



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201720657 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：106104722

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl. :

B32B27/20 (2006.01)**C08K3/22 (2006.01)****C08K3/28 (2006.01)****C08L63/00 (2006.01)****C09D5/25 (2006.01)****C09D161/12 (2006.01)****C08J5/18 (2006.01)****C08J5/24 (2006.01)****H05K1/03 (2006.01)**

(30)優先權：2011/11/02 日本

PCT/JP2011/075345

2012/04/11 日本

2012-090473

(71)申請人：日立化成股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：吉田優香 YOSHIDA, YUKA (JP)；竹澤由高 TAKEZAWA, YOSHITAKA (JP)；宮

崎靖夫 MIYAZAKI, YASUO (JP)；高橋裕之 TAKAHASHI, HIROYUKI (JP)

(74)代理人：李世章

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：12 共 101 頁

(54)名稱

樹脂組成物、以及使用該樹脂組成物而成之樹脂薄片、預浸體、積層板、金屬基板、印刷線路板及功率半導體裝置

RESIN COMPOSITION, RESIN SHEET, PREPREG, LAMINATE, METAL SUBSTRATE, PRINTED WIRING BOARD AND POWER SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)摘要

本發明提供一種樹脂組成物，其包含：第一填料，其在使用雷射繞射法而測得的粒徑分布中，在 1 nm 以上且未達 500 nm 的範圍內具有峰值，並且含有 α -氧化鋁；第二填料，其在使用雷射繞射法而測得的粒徑分布中，在 1 μ m ~ 100 μ m 的範圍內具有峰值；以及熱硬化性樹脂，其分子內具有液晶基。

A resin composition including a first filler, which has a peak in a range of from 1 nm to less than 500 nm in a particle size distribution measured by a laser diffraction method and includes α -alumina; a second filler, which has a peak in a range of from 1 μ m to 100 μ m in a particle size distribution measured by a laser diffraction method; and a thermosetting resin having a mesogenic group in its molecule.



【發明摘要】

【中文發明名稱】樹脂組成物、以及使用該樹脂組成物而成之樹脂薄片、預浸體、積層板、金屬基板、印刷線路板及功率半導體裝置

【英文發明名稱】RESIN COMPOSITION, RESIN SHEET, PREPREG, LAMINATE, METAL SUBSTRATE, PRINTED WIRING BOARD AND POWER SEMICONDUCTOR DEVICE

【中文】

本發明提供一種樹脂組成物，其包含：第一填料，其在使用雷射繞射法而測得的粒徑分布中，在1 nm以上且未達500 nm的範圍內具有峰值，並且含有 α -氧化鋁；第二填料，其在使用雷射繞射法而測得的粒徑分布中，在1 μ m ~ 100 μ m的範圍內具有峰值；以及熱硬化性樹脂，其分子內具有液晶基。

【英文】

A resin composition including a first filler, which has a peak in a range of from 1 nm to less than 500 nm in a particle size distribution measured by a laser diffraction method and includes α -alumina; a second filler, which has a peak in a range of from 1 μ m to 100 μ m in a particle size distribution measured by a laser diffraction method; and a thermosetting resin having a mesogenic group in its molecule.

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】樹脂組成物、以及使用該樹脂組成物而成之樹脂薄片、預浸體、積層板、金屬基板、印刷線路板及功率半導體裝置

【英文發明名稱】RESIN COMPOSITION, RESIN SHEET, PREPREG, LAMINATE, METAL SUBSTRATE, PRINTED WIRING BOARD AND POWER SEMICONDUCTOR DEVICE

【技術領域】

【0001】本發明有關一種樹脂組成物、以及使用該樹脂組成物而成之樹脂薄片、預浸體、積層板、金屬基板、印刷線路板及功率半導體裝置。

【先前技術】

【0002】從馬達和發電機至印刷線路板和IC(integrated circuit, 積體電路)晶片為止之電子/電氣機器, 其構成大多包含: 用以導通電力之導體、及絕緣材料。近年來, 由於散熱量隨著此等機器小型化而增加, 故在絕緣材料中如何散熱成為重要的課題。

【0003】目前用於此等機器之絕緣材料, 從絕緣性、耐熱性等觀點來看, 廣泛使用由樹脂組成物所構成之樹脂硬化物。然而, 由於樹脂硬化物之導熱率一般較低, 而成為妨礙散熱之重要原因, 故期望開發具有高導熱性之樹脂硬化物。

【0004】 作為達成使樹脂硬化物高導熱化之手法，有下述方法：將由高導熱性陶瓷所構成之導熱性填料填充於樹脂組成物中，而製作成複合材料。高導熱性陶瓷已知有：氮化硼、氧化鋁、氮化鋁、氧化矽、氮化矽、氧化鎂、碳化矽等。藉由將使高導熱性與電絕緣性並存之導熱性填料填充於樹脂組成物中，來在複合材料中謀求高導熱率與絕緣性並存。

【0005】 與上述相關之報告，日本特開2009-13227號公報揭示一種技術，其除了微粒子大小的上述導熱性填料以外，還添加少量的奈米粒子大小的無機填料，而獲得電絕緣性及導熱性良好的電絕緣材料用之樹脂組成物。

【0006】 並且，作為達成使樹脂硬化物高導熱化之手法，正在研究下述方法：使分子內具有液晶基(Mesogenic group)之單體有序地排列，來謀求使樹脂本身高導熱化。作為這樣的單體之一例，提案有如日本專利第4118691號公報所揭示的環氧樹脂單體。

【0007】 此處，作為配置於電氣機器中之絕緣材料之一態樣，有下述方式：為了提高尺寸安定性和機械強度等之目的，而使用織布或不織布等纖維基材，使樹脂組成物含浸於此纖維基材中，而製作預浸體。使樹脂組成物含浸於纖維基材中之方法有：將纖維基材浸在樹脂組成物中後拉起之縱型塗裝法；及將樹脂組成物塗裝於支持薄膜上後將纖維基材按壓而使其含浸之橫型塗裝法。

當使用像上述這樣的包含填料之樹脂組成物時，考慮到填料沉積，而經常應用橫型塗裝法，該橫型塗裝法在纖維基材內不容易發生組成的偏差。

【發明內容】

【0008】 [發明所欲解決之問題]

在欲填充微粒子大小的上述導熱性填料之樹脂組成物中，為了實現近年來所要求之較高的導熱率，必須增加填料之填充量。高度填充有填料之樹脂組成物，黏度會因填料表面與樹脂進行相互作用而顯著上升，有時會因此容易將空氣捲入而內藏氣泡。此外，由於填料彼此嵌合之頻率增加，故有時流動性會顯著降低。結果，高度填充有填料之樹脂組成物，不容易消除因未良好地埋入被黏著材料之表面結構而產生之空孔、和塗裝時所產生之氣泡，由此樹脂組成物所製得之絕緣材料，有容易因此等空孔/氣泡而發生絕緣破壞之傾向。

【0009】 此外，在使樹脂組成物含浸於纖維基材中而製作預浸體時，若樹脂組成物中的填料量多，則填料會與纖維嵌合而阻塞，而有時樹脂不會從纖維基材之表面充分滲出、或無法充分填埋纖維之間隙而殘留有空孔。並且，當樹脂不從纖維基材之表面充分滲出時，有時預浸體對被黏著材料之黏著力會不足，而造成界面剝離。並且，被黏著材料界面/纖維基材內之空孔，有時會造成絕緣性降低。

【0010】 此處，為了改善欲填充填料之樹脂組成物之流動性，一般有下列方法：(1)降低樹脂之黏度之方法；(2)藉由對填料進行表面處理或添加分散劑來減少被填料表面束縛之樹脂的量之方法。

【0011】 然而，若僅單純降低樹脂之黏度，雖能夠改善樹脂本身從纖維基材表面滲出之滲出性，但無法改善填料與纖維嵌合之情形。因此，有下列問題：使填料殘留在纖維上而僅樹脂從纖維基材之表面滲出，並且，若壓力過大，則僅樹脂滲出而形成空孔等缺陷。此外，有下列問題：樹脂組成物之黏度過度降低，而在樹脂組成物之塗裝膜之厚度方向發生填料沉積，而在塗裝膜之厚度方向會發生填料之濃淡分布。

【0012】 另一方面，當藉由僅對填料進行表面處理或添加分散劑來提高樹脂組成物之流動性時，有下列問題：若以使樹脂從纖維基材之表面充分滲出之方式來增加表面處理之填料被覆率或分散劑之添加量，則會阻礙填料與樹脂進行化學鍵結，而作為複合材料之導熱率會降低。

【0013】 此外，當使分子內具有液晶基之單體有序地排列來謀求使樹脂組成物高導熱化時，由於具有液晶基之單體一般容易結晶化而在常溫為固體，故有時會較泛用之樹脂更難以處理。並且，若高度填充填料，則上述之困難性會加劇，故有時更加難以成形。

【0014】 作為解決上述問題之手法，可舉例如：添加少量的奈米粒子大小的無機填料之方法，但若以日本特開2009-13227號公報所揭示之條件，則結果雖絕緣破壞性提高，但導熱率會較未添加無機填料之樹脂組成物更低。

【0015】 在這樣的狀況下，本發明所欲解決之問題在於提供一種樹脂組成物，其能夠使優異的導熱性及優異的流動性並存。此外，本發明所欲解決之問題在於提供一種樹脂薄片、預浸體、積層板、金屬基板、印刷線路板及功率半導體裝置，該等是使用該樹脂組成物所構成，而具有優異的導熱性及優異的絕緣性。

[解決問題之技術手段]

【0016】 本發明人為了解決上述問題而致力進行研究後，結果完成本發明。換言之，本發明包含下述態樣。

【0017】 <1>一種樹脂組成物，其包含：第一填料，其在使用雷射繞射法而測得的粒徑分布中，在1 nm以上且未達500 nm的範圍內具有峰值，並且含有 α -氧化鋁；第二填料，其在使用雷射繞射法而測得的粒徑分布中，在1 μm ~ 100 μm 的範圍內具有峰值；以及熱硬化性樹脂，其分子內具有液晶基。

【0018】 <2>一種樹脂組成物，其包含：第一填料，其與重量累積粒度分布之從小粒徑側起算之累積50%相對應的平均粒徑(D50)是1 nm以上且未達500 nm，並且含有 α -氧化鋁；第二填料，其與重量累積粒度分布之

從小粒徑側起算之累積 50% 相對應的平均粒徑 (D50) 是 1 μm ~ 100 μm ; 以及熱硬化性樹脂，其分子內具有液晶基。

【0019】 <3> 如前述 <1> 或 <2> 所述之樹脂組成物，其中，前述第一填料的含有率，是總體積中的 0.1 體積% ~ 10 體積%。

【0020】 <4> 如前述 <1> 至 <3> 中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述第二填料，含有氮化物填料。

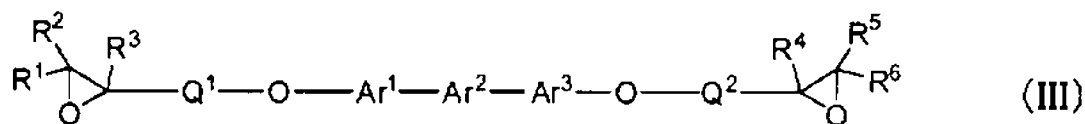
【0021】 <5> 如前述 <4> 所述之樹脂組成物，其中，前述氮化物填料，含有從由氮化硼及氮化鋁所組成之群組中選出的至少 1 種。

【0022】 <6> 如前述 <1> 至 <5> 中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述第二填料的含有率，是總體積中的 55 體積% ~ 85 體積%。

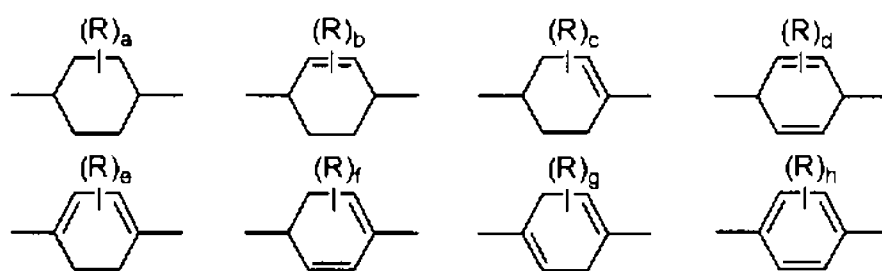
【0023】 <7> 如前述 <1> 至 <6> 中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述熱硬化性樹脂是環氧樹脂。

【0024】 <8> 如前述 <1> 至 <7> 中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述液晶基，具有由 3 個以上的 6 員環基連結成直鏈狀而成之結構。

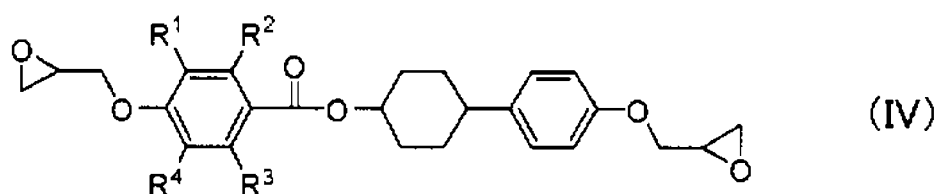
【0025】 <9> 如前述 <7> 所述之樹脂組成物，其中，前述環氧樹脂是如下述通式 (III) 或 (IV) 所示：



[通式(III)中， Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 分別相同或不同，表示下述任一通式所示的任一種二價基； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 分別相同或不同，表示氫原子或碳數1~18的烷基； Q^1 及 Q^2 分別相同或不同，表示碳數1~9的直鏈狀伸烷基，且構成該直鏈狀伸烷基之亞甲基可經碳數1~18的伸烷基所取代，並且在該亞甲基之間可插入有-O-或-N(R^7)-；此處， R^7 表示氫原子或碳數1~18的烷基]



[此處， R 分別獨立地表示氫原子或碳數1~18的烷基， a 表示1~8的整數， b 、 e 及 g 表示1~6的整數， c 表示1~7的整數， d 及 h 表示1~4的整數， f 表示1~5的整數；此外，上述二價基中， R 為複數個時，所有的 R 可表示相同的基，亦可表示不同的基]

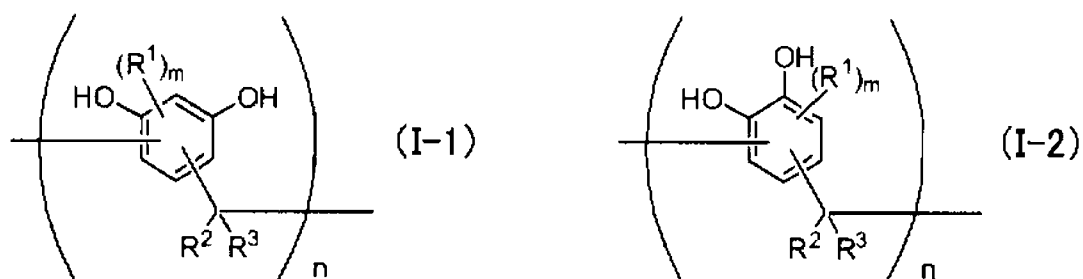


[通式(IV)中， R^1 ~ R^4 分別獨立地表示氫原子或碳數1~3的烷基]。

【0026】 <10> 如前述 <1> 至 <9> 中任一項所述之樹脂組成物，其中，進而包含酚系酚醛清漆樹脂。

【0027】 <11> 如前述 <10> 所述之樹脂組成物，其中，前述酚系酚醛清漆樹脂，含有具有從由下述通式 (I-1) 及 (I-2) 所組成之群組中選出的至少 1 種所示的結構單元之化合物：

【0028】



【0029】 通式 (I-1) 及 (I-2) 中， R^1 分別獨立地表示烷基、芳基、或芳烷基； R^2 及 R^3 分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基、或芳烷基； m 分別獨立地表示 0 ~ 2 的整數， n 分別獨立地表示 1 ~ 7 的整數。

【0030】 <12> 如前述 <10> 或 <11> 所述之樹脂組成物，其中，前述酚系酚醛清漆樹脂，其構成前述酚系酚醛清漆樹脂之酚系化合物亦即單體的含有比例為 5 質量% ~ 80 質量%。

【0031】 <13> 一種半硬化樹脂組成物，其是前述 <1> 至 <12> 中任一項所述之樹脂組成物的半硬化體。

【0032】 <14> 一種硬化樹脂組成物，其是前述 <1> 至 <12> 中任一項所述之樹脂組成物的硬化體。

【0033】 <15> 一種樹脂薄片，其是前述<1>至<12>中任一項所述之樹脂組成物的薄片狀成形體。

【0034】 <16> 如前述<15>所述之樹脂薄片，其半硬化狀態下的流動量是130%~210%。

【0035】 <17> 一種預浸體，其具有纖維基材、及前述<1>至<12>中任一項所述之樹脂組成物，該樹脂組成物是含浸於前述纖維基材中。

【0036】 <18> 一種積層板，其具有被黏著材料、及半硬化樹脂組成物層或硬化樹脂組成物層，該半硬化樹脂組成物層或硬化樹脂組成物層是被配置於前述被黏著材料上，該半硬化樹脂組成物層是從由前述<1>至<12>中任一項所述之樹脂組成物、前述<15>或<16>所述之樹脂薄片、以及前述<17>所述之預浸體所組成之群組中選出的至少1種的半硬化體，該硬化樹脂組成物層是從由前述<1>至<12>中任一項所述之樹脂組成物、前述<15>或<16>所述之樹脂薄片、以及前述<17>所述之預浸體所組成之群組中選出的至少1種的硬化體。

【0037】 <19> 一種金屬基板，其依序積層有：金屬箔、硬化樹脂組成物層、以及金屬板，該硬化樹脂組成物層為從前述<1>至<12>中任一項所述之樹脂組成物、前述<15>或<16>所述之樹脂薄片、以及前述<17>所述之預浸體之中選出的至少1種的硬化體。

【0038】 <20> 一種印刷線路板，其依序積層有：金屬板、硬化樹脂組成物層、以及線路層，該硬化樹脂組

成物層為從前述<1>至<12>中任一項所述之樹脂組成物、前述<15>或<16>所述之樹脂薄片、以及前述<17>所述之預浸體之中選出的至少1種的硬化體。

【0039】 <21>一種功率半導體裝置，其包含：半導體模組，其依序積層有金屬板、焊料層及半導體晶片；散熱構件；以及前述<15>或<16>所述之樹脂薄片的硬化體，其被配置於前述半導體模組的前述金屬板與前述散熱構件之間。

[功效]

【0040】 根據本發明，能夠提供一種樹脂組成物，其能夠使優異的導熱性及優異的流動性並存。此外，能夠提供一種樹脂薄片、預浸體、積層板、金屬基板及印刷線路板，該等是使用該樹脂組成物所構成，而具有優異的導熱性及優異的絕緣性。

【圖式簡單說明】

【0041】

第1圖是概念性地顯示本實施形態的硬化樹脂組成物的構成的一例的概略剖面圖。

第2圖是用以說明本實施形態的硬化樹脂組成物的構成的一例的概略圖。

第3圖是用以說明本實施形態的硬化樹脂組成物的構成的一例的概略圖。

第 4 圖是顯示與本實施形態不同的硬化樹脂組成物的構成的一例的概略圖。

第 5 圖是顯示與本實施形態不同的硬化樹脂組成物的構成的一例的概略圖。

第 6 圖是概念性地顯示比較例 1 的硬化樹脂組成物的構成的一例的概略剖面圖。

第 7 圖是概念性地顯示比較例 2 及 4 的硬化樹脂組成物的構成的一例的概略剖面圖。

第 8 圖是概念性地顯示比較例 5 的硬化樹脂組成物的構成的一例的概略剖面圖。

第 9 圖是顯示使用雷射繞射法而測得的將粒徑設為橫軸且將頻率設為縱軸時之粒徑分布的一般圖；再者，本說明書中，所謂峰值，為分布的極大值，是指圖中所標示的部分。

第 10 圖是顯示使用雷射繞射法而測得的將粒徑設為橫軸且將重量累積設為縱軸時之粒徑分布之一般圖；再者，本說明書中，所謂平均粒徑 (D50)，是指圖中所標示之部分。

第 11 圖是顯示本實施形態的功率半導體裝置的構成的一例的概略剖面圖。

第 12 圖是顯示本實施形態的功率半導體裝置的構成的一例的概略剖面圖。

【實施方式】

【0042】 在本說明書中，「步驟」一詞，並非僅指獨立的步驟，當無法與其他步驟明確區別時，只要能達成該步驟之預期目的，則亦包含在本用語內。此外，在本說明書中，使用「 \sim 」來表示之數值範圍，表示分別以最小值及最大值之形式來包含於「 \sim 」之前後所記載之數值的範圍。並且，在本說明書中，組成物中的各成分之量，當於組成物中存在複數種(二種以上)相當於各成分之物質時，只要未特別說明，即是意指存在於組成物中之該複數種物質的合計量。

