

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

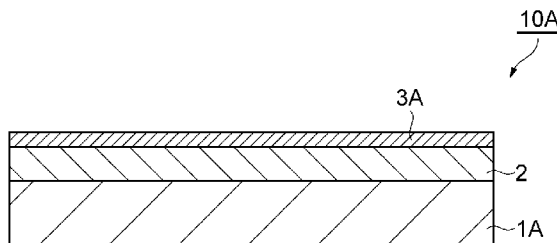
WO 2023/189610 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
B32B 15/08 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
C08K 3/01 (2018.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/010135
- (22) 国際出願日: 2023年3月15日(15.03.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-060343 2022年3月31日(31.03.2022) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 権田 悠平 (GONDA Yuhei); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 熊谷 良太 (KUMAGAI Ryota); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 市川 勇 (ICHIKAWA Isamu); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 仲澤 智弘 (NAKAZAWA Tomohiro); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 小暮 克迪 (KOGURE Katsumichi); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デン

(54) Title: RESIN COMPOSITION, INSULATING RESIN CURED BODY, LAMINATE, AND CIRCUIT SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、絶縁性樹脂硬化体、積層体、及び回路基板

[図1]



(57) Abstract: A resin composition containing a thermosetting resin, an inorganic filler, a copolymer, and an inorganic ion scavenger, wherein the copolymer has a (meth)acrylic monomer unit A having an anionic group, a (meth)acrylic monomer unit B having a cationic group, and a (meth) acrylic monomer unit C other than the (meth)acrylic monomer unit A and the (meth)acrylic monomer unit B, the inorganic ion scavenger comprises both an anion exchanger and a cation exchanger, or an amphoteric ion exchanger, the content of the inorganic ion scavenger is 0.1-50 parts by mass per 100 parts by mass

[続葉有]

WO 2023/189610 A1

カ株式会社内 Tokyo (JP). 根橋 伊吹(NEBASHI Ibuki); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

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

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

of the total of the thermosetting resin and the copolymer, and the content of the copolymer is 0.01-10 parts by mass per 100 parts by mass of the inorganic filler.

(57) 要約: 樹脂組成物は、熱硬化性樹脂と、無機充填材と、共重合体と、無機イオン捕捉剤と、を含有し、共重合体が、アニオン性基を有する(メタ)アクリル系単量体単位Aと、カチオン性基を有する(メタ)アクリル系単量体単位Bと、(メタ)アクリル系単量体単位A及び(メタ)アクリル系単量体単位B以外の(メタ)アクリル系単量体単位Cと、を有し、無機イオン捕捉剤が、陰イオン交換体及び陽イオン交換体の両方、又は両イオン交換体を含み、無機イオン捕捉剤の含有量が、熱硬化性樹脂及び共重合体の合計100質量部に対して0.1~50質量部であり、共重合体の含有量が、無機充填材100質量部に対して0.01~10質量部である。

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、絶縁性樹脂硬化体、積層体、及び回路基板

技術分野

[0001] 本発明は、回路基板（金属ベース回路基板）の絶縁層の製造に好適に用いられる樹脂組成物、絶縁性樹脂硬化体、積層体、及び回路基板に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子をはじめとする電子・電気部品を搭載して混成集積回路を形成するための回路基板として、これまで様々な回路基板が実用化されている。回路基板は、基板材質に基づいて、樹脂回路基板、セラミックス回路基板、金属ベース回路基板等に分類されている。

[0003] 樹脂回路基板は、安価ではあるが基板の熱伝導性が低いので比較的小さな電力で利用される用途に制限される。セラミックス回路基板は、電気絶縁性及び耐熱性が高いというセラミックスの特徴から、比較的大きな電力で利用される用途に適するが、高価であるという欠点を有している。一方、金属ベース回路基板は、両者の中間的な性質を有し、比較的大きな電力で利用される汎用的な用途、例えば、冷蔵庫用インバーター、業務用空調用インバーター、産業用ロボット用電源、自動車用電源等の用途に好適である。

[0004] 例えば、特許文献1には、特定のエポキシ樹脂、硬化剤及び無機充填材を必須成分とする回路基板用組成物を用いて、応力緩和性、耐熱性、耐湿性及び放熱性に優れた回路基板を得る方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-266533号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] セラミックス回路基板を金属ベース回路基板に代替することができれば、

生産性の向上が期待できる。また、セラミックス回路基板は、ヒートサイクル時に基板上ではんだクラックが生じやすいという課題があるが、金属ベース回路基板への代替により、はんだクラックの発生抑制が期待できる。一方、セラミックス回路は、比較的大きな電力で利用される用途に適しているため、セラミックス回路基板を金属ベース回路基板に代替するにあたって、金属ベース回路基板には直流高電圧印加に対する絶縁信頼性（特に高温高湿度条件下における絶縁信頼性）の向上が求められている。

[0007] そこで、本発明は、高温高湿度（85℃、85%RH）条件下における直流高電圧印加に対して優れた絶縁信頼性を有する絶縁層を形成可能な樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、当該樹脂組成物の硬化体である絶縁性樹脂硬化体、当該絶縁性樹脂硬化体を用いた積層体及び回路基板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下に示す態様を含む。

(1) 熱硬化性樹脂と、無機充填材と、共重合体と、無機イオン捕捉剤と、を含有し、前記共重合体が、アニオン性基を有する（メタ）アクリル系単量体単位Aと、カチオン性基を有する（メタ）アクリル系単量体単位Bと、前記（メタ）アクリル系単量体単位A及び前記（メタ）アクリル系単量体単位B以外の（メタ）アクリル系単量体単位Cと、を有し、前記無機イオン捕捉剤が、陰イオン交換体及び陽イオン交換体の両方、又は両イオン交換体を含み、前記無機イオン捕捉剤の含有量が、前記熱硬化性樹脂100質量部に対して0.1～50質量部である、樹脂組成物。

(2) 前記無機充填材の熱伝導率が20W/m・K以上である、(1)に記載の樹脂組成物。

(3) 前記無機充填材の含有量が、前記樹脂組成物の全体積に対して30～70体積%である、(1)又は(2)に記載の樹脂組成物。

(4) 前記無機イオン捕捉剤が、Bi、Zr、及びSbからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、(1)～(3)のいずれかに記載の樹脂組成物

。

(5) 前記無機イオン捕捉剤の平均粒子径が $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ である、(1)～(4)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(6) 前記共重合体に対する前記無機イオン捕捉剤の質量比率が $0.001 \sim 10000$ である、(1)～(5)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(7) X線回折測定において $2\theta = 11 \sim 15^\circ$ の範囲内にピークを有する、(1)～(6)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(8) 前記熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である、(1)～(7)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(9) (1)～(8)のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化体である、絶縁性樹脂硬化体。

(10) 第一の金属層と、前記第一の金属層の一方の面上に配置された絶縁層と、前記絶縁層の前記第一の金属層とは反対側の面上に配置された第二の金属層と、を備え、前記絶縁層が、(9)に記載の絶縁性樹脂硬化体である、積層体。

