參照專利文獻 1～專利文獻 3）。

【0004】 例如，專利文獻 4 及專利文獻 5 中揭示了一種含有活性酯樹脂作為環氧樹脂用硬化劑的熱硬化性樹脂組成物，可將硬化物的介電損耗角正切抑制得低。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2015-036410 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2017-057268 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2018-141052 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2012-246367 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2014-114352 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 作為密封半導體元件等電子零件的材料，例如可列舉包含環氧樹脂、硬化劑以及無機填充材的成形用樹脂組成物。作為所述成形用樹脂組成物，若使用介電損耗角正切高的材料，則傳輸訊號因傳輸損失而轉換為熱，通訊效率容易降低。此處，為了通訊而發送的電波在介電體中進行熱轉換而產生的傳輸損失的量表示為頻率、相對介電常數的平方根與介電損耗角正切的積。傳輸訊號容易與頻率成比例地變為熱。特別是近年來，為了應對伴隨資訊的多樣化的通道數增加等，通訊中使用的電波被高頻化。就削減傳輸損失的觀點而言，謀求一種能夠成形具有低介電損耗角正切的硬化物的成形用樹脂組成物。

【0007】 另外，於在包含半導體元件等電子零件的半導體封裝的製作中使用成形用樹脂組成物的情況下，成形用樹脂組成物需要滿足封裝的製作步驟中的製程適用性。例如，於製作半導體封裝時，有時於利用成形用樹脂組成物對電子零件進行密封之後形成再配線層，此時，使用鹼性溶液。但是，將活性酯化合物用作硬化劑的成形用樹脂組成物相對於鹼性溶液的耐藥液性有改善的餘地。

【0008】 本揭示的課題在於提供一種成形用樹脂組成物、及使用

其的電子零件裝置，所述成形用樹脂組成物能夠成形耐藥液性優異且具有低介電損耗角正切的硬化物。

[解決課題之手段]

【0009】 用以解決所述課題的具體方式包括以下的形態。

<1> 一種成形用樹脂組成物，包含：

環氧樹脂；

硬化劑，包含活性酯化合物及酚硬化劑；以及

無機填充材，包含鈦酸鈣粒子。

<2> 如<1>所述的成形用樹脂組成物，其中，所述鈦酸鈣粒子的含有率相對於無機填充材整體而言為 30 體積%~60 體積%。

<3> 如<1>或<2>所述的成形用樹脂組成物，更包含應力緩和劑。

<4> 如<3>所述的成形用樹脂組成物，其中，所述應力緩和劑包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物、三烷基氧化膦及三芳基氧化膦中的至少任一個。

<5> 如<1>至<4>中任一項所述的成形用樹脂組成物，其中，所述酚硬化劑包含芳烷基型酚樹脂及三聚氰胺改質酚樹脂。

<6> 如<1>至<5>中任一項所述的成形用樹脂組成物，其中，無機填充材整體的含有率相對於成形用樹脂組成物整體而言超過 55 體積%。

<7> 如<1>至<6>中任一項所述的成形用樹脂組成物，其用於高頻器件。

< 8 > 如 < 1 > 至 < 7 > 中任一項所述的成形用樹脂組成物，其用於高頻器件中的電子零件的密封。

< 9 > 如 < 1 > 至 < 8 > 中任一項所述的成形用樹脂組成物，其用於天線系統封裝。

< 10 > 一種電子零件裝置，包括：

支撐構件；

電子零件，配置於所述支撐構件上；以及

對所述電子零件進行密封的如 < 1 > 至 < 9 > 中任一項所述的成形用樹脂組成物的硬化物。

< 11 > 如 < 10 > 所述的電子零件裝置，其中，所述電子零件包含天線。

[發明的效果]

【0010】 根據本揭示，提供一種成形用樹脂組成物、及使用其的電子零件裝置，所述成形用樹脂組成物能夠成形耐藥液性優異且具有低介電損耗角正切的硬化物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 於本揭示中，「步驟」的用語中，除與其他步驟獨立的步驟以外，即便於無法與其他步驟明確區別的情況下，只要達成該步驟的目的，則亦包含該步驟。

於本揭示中，使用「～」所表示的數值範圍中包含「～」的

前後所記載的數值分別作為最小值及最大值。

於本揭示中階段性記載的數值範圍中，一個數值範圍內所記載的上限值或下限值亦可置換為其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。另外，於本揭示中所記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值亦可置換為實施例中所示的值。

於本揭示中，各成分亦可包含多種相當的物質。於在組成物中存在多種相當於各成分的物質的情況下，只要無特別說明，則各成分的含有率或含量是指組成物中所存在的該多種物質的合計含有率或含量。

於本揭示中，亦可包含多種相當於各成分的粒子。於在組成物中存在多種相當於各成分的粒子的情況下，只要無特別說明，則各成分的粒徑是指關於組成物中所存在的該多種粒子的混合物的值。

於本揭示中，「二氧化矽粒子及氧化鋁粒子的合計含有率」可替換為「二氧化矽粒子的含有率」，亦可替換為「氧化鋁粒子的含有率」。

於本揭示中，「二氧化矽粒子及氧化鋁粒子的合計」可替換為「二氧化矽粒子」，亦可替換為「氧化鋁粒子」。

【0012】 以下，詳細說明用於實施本揭示的方式。然而，本揭示不限定於以下的實施方式。在以下的實施方式中，其構成要素（亦包括要素步驟等）除了特別明示的情況以外，並非必須。對於數值及其範圍亦同樣，並不限制本揭示。

【0013】 <成形用樹脂組成物>

本揭示的成形用樹脂組成物包含：環氧樹脂；硬化劑，包含活性酯化合物及酚硬化劑；以及無機填充材，包含鈦酸鈣粒子。

【0014】 如上所述，就成形用樹脂組成物而言，於成形後的硬化物中要求優異的耐藥液性及低傳輸損失。就抑制傳輸損失的觀點而言，期望實現低介電損耗角正切。就本揭示的成形用樹脂組成物而言，藉由使用鈦酸鈣粒子，能夠降低硬化物的介電損耗角正切。進而，藉由將活性酯化合物及酚硬化劑的組合用作環氧樹脂的硬化劑，能夠成形耐藥液性優異的硬化物。

【0015】 進而，就本揭示的成形用樹脂組成物而言，藉由使用鈦酸鈣粒子，與使用了鈦酸鋇等的情況相比，能夠成形具有低介電損耗角正切的硬化物。

【0016】 以下，對構成成形用樹脂組成物的各成分進行說明。本揭示的成形用樹脂組成物包含環氧樹脂、硬化劑以及無機填充材，亦可視需要包含其他成分。

【0017】 （環氧樹脂）

本揭示的成形用樹脂組成物包含環氧樹脂。

環氧樹脂若於分子中具有環氧基，則其種類並無特別限制。

成形用樹脂組成物可僅包含一種環氧樹脂，亦可包含兩種以上的環氧樹脂。

【0018】 作為環氧樹脂，具體而言可列舉：使選自由苯酚、甲酚、二甲酚、間苯二酚、鄰苯二酚、雙酚 A、雙酚 F 等酚化合物及 α -

萘酚、 β -萘酚、二羥基萘等萘酚化合物所組成的群組中的至少一種酚性化合物與甲醛、乙醛、丙醛等脂肪族醛化合物在酸性觸媒下縮合或共縮合而獲得酚醛清漆樹脂並將該酚醛清漆樹脂進行環氧化而獲得的酚醛清漆型環氧樹脂(苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等)；使所述酚性化合物與苯甲醛、水楊醛等芳香族醛化合物在酸性觸媒下縮合或共縮合而獲得三苯基甲烷型酚樹脂並將該三苯基甲烷型酚樹脂進行環氧化而獲得的三苯基甲烷型環氧樹脂；使所述酚化合物及萘酚化合物與醛化合物在酸性觸媒下共縮合而獲得酚醛清漆樹脂並將該酚醛清漆樹脂進行環氧化而獲得的共聚型環氧樹脂；作為雙酚 A、雙酚 F 等的二縮水甘油醚的二苯基甲烷型環氧樹脂；作為烷基取代或未經取代的聯苯酚的二縮水甘油醚的聯苯型環氧樹脂；作為二苯乙烯系酚化合物的二縮水甘油醚的二苯乙烯型環氧樹脂；作為雙酚 S 等的二縮水甘油醚的含硫原子的環氧樹脂；作為丁二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等醇類的縮水甘油醚的環氧樹脂；作為鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸等多元羧酸化合物的縮水甘油酯的縮水甘油酯型環氧樹脂；將苯胺、二胺基二苯基甲烷、異三聚氰酸等的鍵結於氮原子的活性氫以縮水甘油基取代而獲得的縮水甘油胺型環氧樹脂；將二環戊二烯與酚化合物的共縮合樹脂進行環氧化而獲得的二環戊二烯型環氧樹脂；將分子內的烯烴鍵進行環氧化而獲得的二環氧化乙烯基環己烯、3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯、2-(3,4-環氧基)環己基-5,5-螺環(3,4-環氧基)環己烷-間二噁烷等脂

