

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7673745号  
(P7673745)

(45)発行日 令和7年5月9日(2025.5.9)

(24)登録日 令和7年4月28日(2025.4.28)

(51)国際特許分類	F I
B 2 9 C 43/14 (2006.01)	B 2 9 C 43/14
B 2 9 C 43/18 (2006.01)	B 2 9 C 43/18
B 2 9 C 43/58 (2006.01)	B 2 9 C 43/58

請求項の数 13 (全28頁)

(21)出願番号	特願2022-514054(P2022-514054)	(73)特許権者	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(86)(22)出願日	令和3年4月5日(2021.4.5)	(74)代理人	100086911 弁理士 重野 剛
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/014448	(74)代理人	100144967 弁理士 重野 隆之
(87)国際公開番号	WO2021/206038	(72)発明者	澤村 敏行 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
(87)国際公開日	令和3年10月14日(2021.10.14)	(72)発明者	古賀 裕也 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
審査請求日	令和6年2月16日(2024.2.16)	(72)発明者	田中 俊行 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(31)優先権主張番号	特願2020-69766(P2020-69766)		最終頁に続く
(32)優先日	令和2年4月8日(2020.4.8)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 樹脂組成物層の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

凝集無機フィラー及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物よりなる樹脂組成物層を製造する方法であって、下記(a)工程及び(b)工程を有する樹脂組成物層の製造方法であって、前記(b)工程のプレス温度をTb( )、前記(a)工程のプレス温度をTa( )とすると、 $Tb > Ta$ であり、且つ  $30 \leq Tb - Ta \leq 220$  である、樹脂組成物層の製造方法。

(a) キャリアフィルム及び該キャリアフィルム上に前記樹脂組成物を用いて形成したシートを、プレス温度が0 以上110 以下、プレス圧力が40MPa以上1000MPa以下の条件でプレス処理を行う工程

(b) (a)工程を経たシートを、プレス温度が70 以上250 以下、プレス圧力が3MPa以上100MPa以下の条件でプレス処理を行い、樹脂組成物層を得る工程

【請求項2】

凝集無機フィラー及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物よりなる樹脂組成物層を製造する方法であって、下記(a)工程及び(b)工程を有する樹脂組成物層の製造方法であって、前記(b)工程のプレス圧力をPb(MPa)、前記(a)工程のプレス圧力をPa(MPa)とすると、 $Pa > Pb$ であり、且つ  $Pa / Pb$ が1.5以上5.0以下である、樹脂組成物層の製造方法。

(a) キャリアフィルム及び該キャリアフィルム上に前記樹脂組成物を用いて形成したシートを、プレス温度が0 以上110 以下、プレス圧力が40MPa以上1000MP

a 以下の条件でプレス処理を行う工程

(b) (a) 工程を経たシートを、プレス温度が70 以上250 以下、プレス圧力が3 MP a 以上100 MP a 以下の条件でプレス処理を行い、樹脂組成物層を得る工程

【請求項3】

凝集無機フィラー及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物よりなる樹脂組成物層を製造する方法であって、下記(a) 工程及び(b) 工程を有する樹脂組成物層の製造方法であって、前記(b) 工程後の膜厚をF b、前記(a) 工程後の膜厚をF aとすると、 $F b / F a$ が0.7以上1.2以下である、樹脂組成物層の製造方法。

(a) キャリアフィルム及び該キャリアフィルム上に前記樹脂組成物を用いて形成したシートを、プレス温度が0 以上110 以下、プレス圧力が40 MP a 以上100 MP a

10

a 以下の条件でプレス処理を行う工程

(b) (a) 工程を経たシートを、プレス温度が70 以上250 以下、プレス圧力が3 MP a 以上100 MP a 以下の条件でプレス処理を行い、樹脂組成物層を得る工程

【請求項4】

凝集無機フィラー及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物よりなる樹脂組成物層を製造する方法であって、下記(a) 工程及び(b) 工程を有する樹脂組成物層の製造方法であって、前記熱硬化性樹脂が、重量平均分子量10,000以上のエポキシ化合物及び重量平均分子量600以下のエポキシ化合物を含む、樹脂組成物層の製造方法。

(a) キャリアフィルム及び該キャリアフィルム上に前記樹脂組成物を用いて形成したシートを、プレス温度が0 以上110 以下、プレス圧力が40 MP a 以上100 MP a

20

a 以下の条件でプレス処理を行う工程

(b) (a) 工程を経たシートを、プレス温度が70 以上250 以下、プレス圧力が3 MP a 以上100 MP a 以下の条件でプレス処理を行い、樹脂組成物層を得る工程

【請求項5】

凝集無機フィラー及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物よりなる樹脂組成物層を製造する方法であって、下記(a) 工程及び(b) 工程を有する樹脂組成物層の製造方法であって、前記熱硬化性樹脂が、重量平均分子量600以下で、一分子中にエポキシ基を3つ以上含むエポキシ化合物を含む、樹脂組成物層の製造方法。

(a) キャリアフィルム及び該キャリアフィルム上に前記樹脂組成物を用いて形成したシートを、プレス温度が0 以上110 以下、プレス圧力が40 MP a 以上100 MP a

30

a 以下の条件でプレス処理を行う工程

(b) (a) 工程を経たシートを、プレス温度が70 以上250 以下、プレス圧力が3 MP a 以上100 MP a 以下の条件でプレス処理を行い、樹脂組成物層を得る工程

【請求項6】

下記方法で求められる前記(a) 工程後のシートの前記熱硬化性樹脂の反応率(「反応率(A)と称す。)が50%未満である、請求項1~5のいずれか1項に記載の樹脂組成物層の製造方法。

<反応率(A)の測定・算出方法>

(a) 工程前後のシートについて、示差走査熱量測定(DSC)により40 から250 まで10 /minで昇温した際に得られる発熱ピークの発熱量から下記式により算出する。

40

反応率(A)(%) = (1 - ((a) 工程後の発熱量 / (a) 工程前の発熱量)) × 100

【請求項7】

下記方法で求められる前記(b) 工程後のシートの前記熱硬化性樹脂の反応率(「反応率(B)」と称す。)が60%以上である、請求項1~6のいずれか1項に記載の樹脂組成物層の製造方法。

<反応率(B)の測定・算出方法>

(a) 工程前および(b) 工程後のシートについて、示差走査熱量測定(DSC)により40 から250 まで10 /minで昇温した際に得られる発熱ピークの発熱量が

50

ら下記式により算出する。

$$\text{反応率 (B) (\%)} = (1 - ((b) \text{ 工程後の発熱量} / (a) \text{ 工程前の発熱量})) \times 100$$

【請求項 8】

前記 (a) 工程のプレス処理が平板プレス処理である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物層の製造方法。

【請求項 9】

前記 (a) 工程のプレス処理がロールプレス処理である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物層の製造方法。

【請求項 10】

前記 (a) 工程のプレス処理が、静水圧プレス処理である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物層の製造方法。

【請求項 11】

前記凝集無機フィラーが凝集窒化ホウ素フィラーを含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物層の製造方法。

【請求項 12】

前記凝集無機フィラーがカードハウス構造を有する凝集窒化ホウ素フィラーを含む、請求項 11 に記載の樹脂組成物層の製造方法。

【請求項 13】

樹脂組成物層と金属部とを有する複合成形体を製造する方法であって、該樹脂組成物層を、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物層の製造方法により形成する、複合成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物層の製造方法、該製造方法で得られた樹脂組成物層及び該樹脂組成物層を含む複合成形体に関するものである。本発明の樹脂組成物層の製造方法により得られた樹脂組成物層及び複合成形体は、例えばパワー半導体デバイス用の放熱材料として好適に用いることができる。

【背景技術】

【0002】

熱伝導性がよく、かつ絶縁性に優れる放熱シートに関しては、多くの検討がなされている。特にフィラーを樹脂に混合し、それにより熱伝導性と絶縁性を高い水準で満足する放熱樹脂シートを得るための試みが続けられている。放熱樹脂シートに含有されるフィラーとしては、各種酸化物や窒化物が用いられ、その粒径、粒度分布等についての検討も多く行われている。

【0003】

従来、放熱シートに含有されるフィラーとして、六方晶の窒化ホウ素を用いることが検討されている。六方晶の窒化ホウ素は一般に薄板状の結晶であり、その薄板の平面方向の熱伝導率は高いが、薄板の厚さ方向の熱伝導率が低い。このため、放熱シートに薄板状の窒化ホウ素を配合すると、シート化する際に窒化ホウ素はシート面に平行に配向することから、シートの厚さ方向には十分な熱伝導性が得られない。

【0004】

シートの厚さ方向の熱伝導性を上げる材料として、凝集窒化ホウ素フィラーがある。凝集窒化ホウ素フィラーを使用することで、シートの厚さ方向の熱伝導性を向上できる。

【0005】

凝集窒化ホウ素フィラーとして、カードハウス構造の凝集窒化ホウ素フィラーが開発されている（例えば特許文献 1 参照）。さらに、比較的平均粒子径が大きく、かつ圧力が加わっても崩れることの少ないカードハウス構造の凝集窒化ホウ素フィラーが開発されている（例えば特許文献 2 参照）。カードハウス構造は凝集窒化ホウ素フィラーは、カードハ

10

20

30

40

50

ウス構造による熱伝導パスが確保されることから、これを放熱シートに含有させることで、シートの厚さ方向への熱伝導性が優れたものとなる。

凝集窒化ホウ素フィラーは、別途バインダーを使用することなく窒化ホウ素粒子が凝集している。そのため、シート化する際に外力がかかってもカードハウス構造は容易に崩壊せず熱伝導パスを維持し、シートの厚さ方向への放熱ができ、優れた熱伝導性を達成することができる（例えば特許文献3参照）。

シートの厚さ方向の熱伝導性を上げる成形方法として、シート内の凝集窒化ホウ素フィラー同士を面接触させることで熱伝導率を高める方法が知られている（例えば特許文献4参照）。

#### 【0006】

特許文献1～4では、凝集窒化ホウ素フィラーを含む熱硬化性樹脂組成物を基材に塗布して加熱加圧することで凝集窒化ホウ素フィラー含有樹脂組成物層を形成している。しかし、そのプレス処理条件やプレス工程についての詳細な検討はなされていない。

#### 【0007】

特許文献5には、窒化ホウ素フィラーとアルミナを含む樹脂組成物の塗布層を乾燥させ、加熱加圧処理して貼り合わせ、Bステージ状態の樹脂シートを得ること、Bステージ状態の樹脂シートを銅箔で挟み、両面に銅箔が設けられたCステージ状態の樹脂シート積層体硬化物を得ること、が示されている。