【0043】 <樹脂組成物>

本發明之樹脂組成物包含：第一填料，其在使用雷射繞射法而測得的粒徑分布中，在1 nm以上且未達500 nm的範圍內具有峰值，並且含有 α -氧化鋁；第二填料，其在使用雷射繞射法而測得的粒徑分布中，在1 μ m \sim 100 μ m的範圍內具有峰值；以及熱硬化性樹脂，其分子內具有液晶基。前述樹脂組成物能夠以下述方式製作，例如將下述成分混合：第一填料，其與重量累積粒度分布之從小粒徑側起算之累積50%相對應的平均粒徑(D50)是1 nm以上且未達500 nm，並且含有 α -氧化鋁；第二填料，其與重量累積粒度分布之從小粒徑側起算之累積50%相對應的平均粒徑(D50)是1 μ m \sim 100 μ m；以及熱硬化性樹脂，其分子內具有液晶基。

【0044】 或者，本發明之樹脂組成物包含：第一填料，其與重量累積粒度分布之從小粒徑側起算之累積50

% 相對應的平均粒徑 (D50) 是 1 nm 以上且未達 500 nm，並且含有 α -氧化鋁；第二填料，其與重量累積粒度分布之從小粒徑側起算之累積 50% 相對應的平均粒徑 (D50) 是 1 μm ~ 100 μm ；以及熱硬化性樹脂，其分子內具有液晶基。

前述樹脂組成物之構成，能夠因應需要而進而包含其他成分。這樣的構成，能夠使優異的導熱性與優異的流動性並存。

【0045】 將分子內具有液晶基之熱硬化性樹脂與含有 α -氧化鋁之具有特定的平均粒徑之第一填料併用，便能夠急遽地提高硬化樹脂組成物之導熱率。分子內具有液晶基之熱硬化性樹脂，其硬化物之導熱性優異之事實，記載於日本專利第 4118691 號說明書中。然而，當將該熱硬化性樹脂與具有特定的平均粒徑之 α -氧化鋁填料併用時，硬化樹脂組成物之導熱性會提高，並且提高的程度無法從日本專利第 4118691 號公報中之記載來預測。其原因應為例如：在奈米粒子亦即 α -氧化鋁填料的表面，形成具有較高的有序性之熱硬化性樹脂的高階結構。

【0046】 並且，在本發明中，由於第一填料之平均粒徑小於第二填料之平均粒徑，故會大幅提高硬化樹脂組成物之導熱率。具體而言，將平均粒徑 (D50) 是 1 μm ~ 100 μm 之第二填料與含有 α -氧化鋁之平均粒徑 (D50) 是 1 nm 以上且未達 500 nm 之第一填料組合，便

能夠大幅提高硬化樹脂組成物之導熱率。針對此點，本發明人之見解例如下述。但是，本發明並非限定於下述推測機制。

【0047】通常，在由填料及樹脂所構成之硬化樹脂組成物中，於填料間之界面存在樹脂。由於樹脂之導熱率較填料更低，故熱在填料間不容易傳遞。因此，無論如何地高度填充填料來使填料間密著，在填料界面中導熱仍會大量損失。另一方面，本發明中的硬化樹脂組成物，由於存在於填料間且分子內具有液晶基之熱硬化性樹脂有效率地傳遞熱，並且將第一填料與分子內具有液晶基之熱硬化性樹脂組合，便能夠更加提高第一填料間、及第一填料與第二填料間之導熱性，故填料界面之導熱之損失較少，結果，應能夠提高硬化樹脂組成物之導熱性。

一面參照圖式，一面進一步說明此推測機制。

【0048】第1圖是概念性地顯示本實施形態的硬化樹脂組成物的剖面圖。第1圖中之箭頭是示意地顯示導熱路徑。如第1圖所示，第一填料20，由於平均粒徑較第二填料10更小，故在硬化樹脂組成物中能夠進入由第二填料10彼此所形成之間隙中。並且，在第一填料20之表面，由具有液晶基之熱硬化性樹脂所構成之硬化物30會形成如第1圖之放大圖所示的高階結構。因此，表面形成有樹脂硬化物30的高階結構之第一填料20，會構成連接第二填料10彼此之新的導熱路徑。結果，因硬化樹脂

組成物中的有效率的導熱路徑增加，而應能夠獲得更高的導熱率。

【0049】此外，從第2圖及第3圖，更詳細說明本實施形態之硬化樹脂組成物能夠獲得較高的導熱率之理由。

像示意地顯示在第2圖這樣，於第一填料20之表面，由具有液晶基之熱硬化性樹脂所構成之硬化物30形成高階結構。因此，於第一填料20之周圍，會存在能夠有效率地傳遞熱之高階結構形成部分(標示為30a)。因具有此高階結構形成部分30a之第一填料20聚集，而能夠去除導熱會損失之區域。因此，在填料間應能夠非常有效率地傳遞熱。

像示意地顯示在第3圖這樣，具有此高階結構形成部分30a之第一填料20，以填理由第二填料10彼此所形成之間隙之方式進入，因如上所述之理由，能夠非常有效率地傳遞熱，而應能夠獲得更高的導熱率。與第1圖同樣地，第3圖中之箭頭是示意地顯示導熱路徑。能夠以下述順序來在不損失導熱之情形下傳遞熱，例如：第二填料10、由硬化物30所形成之高階結構形成部分(30a)、第一填料20、由硬化物30所形成之高階結構形成部分30a、第二填料10。

【0050】另一方面，第4圖及第5圖中，顯示與本實施形態不同的硬化樹脂組成物之構成之一例。

第4圖是示意地顯示硬化樹脂組成物不含第一填料20之情形。此時，由於由第二填料10彼此所形成之間隙會阻礙導熱，故應無法獲得較高的導熱率。

第5圖是示意地顯示硬化樹脂組成物包含不相當於第一填料20之填料(例如由 α -氧化鋁以外之物質所構成之平均粒徑(D50)是1 nm以上且未達500 nm之填料40)之情形。此時，即使使用例如由具有液晶基之熱硬化性樹脂所構成之硬化物30，於填料40之表面亦不會形成硬化物30的高階結構。因此，填料40彼此之間和第一填料20與填料40之間所形成之間隙會阻礙導熱。因此，應無法獲得較高的導熱率。

【0051】此外，第6圖是概念性地顯示後述的比較例1的硬化樹脂組成物的剖面圖，與第1圖同樣地，第6圖中之箭頭是示意地顯示導熱路徑。第6圖是顯示一種硬化樹脂組成物，其是由下述所構成：第二填料10；及由具有液晶基之熱硬化性樹脂所構成之硬化物30，像第6圖所示這樣的硬化樹脂組成物，會以已形成高階結構之樹脂硬化物30，來填理由第二填料10彼此所形成之間隙。已形成高階結構之樹脂硬化物30，雖導熱性較一般的樹脂硬化物更高，但導熱性會較第6圖中之表面形成有具有液晶基之樹脂硬化物30的高階結構之第一填料20更低。因此，像第6圖所示這樣的硬化樹脂組成物，導熱性應會較像第1圖所示這樣的硬化樹脂組成物更低。

【0052】 另一方面，第7圖是概念性地顯示後述的比較例2及4的硬化樹脂組成物的剖面圖，與第1圖同樣地，第7圖中之箭頭是示意地顯示導熱路徑。第7圖是顯示一種硬化樹脂組成物，其是由下述所構成： α -氧化鋁以外之平均粒徑(D50)是1 nm以上且未達500 nm之填料40(例如氧化矽填料或 γ -氧化鋁填料)；第二填料10；以及由具有液晶基之熱硬化性樹脂所構成之硬化物30，像第7圖所示這樣的硬化樹脂組成物，會以 α -氧化鋁以外之平均粒徑(D50)是1 nm以上且未達500 nm之填料40及已形成高階結構之樹脂硬化物30，來填理由第二填料10彼此所形成之間隙。 α -氧化鋁以外之平均粒徑(D50)是1 nm以上且未達500 nm之填料40及已形成高階結構之樹脂硬化物30，導熱性會較第1圖中之表面形成有具有液晶基之樹脂硬化物30的高階結構之第一填料20更低。因此，像第7圖所示這樣的硬化樹脂組成物，導熱性應會較像第1圖所示這樣的硬化樹脂組成物更低。

【0053】 並且，第8圖是概念性地顯示後述的比較例5的硬化樹脂組成物的剖面圖，與第1圖同樣地，第8圖中之箭頭是示意地顯示導熱路徑。第8圖是顯示一種硬化樹脂組成物，其是由下述所構成：第一填料20；第二填料10；以及由不具有液晶基之熱硬化性樹脂所構成之硬化物50，像第8圖所示這樣的硬化樹脂組成物，會以第一填料20及不會形成高階結構之樹脂硬化物50，來填埋

由第二填料10彼此所形成之間隙。第一填料20及不會形成高階結構之樹脂硬化物50，導熱性會較第1圖中之表面形成有具有液晶基之樹脂硬化物30的高階結構之第一填料20更低。因此，像第8圖所示這樣的硬化樹脂組成物，導熱性應會較像第1圖所示這樣的硬化樹脂組成物更低。

【0054】此處，所謂高階結構，是意指包含其構成要素排列而形成微小的有序結構而成之高階結構體在內之結構，相當於例如結晶相和液晶相。這樣的高階結構體存在之確認，能夠藉由偏光顯微鏡觀察來容易地判斷。換言之，在正交偏光(crossed Nicol)狀態下觀察時，能夠藉由觀察到因去偏極化而產生之干涉條紋來判別。

【0055】此高階結構體，通常以島狀來存在於硬化樹脂組成物中，而形成有域結構(domain structure)，且該島每1個是對應於1個高階結構體。此高階結構體之構成要素本身，一般是由共價鍵所形成。

【0056】此外，本發明人發現，使用分子內具有液晶基之熱硬化性樹脂來作為熱硬化性樹脂，即會於第一填料表面形成具有較高的有序性之樹脂硬化物的高階結構。並且，本發明人等發現，具有液晶基之熱硬化性樹脂，會以第一填料作為核心來發揮更高的有序性，而樹脂硬化物本身之導熱性亦會提高。本發明中的硬化樹脂組成物，表面形成有具有液晶基之樹脂硬化物的高階結

構之第一填料，會進入第一填料間之間隙中，而增加導熱路徑，故能夠獲得更高的導熱率。

再者，第一填料表面存在樹脂硬化物的高階結構，能夠以下述方式發現。

【0057】若使用偏光顯微鏡（例如 OLYMPUS 公司製 BX51），來觀察包含 5 體積% ~ 10 體積% 的第一填料之具有液晶基的熱硬化性樹脂之硬化物（厚度：0.1 μm ~ 20 μm ），則會以填料為中心來觀察到干涉條紋，在不存在填料之區域會觀察不到干涉條紋。由此可知，具有液晶基之樹脂硬化物，已以填料為中心來形成高階結構。再者，觀察並非在正交偏光狀態下進行，而是必須在使檢偏鏡（analyzer）相對於偏光片來旋轉 60° 之狀態下進行。若在正交偏光狀態下，則觀察不到干涉條紋之區域（亦即，樹脂未形成高階結構之區域）會成為暗視野，而無法與填料部分加以區別。然而，使檢偏鏡相對於偏光片來旋轉 60°，觀察不到干涉條紋之區域就不會成為暗視野，而能夠與填料部分加以區別。

再者，不限於第一填料，只要為氮化硼、氧化鋁、氮化鋁、氧化矽等高導熱性陶瓷填料，則能夠觀察上述現象，但當為 α -氧化鋁時填料，即使平均粒徑（D50）在第一填料的範圍外，以填料為中心來形成之干涉條紋之面積仍會極大。

【0058】前述樹脂組成物，組合地包含具有特定的平均粒徑（D50）之第一填料及第二填料。本發明中的平均

粒徑(D50)，是意指當描繪從小粒徑側之重量累積粒度分布時，累積達50%之粒徑。

【0059】此處，重量累積粒度分布，是使用雷射繞射法來進行測定。使用雷射繞射法來進行之粒度分布測定，能夠使用雷射繞射散射粒度分布測定裝置(例如BECKMAN COULTER公司製LS13)來進行。測定用之填料分散液之調製，當填料為有機溶劑之分散液時，以使在相同的有機溶劑中成為特定光量之方式稀釋來進行，該光量為在裝置之感度上為適當的光量。此外，當填料為粉體時，將粉體投入0.1質量%的偏磷酸鈉水溶液中，並以超音波來使其分散，而以成為特定光量之濃度來進行測定，該光量為在裝置之感度上為適當的光量。

【0060】上述測定之結果，第一填料，在粒徑分布中，在1 nm以上且未達500 nm的範圍內能夠觀察到峰值，第二填料，在粒徑分布中，在1 μm~100 μm的範圍內能夠觀察到峰值。

【0061】藉由使樹脂組成物包含平均粒徑(D50)是1 nm以上且未達500 nm之第一填料，不僅當然能夠獲得樹脂組成物中所含之平均粒徑(D50)是1 μm~100 μm之第二填料彼此間之潤滑效果，並且在預浸體中亦能夠獲得第二填料與纖維基材間之潤滑效果，該預浸體是使樹脂組成物含浸於纖維基材中而成。

【0062】 使用這樣的流動性優異的樹脂組成物來形成之樹脂薄片及附有樹脂之金屬箔，由於在黏貼時能夠良好地填埋製作時所形成之氣泡和與被黏著材料界面間之空孔，故提高絕緣破壞性。此外，使此樹脂組成物含浸於纖維基材中而形成之預浸體，由於在纖維基材之間隙中，第二填料彼此不會嵌合而能夠良好地滑動，樹脂組成物會從樹脂基材良好地滲出，而在黏貼時能夠良好地填埋與基材內部和被黏著材料界面間之空孔，故提高絕緣破壞性。並且，因良好的流動性，若在塗佈後進行熱壓，則能夠使樹脂滲出至纖維基材之表面，而黏著性亦變得良好。

【0063】 因前述樹脂組成物之導熱性及流動性優異，因此具備使此樹脂組成物硬化而成之絕緣層之積層板、金屬基板、及印刷線路板，能夠發揮更高的導熱性及絕緣性。

以下，說明樹脂組成物中所使用之材料及樹脂組成物的物性。

【0064】（第一填料）

前述樹脂組成物包含第一填料，該第一填料在使用雷射繞射法而測得的粒徑分布中，在1 nm以上且未達500 nm的範圍內具有峰值，並且含有 α -氧化鋁。換言之，前述樹脂組成物包含：第一填料，其與重量累積粒度分布之從小粒徑側起算之累積50%相對應的平均粒徑

(D50) 是 1 nm 以上且未達 500 nm，並且含有 α -氧化鋁。

【0065】 從提高導熱性及流動性之觀點來看，前述第一填料，以在使用雷射繞射法而測得的粒徑分布中，在 1 nm ~ 450 nm 的範圍內具有峰值為佳，以在 50 nm ~ 450 nm 的範圍內具有峰值較佳，以在 100 nm ~ 450 nm 的範圍內具有峰值較佳，以在 100 nm ~ 300 nm 的範圍內具有峰值更佳，以在 100 nm ~ 200 nm 的範圍內具有峰值特佳。

【0066】 或者，從提高導熱性及流動性之觀點來看，前述第一填料之平均粒徑 (D50)，以 1 nm ~ 450 nm 為佳，以 50 nm ~ 450 nm 較佳，以 100 nm ~ 450 nm 更佳，以 100 nm ~ 300 nm 特佳，以 100 nm ~ 200 nm 最佳。

【0067】 若第一填料之平均粒徑 (D50) 是 500 nm 以上，則第一填料無法充分進入第二填料間之間隙，結果，有樹脂組成物中之填料整體之填充量會降低，而導熱性降低之傾向。此外，若第一填料之平均粒徑 (D50) 未達 1 nm，則有時無法獲得充分的第二填料彼此間或第二填料與纖維基材間之潤滑性。

第一填料之平均粒徑之求出方式是如前所述。

【0068】 前述第一填料含有 α -氧化鋁。含有 α -氧化鋁，而有能夠獲得充分的導熱性之傾向。此外，含有 α -

氧化鋁，便能夠獲得高融點、高機械強度及電絕緣性優異的樹脂組成物，而提高第一填料之填充性。

【0069】 從導熱性及填充性之觀點來看，前述 α -氧化鋁之形狀以球狀為佳。前述 α -氧化鋁之形狀，能夠藉由掃描型電子顯微鏡(SEM)來進行測定。

【0070】 前述第一填料可進而含有 α -氧化鋁以外之氧化鋁。當進而含有 α -氧化鋁以外之氧化鋁時， α -氧化鋁以外之氧化鋁粒子以球狀為佳。前述填料之形狀，能夠與上述 α -氧化鋁之形狀同樣地進行測定。 α -氧化鋁以外之氧化鋁可舉例如： γ -氧化鋁、 θ -氧化鋁、 δ -氧化鋁等。

【0071】 前述第一填料，可因應需要而進而含有氧化鋁以外之陶瓷。可含有例如：氮化硼、氮化鋁、氧化矽、氧化鎂、氮化矽、碳化矽等。

【0072】 從導熱性及流動性之觀點來看，前述第一填料中的 α -氧化鋁的含有率，以第一填料之總體積之80體積%以上為佳，以90體積%以上較佳，以100體積%更佳。當使用 α -氧化鋁時，有分子內具有液晶基之熱硬化性樹脂的高階結構形成能力較大，而能夠獲得充分的導熱性之傾向。

【0073】 再者，於第一填料中存在 α -氧化鋁，能夠藉由X射線繞射光譜來確認。具體而言，能夠依據例如日本專利第3759208號說明書中之記載，以 α -氧化鋁特有的峰值作為指標，來確認 α -氧化鋁存在。

【0074】 前述樹脂組成物中所含之第一填料的含有率，無特別限制。第一填料較佳是含有：樹脂組成物之總固形份之總體積中的0.1體積%～10體積%。若在樹脂組成物中，含有總體積中的0.1體積%～10體積%的第一填料，則能夠獲得下述功效：更加提高第二填料彼此間及第二填料與纖維基材間之潤滑性且更加提高樹脂組成物之導熱率。

從提高導熱性及流動性之觀點來看，第一填料的含有率，以0.2體積%～10體積%為佳，以0.2體積%～8體積%較佳。

此處，所謂樹脂組成物之總固形份，是意指從樹脂組成物中將揮發性之成分去除而得之餘份。

【0075】 再者，本說明書中，第一填料的含有率(體積%)，為藉由下式來求出之值。

$$\text{【0076】 第一填料的含有率(體積\%)} = \frac{(A_w / A_d)}{((A_w / A_d) + (B_w / B_d) + (C_w / C_d) + (D_w / D_d) + (E_w / E_d))} \times 100$$

【0077】 此處，各變數是如下所述。

A_w：第一填料之質量組成比(質量%)

B_w：第二填料之質量組成比(質量%)

C_w：熱硬化性樹脂之質量組成比(質量%)

D_w：硬化劑之質量組成比(質量%)

E_w：其他任意成分(有機溶劑除外)之質量組成比(質量%)

A d : 第一填料之比重

B d : 第二填料之比重

C d : 熱硬化性樹脂之比重

D d : 硬化劑之比重

E d : 其他任意成分(有機溶劑除外)之比重

【0078】 前述第一填料，能夠單獨使用1種或混合2種以上使用。能夠併用例如：平均粒徑(D50)在1 nm以上且未達500 nm的範圍內所含之D50不同的2種以上的 α -氧化鋁，但並不限定於此組合。

【0079】 當將粒徑設為橫軸且將頻率設為縱軸來描繪粒度分布曲線時，前述第一填料，可具有單一個峰值，亦可具有複數個峰值。使用粒度分布曲線具有複數個峰值之第一填料，便能夠更加提高第二填料間之填充性，而提高作為硬化樹脂組成物之導熱性。粒度分布曲線具有複數個峰值之第一填料，能夠將下述填料組合來構成，例如：具有不同的平均粒徑(D50)之2種以上的第一填料。

【0080】 關於前述第一填料之組合，例如當將具有不同的平均粒徑(D50)之2種氧化鋁予以組合時，可舉例如：由填料(a)與填料(b)混合而成之混合填料，該填料(a)之平均粒徑(D50)是250 nm以上且未達500 nm，該填料(b)之平均粒徑(D50)是填料(a)之1/2以下且為1 nm以上且未達250 nm，並且相對於前述第一填料之總體積，較佳是以填料(a)為90體積%~99體積%、及

填料 (b) 為 1 體積 % ~ 10 體積 % (惟 , 填料 (a) 與 (b) 之總體積 % 為 100 體積 %) 之比例來填充。

【0081】 (第二填料)

前述樹脂組成物包含至少 1 種第二填料，該第二填料在使用雷射繞射法而測得的粒徑分布中，在 $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 的範圍內具有峰值。換言之，前述樹脂組成物包含至少 1 種第二填料，其從重量累積粒度分布所求出之平均粒徑 (D50) 是 $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 。