環型環氧樹脂；作為對二甲苯改質酚樹脂的縮水甘油醚的對二甲苯改質環氧樹脂；作為間二甲苯改質酚樹脂的縮水甘油醚的間二甲苯改質環氧樹脂；作為萘烯改質酚樹脂的縮水甘油醚的萘烯改質環氧樹脂；作為二環戊二烯改質酚樹脂的縮水甘油醚的二環戊二烯改質環氧樹脂；作為環戊二烯改質酚樹脂的縮水甘油醚的環戊二烯改質環氧樹脂；作為多環芳香環改質酚樹脂的縮水甘油醚的多環芳香環改質環氧樹脂；作為含萘環的酚樹脂的縮水甘油醚的萘型環氧樹脂；鹵化酚酚醛清漆型環氧樹脂；對苯二酚型環氧樹脂；三羥甲基丙烷型環氧樹脂；利用過乙酸等過酸將烯烴鍵氧化而獲得的線狀脂肪族環氧樹脂；將苯酚芳烷基樹脂、萘酚芳烷基樹脂等芳烷基型酚樹脂進行環氧化而獲得的芳烷基型環氧樹脂等。進而，亦可列舉丙烯酸樹脂的環氧化物等作為環氧樹脂。該些環氧樹脂可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0019】 環氧樹脂較佳為包含鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯芳烷基型環氧樹脂及聯苯型環氧樹脂中的至少任一個，更佳為包含鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂及聯苯型環氧樹脂、或聯苯芳烷基型環氧樹脂及聯苯型環氧樹脂。

【0020】 環氧樹脂的環氧當量(分子量/環氧基數)並無特別限制。就成形性、耐迴焊性、電氣可靠性等各種特性平衡的觀點而言，環氧樹脂的環氧當量較佳為 100 g/eq~1000 g/eq，更佳為 150 g/eq~500 g/eq。

將環氧樹脂的環氧當量設為利用依照日本工業標準

(Japanese Industrial Standards, JIS) K 7236:2009 的方法測定而得的值。

【0021】 於環氧樹脂為固體的情況下，環氧樹脂的軟化點或熔點並無特別限制。就成形性與耐迴焊性的觀點而言，環氧樹脂的軟化點或熔點較佳為 40°C ~ 180°C，就成形用樹脂組成物的製備時的操作性的觀點而言，更佳為 50°C ~ 130°C。

將環氧樹脂的熔點或軟化點設為利用依據示差掃描熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 或 JIS K 7234:1986 的方法 (環球法) 測定而得的值。

【0022】 就強度、流動性、耐熱性、成形性等觀點而言，環氧樹脂於成形用樹脂組成物的整體中所佔的質量比例較佳為 0.5 質量% ~ 30 質量%，更佳為 2 質量% ~ 20 質量%，進而佳為 3.5 質量% ~ 13 質量%。

【0023】 (硬化劑)

本揭示的成形用樹脂組成物包含硬化劑。硬化劑包含活性酯化合物及酚硬化劑。

成形用樹脂組成物可僅包含一種活性酯化合物，亦可包含兩種以上的活性酯化合物。

成形用樹脂組成物可僅包含一種酚硬化劑，亦可包含兩種以上的酚硬化劑。

【0024】 -活性酯化合物-

此處，活性酯化合物是指一分子中具有一個以上的與環氧基

反應的酯基且具有環氧樹脂的硬化作用的化合物。

【0025】 若使用活性酯化合物作為硬化劑，則與單獨使用酚硬化劑作為硬化劑的情況相比，可將硬化物的介電損耗角正切抑制得低。其理由推測如下。

於環氧樹脂與酚硬化劑的反應中會產生二級羥基。相對於此，於環氧樹脂與活性酯化合物的反應中，產生酯基而代替二級羥基。由於酯基與二級羥基相比極性低，因此包含活性酯化合物作為硬化劑的成形用樹脂組成物與僅包含產生二級羥基的硬化劑來作為硬化劑的成形用樹脂組成物相比，可將硬化物的介電損耗角正切抑制得低。

另外，硬化物中的極性基提高了硬化物的吸水性，藉由使用活性酯化合物作為硬化劑，可抑制硬化物的極性基濃度，可抑制硬化物的吸水性。而且，藉由抑制硬化物的吸水性，即，抑制作為極性分子的 H₂O 的含量，可將硬化物的介電損耗角正切抑制得更低。

【0026】 活性酯化合物若為於分子中具有一個以上的與環氧基反應的酯基的化合物，則其種類並無特別限制。作為活性酯化合物，可列舉：苯酚酯化合物、硫酚酯化合物、N-羥基胺酯化合物、雜環羥基化合物的酯化物等。

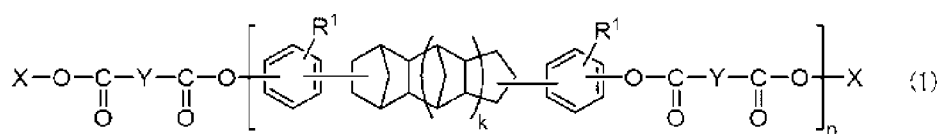
【0027】 作為活性酯化合物，例如可列舉由脂肪族羧酸及芳香族羧酸中的至少一種與脂肪族羥基化合物及芳香族羥基化合物中的至少一種獲得的酯化合物。將脂肪族化合物作為縮聚成分的酯化合物藉由具有脂肪族鏈而存在與環氧樹脂的相容性優異的傾向。

將芳香族化合物作為縮聚成分的酯化合物藉由具有芳香環而存在耐熱性優異的傾向。

【0028】 作為活性酯化合物的具體例，可列舉藉由芳香族羧酸與酚性羥基的縮合反應而獲得的芳香族酯。其中，較佳為將苯、萘、聯苯、二苯基丙烷、二苯基甲烷、二苯醚、二苯基磺酸等芳香環的 2 個～4 個氫原子經羧基取代而成的芳香族羧酸成分，所述芳香環的 1 個氫原子經羥基取代而成的一元酚，和所述芳香環的 2 個～4 個氫原子經羥基取代而成的多元酚的混合物作為原材料且藉由芳香族羧酸與酚性羥基的縮合反應而獲得的芳香族酯。即，較佳為具有源自所述芳香族羧酸成分的結構單元、源自所述一元酚的結構單元與源自所述多元酚的結構單元的芳香族酯。

【0029】 作為活性酯化合物的具體例，可列舉日本專利特開 2012-246367 號公報中記載的、具有酚化合物經由脂肪族環狀羥基結節而成的分子結構的酚樹脂、以及具有使芳香族二羧酸或其鹵化物與芳香族單羥基化合物反應而獲得的結構的活性酯樹脂。作為所述活性酯樹脂，較佳為下述結構式 (1) 所表示的化合物。

【0030】 [化 1]

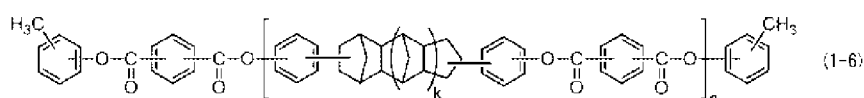
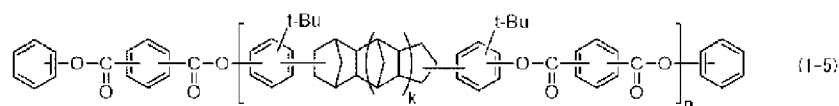
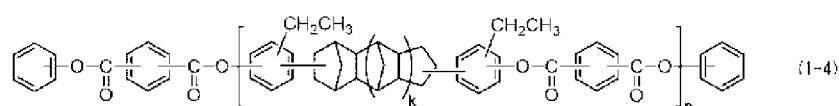
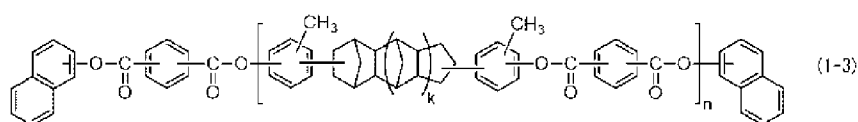
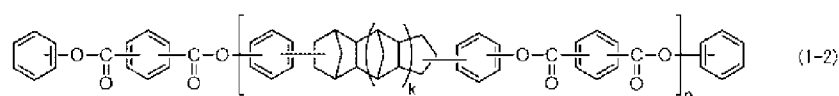
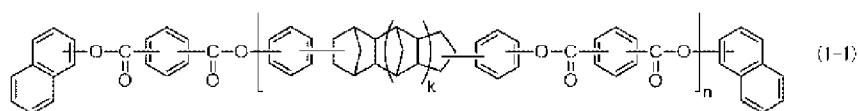