#### 【0008】

【文献】特許第5679083号公報

【文献】特開2016-135730号公報

【文献】国際公開第2015/119198号

【文献】国際公開第2019/189746号

【文献】特開2016-79304号公報

#### 【0009】

特許文献1～3で開示された凝集窒化ホウ素フィラーは、フィラー間に微細なボイドが残存する場合があります、絶縁性のさらなる改善が必要である。

特許文献4では、シートのハンドリング性の検討がなされておらず、大面積化のためにハンドリング性の向上が求められる。

#### 【0010】

特許文献5では、シートの流動性を得るためにBステージでのプレス圧が低いことから、シート内にボイド残存し、耐電圧が低くなる。特許文献5では、ボイドが残存するためシートがもろくなり、大面積化のためにはハンドリング性の向上がさらに必要である。

#### 【発明の概要】

#### 【0011】

本発明は、凝集無機フィラー及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物を用いて形成される樹脂組成物層を製造するにあたり、樹脂組成物を用いて形成したシートのハンドリング性を改良し、ハンドリングによる膜の破損や欠陥を減らすと共に、樹脂組成物層の耐電圧、接着性、耐熱性を向上させることができる樹脂組成物層の製造方法を提供することを課題とする。

#### 【0012】

本発明者は、凝集無機フィラー及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物層の製造方法において、特定のプレス工程を経ることで上記課題を解決することができることを見出した。

本発明は、以下を要旨とする。

#### 【0013】

[1] 凝集無機フィラー及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物よりなる樹脂組成物層を製造する方法であって、下記(a)工程及び(b)工程を有する、樹脂組成物層の製造方法。(a) キャリアフィルム及び該キャリアフィルム上に前記樹脂組成物を用いて形成したシートを、プレス温度が0以上110以下、プレス圧力が40MPa以上1000MPa以下の条件でプレス処理を行う工程

10

20

30

40

50

(b) (a) 工程を経たシートを、プレス温度が70 以上250 以下、プレス圧力が3 MP a以上100 MP a以下の条件でプレス処理を行い、樹脂組成物層を得る工程

【0014】

[2] 下記方法で求められる前記(a)工程後のシートの前記熱硬化性樹脂の反応率(「反応率(A)」と称す。)が50%未満である、[1]に記載の樹脂組成物層の製造方法。

<反応率(A)の測定・算出方法>

(a)工程前後のシートについて、示差走査熱量測定(DSC)により40 から250 まで10 /minで昇温した際に得られる発熱ピークの発熱量から下記式により算出する。

$$\text{反応率(A)}(\%) = (1 - ((a) \text{工程後の発熱量} / (a) \text{工程前の発熱量})) \times 100$$

10

【0015】

[3] 前記(b)工程のプレス温度をTb( )、前記(a)工程のプレス温度をTa( )とすると、Tb > Taであり、且つ30 T b - T a 220 である、[1]又は[2]に記載の樹脂組成物層の製造方法。

【0016】

[4] 下記方法で求められる前記(b)工程後のシートの前記熱硬化性樹脂の反応率(「反応率(B)」と称す。)が60%以上である、[1]~[3]のいずれかに記載の樹脂組成物層の製造方法。

<反応率(B)の測定・算出方法>

20

(a)工程前および(b)工程後のシートについて、示差走査熱量測定(DSC)により40 から250 まで10 /minで昇温した際に得られる発熱ピークの発熱量から下記式により算出する。

$$\text{反応率(B)}(\%) = (1 - ((b) \text{工程後の発熱量} / (a) \text{工程前の発熱量})) \times 100$$

【0017】

[5] 前記(b)工程のプレス圧力をPb(MPa)、前記(a)工程のプレス圧力をPa(MPa)とすると、Pa > Pbであり、且つPa / Pbが1.5以上50以下である、[1]~[4]のいずれかに記載の樹脂組成物層の製造方法。

【0018】

30

[6] 前記(b)工程後の膜厚をFb、前記(a)工程後の膜厚をFaとすると、Fb / Faが0.7以上1.2以下である、[1]~[5]のいずれかに記載の樹脂組成物層の製造方法。

【0019】

[7] 前記(a)工程のプレス処理が平板プレス処理である、[1]~[6]のいずれかに記載の樹脂組成物層の製造方法。

【0020】

[8] 前記(a)工程のプレス処理がロールプレス処理である、[1]~[6]のいずれかに記載の樹脂組成物層の製造方法。

【0021】

40

[9] 前記(a)工程のプレス処理が、静水圧プレス処理である、[1]~[6]のいずれかに記載の樹脂組成物層の製造方法。

【0022】

[10] 前記熱硬化性樹脂がエポキシ化合物を含む、[1]~[9]のいずれかに記載の樹脂組成物層の製造方法。

【0023】

[11] 前記熱硬化性樹脂が、重量平均分子量10,000以上のエポキシ化合物及び重量平均分子量600以下のエポキシ化合物を含む、[10]に記載の樹脂組成物層の製造方法。

【0024】

50

[ 1 2 ] 前記熱硬化性樹脂が、重量平均分子量 6 0 0 以下で、一分子中にエポキシ基を 3 つ以上含むエポキシ化合物を含む、[ 1 0 ] 又は [ 1 1 ] に記載の樹脂組成物層の製造方法。

【 0 0 2 5 】

[ 1 3 ] 前記凝集無機フィラーが凝集窒化ホウ素フィラーを含む、[ 1 ] ~ [ 1 2 ] のいずれかに記載の樹脂組成物層の製造方法。

【 0 0 2 6 】

[ 1 4 ] 前記凝集無機フィラーがカードハウス構造を有する凝集窒化ホウ素フィラーを含む、[ 1 3 ] に記載の樹脂組成物層の製造方法。

【 0 0 2 7 】

[ 1 5 ] [ 1 ] ~ [ 1 4 ] のいずれかに記載の製造方法で得られた、樹脂組成物層。

【 0 0 2 8 】

[ 1 6 ] [ 1 5 ] に記載の樹脂組成物層と金属部を有する、複合成形体。

【 0 0 2 9 】

[ 1 7 ] 樹脂組成物層と金属部とを有する複合成形体を製造する方法であって、該樹脂組成物層を、[ 1 ] ~ [ 1 4 ] のいずれかに記載の樹脂組成物層の製造方法により形成する、複合成形体の製造方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 0 】

本発明によれば、凝集無機フィラー及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物層を製造するに当たり、特定のプレス工程を経ることによって、樹脂組成物を用いて形成したシートのハンドリング性を改良し、ハンドリングによる膜の破損や欠陥を減らすと共に、得られる樹脂組成物層の耐電圧、接着性、耐熱性を向上させることができる。更に、接着性の向上により界面での熱抵抗低下も期待できる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 1 】

以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変形して実施することができる。

【 0 0 3 2 】

〔樹脂組成物層の製造方法〕

本発明の樹脂組成物層の製造方法は、凝集無機フィラー及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物よりなる樹脂組成物層を製造する方法であって、下記 ( a ) 工程及び ( b ) 工程を有する。

( a ) キャリアフィルム及び該キャリアフィルム上に前記樹脂組成物を用いて形成したシートを、プレス温度が 0 以上 1 1 0 以下、プレス圧力が 4 0 M P a 以上 1 0 0 0 M P a 以下の条件でプレス処理を行う工程

( b ) ( a ) 工程を経たシートを、プレス温度が 7 0 以上 2 5 0 以下、プレス圧力が 3 M P a 以上 1 0 0 M P a 以下の条件でプレス処理を行い、樹脂組成物層を得る工程

【 0 0 3 3 】

以下において、本発明の樹脂組成物層の製造方法により製造される樹脂組成物層を「本発明の樹脂組成物層」と称す場合がある。また、本発明の樹脂組成物層を形成するための凝集無機フィラーと熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物を「本発明の樹脂組成物」と称す場合がある。

本発明において「シート」とは、本発明の樹脂組成物によりキャリアフィルム上に形成された膜状物をさし、これを硬化させて得られる本発明の樹脂組成物層とは区別される。

【 0 0 3 4 】

本発明の樹脂組成物層の製造方法は、上記 ( a ) , ( b ) 工程以外にも他の工程を有していてもよい。例えば ( a ) 工程と ( b ) 工程の間にそれぞれ他の工程を有していてもよい。例えば、乾燥工程、平滑化工程、積層工程等を含んでいてもよい。

【 0 0 3 5 】

10

20

30

40

50

本発明の樹脂組成物層の製造方法において、キャリアフィルム上に形成されたシートがプレス工程を経て本発明の樹脂組成物層とされる。本発明の樹脂組成物層は、用途及び製造工程に合わせて、キャリアフィルム上に形成されたまま各種用途に供されてもよく、キャリアフィルムから分離されて樹脂組成物層単体として各種用途に供されてもよい。本発明の樹脂組成物層は保護シート等で覆われていてもよい。

好ましい形態の一つは、本発明の樹脂組成物層の片面あるいは両面に、金属部を有した複合成形体である。

本発明の樹脂組成物は、凝集無機フィラー及び熱硬化性樹脂以外にも他の成分を含んでいてもよい。

【0036】

[樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物について説明する。

【0037】

<凝集無機フィラー>

本発明の樹脂組成物は、凝集無機フィラーを含むものである。本発明の樹脂組成物は、製造される樹脂組成物層の熱伝導性の向上と線膨張係数の制御のために、凝集無機フィラーを多く含有することが好ましい。凝集無機フィラーを含むことで、後述の(a)工程、(b)工程で凝集無機フィラーが互いに接触することで変形し、面で接触することで熱伝導パスがより多く形成されて高熱伝導率になる傾向にある。凝集無機フィラーの凝集形態は走査型電子顕微鏡(SEM)により確認することができる。

本発明の樹脂組成物は、凝集無機フィラーに加え、凝集していない無機フィラー、有機フィラーを含有していてもよい。

【0038】

凝集無機フィラーとしては、電気絶縁性のものが使用でき、金属炭化物、金属酸化物及び金属窒化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の粒子から構成されるフィラーが挙げられる。

金属炭化物の例としては、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化タングステン等が挙げられる。

金属酸化物の例としては、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化イッテルビウム、サイアロン(ケイ素、アルミニウム、酸素、窒素からなるセラミックス)等が挙げられる。

金属窒化物の例としては、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等が挙げられる。

【0039】

パワー半導体用途にあっては、絶縁性が要求されることから、凝集無機フィラーは体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ 以上、特に $1 \times 10^{13} \cdot \text{cm}$ 以上の絶縁性に優れた無機化合物よりなることが好ましい。中でも、形成される樹脂組成物層の電気絶縁性が十分であることから、酸化物及び窒化物が好ましい。

