

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7263634号
(P7263634)

(45)発行日 令和5年4月24日(2023.4.24)

(24)登録日 令和5年4月14日(2023.4.14)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 L 23/373 (2006.01)

H 0 1 L 23/36

M

C 0 4 B 41/83 (2006.01)

C 0 4 B 41/83

D

請求項の数 4 (全18頁)

(21)出願番号	特願2023-514475(P2023-514475)	(73)特許権者	000003296
(86)(22)出願日	令和4年8月24日(2022.8.24)		デンカ株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/031929		東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
審査請求日	令和5年3月1日(2023.3.1)	(74)代理人	100088155
(31)優先権主張番号	特願2021-138222(P2021-138222)		弁理士 長谷川 芳樹
(32)優先日	令和3年8月26日(2021.8.26)	(74)代理人	100128381
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 清水 義憲
早期審査対象出願		(74)代理人	100185591
			弁理士 中塚 岳
		(72)発明者	南方 仁孝
			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
		(72)発明者	金子 政秀
			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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合シート、及び複合シートの製造方法、並びに、積層基板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

細孔を有するセラミックス板を、減圧環境下に所定時間維持すること、及び水を含む溶媒に接触させること（ただし、シランカップリング剤溶液に接触させることを除く）、を含む洗浄工程と、

前記セラミックス板に熱硬化性樹脂組成物を含浸させる含浸工程と、

細孔に充填された前記熱硬化性樹脂組成物を加熱し、半硬化させる半硬化工程と、を有する、複合シートの製造方法。

【請求項2】

細孔を有するセラミックス板と、前記細孔に充填された熱硬化性樹脂と、を備える、複合シートであって、

前記複合シートの一側の主面側から光を照射した状態で、他方の主面側からの観察画像を取得し、前記観察画像を二値化処理することで濃色領域を特定したときの、前記濃色領域の面積の割合が0.5%未満である、複合シート。

【請求項3】

前記濃色領域における熱硬化性樹脂の硬化率と、前記濃色領域以外における熱硬化性樹脂の硬化率と、の差が5%未満である、請求項2に記載の複合シート。

【請求項4】

請求項2又は3に記載の複合シートと、前記複合シート上に設けられた金属層と、を備える、積層基板。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、複合シート、及び複合シートの製造方法、並びに、積層基板に関する。

【背景技術】

【0002】

パワーデバイス、トランジスタ、サイリスタ、及びCPU等の部品においては、使用時に発生する熱を効率的に放熱することが求められる。このような要請から、従来、電子部品を実装するプリント配線板の絶縁層の高熱伝導化を図ったり、電子部品又はプリント配線板を、電気絶縁性を有する熱インターフェース材（Thermal Interface Materials）を介してヒートシンクに取り付けたりすることが行われてきた。このような絶縁層及び熱インターフェース材には、放熱部材として、樹脂と窒化ホウ素等のセラミックとで構成される複合シートが用いられる。

10

【0003】

このような複合シートとして、多孔性のセラミックス板（例えば、窒化ホウ素焼結板）に樹脂を含浸させた複合シートが検討されている（例えば、特許文献1参照）。また、回路基板と樹脂含浸窒化ホウ素焼結体とを有する積層体において、窒化ホウ素焼結体を構成する一次粒子と回路基板とを直接接触させて、積層体の熱抵抗を低減し、放熱性を改善することも検討されている（例えば、特許文献2参照）。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第2014／196496号

特開2016-103611号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述のセラミックス板を回路基板と接続して得られるセラミックス回路基板は、用いられる用途に応じて信頼性に十分に優れることが求められる。例えば、パワーデバイス等のように、ヒートサイクルが過酷な条件となった場合でも、優れた信頼性を維持することが求められる。しかし、目視の外観上では有意の差が見られないような複合シートであっても、期待し得るような接着性が発揮されない場合があり、高い信頼性を求めるような分野で使用するには改善の余地があった。

30

【0006】

本開示は、接着性に優れる複合シート及びその製造方法を提供することを目的とする。本開示はまた、ヒートサイクル特性に優れる積層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】

【0007】

上述のような複合シートでは熱硬化性樹脂が半硬化状態に維持され、金属シート等の被着体との接続時に上記熱硬化性樹脂を更に硬化させることによって、被着体との接着性の向上を図っている。上述の課題に対して、本発明者らが詳細に検討したところ、被着体と接続する前の複合シートにおいて熱硬化性樹脂の硬化が促進されている部分が点在する場合があります。これが被着体との接着性の低下の一因となっていること、そして、複合シートにおける熱硬化性樹脂の硬化の促進が、複合シートを製造する際に用いるセラミックス板に付着した不純物によること等を見出した。また、上述のような熱硬化性樹脂の硬化が促進されている部分は外観上特に差がない程度のものであっても、被着体との接着性に影響を及ぼし得ること、及びこのような熱硬化性樹脂の硬化が進んだ部分を検出するためには、複合シートの一方の主面から光をあて、もう一方の主面側から観察することによって、熱硬化性樹脂の硬化が進んだ部分を濃色領域として容易に検知できること等を見出した。本開示は、上述の知見に基づいてなされたものである。

40

50

【0008】

本開示の一側面は、細孔を有するセラミックス板を、減圧環境下に所定時間維持すること、及び水を含む溶媒に接触させること、を含む洗浄工程と、上記セラミックス板に熱硬化性樹脂組成物を含浸させる含浸工程と、細孔に充填された上記熱硬化性樹脂組成物を加熱し、半硬化させる半硬化工程と、を有する、複合シートの製造方法を提供する。

【0009】

上記複合シートの製造方法は、セラミックス板に付着した不純物等を低減する洗浄工程を有することによって、熱硬化性樹脂の含浸を容易なものとし、複合シート内における熱硬化性樹脂の硬化の程度のバラつきを抑制することができる。そのため、得られる複合シートは優れた接着性を発揮し得る。

10

【0010】

本開示の一側面は、細孔を有するセラミックス板と、上記細孔に充填された熱硬化性樹脂と、を備える、複合シートであって、上記複合シートの方の主面側から光を照射した状態で、他方の主面側からの観察画像を取得し、上記観察画像を二値化処理することで濃色領域を特定したときの、上記濃色領域の面積の割合が0.5%未満である、複合シートを提供する。

【0011】

上記複合シートは、熱硬化性樹脂の硬化が促進された部分に対応するような濃色領域の面積割合が低く抑えられており、複合シート内での熱硬化性樹脂の硬化の程度のバラつきが抑制されている。これによって、上記複合シートは優れた接着性を発揮し得る。