【0031】 結構式 (1) 中， R^1 為氫原子、碳數 1～4 的烷基或苯基，

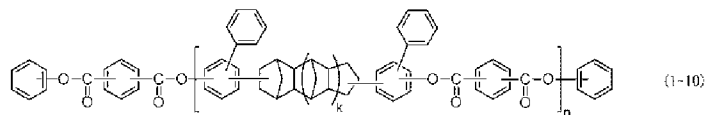
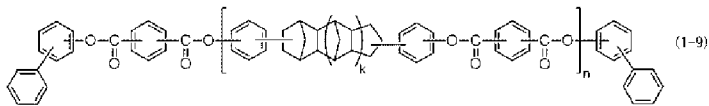
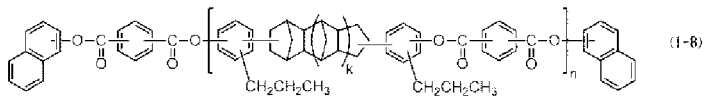
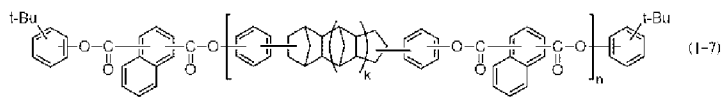
X 為未經取代的苯環、未經取代的萘環、經碳數 1~4 的烷基取代而成的苯環或萘環、或聯苯基，Y 為苯環、萘環、或經碳數 1~4 的烷基取代而成的苯環或萘環，k 為 0 或 1，n 表示重覆數的平均且為 0~5。

【0032】 作為結構式 (1) 所表示的化合物的具體例，例如可列舉下述的例示化合物 (1-1) ~ (1-10)。結構式中的 t-Bu 為第三丁基。

【0033】 [化 2]

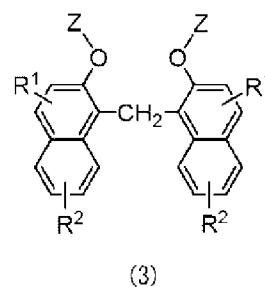
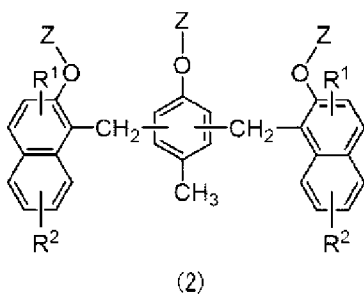


【0034】 [化 3]



【0035】 作為活性酯化合物的其他具體例，可列舉日本專利特開 2014-114352 號公報中記載的下述結構式 (2) 所表示的化合物及下述結構式 (3) 所表示的化合物。

【0036】 [化 4]

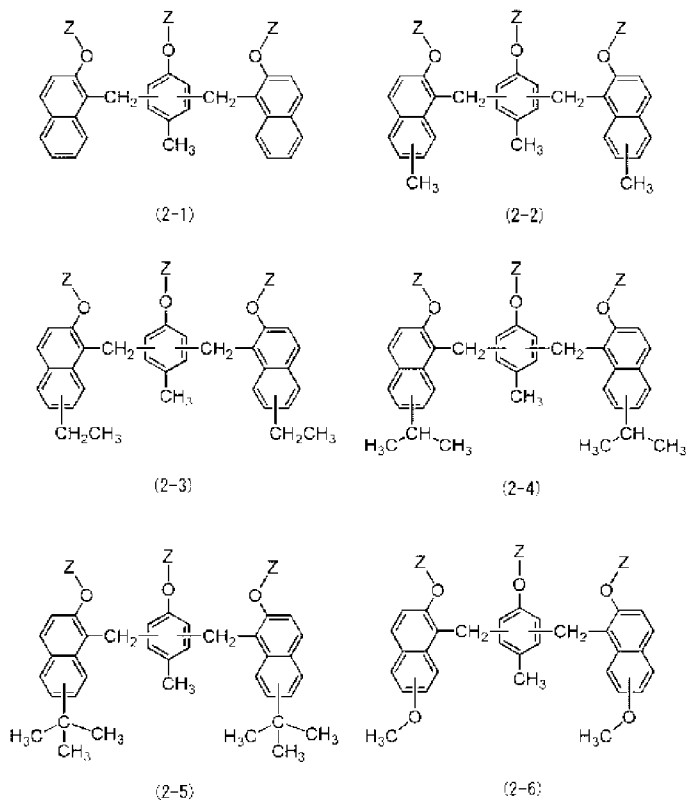


【0037】 結構式 (2) 中， R^1 及 R^2 分別獨立地為氫原子、碳數 1~4 的烷基、或碳數 1~4 的烷氧基， Z 為選自由未經取代的苯甲醯基、未經取代的萘甲醯基、經碳數 1~4 的烷基取代而成的苯甲醯基或萘甲醯基、以及碳數 2~6 的醯基所組成的群組中的酯形成結構部位 (z1) 或氫原子 (z2)， Z 中的至少一個為酯形成結構部位 (z1)。

【0038】 結構式 (3) 中， R^1 及 R^2 分別獨立地為氫原子、碳數 1~4 的烷基、或碳數 1~4 的烷氧基， Z 為選自由未經取代的苯甲醯基、未經取代的萘甲醯基、經碳數 1~4 的烷基取代而成的苯甲醯基或萘甲醯基、以及碳數 2~6 的醯基所組成的群組中的酯形成結構部位 (z1) 或氫原子 (z2)， Z 中的至少一個為酯形成結構部位 (z1)。

【0039】 作為結構式 (2) 所表示的化合物的具體例，例如可列舉下述的例示化合物 (2-1) ~ (2-6)。

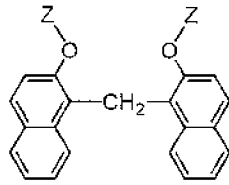
【0040】 [化 5]



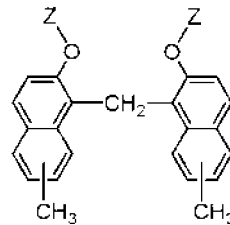
【0041】 作為結構式 (3) 所表示的化合物的具體例，例如可列舉

下述的例示化合物 (3-1) ~ (3-6)。

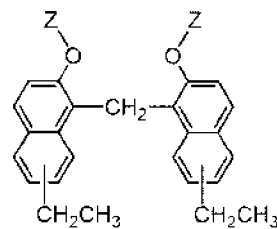
【0042】 [化 6]



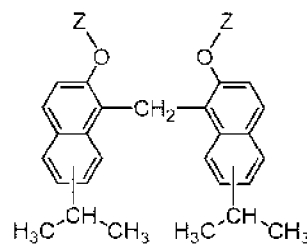
(3-1)



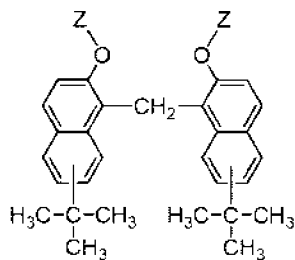
(3-2)



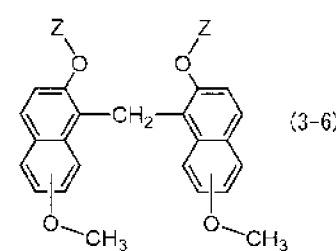
(3-3)



(3-4)



(3-5)



(3-6)

【0043】 作為活性酯化合物，亦可使用市售品。作為活性酯化合物的市售品，含有二環戊二烯型二苯酚結構的活性酯化合物可列舉「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S」、「HPC-8000-65T」(DIC 股份有限公司製造)；含有芳香族結構的活性酯化合物可列舉「EXB9416-70BK」、「EXB-8」、「EXB-9425」(DIC 股份有限公司製造)；含有苯酚酚醛清漆的乙醯化物的活性酯化合物可列舉「DC808」(三菱化學股份有限公司製造)；含有苯酚酚醛清漆的苯甲醯基化物的活性酯化合物可列舉「YLH1026」(三菱化學股份有

限公司製造)等。

【0044】 活性酯化合物的酯當量(分子量/酯基數)並無特別限制。就成形性、耐迴焊性、電氣可靠性等各種特性平衡的觀點而言，較佳為 150 g/eq~400 g/eq，更佳為 170 g/eq~300 g/eq，進而佳為 200 g/eq~250 g/eq。

將活性酯化合物的酯當量設為藉由依照 JIS K 0070:1992 的方法測定而得的值。

【0045】 -酚硬化劑-

作為酚硬化劑，具體而言可列舉：間苯二酚、鄰苯二酚、雙酚 A、雙酚 F、經取代或未經取代的聯苯酚等多元酚化合物；使選自由苯酚、甲酚、二甲酚、間苯二酚、鄰苯二酚、雙酚 A、雙酚 F、苯基苯酚、胺基苯酚等酚化合物及 α -萘酚、 β -萘酚、二羥基萘等萘酚化合物所組成的群組中的至少一種酚性化合物與甲醛、乙醛、丙醛等醛化合物在酸性觸媒下縮合或共縮合而獲得的酚醛清漆型酚樹脂；由所述酚性化合物與二甲氧基對二甲苯、雙(甲氧基甲基)聯苯等合成的苯酚芳烷基樹脂、萘酚芳烷基樹脂等芳烷基型酚樹脂；對二甲苯改質酚樹脂、間二甲苯改質酚樹脂；三聚氰胺改質酚樹脂；萘烯改質酚樹脂；由所述酚性化合物與二環戊二烯藉由共聚而合成的二環戊二烯型酚樹脂及二環戊二烯型萘酚樹脂；環戊二烯改質酚樹脂；多環芳香環改質酚樹脂；聯苯型酚樹脂；使所述酚性化合物與苯甲醛、水楊醛等芳香族醛化合物在酸性觸媒下進行縮合或共縮合而獲得的三苯基甲烷型酚樹脂；將該些兩種以上共聚