(11) 金属層と、前記金属層の一方の面上に配置された絶縁層と、前記絶縁層の前記金属層とは反対側の面上に配置された金属回路部と、を備え、前記絶縁層が、(9)に記載の絶縁性樹脂硬化体である、回路基板。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、高温高湿度(85℃、85%RH)条件下における直流高電圧印加に対して優れた絶縁信頼性を有する絶縁層を形成可能な樹脂組成物が提供される。また、本発明によれば、当該樹脂組成物の硬化体である絶縁性樹脂硬化体、当該絶縁性樹脂硬化体を用いた積層体及び回路基板が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]積層体の一実施形態を示す断面図である。

[図2]回路基板の一実施形態を示す断面図である。

発明を実施するための形態

- [0011] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。
- [0012] 本発明の一実施形態は、熱硬化性樹脂と、無機充填材と、共重合体と、無機イオン捕捉剤と、を含有する樹脂組成物である。
- [0013] 熱硬化性樹脂としては、例えば、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネート樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、及び不飽和ポリエステル樹脂が挙げられる。熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂を含んでよい。熱硬化性樹脂は、一種単独で又は二種以上の組合せで用いることができる。
- [0014] 熱硬化性樹脂の含有量は、絶縁性の更なる向上の観点から、樹脂組成物の全質量に対して、10質量%以上、20質量%以上、又は25質量%以上であってもよい。熱硬化性樹脂の含有量は、熱伝導性の向上の観点から、樹脂組成物の全質量に対して、50質量%以下、40質量%以下、又は30質量%以下であってもよい。
- [0015] 無機充填材は、例えば、絶縁性及び熱伝導性が求められる用途に用いられる公知の無機充填材であってもよい（但し、後述の無機イオン捕捉剤に該当するものは除く）。無機充填材は、例えば、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、及び酸化マグネシウムからなる群より選ばれる一種以上を含んでよく、高温環境下での絶縁信頼性に更に優れる観点から、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、及び窒化アルミニウムからなる群より選ばれる一種以上を含んでよく、酸化アルミニウム、窒化ホウ素、及び窒化アルミニウムからなる群より選ばれる一種以上を含んでよい。
- [0016] 無機充填材の形状は、例えば、粒子状、鱗片状、多角形状等であってもよい。無機充填材の平均粒子径は、熱伝導性の向上の観点から、0.05 μm 以上、0.1 μm 以上、5 μm 以上、10 μm 以上、20 μm 以上、30 μm 以上、又は40 μm 以上であってもよく、絶縁性の更なる向上の観点から、200 μm 以下、150 μm 以下、100 μm 以下80 μm 以下、60 μm 以下、又は40 μm 以下であってもよい。本明細書において、無機充填材

の平均粒子径は、無機充填材の体積基準の粒度分布におけるd50径を意味する。無機充填材の体積基準の粒度分布は、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定される。

- [0017] 無機充填材の熱伝導率は、 $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、 $50\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、 $100\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、又は $150\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であってもよく、 $3500\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下、 $2000\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下、 $600\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下、 $300\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下、又は $200\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下であってもよい。
- [0018] 無機充填材は、互いに平均粒子径の異なる二種以上の無機充填材を含有してよい。例えば、無機充填材は、平均粒子径が $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上の第一の無機充填材と、平均粒子径が $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下の第二の無機充填材とを含んでよい。このような無機充填材によれば、第一の無機充填材同士の隙間に第二の無機充填材が充填されることで、充填密度が増し、熱伝導性の向上に寄与する。
- [0019] 第一の無機充填材の平均粒子径は、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上又は $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下又は $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。第二の無機充填材の平均粒子径は、 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下又は $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上又は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよい。
- [0020] 無機充填材の含有量は、熱伝導性の向上の観点から、樹脂組成物の全質量に対して、 $30\text{ 質量}\%$ 以上、 $40\text{ 質量}\%$ 以上、 $50\text{ 質量}\%$ 以上、又は $60\text{ 質量}\%$ 以上であってもよい。無機充填材の含有量は、絶縁性の更なる向上の観点から、樹脂組成物の全質量に対して、 $80\text{ 質量}\%$ 以下、 $75\text{ 質量}\%$ 以下、 $70\text{ 質量}\%$ 以下、又は $65\text{ 質量}\%$ 以下であってもよく、高温又は高温高湿度環境下での高電圧に対する絶縁信頼性に更に優れる金属ベース基板が得られる観点から、好ましくは $65\text{ 質量}\%$ 以下である。
- [0021] 無機充填材の含有量は、熱伝導性の向上の観点から、樹脂組成物の全体積に対して、 $20\text{ 体積}\%$ 以上、 $30\text{ 体積}\%$ 以上、 $40\text{ 体積}\%$ 以上、 $45\text{ 体積}\%$ 以上、又は $50\text{ 体積}\%$ 以上であってもよい。無機充填材の含有量は、絶縁性の更なる向上の観点から、樹脂組成物の全体積に対して、 $80\text{ 体積}\%$ 以下、 $70\text{ 体積}\%$ 以下、 $60\text{ 体積}\%$ 以下、 $55\text{ 体積}\%$ 以下、又は $50\text{ 体積}\%$ 以下で

あってもよく、高温又は高温高湿度環境下での高電圧に対する絶縁信頼性に更に優れる金属ベース基板が得られる観点から、好ましくは55体積%以下である。無機充填材の含有量は、樹脂組成物の全体積に対して、20~80体積%又は30~70体積%であってもよい。

[0022] 共重合体は、アニオン性基を有する(メタ)アクリル系単量体単位A(以下「単位A」ともいい、単位Aを与える単量体を「単量体A」ともいう)と、カチオン性基を有する(メタ)アクリル系単量体単位B(以下「単位B」ともいい、単位Bを与える単量体を「単量体B」ともいう)と、(メタ)アクリル系単量体単位A及び(メタ)アクリル系単量体単位B以外の(メタ)アクリル系単量体単位C(以下「単位C」ともいい、単位Cを与える単量体を「単量体C」ともいう)を有する。なお、共重合体は、アニオン性基及びカチオン性基の両方を有する(メタ)アクリル系単量体単位(単位X)を有していてもよい。この場合、単位Xは、単位Aに該当しかつ単位Bにも該当するものとみなす。言い換えれば、単位Xを有する共重合体は、単位A及び単位Bの両方を有するものとみなす。

[0023] 本明細書において、「単量体」は、重合前の重合性基を有するモノマーを意味する。「単量体単位」は、当該単量体に由来し、共重合体を構成する構造単位を意味する。「(メタ)アクリル系単量体」は、(メタ)アクリロイル基を有する単量体を意味する。「(メタ)アクリル系単量体」は、アクリル系単量体及びそれに対応するメタクリル系単量体を意味し、「(メタ)アクリロイル基」等の類似表現も同様の意味である。

[0024] 共重合体は、単位A、単位B、及び単位Cをそれぞれ一種又は二種以上有している。共重合体は、ランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよい。単量体A、単量体B、及び単量体Cは、それぞれ、(メタ)アクリロイル基を一つ有する単量体(単官能の(メタ)アクリル系単量体)であってもよく、(メタ)アクリロイル基を二つ以上有する単量体(多官能の(メタ)アクリル系単量体)であってもよく、好ましくは単官能の(メタ)アクリル系単量体である。