【0040】

このような凝集無機フィラーとして、より具体的には、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、体積抵抗率 $1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ )、窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ 、体積抵抗率 $> 1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ )、窒化ホウ素( $\text{BN}$ 、体積抵抗率 $1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ )、窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、体積抵抗率 $> 1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ )、シリカ( $\text{SiO}_2$ 、体積抵抗率 $> 1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ )などが挙げられる。凝集無機フィラーとしては、なかでも、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、シリカが好ましく、とりわけアルミナ、窒化ホウ素が好ましい。

【0041】

凝集無機フィラーは、表面処理剤により表面処理がされていてもよい。表面処理剤は、公知の表面処理剤を用いることができる。

【0042】

凝集無機フィラーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

10

20

30

40

50

## 【0043】

本発明で用いる凝集無機フィラーの凝集の方法や程度に特に制限はないが、凝集無機フィラーとして以下の凝集窒化ホウ素フィラーを用いることが好ましい。以下の凝集窒化ホウ素フィラーと、該凝集窒化ホウ素フィラーとは異なる形状・種類のフィラーとを併用してもよい。

## 【0044】

## 凝集窒化ホウ素フィラー

窒化ホウ素は、熱伝導性が高いが鱗片状で、鱗片の面方向には高い熱伝導性を示すが、面に垂直な方向には熱伝導が小さい。取扱いをよくするために鱗片を集めて球状に凝集させた凝集粒子を用いることが好ましい。凝集窒化ホウ素フィラーがキャベツのように積層されているものについては、面方向に整列させ、凝集粒子の径方向が熱伝導のよい方向にすることが好ましい。凝集窒化ホウ素フィラーは、カードハウス構造を有していることがより好ましい。

10

## 【0045】

「カードハウス構造」は、例えばセラミックス 43 No. 2 (2008年 日本セラミックス協会発行) に記載されており、板状粒子が配向せず複雑に積層した構造である。より具体的には、カードハウス構造を有する凝集窒化ホウ素フィラーとは、窒化ホウ素一次粒子の集合体であって、一次粒子の平面部と端面部が接触し、例えばT字型の会合体を形成する構造を有する凝集窒化ホウ素フィラーである。

## 【0046】

本発明で用いる凝集窒化ホウ素フィラーとしては、特に上記カードハウス構造を有する凝集窒化ホウ素フィラーが好ましい。カードハウス構造を有する凝集窒化ホウ素フィラーを用いることで、熱伝導率をより一層高めることができる。

20

## 【0047】

凝集窒化ホウ素フィラーの新モース硬度は特に限定されないが、5以下が好ましい。凝集窒化ホウ素フィラーの新モース硬度の下限は特にないが例えば1以上である。

新モース硬度が5以下であることで、樹脂組成物中に分散した粒子同士の接触が面接触になりやすく、粒子間の熱伝導パスが形成され、形成される樹脂組成物層の熱伝導が向上する傾向にある。

## 【0048】

凝集窒化ホウ素フィラーの体積平均粒子径は特に限定されないが、10  $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、15  $\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。凝集窒化ホウ素フィラーの体積平均粒子径は、100  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、90  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。体積平均粒子径が10  $\mu\text{m}$ 以上であることで、本発明の樹脂組成物及び樹脂組成物層において相対的に粒子数が少なくなるため、粒子間界面が少なくなることにより熱抵抗が小さくなり、得られる樹脂組成物層が高熱伝導率になる場合がある。体積平均粒子径が上記上限値以下であることで、形成される樹脂組成物層の表面平滑性が優れる傾向にある。

30

## 【0049】

凝集窒化ホウ素フィラーの体積平均粒子径は、測定に供した粉体の体積を100%として累積曲線を描かせた際に累積体積が50%となる時の粒子径を意味する。

40

測定方法は、分散安定剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを含有する純水媒体中に凝集粒子を分散させた試料に対して、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置などを用いて測定する湿式測定法や、Malvern社製「Morphologi」を用いて測定する乾式測定法が挙げられる。

その他の凝集無機フィラーおよび凝集していない無機フィラーの体積平均粒子径についても同様である。

## 【0050】

## 凝集無機フィラーの破壊強度

凝集無機フィラーの破壊強度は特に限定されないが、好ましくは300 MPa以下であり、より好ましくは100 MPa以下であり、さらに好ましくは50 MPa以下であり、

50

よりさらに好ましくは20MPa以下であり、特に好ましくは15MPa以下であり、最も好ましくは10MPa以下である。破壊強度が上記上限値以下であることで、プレス処理したときに凝集無機フィラーの凝集構造が変形し、凝集無機フィラー同士が面接触しやすくなる。

凝集無機フィラーの破壊強度の下限値は特に限定されないが、取り扱いを容易とする点から、2.5MPa以上が好ましく、より好ましくは3MPa以上であり、さらに好ましくは3.5MPa以上であり、特に好ましくは4MPa以上である。

#### 【0051】

凝集無機フィラーの弾性率

凝集無機フィラーの弾性率は特に限定されないが、好ましくは10MPa以上であり、より好ましくは20MPa以上であり、さらに好ましくは30MPa以上であり、よりさらに好ましくは48MPa以上であり、特に好ましくは50MPa以上であり、最も好ましくは55MPa以上である。弾性率が上記下限値以上であれば、凝集無機フィラーがプレス圧力の方向に塑性変形し、凝集構造の崩れを抑制できる傾向にある。

10

凝集無機フィラーの弾性率の上限値は特に限定されないが、十分な変形が得られやすい点から、好ましくは5GPa以下であり、より好ましくは2GPa以下であり、さらに好ましくは1.5GPa以下であり、よりさらに好ましくは1GPa以下、特に好ましくは500MPa以下、とりわけ好ましくは300MPa以下、最も好ましくは250MPa以下である。

#### 【0052】

凝集無機フィラーが上記弾性率の範囲である場合、プレス処理時に球状を維持しやすい傾向にある。凝集無機フィラーの破壊強度が上記範囲であると、凝集無機フィラー同士が接触している部分は変形し、面接触が容易になる傾向にある。この結果、凝集無機フィラー内部の高い熱伝導率を維持しながら、凝集無機フィラー同士の界面及び後述する金属部と本発明の樹脂組成物層との界面の接触熱抵抗を下げ、全体の熱伝導率を向上することができる。

20

#### 【0053】

凝集無機フィラーの破壊強度及び弾性率は、凝集無機フィラーが樹脂組成物層中にある場合には、該凝集無機フィラーが変質しないよう、樹脂組成物層の樹脂を焼成除去して凝集無機フィラーを取り出してから、測定することができる。

30

#### 【0054】

凝集無機フィラーの含有量

本発明の樹脂組成物層における凝集無機フィラーの含有量は、樹脂組成物層100質量%中に30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、45質量%以上であることがさらに好ましく、50質量%以上であることが特に好ましい。また、99質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、85質量%以下であることがさらに好ましく、80質量%以下であることが特に好ましい。

本発明の樹脂組成物層における凝集無機フィラーの含有量の上下限値の組み合わせは特に限定されないが、30質量%以上99質量%以下であることが好ましく、40質量%以上90質量%以下であることがより好ましく、50質量%以上80質量%以下であることが特に好ましい。

40

#### 【0055】

従って、本発明の樹脂組成物の凝集無機フィラーの含有量は、樹脂組成物中の固形分100質量%中に30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、45質量%以上であることがさらに好ましく、50質量%以上であることが特に好ましく、99質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、85質量%以下であることがさらに好ましく、80質量%以下であることが特に好ましい。

本発明の樹脂組成物層における凝集無機フィラーの含有量の上下限値の組み合わせは特

50

に限定されないが、30質量%以上99質量%以下であることが好ましく、40質量%以上90質量%以下であることがより好ましく、50質量%以上80質量%以下であることが特に好ましい。

ここで、樹脂組成物中の固形分とは、樹脂組成物中の溶剤以外の全成分の合計をさす。

#### 【0056】

凝集無機フィラーの含有量が上記下限値以上であることで、凝集無機フィラーを含有することによる熱伝導性の向上効果や、線膨張係数の制御効果を十分に得ることができる傾向にある。凝集無機フィラーの含有量が上記上限値以下であることで、樹脂組成物層のポイドを低減でき、絶縁性や複合成形体における界面接着性が向上する傾向にある。

#### 【0057】

<その他の凝集していない無機フィラー>

本発明では凝集無機フィラーとは別に、その他の凝集していない無機フィラーを併用してもよい。

凝集していない無機フィラーの形状について制限はなく、球状、ウイスキー状、繊維状、板状等が挙げられる。

その他の凝集していない無機フィラーは、鱗片状の窒化ホウ素一次粒子等でもよく、その形状に限定されない。

その他の凝集していない無機フィラー（非凝集無機フィラー）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

#### 【0058】

球状フィラー

凝集無機フィラー以外に用いる非凝集無機フィラーとしては球状フィラーが好ましく用いられる。

#### 【0059】

球状フィラーの熱伝導率は特に限定されないが、 $1\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、好ましくは $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、より好ましくは $15\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、更に好ましくは $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、例えば $20\sim 30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ である。

球状フィラーは新モース硬度が3.1以上、例えば5~10であるものが好ましい。

このような球状フィラーを前述の凝集無機フィラーと併用することにより、得られる樹脂組成物層の金属に対する接着性及び放熱性を高めることができる。

#### 【0060】

ここで「球状」とは、一般的に球形であると認識されるものであればよく、例えば、平均円形度が0.4以上を球状としてもよく、0.6以上を球形としてもよい。通常平均円形度の上限は1である。

円形度はその投影画像を画像処理することによって測定することができる。円形度は例えばシスメックス社のFPIAシリーズ等で測定することができる。

#### 【0061】

球状フィラーは、アルミナ、合成マグネサイト、結晶性シリカ、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化亜鉛及び酸化マグネシウムからなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。これらの好ましい球状フィラーの使用により、得られる樹脂組成物層の放熱性をより一層高めることができる。

#### 【0062】

球状フィラーの体積平均粒子径は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $40\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内にあることが好ましい。体積平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることで、加熱成形時に樹脂及びフィラーが容易に流動することが可能となり、後述の本発明の複合成形体における界面接着性を高めることができると考えられる。体積平均粒子径が $40\ \mu\text{m}$ 以下であることで、樹脂組成物層の絶縁破壊特性を維持しやすくなる。