而獲得的酚樹脂等。該些酚硬化劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

其中，於成形用樹脂組成物的硬化物中，就提高對電子零件、搭載所述電子零件的支撐構件等被黏物的接著性（特別是高溫下的接著性）的觀點而言，酚硬化劑較佳為包含芳烷基型酚樹脂及三聚氰胺改質酚樹脂，更佳為包含三聚氰胺改質酚樹脂。

【0046】 酚硬化劑的反應基當量(例如，羥基當量)並無特別限制。就成形性、耐迴焊性、電氣可靠性等各種特性平衡的觀點而言，酚硬化劑的反應基當量較佳為 70 g/eq~1000 g/eq，更佳為 80 g/eq~500 g/eq。

酚硬化劑的羥基當量設為藉由依照 JIS K 0070:1992 的方法測定而得的值。

【0047】 硬化劑的軟化點或熔點並無特別限制。就成形性與耐迴焊性的觀點而言，硬化劑的軟化點或熔點較佳為 40°C~180°C，就成形用樹脂組成物的製造時的操作性的觀點而言，更佳為 50°C~130°C。

將硬化劑的熔點或軟化點設為與環氧樹脂的熔點或軟化點同樣地測定而得的值。

【0048】 環氧樹脂與硬化劑（較佳為活性酯化合物及酚硬化劑的合計）的當量比、即硬化劑中的官能基數相對於環氧樹脂中的官能基數的比（硬化劑中的官能基數/環氧樹脂中的官能基數）並無特別限制。就將各自的未反應成分抑制得少的觀點而言，較佳為設定

為 0.5~2.0 的範圍，更佳為設定為 0.6~1.3 的範圍。就成形性與耐迴焊性的觀點而言，進而佳為設定為 0.8~1.2 的範圍。

【0049】 活性酯化合物中所含的酯基與酚硬化劑中所含的反應基的莫耳比率（酯基/酚硬化劑中的反應基）較佳為 9/1~1/9，就相對於鹼性溶液的耐藥液性的觀點而言，更佳為 8/2~2/8，進而佳為 3/7~7/3。

【0050】 就將成形用樹脂組成物硬化後的彎曲強度優異的觀點及將硬化物的介電損耗角正切抑制得低的觀點而言，活性酯化合物在活性酯化合物與酚硬化劑的合計量中所佔的質量比例較佳為 40 質量%~90 質量%，更佳為 50 質量%~80 質量%，進而佳為 55 質量%~70 質量%。

【0051】 就將成形用樹脂組成物硬化後的彎曲強度優異的觀點及將硬化物的介電損耗角正切抑制得低的觀點而言，酚硬化劑在活性酯化合物與酚硬化劑的合計量中所佔的質量比例較佳為 10 質量%~60 質量%，更佳為 20 質量%~50 質量%，進而佳為 30 質量%~45 質量%。

【0052】 於酚硬化劑包含三聚氰胺改質酚樹脂的情況下，三聚氰胺改質酚樹脂的含有率相對於環氧樹脂總量而言較佳為 1 質量%~20 質量%，更佳為 2 質量%~15 質量%，進而佳為 3 質量%~10 質量%，特佳為 3 質量%~8 質量%。藉由三聚氰胺改質酚樹脂的含有率相對於環氧樹脂總量而言為 1 質量%以上，於成形用樹脂組成物的硬化物中，存在提高對電子零件、搭載所述電子零件的支撐

構件等被黏物的接著性（特別是高溫下的接著性）的傾向。藉由三聚氰胺改質酚樹脂的含有率相對於環氧樹脂總量而言為 20 質量% 以下，存在可抑制急劇的凝膠化並確保流動性的傾向，藉由三聚氰胺改質酚樹脂的含有率相對於環氧樹脂總量而言為 8 質量% 以下，存在可抑制硬化物的介電損耗角正切的傾向。

於酚硬化劑包含三聚氰胺改質酚樹脂及三聚氰胺改質酚樹脂以外的酚硬化劑（亦稱為其他酚硬化劑；較佳為芳烷基型酚樹脂）的情況下，三聚氰胺改質酚樹脂與其他酚硬化劑的質量比即三聚氰胺改質酚樹脂：其他酚硬化劑可為 1：1～1：30，亦可為 1：2～1：20，亦可為 1：3～1：15。

【0053】 於成形用樹脂組成物包含環氧樹脂及硬化劑的情況下，環氧樹脂以外的硬化性樹脂的含有率相對於成形用樹脂組成物的整體而言可小於 5 質量%，亦可為 4 質量% 以下，亦可為 3 質量% 以下。

【0054】 （無機填充材）

本揭示的成形用樹脂組成物包括包含鈦酸鈣粒子的無機填充材。

無機填充材可包含鈦酸鈣粒子以外的其他填充材。

【0055】 -鈦酸鈣粒子-

作為鈦酸鈣粒子的形狀，並無特別限定，可列舉球形、橢圓形、不定形等。另外，鈦酸鈣粒子亦可為破碎的鈦酸鈣粒子。

鈦酸鈣粒子亦可為經表面處理的鈦酸鈣粒子。

鈦酸鈣粒子可為體積平均粒徑不同的兩種以上的填充材的混合物。

【0056】於成形用樹脂組成物中，就介電損耗角正切與流動性的平衡的觀點而言，鈦酸鈣粒子相對於環氧樹脂與硬化劑的合計的質量比例（鈦酸鈣粒子/環氧樹脂與硬化劑的合計）較佳為 1~25，更佳為 2~20，進而佳為 3~15，特佳為 4~12。

【0057】鈦酸鈣粒子的體積平均粒徑較佳為 0.1 μm ~100 μm ，更佳為 0.2 μm ~80 μm ，進而佳為 0.5 μm ~30 μm ，特佳為 0.5 μm ~10 μm ，極佳為 0.5 μm ~8 μm 。

鈦酸鈣粒子的體積平均粒徑可如以下般進行測定。將成形用樹脂組成物放入坩堝中，在 800°C 下放置 4 小時，使其灰化。可利用掃描型電子顯微鏡（scanning electron microscope，SEM）觀察所獲得的灰分，按形狀分離並根據觀察圖像求出粒度分佈，且由該粒度分佈求出作為體積平均粒徑（D50）的鈦酸鈣粒子的體積平均粒徑。另外，鈦酸鈣粒子的體積平均粒徑亦可利用藉由雷射繞射/散射式粒徑分佈測定裝置（例如堀場製作所股份有限公司，LA920）進行的測定來求出。

【0058】就相對介電常數及介電損耗角正切的平衡的觀點而言，鈦酸鈣粒子的含有率相對於無機填充材整體而言較佳為 30 體積%~60 體積%，更佳為 35 體積%~55 體積%，進而佳為 40 體積%~50 體積%。

【0059】-二氧化矽粒子及氧化鋁粒子中的至少一者-

無機填充材較佳為包含二氧化矽粒子及氧化鋁粒子中的至少一者。無機填充材可僅包含二氧化矽粒子及氧化鋁粒子中的一者，亦可包含兩者。

二氧化矽粒子及氧化鋁粒子可分別獨立地單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。二氧化矽粒子及氧化鋁粒子亦可為體積平均粒徑分別不同的兩種以上的填充材的混合物。

【0060】 作為二氧化矽粒子，並無特別限定，可列舉熔融二氧化矽、結晶二氧化矽、玻璃等。作為二氧化矽粒子的形狀，並無特別限定，可列舉：球形、橢圓形、不定形等。二氧化矽粒子可為破碎的粒子。

二氧化矽粒子可為經表面處理的粒子。

【0061】 作為氧化鋁粒子的形狀，並無特別限定，可列舉球形、橢圓形、不定形等。氧化鋁粒子可為破碎的粒子。

氧化鋁粒子可為經表面處理的粒子。

【0062】 就相對介電常數及導熱性的觀點而言，無機填充材較佳為包含氧化鋁粒子。

【0063】 於無機填充材包含二氧化矽粒子及氧化鋁粒子中的至少一者的情況下，就介電損耗角正切低的觀點而言，二氧化矽粒子及氧化鋁粒子的合計含有率相對於無機填充材整體而言較佳為 40 體積%~70 體積%，更佳為 45 體積%~65 體積%，進而佳為 50 體積%~60 體積%。