- [0025] 単位Aが有するアニオン性基は、例えば、カルボキシル基、リン酸基、フェノール性ヒドロキシ基、及びスルホン酸基からなる群より選ばれる一種以上である。当該アニオン性基は、無機充填材の分散性を更に向上させる観点から、好ましくは、カルボキシル基、リン酸基、及びフェノール性ヒドロキシ基からなる群より選ばれる一種以上である。
- [0026] 単位Aは、無機充填材の分散性を更に向上させる観点から、好ましくは、アニオン性基に結合した電子吸引性基を更に有する。電子吸引性基は、アニオン性基のアニオンを安定化させる作用を有する。電子吸引性基としては、例えばハロゲン基（ハロゲノ基ともいう）が挙げられる。電子吸引性基が結合したアニオン性基としては、例えば、カルボキシル基の α 位の炭素原子にハロゲン基が結合した基が挙げられる。
- [0027] 単位Aは、アニオン性基に結合した電子供与性基を有さなくてよい。電子供与性基は、アニオン性基のアニオンを不安定化させる場合がある。電子供与性基としては、例えばメチル基が挙げられる。
- [0028] 単量体Aとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アシッドホスホキシプロピルメタクリレート、アシッドホスホキシポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート、アシッドホスホキシポリオキシプロピレングリコールモノメタクリレート、リン酸変性エポキシアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、4-ヒドロキシフェニルアクリレート、4-ヒドロキシフェニルメクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。単量体Aは、無機充填材の分散性を更に向上させる観点から、好ましくは、アクリル酸、2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、4-ヒドロキシフェニルメクリレート、及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸からなる群より選ばれる一種以上であり、より好ましくはアクリル酸である。
- [0029] 単位Bが有するカチオン性基は、例えば、第一級アミノ基、第二級アミノ

基、第三級アミノ基、及び第四級アンモニウム塩基からなる群より選ばれる一種以上である。当該カチオン性基は、無機充填材の分散性を更に向上させる観点から、好ましくは第三級アミノ基である。

[0030] 単位Bは、無機充填材の分散性を更に向上させる観点から、好ましくは、カチオン性基に結合した電子供与性基を更に有する。電子供与性基は、カチオン性基のカチオンを安定化させる作用を有する。電子供与性基としては、例えばメチル基が挙げられる。電子供与性基が結合したカチオン性基としては、例えば、アミノ基の α 位の炭素原子にメチル基が結合した基が挙げられる。

[0031] 単位Bは、カチオン性基に結合した電子吸引性基を有さなくてよい。電子吸引性基は、カチオン性基のカチオンを不安定化させる場合がある。電子吸引性基としては、例えばカルボキシル基が挙げられる。

[0032] 単量体Bとしては、例えば、1-アミノエチルアクリレート、1-アミノプロピルアクリレート、1-アミノエチルメタクリレート、1-アミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、*t*-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート四級塩、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレートベンジルクロライド四級塩等が挙げられる。単量体Bは、無機充填材の分散性を更に向上させる観点から、好ましくは、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート及び2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレートからなる群より選ばれる一種以上であり、より好ましくは1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレートである。

[0033] 単位Cは、カチオン性基及びアニオン性基のいずれも含まない(メタ)アクリル系単量体である。単位Cは、(メタ)アクリロイル基に加えて、両親媒性基、疎水性基、又は親水性基を有していてもよい。両親媒性基としては

、例えばオキシアルキレン基が挙げられる。疎水性基としては、例えば、シロキサン基及び炭化水素基が挙げられる。親水性基としては、例えばリン酸エステル基が挙げられる。なお、ここでいう炭化水素基には、メタクリロイル基を構成するメチル基は含まれない（以下、単位Cにおける炭化水素基について同様）。

[0034] 単位Cは、樹脂組成物が樹脂を更に含有する場合の共重合体と樹脂との親和性又は相溶性の観点から、オキシアルキレン基、シロキサン基、及び炭化水素基からなる群より選ばれる一種以上を有し、より好ましくは、シロキサン基及び炭化水素基からなる群より選ばれる一種以上を有する。

[0035] オキシアルキレン基を有する（メタ）アクリル系単量体としては、例えば、エトキシカルボニルメチル（メタ）アクリレート、フェノールエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、フェノール（エチレンオキサイド2モル変性）（メタ）アクリレート、フェノール（エチレンオキサイド4モル変性）（メタ）アクリレート、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノール（エチレンオキサイド4モル変性）（メタ）アクリレート、ノニルフェノール（エチレンオキサイド8モル変性）（メタ）アクリレート、ノニルフェノール（プロピレンオキサイド2.5モル変性）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性フタル酸（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性コハク酸（メタ）アクリレート、及びテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0036] シロキサン基を有する（メタ）アクリル系単量体としては、例えば、 α -ブチル- ω -（3-メタクリロキシプロピル）ポリジメチルシロキサンが挙げられる。炭化水素基を有する（メタ）アクリル系単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メ

タ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、及びメトキシ化シクロデカトリエン (メタ) アクリレートが挙げられる。

[0037] リン酸エステル基を有する (メタ) アクリル系単量体としては、例えば、(メタ) アクリロイルオキエチルジアルキルホスフェートが挙げられる。

[0038] 単量体Cは、上記以外にも、例えばヒドロキシ基を有する (メタ) アクリル系単量体であってもよい。ヒドロキシ基を有する (メタ) アクリル系単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、及び3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートが挙げられる。

[0039] 単量体Cは、例えば、アミド結合を有する (メタ) アクリル系単量体であってもよい。アミド結合を有する (メタ) アクリル系単量体としては、例えば、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミド、N-イソプロピル (メタ) アクリルアミド、ダイアセトン (メタ) アクリルアミド、及びアクリロイルモルホリンが挙げられる。

[0040] 単量体Cは、例えば、多官能の (メタ) アクリル系単量体であってもよい。多官能の (メタ) アクリル系単量体としては、例えば、1, 3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルジ (メタ) アクリレート、2-エチル-2-ブチル-プロパンジオール (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、ステアリン酸変

性ペンタエリストールジ（メタ）アクリレート、2-（1，2-シクロヘキサカルボキシイミド）エチル（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、及びビスフェノール構造を有する多官能（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0041] 単位Aの含有量は、単位A、単位B、及び単位Cの合計（言い換えれば、共重合体が有する全単量体単位の合計。以下同様。）100モル%に対して、0.03モル%以上、0.1モル%以上、0.5モル%以上、1モル%以上、2モル%以上、3モル%以上、4モル%以上、又は5モル%以上であってもよく、70モル%以下、60モル%以下、50モル%以下、40モル%以下、30モル%以下、20モル%以下、15モル%以下、10モル%以下、又は5モル%以下であってもよい。単位Aの含有量が0.03モル%以上であることにより、無機充填材の分散性がより向上する傾向にある。単位Aの含有量が70モル%以下であることにより、樹脂組成物の粘性がより低下し、樹脂組成物のハンドリング性がより向上する傾向にある。