【0082】 前述第二填料，只要具有較熱硬化性樹脂之樹脂硬化物更高的導熱性且平均粒徑 (D50) 是 $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ ，則無特別限制，能夠從一般為了提高導熱性而使用來作為填料之填料之中適當選擇應用。再者，前述第二填料以電絕緣性為佳。

【0083】 前述第二填料之導熱性，只要較樹脂硬化物更高，則無特別限制。例如：以導熱率是 $1\ \text{W}/\text{mK}$ 以上為佳，以 $10\ \text{W}/\text{mK}$ 以上較佳。

【0084】 前述第二填料具體而言可舉例如：氮化硼、氮化鋁、氧化鋁、氧化矽、氧化鎂等。從更加提高導熱性之觀點來看，以氮化物填料為佳，其中以氮化硼及氮化鋁中的至少 1 種為佳。

【0085】 前述第二填料，能夠單獨使用 1 種或混合 2 種以上使用。例如：能夠將氮化硼與氮化鋁併用，但並不限定於此組合。

【0086】 前述第二填料的含有率無特別限制，以含有樹脂組成物之總固形份之總體積中的55體積%~85體積%為佳。若樹脂組成物中的第二填料的含有率為55體積%以上，則導熱率更優異。此外，若為85體積%以下，則會提高成形性及黏著性。本發明中的第二填料的含有率，從提高導熱率之觀點來看，以樹脂組成物之總固形份之總體積中的60體積%~85體積%較佳，從流動性之觀點來看，以65體積%~85體積%更佳。

【0087】 再者，本說明書中，第二填料的含有率(體積%)，為藉由下式來求出之值。

$$\text{【0088】 第二填料的含有率(體積\%)} = \frac{(Bw/Bd)}{((Aw/Ad) + (Bw/Bd) + (Cw/Cd) + (Dw/Dd) + (Ew/Ed))} \times 100$$

【0089】 此處，各變數是如下所述。

A w：第一填料之質量組成比(質量%)

B w：第二填料之質量組成比(質量%)

C w：熱硬化性樹脂之質量組成比(質量%)

D w：硬化劑之質量組成費(質量%)

E w：其他任意成分(有機溶劑除外)之質量組成比(質量%)

A d：第一填料之比重

B d：第二填料之比重

C d：熱硬化性樹脂之比重

D d：硬化劑之比重

E d : 其他任意成分(有機溶劑除外)之比重

【0090】當將粒徑設為橫軸且將頻率設為縱軸來描繪粒度分布曲線時，前述第二填料，可具有單一個峰值，亦可具有複數個峰值。使用粒度分布曲線具有複數個峰值之第二填料，便能夠更加提高第二填料間之填充性，而提高作為硬化樹脂組成物之導熱性。

【0091】當描繪粒度分布曲線時前述第二填料具有複數個峰值時，以在 $1\ \mu\text{m} \sim 80\ \mu\text{m}$ 的範圍內具有峰值為佳，以在 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 的範圍內具有峰值較佳，以在 $1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 的範圍內具有峰值更佳，以在 $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 的範圍內具有峰值特佳。換言之，從導熱性之觀點來看，第二填料之平均粒徑(D50)，以 $1\ \mu\text{m} \sim 80\ \mu\text{m}$ 為佳，以 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 較佳，以 $1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 更佳，以 $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 特佳。此外，粒度分布曲線具有複數個峰值之第二填料，能夠將下述填料組合來構成，例如：具有不同的平均粒徑(D50)之2種以上的第二填料。

【0092】關於前述第二填料之組合，例如當將具有不同的平均粒徑(D50)之2種填料群組予以組合時，較佳可舉例如：由填料(A)與填料(B)混合而成之混合填料，該填料(A)之平均粒徑(D50)是 $10\ \mu\text{m}$ 以上且 $100\ \mu\text{m}$ 以下，該填料(B)之平均粒徑(D50)是填料(A)之 $1/2$ 以下且為 $1\ \mu\text{m}$ 以上且未達 $10\ \mu\text{m}$ ，並且相對於前述第二填料之總體積，以填料(A)為60體積%~90體積%、及

填料(B)為10體積%~40體積%(惟, 填料(A)與(B)之總體積%為100體積%)之比例來填充。

【0093】此外, 當將具有不同的平均粒徑之3種填料予以組合時, 較佳可舉例如: 由填料(A')、填料(B')與填料(C')混合而成之混合填料, 該填料(A')之平均粒徑(D50)是10 μm 以上且100 μm 以下, 該填料(B')之平均粒徑(D50)是填料(A')之1/2以下且為5 μm 以上且未達10 μm , 該填料(C')之平均粒徑(D50)是填料(B')之1/2以下且為1 μm 以上且未達5 μm , 並且相對於前述第二填料之總體積, 以填料(A')為30體積%~89體積%、填料(B')為10體積%~40體積%、及填料(C')為1體積%~30體積%(惟, 填料(A')、(B')及(C')之總體積%為100體積%)之比例來填充。

【0094】當將樹脂組成物應用於後述之樹脂薄片或積層板時, 前述填料(A)及(A')之平均粒徑(D50), 以因應目標的樹脂薄片或積層板中的硬化樹脂組成物層之膜厚來適當選擇為佳, 並且, 當將樹脂組成物應用於後述之預浸體時, 前述填料(A)及(A')之平均粒徑(D50), 以因應目標的預浸體之膜厚及纖維基材之孔的粗細度來適當選擇為佳。

【0095】當無其他特別限制時, 從導熱率之觀點來看, 前述填料(A)及(A')之平均粒徑以越大越佳。另一方面, 從熱阻之觀點來看, 前述膜厚以在確保所需的絕緣性的範圍內儘可能使其越薄為佳。因此, 前述填料

(A)及(A')之平均粒徑，以 $10\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 為佳，從填料填充性、熱阻、導熱率之觀點來看，以 $10\ \mu\text{m}\sim 80\ \mu\text{m}$ 較佳，以 $10\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 更佳， $1\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ 特佳，以 $1\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ 最佳。

【0096】 前述填料(A)及(A')以氮化硼或氮化鋁為佳，但前述填料(B)及(B')、填料(C')不一定必須為氮化硼或氮化鋁。可為例如氧化鋁。

【0097】 如上所述，當將具有不同的平均粒徑(D50)之填料群組予以組合來構成第二填料時，在第二填料整體中，平均粒徑(D50)是 $1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。

【0098】 此外，前述樹脂組成物，可因應需要而進而包含第三填料，該第三填料之平均粒徑(D50)脫離 $1\ \text{nm}$ 以上且未達 $500\ \text{nm}$ 及 $1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 的範圍並且具有導熱性。即使併用平均粒徑(D50)脫離 $1\ \text{nm}$ 以上且未達 $500\ \text{nm}$ 及 $1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 的範圍之第三填料，平均粒徑(D50)是 $1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 之第二填料，仍以含有樹脂組成物之總體積中的55體積%~85體積%為佳。

【0099】 前述第三填料之平均粒徑(D50)，以 $500\ \text{nm}$ 以上且未達 $1\ \mu\text{m}$ 為佳，以 $500\ \text{nm}$ 以上且 $800\ \text{nm}$ 以下較佳。此外，當前述樹脂組成物包含第三填料時，第三填料的含有率無特別限制。例如：以在樹脂組成物之總體積中是1體積%~40體積%為佳，以1體積%~20體積%較佳。

再者，第三填料之導熱性之較佳態樣，與前述第二填料相同。

【0100】 前述樹脂組成物中所含之第二填料之平均粒徑(D50)相對於第一填料之平均粒徑(D50)之比(第二填料/第一填料)，無特別限制。從導熱性及流動性之觀點來看，以10~500為佳，以30~300較佳。此外，當第二填料之粒度分布曲線具有複數個峰值時，對應於成為最大的粒徑之峰值之粒徑相對於第一填料之平均粒徑(D50)之比，以10~500為佳，以30~300較佳，以100~300更佳。

【0101】 前述樹脂組成物中所含之第二填料的含有率(體積%)相對於第一填料的含有率(體積%)之比(第二填料/第一填料)，無特別限制。從導熱性及流動性之觀點來看，以5~500為佳，以5~350較佳。

【0102】 (熱硬化性樹脂)

前述樹脂組成物包含至少1種熱硬化性樹脂，該熱硬化性樹脂之分子內具有液晶基。

【0103】 此處，所謂液晶基，是指像容易藉由分子間交互作用之作用來顯現結晶性或液晶性這樣的官能基。具代表性者具體而言可舉例如：聯苯基、苯甲酸苯酯基、偶氮苯基、二苯乙烯基、該等之衍生物等。

【0104】 本發明中的熱硬化性樹脂，只要為分子內具有至少1個液晶基及至少2個具熱硬化性之官能基之化合物，則無特別限制。具體而言可舉例如：環氧樹脂、聚

醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、三口井(triazine)樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、聚酯樹脂、氰酸酯樹脂、及此等樹脂之改質樹脂等。此等樹脂可單獨使用1種、或併用2種以上。

【0105】 從耐熱性之觀點來看，前述熱硬化性樹脂，以從環氧樹脂、酚樹脂及三口井樹脂之中選出的至少1種樹脂為佳，從黏著性之觀點來看，以環氧樹脂較佳。前述環氧樹脂可單獨使用1種、或併用2種以上。

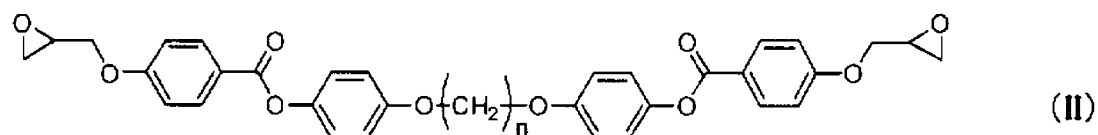
【0106】 分子內具有液晶基之環氧樹脂(以下亦稱為「含液晶基環氧樹脂」)之具體的內容，能夠參照例如日本專利第4118691號公報中之記載。

【0107】 再者，樹脂組成物的半硬化體及硬化體中，樹脂是否具有日本專利第4118691號公報中所記載之異向性結構，能夠藉由對半硬化樹脂組成物及硬化樹脂組成物進行X射線繞射(例如Rigaku公司製X射線解析裝置)來判斷。若使用CuK α 1射線來在管電壓40 kV、管電流20 mA、 $2\theta = 2^\circ \sim 30^\circ$ 的範圍內進行測定，則只要為一種半硬化樹脂組成物及硬化樹脂組成物，其樹脂具有日本專利第4118691號說明書中所記載之異向性結構，則在 $2\theta = 2^\circ \sim 10^\circ$ 的範圍內均能夠顯現繞射峰值。此外，由高導熱性陶瓷所構成之導熱性填料之繞射峰值，由於能夠在 $2\theta = 20^\circ$ 以上的範圍內顯現，故能夠與樹脂之峰值明確區別。

以下，列舉含液晶基環氧樹脂之具體例，但本發明中的熱硬化性樹脂不限定於此等。

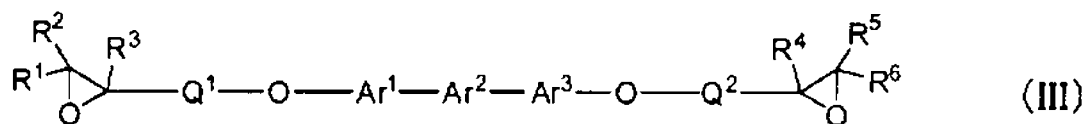
【0108】 含液晶基環氧樹脂可舉例如：下述通式(II)所示的環氧樹脂(日本專利第4118691號公報中所記載)、下述通式(III)所示的環氧樹脂(日本專利第4619770號公報、日本特開2008-13759號公報中所記載)、下述通式(IV)所示的環氧樹脂(日本特開2011-74366號公報中所記載)、下述通式(V)所示的環氧樹脂(日本特開2010-241797號公報中所記載)、下述通式(VI)所示的環氧樹脂(日本特開2011-98952號公報中所記載)等。

【0109】



【0110】 通式(II)中， n 為 4、6 或 8。

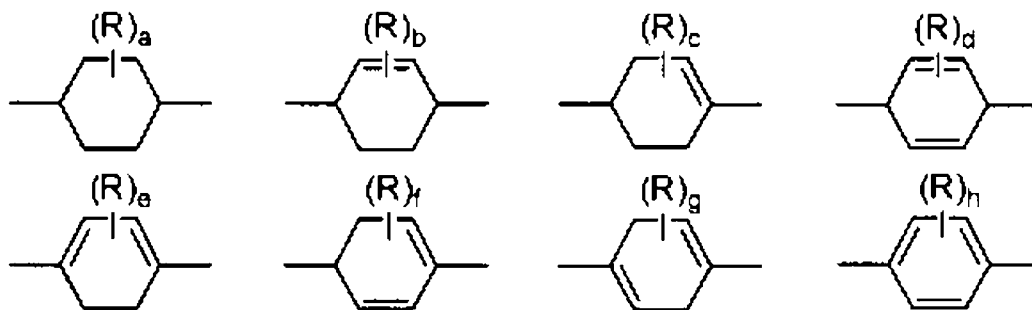
【0111】



【0112】 通式(III)中， Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 分別相同或不同，表示下述任一通式所示的任一種二價基； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 分別相同或不同，表示氫原子或碳數 1~18 的烷基； Q^1 及 Q^2 分別相同或不同，表示碳數

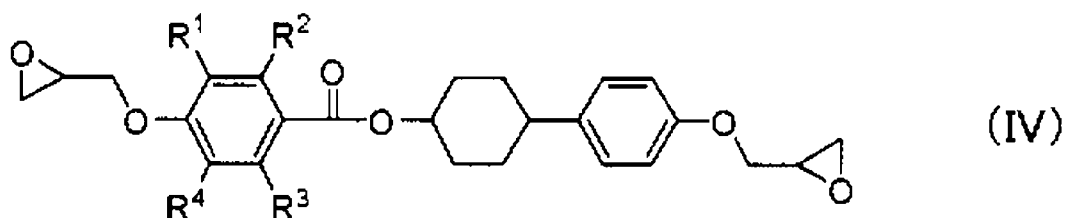
1 ~ 9 的直鏈狀伸烷基，且構成該直鏈狀伸烷基之亞甲基可經碳數 1 ~ 18 的伸烷基所取代，並且在該亞甲基之間可插入有 -O- 或 -N(R⁷)-；此處，R⁷ 表示氫原子或碳數 1 ~ 18 的烷基。

【0113】



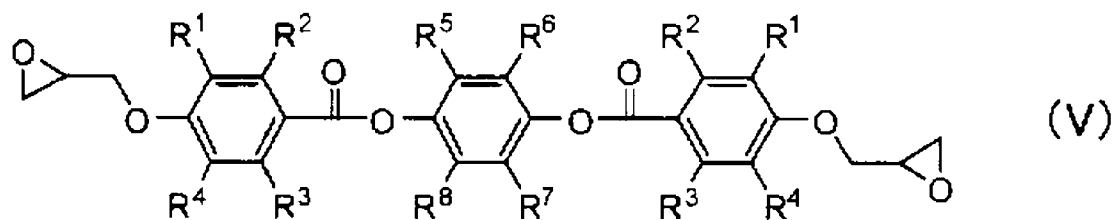
【0114】此處，R 分別獨立地表示氫原子或碳數 1 ~ 18 的烷基，a 表示 1 ~ 8 的整數，b、e 及 g 表示 1 ~ 6 的整數，c 表示 1 ~ 7 的整數，d 及 h 表示 1 ~ 4 的整數，f 表示 1 ~ 5 的整數；此外，上述二價基中，R 為複數個時，所有的 R 可表示相同的基，亦可表示不同的基。

【0115】



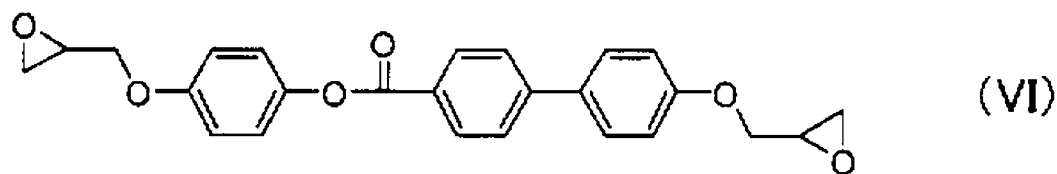
【0116】通式 (IV) 中，R¹ ~ R⁴ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1 ~ 3 的烷基。

【0117】



【0118】 通式(V)中， R^1 分別獨立地表示氫原子、碳數1~3的烷基或碳數1~3的烷氧基， R^2 分別獨立地表示氫原子、碳數1~3的烷基或碳數1~3的烷氧基， R^3 分別獨立地表示氫原子、碳數1~3的烷基或碳數1~3的烷氧基， R^4 分別獨立地表示氫原子、碳數1~3的烷基或碳數1~3的烷氧基， R^5 表示氫原子、碳數1~3的烷基或碳數1~3的烷氧基， R^6 表示氫原子、碳數1~3的烷基或碳數1~3的烷氧基， R^7 表示氫原子、甲基或碳數1~3的烷氧基， R^8 表示氫原子、甲基或碳數1~3的烷氧基。

【0119】



【0120】 此外，市售物可舉例如YL6121H(三菱化學股份有限公司製)。

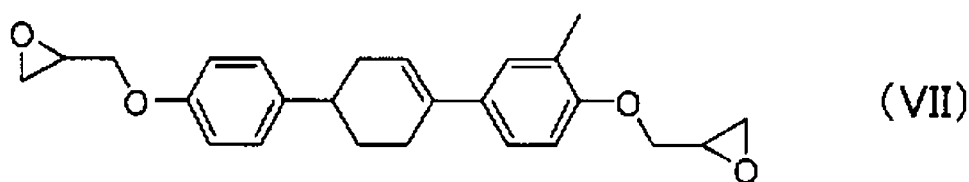
【0121】 前述含液晶基環氧樹脂，較佳為一種環氧樹脂，其液晶基內具有3個以上的6員環基連結成直鏈狀而成之結構。這樣的樹脂，容易形成高階結構，而能夠獲

得更高的導熱率。液晶基內所含之連結成直鏈狀之6員環基之數目，以3個以上為佳，從成形性之觀點來看，以3個或4個較佳。

【0122】 液晶基內所含之連結成直鏈狀之6員環基，可為源自芳香環之6員環基、或源自脂肪族環之6員環基，該芳香環之具代表性者為苯、吡啶、甲苯、或是萘等并苯(acene)類等，該脂肪族環為環己烷、環己烯、哌啶(piperidine)等。其中，以至少1個是源自芳香環之6員環基為佳，以液晶基內所含之連結成直鏈狀之6員環基中之1個是脂肪族環且其餘的環均是芳香環較佳。

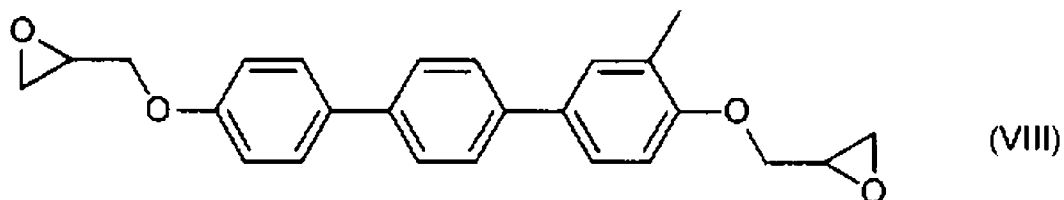
【0123】 前述含液晶基環氧樹脂中，液晶基內具有3個以上的6員環連結成直鏈狀而成之結構之環氧樹脂，相當於上述通式(II)~(VI)。其中，從導熱性之觀點來看，以通式(III)或通式(VI)所示的環氧樹脂為佳。並且，下述式(VII)、(VIII)、(IX)及(X)所示的環氧樹脂，因除了導熱性以外，流動性、黏著性亦優異，因此能夠較佳地應用於前述樹脂組成物。

【0124】



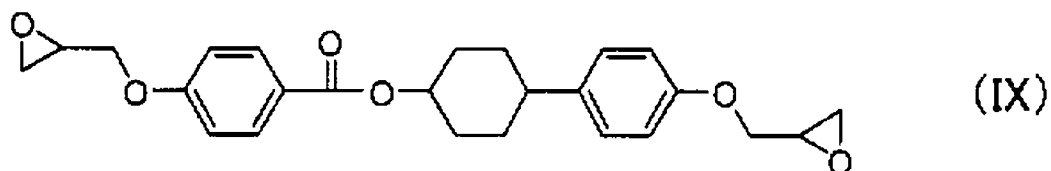
【0125】 (日本專利第4619770號公報中所記載之1-(3-甲基-4-環氧乙基甲氧基苯基)-4-(4-環氧乙基甲氧基苯基)-1-環己烯)