【0064】 相對於無機填充材整體而言的二氧化矽粒子的含有率（體積%）、氧化鋁粒子的含有率（體積%）、及鈦酸鈣粒子的含有

率（體積%）可藉由下述方法而求出。

利用掃描型電子顯微鏡（SEM）拍攝成形用樹脂組成物的硬化物的薄片試樣。在 SEM 圖像中確定任意的面積 S ，而求出面積 S 中所含的無機填充材的總面積 A 。接下來，利用 SEM-EDX（scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometer）（能量分散型 X 射線分光器），確定無機填充材的元素，藉此求出無機填充材的總面積 A 中所含的二氧化矽粒子、氧化鋁粒子、鈦酸鈣粒子等特定粒子的總面積 B 。將特定粒子的總面積 B 除以無機填充材的總面積 A 而得的值換算為百分率（%），將該值設為相對於無機填充材整體而言的特定粒子的含有率（體積%）。

面積 S 設為相對於無機填充材的大小而言為充分大的面積。例如，設為含有 100 個以上無機填充材的大小。面積 S 亦可為多個切斷面的合計。

【0065】 在成形用樹脂組成物中，就介電損耗角正切與流動性的平衡的觀點而言，二氧化矽粒子與氧化鋁粒子的合計相對於環氧樹脂與硬化劑的合計的質量比例（二氧化矽粒子與氧化鋁粒子的合計/環氧樹脂與硬化劑的合計）較佳為 1~25，更佳為 2~20，進而佳為 3~15，特佳為 4~12。

【0066】 二氧化矽粒子的體積平均粒徑及氧化鋁粒子的體積平均粒徑並無特別限制。二氧化矽粒子的體積平均粒徑及氧化鋁粒子的體積平均粒徑分別獨立地較佳為 0.2 μm ~100 μm ，更佳為 0.5

$\mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 。所述體積平均粒徑為 $0.2 \mu\text{m}$ 以上時，處於進一步抑制成形用樹脂組成物的黏度上升的傾向。所述體積平均粒徑為 $100 \mu\text{m}$ 以下時，成形用樹脂組成物的填充性處於進一步提高的傾向。

關於二氧化矽粒子的體積平均粒徑及氧化鋁粒子的體積平均粒徑，將成形用樹脂組成物放入坩堝中，在 800°C 下放置 4 小時，使其灰化。可利用 SEM 觀察所獲得的灰分，按形狀分離並根據觀察圖像求出粒度分佈，且由該粒度分佈求出作為體積平均粒徑 (D50) 的二氧化矽粒子的體積平均粒徑及氧化鋁粒子的體積平均粒徑。另外，二氧化矽粒子的體積平均粒徑及氧化鋁粒子的體積平均粒徑亦可利用藉由雷射繞射/散射式粒徑分佈測定裝置 (例如堀場製作所股份有限公司，LA920) 進行的測定來求出。

【0067】 關於二氧化矽粒子的體積平均粒徑及氧化鋁粒子的體積平均粒徑，就成形用樹脂組成物的黏度的觀點而言，分別獨立地可為 $3 \mu\text{m}$ 以上，亦可為 $5 \mu\text{m}$ 以上，就成形用樹脂組成物的流動性的觀點而言，分別獨立地可為 $10 \mu\text{m}$ 以上，亦可為 $20 \mu\text{m}$ 以上。

【0068】 於無機填充材包含二氧化矽粒子及氧化鋁粒子中的至少一者的情況下，二氧化矽粒子、氧化鋁粒子及鈦酸鈣粒子的合計含有率相對於無機填充材整體而言可為 90 體積%以上，亦可為 95 體積%以上，亦可為 100 體積%。

【0069】 -其他填充材-

無機填充材亦可包含二氧化矽粒子、氧化鋁粒子或鈦酸鈣粒子以外的其他填充材。

作為其他填充材的形狀，並無特別限定，可列舉：球形、橢圓形、不定形等。另外，其他填充材亦可為破碎的填充材。

其他填充材亦可為經表面處理的填充材。

其他填充材可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。其他填充材亦可為體積平均粒徑不同的兩種以上的填充材的混合物。

【0070】 其他填充材的種類並無特別限制。作為其他填充材的材質，具體而言可列舉：碳酸鈣、矽酸鋯、矽酸鈣、氮化矽、氮化鋁、氮化硼、氧化鋁、鋯、鋯石、鎂橄欖石(forsterite)、塊滑石(steatite)、尖晶石、富鋁紅柱石、二氧化鈦、滑石、黏土、雲母等無機材料。

作為其他填充材，亦可使用具有阻燃效果的無機填充材。作為具有阻燃效果的無機填充材，可列舉：氫氧化鋁、氫氧化鎂、鎂與鋅的複合氫氧化物等複合金屬氫氧化物、硼酸鋅等。

【0071】 其他填充材的含有率相對於無機填充材整體而言可為 10 體積%以下，可為 5 體積%以下，亦可為 0 體積%以下。

【0072】 其他填充材亦可包含鈦酸鈣粒子以外的鈦化合物粒子。作為鈦酸鈣粒子以外的鈦化合物粒子，可列舉：鈦酸鋇粒子、鈦酸鋇粒子、鈦酸鉀粒子、鈦酸鎂粒子、鈦酸鉛粒子、鈦酸鋁粒子、鈦酸鋰粒子、氧化鈦粒子等。

其中，就將硬化物的介電損耗角正切抑制得低的觀點而言，鈦酸鋇粒子的含有率相對於無機填充材整體而言，較佳為小於 1 體積%，更佳為小於 0.5 體積%，進而佳為小於 0.1 體積%。即，無機填充材較佳為不包含鈦酸鋇粒子，或者以所述含有率包含鈦酸鋇

粒子。

另外，鈦酸鈣粒子以外的鈦化合物粒子的合計含有率相對於無機填充材整體而言，可小於 1 體積%，亦可小於 0.5 體積%，亦可小於 0.1 體積%。即，無機填充材可不包含鈦酸鈣粒子以外的鈦化合物粒子，亦可以所述含有率包含鈦酸鈣粒子以外的鈦化合物粒子。

【0073】 其他填充材的體積平均粒徑的較佳的範圍與二氧化矽粒子的體積平均粒徑及氧化鋁粒子的體積平均粒徑的較佳的範圍相同。

【0074】 -無機填充材整體的含有率及特性-

就控制成形用樹脂組成物的硬化物的流動性及強度的觀點而言，成形用樹脂組成物中所含的無機填充材整體的含有率相對於成形用樹脂組成物整體而言較佳為超過 50 體積%，更佳為超過 55 體積%，進而佳為超過 55 體積%且為 90 體積%以下，特佳為 60 體積%~80 體積%。

【0075】 成形用樹脂組成物中的無機填充材的含有率（體積%）可藉由下述方法求出。

利用掃描型電子顯微鏡（SEM）拍攝成形用樹脂組成物的硬化物的薄片試樣。在 SEM 圖像中確定任意的面積 S，求出面積 S 所含的無機填充材的總面積 A。將無機填充材的總面積 A 除以面積 S 而得的值換算成百分率（%），將該值設為無機填充材在成形用樹脂組成物中所佔的含有率（體積%）。

面積 S 設為相對於無機填充材的大小而言充分大的面積。例如，設為含有 100 個以上無機填充材的大小。面積 S 亦可為多個切斷面的合計。

無機填充材有時於成形用樹脂組成物的硬化時的重力方向上存在比例產生偏差。於該情況下，於利用 SEM 拍攝時，對硬化物的重力方向整體進行拍攝，並確定包含硬化物的重力方向整體在內的面積 S 。

【0076】（硬化促進劑）

本揭示的成形用樹脂組成物亦可視需要包含硬化促進劑。硬化促進劑的種類並無特別限制，可根據環氧樹脂的種類、成形用樹脂組成物的所需的特性等來選擇。

【0077】 作為硬化促進劑，可列舉：1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬烯-5（1,5-Diazabicyclo[4.3.0]nonene-5，DBN）、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳烯-7（1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecene-7，DBU）等二氮雜雙環烯烴、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑等環狀脒化合物；所述環狀脒化合物的衍生物；所述環狀脒化合物或其衍生物的苯酚酚醛清漆鹽；於該些化合物上加成馬來酸酐、1,4-苯醌、2,5-甲苯醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、苯基-1,4-苯醌等醌化合物、重氮苯基甲烷等具有 π 鍵的化合物而形成的具有分子內極化的化合物；DBU 的四苯基硼鹽、DBN 的四苯基硼鹽、2-乙基-4-甲基咪唑的四苯基硼鹽、