#### 【0063】

その他の凝集していない無機フィラーの含有量

凝集無機フィラーと共に、その他の凝集していない無機フィラーを併用する場合、本発

10

20

30

40

50

明の樹脂組成物及び本発明の樹脂組成物層中の凝集無機フィラーとその他の凝集していない無機フィラーとの含有量比は特に限定されないが、質量比で99：1～1：99であることが好ましく、95：5～9：91であることがより好ましい。

**【0064】**

本発明の樹脂組成物層中の凝集窒化ホウ素フィラーの含有量と同様の理由から、本発明の樹脂組成物層における凝集無機フィラーとその他の凝集していない無機フィラーの合計の含有量は、樹脂組成物層100質量%中に30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、45質量%以上であることがさらに好ましく、50質量%以上であることが特に好ましく、一方、99質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、85質量%以下であることがさらに好ましく、80質量%以下であることが特に好ましい。

10

**【0065】**

従って、本発明の樹脂組成物の凝集無機フィラーとその他の凝集していない無機フィラーの合計の含有量は、樹脂組成物中の固形分100質量%中に30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、45質量%以上であることがさらに好ましく、50質量%以上であることが特に好ましく、一方、99質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、85質量%以下であることがさらに好ましく、80質量%以下であることが特に好ましい。

**【0066】**

凝集無機フィラーとその他の凝集していない無機フィラーの合計の含有量が上記下限値以上であることで、無機フィラーを含有することによる熱伝導性の向上効果や、線膨張係数の制御効果を十分に得ることができる傾向にある。凝集無機フィラーとその他の凝集していない無機フィラーの合計の含有量が、上記上限値以下であることで、ポイドを低減でき、絶縁性や複合成形体における界面接着性が向上する傾向にある。

20

**【0067】****<その他の有機フィラー>**

本発明の樹脂組成物及び樹脂組成物層には、凝集無機フィラーとは別に、有機フィラーが含まれていてもよい。本発明において、有機フィラーとは、エポキシ基を含まず、また熱硬化触媒の定義に入らず、有機成分で構成される室温で固体の成分である。有機フィラーとしては、木粉等の天然物、変性されていてもよいセルロース、デンプン、各種有機顔料、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が挙げられる。具体例としては、アクリル樹脂粒子、ナイロン樹脂粒子、ポリエステル樹脂粒子、ポリスチレン樹脂粒子、シリコーン樹脂粒子などがある。

30

**【0068】**

有機フィラーが含まれていることで、樹脂組成物に適度な伸び性を付与し、発生する応力を緩和し、温度サイクル試験でのクラックの発生を押さえることができる場合がある。

**【0069】**

有機フィラーの平均粒子径の上限は、好ましくは100 $\mu$ m以下であり、より好ましくは50 $\mu$ m以下である。平均粒子径が上記上限値以下であることで、熱伝導率の低下を抑制して様々な厚さの樹脂組成物層を作成することができる。有機フィラーの平均粒子径も、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した体積平均での粒度分布測定結果から求められる体積平均粒子径である。

40

**【0070】**

有機フィラーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

**【0071】****<熱硬化性樹脂>**

本発明の樹脂組成物に含まれる熱硬化性樹脂としては、硬化剤や硬化触媒の存在下で硬化し、硬化物を得ることができるものであればよく、特に限定されない。

**【0072】**

50

熱硬化性樹脂としては、具体的には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シアネート樹脂、マレイミド樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等が挙げられる。これらの中で、粘度、耐熱性、吸湿性、取扱い性の観点から、エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ基含有ケイ素化合物、脂肪族型エポキシ樹脂、ビスフェノールAまたはF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、多官能型エポキシ樹脂、高分子型エポキシ樹脂等が挙げられる。

#### 【0073】

エポキシ樹脂

エポキシ樹脂とは、分子内に1個以上のオキシラン環（エポキシ基）を有する化合物の総称である。

エポキシ樹脂に含まれるオキシラン環（エポキシ基）は脂環式エポキシ基、グリシジル基のどちらでもよいが、反応速度もしくは耐熱性の観点から、グリシジル基であることが好ましい。

#### 【0074】

本発明で用いるエポキシ樹脂は、芳香族オキシラン環（エポキシ基）含有化合物であってもよい。その具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラフルオロビスフェノールAなどのビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型のエポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどの2価のフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンなどのトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどのテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールA、ノボラック、臭素化ビスフェノールAノボラックなどのノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。

#### 【0075】

本発明の樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂としては、特に制限はないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール類をグリシジル化した各種ビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェニル類をグリシジル化した各種ビフェニル型のエポキシ樹脂、脂肪族型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどの複数の水酸基を有する芳香族性を有する化合物類をグリシジル化したエポキシ樹脂；1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンなどのトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1,1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどのテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、臭素化ビスフェノールAノボラックなどのノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂；及びシリコン含有エポキシ樹脂から選ばれる1種又は2種以上を含むことが好ましい。

#### 【0076】

本発明で用いるエポキシ樹脂は、1種類でもよく、複数種類のエポキシ樹脂を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0077】

本発明で用いるエポキシ樹脂の分子量は特に限定されない。

製膜性、低吸湿、柔軟性の観点から、本発明で用いるエポキシ樹脂には高分子量のエポキシ樹脂を含有することが好ましい。高分子量のエポキシ樹脂は、具体的には重量平均分子量が10,000以上のエポキシ樹脂であることが好ましく、15,000以上のエポ

10

20

30

40

50

キシ樹脂であることがより好ましい。高分子量のエポキシ樹脂は、重量平均分子量が200,000以下のエポキシ樹脂であることが好ましく、180,000以下であることがより好ましい。

【0078】

高分子量のエポキシ樹脂はより疎水性であることが好ましく、具体的にはエポキシ成分のエポキシ当量は大きい方がよい。具体的には、エポキシ当量は5,000g/当量以上が好ましく、7,000g/当量以上がより好ましく、一方、100,000g/当量以下が好ましい。

【0079】

本発明の樹脂組成物層の貯蔵弾性率を高くするという観点から、本発明で用いるエポキシ樹脂には重量平均分子量600以下、特に550以下のエポキシ樹脂を含有することが好ましい。このエポキシ樹脂の重量平均分子量の下限は特に限定されないが、通常100以上である。

10

【0080】

本発明で用いる重量平均分子量600以下のエポキシ樹脂は、1分子中にエポキシ基を2つ以上有するエポキシ樹脂であることが好ましい。また後述する1分子中にエポキシ基を3つ以上有する重量平均分子量600以下の多官能エポキシ樹脂を含むことがさらに好ましい。重量平均分子量600以下のエポキシ樹脂は、1分子中にエポキシ基を3つ以上有する多官能エポキシ樹脂と1分子中にエポキシ基を2つ以下有するエポキシ樹脂とを併用してもよい。

20

【0081】

本発明の樹脂組成物の熱硬化性樹脂は、重量平均分子量が10,000以上のエポキシ樹脂及び重量平均分子量が600以下のエポキシ樹脂を含むことが、製膜性、塗布性及び硬化後の耐熱性の観点から好ましい。

【0082】

エポキシ樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたポリスチレン換算の値である。

エポキシ樹脂のエポキシ当量は、「1当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の重量」と定義され、JIS K7236に準じて測定することができる。

【0083】

30

(分子量600以下の多官能エポキシ樹脂)

本発明の樹脂組成物は、熱硬化性樹脂として分子量600以下で1分子中にエポキシ基を3つ以上有する多官能エポキシ樹脂を含有することがより好ましい。

【0084】

本発明の樹脂組成物層の貯蔵弾性率を高くする、特にパワー半導体など発熱量の多い場合に重要になる高温時の貯蔵弾性率を高くする観点からは、分子内に3個以上のオキシラン環(エポキシ基)を有するエポキシ樹脂が好ましく、さらに分子内に4個以上のオキシラン環(エポキシ基)を有するエポキシ樹脂がより好ましい。分子内に複数のオキシラン環(エポキシ基)、特にグリシジル基を有することで、形成される樹脂組成物層の架橋密度が向上し、より高強度となる。それにより、吸湿リフロー試験において樹脂組成物層に内部応力が発生した際に、樹脂組成物層が変形したり、破壊したりせずに、形態を保持することで、樹脂組成物層にポイド等の空隙が発生するのを抑制することができる。

40

【0085】

樹脂組成物層の貯蔵弾性率を高くするという観点から、多官能エポキシ樹脂の分子量は600以下であることが好ましく、550以下であることが好ましい。多官能エポキシ樹脂の分子量の下限は特に限定されないが、通常100以上である。

【0086】

多官能エポキシ樹脂を添加することにより、極性の高いオキシラン環(エポキシ基)を高密度で導入することが可能である。それにより、ファンデルワールス力や水素結合といった物理的相互作用の効果が増し、後述の複合成形体における金属部と樹脂組成物層との

50

接着性を向上させることができる。

多官能エポキシ樹脂を添加することにより、熱硬化後の樹脂組成物層の貯蔵弾性率を高くすることができる。それにより被着体である金属部の凹凸に樹脂組成物の硬化物が入り込んだ後、強固なアンカー効果を発現し、金属部と樹脂組成物層との接着性を向上させることができる。

【0087】

多官能エポキシ樹脂としては、具体的にはエポキシ基を3つ以上有するエポキシ樹脂が好ましい。多官能エポキシ樹脂としては、例えば三菱ケミカル社製 JER630、住友化学製 ELM-434 シリーズ、ELM-100 シリーズ、ナガセケムテックス社製の EX321L、EX-411、EX-512、昭和電工社製の BATG、PETG 等を用いることができる。

10

【0088】

多官能エポキシ樹脂は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0089】

熱硬化性樹脂の含有量

本発明の樹脂組成物層の内、無機フィラーを除く樹脂成分の主成分が熱硬化性樹脂であることが好ましく、特にエポキシ樹脂を含むことが好ましい。ここで主成分とは、最も多い成分のことを指す。

【0090】

本発明の樹脂組成物層は、熱硬化性樹脂を樹脂組成物層100質量%中に5~90質量%、特に10~60質量%含有することが好ましい。従って、本発明の樹脂組成物中の固形分100質量%中の熱硬化性樹脂の割合は、5~90質量%、特に10~60質量%であることが好ましい。熱硬化性樹脂の含有量が上記下限以上であると、成形性が良好となり、上記上限以下であると、他の成分の含有量を確保することができ、熱伝導性を高めることができる。