20

【0012】

上記複合シートは、上記濃色領域における熱硬化性樹脂の硬化率と、上記濃色領域以外における熱硬化性樹脂の硬化率と、の差が5%未満であってよい。

【0013】

本開示の一側面は、上述の複合シートと、上記複合シート上に設けられた金属層と、を備える、積層基板を提供する。

【0014】

上記積層基板は、上述の複合シートを備えることから、複合シートと金属層との間で優れた接着性を発揮し得る。

【発明の効果】

30

【0015】

本開示によれば、接着性に優れる複合シート及びその製造方法を提供できる。本開示によればまた、ヒートサイクル特性に優れる積層基板を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、複合シートの一例を示す斜視図である。

【図2】図2は、積層基板の一例を示す断面図である。

【図3】図3は、実施例1及び比較例1の複合シートの表面画像をグレースケール化した画像である。

【図4】図4は、図3のグレースケール化した画像を二値化した画像である。

40

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、場合によって図面を参照して、本開示の実施形態を説明する。ただし、以下の実施形態は、本開示を説明するための例示であり、本開示を以下の内容に限定する趣旨ではない。説明において、同一要素又は同一機能を有する要素には同一符号を用い、場合によって重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。さらに、各要素の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

【0018】

本明細書において例示する材料は特に断らない限り、1種を単独で又は2種以上を組み

50

合わせて用いることができる。組成物中の各成分の含有量は、組成物中の各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。本明細書において「〇〇～△△」で示される数値範囲は特に断らない限り、「〇〇以上△△以下」を意味する。

【0019】

複合シートの製造方法の一実施形態は、細孔を有するセラミックス板を、減圧環境下に所定時間維持すること、及び水を含む溶媒に接触させること、を含む洗浄工程と、上記セラミックス板に熱硬化性樹脂組成物を含浸させる含浸工程と、細孔に充填された上記熱硬化性樹脂組成物を加熱し、半硬化させる半硬化工程と、を有する。

【0020】

セラミックス板は、市販のセラミックス板を用いてもよく、別途調製したものを用いてもよい。すなわち、セラミックス板の製造方法は、例えば、窒化物及び焼結助剤を含む原料粉末を成形し成形体を調製して、上記成形体を焼成することでセラミックス板を得る工程を更に有してもよい。ここで、成形体は、ブロック状であってもよく、板状であってもよい。成形体がブロック状である場合、焼成によって得られるブロック状のセラミックスを板状に加工することでセラミックス板を得てよい。

【0021】

原料粉末に含まれる窒化物は、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、及び窒化ケイ素からなる群から選択される少なくとも一種の窒化物であってよい。上記窒化物は、例えば、炭窒化ホウ素を更に含んでもよい。上記セラミックス板又は上記セラミックスは、上述の窒化物を焼結させたものであってよく、好ましくは窒化ホウ素を含む焼結体であってよく、より好ましくは窒化ホウ素焼結体である。窒化ホウ素を含有する場合、窒化ホウ素は、アモルファス状の窒化ホウ素であってよく、六方晶状の窒化ホウ素であってもよい。セラミックス板として窒化ホウ素焼結体を調製する場合、原料粉末として、例えば、平均粒径が0.5～10 μmであるアモルファス窒化ホウ素粉末、又は、平均粒径が3.0～40 μmである六方晶窒化ホウ素粉末を用いることができる。

【0022】

原料粉末に含まれる焼結助剤は、例えば、酸化イットリウム、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウム等の金属酸化物、炭酸リチウム及び炭酸ナトリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、並びにホウ酸等が挙げられる。焼結助剤の配合量は、窒化物及び焼結助剤の合計100質量部に対して、例えば、0.01質量部以上、0.10質量部以上、0.50質量部以上、1.00質量部以上、又は5.00質量部以上であってよい。焼結助剤の配合量は、窒化物及び焼結助剤の合計100質量部に対して、例えば、20.00質量部以下、15.00質量部以下、又は10.00質量部以下であってよい。焼結助剤の配合量を上記範囲内とすることで、セラミックス板のメジアン細孔径を後述の範囲に調整し易くなる。焼結助剤の配合量は上述の範囲内で調整してよく、窒化物及び焼結助剤の合計100質量部に対して、例えば、0.01～20.00質量部、又は5.00～20.00質量部であってよい。

【0023】

上記成形体は、上記原料粉末を成形することで調製できる。成形は、一軸加圧で行ってよく、冷間等方加圧(CIP)法で行ってもよく、ドクターブレード法で行ってもよい。成形方法は特に限定されず、金型を用いてプレス成形を行って成形体としてもよい。成形圧力は、例えば、5～350 MPaであってよい。成形板とする場合、その厚さは、例えば、2.0 mm未満であってよい。ブロック状のセラミックスを調製後に切断して板状とする場合に比べて、焼成前の段階からシート状に成形することによって、加工による材料ロスを低減することができる。したがって、高い歩留まりでセラミックス板を製造することができる。

【0024】

上記成形体の焼成温度は、例えば、1600℃以上、1650℃以上、1700℃以上、又は1800℃以上であってよい。上記成形体の焼成温度は、例えば、2200℃以下

10

20

30

40

50

、2100℃以下、又は2000℃以下であってよい。焼成温度は上述の範囲内で調整してよく、例えば、1600～2200℃、1700～2100℃、又は1800～2100℃であってよい。焼成時間は、例えば、1時間以上、2時間以上、3時間以上、又は5時間以上であってよく、また30時間以下、又は20時間以下であってよい。焼成時間は上述の範囲内で調整してよく、例えば、2～20時間、3～15時間、又は4～10時間であってよい。焼成時の雰囲気は、例えば、窒素、ヘリウム、及びアルゴン等の不活性ガス雰囲気下であってよい。

【0025】

焼成には、例えば、バッチ式炉及び連続式炉等を用いることができる。バッチ式炉としては、例えば、マッフル炉、管状炉、及び雰囲気炉等を挙げることができる。連続式炉としては、例えば、ロータリーキルン、スクリュコンベア炉、トンネル炉、ベルト炉、プッシャー炉、及び大形連続炉等を挙げることができる。このようにして、セラミックス又はセラミックス板を得ることができる。

10

【0026】

上述の焼成後に得られるセラミックスは、ブロック状であってもよい。セラミックスがブロック状である場合、2mm未満の厚さとなるように加工する切断工程を行ってもよい。切断工程では、セラミックスを、例えばワイヤーソーを用いて切断する。ワイヤーソーは、例えば、マルチカットワイヤーソー等であってよい。このような切断工程によって、例えば、厚さが2mm未満のセラミックス板を得ることができる。