[0042] 単位Bの含有量は、単位A、単位B、及び単位Cの合計100モル%に対して、0.02モル%以上、0.05モル%以上、0.07モル%以上、又は0.1モル%以上であってもよく、20モル%以下、10モル%以下、5モル%以下、3モル%以下、1モル%以下、0.5モル%以下、又は0.1モル%以下であってもよい。単位Bの含有量が0.02モル%以上であることにより、共重合体の無機充填材に対する親和性がより良好となる傾向にある。単位Bの含有量が20モル%以下であることにより、樹脂組成物の粘性がより低下し、樹脂組成物のハンドリング性がより向上する傾向にある。

[0043] 単位Cの含有量は、単位A、単位B、及び単位Cの合計100モル%に対して、10モル%以上、20モル%以上、30モル%以上、40モル%以上、50モル%以上、60モル%以上、70モル%以上、80モル%以上、90モル%以上、92モル%以上、又は94モル%以上であってもよく、99.8モル%以下、99モル%以下、98モル%以下、97モル%以下、96モル%以下、又は95モル%以下であってもよい。単位Cの含有量が10モ

ル%以上であることにより、樹脂組成物の粘性がより低下し、樹脂組成物のハンドリング性がより向上する傾向にある。単位Cの含有量が99.8モル%以下であることにより、共重合体の無機充填材に対する親和性がより良好となる傾向にある。

[0044] 単位A及び単位Bの含有量の合計は、単位A、単位B、及び単位Cの合計100モル%に対して、0.05モル%以上、0.2モル%以上、1モル%以上、2モル%以上、3モル%以上、4モル%以上、又は5モル%以上であってもよく、90モル%以下、80モル%以下、70モル%以下、60モル%以下、50モル%以下、40モル%以下、30モル%以下、20モル%以下、10モル%以下、8モル%以下、又は6モル%以下であってもよい。単位A及び単位Bの含有量の合計が0.05モル%以上であることにより、無機充填材の分散性がより向上する傾向にある。単位A及び単位Bの含有量の合計が90モル%以下であることにより、樹脂組成物のハンドリング性がより向上する傾向にある。

[0045] 単位Bに対する単位Aのモル比（単位A／単位B）は、0.01以上、0.9以上、1以上、5以上、10以上、20以上、30以上、40以上、又は50以上であってもよく、200以下、150以下、100以下、90以下、80以下、70以下、60以下、50以下、40以下、30以下、20以下、15以下、又は10以下であってもよい。単位Bに対する単位Aのモル比が上記範囲内であることにより、無機充填材の分散性がより向上する傾向にある。

[0046] 共重合体の重量平均分子量は、1,000以上、5,000以上、7,000以上、10,000以上、20,000以上、30,000以上、40,000以上、又は50,000以上であってもよく、1,000,000以下、500,000以下、300,000以下、100,000以下、90,000以下、80,000以下、70,000以下、又は60,000以下であってもよい。共重合体の重量平均分子量が1,000以上であることにより、樹脂組成物が高温環境下で長時間保管された場合であっても、無

機充填材の分散性を維持し、樹脂組成物の硬度上昇を抑制することができる。加えて、樹脂組成物の形状保持性が向上し、斜面や垂直な面に塗布した際に、樹脂組成物のずれやたれ落ちが抑制される。共重合体の重量平均分子量が1,000,000以下であることにより、樹脂組成物の粘性がより低下し、樹脂組成物のハンドリング性がより向上する傾向にある。共重合体の重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法を用いて、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量として求められる。

[0047] 共重合体は、単量体A、単量体B、及び単量体Cを公知の重合方法により重合することにより得られる。重合方法としては、例えばラジカル重合及びアニオン重合が挙げられる。重合方法は、好ましくはラジカル重合である。

[0048] ラジカル重合に用いられる重合開始剤は、熱重合開始剤又は光重合開始剤であってもよい。熱重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、及び、過酸化ベンゾイル、tert-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド等の有機過酸化物が挙げられる。光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン誘導体が挙げられる。重合開始剤は、ATRP、RAFT等のリビングラジカル重合に用いる公知の重合開始剤であってもよい。

[0049] 重合条件は、単量体の種類、重合開始剤等に応じて、適宜調整することができる。共重合体がランダム共重合体である場合、各単量体を予め混合して重合してよい。共重合体がブロック共重合体である場合、各単量体を重合系に順次添加してよい。

[0050] 共重合体の含有量は、無機充填材100質量部に対して、0.01~10質量部である。共重合体の含有量がこの範囲内であることにより、高温高湿度（85℃、85%RH）条件下における直流高電圧印加に対して優れた絶縁信頼性を有する絶縁層を形成可能な樹脂組成物が得られる。共重合体の含有量は、無機充填材100質量部に対して、0.05質量部以上、0.1質量部以上、0.5質量部以上、1質量部以上、2質量部以上、3質量部以上、又は4質量部以上であってもよく、9質量部以下、8質量部以下、7質量

部以下、6質量部以下、5質量部以下、又は4質量部以下であってもよい。

[0051] 共重合体の含有量は、樹脂組成物の全質量に対して、0.1質量%以上、0.5質量%以上、1質量%以上、2質量%以上、又は2.5質量%以上であってもよく、10質量%以下、8質量%以下、6質量%以下、5質量%以下、4質量%以下、又は3質量%以下であってもよい。

[0052] 無機イオン捕捉剤は、陽イオン及び陰イオンの少なくとも一方を捕捉する機能を有する（イオン捕捉性を有する）無機材料である。本明細書において「イオン捕捉性」とは、捕捉対象のイオンを無機材料の表面等に吸着する性質、又は無機材料の構造内のイオンと捕捉対象のイオンとのイオン交換により無機材料の構造中に捕捉対象のイオンを導入する性質を意味する。無機イオン捕捉剤の捕捉対象のイオンとしては、Naイオン、Cuイオン、Agイオン等の陽イオン、及びClイオン、Brイオン等の陰イオンが挙げられる。

[0053] 無機イオン捕捉剤は、陰イオン交換体及び陽イオン交換体の両方、又は両イオン交換体を含む。陰イオン交換体は陰イオンを捕捉する無機材料であり、陽イオン交換体は陽イオンを捕捉する無機材料であり、両イオン交換体は陰イオン及び陽イオンの両方を捕捉する無機材料である。無機イオン捕捉剤は、一種単独又は二種以上の組み合わせで用いてもよく、例えば、無機イオン捕捉剤は、複数の陰イオン交換体、複数の陽イオン交換体、又は複数の両イオン交換体を含んでもよい。

[0054] 無機イオン捕捉剤は、例えば、Al、Mg、Bi、Zr、Sb、Sn、Ti、及びZnからなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでもよく、Bi、Zr、及びSbからなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでもよい。無機イオン捕捉剤は、例えば、これらの金属元素の少なくとも一種を含む酸化物、酸塩化物及びこれらの水和物等であってもよい。無機イオン捕捉剤は、これらの金属元素のうち二種類以上を含んでもよい。

[0055] 陰イオン交換体としては、Al、Mg、Bi、Zr、及びZnからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む無機材料が挙げられる。陰イオン交換体

としては、具体的には、IXE-500 (Bi系)、IXE-530 (Bi系)、IXE-550 (Bi系)、IXE-700 (Mg、Al系)、IXE-700F (Mg、Al系)、IXE-770 (Mg、Al系)、IXE-770D (Mg、Al系)、IXE-702 (Al系)、IXE-800 (Zr系)、IXE-1000 (Zn系) (いずれも東亜合成株式会社製) 等が挙げられる。