【0126】



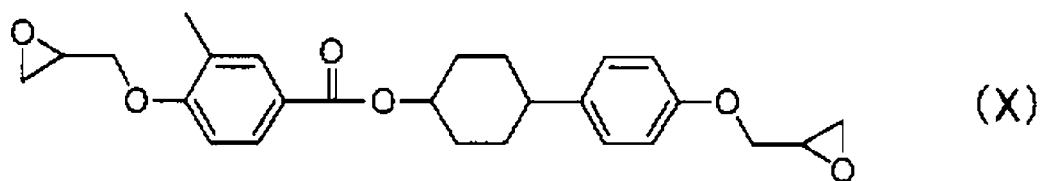
【0127】 (日本專利第4619770號公報中所記載之1-(3-甲基-4-環氧乙基甲氧基苯基)-4-(4-環氧乙基甲氧基苯基)苯)。

【0128】



【0129】 (日本特開2011-74366號公報中所記載之4-(2,3-環氧丙氧基)苯甲酸4-{4-(2,3-環氧丙氧基)苯基}環己酯)。

【0130】



【0131】 (日本特開2011-74366號公報中所記載之4-(2,3-環氧丙氧基)-3-甲基)苯甲酸4-{4-(2,3-環氧丙氧基)苯基}環己酯)。

【0132】 此外，前述熱硬化性樹脂，可為單體、或為藉由硬化劑等來使單體之一部分進行反應而得之預聚物之狀態。分子內具有液晶基之樹脂，一般大多容易進行結晶化且對溶劑之溶解度亦低，但由於使其一部分進行反應而進行聚合，便能夠抑制結晶化，故有時會提高成形性。

【0133】 從成形性、黏著性及導熱性之觀點來看，前述熱硬化性樹脂，以含有樹脂組成物之總固形份之總體積中的10體積%~40體積%為佳，以含有15體積%~35體積%較佳，以含有15體積%~30體積%更佳。

再者，當前述樹脂組成物包含後述之硬化劑或硬化促進劑時，此處所指之熱硬化性樹脂的含有率中，包含此等硬化劑和硬化促進劑的含有率在內。

【0134】 前述樹脂組成物中所含之熱硬化性樹脂的含有率(體積%)相對於第一填料的含有率(體積%)之比(熱硬化性樹脂/第一填料)，無特別限制。從導熱性及流動性之觀點來看，以1~200為佳，以2.5~150較佳。

【0135】 上述環氧樹脂中，通式(III)或通式(IV)所示的環氧樹脂單體，有會以第一填料中所含之 α -氧化鋁為中心來形成具有更高的有序性之高階結構之傾向。結果，有硬化後之導熱性會急遽地提高之傾向。其原因應

為： α -氧化鋁存在，即會使已形成高階結構之前述環氧樹脂成為有效率的導熱通路，而能夠獲得高導熱性。

此外，當樹脂組成物中所含之 α -氧化鋁之D50為1 nm以上且未達500 nm時，有前述環氧樹脂單體之高階結構形成效果會更顯著之傾向，且有導熱性亦會更顯著提高之傾向。

【0136】 通式(III)或通式(IV)所示的環氧樹脂單體，其轉變為液晶相之溫度、亦即熔融溫度高達150℃。因此，若欲使前述環氧樹脂單體熔融，則雖亦因所使用之硬化劑和硬化觸媒而異，但硬化反應大多會與熔融同時進行。結果，在前述環氧樹脂單體形成高階結構前即已成為硬化體。然而，在含有D50為1 nm以上且未達500 nm之 α -氧化鋁之系統中，有即使在高溫加熱，仍能夠獲得前述環氧樹脂單體已形成高階結構之硬化體之傾向。

【0137】 其原因應為：因使用前述之D50為1 nm以上且未達500 nm之 α -氧化鋁，而使前述環氧樹脂單體之高階結構形成效果更顯著。換言之，其原因應為：在前述環氧樹脂單體之硬化反應進行前，即已迅速地以D50為1 nm以上且未達500 nm之 α -氧化鋁為中心來形成高階結構。

【0138】 並且，通式(III)或通式(IV)所示的環氧樹脂單體，若僅使用樹脂單體，則僅能夠顯示向列型(nematic)結構。因此，在分子結構中具有液晶基之環

氧樹脂單體中，較難以形成高階結構。然而，將該環氧樹脂單體與含有 α -氧化鋁之填料組合而製作成複合材料，通式(III)或通式(IV)所示的環氧樹脂單體即會顯示層列型(smectic)結構，該層列型結構具有較向列型結構更高的有序性。結果，會顯示高導熱性，並且其程度無法從由樹脂單體所構成之硬化體來預測。

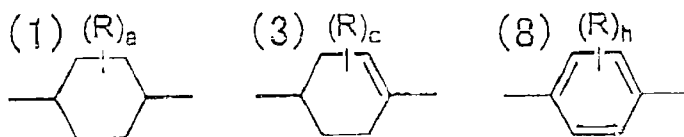
【0139】再者，向列型結構及層列型結構分別為液晶結構之一種。向列型結構，其分子長軸朝向相同方向，而為僅具有定向序之液晶結構。相對地，層列型結構，其除了具有定向序以外還具有一維的位置序，而為具有層結構之液晶結構。層列型結構之有序性較向列型結構更高。因此，樹脂硬化體顯示層列型結構時，導熱性亦會較高。

【0140】若以上述之方法，使用偏光顯微鏡，來觀察使通式(III)或通式(IV)所示的環氧樹脂單體含有5體積%~10體積%的D50不同的 α -氧化鋁而成之組成物之硬化物，則當使用D50為1 nm以上且未達500 nm之 α -氧化鋁時，顯示干涉條紋之區域之面積會最大。由此能夠判斷，當使用D50為1 nm以上且未達500 nm之 α -氧化鋁時，通式(III)或通式(IV)所示的環氧樹脂單體之高階結構形成效果會非常顯著。

【0141】通式(III)中， Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 ，以分別相同或不同且是下述通式所示的二價基(1)、(3)或(8)為佳，以 Ar^1 、 Ar^3 是(8)且 Ar^2 是(3)較佳。 R^1 、 R^2 、

R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 ，以分別相同或不同且是氫原子或甲基為佳，以氫原子較佳。 Q^1 及 Q^2 ，以分別相同或不同且是碳數 1~4 的直鏈狀伸烷基為佳，以亞甲基較佳。

【0142】



【0143】 通式 (IV) 中， $R^1 \sim R^4$ ，以分別獨立地表示氫原子或碳數 1~2 的烷基為佳，以氫原子或甲基較佳，以氫原子更佳。

並且，以 $R^1 \sim R^4$ 中之 2~4 個是氫原子為佳，以 3 個或 4 個是氫原子較佳，以 4 個均是氫原子更佳。當 $R^1 \sim R^4$ 中的任一者為碳數 1~3 的烷基時，以 R^1 及 R^4 中的至少一者是碳數 1~3 的烷基為佳。

【0144】 (硬化劑)

前述樹脂組成物，以包含至少 1 種硬化劑為佳。硬化劑，只要為能夠使熱硬化性樹脂進行熱硬化，則無特別限制。當前述熱硬化性樹脂是環氧樹脂時，硬化劑可舉例如：酸酐系硬化劑、胺系硬化劑、酚系硬化劑及硫醇系硬化劑等加成聚合型硬化劑；和咪唑等觸媒型硬化劑等。

其中，從耐熱性之觀點來看，以使用從胺系硬化劑及酚系硬化劑之中選出的至少 1 種為佳，並且，從保存安定性之觀點來看，以使用至少 1 種酚系硬化劑較佳。

【0145】 作為胺系硬化劑，能夠無特別限制地使用一般所使用之化合物，可為市售物。其中，從硬化性之觀點來看，以具有2個以上的官能基之多官能硬化劑為佳，並且，從導熱性之觀點來看，以具有堅固的骨架之多官能硬化劑較佳。

【0146】 作為2官能的胺系硬化劑，可舉例如：4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜(4,4'-diaminodiphenyl sulfone)、4,4'-二胺基-3,3'-二甲氧基聯苯、4,4'-二胺基苯基苯甲酸酯、1,5-二胺基萘、1,3-二胺基萘、1,4-二胺基萘、1,8-二胺基萘等。

其中，從導熱率之觀點來看，以從4,4'-二胺基二苯基甲烷及1,5-二胺基萘之中選出的至少1種為佳，以1,5-二胺基萘較佳。

【0147】 作為酚系硬化劑，能夠無特別限制地使用一般所使用之化合物，能夠使用市售的低分子酚系化合物、和使該等進行酚醛清漆化而成之酚樹脂。

【0148】 作為低分子酚系化合物，能夠使用例如：苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚等單官能的酚系化合物；兒茶酚、間苯二酚、氫醌等2官能的酚系化合物；以及1,2,3-三羥基苯、1,2,4-三羥基苯、1,3,5-三羥基苯等3官能的酚系化合物等。此外，亦能夠使用酚系酚醛清漆樹脂來作為硬化劑，該酚系酚醛清漆樹脂是以亞甲

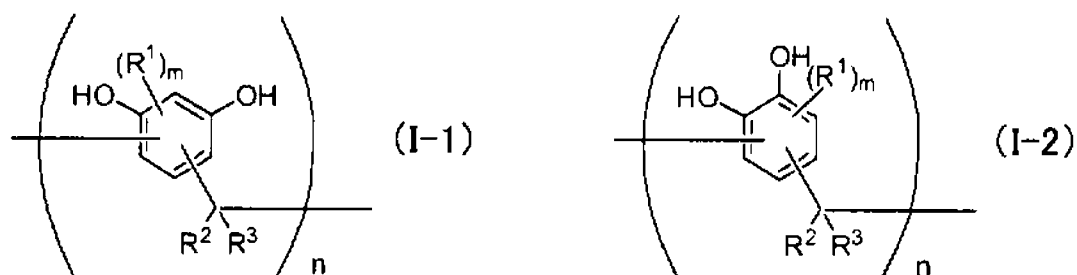
基鏈等來連結此等低分子酚系化合物而使其進行酚醛清漆化而成。

【0149】 從導熱率之觀點來看，酚系硬化劑較佳為：兒茶酚、間苯二酚、氫醌等2官能的酚系化合物；或以亞甲基鏈來連結此等化合物而成之酚系酚醛清漆樹脂，並且，從耐熱性之觀點來看，更佳為以亞甲基鏈來連結此等低分子的2官能的酚系化合物而成之酚系酚醛清漆樹脂。

【0150】 酚系酚醛清漆樹脂具體而言可舉例如：甲酚酚醛清漆樹脂、兒茶酚酚醛清漆樹脂、間苯二酚酚醛清漆樹脂、氫醌酚醛清漆樹脂等使1種酚系化合物進行酚醛清漆化而成之樹脂；和兒茶酚間苯二酚酚醛清漆樹脂、兒茶酚氫醌酚醛清漆樹脂等使2種或2種以上的酚系化合物進行酚醛清漆化而成之樹脂。

【0151】 其中，前述酚系酚醛清漆樹脂，以含有具有從由下述通式(I-1)及(I-2)所組成之群組中選出的至少1種所示的結構單元之化合物為佳。

【0152】



【0153】 上述通式(I-1)及(I-2)中， R^1 分別獨立地表示烷基、芳基、或芳烷基。 R^1 所示的烷基、芳基、及芳烷基，可能的話，可進而具有取代基。該取代基可舉例如：烷基、芳基、鹵素原子、羥基等。

m 分別獨立地表示0~2的整數，當 m 為2時，2個 R^1 可相同或不同。在本發明中， m 以分別獨立地是0或1為佳，以0較佳。

此外， n 分別獨立地表示1~7的整數。

【0154】 上述通式(I-1)及(I-2)中， R^2 及 R^3 分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基、或芳烷基。 R^2 及 R^3 所示的烷基、芳基、及芳烷基，可能的話，可進而具有取代基。該取代基可舉例如：烷基、芳基、鹵素原子、羥基等。

【0155】 從保存安定性及導熱性之觀點來看，本發明中的 R^2 及 R^3 ，以氫原子、烷基或芳基為佳，以氫原子、碳數1~4的烷基或碳數6~12的芳基較佳，以氫原子更佳。

並且，從耐熱性之觀點來看，亦以 R^2 及 R^3 中的至少一者是芳基為佳，以碳數6~12的芳基較佳。

再者，上述芳基，可在芳香族基含有雜原子，以雜原子與碳的合計數成為6~12的雜芳基為佳。

【0156】 本發明之硬化劑，可含有單獨1種具有通式(I-1)或(I-2)所示的結構單元之化合物，且亦可含有2

種以上。較佳為至少含有具有通式(I-1)所示的源自間苯二酚之結構單元之化合物之情形。

【0157】 上述具有通式(I-1)所示的結構單元之化合物，可進而含有至少1種源自間苯二酚以外之酚系化合物之部分結構。上述通式(I-1)中的間苯二酚以外之酚系化合物可舉例如：苯酚、甲酚、兒茶酚、氫醌、1,2,3-三羥基苯、1,2,4-三羥基苯、1,3,5-三羥基苯等。在本發明中，源自此等酚系化合物之部分結構，可含有單獨1種、或組合含有2種以上。

此外，在具有上述通式(I-2)所示的源自兒茶酚之結構單元之化合物中，亦同樣可含有至少1種源自兒茶酚以外之酚系化合物之部分結構。

【0158】 此處，所謂源自酚系化合物之部分結構，是指從酚系化合物之苯環部分去除1個或2個氫原子而構成之1價或2價的基。再者，去除氫原子之位置無特別限定。

【0159】 在本發明中，從導熱性、黏著性及保存安定性之觀點來看，源自間苯二酚以外之酚系化合物之部分結構，以源自從苯酚、甲酚、兒茶酚、氫醌、1,2,3-三羥基苯、1,2,4-三羥基苯及1,3,5-三羥基苯之中選出的至少1種為佳，以源自從兒茶酚及氫醌之中選出的至少1種較佳。

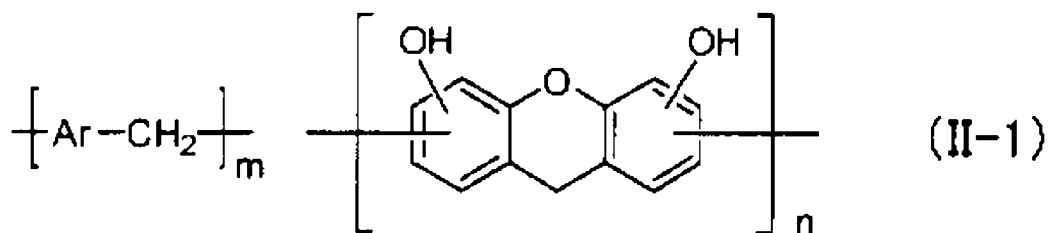
【0160】 此外，在具有通式(I-1)所示的結構單元之化合物中，源自間苯二酚之部分結構的含有比例，無特

別限制。從彈性模數之觀點來看，源自間苯二酚之部分結構相對於具有通式(I-1)所示的結構單元之化合物之總質量的含有比例，以55質量%以上為佳。並且，從玻璃轉移溫度(T_g)與線膨脹係數之觀點來看，源自間苯二酚之部分結構的含有比例，以60質量%以上較佳，以80質量%以上更佳，從導熱性之觀點來看，以90質量%以上更佳。

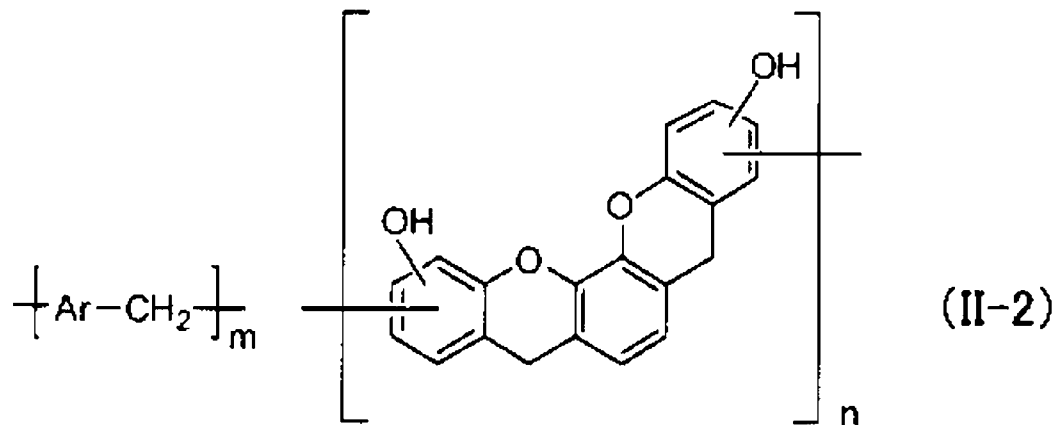
【0161】 並且，前述酚系酚醛清漆樹脂，較佳是含有具有從由下述通式(II-1)~(II-4)所組成之群組中選出的至少1種所示的部分結構之化合物。

【0162】 並且，前述酚系酚醛清漆樹脂，較佳是含有具有從由下述通式(II-1)~(II-4)所組成之群組中選出的至少1種所示的部分結構之化合物。

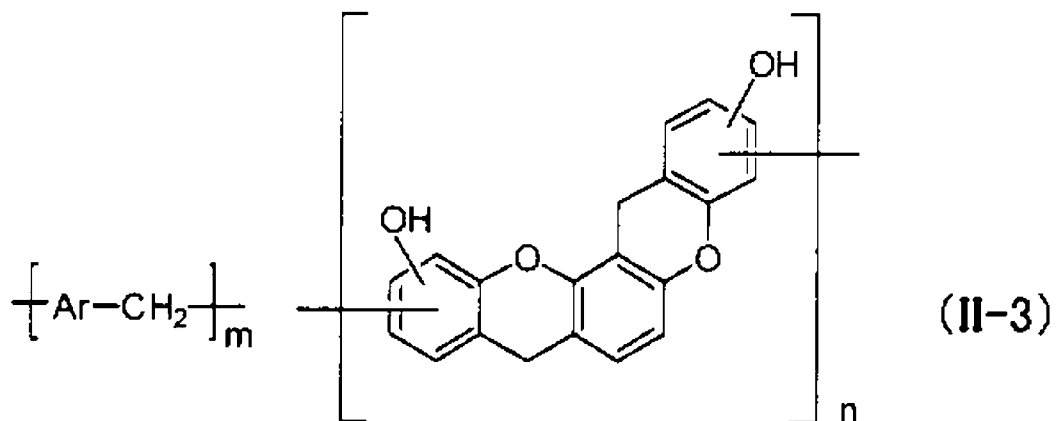
【0163】



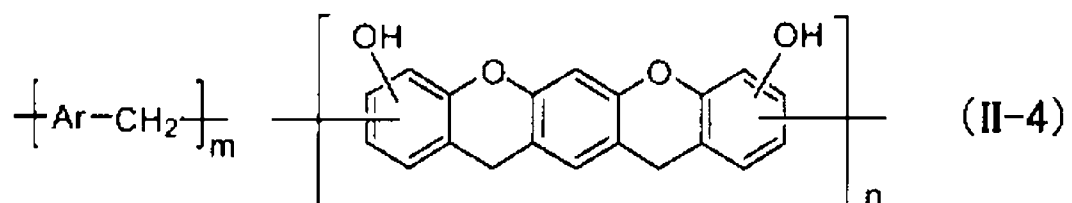
【0164】



【 0 1 6 5 】

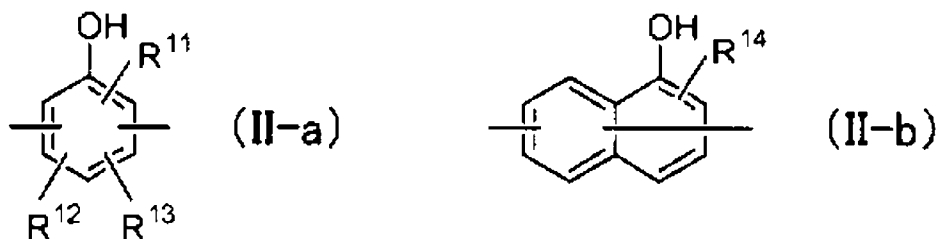


【 0 1 6 6 】



【 0 1 6 7 】 上述通式 (II-1) ~ (II-2) 中， m 及 n 分別獨立地表示正數，表示各個重複單元之重複數。Ar 表示通式 (II-a) 及 (II-b) 中的任一通式所示的基。

【 0 1 6 8 】



【 0 1 6 9 】 上述通式 (II-a) 及 (II-b) 中， R^{11} 及 R^{14} 分別獨立地表示氫原子或羥基。 R^{12} 及 R^{13} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1 ~ 8 的烷基。

【 0 1 7 0 】 具有上述通式 (II-1) ~ (II-4) 中的至少 1 種所示的部分結構之硬化劑，能夠藉由使 2 官能的酚系化合物進行酚醛清漆化之後述製造方法來副生成。

【 0 1 7 1 】 上述通式 (II-1) ~ (II-4) 所示的部分結構，可作為硬化劑之主鏈骨架來含有，並且可作為側鏈之一部分來含有。並且，構成上述通式 (II-1) ~ (II-4) 中的任一通式所示的部分結構之各個重複單元，可無規地含有，亦可有規則地含有，且亦可嵌段狀地含有。