【0027】

洗浄工程では、セラミックス板を減圧環境下に所定時間維持すること、及びセラミックス板を、水を含む溶媒に接触させること、を含む処理にかけることによって、セラミックス板の表面に存在する不純物の量を低減する。不純物は、原料粉末の配合成分に含まれる副成分、焼成の過程で生成した副成分等が含まれ得る。セラミックス板を減圧環境下に所定時間維持することと、セラミックス板を、水を含む溶媒に接触させることとの処理の順序は特に限定されるものではなく、また複数回繰り返して行うこともできる。洗浄工程は、例えば、セラミックス板を減圧環境下に所定時間維持した後、当該セラミックス板を、水を含む溶媒に接触させる工程であってよい。

20

【0028】

セラミックス板を減圧環境下に所定時間維持する際の減圧環境下とは、セラミックス板の置かれる空間内の圧力が、例えば、10000Pa未満であることをいい、真空環境ということもできる。減圧環境における圧力の上限値は、例えば、8000Pa以下、6500Pa以下、6000Pa以下、5000Pa以下、4000Pa以下、又は3000Pa以下であってよい。上記圧力の上限値が上記範囲内であることで、セラミックス板に付着した成分をより低減させることが可能であり、後の熱硬化性樹脂の半硬化工程における部分的な樹脂の硬化促進をより抑制することができる。減圧環境における圧力の下限値は、特に制限されるものではないが、例えば、100Pa以上、又は1000Pa以上であってよい。上記圧力の下限値を上記範囲内することで、複合シートの製造コストの上昇を抑制することができる。減圧環境における圧力は上述の範囲内で調整してよく、例えば、100～8000Pa、1000～6000Pa、1000～4000Pa、又は1000～3000Paであってよい。

30

【0029】

セラミックス板を減圧環境下に所定時間維持する時間の下限値は、例えば、5分間以上、10分間以上、又は15分間以上であってよい。セラミックス板を減圧環境下に所定時間維持する時間の下限値が上記範囲内であることで、セラミックス板の表面における揮発成分の除去をより十分に行うことができる。セラミックス板を減圧環境下に所定時間維持する時間の上限値は、例えば、60分間以下、45分間以下、40分間以下、又は30分間以下であってよい。セラミックス板を減圧環境下に所定時間維持する時間の上限値が上記範囲内であることで、複合シートの製造時間を短縮できる。セラミックス板を減圧環境下に所定時間維持する時間は上述の範囲内で調整してよく、例えば、5～60分間、又は

40

50

15～45分間であってよい。

【0030】

セラミックス板を、水を含む溶媒に接触させる方法は、例えば、水を含む溶媒をセラミックス板にスプレーする方法であってもよく、水を含む溶媒にセラミックス板を浸漬する方法であってもよい。

【0031】

水を含む溶媒は、水の他に有機溶剤を含んでもよく、水のみからなってもよい。有機溶剤としては、例えば、アルコール、及びアセトン等であってよい。アルコールとしては、後の除去が容易であることから、低級アルコールであることが好ましく、例えば、メタノール、及びエタノールであってよい。水を含む溶媒が有機溶剤を含む場合、有機溶剤の含有量は、溶媒全量を基準として、例えば、50体積%未満、又は30体積%未満であってよく、5体積%以上、又は10体積%以上であってよい。

【0032】

セラミックス板を、水を含む溶媒に接触させる時間の下限値は、例えば、5分間以上、10分間以上、又は15分間以上であってよい。セラミックス板を、水を含む溶媒に接触させる時間の下限値が上記範囲内であることで、セラミックス板の表面における溶媒可溶性の成分の除去をより十分に行うことができる。セラミックス板を、水を含む溶媒に接触させる時間の上限値は、例えば、60分間以下、45分間以下、又は30分間以下であってよい。セラミックス板を、水を含む溶媒に接触させる時間の上限値が上記範囲内であることで、セラミックス板の過剰な吸水を抑制することができる。セラミックス板を、水を含む溶媒に接触させる時間は上述の範囲内で調整してよく、例えば、5～60分間であってよい。

【0033】

セラミックス板を、水を含む溶媒に接触させた後は、セラミックス板の表面に上記溶媒が残存する場合があるため、これを低減する観点から、溶媒洗浄後のセラミックス板を加熱処理することによって溶媒の残存量を低減することが好ましい。

【0034】

含浸工程では、上記セラミックス板に熱硬化性樹脂組成物を含浸させ、樹脂含浸体を調製する。熱硬化性樹脂組成物のセラミックス板への含浸は、含浸装置などを用いることもできる。

【0035】

セラミックス板に熱硬化性樹脂組成物を含浸する際の熱硬化性樹脂組成物の粘度の上限値は、例えば、440mPa・s以下、390mPa・s以下、又は340mPa・s以下であってよい。熱硬化性樹脂組成物の粘度を低くすることによって、熱硬化性樹脂組成物のセラミックス板への含浸を十分に促進することができる。セラミックス板に熱硬化性樹脂組成物を含浸する際の熱硬化性樹脂組成物の粘度の下限値は、例えば、15mPa・s以上、又は20mPa・s以上であってよい。熱硬化性樹脂組成物の粘度に下限を設けることによって、一旦細孔内に含浸した熱硬化性樹脂組成物が細孔から流出することをより抑制することができる。熱硬化性樹脂組成物の粘度は、モノマー成分を一部重合して調整してもよく、溶剤を加えて調整してもよい。

【0036】

上述の熱硬化性樹脂組成物の上記粘度は、セラミックス板に熱硬化性樹脂組成物を含浸する際の熱硬化性樹脂組成物の温度（T1）における粘度である。この粘度は、回転式粘度計を用いて、剪断速度が10（1/秒）、温度（T1）の下で測定される値である。したがって、温度T1を変えることによって、セラミックス板に熱硬化性樹脂組成物を含浸する際の粘度を調節してもよい。

【0037】

セラミックス板に熱硬化性樹脂組成物を含浸する際の温度（T1）は、例えば、熱硬化性樹脂組成物を半硬化する温度（T2）以上、且つ温度T3（=T2+20℃）未満であってよい。温度（T2）は、例えば、80～140℃であってよい。セラミックス板への

10

20

30

40

50

熱硬化性樹脂組成物の含浸は、加圧下で行ってよく、減圧下で行ってもよい。含浸する方法は特に限定されず、熱硬化性樹脂組成物中にセラミックス板を浸漬してもよいし、セラミックス板の表面に熱硬化性樹脂組成物を塗布することで行ってもよい。