20

【0091】

本発明の樹脂組成物層中の無機フィラーを除く樹脂成分中の熱硬化性樹脂の含有量は特に限定されないが、20質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましく、45質量%以上であることが特に好ましい。従って、本発明の樹脂組成物中の無機フィラーを除く固形分中の熱硬化性樹脂の含有量は、20質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましく、45質量%以上であることが特に好ましい。無機フィラーを除く樹脂成分中の熱硬化性樹脂の含有量の上限値は100質量%であり、無機フィラー以外の成分はすべて熱硬化性樹脂であってもよい。

30

熱硬化性樹脂の割合が上記範囲にあることで、低吸湿性、高弾性率、高靱性となると共に、反応制御が容易となり、高リフロー耐性、サイクル試験における高信頼性、高熱伝導率の効果を発現する傾向にある。

【0092】

本発明の樹脂組成物層及び本発明の樹脂組成物の樹脂成分に占める前述の好適なエポキシ樹脂である重量平均分子量が10,000以上の高分子量エポキシ樹脂の含有量は5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、一方、90質量%以下であることが好ましい。

40

本発明の樹脂組成物層及び本発明の樹脂組成物の樹脂成分に占める重量平均分子量が600以下のエポキシ樹脂の含有量は5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、一方、90質量%以下であることが好ましい。

重量平均分子量が10,000以上の高分子量エポキシ樹脂と重量平均分子量が600以下のエポキシ樹脂との含有量比は質量比で1:18~18:1であることが好ましい。

高分子量エポキシ樹脂の含有量が上記下限以上であることで、本発明の樹脂組成物の製膜性が向上する傾向にあり、上記上限以下であることで本発明の樹脂組成物層の強度を優れたものにできる。

50

## 【0093】

## &lt;その他の成分&gt;

本発明の樹脂組成物及び樹脂組成物層は、凝集無機フィラー及び熱硬化性樹脂以外の他の成分を含んでいてもよい。その他の成分としては、例えば、前述の非凝集無機フィラー、有機フィラーの他、以下に示す硬化触媒、硬化剤、シランカップリング剤などの表面処理剤、還元剤等の絶縁性炭素成分、粘度調整剤、分散剤、チキソ性付与剤、難燃剤、着色剤、有機溶剤、熱可塑性樹脂等が挙げられる。

## 【0094】

## 硬化触媒

本発明の樹脂組成物は、硬化速度や硬化物の物性などを調整するために硬化触媒（熱硬化触媒）を含んでいてもよい。

10

## 【0095】

硬化触媒は特に限定されないが、用いる熱硬化性樹脂やその他成分の種類に応じて適宜に選ばれる。硬化触媒の具体例としては、鎖状または環状の3級アミン、有機リン系化合物、4級ホスホニウム塩類又は有機酸塩等のジアザビシクロアルケン類等が挙げられる。硬化触媒としては、有機金属化合物類、4級アンモニウム塩類又は金属ハロゲン化物等を用いることもできる。有機金属化合物類としては、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫又はアルミニウムアセチルアセトン錯体、ガリウムアセチルアセトン錯体、イミダゾール類等が挙げられる。耐熱性と安定性の観点から、特にイミダゾール類が好ましい。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

20

## 【0096】

硬化触媒は、溶剤及び無機フィラーを除く本発明の樹脂組成物100質量%中に0.1~10質量%、特に0.1~5質量%含まれることが好ましい。硬化触媒の含有量が上記下限以上であると、硬化反応の進行を十分に促進して良好に硬化させることができる。硬化触媒の含有量が上記上限以下であると、硬化速度が速すぎることがなく、従って、本発明の樹脂組成物の保存安定性を良好なものとすることができる。

## 【0097】

硬化触媒が固体である場合、その平均粒子径は特に限定されないが、少なくとも1種以上の硬化触媒の平均粒子径が好ましくは15 $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは10 $\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が上記上限以下であることで、樹脂成分への硬化触媒の溶解性が向上し、反応率が向上する傾向にある、また、形成される樹脂組成物層の弾性率をより高くすることができ、ガラス転移温度を上げることができる傾向にある。さらに、硬化触媒の分散性が向上し、本発明の樹脂組成物の保管安定性が向上する傾向にある。硬化触媒の平均粒子径の下限値は特に限定されない。

30

## 【0098】

## 硬化剤

本発明の樹脂組成物は硬化剤を含有していてもよい。硬化剤は特に限定されないが、フェノール樹脂、脂肪族アミン、芳香族アミン、変性アミン、ポリアミド樹脂、イミダゾール、ポリメルカプタン、ポリスルフィド、酸無水物、カルボン酸含有化合物、ジシアンジアミドなどが用いられる。

40

## 【0099】

これらのうち、例えば、フェノール樹脂、芳香族骨格もしくは脂環式骨格を有する酸無水物、又は該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物が好ましい。これらの好ましい硬化剤の使用により、耐熱性、耐湿性及び電気物性のバランスに優れた樹脂組成物層を得ることができる傾向にある。硬化剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0100】

硬化剤に用いる、フェノール樹脂は、特に限定されない。フェノール樹脂の具体例としては、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、p-クレゾールノボラック、t-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール、ポリパラビニルフ

50

エノール、ビスフェノールA型ノボラック、キシリレン変性ノボラック、デカリン変性ノボラック、ポリ(ジ-*o*-ヒドロキシフェニル)メタン、ポリ(ジ-*m*-ヒドロキシフェニル)メタン、又はポリ(ジ-*p*-ヒドロキシフェニル)メタン等が挙げられる。なかでも、樹脂組成物の柔軟性及び難燃性のより一層の向上、樹脂組成物層の力学物性及び耐熱性向上のためには、剛直な主鎖骨格を持つノボラック型フェノール樹脂やトリアジン骨格を有するフェノール樹脂が好ましい。本発明の樹脂組成物の柔軟性及び本発明の樹脂組成物層の靱性向上のためには、アシル基を有するフェノール樹脂が好ましい。

#### 【0101】

フェノール樹脂の市販品としては、MEH-8005、MEH-8000H及びNEH-8015(以上いずれも明和化成社製)、YLH903(三菱ケミカル社製)、LA7052、LA-7054、LA-7751、LA-1356及びLA-3018-50P(以上いずれも大日本インキ社製)、並びにPSM6200、PS6313及びPS6492(群栄化学工業社製)等が挙げられる。

10

#### 【0102】

硬化剤に用いる、芳香族骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物は、特に限定されない。具体的な例としては、SMAレジンEF30及びSMAレジンEF60(以上いずれもサートマー・ジャパン社製)、ODPA-M及びPEPA(以上いずれもマナック社製)、リカジットMTA-10、リカジットTMTA、リカジットTMEG-200、リカジットTMEG-500、リカジットTMEG-S、リカジットTH、リカジットMH-700、リカジットMT-500、リカジットDSDA及びリカジットTDA-100(以上いずれも新日本理化社製)、EPICLON B4400、及びEPICLON B570(以上いずれも大日本インキ化学社製)などが挙げられる。

20

#### 【0103】

脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物は、多脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物、又はテルペン系化合物と無水マレイン酸との付加反応により得られる脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物であることが好ましい。具体的な例としては、リカジットHNA及びリカジットHNA-100(以上いずれも新日本理化社製)、並びにエピキュアYH306及びエピキュアYH309(以上いずれも三菱ケミカル社製)等が挙げられる。

30

#### 【0104】

硬化剤は、溶剤及び無機フィラーを除く本発明の樹脂組成物100質量%中に0~70質量%、特に0~55質量%含まれることが好ましい。硬化剤の含有量が上記下限以上であると、十分な硬化性能を得ることができる。硬化剤の含有量が上記上限以下であれば反応が効果的に進行し、架橋密度を向上させ、強度を増すことができ、さらに製膜性が向上する。

#### 【0105】

熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合、硬化剤の反応基の含有量は特に限定されないが、熱硬化性樹脂中のエポキシ基の量に対して、0当量であってもよく、好ましくは0.05当量以上、より好ましくは0.1当量以上、さらに好ましくは0.15当量以上である。硬化剤の反応基の含有量は熱硬化性樹脂中のエポキシ基の量に対して、好ましくは2当量以下であり、より好ましくは1.2当量以下である。

40

熱硬化性樹脂中のエポキシ基の量に対して、硬化剤の反応基の含有量が上記下限値以上であることで、硬化速度の低減が抑制され、エポキシ基が残存し難くなり、形成される樹脂組成物層の強度向上や吸湿性の抑制効果を得られる傾向にある。エポキシ基に対する硬化剤の反応基の含有量が上記上限値以下であることで、形成される樹脂組成物層の弾性率が高くなる傾向にある。

#### 【0106】

分散剤

50

本発明の樹脂組成物は分散剤を含んでいてもよい。分散剤が含まれていることで、均一な樹脂組成物層を形成することが可能となり、得られる樹脂組成物層の熱伝導性及び絶縁破壊特性を向上させることができる場合がある。

**【0107】**

分散剤は、水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有することが好ましい。分散剤が水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有することで、形成される樹脂組成物層の熱伝導性及び絶縁破壊特性をより一層高めることができる。上記水素結合性を有する水素原子を含む官能基としては、例えば、カルボキシル基 ( $pK_a = 4$ )、リン酸基 ( $pK_a = 7$ )、又はフェノール基 ( $pK_a = 10$ ) 等が挙げられる。

**【0108】**

水素結合性を有する水素原子を含む官能基の  $pK_a$  は、2 ~ 10 の範囲内にあることが好ましく、3 ~ 9 の範囲内にあることがより好ましい。 $pK_a$  が2以上であることで、分散剤の酸性度が適当な範囲となり、熱硬化性樹脂成分中のエポキシ樹脂の反応が抑制されやすくなる場合がある。従って、未硬化状態の成形物が貯蔵された場合に、貯蔵安定性が向上する傾向にある。 $pK_a$  が10以下であることで、分散剤としての機能が十分に果たされ、形成される樹脂組成物層の熱伝導性及び絶縁破壊特性が十分に高められる傾向にある。

**【0109】**

水素結合性を有する水素原子を含む官能基は、カルボキシル基又はリン酸基であることが好ましい。この場合には、形成される樹脂組成物層の熱伝導性及び絶縁破壊特性をさらに一層高めることができる。

**【0110】**

分散剤としては、具体的には、ポリエステル系カルボン酸、ポリエーテル系カルボン酸、ポリアクリル系カルボン酸、脂肪族系カルボン酸、ポリシロキサン系カルボン酸、ポリエステル系リン酸、ポリエーテル系リン酸、ポリアクリル系リン酸、脂肪族系リン酸、ポリシロキサン系リン酸、ポリエステル系フェノール、ポリエーテル系フェノール、ポリアクリル系フェノール、及びポリシロキサン系フェノール等が挙げられる。分散剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