[0056] 陽イオン交換体としては、Zr、Sn、及びTiからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む無機材料が挙げられる。陽イオン交換体は、具体的には、IXE-100 (Zr系)、IXE-200 (Sn系)、IXE-300 (Sb系)、IXE-400 (Ti系) (いずれも東亜合成株式会社製) 等が挙げられる。

[0057] 両イオン交換体としては、Al、Mg、Bi、Zr、及びSbからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む無機材料が挙げられる。両イオン交換体としては、具体的には、IXE-1320 (Mg、Al系)、IXE-600 (Sb、Bi系)、IXE-633 (Bi系)、IXE-680 (Bi系)、IXE-6107 (Zr、Bi系)、IXE-6136 (Zr、Bi系)、IXEPLAS-A1 (Zr、Mg、Al系)、IXEPLAS-A2 (Zr、Mg、Al系)、IXEPLAS-B1 (Zr、Bi系) (いずれも東亜合成株式会社製) 等が挙げられる。

[0058] 無機イオン捕捉剤の平均粒子径は、0.05 μm 以上、0.1 μm 以上、0.15 μm 以上、0.2 μm 以上、0.3 μm 以上、0.4 μm 以上、又は0.5 μm 以上であってもよく、10 μm 以下、5 μm 以下、3 μm 以下、2 μm 以下、1.5 μm 以下、又は1 μm 以下であってもよい。無機イオン捕捉剤の平均粒子径は、0.05~10 μm であってもよい。無機イオン捕捉剤の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法により測定することができる。

[0059] Bi、Zr、及びSbからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む無機イオン捕捉剤の含有量は、無機イオン捕捉剤の全質量に対して、80質量%

以上、90質量%以上、又は95質量%以上であってもよい。Bi、Zr、及びSbからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む無機イオン捕捉剤の含有量は、無機イオン捕捉剤の全質量に対して、実質的に100質量%であってもよい。

[0060] 無機イオン捕捉剤の含有量は、熱硬化性樹脂及び共重合体の合計100質量部に対して0.1～50質量部である。無機イオン捕捉剤の含有量は、高温高湿度（85℃、85%RH）条件下における直流高電圧印加に対してより優れた絶縁信頼性を有する絶縁層を形成可能な樹脂組成物が得られる観点から、熱硬化性樹脂及び共重合体の合計100質量部に対して、0.3質量部以上、0.5質量部以上、1質量部以上、2質量部以上、3質量部以上、又は4質量部以上であってもよく、40質量部以下、30質量部以下、20質量部以下、15質量部以下、又は10質量部以下であってもよい。

[0061] 無機イオン捕捉剤が陰イオン交換体及び陽イオン交換体の両方を含む場合、陰イオン交換体に対する陽イオン交換体の質量比率（陽イオン交換体の質量基準の含有量／陰イオン交換体の質量基準の含有量）は高温高湿度（85℃、85%RH）条件下における直流高電圧印加に対してより優れた絶縁信頼性を有する絶縁層を形成可能な樹脂組成物が得られるの観点から、0.001以上、0.01以上、0.1又は0.5以上であってもよく、1000以下、100以下、10又は5以下であってもよい。

[0062] 無機イオン捕捉剤の含有量は、高温高湿度（85℃、85%RH）条件下における直流高電圧印加に対してより優れた絶縁信頼性を有する絶縁層を形成可能な樹脂組成物が得られる観点から、樹脂組成物の全質量に対して、0.05質量%以上、0.1質量%以上、0.5質量%以上、1質量%以上、1.2質量%以上、又は1.4質量%以上であってもよく、30質量%以下、20質量%以下、15質量%以下、10質量%以下、8質量%以下、6質量%以下、又は4質量%以下であってもよい。

[0063] 共重合体に対する無機イオン捕捉剤の質量比率（無機イオン捕捉剤の質量基準の含有量／共重合体の質量基準の含有量）は、高温高湿度（85℃、8

5%RH)条件下における直流高電圧印加に対してより優れた絶縁信頼性を有する絶縁層を形成可能な樹脂組成物が得られる観点から、0.005以上、0.01以上、又は0.05以上であってもよく、1000以下、100以下、又は50以下であってもよい。共重合体に対する無機イオン捕捉剤の質量比率は、25以下、10以下、5以下、又は3以下であってもよい。共重合体に対する無機イオン捕捉剤の質量比率は、0.001~10000であってもよい。

[0064] 樹脂組成物は、熱硬化性樹脂を硬化させる硬化剤を更に含有してよい。硬化剤は、熱硬化性樹脂の種類に応じて適宜選択される。例えば、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合の硬化剤としては、アミン系樹脂、酸無水物系樹脂、及びフェノール系樹脂が挙げられる。硬化剤は、一種単独で又は二種以上の組合せで用いられる。

[0065] 硬化剤の含有量は、樹脂組成物の全質量に対して、1質量%以上又は3質量%以上であってもよく、10質量%以下又は5質量%以下であってもよい。

[0066] 樹脂組成物は、その他の成分を更に含有してもよい。その他の成分としては、例えば、硬化促進剤、カップリング剤、レベリング剤、酸化防止剤、消泡剤、湿潤剤、分散剤及び安定化剤が挙げられる。

[0067] 樹脂組成物は、熱硬化性樹脂、無機充填材、共重合体、及び無機イオン捕捉剤（更には必要に応じて用いられる硬化剤、及びその他の成分）を混合することにより得られる。混合は、例えば、遊星攪拌機、万能混合攪拌機、ニーダー、ハイブリッドミキサー等を用いて行われてよい。

[0068] 樹脂組成物は、X線回折測定において $2\theta = 11 \sim 15^\circ$ の範囲内にピークを有していてもよい。樹脂組成物のX線回折測定におけるピーク位置は、例えば、樹脂組成物の硬化体を作製し、当該硬化体に対してX線回折測定を行うことにより確認することができる。樹脂組成物は、X線回折測定において $2\theta = 11.5 \sim 14.5$ 、又は $11.8 \sim 14$ の位置にピークを有していてもよい。