【0038】

含浸工程は、大気圧下で行ってよく、また減圧条件下及び加圧条件下のどちらで行ってもよく、減圧条件下での含浸と、加圧条件下での含浸とを組み合わせてもよい。減圧条件下で含浸工程を実施する場合における含浸装置内の圧力は、例えば、1000 Pa 以下、500 Pa 以下、100 Pa 以下、50 Pa 以下、又は40 Pa 以下であってよい。加圧条件下で含浸工程を実施する場合における含浸装置内の圧力は、例えば、1 MPa 以上、3 MPa 以上、6 MPa 以上、10 MPa 以上、又は30 MPa 以上であってよい。

10

【0039】

セラミックス板における細孔のメジアン細孔径を調整することによって、毛細管現象による樹脂組成物の含浸を促進し、熱硬化性樹脂の充填率を調整してもよい。このような観点から、セラミックス板のメジアン細孔径は、例えば、0.3~6.0 μm 、0.5~5.0 μm 、1.0~4.0 μm 、又は2.0~4.0 μm であってよい。

【0040】

熱硬化性樹脂組成物は、例えば、シアネート基を有する化合物、ビスマレイミド基を有する化合物及びエポキシ基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物と、硬化剤と、を含有してよい。

【0041】

シアネート基を有する化合物としては、例えば、ジメチルメチレンビス(1,4-フェニレン)ビスシアナート、及びビス(4-シアネートフェニル)メタン等が挙げられる。ジメチルメチレンビス(1,4-フェニレン)ビスシアナートは、例えば、TACN(三菱ガス化学株式会社製、商品名)として商業的に入手可能である。

20

【0042】

ビスマレイミド基を有する化合物としては、例えば、N,N'-[(1-メチルエチリデン)ビス[(p-フェニレン)オキシ(p-フェニレン)]]ビスマレイミド、及び4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド等が挙げられる。N,N'-[(1-メチルエチリデン)ビス[(p-フェニレン)オキシ(p-フェニレン)]]ビスマレイミドは、例えば、BMI-80(ケイ・アイ化成株式会社製、商品名)として商業的に入手可能である。

30

【0043】

エポキシ基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、及び多官能エポキシ樹脂等が挙げられる。例えば、HP-4032D(DIC株式会社製、商品名)として商業的に入手可能である1,6-ビス(2,3-エポキシプロパン-1-イルオキシ)ナフタレン等であってよい。

【0044】

硬化剤は、例えば、ホスフィン系硬化剤及びイミダゾール系硬化剤を含有してもよい。ホスフィン系硬化剤はシアネート基を有する化合物又はシアネート樹脂の三量化によるトリアジン生成反応を促進し得る。ホスフィン系硬化剤としては、例えば、テトラフェニルホスホニウムテトラ-p-トリルボレート、及びテトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等が挙げられる。テトラフェニルホスホニウムテトラ-p-トリルボレートは、例えば、TPP-MK(北興化学工業株式会社製、商品名)として商業的に入手可能である。

40

【0045】

イミダゾール系硬化剤はオキサゾリンを生成し、エポキシ基を有する化合物又はエポキシ樹脂の硬化反応を促進する。イミダゾール系硬化剤としては、例えば、1-(1-シアノメチル)-2-エチル-4-メチル-1H-イミダゾール、及び2-エチル-4-メチルイミダゾール等が挙げられる。1-(1-シアノメチル)-2-エチル-4-メチル-1H-イミダゾールは、例えば、2E4MZ-CN(四国化成工業株式会社製、商品名)

50

として商業的に入手可能である。

【0046】

ホスフィン系硬化剤の含有量は、シアネート基を有する化合物、ビスマレイミド基を有する化合物及びエポキシ基を有する化合物の合計量100質量部に対して、例えば、5質量部以下、4質量部以下、又は3質量部以下であってよい。ホスフィン系硬化剤の含有量は、シアネート基を有する化合物、ビスマレイミド基を有する化合物及びエポキシ基を有する化合物の合計量100質量部に対して、例えば、0.1質量部以上、又は0.5質量部以上であってよい。ホスフィン系硬化剤の含有量が上記範囲内であると、樹脂含浸体の調製が容易である。ホスフィン系硬化剤の含有量は上述の範囲内で調整してよく、シアネート基を有する化合物、ビスマレイミド基を有する化合物及びエポキシ基を有する化合物の合計量100質量部に対して、例えば、0.1～5質量部、又は0.5～3質量部であってよい。

10

【0047】

イミダゾール系硬化剤の含有量は、シアネート基を有する化合物、ビスマレイミド基を有する化合物及びエポキシ基を有する化合物の合計量100質量部に対して、例えば、0.1質量部以下、0.05質量部以下、又は0.03質量部以下であってよい。イミダゾール系硬化剤の含有量は、シアネート基を有する化合物、ビスマレイミド基を有する化合物及びエポキシ基を有する化合物の合計量100質量部に対して、例えば、0.001質量部以上、又は0.005質量部以上であってよい。イミダゾール系硬化剤の含有量が上記範囲内であると、樹脂含浸体の調製が容易である。イミダゾール系硬化剤の含有量は上述の範囲内で調整してよく、シアネート基を有する化合物、ビスマレイミド基を有する化合物及びエポキシ基を有する化合物の合計量100質量部に対して、例えば、0.001～0.1質量部、又は0.005～0.03質量部であってよい。

20

【0048】

熱硬化性樹脂組成物は、主剤及び硬化剤とは別の成分を含んでよい。その他の成分としては、例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、及びアルキド樹脂等のその他の樹脂、シランカップリング剤、レベリング剤、消泡剤、表面調整剤、並びに湿潤分散剤等を更に含んでもよい。これらのその他の成分の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全量を基準として、例えば、20質量%以下、10質量%以下、又は5質量%以下であってよい。

【0049】

熱硬化性樹脂組成物は、溶剤と共に用いてもよい。溶剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール等の脂肪族アルコール、2-メトキシエタノール、1-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-エトキシ-2-プロパノール、2-ブトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール等のエーテルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン、及びトルエン、キシレン等の炭化水素が挙げられる。

30

【0050】

半硬化工程では、細孔に充填された上記熱硬化性樹脂組成物を加熱し、半硬化させる。換言すれば、熱硬化性樹脂組成物をセラミックス板の細孔中に含浸させた状態で、加熱処理し熱硬化性樹脂組成物を半硬化させ、熱硬化性樹脂を含む半硬化物とする。上記加熱処理の条件によって、複合シートにおける熱硬化性樹脂組成物の硬化の状態を調整することができ、半硬化の状態とすることができる。

40

【0051】

半硬化工程における加熱温度は、熱硬化性樹脂組成物の成分及び組成等に応じて調整可能であり、例えば、80～130℃であってよい。半硬化工程における加熱時間は、例えば、1～10時間、又は1～5時間であってよい。半硬化工程における上記加熱処理は、大気圧下、又は加圧条件下で行ってよい。