**【0111】****熱可塑性樹脂**

本発明の樹脂組成物は熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。熱可塑性樹脂が含まれていることで、形成される樹脂組成物層に適度な伸び性を付与し、発生する応力を緩和し、温度サイクル試験でのクラックの発生を押さえることができる場合がある。

**【0112】**

熱可塑性樹脂としては、一般的に知られる如何なる熱可塑性樹脂も使用することが可能である。熱可塑性樹脂としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、(メタ)アクリル樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - ビニルアルコール共重合体などビニル系ポリマー、ポリ乳酸樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ナイロン、ポリアミドアミンなどのポリアミド、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルベンザール、ポリビニルブチラール樹脂などのポリビニルアセタール樹脂、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアセタール、ABS樹脂、LCP (液晶ポリマー)、フッ素樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、各種エラストマー、並びにこれらの樹脂の変性品等が挙げられる。

**【0113】**

熱可塑性樹脂は、形成される樹脂組成物層の樹脂相中で、均一になるものであってもよいし、相分離してその形状が認識されるものであってもよい。相分離するものである場合、樹脂組成物層における熱可塑性樹脂の形状は、粒子状であっても、繊維状であってもよい。熱可塑性樹脂は前述した有機フィラーとして含まれていてもよい。

**【0114】**

### 有機溶剤

本発明の樹脂組成物は、後述の塗布工程における塗布性の向上のために、有機溶剤を含有していてもよい。

#### 【0115】

本発明の樹脂組成物が含有し得る有機溶剤の例としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

有機溶剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0116】

本発明の樹脂組成物が有機溶剤を含有する場合、その含有量は、本発明の樹脂組成物中の固形分（溶剤以外の成分の合計）濃度が10質量%以上、特に40質量%以上で、90質量%以下、特に80質量%以下となるように用いることが、塗布工程の塗布性の観点から好ましい。

10

#### 【0117】

##### <樹脂組成物の製造方法>

本発明の樹脂組成物は、凝集無機フィラー、熱硬化性樹脂、及び必要に応じて添加されるその他の成分を攪拌や混練によって均一に混合することによって得ることができる。混合には、例えば、ミキサー、ニーダー、単軸又は二軸混練機等の一般的な混練装置を用いることができる。混合に際しては、必要に応じて加熱してもよい。

#### 【0118】

各配合成分の混合順序も、反応や沈殿物が発生するなど特段の問題がない限り任意であるが、例えば熱硬化性樹脂成分を有機溶剤（例えば、メチルエチルケトン）に混合・溶解させて樹脂液を作成し、得られた樹脂液に、凝集無機フィラー、その他の成分を十分混合したものを加えて混合する方法が挙げられる。

20

#### 【0119】

##### [樹脂組成物層の製造方法]

本発明の樹脂組成物層の製造方法は、(a)工程及び(b)工程を有する。

本発明の製造方法において、ハンドリング性、耐電圧、接着性、耐熱性の向上効果が得られる理由は以下が考えられる。

#### 【0120】

(a)工程において、特定のプレス圧力及びプレス温度でプレス処理を行う。該プレス処理は、本発明の樹脂組成物に含まれる熱硬化性樹脂の硬化温度よりも低温となり、熱硬化性樹脂の反応率を抑えたままプレスすることが可能となる。その結果として、凝集無機フィラー由来のポイドに熱硬化性樹脂が入り込みやすくなり、ポイドを低減できる。凝集無機フィラー由来のポイドに樹脂が浸透することにより得られる樹脂組成物層の脆さが低減し、ハンドリング性が向上する。

30

さらに、(a)工程を経たシートを(b)工程において、特定のプレス圧力及びプレス温度でプレス処理を行う。(a)工程後の熱硬化性樹脂の反応率を抑えた状態で(b)工程の特定のプレス処理を行うことで、接着性を向上することができ、(b)工程後の反応を十分に進めることで耐電圧と耐熱性が向上する。

40

また、(b)工程は(a)工程よりも高温のプレス温度とすることにより、硬化前の熱硬化性樹脂の流動性が増し、ポイドをさらに低減することができる。この(a)及び(b)工程を経ることで、耐電圧、接着性、耐熱性の向上した樹脂組成物層が得られる。

#### 【0121】

##### <(a)工程>

(a)工程は、キャリアフィルム上に本発明の樹脂組成物の層を形成したシートを、プレス温度が0以上110以下、プレス圧力が40MPa以上1000MPa以下の条件でプレス処理を行う工程である。

#### 【0122】

(a)工程では、本発明の樹脂組成物を用いてキャリアフィルム上にシートを形成し、

50

キャリアフィルム付きシートに特定の条件にてプレス処理を行う。(a)工程をキャリアフィルム付きシートで特定条件にてプレス処理を行うことによって、(b)工程までのシートハンドリング性を向上することができる。

【0123】

本発明の樹脂組成物を用いたシートの形成方法は特に限定されないが、塗布工程により形成する方法が挙げられる。この場合、本発明の樹脂組成物は、塗布性の向上のために有機溶剤を含有していてもよい。

【0124】

本発明の樹脂組成物の塗布方法については特に制限はないが、例えばディップ法、スピニングコート法、スプレーコート法、ブレード法、その他の任意の方法を採用することができる。塗布には、スピニングコーター、スリットコーター、ダイコーター、ブレードコーターなどの塗布装置を用いることができる。これらの装置により、キャリアフィルム上に所定の膜厚のシート(塗膜)を均一に形成することが可能である。

10

【0125】

用いるキャリアフィルムは特に限定されないが、本発明の樹脂組成物に対して溶解せず、(a)工程のプレス温度、プレス圧力での変形が小さいものが望ましい。例えば、オレフィン系のフィルム、PET(ポリエチレンテレフタレート)などのポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、銅材などが挙げられる。

【0126】

有機溶剤を含む本発明の樹脂組成物を用いてシートを形成した場合、(a)工程のプレス前に乾燥等の工程により溶剤を除去することが好ましい。(a)工程のプレス前のシートは固形分濃度は95質量%以上であることが好ましく、98質量%以上であることがより好ましい。

20

【0127】

乾燥工程は特に限定されないが、通常10~150、好ましくは25~120、より好ましくは30~110の温度で乾燥する。

乾燥温度が上記上限以下であることで、シート中の熱硬化性樹脂の硬化が抑制され、その後のプレス工程で樹脂が流れ、ボイドを除去しやすくなる傾向にある。乾燥温度が上記下限以上であると、効果的に有機溶剤を取り除くことができる。

【0128】

乾燥時間は、80未満で乾燥させる場合には通常5分~10日間、好ましくは10分~3日間、より好ましくは20分~1日間、特に好ましくは30分~4時間である。80以上で乾燥させる場合には、1分以上が好ましく、30分以下が好ましく、20分以下がより好ましく、15分以下がさらに好ましく、10分以下が特に好ましい。乾燥時間が上記下限以上であることで、十分に有機溶剤を除去でき、残留溶剤がシート内のボイドとなることを抑制できる傾向にある。乾燥時間が上記上限以下であることで、生産性が向上し、製造コストを抑制できる傾向にある。

30

【0129】

(a)工程におけるプレス温度は0以上110以下であり、好ましくは3以上、100以下であり、より好ましくは100未満であり、さらに好ましくは95以下である。この温度範囲であることで(a)工程での熱硬化性樹脂の反応率を抑え、ハンドリング性のよいシートを得ることができる傾向にある。

40

【0130】

(a)工程におけるプレス圧力は40MPa以上1000MPa以下であり、好ましくは45MPa以上、より好ましくは50MPa以上で、好ましくは900MPa以下、より好ましくは700MPa以下、さらに好ましくは500MPa以下である。この圧力範囲であることでボイドを低減し、熱伝導率の良好な樹脂組成物層が得られる傾向にある。

【0131】

(a)工程のプレス処理の時間は特に限定されないが、好ましくは1分以上、より好ましくは3分以上であり、好ましくは5時間以内、より好ましくは2時間以内である。

50

プレス時間が上記範囲であることで、ハンドリング性と金属部との接着性のよいシートが得られる傾向にある。

【0132】

(a) 工程後のシート中に含まれる熱硬化性樹脂の反応率(以下、「反応率(A)」と称す場合がある。)は特に限定されないが、50%未満であることが好ましい。反応率(A)はより好ましくは40%以下であり、さらに好ましくは30%以下であり、特に好ましくは20%以下である。熱硬化性樹脂の反応率(A)が上記上限以下であることで、ハンドリング性と接着性のよいシートが得られる傾向にある。

シート中の熱硬化性樹脂の反応率(A)は、(a)工程前後のシートの示差走査熱量測定(DSC)により、40 から250 まで10 /minで昇温した際に得られる発熱ピークの発熱量から下記式により算出される。

$$\text{反応率(A)}(\%) = (1 - ((a) \text{工程後の発熱量} / (a) \text{工程前の発熱量})) \times 100$$

【0133】

(a) 工程後のシートの膜厚(Fa)は特に限定されないが、好ましくは10 μm以上、より好ましくは20 μm以上、さらに好ましくは30 μm以上で、好ましくは1000 μm以下、より好ましくは800 μm以下である。シートの膜厚(Fa)が上記下限以上であることで絶縁性が得られる傾向にあり、上記上限以下であることで熱抵抗を小さくできる傾向にある。

シートの膜厚は接触型または非接触型の膜厚計を用いて測定できる。

(b) 工程後の樹脂組成物層の膜厚(Fb)についても同様である。

【0134】

(a) 工程のプレス処理は特に限定されないが、平板プレス、ロールプレス、静水圧プレスの各処理が好ましい。

【0135】

プレス処理を行う平板プレス機の具体的な構成については特に限定されず、例えば、鏡面研磨された硬質クロムめっき層が表面に配設された1対の平行平板(プレス盤)と、プレス盤によるプレス圧力を制御する圧力制御手段と、プレス盤を所定の温度に加熱する加熱手段を備え、一対のプレス盤間にシートを挟み、所定の温度に加熱しながら両面側から押圧する装置が挙げられる。(a)工程において、平滑性の高いプレス盤面で加圧する平板プレス処理を行うことで、シートの表面を平滑化しやすくなり、形成される樹脂組成物層と金属部との接着性が向上する傾向にある。