- [0069] 以上説明した樹脂組成物は、例えば、硬化させて用いることができる。すなわち、本発明の一実施形態は、上述した樹脂組成物の硬化体（絶縁性樹脂硬化体）である。硬化体は、半硬化された状態（Bステージ）であってもよく、完全硬化された状態（Cステージ）であってもよい。
- [0070] 硬化体は、例えば、上述した樹脂組成物を熱処理して硬化させることで得られる。熱処理の条件（加熱温度、加熱時間等）は、樹脂及び硬化剤の種類、所望の硬化状態などに応じて適宜設定される。熱処理は、1段階で行われてもよく、2段階で行われてもよい。
- [0071] 硬化体は、例えばシート状であってもよい。シート状の硬化体は、例えば、上述した樹脂組成物を基板上に塗布し、加熱（及び必要に応じて加圧）することにより得られる。シート状の硬化体は、半硬化された状態のBステージシートであってもよく、完全硬化された状態のCステージシートであってもよい。
- [0072] 上述した樹脂組成物及びその硬化体は、金属ベース基板の絶縁層の形成に好適に用いられる。すなわち、上記樹脂組成物及びその硬化体は、それぞれ金属ベース基板用樹脂組成物及び金属ベース基板用硬化体ということもできる。
- [0073] 図1は、積層体の一実施形態を示す模式断面図である。図1に示すように、一実施形態に係る積層体10Aは、第一の金属層1Aと、第一の金属層の一方の面上に配置された絶縁層（上述した樹脂組成物の硬化体）2と、絶縁層2の第一の金属層とは反対側の面上に配置された第二の金属層3Aと、を備えている。この積層体10Aでは、第一の金属層1Aと第二の金属層3Aとは、絶縁層2によって隔離されており、互いに電氣的に絶縁状態を保っている。
- [0074] 第一の金属層1Aを構成する金属材料としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金、鉄、及びステンレスが挙げられる。第一の金属層1Aは、一種の金属材料から構成されていてよく、二種以上の金属材料から構成されていてもよい。第一の金属層1Aは、単層構造であってもよ

く、多層構造であってもよい。

[0075] 第二の金属層 3 A を構成する金属材料としては、例えば、銅、アルミニウム、及びニッケルが挙げられる。第二の金属層 3 A は、一種の金属材料から構成されていてよく、二種以上の金属材料から構成されていてよい。第二の金属層 3 A は、単層構造であってもよく、多層構造であってもよい。図 1 において、第二の金属層 3 A が絶縁層 2 上の略全面に配置されているが、第二の金属層は絶縁層 2 上の一部のみに配置されていてもよい。

[0076] 第一の金属層 1 A の厚みは、例えば、0.5 mm 以上であってもよく、3 mm 以下であってもよい。絶縁層 2 の厚みは、例えば、50 μ m 以上であってもよく、300 μ m 以下であってもよい。第二の金属層 3 A の厚みは、例えば、5 μ m 以上であってもよく、1 mm 以下であってもよい。

[0077] 図 2 は、回路基板の一実施形態を示す模式断面図である。図 2 に示すように、一実施形態に係る回路基板 10 B は、金属層 1 B と、金属層 1 B の一方の面上に配置された絶縁層（上述した樹脂組成物の硬化体）2 と、絶縁層 2 の金属層 1 B とは反対側の面上に配置された金属回路部 3 B と、を備えている。この回路基板 10 B において、金属回路部 3 B は、例えば、所定のパターンに加工（例えばエッチング加工）された回路である。

[0078] 金属層 1 B を構成する金属材料は、上記の第一の金属層 1 A を構成する金属材料と同様のものが挙げられる。金属回路部 3 B を構成する金属材料としては、上記の第二の金属層 3 A を構成する金属材料と同様のものが挙げられる。

[0079] 金属層 1 B の厚みは、例えば、0.5 mm 以上であってもよく、3 mm 以下であってもよい。絶縁層 2 の厚みは、例えば、50 μ m 以上であってもよく、300 μ m 以下であってもよい。金属回路部 3 B の厚みは、例えば、5 μ m 以上であってもよく、1 mm 以下であってもよい。

実施例

[0080] 以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0081] <共重合体の合成>

実施例の共重合体の合成に用いた単量体を以下に示す。

(アニオン性基を有する(メタ)アクリル系単量体A)

・アクリル酸(東亜合成社製)

(カチオン性基を有する(メタ)アクリル系単量体B)

・メタクリル酸-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル(ADEKA株式会社製「アデカスタブLA-82」)

((メタ)アクリル系単量体C)

・ベンジルメタクリレート(共栄社化学株式会社製「ライトエステルBZ」)

[0082] まず、攪拌機付のオートクレーブ内にアクリル酸：5モル%、メタクリル酸-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル：0.1モル%、ベンジルメタクリレート：94.9モル%からなる(メタ)アクリル系単量体100質量部を添加した。次いで、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(東京化成社製)0.5質量部((メタ)アクリル系単量体の総和100質量部に対して)と、溶媒としてトルエン(試薬特級)及び2-プロパノール(試薬特級)の混合溶液(トルエン：2-プロパノール=7：3(体積比))1000質量部とを加え、オートクレーブ内を窒素により置換した。その後、オートクレーブをオイルバス中で65℃にて20時間加熱し、ラジカル重合を行った。重合終了後、減圧下に120℃で1時間脱気し、共重合体を得た。

[0083] 単量体の仕込み量100%に対する重合率は、ガスクロマトグラフィ分析により分析したところ、98%以上であった。このことから、共重合体が有する各単量体単位の比率は、単量体の仕込み比と同程度と推定された。

[0084] また、得られた共重合体1の重量平均分子量を、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)法を用いて、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量として求めた。なお、測定条件は以下のとおりである。

高速GPC装置：東ソー社製「HLC-8020」

カラム : 東ソー社製「TSK guardcolumn MP (×L)」6.0mmID×4.0cm1本、及び東ソー社製「TSK-GELMULTIPOREHXL-M」7.8mmID×30.0cm (理論段数16000段) 2本、計3本 (全体として理論段数32000段)

展開溶媒 : テトラヒドロフラン

ディテクター : RI (示差屈折率計)

[0085] <樹脂組成物の作製>

(実施例1)

熱硬化性樹脂としてナフタレン型エポキシ樹脂HP-4032D (DIC株式会社製) 27.9質量%と、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂VH-4150 (DIC株式会社製) 3.5質量%とを170℃で攪拌し、熱硬化性樹脂に硬化剤を溶解させた。硬化剤を溶解させた樹脂と、無機充填材として窒化ホウ素フィラー (デンカ社製、平均粒子径40μm、熱伝導率150W/m·K) 64.4質量% (50体積%)、共重合体2.6質量% (4phf)、無機イオン捕捉剤として無機イオン捕捉剤1 (IXEPLAS-B1 (Zr、Bi系)、平均粒子径0.4μm、東亜合成株式会社製) 1.4質量% (4.5phr)、及び硬化促進剤として1B2PZ (四国化成工業社製) 0.2質量%をプラネタリーミキサーで15分間攪拌混合し、樹脂組成物を作製した。

[0086] <硬化体の作製>

得られた樹脂組成物を、厚さ0.038mmのポリエチレンテレフタレート (PET) 製のフィルム上に、硬化後の厚さが0.20mmになるように塗布し、100℃で50分間加熱乾燥させ、これにより半硬化状態の硬化体 (Bステージ状態のシート) を作製した。

[0087] <金属ベース回路基板の作製>

作製した硬化体 (Bステージ状態のシート) をPETフィルムからはがし、金属板 (厚さ2.0mmの銅板) の粗化面上に配置し、硬化体の上に金属箔 (厚さ0.5mmの銅箔) の粗化面を配置し、プレス機によって面圧10

MPaをかけながら180℃で410分間加熱硬化した。

[0088] 次に、所定の位置をエッチングレジストでマスクした後、硫酸-過酸化水素混合溶液をエッチング液として銅箔をエッチングした。エッチングレジストを除去し、洗浄乾燥することで、直径20mmの円電極（銅箔）を有する金属ベース回路基板を得た。