【0052】

50

本明細書において半硬化（Ｂステージともいう）の状態とは、その後の硬化処理によって、更に硬化させることができる状態にあることを意味する。半硬化の状態であることを利用し金属層等の被着体へ仮圧着して、その後加熱することによって被着体と接着することもできる。上記半硬化物は、半硬化の状態にあり、更に硬化処理をすることで完全硬化（Ｃステージともいう）の状態となり得る。複合シート中の半硬化物が更に硬化可能な半硬化の状態にあるか否かは、例えば、示差走査熱量計によって確認することができる。

【００５３】

セラミックス板の細孔に含浸された熱硬化性樹脂組成物を含む半硬化物（以下、単に「半硬化物」という場合がある。）は、熱硬化性樹脂組成物の硬化反応が一定以上進んだものを意味する。したがって、熱硬化性樹脂組成物の半硬化物は、熱硬化性樹脂組成物中の原料成分（熱硬化性樹脂組成物が含有する化合物等）が反応して得られる熱硬化性樹脂等を含んでもよい。上記半硬化物は、上記熱硬化性樹脂に加えて、上記原料成分のうち未反応分の化合物等を含んでもよい。

【００５４】

半硬化物の硬化の程度は、例えば、完全硬化の状態となったときの硬化率を１００％とする熱硬化性樹脂組成物の硬化率を指標としてもよい。半硬化物の硬化率は、例えば、７０％以下、６５％以下、又は６０％以下であってよい。半硬化物の硬化率が上記範囲内であると、複合シートの被着体に対する接着性を向上させることができる。また半硬化物の硬化率は、例えば、５％以上、１０％以上、１５％以上、２０％以上、３０％以上、又は４０％以上であってよい。半硬化物の硬化率が上記範囲内であると、半硬化物が複合シート外に流れ出すことを抑制し、半硬化物をセラミックス板の細孔内に十分に保持することができ、絶縁性を十分高めることができる。半硬化物の硬化率は上述の範囲内で調整してよく、例えば、５～７０％、１５～６５％、又は３０～６０％であってよい。

【００５５】

上記硬化率は、示差走査熱量計を用いた測定によって決定することができる。半硬化物の硬化率は、示差走査熱量計を用いた測定によって決定することができる。まず、未硬化の状態の樹脂組成物２ｍｇを完全に硬化させた際に生じる単位質量当たりの発熱量Ｑを測定する。そして、複合シートが備える樹脂から採取したサンプル１０ｍｇを同様に昇温させて、完全に硬化させた際に生じる単位質量当たりの発熱量Ｒを求める。このとき、示差走査熱量計による測定に使用するサンプルの質量は、発熱量Ｑの測定に用いた熱硬化性樹脂組成物と同一とする。樹脂中に熱硬化性を有する成分がｃ（質量％）含有されているとすると、下記式（Ａ）によって複合シートに含浸している熱硬化性樹脂組成物の硬化率が求められる。なお、樹脂が完全に硬化したか否かは、示差走査熱量測定によって得られる発熱曲線において、発熱が終了することで確認することができる。

$$\text{半硬化物の硬化率（％）} = \{1 - [(R/c) \times 100] / Q\} \times 100 \quad \cdots \quad (A)$$

【００５６】

加熱処理によって得られる複合シートは、熱硬化性樹脂組成物の半硬化物を有する。当該半硬化物は、シアネート樹脂、ビスマレイミド樹脂及びエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも１種の熱硬化性樹脂、並びに硬化剤を含有してよい。半硬化物は、上述の熱硬化性樹脂及び硬化剤の他に、例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、及びアルキド樹脂等のその他の樹脂、並びに、シランカップリング剤、レベリング剤、消泡剤、表面調整剤、及び湿潤分散剤等に由来する成分を含有してもよい。当該その他の樹脂及び当該成分の合計の含有量は、半硬化物全量を基準として、例えば、２０質量％以下、１０質量％以下、又は５質量％以下であってよい。

【００５７】

熱硬化性樹脂は、例えば、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、シアネート樹脂、シリコーンゴム、アクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ビスマレイミド樹脂、不飽和ポリエステル、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、全芳香族ポリエステル、ポリスルホン、液晶ポリマ

一、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、マレイミド樹脂、マレイミド変性樹脂、ABS（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン）樹脂、AAS（アクリロニトリル-アクリルゴム・スチレン）樹脂、AES（アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエンゴム-スチレン）樹脂、ポリグリコール酸樹脂、ポリフタルアミド、及びポリアセタールからなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。

【0058】

複合シートの一実施形態は、細孔を有するセラミックス板と、上記細孔に充填された熱硬化性樹脂と、を備える。

【0059】

図1は、複合シート10の一例を示す斜視図である。複合シート10は、厚さtが2mm未満である多孔質のセラミックス板20と、セラミックス板20の細孔に充填されている熱硬化性樹脂と、を含む。セラミックス板20は、例えば、窒化物焼結板であってよい。窒化物焼結板は、窒化物の一次粒子同士が焼結して構成される窒化物粒子と細孔とを含有する。窒化物焼結板は、窒化ホウ素焼結板であってよい。

【0060】

当該複合シート10は、上記複合シートの一方の主面側（例えば、図1の主面10b側）から光を照射した状態で、他方の主面（例えば、図1の主面10a）側からの観察画像を取得し、上記観察画像を二値化処理することで濃色領域を特定したときの、上記濃色領域の面積の割合が0.5%未満である。濃色領域は、上記熱硬化性樹脂の硬化が他の位置よりも進行した領域によく対応する。

【0061】

上記濃色領域の面積の割合の上限値は0.5%未満であるが、例えば、0.3%以下、0.2%以下、又は0.1%以下であってよく、0%（濃色領域が観測されない）であってもよい。上記濃色領域の面積の割合の上限値が上記範囲内であることで、被着体への接着性により優れる。上記濃色領域の面積の割合の下限値は特に限定されるものではないが、例えば、0.01%以上、又は0.05%以上であってよい。上記濃色領域の面積の割合は上述の範囲内で調整してよく、例えば、0.01~0.3%、0.01~0.2%であってよい。