N-甲基嗎啉的四苯基硼鹽等環狀脒鎘化合物；吡啶、三乙胺、三乙二胺、苄基二甲基胺、三乙醇胺、二甲基胺基乙醇、三(二甲基胺基甲基)苯酚等三級胺化合物；所述三級胺化合物的衍生物；乙酸四-正丁基銨、磷酸四-正丁基銨、乙酸四乙基銨、苯甲酸四-正己基銨、氫氧化四丙基銨等銨鹽化合物；乙基磷、苯基磷等第一磷、二甲基磷、二苯基磷等第二磷、三苯基磷、二苯基(對甲苯)磷、三(烷基苯基)磷、三(烷氧基苯基)磷、三(烷基·烷氧基苯基)磷、三(二烷基苯基)磷、三(三烷基苯基)磷、三(四烷基苯基)磷、三(二烷氧基苯基)磷、三(三烷氧基苯基)磷、三(四烷氧基苯基)磷、三烷基磷、二烷基芳基磷、烷基二芳基磷、三萘基磷、三(苄基)磷等三級磷等有機磷；所述有機磷與有機硼類的錯合物等磷化合物；將馬來酸酐、1,4-苯醌、2,5-甲苯醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、苯基-1,4-苯醌、蒽醌等醌化合物、重氮苯基甲烷等具有 π 鍵的化合物與所述有機磷或所述磷化合物加成而形成的具有分子內極化的化合物；於使所述有機磷或所述磷化合物與 4-溴苯酚、3-溴苯酚、2-溴苯酚、4-氯苯酚、3-氯苯酚、2-氯苯酚、4-碘苯酚、3-碘苯酚、2-碘苯酚、4-溴-2-甲基苯酚、4-溴-3-甲基苯酚、4-溴-2,6-二甲基苯酚、4-溴-3,5-二甲基苯酚、4-溴-2,6-二-第三丁基苯酚、4-氯-1-萘酚、1-溴-2-萘酚、6-溴-2-萘酚、4-溴-4'-羥基聯苯等鹵化苯酚化合物反應後經過脫鹵化氫的步驟而獲得的具有分子內極化的化合物；四苯基磷等四取代磷、四苯基磷四-對甲苯硼酸鹽等四取代磷的四

苯基硼酸鹽；四取代磷與酚化合物的鹽等四取代磷化合物；四烷基磷與芳香族羧酸酐的部分水解物的鹽；磷酸酯甜菜鹼化合物；磷化合物與矽烷化合物的加成物等。

硬化促進劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0078】 該些中，硬化促進劑較佳為包含有機磷的硬化促進劑。作為包含有機磷的硬化促進劑，可列舉所述有機磷、所述有機磷與有機硼類的錯合物等磷化合物、對所述有機磷或所述磷化合物加成具有 π 鍵的化合物而形成的具有分子內極化的化合物等。

該些中，作為特佳的硬化促進劑，可列舉：三烷基磷、三烷基磷與醜化合物的加成物；三苯基磷、三苯基磷與醜化合物的加成物；三丁基磷與醜化合物的加成物；三-對甲苯基磷與醜化合物的加成物等。

【0079】 於成形用樹脂組成物包含硬化促進劑的情況下，其量相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言較佳為 0.1 質量份～30 質量份，更佳為 1 質量份～15 質量份。若硬化促進劑的量相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言為 0.1 質量份以上，則存在於短時間內良好地進行硬化的傾向。若硬化促進劑的量相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言為 30 質量份以下，則存在可獲得硬化速度過快且良好的成形品的傾向。

【0080】 （應力緩和劑）

本揭示的成形用樹脂組成物可包含應力緩和劑。藉由包含應力緩和劑，可進一步降低封裝的翹曲變形及封裝裂紋的產生。作為

應力緩和劑，可列舉通常使用的公知的應力緩和劑（可撓劑）。具體而言，可列舉：矽酮系、苯乙烯系、烯烴系、胺基甲酸酯系、聚酯系、聚醚系、聚醯胺系、聚丁二烯系等熱塑性彈性體；茛-苯乙烯-香豆酮共聚物等；三烷基氧化膦、三苯基氧化膦等三芳基氧化膦；磷酸酯等有機磷化合物；天然橡膠（natural rubber，NR）、丙烯腈-丁二烯橡膠（acrylonitrile butadiene rubber，NBR）、丙烯酸橡膠、胺基甲酸酯橡膠、矽酮粉末等橡膠粒子；甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丁二烯共聚物（methacrylate methyl styrene butadiene，MBS）、甲基丙烯酸甲酯-矽酮共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物等具有核-殼結構的橡膠粒子等。應力緩和劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

作為矽酮系應力緩和劑，可列舉具有環氧基的矽酮系應力緩和劑、具有胺基的矽酮系應力緩和劑、將該些進行聚醚改質而成的矽酮系應力緩和劑等，更佳為具有環氧基的矽酮化合物、聚醚系矽酮化合物等矽酮化合物。

【0081】 就介電損耗角正切的觀點而言，應力緩和劑較佳為包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物、三烷基氧化膦及三芳基氧化膦中的至少任一個。應力緩和劑可包含茛-苯乙烯-香豆酮共聚物及三苯基氧化膦中的至少一者。

【0082】 於成形用樹脂組成物包含應力緩和劑的情況下，其量例如相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言較佳為 1 質量份～30 質量份，更佳為 2 質量份～20 質量份。

於應力緩和劑包含茛-苯乙炔-香豆酮共聚物、三烷基氧化膦及三芳基氧化膦中的至少任一個的情況下（較佳為包含茛-苯乙炔-香豆酮共聚物及三苯基氧化膦中的至少一者的情況下），其量例如相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言較佳為 1 質量份～30 質量份，更佳為 2 質量份～20 質量份。

矽酮系應力緩和劑的含量例如相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言可為 2 質量份以下，亦可為 1 質量份以下。成形用樹脂組成物亦可不包含矽酮系應力緩和劑。矽酮系應力緩和劑的含量的下限值並無特別限定，可為 0 質量份，亦可為 0.1 質量份。

【0083】 就介電損耗角正切的觀點而言，矽酮系應力緩和劑的含有率相對於成形用樹脂組成物整體而言較佳為 20 質量%以下，更佳為 10 質量%以下，進而佳為 7 質量%以下，特佳為 5 質量%以下，極佳為 0.5 質量%以下。矽酮系應力緩和劑的含有率的下限值並無特別限定，可為 0 質量%，亦可為 0.1 質量%。

【0084】 [各種添加劑]

本揭示的成形用樹脂組成物除了包含所述成分以外，亦可包含以下例示的偶合劑、離子交換體、脫模劑、阻燃劑、著色劑等各種添加劑。本揭示的成形用樹脂組成物除了包含以下例示的添加劑以外，亦可視需要包含本技術領域中公知的各種添加劑。

【0085】 （偶合劑）

本揭示的成形用樹脂組成物可包含偶合劑。就提高環氧樹脂

及硬化劑與無機填充材的接著性的觀點而言，成形用樹脂組成物較佳為包含偶合劑。作為偶合劑，可列舉：環氧矽烷、巰基矽烷、胺基矽烷、烷基矽烷、醯脲矽烷、乙烯基矽烷、二矽氮烷等矽烷系化合物、鈦系化合物、鋁螯合物系化合物、鋁/鋇系化合物等公知的偶合劑。

【0086】於成形用樹脂組成物包含偶合劑的情況下，偶合劑的量相對於無機填充材 100 質量份而言，較佳為 0.05 質量份～5 質量份，更佳為 0.1 質量份～2.5 質量份。若偶合劑的量相對於無機填充材 100 質量份而言為 0.05 質量份以上，則存在與框架（frame）的接著性進一步提高的傾向。若偶合劑的量相對於無機填充材 100 質量份而言為 5 質量份以下，則存在封裝的成形性進一步提高的傾向。

【0087】（離子交換體）

本揭示的成形用樹脂組成物亦可包含離子交換體。就使包括經密封的電子零件的電子零件裝置的耐濕性及高溫放置特性提高的觀點而言，成形用樹脂組成物較佳為包含離子交換體。離子交換體並無特別限制，可使用先前公知者。具體而言，可列舉水滑石化合物、以及含有選自由鎂、鋁、鈦、鋇及鉍所組成的群組中的至少一種元素的氫氧化物等。離子交換體可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。其中，較佳為下述通式（A）所表示的水滑石。



（ $0 < X \leq 0.5$ ， m 為正數）

【0089】 於成形用樹脂組成物包含離子交換體的情況下，其含量若為用以捕捉鹵素離子等離子的充分的量，則並無特別限制。例如離子交換體的含量相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言較佳為 0.1 質量份～30 質量份，更佳為 1 質量份～10 質量份。

【0090】 （脫模劑）

就獲得成形時的與模具的良好的脫模性的觀點而言，本揭示的成形用樹脂組成物亦可包含脫模劑。脫模劑並無特別限制，可使用先前公知者。具體而言，可列舉：棕櫚蠟、褐煤酸、硬脂酸等高級脂肪酸、高級脂肪酸金屬鹽、褐煤酸酯等酯系蠟、氧化聚乙烯、非氧化聚乙烯等聚烯烴系蠟等。脫模劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0091】 於成形用樹脂組成物包含脫模劑的情況下，其量相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言較佳為 0.01 質量份～10 質量份，更佳為 0.1 質量份～5 質量份。若脫模劑的量相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言為 0.01 質量份以上，則存在可充分獲得脫模性的傾向。若為 10 質量份以下，則存在可獲得更良好的接著性的傾向。