[0089] （実施例2）

無機イオン捕捉剤として無機イオン捕捉剤2（IXE-600（Sb、Bi系）、平均粒子径1.0 μ m、東亜合成株式会社製）を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により、樹脂組成物、硬化体、金属ベース回路基板を作製した。

[0090] （実施例3）

無機イオン捕捉剤として無機イオン捕捉剤3（IXE-6107（Zr、Bi系）、平均粒子径1.5 μ m、東亜合成株式会社製）を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により、樹脂組成物、硬化体、金属ベース回路基板を作製した。

[0091] （実施例4～9）

無機イオン捕捉剤又は共重合体の添加量を表1及び2に示すとおりに変更したこと以外は、実施例1と同様の方法により、樹脂組成物、硬化体、金属ベース回路基板を作製した。

[0092] （比較例1～4）

無機イオン捕捉剤又は共重合体の添加量を表3に示すとおりに変更したこと以外は、実施例1と同様の方法により、樹脂組成物、硬化体、金属ベース回路基板を作製した。

[0093] （比較例5）

無機イオン捕捉剤として無機イオン捕捉剤4（IXE-550（Bi系）、平均粒子径1.5 μ m、東亜合成株式会社製）を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により、樹脂組成物、硬化体、金属ベース回路基板を作製した。

[0094] (比較例6)

無機イオン捕捉剤として無機イオン捕捉剤5 (IXE-100 (Zr系)、平均粒子径1.0 μ m、東亜合成株式会社製)を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により、樹脂組成物、硬化体、金属ベース回路基板を作製した。

[0095] [XRDピークの測定]

各実施例及び比較例で作製した硬化体について、リガク社製X線回折装置「Rigaku MiniFlex II」を用いてX線回折測定を行った。2 θ = 11~15°の範囲において検出されたXRDピークの位置を表1~4に示す。

[0096] [高温高湿バイアス試験 (THB) による信頼性の評価]

得られた金属ベース基板について、85°C、85%RH環境下で、金属箔-金属板間に直流2.0kVの電圧を印加する試験条件で絶縁破壊までの時間を測定する、高温高湿バイアス試験 (THB) を行った。絶縁破壊までの時間は、電圧印加開始から、耐電圧試験機で測定した漏れ電流値が10mA以上となった時点までの時間とした。

[0097] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
共重合体添加量 [phf]	4	4	4	4	4
共重合体含有量 [質量%]	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
無機イオン捕捉剤の種類	1	2	3	1	1
無機イオン捕捉剤種類	両イオン交換体	両イオン交換体	両イオン交換体	両イオン交換体	両イオン交換体
無機イオン捕捉剤含有元素	Zr, Bi	Sb, Bi	Zr, Bi	Zr, Bi	Zr, Bi
無機イオン捕捉剤添加量 [phr]	4.5	4.5	4.5	1.5	6
無機イオン捕捉剤含有量 [質量%]	1.4	1.4	1.4	0.5	1.9
質量比率 (無機イオン捕捉剤 / 共重合体)	0.53	0.53	0.53	0.18	0.73
XRD ピーク検出位置 (2 θ) [°]	11.93	13.97	11.91	11.93	11.93
85°C 85%RH DC2.0kV THB 試験破壊時間 [h]	254.7	91.6	186.4	96.5	379.1

[0098]

[表2]

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
共重合体添加量 [phf]	4	4	2	6
共重合体含有量 [質量%]	2.6	2.6	1.3	3.8
無機イオン捕捉剤の種類	1	1	1	1
無機イオン捕捉剤種類	両イオン交換体	両イオン交換体	両イオン交換体	両イオン交換体
無機イオン捕捉剤含有元素	Zr, Bi	Zr, Bi	Zr, Bi	Zr, Bi
無機イオン捕捉剤添加量 [phr]	10	20	4.5	4.5
無機イオン捕捉剤含有量 [質量%]	3.1	6.0	1.4	1.4
質量比率 (無機イオン捕捉剤 / 共重合体)	1.22	2.44	1.10	0.37
XRD ピーク検出位置 (2θ) [°]	11.93	11.93	11.93	11.93
85°C 85%RH DC2.0kV THB 試験破壊時間 [h]	385.0	493.5	210.6	190.7

[0099]

[表3]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
共重合体添加量 [phf]	4	4	0	12	4	4
共重合体含有量 [質量%]	2.6	2.0	0	7.3	2.6	2.6
無機イオン捕捉剤の種類	1	1	1	1	4	5
無機イオン捕捉剤種類	-	両イオン交換体	両イオン交換体	両イオン交換体	陰イオン交換体	陽イオン交換体
無機イオン捕捉剤含有元素	-	Zr, Bi	Zr, Bi	Zr, Bi	Bi	Zr
無機イオン捕捉剤添加量 [phr]	0	100	4.5	4.5	4.5	4.5
無機イオン捕捉剤含有量 [質量%]	0	24.2	1.5	1.3	1.4	1.4
質量比率 (無機イオン捕捉剤 / 共重合体)	0	12.21	-	0.18	0.53	0.53
XRD ピーク検出位置 (2θ) [°]	-	11.93	11.93	11.93	13.92	11.98
85°C 85%RH DC2.0kV THB 試験破壊時間 [h]	45.8	43.2	47.2	35.5	47.7	46.9

符号の説明

[0100] 1 A…第一の金属層、1 B…金属層、2…絶縁層、3 A…第二の金属層、

3 B…金属回路部、10 A…積層体、10 B…回路基板。

請求の範囲

- [請求項1] 熱硬化性樹脂と、無機充填材と、共重合体と、無機イオン捕捉剤と、を含有し、
前記共重合体が、アニオン性基を有する（メタ）アクリル系単量体単位Aと、カチオン性基を有する（メタ）アクリル系単量体単位Bと、前記（メタ）アクリル系単量体単位A及び前記（メタ）アクリル系単量体単位B以外の（メタ）アクリル系単量体単位Cと、を有し、
前記無機イオン捕捉剤が、陰イオン交換体及び陽イオン交換体の両方、又は両イオン交換体を含み、
前記無機イオン捕捉剤の含有量が、前記熱硬化性樹脂及び前記共重合体の合計100質量部に対して0.1～50質量部であり、
前記共重合体の含有量が、前記無機充填材100質量部に対して0.01～10質量部である、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記無機充填材の熱伝導率が $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記無機充填材の含有量が、前記樹脂組成物の全体積に対して30～70体積%である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記無機イオン捕捉剤が、Bi、Zr、及びSbからなる群より選ばれた少なくとも一種を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記無機イオン捕捉剤の平均粒子径が $0.05\sim 10\ \mu\text{m}$ である、請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記共重合体に対する前記無機イオン捕捉剤の質量比率が0.001～10000である、請求項1～5のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] X線回折測定において $2\theta = 11\sim 15^\circ$ の範囲内にピークを有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である、請求項1～7のいずれか