【 0 1 7 2 】 此外，上述通式 (II-1) ~ (II-4) 中，羥基之取代位置，只要在芳香環上，則無特別限制。

【 0 1 7 3 】 上述通式 (II-1) ~ (II-4) 之各個通式，複數個 Ar，可全部均為相同的原子團，亦可含有 2 種以上的原子團。再者，Ar 表示上述通式 (II-a) 及 (II-b) 中的任一通式所示的基。

【0174】上述通式(II-a)及(II-b)中， R^{11} 及 R^{14} 分別獨立地表示氫原子或羥基，從導熱性之觀點來看，以羥基為佳。此外， R^{11} 及 R^{14} 之取代位置無特別限制。

【0175】此外，上述通式(II-a)及(II-b)中， R^{12} 及 R^{13} 分別獨立地表示氫原子或碳數1~8的烷基。前述 R^{12} 及 R^{13} 中，碳數1~8的烷基可舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、己基、庚基、及辛基。此外，上述通式(II-a)及(II-b)中， R^{12} 及 R^{13} 之取代位置無特別限制。

【0176】上述通式(II-a)及(II-b)中，從達成本發明之功效、特別是優異的導熱性之觀點來看，Ar以從源自二羥基苯之基(上述通式(II-a)中， R^{11} 為羥基且 R^{12} 及 R^{13} 為氫原子之基)及源自二羥基萘之基(上述通式(II-b)中， R^{14} 為羥基之基)之中選出的至少1種為佳。

【0177】此處，所謂「源自二羥基苯之基」，是意指從二羥基苯之芳香環部分去除2個氫原子而構成之2價基，去除氫原子之位置無特別限制。此外，「源自二羥基萘之基」等亦為同樣的意義。

【0178】此外，從前述環氧樹脂組成物之生產性和流動性之觀點來看，Ar以源自二羥基苯之基較佳，以從由源自1,2-二羥基苯(兒茶酚)之基及源自1,3-二羥基苯(間苯二酚)之基所組成之群組中選出的至少1種更佳。並且，從特別更加提高導熱性之觀點來看，Ar以至少包含源自間苯二酚之基為佳。

此外，從特別提高導熱性之觀點來看，重複數 n 所示的結構單元，以含有源自間苯二酚之基為佳。

【0179】含有源自間苯二酚之基之結構單元的含有率，以在具有通式 (II-1) ~ (II-4) 中的至少 1 種所示的部分結構之化合物之總質量中是 55 質量% 以上為佳，以 60 質量% 以上為佳，以 80 質量% 以上更佳，以 90 質量% 以上更佳。

【0180】上述通式 (II-1) ~ (II-4) 中，從流動性之觀點來看， m 及 n ，以 $m/n = 20/1 \sim 1/5$ 為佳，以 $20/1 \sim 5/1$ 較佳，以 $20/1 \sim 10/1$ 更佳。此外，從流動性之觀點來看， $(m+n)$ ，以 20 以下為佳，以 15 以下較佳，以 10 以下更佳。

再者， $(m+n)$ 之下限值無特別限制。

【0181】具有通式 (II-1) ~ (II-4) 中的至少 1 種所示的部分結構之酚系酚醛清漆樹脂，與使此等單純進行酚醛清漆化而成之樹脂相比，特別是當其中 A_r 為取代或無取代之二羥基苯及取代或無取代之二羥基萘中的至少 1 種時，有更容易合成且能夠獲得軟化點低的硬化劑之傾向。因此，有亦容易製造和處理包含這樣的樹脂之樹脂組成物等優點。

再者，具有上述通式 (II-1) ~ (II-4) 中的任一通式所示的部分結構之酚系酚醛清漆樹脂，能夠藉由場脫附離子化質量分析法 (FD-MS) 來容易地辨識前述部分結構，作為其碎片成分。

【0182】 在本發明中，具有上述通式(II-1)～(II-4)中的任一通式所示的部分結構之酚系酚醛清漆樹脂，其分子量無特別限制。從流動性之觀點來看，數目平均分子量(M_n)，以2000以下為佳，以1500以下較佳，以350以上且1500以下更佳。此外，重量平均分子量(M_w)，以2000以下為佳，以1500以下較佳，以400以上且1500以下更佳。

此等 M_n 及 M_w ，是藉由使用GPC(Gel Permeation Chromatograph，凝膠滲透層析儀)之一般方法來進行測定。

【0183】 在本發明中，具有上述通式(II-1)～(II-4)中的任一通式所示的部分結構之酚系酚醛清漆樹脂，其羥基當量無特別限制。從與耐熱性相關之交聯密度之觀點來看，羥基當量，以平均值是50以上且150以下為佳，以50以上且120以下較佳，以55以上且120以下更佳。

【0184】 在本發明中，前述酚系酚醛清漆樹脂，可含有構成前述酚系酚醛清漆樹脂之酚系化合物亦即單體。構成酚系酚醛清漆樹脂之酚系化合物亦即單體的含有比例(以下亦稱為「單體含有比例」)，無特別限制。從導熱性、耐熱性及成形性之觀點來看，以5質量%～80質量%為佳，以15質量%～60質量%較佳，以20質量%～50質量%更佳。

【0185】 單體含有比例為80質量%以下，在進行硬化反應時無助於進行交聯之單體即會減少，而進行交聯之高分子量體會增加，故會形成更高密度的高階結構，而提高導熱性。此外，單體含有比例為5質量%以上，在進行成形時即會容易流動，故與填料之密著性會更加提高，而能夠達成更優異的導熱性及耐熱性。

【0186】 當前述樹脂組成物包含硬化劑時，樹脂組成物中之硬化劑之含量無特別限制。例如：當硬化劑為胺系硬化劑時，以胺系硬化劑的活性氫之當量(胺當量)與含液晶基環氧樹脂之環氧當量之比(胺當量/環氧當量)成為0.5~2為佳，以成為0.8~1.2較佳。此外，當硬化劑為酚系硬化劑時，以酚性羥基的活性氫之當量(酚性羥基當量)與含液晶基環氧樹脂之環氧當量之比(酚性羥基當量/環氧當量)成為0.5~2為佳，以成為0.8~1.2較佳。

【0187】 (硬化促進劑)

當在前述樹脂組成物中使用酚系硬化劑時，可因應需要而併用硬化促進劑。併用硬化促進劑，便能夠使其更充分硬化。硬化促進劑之種類和調配量，無特別限定，能夠從反應速度和反應溫度、保管性等之觀點來選擇適當的化合物。硬化促進劑之具體例可舉例如：咪唑系化合物、有機磷系化合物、三級胺、及四級銨鹽等。此等可單獨使用1種、或併用2種以上。

其中，從耐熱性之觀點來看，以從由有機磷化合物、及由有機磷化合物與有機硼化合物所形成之錯合物所組成之群組中選出的至少1種為佳。

【0188】 有機磷化合物具體而言可舉例如：三苯基磷、二苯基(對甲苯基)磷、參(烷基苯基)磷、參(烷氧基苯基)磷、參(烷基-烷氧基苯基)磷、參(二烷基苯基)磷、參(三烷基苯基)磷、參(四烷基苯基)磷、參(二烷氧基苯基)磷、參(三烷氧基苯基)磷、參(四烷氧基苯基)磷、三烷基磷、二烷基芳基磷、烷基二芳基磷等。

【0189】 此外，作為由有機磷化合物與有機硼化合物所形成之錯合物，具體而言可舉例如：四苯基硼酸四苯基磷、四(甲苯基)硼酸四苯基磷、四苯基硼酸四丁基磷、正丁基三苯基硼酸四苯基磷、四苯基硼酸丁基三苯基磷、四苯基硼酸甲基三丁基磷等。

【0190】 硬化促進劑可單獨使用1種或併用2種以上。有效率地製作後述之半硬化樹脂組成物及硬化樹脂組成物之手法，可舉例如：混合使用環氧樹脂單體與酚醛清漆樹脂之反應開始溫度及反應速度不同的2種硬化促進劑之方法。

【0191】 當併用2種以上的硬化促進劑時，混合比例無特別限制，能夠依對上述半硬化樹脂組成物要求之特性(例如需要何種程度的柔軟性)來決定。

【0192】 當前述樹脂組成物包含硬化促進劑時，樹脂組成物中之硬化促進劑的含有率，無特別限制。從成形

性之觀點來看，硬化促進劑的含有率，以分子內具有液晶基之熱硬化性樹脂與硬化劑的合計質量的0.5質量%~1.5質量%為佳，以0.5質量%~1質量%較佳，以0.75質量%~1質量%更佳。

【0193】 (矽烷耦合劑)

前述樹脂組成物，以進而包含至少1種矽烷耦合劑為佳。添加矽烷耦合劑之效果，會產生在第一填料或第二填料之表面與包圍其周圍之熱硬化性樹脂之間形成共價鍵之功能(相當於黏合劑)而有助於產生有效率地傳遞熱之作用、和進而藉由妨礙水分滲入而亦有助於提高絕緣可靠性。

【0194】 前述矽烷耦合劑之種類無特別限定，可使用市售物。若考慮到與熱硬化性樹脂(較佳是環氧樹脂)和因應需要而包含之硬化劑間之相溶性、及降低在樹脂與填料間之界面之導熱損失，則在本發明中，較佳是使用：末端具有環氧基、胺基、巰基、脲基或羥基之矽烷耦合劑。

【0195】 矽烷耦合劑之具體例可舉例如：3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷；3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-苯胺基丙基三甲氧

基矽烷；3-巯基丙基三甲氧基矽烷、3-巯基三乙氧基矽烷；3-脲基丙基三乙氧基矽烷等。此外，進而亦可舉例如：SC-6000KS2所代表之矽烷耦合劑寡聚物（日立化成Coated Sand股份有限公司製）。

此等矽烷耦合劑可單獨使用1種、或併用2種以上。

【0196】（有機溶劑）

前述樹脂組成物，可進而包含至少1種有機溶劑。包含有機溶劑，便能夠使其適合各種成形步驟。有機溶劑能夠使用一般所使用之有機溶劑。具體而言可舉例如：醇系溶劑、醚系溶劑、酮系溶劑、醯胺系溶劑、芳香族烴系溶劑、酯系溶劑、腈系溶劑等。能夠使用例如：甲基異丁基酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide)、N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、環丁砜(sulfolane)、環己酮、甲基乙基酮等。此等可單獨使用、或併用2種以上而製作成混合溶劑來使用。

【0197】（其他成分）

本發明中的樹脂組成物，除了上述成分以外，還能夠因應需要而包含其他成分。可舉例如：彈性體、分散劑等。彈性體可舉例如丙烯酸系樹脂，更具體而言可舉例如：自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯所衍生出之均聚物或共聚物。分散劑可舉例如：味之素Fine-Tech股份有限公司製AJISPER系列、楠本化成股份有限公司製HIPLAAD系列、花王股份有限公司製

HOMOGENOL 系列等。此等分散劑能夠併用兩種以上。

【0198】 <半硬化樹脂組成物>

本發明之半硬化樹脂組成物，是源自前述樹脂組成物，是對前述樹脂組成物進行半硬化處理而成。前述半硬化樹脂組成物，例如：當將此組成物成形為薄片狀時，相較於由未進行半硬化處理之樹脂組成物所構成之樹脂薄片，處理性更加提高。

【0199】 此處，所謂前述半硬化樹脂組成物，具有下述特徵：前述半硬化樹脂組成物之黏度，在常溫(25~30℃)為 $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，相對地，在100℃降低至 $10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。此外，後述之硬化後之硬化樹脂組成物，不會因加熱而熔融。再者，上述黏度，是藉由動態黏彈性測定(DMA(dynamic mechanical analysis, 動態機械分析))(例如TA Instruments公司製ARES-2KSTD)來進行測定。再者，測定條件為：頻率1 Hz、載重40 g、升溫速度3℃/分鐘，藉由剪切測試來進行。

【0200】 前述半硬化處理可舉例如：在溫度100℃~200℃，將前述樹脂組成物加熱1分鐘~30分鐘之方法。

【0201】 <硬化樹脂組成物>

本發明之硬化樹脂組成物，是源自前述樹脂組成物，是對前述樹脂組成物進行硬化處理而成。前述硬化

樹脂組成物之導熱性及絕緣性優異。其原因應為例如：樹脂組成物中所含之分子內具有液晶基之熱硬化性樹脂與特定填料組合後，結果已形成高階結構。

【0202】 硬化樹脂組成物，能夠藉由對未硬化狀態下的樹脂組成物或前述半硬化樹脂組成物進行硬化處理來製造。前述硬化處理之方法，能夠因應樹脂組成物之構成和硬化樹脂組成物之目的等來適當選擇，以加熱/加壓處理為佳。

例如：在溫度 $100^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ ，將未硬化狀態下的樹脂組成物或前述半硬化樹脂組成物加熱1小時 \sim 10小時，便能夠獲得硬化樹脂組成物，以在 $130^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 加熱1小時 \sim 8小時為佳。

【0203】 <樹脂薄片>

本發明之樹脂薄片，是將前述樹脂組成物成形為薄片狀而成。前述樹脂薄片能夠以下述方式製造，例如：將前述樹脂組成物塗佈於脫模薄膜上，並因應需要而將所含之溶劑去除。前述樹脂薄片是由前述樹脂組成物所形成，而導熱性、流動性及可撓性優異。

【0204】 前述樹脂薄片之厚度無特別限制，能夠因應目的來適當選擇。例如：樹脂薄片之厚度能夠設為 $50\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ ，從導熱率、電絕緣性及可撓性之觀點來看，以 $80\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ 為佳。

【0205】 前述樹脂薄片能夠以下述方式製造，例如：於PET(poly(ethylene terephthalate))，聚對苯二

甲酸乙二酯)薄膜等脫模薄膜上，塗佈清漆狀的樹脂組成物(以下亦稱為「樹脂清漆」)而形成塗佈層後，從塗佈層中將前述有機溶劑的至少一部分去除而乾燥，該清漆狀的樹脂組成物是在前述樹脂組成物中添加甲基乙基酮或環己酮等有機溶劑來調製。

【0206】樹脂清漆之塗佈，能夠藉由習知方法來實施。具體而言可舉例如：刮刀(*comma*)塗覆、模具塗覆、唇嘴(*lip*)塗覆、凹版塗覆等方法。用以將樹脂組成物層形成為規定的厚度之塗佈方法，是應用下述方法：使被塗裝物通過間隙間之刮刀塗覆法；從噴嘴來塗佈經調節流量之樹脂清漆之模具塗覆法等。例如：當乾燥前之塗佈層(樹脂組成物層)之厚度為 $50\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 時，以使用刮刀塗覆法為佳。

【0207】乾燥方法，只要能夠將樹脂清漆中所含之有機溶劑的至少一部分去除，則無特別限制，能夠從一般所使用之乾燥方法中，因應樹脂清漆中所含之有機溶劑來適當選擇。一般而言可舉例如：在 $80\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右進行加熱處理之方法。

【0208】前述樹脂薄片之樹脂組成物層，由於硬化反應幾乎未進行，故具有可撓性，但缺乏作為薄片之柔軟性，而在將支持體亦即前述PET薄膜去除後之狀態下，缺乏薄片獨立性而難以進行處理。

【0209】前述樹脂薄片較佳為半硬化樹脂組成物，該半硬化樹脂組成物是對構成此樹脂薄片之樹脂組成物進

行半硬化處理而成。換言之，前述樹脂薄片較佳為B階段薄片，該B階段薄片是進一步進行加熱處理直到成為半硬化狀態(B階段狀態)為止而成。前述樹脂薄片是由對前述樹脂組成物進行半硬化處理而成之半硬化樹脂組成物所構成，而導熱率及電絕緣性優異，作為B階段薄片之可撓性及可用時間優異。

【0210】此處，所謂B階段薄片，具有下述特徵：其黏度，在常溫(25~30℃)為 $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，相對地，在100℃降低至 $10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。此外，後述之硬化後之硬化樹脂組成物，不會因加熱而熔融。再者，上述黏度，是藉由DMA(頻率1 Hz、載重40 g、升溫速度3℃/分鐘)來進行測定。

【0211】將前述樹脂薄片進行加熱處理之條件，只要能夠使樹脂組成物層成為B階段狀態，則無特別限制，能夠因應樹脂組成物之構成來適當選擇。在進行加熱處理時，從目的為將塗裝時產生之樹脂組成物層中的空隙(孔洞(void))去除來看，以從熱真空加壓、熱輥積層等之中選出的加熱處理方法為佳。藉此，能夠有效率地製造平坦的B階段薄片。

【0212】具體而言能夠以下述方式進行，例如：在減壓下(例如1 kPa)、溫度100℃~200℃，以1 MPa~20 MPa之加壓壓力進行加熱/加壓處理1秒~90秒，使前述樹脂組成物半硬化直到B階段狀態為止。

【0213】再者，在使前述樹脂組成物半硬化直到B階段狀態為止時，將2片塗佈/乾燥後之樹脂薄片貼合後，進行上述加熱/加壓處理，藉由後述之方法所製得之硬化樹脂組成物會顯示更高的導熱率。此時，必須將塗佈面（塗佈時成為上方之面、亦即與PET薄膜接觸之面的相反面）彼此貼合，藉此使樹脂薄片之兩面更加平坦。

【0214】前述B階段薄片之厚度，能夠因應目的來適當選擇，能夠設為例如 $50\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ ，從導熱率、電絕緣性及可撓性之觀點來看，以 $80\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ 為佳。此外，亦能夠藉由下述方式來製作：將2層以上的樹脂薄片一面積層一面熱壓。

【0215】當使用包含溶劑之樹脂組成物來形成前述B階段薄片時，從硬化時發生釋氣時會形成氣泡之疑慮之觀點來看，前述B階段薄片中的溶劑殘留率，以2.0質量%以下為佳，以1.0質量%以下較佳，以0.8質量%以下更佳。

【0216】前述溶劑殘留率，是從將B階段薄片切成40mm見方並在預先加熱至 $190\ ^\circ\text{C}$ 之恆溫槽中乾燥2小時後之乾燥前後之質量變化來求出。

【0217】前述B階段薄片之流動性優異。具體而言，前述B階段薄片之流動量，以130%~210%為佳，以150%~200%較佳。此流動量是熱壓黏時之熔融流動性之指標。若流動量是130%以上，則能夠獲得充分的

埋入性，並且，若流動量是210%以下，則能夠抑制因過度流動而產生毛邊。

【0218】 前述流動量是以下述形式算出：在1大氣壓條件下、溫度180℃、加壓壓力15 MPa之條件下，將樣品按壓1分鐘後，按壓前後之B階段薄片之面積變化率，該樣品是將200 μm厚的B階段薄片衝切成10 mm見方而得。面積變化率，是使用300 DPI以上的掃描器來掃描樣品之外形投影影像，並以圖像解析軟體(Adobe Photoshop)來進行2元化處理後，從面積(像素數)之變化率來求出。

【0219】 流動量(%) = (按壓後之B階段薄片之面積) / (按壓前之B階段薄片之面積)

【0220】 此外，前述樹脂薄片亦可為硬化樹脂組成物，該硬化樹脂組成物是對前述樹脂組成物進行硬化處理而成。由硬化樹脂組成物所構成之樹脂薄片，能夠以對未硬化狀態下的樹脂薄片或B階段薄片進行硬化處理之方式製造。前述硬化處理之方法，能夠因應樹脂組成物之構成和硬化樹脂組成物之目的等來適當選擇，以加熱/加壓處理為佳。

能夠以下述方式獲得由硬化樹脂組成物所構成之樹脂薄片，例如：在100℃～250℃將未硬化狀態下的樹脂薄片或B階段薄片加熱1小時～10小時，以在130℃～230℃加熱1小時～8小時為佳。此外，以一面施加1 MPa～20 MPa之壓力一面進行上述加熱為佳。

【0221】再者，製造由具有優異的導熱性之硬化樹脂組成物所構成之樹脂薄片之方法之一例，有下述方法：首先，在與單面為粗化面之銅箔（厚度 $80\ \mu\text{m} \sim 120\ \mu\text{m}$ ）之粗化面接觸之方式夾住之狀態下，在溫度 $130\ ^\circ\text{C} \sim 230\ ^\circ\text{C}$ 以壓力 $1\ \text{MPa} \sim 20\ \text{MPa}$ 之加壓壓力，對B階段薄片進行加熱/加壓處理3分鐘 \sim 10分鐘，而使B階段薄片與銅箔黏著。然後，在 $130\ ^\circ\text{C} \sim 230\ ^\circ\text{C}$ 加熱1小時 \sim 8小時後，藉由蝕刻處理來將所得之附有銅箔之樹脂薄片的銅箔部分去除，而獲得由硬化樹脂組成物所構成之樹脂薄片。