【0092】 （阻燃劑）

本揭示的成形用樹脂組成物亦可包含阻燃劑。阻燃劑並無特別限制，可使用先前公知者。具體而言，可列舉包含鹵素原子、銻原子、氮原子或磷原子的有機化合物或無機化合物、金屬氫氧化物等。阻燃劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0093】 於成形用樹脂組成物包含阻燃劑的情況下，其量若為用以獲得所需的阻燃效果的充分的量，則並無特別限制。例如阻燃劑的量相對於環氧樹脂及硬化劑的合計 100 質量份而言較佳為 1 質量份～30 質量份，更佳為 2 質量份～20 質量份。

【0094】 （著色劑）

本揭示的成形用樹脂組成物亦可包含著色劑。作為著色劑，可列舉碳黑、有機染料、有機顏料、氧化鈦、鉛丹、氧化鐵等公知的著色劑。著色劑的含量可根據目的等適宜選擇。著色劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0095】 （成形用樹脂組成物的製備方法）

成形用樹脂組成物的製備方法並無特別限制。作為一般的方法，可列舉如下方法：於藉由混合機等將規定調配量的成分充分混合後，藉由研磨輥、擠出機等熔融混煉，進行冷卻並加以粉碎。更具體而言，例如可列舉如下方法：將所述成分的規定量攪拌及混合，利用預先加熱為 70℃～140℃ 的捏合機、輥、擠壓機等進行混煉，進行冷卻並加以粉碎。

【0096】 本揭示的成形用樹脂組成物較佳為於常溫常壓下（例如，25℃、大氣壓下）為固體。成形用樹脂組成物為固體時的形狀並無特別限制，可列舉粉狀、粒狀、片狀等。就操作性的觀點而言，成形用樹脂組成物為片狀時的尺寸及質量較佳為成為與封裝的成形條件相符的尺寸及質量。

【0097】 （成形用樹脂組成物的特性）

作為藉由壓縮成形將本揭示的成形用樹脂組成物在模具溫度 175°C、成形壓力 6.9 MPa、硬化時間 600 秒的條件下進行成形而獲得的硬化物的 10 GHz 下的相對介電常數，例如可列舉 5~30。就天線等電子零件的小型化的觀點而言，所述硬化物的 10 GHz 下的相對介電常數較佳為 6~25，更佳為 7~20，進而佳為 8~17。

所述相對介電常數的測定使用介電常數測定裝置（例如，安捷倫科技（Agilent Technologies）公司、商品名「網路分析儀 N5227A」），在溫度 25±3°C 下進行。

【0098】 作為藉由壓縮成形將本揭示的成形用樹脂組成物在模具溫度 175°C、成形壓力 6.9 MPa、硬化時間 600 秒的條件下進行成形而獲得的硬化物的 10 GHz 下的介電損耗角正切，例如可列舉 0.015 以下。就降低傳輸損失的觀點而言，所述硬化物的 10 GHz 下的介電損耗角正切較佳為 0.010 以下，更佳為 0.007 以下，進而佳為 0.005 以下。所述硬化物的 10 GHz 下的介電損耗角正切的下限值並無特別限定，例如可列舉 0.001。

所述介電損耗角正切的測定使用介電常數測定裝置（例如，安捷倫科技（Agilent Technologies）公司、商品名「網路分析儀 N5227A」），在溫度 25±3°C 下進行。

【0099】 （成形用樹脂組成物的用途）

本揭示的成形用樹脂組成物例如可適用於後述的電子零件裝置、其中特別適用於高頻器件的製造。本揭示的成形用樹脂組成物亦可用於高頻器件中的電子零件的密封。

特別是，近年來隨著第五代行動通訊系統（5G）的普及，用於電子零件裝置的半導體封裝（PKG）的高功能化和小型化不斷發展。而且，隨著PKG的小型化及高功能化，作為具有天線功能的PKG的天線系統封裝（Antenna in Package，AiP）的開發亦在進行中。在AiP中，為了應對伴隨資訊的多樣化的通道數增加等，通訊中使用的電波被高頻化，在密封材料中，要求低介電損耗角正切。

如上所述，本揭示的成形用樹脂組成物可獲得介電損耗角正切低的硬化物。因此，在高頻器件中，特別適合於將配置於支撐構件上的天線利用成形用樹脂組成物密封的天線系統封裝（AiP）用途。

在天線系統封裝等包括天線的電子零件裝置中，在將電力供給用的放大器設置於與天線相反的一側的情況下，由於電力供給而產生發熱。就提高散熱性的觀點而言，電子零件裝置的製造中使用的成形用樹脂組成物較佳為包含氧化鋁粒子作為無機填充材。

【0100】 < 電子零件裝置 >

本揭示的電子零件裝置包括支撐構件、配置於所述支撐構件上的電子零件、以及密封所述電子零件的所述成形用樹脂組成物的硬化物。

作為電子零件裝置，可列舉將電子零件（半導體晶片、電晶體、二極體、閘流體（thyristor）等有源元件、電容器、電阻體、線圈等無源元件、天線等）搭載於引線框、完成配線的輸送膠帶、

配線板、玻璃、矽晶圓、有機基板等支撐構件上而獲得的電子零件區域藉由成形用樹脂組成物進行密封而成者（例如高頻器件）。

【0101】 所述支撐構件的種類並無特別限制，可使用在電子零件裝置的製造中一般使用的支撐構件。

所述電子零件可包括天線，亦可包括天線及天線以外的元件。所述天線只要起到天線的作用，則並無限定，可為天線元件，亦可為配線。

【0102】 另外，在本揭示的電子零件裝置中，亦可視需要在支撐構件上的與配置有所述電子零件的面為相反側的面上配置其他電子零件。其他電子零件可藉由所述成形用樹脂組成物密封，亦可藉由其他樹脂組成物密封，亦可不密封。

【0103】 （電子零件裝置的製造方法）

本揭示的電子零件裝置的製造方法包括：將電子零件配置於支撐構件上的步驟；及藉由所述成形用樹脂組成物密封所述電子零件的步驟。

實施所述各步驟的方法並無特別限制，可藉由一般的方法進行。另外，在電子零件裝置的製造中使用的支撐構件及電子零件的種類並無特別限制，可使用在電子零件裝置的製造中通常使用的支撐構件及電子零件。

【0104】 作為使用所述成形用樹脂組成物來密封電子零件的方法，可列舉低壓轉移成形法、注射成形法、壓縮成形法等。該些中，通常採用低壓轉移成形法。

[實施例]

【0105】 以下，藉由實施例具體說明所述實施方式，但所述實施方式的範圍並不限定於該些實施例。

【0106】 <成形用樹脂組成物的製備>

以表 1 及表 2 所示的調配比例（質量份）混合下述所示的成分，製備實施例及比較例的成形用樹脂組成物。該成形用樹脂組成物在常溫常壓下為固體。

再者，表 1 及表 2 中，空欄是指不包含該成分。

另外，亦將相對於成形用樹脂組成物整體而言的無機填充材的含有率（表中的「含有率（體積%）」）一併示於表 1 及表 2 中。

另外，表中的 CTO/無機填充材總量是指相對於無機填充材整體而言的鈦酸鈣粒子的含有率（體積%）。

【0107】 ·環氧樹脂 1：鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂，環氧當量 200 g/eq

·環氧樹脂 2：聯苯芳烷基型環氧樹脂，環氧當量 275 g/eq

·環氧樹脂 3：聯苯型環氧樹脂，環氧當量 196 g/eq

【0108】 ·硬化劑 1：活性酯化合物，迪愛生（DIC）股份有限公司，商品名「EXB-8」

·硬化劑 2：酚硬化劑，芳烷基型酚樹脂，羥基當量 170 g/eq

·硬化劑 3：三聚氰胺改質酚樹脂，反應基當量 120 g/eq

【0109】 ·硬化促進劑：三烷基磷與 1,4-苯醌的加成物

·偶合劑：N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷（信越化學工業公

司，商品名「KBM-573」)

·脫模劑：褐煤酸酯蠟（科萊恩日本（Clariant Japan）股份有限公司，商品名「HW-E」)

·著色劑：碳黑

·應力緩和劑 1：茛-苯乙烯-香豆酮共聚物

·應力緩和劑 2：三芳基氧化膦

【0110】·無機填充材 1：鈦酸鈣粒子，體積平均粒徑：0.2 μm ，形狀：不定形（CT-110）

·無機填充材 2：氧化鋁粒子，體積平均粒徑：5.7 μm ，形狀：球形

·無機填充材 3：鈦酸鈣粒子，體積平均粒徑：4.0 μm ，形狀：不定形

【0111】再者，所述各無機填充材的體積平均粒徑是藉由以下的測定而獲得的值。

具體而言，首先，在分散介質（水）中以 0.01 質量%~0.1 質量%的範圍添加無機填充材，利用浴式超音波清洗機分散 5 分鐘。

將所獲得的分散液 5 ml 注入到槽中，在 25°C 下利用雷射繞射/散射式粒徑分佈測定裝置（堀場製作所股份有限公司，LA920）測定粒度分佈。

將所獲得的粒度分佈中的累計值 50%（體積基準）的粒徑作為體積平均粒徑。

【0112】（凝膠時間的測定）

熱硬化性樹脂組成物的凝膠時間 (GT) 是使用 JSR 貿易 (JSR Trading) 股份有限公司的加硫試驗機 (Curelastometer) 來測定。對於熱硬化性樹脂組成物 3 g，在溫度 180°C 下實施使用了 JSR 貿易 (JSR Trading) 股份有限公司的加硫試驗機的測定，將直至轉矩曲線上升的時間作為凝膠時間 (秒)。將結果示於表 1 及表 2。