一項に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化体である、絶縁性樹脂硬化体。

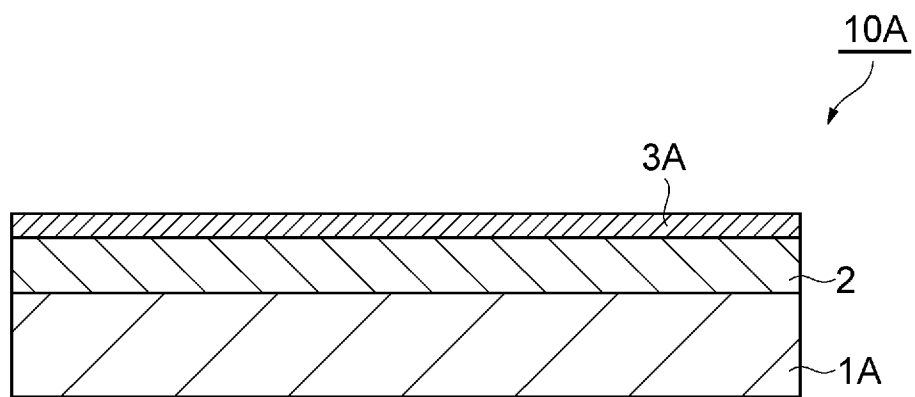
[請求項10] 第一の金属層と、前記第一の金属層の一方の面上に配置された絶縁層と、前記絶縁層の前記第一の金属層とは反対側の面上に配置された第二の金属層と、を備え、

前記絶縁層が、請求項9に記載の絶縁性樹脂硬化体である、積層体。

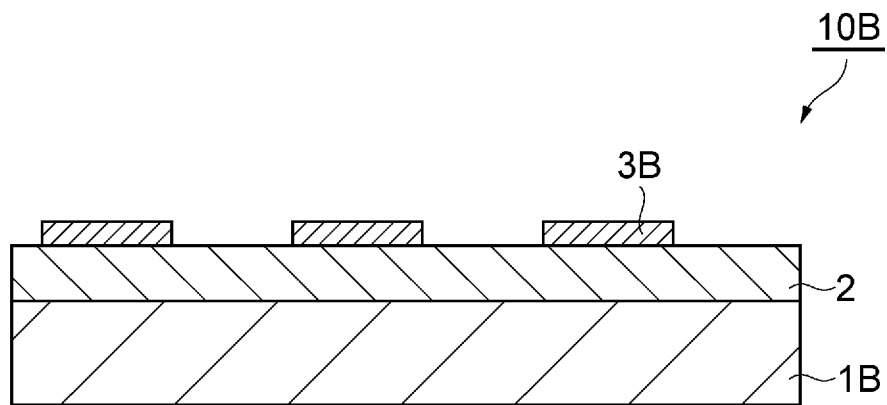
[請求項11] 金属層と、前記金属層の一方の面上に配置された絶縁層と、前記絶縁層の前記金属層とは反対側の面上に配置された金属回路部と、を備え、

前記絶縁層が、請求項9に記載の絶縁性樹脂硬化体である、回路基板。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/010135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 101/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/08</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/30</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/01</i> (2018.01)i; <i>C08K 3/013</i> (2018.01)i; <i>C08L 63/00</i> (2006.01)i; <i>H05K 1/03</i> (2006.01)i		
FI: C08L101/00; C08K3/013; C08K3/01; C08L63/00; B32B15/08 J; B32B27/30 A; H05K1/03 610R; H05K1/03 610L; H05K1/03 630H; H05K1/03 630D; H05K1/03 610H		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L101/00; B32B15/08; B32B27/30; C08K3/01; C08K3/013; C08L63/00; H05K1/03		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/039324 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 29 March 2012 (2012-03-29) claims, paragraphs [0081]-[0082], examples	1-11
Y	JP 2017-041633 A (SEKISUI CHEM. CO., LTD.) 23 February 2017 (2017-02-23) claims, paragraphs [0047], [0092]-[0094], examples	1-11
Y	JP 2017-103332 A (AJINOMOTO CO., INC.) 08 June 2017 (2017-06-08) claims, paragraphs [0014]-[0015], [0024], examples	1-11
Y	WO 2009/038020 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 26 March 2009 (2009-03-26) paragraphs [0046], [0053]	1-11
Y	JP 2016-155985 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 01 September 2016 (2016-09-01) claims, examples	1-11
Y	WO 2013/030998 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 07 March 2013 (2013-03-07) claims, paragraphs [0091]-[0093], examples	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 May 2023		Date of mailing of the international search report 30 May 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/010135

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2012/039324	A1	29 March 2012	TW 201221574	A
JP	2017-041633	A	23 February 2017	(Family: none)	
JP	2017-103332	A	08 June 2017	(Family: none)	
WO	2009/038020	A1	26 March 2009	US 2010/0193961	A1
				paragraphs [0071], [0078]	
				EP 2192167	A1
				CN 101939396	A
				KR 10-2010-0070329	A
				TW 200927868	A
				MY 150038	A
JP	2016-155985	A	01 September 2016	(Family: none)	
WO	2013/030998	A1	07 March 2013	TW 201319158	A
				CN 103764713	A
				KR 10-2014-0071377	A
				TW 201625735	A
				KR 10-2018-0012343	A
				KR 10-2019-0042109	A
				CN 105646847	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 101/00(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; C08K 3/01(2018.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C08L101/00; C08K3/013; C08K3/01; C08L63/00; B32B15/08 J; B32B27/30 A; H05K1/03 610R; H05K1/03 610L; H05K1/03 630H; H05K1/03 630D; H05K1/03 610H		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L101/00; B32B15/08; B32B27/30; C08K3/01; C08K3/013; C08L63/00; H05K1/03 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2012/039324 A1（日立化成工業株式会社）29.03.2012（2012-03-29） 請求の範囲、[0081] - [0082]、実施例	1-11
Y	JP 2017-041633 A（積水化学工業株式会社）23.02.2017（2017-02-23） 特許請求の範囲、[0047]、[0092] - [0094]、実施例	1-11
Y	JP 2017-103332 A（味の素株式会社）08.06.2017（2017-06-08） 特許請求の範囲、[0014] - [0015]、[0024]、実施例	1-11
Y	WO 2009/038020 A1（東レ株式会社）26.03.2009（2009-03-26） [0046]、[0053]	1-11
Y	JP 2016-155985 A（日立化成株式会社）01.09.2016（2016-09-01） 特許請求の範囲、実施例	1-11
Y	WO 2013/030998 A1（日立化成工業株式会社）07.03.2013（2013-03-07） 請求の範囲、[0091] - [0093]、実施例	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
17.05.2023	30.05.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 吉田 早希 4J 1589 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/010135

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2012/039324 A1	29.03.2012	TW 201221574 A	
JP 2017-041633 A	23.02.2017	(ファミリーなし)	
JP 2017-103332 A	08.06.2017	(ファミリーなし)	
WO 2009/038020 A1	26.03.2009	US 2010/0193961 A1 [0071]、[0078]	
		EP 2192167 A1	
		CN 101939396 A	
		KR 10-2010-0070329 A	
		TW 200927868 A	
		MY 150038 A	
JP 2016-155985 A	01.09.2016	(ファミリーなし)	
WO 2013/030998 A1	07.03.2013	TW 201319158 A	
		CN 103764713 A	
		KR 10-2014-0071377 A	
		TW 201625735 A	
		KR 10-2018-0012343 A	
		KR 10-2019-0042109 A	
		CN 105646847 A	