【0062】

上記濃色領域の観測は、具体的には、以下の方法によって行うものとする。まず、測定サンプルを薄型LEDトレース台上に設置し、周囲の影響を低減するために、測定サンプルの周囲に黒色の円筒を設置する。次に、薄型LEDトレース台の明るさを最大強度に設定して、測定サンプルの上面から画像を取得する。取得した画像を画像解析ソフトに取り込み、グレースケール化を行い、明度閾値を255段階で確認し、黒色から白色に向かって230となる段階を閾値として、二値化処理することによって、二値化画像を調整する。得られた二値化画像において、黒色となる領域を濃色領域として、濃色領域の面積割合を上記画像解析ソフトによって決定する。薄型LEDトレース台としては、例えば、株式会社トライテック製の「A2-450」（商品名）等を使用できる。画像解析ソフトとしては、例えば、GNU General Public License社製の「GIMP」（商品名）等を用いることができる。なお、熱硬化性樹脂は硬化することで色が変化するため、熱硬化性樹脂であれば種類によらず同様の現象が生じ、同様の評価が可能である。ただし、閾値は上述の決定方法に基づいて行えばよく、樹脂の種類によっては具体的な閾値の値は変更してよい。例えば、グレースケール化後の画像において、濃淡模様が観測される場合（例えば、図3の（b））には、これを二値化することによって濃淡模様が白黒に対応する画像（例えば、図4の（b））となるように、二値化の閾値を設定することができる。

【0063】

上記複合シート10は、上記濃色領域における熱硬化性樹脂の硬化率と、上記濃色領域以外における熱硬化性樹脂の硬化率と、の差が小さいことがより好ましい。上記硬化率の差は、例えば、5%未満、4%以下、3%以下、又は2%以下であってよい。上記硬化率

10

20

30

40

50

の差が上記範囲内であることで、より接着性を向上させることができる。

【0064】

複合シート10の厚さの上限値は、例えば、2.2mm以下、2.0mm以下、1.8mm以下、1.5mm以下、1.3mm以下、又は1.0mm以下であってよい。複合シート10の厚さの上限値が上記範囲内であると、複合シート10自体の熱抵抗をより低減することができる。上記複合シート10の厚さの下限値は、例えば、0.1mm以上、又は0.2mm以上であってよい。複合シート10の厚さの下限値が上記範囲内であると、上記複合シート10を用いて得られる積層基板のヒートサイクル特性をより優れたものとする。複合シート10の厚さは上述の範囲内で調整してよく、例えば、0.1～2.2mm、0.1～1.5mm、又は0.2～1.0mmであってよい。複合シート10の厚さは、主面10a、10bに直交する方向に沿って測定される値を意味する。なお、複合シート10の厚さが一定でない場合には、任意の10箇所を選択して厚みの測定を行い、その算術平均値を複合シート10の厚さとする。

10

【0065】

上記複合シート10において、熱硬化性樹脂の充填率は、複合シートの接着性を一層高くする観点から調整してよく、例えば、90～100体積%、又は94～100体積%であってよい。

【0066】

本明細書における熱硬化性樹脂の充填率は、以下の式(B)で求められる値を意味する。以下の説明においては、セラミックス板が窒化ホウ素焼結板である場合について記載する。

20

【0067】

複合シートにおける熱硬化性樹脂の充填率(体積%) = { (複合シートのかさ密度 - 窒化ホウ素焼結板のかさ密度) / (複合シートの理論密度 - 窒化ホウ素焼結板のかさ密度) } × 100 … (B)

【0068】

窒化ホウ素焼結板及び複合シートのかさ密度は、JIS Z 8807:2012の「幾何学的測定による密度及び比重の測定方法」に準拠し、窒化ホウ素焼結板又は複合シートの各辺の長さ(ノギスによって測定)から計算される体積と、電子天秤によって測定される窒化ホウ素焼結板又は複合シートの質量に基づいて求めるものとする(JIS Z 8807:2012の9項参照)。また複合シートの理論密度は、下記式(C)によって求められる値である。

30

【0069】

複合シートの理論密度 = 窒化ホウ素焼結板のかさ密度 + 樹脂の真密度 × (1 - 窒化ホウ素焼結板のかさ密度 / 窒化ホウ素の真密度) … (C)

【0070】

窒化ホウ素焼結板及び樹脂の真密度は、JIS Z 8807:2012の「気体置換法による密度及び比重の測定方法」に準拠し、乾式自動密度計を用いて測定した窒化ホウ素焼結板及び樹脂の体積及び質量によって求めるものとする(JIS Z 8807:2012の11項の式(14)～(17)参照)。

40

【0071】

上述の複合シートは、金属層等の被着体への接着性に優れることから、熱伝導性及び絶縁性が求められる用途への接着部材として有用である。上述の複合シートは、具体的には、パワーモジュール構造体及びLED発光装置等における金属回路とその他の層とを接着する接着部材として用いることができる。すなわち、上述の複合シートは積層基板の製造に適する。

【0072】

積層基板の一実施形態は、上述の複合シートと、上記複合シート上に設けられた金属層と、を備える。図2は、積層基板の一例を厚さ方向に切断したときの断面図である。積層基板100は、複合シート10と、複合シート10の主面10aに接着されている金属層

50

30と、複合シート10の主面10bに接着されている金属層40とを備える。積層基板100の変形例では、金属層30、40の両方備えることは必須ではなく、金属層30、40の一方のみを備えていてもよい。

【0073】

金属層30、40は、例えば、金属板であってよく、金属箔であってよい。また金属層30、40は、例えば、回路等のパターンを有してもよい。金属層30、40の材質は、例えば、アルミニウム、及び銅等が挙げられる。金属層30、40の材質、厚み、及びパターンの有無等は互いに同じであってよく、異なってもよい。金属層30、40の厚さは、互いに独立に、例えば、0.035mm以上、又は10mm以下であってよい。

【0074】

積層基板100は、本開示の趣旨に反しない範囲で、複合シート10と金属層30、40の間に樹脂層を有していてもよい。この樹脂層は、複合シート10からしみ出した樹脂が硬化して形成されたものであってよい。積層基板100における複合シート10と金属層30、40とは、しみ出した樹脂によって十分強固に接着されていることから接着性に優れる。このような積層基板は、薄型であるうえに接着性及び放熱性に優れるため、例えば、放熱部材として、半導体装置等に好適に用いることができる。積層基板100は、仮圧着体ともいえる。積層基板100の変形例では、複合シート10を構成する半硬化樹脂を加熱溶解し、必要に応じて圧力を加えることによって、金属層30、40との接着力をより向上させたものであってよい。上記積層基板の変形例は、絶縁シートと、上記絶縁シート上に設けられた金属層と、を備え、上記絶縁シートが上述の複合シートの硬化物である。

【0075】

以上、本開示の幾つかの実施形態について説明したが、本開示は上記実施形態に何ら限定されるものではない。また、上述した実施形態についての説明内容は、互いに適用することができる。

【実施例】

【0076】

以下、本開示について、実施例及び比較例を用いてより詳細に説明する。なお、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

【0077】

(実施例1)