【0136】

ロールプレス処理を行うことで、シート表面の平滑化を、(a)工程にて行うことができ、生産性が向上する傾向にある。

ロールプレス処理を行うロール機の具体的な構成については特に限定されず、一対のニップロールを備えたタイプや多段ニップロールタイプなどの種々なロール機を用いることができる。ロールプレス処理を行うロール機としては、例えば、予熱するプレヒートロール(場合によってはなくてもよい)と、少なくとも一対のニップロールと、望ましくは、ニップロールを加熱する加熱手段を備えてなり、一対のニップロール間にシートを挟んで両面側から押圧することにより、シートの表面を加圧して平滑化するように構成された装置が挙げられる。

【0137】

静水圧プレス処理を行うことで、大面積での高圧プレスが可能になり、シートのプレスムラを抑制できる傾向にある。静水圧プレス処理では、複数枚を同時に処理できるため、生産性が向上する傾向にある。

静水圧プレス機の具体的な構成は特に限定されない。例えば、オイルや水などの液体が満たされた圧力容器と、液体を加圧する加圧シリンダーと、液体を加圧する圧力を制御する制御手段と、液体を所定の温度に加熱する加熱手段とを具備するものなどが挙げられる。より具体的には、キャリアフィルム付きシートを真空パックし、静水圧プレス機のオイ

10

20

30

40

50

ルや水などの液体に浸漬して静水圧プレスを行うことにより、シートが均一な圧力でプレスされ、シートの表面が平滑化されるように構成された装置等が挙げられる。

【0138】

<(b)工程>

(b)工程は、(a)工程を経たシートを、プレス温度が70以上250以下、プレス圧力が3MPa以上100MPa以下でプレス処理を行い、樹脂組成物層を得る工程である。

【0139】

(b)工程でプレス処理を行う方法は特に限定されず、例えば平板プレスで行うことができる。

【0140】

(b)工程は、(a)工程を経たシートを供するものであり、シート単体、キャリアフィルム/シート/金属部の積層体、金属部/シートの積層体等をプレス処理してもよい。本発明の製造方法は接着性に優れた方法であり、金属部とシートを含む積層体をプレス処理する製造方法に適している。

【0141】

(b)工程におけるプレス温度は70以上250以下であり、好ましくは75以上、より好ましくは80以上で、好ましくは240以下、より好ましくは230以下、さらに好ましくは220以下である。この温度範囲であることで高い弾性率と接着性と耐熱性を有する樹脂組成物層が得られる傾向にある。

【0142】

(b)工程におけるプレス圧力は3MPa以上100MPa以下であり、好ましくは3.5MPa以上、より好ましくは4MPa以上である。この圧力範囲であることで耐電圧、熱伝導性、接着性に優れた樹脂組成物層が得られる傾向にある。

【0143】

(b)工程のプレス処理の時間は特に限定されないが、好ましくは5分以上、より好ましくは10分以上で、好ましくは24時間以内である。プレス処理の時間は、後述する熱硬化性樹脂の反応率(B)が60%以上になるような時間であることが好ましい。

【0144】

(b)工程後のシート中に含まれる熱硬化性樹脂の反応率(以下、「反応率(B)」と称す場合がある。)は特に限定されないが、60%以上であることが好ましく、より好ましくは70%以上であり、さらに好ましくは80%以上であり、特に好ましくは80%以上である。反応率(B)の上限は特に限定されないが、100%である。熱硬化性樹脂の反応率(B)が上記範囲であることで、十分な硬化が進み、耐熱性、接着性に優れた樹脂組成物層が得られる傾向にある。

シート中の熱硬化性樹脂の反応率(B)は、(a)工程前および(b)工程後のシートの示差走査熱量測定(DSC)により、40から250まで10/minで昇温した際に得られる発熱ピークの発熱量から下記式により算出される。

$$\text{反応率(B)}(\%) = (1 - ((b)\text{工程後の発熱量} / (a)\text{工程前の発熱量})) \times 100$$

【0145】

(b)工程後の樹脂組成物層の膜厚(Fb)は特に限定されないが、好ましくは10μm以上、より好ましくは20μm以上、さらに好ましくは30μm以上で、好ましくは1000μm以下、より好ましくは800μm以下である。樹脂組成物層の膜厚(Fb)が上記下限以上であることで絶縁性が得られる傾向にあり、上記上限以下であることで熱抵抗を小さくできる傾向にある。

【0146】

<(a)工程と(b)工程の組み合わせ>

(a)工程及び(b)工程のプレス条件、シート及び樹脂組成物層の膜厚は、上述の範囲であれば特に限定されないが、特に以下の組み合わせであることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0147】

プレス温度は、(b)工程のプレス温度を $T_b$ ( )、前記(a)工程のプレス温度を $T_a$ ( )とすると、

$T_b > T_a$ であり、且つ $30 \leq T_b - T_a \leq 220$ であることが好ましい。

$T_b - T_a$ は好ましくは30以上であり、より好ましくは40以上で、好ましくは220以下であり、より好ましくは200以下、さらに好ましくは180以下である。 $T_b - T_a$ が上記範囲であることでシートのハンドリング性と樹脂組成物層の接着性が両立できる傾向にある。

## 【0148】

プレス圧力は、(b)工程のプレス圧力を $P_b$ (MPa)、前記(a)工程のプレス圧力を $P_a$ (MPa)とすると

$P_a > P_b$ であり、且つ $P_a / P_b$ が1.5以上5.0以下であることが好ましい。

$P_a / P_b$ は好ましくは1.5以上であり、より好ましくは1.8以上、さらに好ましくは2以上で、好ましくは5.0以下であり、より好ましくは4.5以下、さらに好ましくは4.0以下である。 $P_a / P_b$ が上記範囲であることで樹脂組成物層内のボイドを低減でき、凝集無機フィラーの形状が適度に維持されることで、耐電圧と熱伝導率に優れた樹脂組成物層を得ることができる。

## 【0149】

樹脂組成物層、シートの膜厚は、(b)工程後の樹脂組成物層の膜厚を $F_b$ 、(a)工程後のシートの膜厚を $F_a$ とすると、その比( $F_b / F_a$ )が、0.7以上1.2以下であることが好ましい。

$F_b / F_a$ は好ましくは0.7以上であり、より好ましくは0.8以上、さらに好ましくは0.85以上で、好ましくは1.2以下であり、より好ましくは1.1以下である。

$F_b / F_a$ が上記範囲であることは(a)工程後にシート内のボイドが効率よく低減され、(b)工程前後での膜厚変化が小さくなることを示しており、耐電圧と熱伝導率に優れた樹脂組成物層を得られる傾向にある。

## 【0150】

本発明においては、(a)工程として、本発明の樹脂組成物を用いてキャリアフィルム上にシートを形成し、キャリアフィルムごとプレス処理を行い、(b)工程として、(a)工程を経たシートと金属部を接した状態で金属部とシートを含む積層体にプレス処理を行うことが、特に好ましい。

## 【0151】

[樹脂組成物層の熱伝導率と耐電圧]

本発明の樹脂組成物層の熱伝導率及び耐電圧は特に限定されないが、熱伝導率は、 $8 \text{ W/mK}$ 以上であることが好ましく、 $9 \text{ W/mK}$ 以上であることがより好ましく、 $10 \text{ W/mK}$ 以上であることがさらに好ましい。

本発明の樹脂組成物層の耐電圧は、 $30 \text{ kV/mm}$ 以上であることが好ましく、 $35 \text{ kV/mm}$ 以上であることがより好ましく、 $40 \text{ kV/mm}$ 以上が特に好ましい。

本発明における熱伝導率及び耐電圧の測定方法は特に限定されないが、後掲の実施例に示す方法が挙げられる。

## 【0152】

[複合成形体]

本発明の複合成形体は、本発明の樹脂組成物層と金属部とが積層一体化されてなるものである。金属部は、本発明の樹脂組成物層の一つの面にのみ設けられていてもよく、2以上の面に設けられてもよい。例えば、樹脂組成物層の一方の面にのみ金属部を有するものであってもよく、両面に金属部を有するものであってもよい。また、金属部は、パターンニングされていてもよい。

## 【0153】

10

20

30

40

50

このような本発明の複合成形体は、例えば金属部を基材（キャリアフィルム）として用い、この基材上に、本発明の樹脂組成物をシート状に形成し、前述の（a）工程、（b）工程のプレスを行うことで製造することができる。（b）工程時に別の金属板と重ねることで両面に金属部を有する複合成形体を得ることもできる。

【0154】

また、本発明の複合成形体は、金属部とは別の基材（キャリアフィルム）上に形成したシート状の樹脂組成物を（a）工程後にキャリアフィルムから剥して、金属部となる金属部材上に重ね、（b）工程のプレスを行うことにより製造することもできる。

【0155】

この場合は、剥離剤により処理されていてもよいPET等のキャリアフィルム上に塗布すること以外は上記と同様にして本発明のシート状の樹脂組成物を（a）工程後にキャリアフィルムから剥して、このシート状の樹脂組成物を別の金属板上に載置し、或いは2枚の金属板間に挟んだ状態で、（b）工程のプレスを行うことにより一体化すればよい。

10

【0156】

金属板としては、銅、アルミニウム、ニッケルメッキされた金属等よりなる厚さ10 $\mu$ m～10cm程度の金属板を用いることができる。金属板の表面は物理的に粗化处理がなされていてもよいし、化学的に表面処理剤等で処理されていてもよい。樹脂組成物層と金属板との接着性の観点から、これらの処理がなされていることがより好ましい。

【0157】

[半導体デバイス]

20

本発明の複合成形体は半導体デバイスとして用いることができる。特に、高温で作動させることにより高出力・高密度化が可能なパワー半導体デバイスにおいて有効に用いることができる。

【実施例】

【0158】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

下記の実施例における各種の条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における好ましい範囲と同様に、本発明の好ましい範囲を示すものである。本発明の好ましい範囲は前記した実施態様における好ましい範囲と下記実施例の値または実施例同士の値の組合せにより示される範囲を勘案して決めることができる。

30

【0159】

[原材料]