【0222】 <預浸體>

本發明之預浸體之構成是具有纖維基材、及前述樹脂組成物，該樹脂組成物是含浸於前述纖維基材中。這樣的構成，便能夠形成為導熱率及絕緣性優異的預浸體。此外，含有 α -氧化鋁填料之樹脂組成物，由於搖變性提高，故能夠抑制後述之塗裝步驟或含浸步驟中的第二填料之沉積。因此，能夠抑制第二填料在預浸體之厚度方向發生濃淡分布，結果，能夠獲得導熱率及絕緣性優異的預浸體。

【0223】構成預浸體之纖維基材，只要為在製造覆金屬箔積層板和多層印刷線路板時一般所使用之基材，則無特別限制，一般使用織布或不織布等纖維基材。

【0224】前述纖維基材之孔徑無特別限制。從導熱率及絕緣性之觀點來看，孔徑以前述第二填料之平均粒徑

(D50)的5倍以上為佳。此外，當前述第二填料之粒度分布曲線具有複數個峰值時，孔徑以對應於粒徑成為最大之峰值之粒徑的5倍以上較佳。

【0225】纖維基材之材質無特別限制。具體而言可舉例如：玻璃、氧化鋁、硼、矽鋁玻璃、矽玻璃、TYRANNO、碳化矽、氮化矽、氧化鋯等無機纖維；和芳醯胺、聚醚醯酮、聚醚醯亞胺、聚醚砜、碳、纖維素等有機纖維；及此等之混紡系。其中，較佳是使用玻璃纖維之織布。藉此，例如：當使用預浸體來構成印刷線路板時，能夠獲得具有彎曲性而能夠任意折彎的印刷線路板。並且，亦能夠減少印刷線路板之尺寸隨著製造步驟中之溫度變化或吸濕等而產生變化之情形。

【0226】前述纖維基材之厚度無特別限定。從賦予更良好的可撓性之觀點來看，以 $30\ \mu\text{m}$ 以下較佳，從含浸性之觀點來看，以 $15\ \mu\text{m}$ 以下為佳。纖維基材之厚度之下限無特別限制，通常為 $5\ \mu\text{m}$ 左右。

【0227】相對於纖維基材及樹脂組成物之總質量，前述預浸體中的前述樹脂組成物之含浸量(含有率)，以50質量%~99.9質量%為佳。

【0228】前述預浸體能夠以下述方式製造：使與上述同樣進行而調製成清漆狀之前述樹脂組成物含浸於纖維基材中，並藉由 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之加熱處理來將有機溶劑之至少一部分去除。

【0229】此外，使樹脂組成物含浸於纖維基材中之方法，無特別限制。可舉例如藉由塗裝機來塗佈之方法。詳細方法可舉例如：將纖維基材浸在樹脂組成物中後拉起之縱型塗裝法；及將樹脂組成物塗裝於支持薄膜上後將纖維基材按壓而使其含浸之橫型塗裝法等。從抑制第二填料在纖維基材內局部存在之觀點來看，以橫型塗裝法為佳。

【0230】前述預浸體，可在積層或黏貼前，藉由加壓或使用輥積層機等之熱壓處理，來預先使表面平滑化後再使用。熱壓處理之方法是與前述B階段薄片的製造方法中所列舉之方法相同。此外，前述預浸體之熱壓處理中的加熱溫度、減壓度及加壓壓力等處理條件，亦與前述B階段薄片之加熱/加壓處理中所列舉之條件相同。

【0231】當使用包含溶劑之樹脂組成物來製作前述預浸體時，前述預浸體中的溶劑殘留率，以2.0質量%以下為佳，以1.0質量%以下較佳，以0.8質量%以下更佳。

【0232】前述溶劑殘留率，是從將預浸體切成40 mm見方並在預先加熱至190℃之恆溫槽中乾燥2小時後之乾燥前後之質量變化來求出。

【0233】<積層板>

本發明中的積層板具有被黏著材料、及半硬化樹脂組成物層或硬化樹脂組成物層，該半硬化樹脂組成物層或硬化樹脂組成物層是被配置於前述被黏著材料上。前

述半硬化樹脂組成物層及硬化樹脂組成物層，是源自從樹脂組成物層、前述樹脂薄片及前述預浸體之中選出的至少1種，該樹脂組成物層是由前述樹脂組成物所構成。具有由前述樹脂組成物所形成之半硬化樹脂組成物層或硬化樹脂組成物層，而能夠形成為導熱性及絕緣性優異的積層板。

【0234】 前述被黏著材料可舉例如：金屬箔和金屬板等。前述被黏著材料，可僅裝設於前述半硬化樹脂組成物層或硬化樹脂組成物層之一面、或裝設於前述半硬化樹脂組成物層或硬化樹脂組成物層之兩面。

【0235】 作為前述金屬箔，無特別限制，能夠從一般所使用之金屬箔之中適當選擇。具體而言可舉例如：金箔、銅箔、鋁箔等，一般而言是使用銅箔。前述金屬箔之厚度，只要為 $1\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ ，則無特別限制，能夠因應所使用之電力等來選擇較佳的厚度。

【0236】 此外，作為前述金屬箔，亦能夠使用：以鎳、鎳-磷、鎳-錫合金、鎳-鐵合金、鉛、鉛-錫合金等作為中間層並於其兩表面設置 $0.5\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ 的銅層及 $10\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ 的銅層而成之3層結構的複合箔；或將鋁與銅箔予以複合而成之2層結構的複合箔。

【0237】 前述金屬板，以由導熱率高且熱容量大的金屬材料所構成為佳。具體而言可例示如：銅、鋁、鐵、及導線架所使用之合金等。

【0238】 前述金屬板之板厚，能夠因應用途來適當選擇。例如前述金屬板能夠以下述方式因應目的來選擇材質：當輕量化或加工性優先時選擇鋁、當散熱性優先時選擇銅。

【0239】 在前述積層板方面，可為具有源自前述樹脂組成物層、前述樹脂薄片或前述預浸體中的任一種之1層作為半硬化樹脂組成物層或硬化樹脂組成物層之形態，亦可為積層來具有源自前述樹脂組成物層、前述樹脂薄片或前述預浸體中的任一種之2層以上作為半硬化樹脂組成物層或硬化樹脂組成物層之形態。當具有2層以上的半硬化樹脂組成物層或硬化樹脂組成物層時，可為下述任一形態：具有2層以上的前述樹脂組成物層之形態、具有2片以上的前述樹脂薄片之形態、以及具有2片以上的前述預浸體之形態。並且，可組合來具有前述樹脂組成物層、前述樹脂薄片及前述預浸體中的任兩種以上。

【0240】 前述積層板是以下述方式獲得，例如：於被黏著材料上塗裝前述樹脂組成物而形成樹脂組成物層，對此樹脂組成物層進行加熱及加壓處理，而使前述樹脂組成物層半硬化或硬化並且使其與被黏著材料密著。或者以下述方式獲得：準備於前述被黏著材料積層前述樹脂薄片或前述預浸體而成之積層體，對此積層體進行加熱及加壓，而使前述樹脂薄片或前述預浸體半硬化或硬化並且使其與被黏著材料密著。

【0241】 使前述樹脂組成物層、樹脂薄片及預浸體半硬化或硬化之硬化方法，無特別限制。以例如加熱及加壓處理為佳。加熱及加壓處理中的加熱溫度，無特別限定。通常在 $100^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的範圍內，以在 $130^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 的範圍內為佳。此外，加熱及加壓處理中的加壓條件，無特別限定。通常在 $1\text{ MPa} \sim 20\text{ MPa}$ 的範圍內，以在 $1\text{ MPa} \sim 15\text{ MPa}$ 的範圍內為佳。此外，加熱及加壓處理較佳是使用真空加壓。

【0242】 積層板之厚度，以 $500\ \mu\text{m}$ 以下為佳，以 $100\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ 較佳。若厚度為 $500\ \mu\text{m}$ 以下，則可撓性優異而能夠抑制在進行彎曲加工時發生龜裂，當厚度為 $300\ \mu\text{m}$ 以下時，更能夠觀察到該傾向。此外，當厚度為 $100\ \mu\text{m}$ 以上時，操作性優異。

【0243】 <附有金屬箔之樹脂硬化物、金屬基板>

作為前述積層板之一例，可舉例如：附有金屬箔之樹脂硬化物及金屬基板，該等能夠用於製作後述印刷線路板。

【0244】 前述附有金屬箔之樹脂硬化物之構成是：使用2片金屬箔來作為前述積層板中的被黏著材料。具體而言，前述附有金屬箔之樹脂硬化物之構成是依序積層：一金屬箔、前述硬化樹脂組成物層、以及另一金屬箔。

構成前述附有金屬箔之樹脂硬化物之金屬箔及硬化樹脂組成物層之詳細說明是如上所述。

【0245】此外，前述金屬基板之構成是：使用金屬箔與金屬板來作為前述積層板中的被黏著材料。具體而言，前述金屬基板之構成是依序積層：前述金屬箔、前述硬化樹脂組成物層、以及前述金屬板。

構成前述金屬基板之金屬箔及硬化樹脂組成物層之詳細說明是如上所述。

【0246】前述金屬板無特別限制，能夠從一般所使用之金屬板之中適當選擇。具體而言可舉例如：鋁板、鐵板等。金屬板之厚度無特別限制。從加工性之觀點來看，厚度以0.5 mm以上且5 mm以下為佳。

【0247】此外，從提高生產性之觀點來看，前述金屬板，以在製作較所需部分更大的大小並安裝電子零件後切成欲使用之大小為佳。因此，用於金屬基板之金屬板，宜切割加工性優異。

【0248】當使用鋁作為前述金屬板時，其材質能夠選擇鋁或以鋁作為主成分之合金。鋁或以鋁作為主成分之合金，能夠依其化學組成及熱處理條件來取得多種。其中，以選擇容易切削等加工性高且強度優異的種類為佳。

【0249】<印刷線路板>

本發明之印刷線路板是依序積層：金屬板、硬化樹脂組成物層、以及線路層而成。前述硬化樹脂組成物層，是源自從樹脂組成物層、前述樹脂薄片及前述預浸體之中選出的至少1種，該樹脂組成物層是由前述樹脂

組成物所構成。具有由前述樹脂組成物所形成之硬化樹脂組成物層，而能夠形成為導熱性及絕緣性優異的印刷線路板。

【0250】 前述印刷線路板，能夠藉由對金屬箔進行電路加工來製造，該金屬箔為：前述附有金屬箔之樹脂硬化物中的至少一金屬箔、或金屬基板中的金屬箔。前述金屬箔之電路加工，能夠應用一般的藉由光微影術 (photolithography) 之方法。

【0251】 前述印刷線路板之較佳態樣可舉例如：與日本特開2009-214525號公報之第0064段和日本特開2009-275086號公報之第0056～0059段中所記載之印刷線路板相同的印刷線路板。

【0252】 <功率半導體裝置>

本發明之功率半導體裝置包含：半導體模組，其依序積層有金屬板、焊料層及半導體晶片；散熱構件；以及樹脂薄片的硬化體，其被配置於前述半導體模組的前述金屬板與前述散熱構件之間，該樹脂薄片的硬化體為本發明之樹脂組成物的薄片狀成形體。

前述功率半導體裝置，可僅半導體模組部分經密封材料等所密封、或功率半導體模組整體均經模製樹脂等進行模製。以下，使用圖式來說明前述功率半導體裝置之一例。

【0253】 第11圖是顯示功率半導體裝置的構成的一例的概略剖面圖。在第11圖中，半導體模組是依序積層有

金屬板 106、焊料層 110 及半導體晶片 108，並且在半導體模組中的金屬板 106 與散熱基底基板 104 之間配置有樹脂薄片的硬化體 102，且半導體模組的部分經密封材料 114 所密封。

此外，第 12 圖是顯示功率半導體裝置的構成的另一例的概略剖面圖。在第 12 圖中，半導體模組是依序積層有金屬板 106、焊料層 110 及半導體晶片 108，並且在半導體模組中的金屬板 106 與散熱基底基板 104 之間配置有樹脂薄片的硬化體 102，且半導體模組與散熱基底基板 104 經模製樹脂 112 進行模製。

【0254】 如上所述，本發明之樹脂組成物的薄片狀成形體、亦即樹脂薄片，其硬化體能夠像第 11 圖所示這樣，作為半導體模組與散熱基底基板間之散熱性的黏著層使用。此外，當像第 12 圖這樣對功率半導體裝置之整體進行模製成形時，亦能夠作為散熱基底基板與金屬板間之散熱材料使用。

[實施例]

【0255】 以下藉由實施例來具體說明本發明，但本發明並不受此等實施例所限定。再者，只要未特別說明，「份」及「%」即為質量基準。

【0256】 以下表示用於製作樹脂組成物之材料及其縮寫。

(第一填料)

- HIT-70 [α -氧化鋁，住友化學(股)製，平均粒徑：
150 nm]

- AA-04 [α -氧化鋁，住友化學(股)製，平均粒徑：
400 nm]

【0257】 (第二填料)

- HP-40 [氮化硼，水島合金鐵(股)製，平均粒徑：18
 μm]

- FAN-f30 [氮化鋁，古河電子(股)製，平均粒徑：30
 μm]

- FAN-f05 [氮化鋁，古河電子(股)製，平均粒徑：5
 μm]

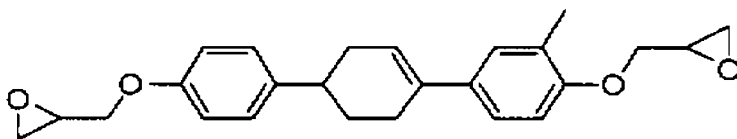
【0258】 (第三填料)

- Shapal H [氮化鋁，TOKUYAMA(股)製，平均粒
徑：0.6 μm]

【0259】 (熱硬化性樹脂)

- 下述樹脂A(參照日本專利第4619770號公報)

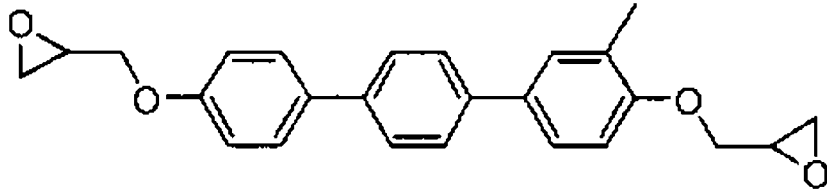
【0260】



【0261】

- 下述樹脂B(參照日本專利第4619770號公報)

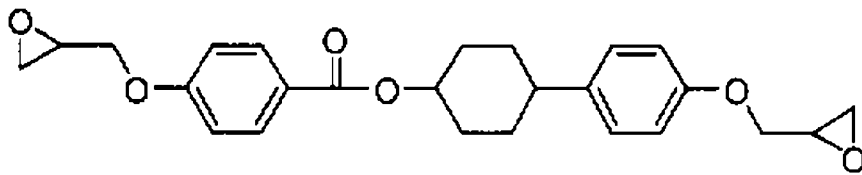
【0262】



【0263】

- 下述樹脂 C (參照日本特開 2011-74366 號公報)

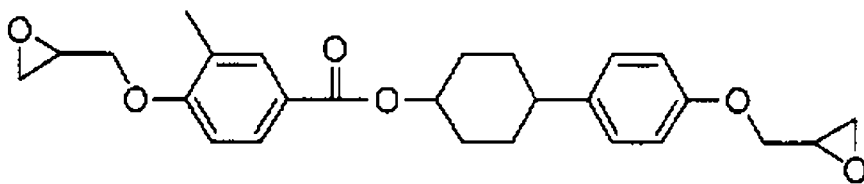
【0264】



【0265】

- 下述樹脂 D (參照日本特開 2011-74366 號公報)

【0266】



【0267】 (硬化劑)

- CRN [兒茶酚間苯二酚酚醛 (饋入比：5/95) 樹脂，日立化成工業(股)製，含有 50% 的環己酮]

<CRN 之合成方法>

在具備攪拌機、冷凝器、溫度計之 3 L 的可分離式燒瓶中，加入間苯二酚 627 g、兒茶酚 33 g、37% 甲醛

316.2 g、草酸15 g、水300 g，並一面在油浴中加熱一面升溫至100℃。在104℃左右回流，並在回流溫度持續進行反應4小時。然後，一面將水餾除，一面將燒瓶內之溫度升溫至170℃。一面保持170℃，一面持續進行反應8小時。反應後，在減壓下進行濃縮20分鐘，將系統內之水等去除，而獲得目標的酚樹脂CRN。

此外，藉由FD-MS來對所得之CRN確認結構後，結果能夠確認存在通式(II-1)~(II-4)所示的所有部分結構。

【0268】再者，在上述反應條件下，應在最初會生成具有通式(II-1)所示的部分結構之化合物，且此化合物進一步進行脫水反應而生成具有通式(II-1)~(II-4)中的至少1種所示的部分結構之化合物。

【0269】對所得之CRN，以下述方式進行 M_n 、 M_w 之測定。

M_n 及 M_w 之測定，是使用(股)日立製作所製高效液相層析儀L6000、及(股)島津製作所製資料解析裝置C-R4A來進行。分析用GPC管柱，是使用東曹(股)製G2000HXL及G3000HXL。樣品濃度為0.2質量%，移動相是使用四氫呋喃，以流速1.0 mL/min來進行測定。使用聚苯乙烯標準樣品來製作校準曲線後，使用該校準曲線，以換算成聚苯乙烯之值來算出 M_n 及 M_w 。

【0270】對所得之CRN，以下述方式進行羥基當量之測定。

羥基當量，是藉由乙醯氯-氫氧化鉀滴定法來進行測定。再者，滴定終點之判斷，由於溶液的顏色為深色，故不藉由使用指示劑之顯色法來進行，而是藉由電位差滴定來進行。具體而言，是在吡啶溶液中使測定樹脂之羥基進行乙醯氯化後，以水來分解過剩的試劑，並以氫氧化鉀/甲醇溶液來對所生成之乙酸進行滴定。以下表示所得之CRN。

【0271】 CRN為一種酚樹脂，其包含硬化劑(羥基當量62，數目平均分子量422，重量平均分子量564)，該硬化劑為具有通式(II-1)~(II-4)中的至少1種所示的部分結構之化合物的混合物，且含有35%的單體成分(間苯二酚)作為低分子稀釋劑，其中，Ar為前述通式(II-a)中 R^{11} = 羥基且 R^{12} = R^{13} = 氫原子之源自1,2-二羥基苯(兒茶酚)之基及源自1,3-二羥基苯(間苯二酚)之基。

【0272】 (添加劑)

- TPP：三苯基膦[硬化促進劑]
- KBM-573：3-苯胺基丙基三甲氧基矽烷[矽烷耦合劑，信越化學工業(股)製]

【0273】 (溶劑)

- CHN：環己酮

【0274】 (支持體)

- PET薄膜[藤森工業(股)製，75E-0010CTR-4]
- 銅箔[古河電工(股)製，厚度：80 μ m，GTS級]

【0275】 (實施例1)

<樹脂組成物之製作>

將第一填料(α -氧化鋁, HIT-70)0.45質量%、第二填料(氮化硼, HP-40)70.29質量%、熱硬化性樹脂(樹脂A)10.22質量%、硬化劑(CRN)6.30質量%、硬化促進劑(TPP)0.11質量%、矽烷耦合劑(KBM-573)0.07質量%、及溶劑(CHN)12.56質量%混合,而以包含溶劑之樹脂組成物之形式獲得環氧樹脂清漆。

【0276】 將氧化鋁之密度設為 3.97 g/cm^3 , 將氮化硼之密度設為 2.18 g/cm^3 , 並將由樹脂A與CRN混合而成之混合物之密度設為 1.20 g/cm^3 , 算出第一填料相對於第一填料與第二填料與熱硬化性樹脂與硬化劑的合計體積之比例後, 結果為0.26體積%。此外, 算出第二填料相對於前述合計體積之比例後, 結果為74體積%。

【0277】 <B階段薄片之製作>

使用撒佈器(applicator), 以使乾燥後之厚度成為 $200 \mu\text{m}$ 之方式, 將上述中所製得之環氧樹脂清漆塗佈於PET薄膜上後, 在 100°C 乾燥10分鐘。然後, 藉由真空加壓來進行熱壓(加壓溫度: 180°C , 真空度: 1 kPa , 加壓壓力: 15 MPa , 處理時間:60秒), 而以半硬化樹脂組成物之樹脂薄片之形式獲得B階段薄片。

【0278】 <流動量之評估>

將上述中所得之B階段薄片(厚度: 200 μm)的PET薄膜剝離後, 衝切成10 mm見方, 並使用加壓機, 以1大氣壓條件下、溫度180 $^{\circ}\text{C}$ 、加壓壓力15 MPa, 加壓擠壓1分鐘。使用300 DPI以上的掃描器來掃描擠壓後之樣品之外形投影影像, 並以圖像解析軟體(Adobe Photoshop)來進行2元化處理後, 從擠壓前後之面積(像素數)之變化率來評估流動量。