新日本電工株式会社製のオルトホウ酸100質量部と、デンカ株式会社製のアセチレンブラック(商品名:HS100)35質量部とをヘンシェルミキサーを用いて混合した。得られた混合物を、黒鉛製のルツボ中に充填し、アーク炉にて、アルゴン雰囲気下で、2200℃にて5時間加熱し、塊状の炭化ホウ素(B₄C)を得た。得られた塊状物を、ジョークラッシャーで粗粉碎して粗粉を得た。この粗粉を、炭化珪素製のボール(φ10mm)を有するボールミルによってさらに粉碎して粉碎粉を得た。

【0078】

調製した粉碎粉を、窒化ホウ素製のルツボに充填した。その後、抵抗加熱炉を用い、窒素ガス雰囲気下で、2000℃、0.85MPaの条件で10時間加熱した。このようにして炭窒化ホウ素(B₄CN₄)及び窒化ホウ素(BN)を含む焼成物を得た。

【0079】

粉末状のホウ酸と炭酸カルシウムを配合して焼結助剤を調製した。調製にあたっては、100質量部のホウ酸に対して、炭酸カルシウムを50.0質量部配合した。このときのホウ素とカルシウムの原子比率は、ホウ素100原子%に対してカルシウムが17.5原子%であった。こうして、焼成物100質量部に対して焼結助剤を20質量部配合し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して粉末状の原料粉末を調製した。

【0080】

原料粉末を、粉末プレス機を用いて、150MPaで30秒間加圧して、シート状(縦×横×厚さ=50mm×50mm×0.35mm)の成形板を得た。得られた成形体を窒

10

20

30

40

50

化ホウ素製容器に入れ、バッチ式高周波炉に導入した。バッチ式高周波炉において、常圧、窒素流量 5 L / 分、2000℃の条件で5時間加熱した（焼成工程）。その後、窒化ホウ素製容器から取り出し、セラミックス板を得た。

【0081】

得られたセラミックス板を、2000 Pa に調製した減圧環境下に15分間維持し、揮発成分を除去した。次に、水中に、セラミックス板を浸漬し、30分間維持して溶媒可溶成分を除去した後、セラミックス板を取出し、100℃に加熱して乾燥させた。上記減圧環境下での維持及び水中での維持を再度行い、合計2回ずつの洗浄を実施した（洗浄工程）。このようにして得られたセラミックス板のメジアン細孔径は、2.3 μmであった。

【0082】

〔複合シートの作製〕

容器に、シアネート基を有する化合物が80質量部、ビスマレイミド基を有する化合物が20質量部、エポキシ基を有する化合物が50質量部となるように測り取り、上記3種の化合物合計量100質量部に対して、ホスフィン系硬化剤を1質量部及びイミダゾール系硬化剤を0.01質量部加えて混合した。なお、エポキシ樹脂が室温で固体状態であったため、80℃程度に加熱した状態で混合した。得られた熱硬化性組成物の100℃における粘度は、10 mPa・秒であった。調製した樹脂組成物を100℃にした後、その温度を維持したままディスペンサーを用いて、窒化ホウ素焼結体の上側の主面上に滴下して樹脂組成物を含浸した。樹脂組成物の滴下量は、窒化ホウ素焼結体の気孔の総体積の1.5倍とした。樹脂組成物の一部は、窒化ホウ素焼結体に含浸せず、主面上に残存した。

【0083】

熱硬化性組成物の調製には、以下の化合物を用いた。

【0084】

シアネート基を有する化合物：ジメチルメチレンビス（1，4－フェニレン）ビスシアナート（三菱ガス化学株式会社製、商品名：TACN）

ビスマレイミド基を有する化合物：N，N'－〔（1－メチルエチリデン）ビス〔（p－フェニレン）オキシ（p－フェニレン）〕〕ビスマレイミド（ケイ・アイ化成株式会社製、商品名：BMI－80）

エポキシ基を有する化合物：1，6－ビス（2，3－エポキシプロパン－1－イルオキシ）ナフタレン（DIC株式会社製、商品名：HP－4032D）

【0085】

ホスフィン系硬化剤：テトラフェニルホスホニウムテトラ－p－トリルボレート（化学株式会社製、商品名：TPP－MK）

イミダゾール系硬化剤：1－（1－シアノメチル）－2－エチル－4－メチル－1H－イミダゾール（四国化成工業株式会社製、商品名：2E4MZ－CN）

【0086】

次に、大気圧下、窒化ホウ素焼結体の上側の主面上に残存する樹脂組成物を、ステンレス製のスクレーパー（株式会社ナルビー製）を用いて平滑化した。余剰分の樹脂組成物を除去し、主面が平滑である樹脂含浸体を得た。

【0087】

上記樹脂含浸体を、大気圧下、80℃で25時間加熱して熱硬化性樹脂組成物を半硬化させた。このようにして、四角柱状の複合シート（縦×横×厚さ＝50 mm×50 mm×0.29 mm）を作製した。上記半硬化物に含まれている熱硬化性樹脂組成物の硬化率は、示差走査熱量計を用いた測定によって決定した。含浸されている熱硬化性樹脂の硬化率は31％であった。得られた複合シートにおける熱硬化性樹脂の充填率は、96体積％であった。

【0088】

（実施例2）

セラミックス板に対する洗浄工程における処理の回数を、真空処理1回及び水洗浄1回に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、複合シートを調製した。

10

20

30

40

50

【0089】

(比較例1)

セラミックス板に対する洗浄工程を実施しなかったこと以外は実施例1と同様にして、複合シートを調製した。

【0090】

<複合シートの接着性評価：ヒートサイクル試験>

実施例1，2及び比較例1で調製した複合シートに対して、以下に示す方法に沿って、濃色領域の有無、濃色領域の面積の割合、硬化率、及び濃色領域の硬化率と濃色領域以外の領域の硬化率との差を決定した。結果を表1に示す。

【0091】

[濃色領域の有無、及び濃色領域の面積の割合の決定]

複合シートの測定サンプルを薄型LEDトレース台（株式会社トライテック製、商品名：A2-450）上に設置し、測定サンプルの周囲に黒色の円筒を設置した。次に、薄型LEDトレース台の明るさを最大強度に設定して、測定サンプルの上面から画像を取得した。取得した画像を画像解析ソフト（GNU General Public License社製、商品名：GIMP）に取り込み、グレースケール化を行い、明度閾値を255段階で確認し、黒色から白色に向かって230となる段階を閾値として、二値化処理を行ない、二値化画像を調製した。得られた二値化画像において、黒色となる領域を濃色領域として、濃色領域の面積割合を上記画像解析ソフトによって決定した。参考のため、実施例1及び比較例1で取得した測定サンプルの表面画像をグレースケール化した画像及びその二値化画像をそれぞれ図3及び図4示す。図3の（a）は、実施例1で調製した複合シートの表面を示すグレースケール化した画像である。図3の（b）は、比較例1で調製した複合シートの表面を示すグレースケール化した画像である。実施例1及び比較例1で調製した複合シートは外観上、遜色がないものとなっているが、図3の（b）には、図3の（a）には見られないような濃淡模様を確認することができる。図4の（a）は図3の（a）の画像を二値化した画像であり、図4の（b）は、図3の（b）の画像を二値化した画像である。