実施例及び比較例で用いた原材料は以下の通りである。

【0160】

<熱硬化性樹脂>

樹脂成分1：特開2006-176658号公報の実施例に開示されるエポキシ樹脂の製造方法に準拠して製造したエポキシ樹脂

ポリスチレン換算の重量平均分子量：30,000

エポキシ当量：9,000g/当量

40

樹脂成分2：ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂 重量平均分子量：600以下

樹脂成分3：ビフェニル型固体エポキシ樹脂 重量平均分子量：600以下

樹脂成分4：一分子当たりグリシジル基を4個以上有する構造を含む非芳香族系多官能エポキシ樹脂 重量平均分子量：600以下

【0161】

<凝集無機フィラー>

無機フィラー1：国際公開第2015/561028号の実施例に開示される窒化ホウ素凝集粒子の製造方法に準拠して製造した、カードハウス構造を有する窒化ホウ素凝集粒子

新モース硬度：2

体積平均粒子径：45 $\mu$ m

50

## 【 0 1 6 2 】

< その他のフィラー >

無機フィラー 2 : アドマテックス社製、球状アルミナ粒子

新モース硬度 : 9

体積平均粒子径 : 6 . 5 μ m

熱伝導率 : 2 0 ~ 3 0 W / m · K

## 【 0 1 6 3 】

< 硬化剤 >

硬化剤 1 : 明和化成社製「 M E H - 8 0 0 0 H 」

フェノール樹脂系硬化剤

10

## 【 0 1 6 4 】

< 硬化触媒成分 >

硬化触媒 1 : 四国化成社製「キュアゾール 2 E 4 M Z - A 」

硬化触媒 2 : 四国化成社製「キュアゾール 2 P H Z - P W 」

## 【 0 1 6 5 】

[ 測定方法 ]

< 熱硬化性樹脂の反応率 >

( a ) 工程 , ( b ) 工程の各工程の前後で形成したシート ( ( b ) 工程後は樹脂組成物層 ) について示差走査熱量測定 ( D S C ) を行い、4 0 から 2 5 0 まで 1 0 / m i n で昇温した際に得られる発熱ピークの発熱量から、下記式より、それぞれ反応率を算出した。

20

( a ) 工程の反応率 ( A ) ( % ) = ( 1 - ( ( a ) 工程後の発熱量 / ( a ) 工程前の発熱量 ) ) × 1 0 0

( b ) 工程の反応率 ( B ) ( % ) = ( 1 - ( ( b ) 工程後の発熱量 / ( a ) 工程前の発熱量 ) ) × 1 0 0

## 【 0 1 6 6 】

< 樹脂組成物層の厚さ方向の熱伝導率 >

熱抵抗測定装置 ( 株式会社メンターグラフィックス製、製品名「 T 3 s t e r 」 ) を用いて、同一組成・同一条件で作製した厚さの異なる樹脂組成物層の熱抵抗値を測定し、熱抵抗値を厚さに対してプロットしたグラフの傾きから、熱伝導率を求めた。

30

## 【 0 1 6 7 】

< 樹脂組成物層の耐電圧 >

絶縁油中にて、樹脂組成物層に印加する電圧を 1 分ごとに 5 0 0 V ずつ昇圧していき、樹脂組成物層が破壊される電圧を求めた。得られた破壊電圧の値を膜厚 1 m m 当たりの破壊電圧に換算して耐電圧 ( k V / m m ) の値を得た。

## 【 0 1 6 8 】

< シートのハンドリング性試験 ( マンドレル試験 ) >

( a ) 工程後のキャリアフィルム付きシートを J I S K 5 6 0 0 - 5 - 1 に従い、2 4 でキャリアフィルムを内側にして屈曲試験を行った。8 m m 直径のマンドレルを用いて 1 8 0 ° の折曲げ試験を行い、目視で罅や剥がれのあるものを x、罅や剥がれのないものを O とした。

40

## 【 0 1 6 9 】

[ 実施例 1 ]

自転公転式攪拌装置を用いて、樹脂成分 1、樹脂成分 2、樹脂成分 4、硬化剤 1、硬化触媒 1、無機フィラー 1、無機フィラー 2 を下記表 1 の組成 A に記載の質量比となるように混合して混合物とした。この混合物を調製する際、上記混合物が塗布スラリーのうち、6 3 質量 % ( 固形分濃度 ) となるように、メチルエチルケトンとシクロヘキサノン を各 1 8 . 5 質量 % ずつ用いてスラリー状の樹脂組成物を調製した。

## 【 0 1 7 0 】

得られたスラリー状の樹脂組成物をドクターブレード法で P E T フィルム上に塗布し、

50

60 で120分間加熱乾燥を行った後に、(a)工程として平板プレス機を用いてPETフィルムごと、50、147MPaで10分間加圧を行い、厚さ150μmのシートを得た。シート中のメチルエチルケトン及びシクロヘキサノンの合計の含有量は1質量%以下(固形分濃度99質量%以上)であった。

(a)工程後のシート内の熱硬化性樹脂の反応率(A)は10%未満であった。

【0171】

(a)工程を経たシート上に銅製の基板を積層した後、(b)工程として175、9.8MPaで30分間硬化を行い、樹脂組成物層を得た。樹脂組成物層の厚さは141μmであり、(b)工程後の膜厚/(a)工程後の膜厚の比(Fb/Fa)は0.94であった。シートのハンドリング性の評価(マンドレル試験)結果を表2Aに示す。

10

(b)工程後の樹脂組成物層中の熱硬化性樹脂の反応率(B)は90%以上であり、樹脂組成物層の耐電圧は53kV/mmであった。

【0172】

実施例1の樹脂組成物層の熱伝導率の測定は、同組成、同(a)、(b)工程を経た以下のサンプルについて行った。

(a)工程後のシート状の樹脂組成物をPETフィルムで挟み、(b)工程の所定の圧力と温度で硬化して、樹脂組成物層を得た。

また、同様の方法で、(a)工程後のシートのキャリアフィルムを剥がした上で、2枚重ね、3枚重ね、4枚重ねした各サンプルをPETフィルムで挟み、(b)工程で所定の圧力/温度で処理することにより、厚みの異なる4種類の樹脂組成物層を得た。該樹脂組成物層の熱伝導率を上記の方法で測定したところ、15W/mKであった。

20

これらの結果を表2Aにまとめて示す。

【0173】

<実施例2~6、比較例1~7>

実施例1の方法に準拠し、表1に示す組成A又はBにて樹脂組成物を作製し、表2A、2Bに示すプレス条件とプレス方法で処理を行った。結果を表2A、2Bにまとめて示す。

【0174】

【表1】

	原材料の混合質量比(質量部)	
	組成A	組成B
無機フィラー1	205	217
無機フィラー2	81	81
樹脂成分1	28	25
樹脂成分2	28	-
樹脂成分3	-	41
樹脂成分4	27	20
硬化剤1	30	14
硬化触媒1	1.7	1
硬化触媒2	-	1

30

40

【0175】

50

【表 2 A】

樹脂組成物 組成		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
		組成A	組成B	組成B	組成B	組成B	組成B
(a)工程	プレス処理	平板プレス	平板プレス	静水圧プレス	平板プレス	平板プレス	平板プレス
	プレス温度 (Ta)、時間	50°C, 10min	60°C, 10min	60°C, 10min	50°C, 10min	50°C, 10min	100°C, 10min
	プレス圧力 (Pa)	147MPa	147MPa	147MPa	100MPa	80MPa	40MPa
(b)工程	プレス温度 (Tb)、時間	175°C, 30min	175°C, 30min	175°C, 30min	175°C, 30min	175°C, 30min	175°C, 30min
	プレス圧力 (Pb)	9.8MPa	9.8MPa	9.8MPa	9.8MPa	9.8MPa	9.8MPa
(a)工程後の熱硬化性樹脂の反応率 (A)		<10%	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%
(a)工程後のシートの屈曲性 (マンドレル試験8mmφ)		○	○	○	○	○	-
Tb-Ta		125°C	115°C	115°C	125°C	125°C	75°C
(b)工程後の熱硬化性樹脂の反応率 (B)		>90%	>90%	>90%	>90%	>90%	>90%
Pa/Pb		15	15	15	10.2	8.2	2
Fb/Fa		0.94	0.96	0.96	0.94	0.93	0.92
耐電圧 (kV/mm)		53	56	57	51	50	39
熱伝導率 (W/mK)		15	16	16	15	15	14
プレス条件・プレス方法							

【 0 1 7 6】

10

20

30

40

50

【表 2 B】

樹脂組成物 組成	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6		比較例7	
	組成B	平板プレス	組成B	平板プレス	組成B	平板プレス	組成B	静水圧プレス	組成B	平板プレス	組成B	平板プレス	組成B	平板プレス
(a)工程	なし	なし	なし	60°C, 10min	60°C, 10min	60°C, 10min	60°C, 10min	60°C, 10min	100°C, 1min	50°C, 10min	50°C, 10min	130°C, 10min	130°C, 10min	130°C, 10min
				147MPa	147MPa	147MPa	147MPa	147MPa	10MPa	10MPa	10MPa	40MPa	40MPa	40MPa
(b)工程	175°C, 30min	175°C, 30min	175°C, 30min	175°C, 30min	175°C, 30min	175°C, 30min	175°C, 30min	175°C, 30min	175°C, 30min	175°C, 30min	175°C, 30min	175°C, 30min	175°C, 30min	175°C, 30min
	9.8MPa	9.8MPa	2MPa	2MPa	2MPa	2MPa	2MPa	2MPa	9.8MPa	9.8MPa	9.8MPa	9.8MPa	9.8MPa	9.8MPa
(a)工程後の熱硬化性樹脂の反応率(A)	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%	<10%	>10%
(a)工程後のシートの屈曲性(マンドレル試験8mmφ)	x	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x	x	x
Tb-Ta	-	115°C	115°C	115°C	115°C	115°C	115°C	115°C	75°C	125°C	125°C	45°C	45°C	45°C
(b)工程後の熱硬化性樹脂の反応率(B)	>90%	>90%	>90%	>90%	>90%	>90%	>90%	>90%	>90%	>90%	>90%	>90%	>90%	>90%
Pa/Pb	-	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	1.02	1.02	1.02	4.08	4.08	4.08
Fb/Fa	0.65	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.99	1.02	1.02	-	-	-
耐電圧 (kV/mm)	12	21	21	21	21	21	21	21	18	20	20	20	20	20
熱伝導率(W/mK)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

10

20

30

40

## 【0177】

表 2 A , 2 B より、本発明に従って、( a ) 工程、( b ) 工程で所定の圧力 / 温度で処理することにより、耐電圧、熱伝導率が良好な樹脂組成物層が得られることがわかる。

## 【0178】

本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2020年4月8日付で出願された日本特許出願2020-069766に基づいており、その全体が引用により援用される。

50

---

フロントページの続き

三菱ケミカル株式会社内

(72)発明者 渡邊 朗

東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内

審査官 家城 雅美

(56)参考文献 特開2016-079304(JP,A)

特許第5679083(JP,B2)

国際公開第2019/176074(WO,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B29C 43/14

B29C 43/18

B29C 43/58