【0279】 <附有銅箔之樹脂硬化物之製作>

將上述中所得之B階段薄片的PET薄膜剝離後, 以2片銅箔, 以使其無光澤面分別與B階段薄片相對向之方式夾住, 藉由真空加壓來進行真空壓黏(溫度: 180 $^{\circ}\text{C}$, 真空度: 1 kPa, 加壓壓力: 15 MPa, 處理時間: 8分鐘)。然後, 在1大氣壓條件下, 在140 $^{\circ}\text{C}$ 加熱2小時, 在165 $^{\circ}\text{C}$ 加熱2小時, 進而在190 $^{\circ}\text{C}$ 加熱2小時, 而獲得附有銅箔之樹脂硬化物。

【0280】 <導熱率之測定>

(樹脂薄片硬化物)

對上述中所得之附有銅箔之硬化物的銅箔進行蝕刻而將其去除, 而以硬化樹脂組成物之形式獲得樹脂薄片硬化物。將所得之樹脂薄片硬化物切成10 mm見方, 並藉由石墨噴霧來進行黑化處理後, 使用氬氣閃光法(NETZSCH公司製LFA447 nanoflash)來評估熱擴散率。從此值、與由阿基米德法所測得的密度、與由DSC(differential scanning calorimeter, 微差

掃描熱量計)(Perkin Elmer公司製DSC Pyris1)所測得的比熱之乘積，來求出樹脂薄片硬化物之導熱率。

結果是如表1所示。

【0281】此外，從上述中所得之樹脂薄片硬化物之導熱率，使用下式來換算，而求出樹脂薄片硬化物中的樹脂部分之導熱率。

$$1 - v = [(\lambda_{mix} - \lambda_{res}) / (\lambda_{res} - \lambda_{fil})] \times (\lambda_{res} / \lambda_{mix})^x$$

(其中， $x = 1 / (1 + \chi)$)。

結果是如表1所示。

【0282】 λ_{mix} ：樹脂薄片之導熱率(W/mK)

λ_{res} ：樹脂薄片中的樹脂部分之導熱率(W/mK)

λ_{fil} ：樹脂薄片中的填料部分之導熱率(W/mK)(當第二填料為氮化硼時設為60，當第二填料為由氮化硼與氧化鋁混合而成之混合物時設為60，當第二填料為氮化鋁時設為130)

v ：填料之體積分率(體積%)

χ ：填料之形狀參數(當第二填料為氮化硼時設為3.1，當第二填料為氮化鋁時設為2.2)

【0283】(無填料之樹脂硬化物)

使由用於製作上述樹脂組成物之熱硬化性樹脂、硬化劑及硬化促進劑混合而成之混合物熔融後，以2片鋁板(厚度：200 μm)來夾住，並在1大氣壓條件下，在140℃加熱1小時，在165℃加熱1小時，進而在190℃

加熱1小時，而獲得附有鋁板之無填料之樹脂硬化物(厚度：約150 μm)。

【0284】對從前述附有鋁板之無填料之樹脂硬化物將鋁板剝離而得之樹脂硬化物，使用溫度波熱分析裝置(ai-Phase公司製ai-Phase mobile 1u)來評估熱擴散率。從此值、及由前述方法所求出之密度與比熱之乘積，來求出無填料之樹脂硬化物之導熱率後，將此導熱率設為上述樹脂薄片硬化物(硬化樹脂組成物)中的樹脂部分之導熱率。

結果是如表1所示。

【0285】 <絕緣破壞電壓之測定>

對上述中所得之附有銅箔之硬化物的銅箔進行蝕刻而將其去除，而以硬化樹脂組成物之形式獲得樹脂薄片硬化物。將所得之樹脂薄片硬化物切成100 mm見方以上的尺寸，而製作成樣品。使用YAMAYO測試器(股)製YST-243-100RHO，以直徑25 mm的圓筒電極來夾住，並以升壓速度500 V/s、室溫，在大氣中測定絕緣破壞電壓後，求出5點以上的測定點之平均值及最低值。

結果是如表1所示。

【0286】 (實施例2)

將第一填料(α -氧化鋁，由0.45體積%的HIT-70與11.76體積%的AA-04混合而成之混合物)12.21質量%、第二填料(氮化硼，HP-40)58.53質量%、熱硬

化性樹脂(樹脂A)10.22質量%、硬化劑(CRN)6.30質量%、硬化促進劑(TPP)0.11質量%、矽烷耦合劑(KBM-573)0.07質量%、及溶劑(CHN)12.56質量%混合，而以包含溶劑之樹脂組成物之形式獲得環氧樹脂清漆。

【0287】 將氧化鋁之密度設為 3.97 g/cm^3 ，將氮化硼之密度設為 2.18 g/cm^3 ，並將由樹脂A與CRN混合而成之混合物之密度設為 1.20 g/cm^3 ，算出第一填料相對於第一填料與第二填料與熱硬化性樹脂與硬化劑的合計體積之比例後，結果為7.5體積%。此外，算出第二填料相對於前述合計體積之比例後，結果為65體積%。

【0288】 除了使用上述中所得之環氧樹脂清漆以外，其餘與實施例1同樣進行，而製作B階段薄片及附有銅箔之樹脂硬化物後，與上述同樣地進行評估。

結果是如表1所示。

【0289】 (實施例3)

將第一填料(α -氧化鋁，HIT-70)0.45質量%、第二填料(氮化鋁，由49.02體積%的FAN-f30與14.82體積%的FAN-f05混合而成之混合物)63.84質量%、第三填料(氮化鋁，Shapal H)10.39質量%、熱硬化性樹脂(樹脂A)7.23質量%、硬化劑(CRN)4.46質量%、硬化促進劑(TPP)0.08質量%、矽烷耦合劑(KBM-573)0.07質量%、及溶劑(CHN)13.48質量%

混合，而以包含溶劑之樹脂組成物之形式獲得環氧樹脂清漆。

【0290】將氧化鋁之密度設為 3.97 g/cm^3 ，將氮化鋁之密度 3.26 g/cm^3 ，並將由樹脂 A 與 CRN 混合而成之混合物之密度設為 1.20 g/cm^3 ，算出第一填料相對於第一填料與第二填料與熱硬化性樹脂與硬化劑的合計體積之比例後，結果為 0.37 體積%。此外，算出第二填料相對於前述合計體積之比例後，結果為 64 體積%。再者，第二填料與第三填料的合計體積相對於前述合計體積之比例為 74 體積%。

此外，第二填料之平均粒徑 (D50) 是 $24 \mu\text{m}$ 。

【0291】除了使用上述中所得之環氧樹脂清漆，且將藉由真空加壓來進行熱壓之條件變更為加壓溫度： 150°C 、真空度： 1 kPa 、加壓壓力： 1 MPa 、處理時間： 60 秒，並將藉由真空加壓來進行真空壓黏之條件變更為溫度： 150°C 、真空度： 1 kPa 、加壓壓力： 4 MPa 、處理時間： 5 分鐘以外，其餘與實施例 1 同樣進行，而製作 B 階段薄片及附有銅箔之樹脂硬化物後，與上述同樣地進行評估。

結果是如表 1 所示。

【0292】（實施例 4）

將第一填料 (α -氧化鋁，HIT-70) 0.45 質量%、第二填料 (氮化硼，HP-40) 70.29 質量%、熱硬化性樹脂 (樹脂 B) 10.22 質量%、硬化劑 (CRN) 6.30 質量%、硬

化促進劑(TPP)0.11質量%、矽烷耦合劑(KBM-573)0.07質量%、及溶劑(CHN)12.56質量%混合，而以包含溶劑之樹脂組成物之形式獲得環氧樹脂清漆。

【0293】將氧化鋁之密度設為 3.97 g/cm^3 ，將氮化硼之密度設為 2.18 g/cm^3 ，並將由樹脂A與CRN混合而成之混合物之密度設為 1.20 g/cm^3 ，算出第一填料相對於第一填料與第二填料與熱硬化性樹脂與硬化劑的合計體積之比例後，結果為0.26體積%。此外，算出第二填料相對於前述合計體積之比例後，結果為74體積%。

【0294】除了使用上述中所得之環氧樹脂清漆以外，其餘與實施例1同樣進行，而製作B階段薄片及附有銅箔之樹脂硬化物後，與上述同樣地進行評估。

結果是如表1所示。

【0295】(實施例5)

將第一填料(α -氧化鋁，HIT-70)0.45質量%、第二填料(氮化硼，HP-40)70.29質量%、熱硬化性樹脂(樹脂C)10.34質量%、硬化劑(CRN)6.05質量%、硬化促進劑(TPP)0.11質量%、矽烷耦合劑(KBM-573)0.07質量%、及溶劑(CHN)12.69質量%混合，而以包含溶劑之樹脂組成物之形式獲得環氧樹脂清漆。

【0296】將氧化鋁之密度設為 3.97 g/cm^3 ，將氮化硼之密度設為 2.18 g/cm^3 ，並將由樹脂A與CRN混合而成之混合物之密度設為 1.20 g/cm^3 ，算出第一填料

相對於第一填料與第二填料與熱硬化性樹脂與硬化劑的合計體積之比例後，結果為0.26體積%。此外，算出第二填料相對於前述合計體積之比例後，結果為74體積%。

【0297】除了使用上述中所得之環氧樹脂清漆以外，其餘與實施例1同樣進行，而製作B階段薄片及附有銅箔之樹脂硬化物後，與上述同樣地進行評估。

結果是如表1所示。

【0298】（實施例6）

將第一填料(α -氧化鋁，HIT-70)0.45質量%、第二填料(氮化硼，HP-40)70.29質量%、熱硬化性樹脂(樹脂D)10.42質量%、硬化劑(CRN)5.90質量%、硬化促進劑(TPP)0.11質量%、矽烷耦合劑(KBM-573)0.07質量%、及溶劑(CHN)12.76質量%混合，而以包含溶劑之樹脂組成物之形式獲得環氧樹脂清漆。

【0299】將氧化鋁之密度設為 3.97 g/cm^3 ，將氮化硼之密度設為 2.18 g/cm^3 ，並將由樹脂A與CRN混合而成之混合物之密度設為 1.20 g/cm^3 ，算出第一填料相對於第一填料與第二填料與熱硬化性樹脂與硬化劑的合計體積之比例後，結果為0.26體積%。此外，算出第二填料相對於前述合計體積之比例後，結果為74體積%。

【0300】除了使用上述中所得之環氧樹脂清漆以外，其餘與實施例1同樣進行，而製作B階段薄片及附有銅箔之樹脂硬化物後，與上述同樣地進行評估。

結果是如表1所示。

【0301】（實施例7）

將第一填料(α -氧化鋁，HIT-70)0.45質量%、第二填料(氮化硼，HP-40)74.23質量%、熱硬化性樹脂(樹脂A)7.23質量%、硬化劑(CRN)4.46質量%、硬化促進劑(TPP)0.08質量%、矽烷耦合劑(KBM-573)0.07質量%、及溶劑(CHN)13.48質量%混合，而以包含溶劑之樹脂組成物之形式獲得環氧樹脂清漆。

【0302】將氧化鋁之密度設為 3.97 g/cm^3 ，將氮化硼之密度設為 2.18 g/cm^3 ，並將由樹脂A與CRN混合而成之混合物之密度設為 1.20 g/cm^3 ，算出第一填料相對於第一填料與第二填料與熱硬化性樹脂與硬化劑的合計體積之比例後，結果為0.27體積%。此外，算出第二填料相對於前述合計體積之比例後，結果為81體積%。

【0303】除了使用上述中所得之環氧樹脂清漆以外，其餘與實施例1同樣進行，而製作B階段薄片及附有銅箔之樹脂硬化物後，與上述同樣地進行評估。

結果是如表1所示。

【0304】（比較例1）

將第二填料(氮化硼，HP-40)70.61質量%、熱硬化性樹脂(樹脂A)10.26質量%、硬化劑(CRN)6.34質量%、硬化促進劑(TPP)0.11質量%、矽烷耦合劑(KBM-573)0.07質量%、及溶劑(CHN)12.61質量%混合，而以包含溶劑之樹脂組成物之形式獲得環氧樹脂清漆。

【0305】 將氮化硼之密度設為 2.18 g/cm^3 ，並將由樹脂A與CRN混合而成之混合物之密度設為 1.20 g/cm^3 ，算出第二填料相對於第二填料與熱硬化性樹脂與硬化劑的合計體積之比例後，結果為74體積%。

【0306】 除了使用上述中所得之環氧樹脂清漆以外，其餘與實施例1同樣進行，而製作B階段薄片及附有銅箔之樹脂硬化物後，與上述同樣地進行評估。

結果是如表2所示。

【0307】 (比較例2)

使用氧化矽奈米填料((股)Admatechs製，商品名：Admanano，平均粒徑：15 nm)來取代第一填料，將該氧化矽奈米填料0.25質量%、第二填料(氮化硼，HP-40)70.49質量%、熱硬化性樹脂(樹脂A)10.22質量%、硬化劑(CRN)6.30質量%、硬化促進劑(TPP)0.11質量%、矽烷耦合劑(KBM-573)0.07質量%、及溶劑(CHN)12.56質量%混合，而以包含溶劑之樹脂組成物之形式獲得環氧樹脂清漆。

【0308】將氧化矽之密度設為 2.20 g/cm^3 ，將氮化硼之密度設為 2.18 g/cm^3 ，並將由樹脂A與CRN混合而成之混合物之密度設為 1.20 g/cm^3 ，算出氧化矽奈米填料相對於氧化矽奈米填料與第二填料與熱硬化性樹脂與硬化劑的合計體積之比例後，結果為0.26體積%。此外，算出第二填料相對於前述合計體積之比例後，結果為74體積%。

【0309】除了使用上述中所得之環氧樹脂清漆以外，其餘與實施例1同樣進行，而製作B階段薄片及附有銅箔之樹脂硬化物後，與上述同樣地進行評估。

結果是如表2所示。

【0310】（比較例3）

將 α -氧化鋁填料(住友化學(股)製，商品名：AA-07，平均粒徑： 700 nm)0.72質量%、第二填料(氮化硼，HP-40)66.82質量%、熱硬化性樹脂(樹脂A)12.65質量%、硬化劑(CRN)3.90質量%、硬化促進劑(TPP)0.13質量%、矽烷耦合劑(KBM-573)0.07質量%、及溶劑(CHN)11.81質量%混合，而以包含溶劑之樹脂組成物之形式獲得環氧樹脂清漆。

【0311】將氧化鋁之密度設為 3.97 g/cm^3 ，將氮化硼之密度設為 2.18 g/cm^3 ，並將由樹脂A與CRN混合而成之混合物之密度設為 1.20 g/cm^3 ，算出第一填料相對於第一填料與第二填料與熱硬化性樹脂與硬化劑的合計體積之比例後，結果為0.40體積%。此外，算出第

二填料相對於前述合計體積之比例後，結果為69體積%。

【0312】除了使用上述中所得之環氧樹脂清漆以外，其餘與實施例1同樣進行，而製作B階段薄片及附有銅箔之樹脂硬化物後，與上述同樣地進行評估。

結果是如表2所示。

【0313】（比較例4）

將 γ -氧化鋁奈米填料(大明化學(股)製，商品名：TM-300D，平均粒徑：10 nm)0.45質量%、第二填料(氮化硼，HP-40)70.29質量%、熱硬化性樹脂(樹脂A)10.22質量%、硬化劑(CRN)6.30質量%、硬化促進劑(TPP)0.11質量%、矽烷耦合劑(KBM-573)0.07質量%、及溶劑(CHN)12.56質量%混合，而以包含溶劑之樹脂組成物之形式獲得環氧樹脂清漆。

【0314】將氧化鋁之密度設為 3.97 g/cm^3 ，將氮化硼之密度設為 2.18 g/cm^3 ，並將由樹脂A與CRN混合而成之混合物之密度設為 1.20 g/cm^3 ，算出第一填料相對於第一填料與第二填料與熱硬化性樹脂與硬化劑的合計體積之比例後，結果為0.26體積%。此外，算出第二填料相對於前述合計體積之比例後，結果為74體積%。

【0315】除了使用上述中所得之環氧樹脂清漆以外，其餘與實施例1同樣進行，而製作B階段薄片及附有銅箔之樹脂硬化物後，與上述同樣地進行評估。

結果是如表 2 所示。

【0316】 (比較例 5)

將第一填料(α -氧化鋁, HIT-70)0.45 質量%、第二填料(氮化硼, HP-40)70.29 質量%、作為熱硬化性樹脂之雙酚 A 型環氧樹脂(DIC(股)製, 商品名: EPICLON 850, 無液晶基)10.08 質量%、硬化劑(CRN)6.58 質量%、硬化促進劑(TPP)0.11 質量%、矽烷耦合劑(KBM-573)0.07 質量%、及溶劑(CHN)12.42 質量%混合, 而以包含溶劑之樹脂組成物之形式獲得環氧樹脂清漆。

【0317】 將氧化鋁之密度設為 3.97 g/cm^3 , 將氮化硼之密度設為 2.18 g/cm^3 , 並將由樹脂 A 與 CRN 混合而成之混合物之密度設為 1.20 g/cm^3 , 算出第一填料相對於第一填料與第二填料與熱硬化性樹脂與硬化劑的合計體積之比例後, 結果為 0.26 體積%。此外, 算出第二填料相對於前述合計體積之比例後, 結果為 74 體積%。

【0318】 除了使用上述中所得之環氧樹脂清漆以外, 其餘與實施例 1 同樣進行, 而製作 B 階段薄片及附有銅箔之樹脂硬化物後, 與上述同樣地進行評估。

結果是如表 2 所示。

再者, 在表 1 及表 2 中, 「—」是表示未添加。

【 0 3 1 9 】 [表 1]

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	
樹脂 組成物	第一填料	種類	α -氧化鋁	α -氧化鋁	α -氧化鋁	α -氧化鋁	α -氧化鋁	α -氧化鋁	α -氧化鋁	
		平均粒徑 (nm)	150	①150 ②400	150	150	150	150	150	
		體積%	0.26	7.5	0.37	0.26	0.26	0.26	0.27	
	第二填料	種類	氮化硼	氮化硼	氮化鋁	氮化硼	氮化硼	氮化硼	氮化硼	
		平均粒徑 (μ m)	18	18	①30 ②5	18	18	18	18	
		體積%	74	65	64	74	74	74	81	
	第三填料	種類	—	—	氮化鋁	—	—	—	—	
		平均粒徑 (μ m)	—	—	0.6	—	—	—	—	
	熱硬化性樹脂	種類	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 B	樹脂 C	樹脂 D	樹脂 A	
		液晶基骨架	有	有	有	有	有	有	有	
硬化劑	種類	CRN	CRN	CRN	CRN	CRN	CRN	CRN		
樹脂 薄片	半硬化物的流動量		%	180	185	160	150	170	170	150
	導熱 率	樹脂薄片硬化物	W/mK	20.6	20.8	17.9	19.1	23.1	20.0	28.4
		樹脂部分(從樹脂薄片 硬化物換算出之值)	W/mK	0.45	0.46	0.38	0.36	0.65	0.41	0.42
		樹脂部分(由無填料之 樹脂硬化物所得之值)	W/mK	0.33	0.33	0.33	0.30	0.41	0.34	0.33
	硬化物之絕緣破壞電壓 ()內為最低值		kV	5 (3)	8 (5)	4 (3)	5 (2)	6 (3)	5 (2)	5 (3)

【 0 3 2 0 】 [表 2]

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	
樹脂 組成物	第一填料	種類	—	氧化矽	α -氧化鋁	γ -氧化鋁	α -氧化鋁	
		平均粒徑 (nm)	—	15	700	10	150	
		含有率 (體積%)	—	0.26	0.40	0.26	0.26	
	第二填料	種類	氮化硼	氮化硼	氮化硼	氮化硼	氮化硼	
		平均粒徑 (μ m)	18	18	18	18	18	
		含有率 (體積%)	74	74	69	74	74	
	熱硬化性樹脂	種類	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	BFA 型環氧	
液晶基骨架		有	有	有	有	無		
硬化劑	種類	CRN	CRN	CRN	CRN	CRN		
樹脂 薄片	半硬化物的流動量		%	105	180	115	175	240
	導熱 率	樹脂薄片硬化物	W/mK	14.2	13.4	15.3	13.8	12.5
		樹脂部分(從樹脂薄片 硬化物換算出之值)	W/mK	0.17	0.15	0.41	0.16	0.13
		樹脂部分(由無填料之 樹脂硬化物所得之值)	W/mK	0.33	0.33	0.33	0.33	0.15
	硬化物之絕緣破壞電壓 ()內為最低值		kV	6(4)	4(2)	5(3)	5(2)	3(1)

【 0 3 2 1 】 將奈米粒子大小的氧化鋁填料與分子內具有液晶基之熱硬化性樹脂組合，實施例 1 ~ 7 中的任一者之樹脂薄片硬化物均顯示高的導熱率。此外，在實施例 1

~ 7 中的任一者中，從樹脂薄片硬化物換算出之樹脂硬化物之導熱率，均顯示較從無填料之樹脂硬化物所求出之樹脂硬化物之導熱率更高的值。由此證明，具有液晶基之熱硬化性樹脂，會以氧化鋁填料為核心來發揮更高的有序性，而亦提高樹脂硬化物本身之導熱性。此外，實施例 1 ~ 7 中的任一者，流動量、絕緣破壞電壓均良好。