【0092】

[硬化率、及び濃色領域の硬化率と濃色領域以外の領域の硬化率との差の決定]

上述のようにして決定した、複合シート上の濃色領域及び濃色領域以外の領域から樹脂サンプルを取得し、それぞれ樹脂の硬化率及びその差を決定した。

【0093】

<複合シートの接着性評価：ヒートサイクル試験>

実施例1，2及び比較例1で調製した複合シートを用いて、金属層との積層基板を調製し、ヒートサイクル試験を実施した。具体的にはまず、シート状の銅箔（縦×横×厚み＝100mm×20mm×0.035mm）と、シート状の銅板（縦×横×厚み＝100mm×20mm×1mm）との間に、上述の複合シート（縦×横×厚み＝50mm×20mm×0.29mm）を配置して、銅箔、複合シート及び銅板をこの順に備える積層体を作製した。当該積層体を200℃及び5MPaの条件下で5分間加熱及び加圧した後、200℃及び大気圧の条件下で2時間加熱処理することによって、積層基板を調製した。得られた積層基板について、150℃の環境に30分間曝した後に、-50℃の環境で30分間冷却する操作を1サイクルとして、これを1000サイクル及び2000サイクル実施するヒートサイクル試験を行った。その後、ヒートサイクルを行っていないサンプルと1000サイクル、2000サイクルのサンプルにおいて万能試験機（株式会社エーアンドディ製、商品名：RTG-1310）を用い、JIS K 6854-1：1999「接着剤－はく離接着強さ試験方法」に準拠して、90°剥離試験を実施した。なお、90°剥離試験剥離はシート状の銅箔と複合体の接着界面において行った。測定は、試験速度：50mm/min、ロードセル：5kN、測定温度：室温（20℃）の条件で行った。得られた結果に基づいて、以下の基準で接着性を評価した。結果を表1に示す。

A：1000サイクル及び2000サイクル共にサイクル実施前と比べ接着強度の低減が

10

20

30

40

50

観測されなかった。

B：１０００サイクルでは接着強度の低減が観測されず、２０００サイクルでは接着強度の低減が観測された。

C：１０００サイクルで接着強度の低減が確認された。

【００９４】

【表１】

	洗浄工程	複合シート				評価
	[処理回数]	濃色領域	硬化率 [%]		硬化率の差 [%]	
		面積 [%]	濃色領域	濃色領域 以外の領域		ヒートサイクル試験
実施例 1	2	0.0	—	31	—	A
実施例 2	1	0.1	33	31	2	B
比較例 1	—	5.6	41	33	8	C

10

【産業上の利用可能性】

【００９５】

本開示によれば、接着性に優れる複合シート及びその製造方法を提供できる。本開示によればまた、ヒートサイクル特性に優れる積層体を提供できる。

【符号の説明】

20

【００９６】

１０…複合シート、１０a、１０b…主面、２０…セラミックス板、３０、４０…金属層、１００…積層基板。

30

40

50

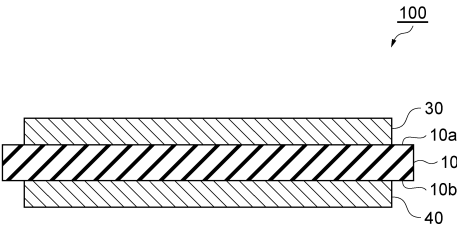
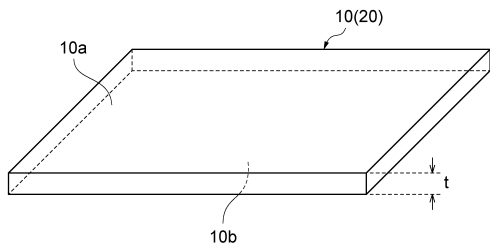
【要約】

本開示の一側面は、細孔を有するセラミックス板を、減圧環境下に所定時間維持すること、及び水を含む溶媒に接触させること、を含む洗浄工程と、上記セラミックス板に熱硬化性樹脂組成物を含浸させる含浸工程と、細孔に充填された上記熱硬化性樹脂組成物を加熱し、半硬化させる半硬化工程と、を有する、複合シートの製造方法を提供する。

【図面】

【図 1】

【図 2】



10

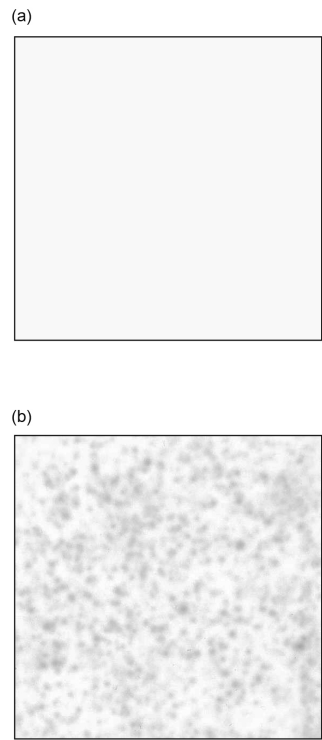
20

30

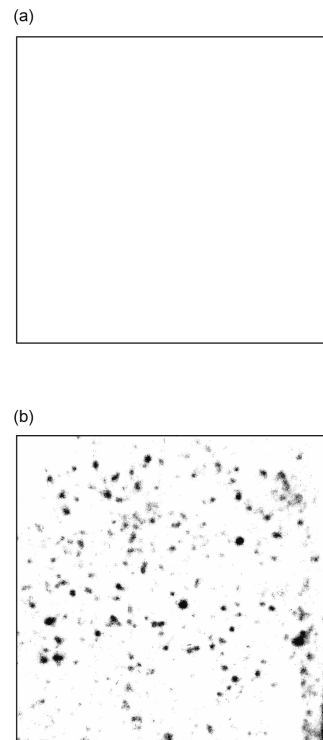
40

50

【図 3】



【図 4】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 吉松 亮
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
- (72)発明者 坂口 真也
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
- 審査官 佐藤 靖史
- (56)参考文献 国際公開第2017/155110 (WO, A1)
特開2015-124122 (JP, A)
国際公開第2020/203586 (WO, A1)
国際公開第2020/148960 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01L 23/373
C04B 41/83