【0113】 (螺旋流 (spiral flow, SF) 的評價)

使用依照環氧樹脂成形材料協會 (Epoxy Molding Material Institute, EMMI) -1-66 的螺旋流測定用模具，藉由轉移成形機於模具溫度 180°C、成形壓力 6.9 MPa、硬化時間 120 秒鐘的條件下將熱硬化性樹脂組成物成形，並求出流動距離 (cm)。將結果示於表 1 及表 2 中。

【0114】 (接著性試驗)

·相對於銅 (Cu) 的接著力

藉由轉移成形機，於模具溫度 180°C、成形壓力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒的條件下，於銅板上將成形用樹脂組成物成形為底表面直徑 3 mm、上表面直徑 3 mm、高度 4 mm 的尺寸。接著，於 175°C、5 小時的條件下對成形物進行後硬化。其後，使用接合試驗機 (諾信高科技 (Nordson Advanced Technology) 股份有限公司製造，系列 4000)，於室溫 (25°C) 下、或在將銅板的溫度保持為 260°C 的同時以剪切速度 50 $\mu\text{m/s}$ 求出剪切接著力 (MPa)。將接著性的評價基準示於以下。若為 A 評價或 B 評價，則接著性良好。

-接著性 (25°C) 的評價基準-

A：剪切接著力為 10.5 MPa 以上

B：剪切接著力為 9.5 MPa 以上且小於 10.5 MPa

C：剪切接著力為小於 9.5 MPa

-接著性（260℃）的評價基準-

A：剪切接著力為 1.0 MPa 以上

B：剪切接著力為 0.6 MPa 以上且小於 1.0 MPa

C：剪切接著力為小於 0.6 MPa

將結果示於表 1 及表 2 中。

【0115】（耐藥液性試驗）

將成形用樹脂組成物裝入轉移成形機中，於模具溫度 180℃、成形壓力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒的條件下成形，於 175℃ 下進行 6 小時的後硬化，獲得棒狀的硬化物（5 mm×5 mm×20 mm）。將棒狀的硬化物作為試驗片，並於 80℃ 的條件下於二甲基亞砜（dimethyl sulfoxide，DMOS）/氫氧化四甲基銨（TMAH（tetramethylammonium hydroxide）、25%AQ.）=92/8（質量比）的混合溶液中浸漬 1 小時。將浸漬前的質量作為基準，根據 1 小時後的試驗片的質量並利用下述式算出殘存率（質量%）。將耐藥液性的評價基準示於以下。若為 A 評價或 B 評價，則耐藥液性良好。

$$\text{殘存率（質量\%）} = \left(\frac{\text{浸漬後的質量（g）}}{\text{浸漬前的質量（g）}} \right) \times 100$$

-耐藥液性的評價基準-

A：殘存率為 80 質量%以上

B：殘存率為 30 質量%～80 質量%

C：殘存率為大於 0 質量%且為 30 質量%以下

D：殘存率為 0 質量%

將結果示於表 1 及表 2 中。

【0116】（相對介電常數及介電損耗角正切的測定）

將成形用樹脂組成物裝入轉移成形機，並於模具溫度 180℃、成形壓力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒的條件下進行成形，於 175℃ 下進行 6 小時的後硬化，製作 90 mm×0.6 mm×1.0 mm 的長方體形狀的試驗片。

於頻率 10 GHz 下使用空腔共振器（關東電子應用開發股份有限公司）及網路分析儀（是德科技（Keysight Technologies）公司，商品名「PNA N5227A」），藉由空腔共振法於溫度 25±3℃ 的環境下測定所述試驗片的相對介電常數（dielectric constant，Dk）及介電損耗角正切（dissipation factor，Df）。將結果示於表 1 及表 2 中。

【0117】 [表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2
環氧樹脂	環氧樹脂 1				70				
	環氧樹脂 2	70	70	70		70	70	70	70
	環氧樹脂 3	30	30	30	30	30	30	30	30
硬化劑	硬化劑 1	52	52	52	64	77.6	52	86	
	硬化劑 2	28	23	28	35	8.03	32.4		81.9
	硬化劑 3	3	6	3	3				

硬化促進劑	硬化促進劑	3	3	3	3	3	3	3	3	
偶合劑	偶合劑	5	5	5	5	5	5	5	5	
脫模劑	脫模劑	1	1	1	1	1	1	1	1	
著色劑	著色劑	5	5	5	5	5	5	5	5	
應力緩和劑	應力緩和劑 1			10						
	應力緩和劑 2			5						
無機填充材整體的含有率（體積%）		60	60	73	73	60	60	60	60	
無機填充材	無機填充材 1	105	104	113	115	106	106	107	104	
	無機填充材 2	497	492	537	545	505	502	506	496	
	無機填充材 3	417	413	452	456	423	421	424	416	
合計		1216	1204	1314	1332	1234	1228	1237	1212	
CTO/無機填充材總量（體積比）		51.2	51.2	51.3	51.2	51.2	51.2	51.2	51.2	
相對於環氧樹脂而言的硬化劑 3 的質量比		3	6	3	3	0	0	0	0	
酯基/酚性羥基（莫耳比率）		6/4	6/4	6/4	6/4	9/1	6/4	10/0	10/0	
評價項目		單位								
凝膠時間	s	s	70	75	70	60	55	50	65	45
SF	cm	cm	150	150	120	150	160	150	200	200
接著性（25℃）		-	A	A	A	A	B	A	B	C
接著性（260℃）		-	A	A	A	A	C	C	B	C
耐藥液性		-	A	A	A	A	B	A	D	A
Dk@10 GHz		-	16.7	16.7	16.2	16.4	16.7	15.8	15.8	16.0
Df@10 GHz		-	0.008	0.008	0.007	0.008	0.006	0.009	0.006	0.012

【0118】 [表 2]

		實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	
環氧樹脂	環氧樹脂 1					50	30	
	環氧樹脂 2	70	70	50	30			
	環氧樹脂 3	30	30	50	70	50	70	
硬化劑	硬化劑 1	52	52	55.5	59.4	64	64.5	
	硬化劑 2	28	16	30.2	32.8	35.7	35.9	
	硬化劑 3	3	10	3	3	3	3	
硬化促進劑	硬化促進劑	3	3	3	3	3	3	
偶合劑	偶合劑	5	5	5	5	5	5	
脫模劑	脫模劑	1	1	1	1	1	1	
著色劑	著色劑	5	5	5	5	5	5	
應力緩和劑	應力緩和劑 1	10						
	應力緩和劑 2	5						
無機填充材整體的含有率（體積%）		60	60	60	60	60	60	
無機填充材	無機填充材 1	110	100	106	109	113	114	
	無機填充材 2	525	477	504	519	538	539	
	無機填充材 3	440	399	422	435	450	452	
合計		1287	1168	1235	1272	1318	1322	
CTO/無機填充材總量（體積比）		51.2	51.1	51.2	51.2	51.1	51.2	
相對於環氧樹脂而言的硬化劑 3 的質量比		3	10	3	3	3	3	
酯基/酚性羥基（莫耳比率）		6/4	6/4	6/4	6/4	6/4	6/4	
評價項目	單位							
凝膠時間	s	s	75	80	75	75	70	75
SF	cm	cm	140	135	160	170	165	170
接著性（25℃）	-	A	A	A	A	A	A	A
接著性（260℃）	-	A	A	A	A	A	A	A
耐藥液性	-	A	A	A	A	A	A	A
Dk@10 GHz	-	16.4	16.5	16.0	15.9	16.3	15.8	
Df@10 GHz	-	0.008	0.009	0.008	0.007	0.008	0.007	

【0119】 如表 1 及表 2 所示，實施例的成形用樹脂組成物中，能夠兼顧優異的耐藥液性與低介電損耗角正切。

進而，於使用了硬化劑 3 的實施例 1～實施例 4 及實施例 7～實施例 12 的成形用樹脂組成物中，接著性（25℃）及接著性（260℃）的評價亦良好。

【0120】 日本專利申請案 2022-094677 號的揭示的全文以參照的

形式併入本說明書中。

關於本說明書中所記載的所有文獻、專利申請案及技術規格，與具體且各個地記載有以參照的形式併入各個文獻、專利申請案及技術規格的情況相同程度地，藉由引用而併入至本說明書中。

【符號說明】

【0121】

無