【0322】與實施例 1 相比，未添加奈米粒子大小的氧化鋁填料之比較例 1、2、4，樹脂薄片硬化物之導熱率較低，並且從樹脂薄片硬化物換算出之樹脂硬化物之導熱率，其值較從無填料之樹脂硬化物所求出之樹脂硬化物之導熱率更低。此外，比較例 5 是使用不具有液晶基之泛用的環氧樹脂，在比較例 5 中，與實施例 1 相比，樹脂硬化物之導熱率亦較低。並且，比較例 3 之作為第一填料之氧化鋁填料之粒徑在 1 nm 以上且未達 500 nm 的範圍外，而流動量明顯降低。

【0323】藉由參照，來將國際專利申請案第 PCT/JP2011/075345 號及日本國專利申請案第 2012-090473 號之揭示整體援用於本說明書中。本說明書中所記載之所有文獻、專利申請案及技術規格，是藉由參照，來具體地、且與個別記載時相同程度地，將各個文獻、專利申請案及技術規格援用於本說明書中。

【符號說明】

【 0 3 2 4 】

- 1 0 第二填料
- 2 0 第一填料
- 3 0 由具有液晶基之熱硬化性樹脂所構成之硬化物
- 3 0 a 高階結構形成部分
- 4 0 α -氧化鋁以外之平均粒徑(D 5 0)是 1 n m 以上且未達 5 0 0 n m 之填料
- 5 0 由不具有液晶基之熱硬化性樹脂所構成之硬化物
- 1 0 2 樹脂薄片的硬化體
- 1 0 4 散熱基底基板
- 1 0 6 金屬板
- 1 0 8 半導體晶片
- 1 1 0 焊料層
- 1 1 2 模製樹脂
- 1 1 4 密封材料

【生物材料寄存】

【 0 3 2 5 】 國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 3 2 6 】 國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

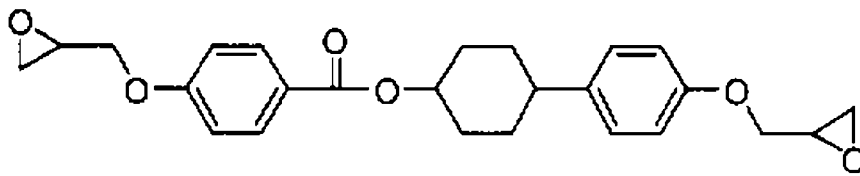
【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種樹脂組成物，其包含：

第一填料，其與重量累積粒度分布之從小粒徑側起算之累積 50% 相對應的平均粒徑 (D50) 是 1 nm ~ 450 nm，並且含有 α -氧化鋁；

第二填料，其與重量累積粒度分布之從小粒徑側起算之累積 50% 相對應的平均粒徑 (D50) 是 1 μ m ~ 100 μ m；以及

下述式所示之熱硬化性樹脂，其分子內具有液晶基；



【第2項】 如請求項 1 所述之樹脂組成物，其中，前述第一填料的含有率，是總體積中的 0.1 體積% ~ 10 體積%。

【第3項】 如請求項 1 或 2 所述之樹脂組成物，其中，前述第二填料，含有氮化物填料。

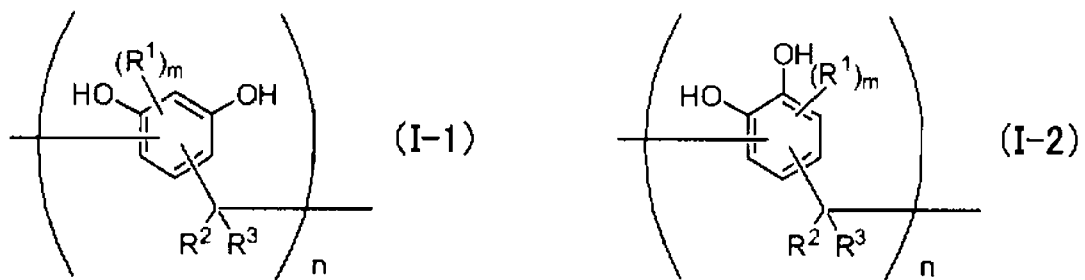
【第4項】 如請求項 3 所述之樹脂組成物，其中，前述氮化物填料，含有從由氮化硼及氮化鋁所組成之群組中選出的至少 1 種。

【第5項】 如請求項 1 至 4 中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述第二填料的含有率，是總體積中的 55 體積

% ~ 85 體積 %。

【第6項】如請求項 1 至 5 中任一項所述之樹脂組成物，其中，進而包含酚系酚醛清漆樹脂。

【第7項】如請求項 6 所述之樹脂組成物，其中，前述酚系酚醛清漆樹脂，含有具有從由下述通式(I-1)及(I-2)所組成之群組中選出的至少 1 種所示的結構單元之化合物：



通式(I-1)及(I-2)中， R^1 分別獨立地表示烷基、芳基、或芳烷基； R^2 及 R^3 分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基、或芳烷基； m 分別獨立地表示 0 ~ 2 的整數， n 分別獨立地表示 1 ~ 7 的整數。

【第8項】如請求項 6 或 7 所述之樹脂組成物，其中，前述酚系酚醛清漆樹脂，其構成前述酚系酚醛清漆樹脂之酚系化合物亦即單體的含有比例是 5 質量% ~ 80 質量%。

【第9項】一種半硬化樹脂組成物，其是前述請求項 1 至 8 中任一項所述之樹脂組成物的半硬化體。

【第10項】 一種硬化樹脂組成物，其是請求項1至8中任一項所述之樹脂組成物的硬化體。

【第11項】 一種樹脂薄片，其是請求項1至8中任一項所述之樹脂組成物的薄片狀成形體。

【第12項】 如請求項11所述之樹脂薄片，其半硬化狀態下的流動量是130%~210%。

【第13項】 一種預浸體，其具有纖維基材、及請求項1至8中任一項所述之樹脂組成物，該樹脂組成物是含浸於前述纖維基材中。

【第14項】 一種積層板，其具有被黏著材料、及半硬化樹脂組成物層或硬化樹脂組成物層，該半硬化樹脂組成物層或硬化樹脂組成物層是被配置於前述被黏著材料上，該半硬化樹脂組成物層是從由請求項1至8中任一項所述之樹脂組成物、請求項11或12所述之樹脂薄片、以及請求項13所述之預浸體所組成之群組中選出的至少1種的半硬化體，該硬化樹脂組成物層是從由請求項1至8中任一項所述之樹脂組成物、請求項11或12所述之樹脂薄片、以及請求項13所述之預浸體所組成之群組中選出的至少1種的硬化體。

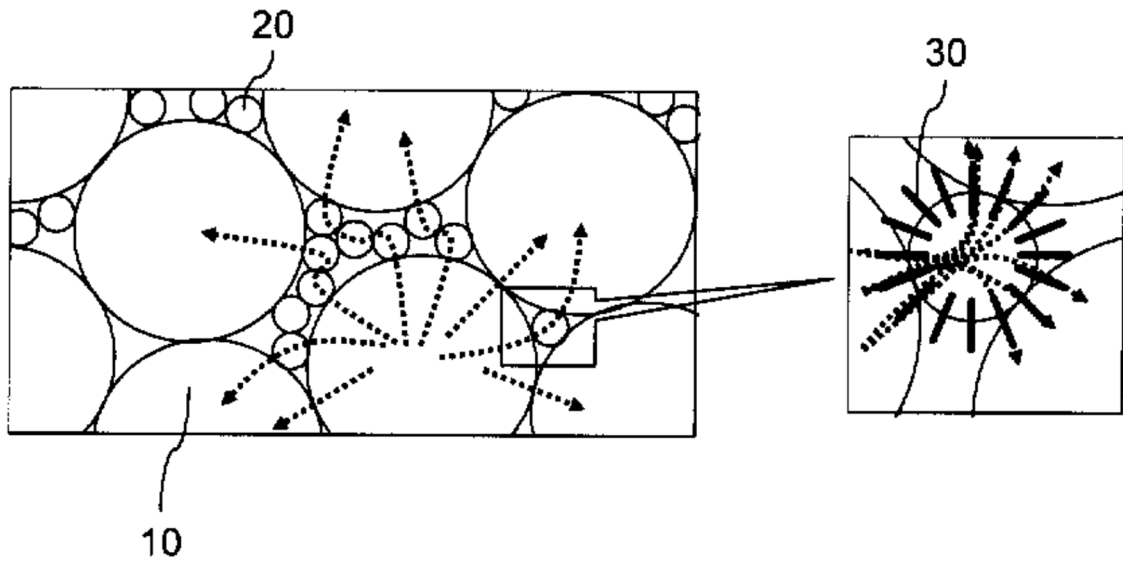
【第15項】 一種金屬基板，其依序積層有金屬箔、硬化樹脂組成物層、以及金屬板，該硬化樹脂組成物層是從請求項1至8中任一項所述之樹脂組成物、請求項

11 或 12 所述之樹脂薄片、以及請求項 13 所述之預浸體之中選出的至少 1 種的硬化體。

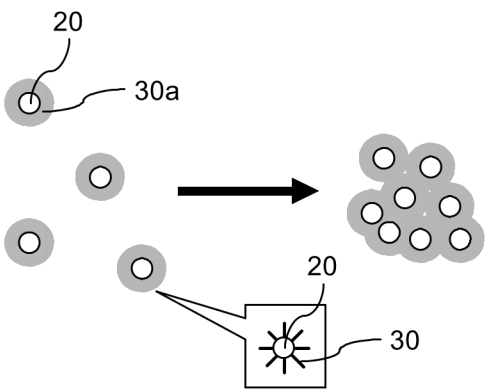
【第16項】 一種印刷線路板，其依序積層有金屬板、硬化樹脂組成物層、以及線路層，該硬化樹脂組成物層是從請求項 1 至 8 中任一項所述之樹脂組成物、請求項 11 或 12 所述之樹脂薄片、以及請求項 13 所述之預浸體之中選出的至少 1 種的硬化體。

【發明圖式】

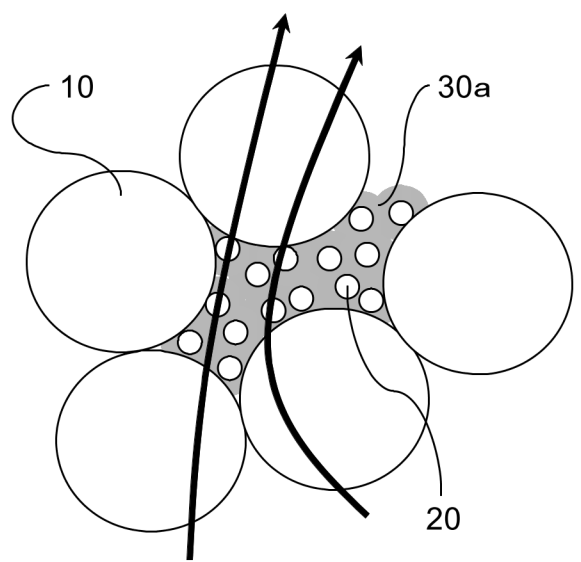
第1圖



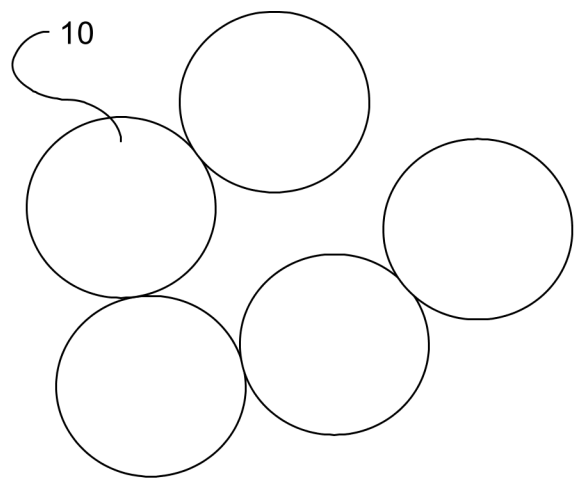
第2圖



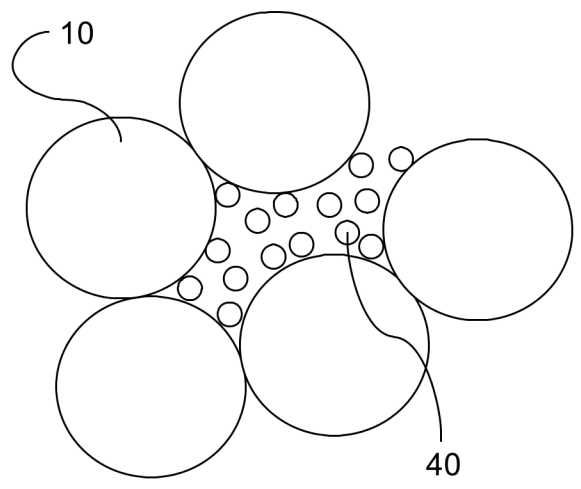
第3圖



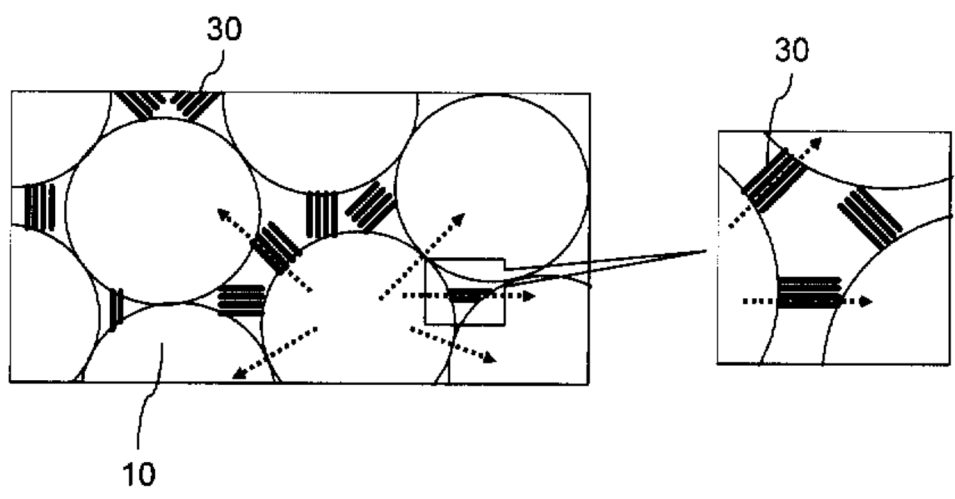
第4圖



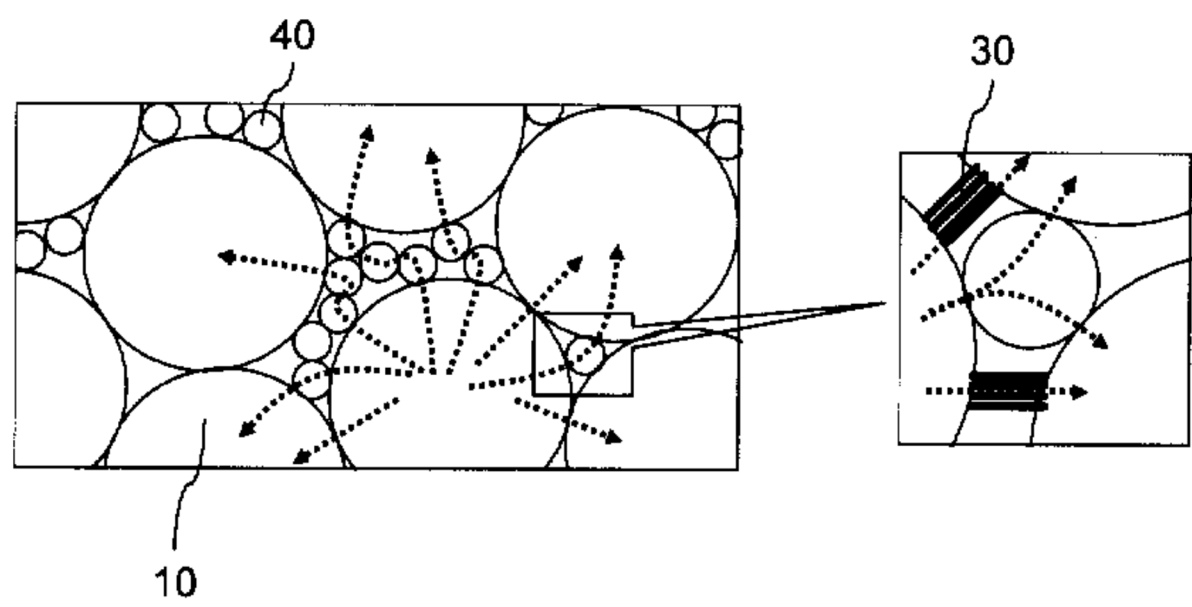
第5圖



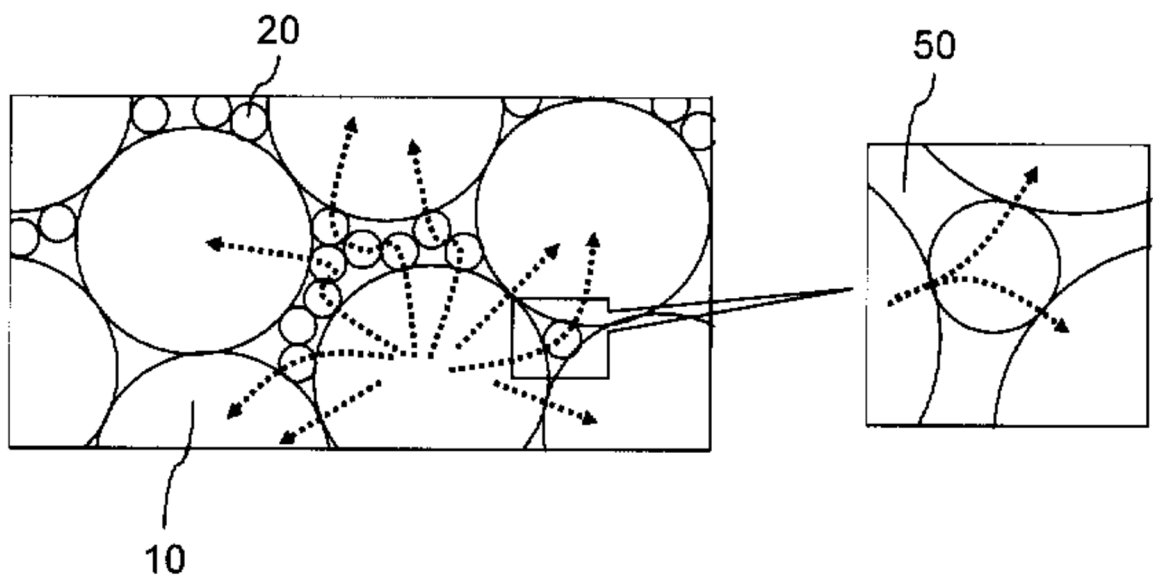
第6圖



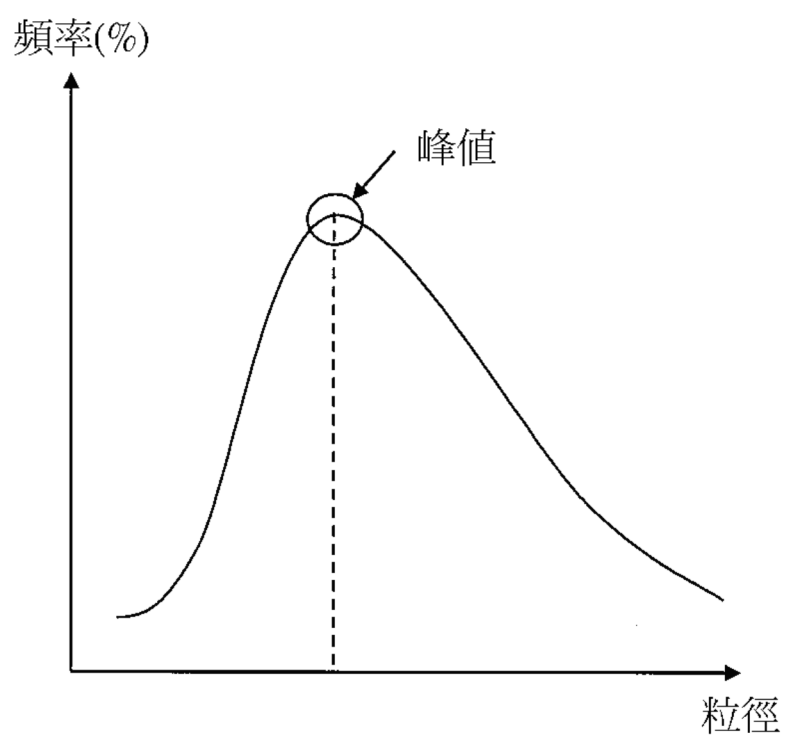
第7圖



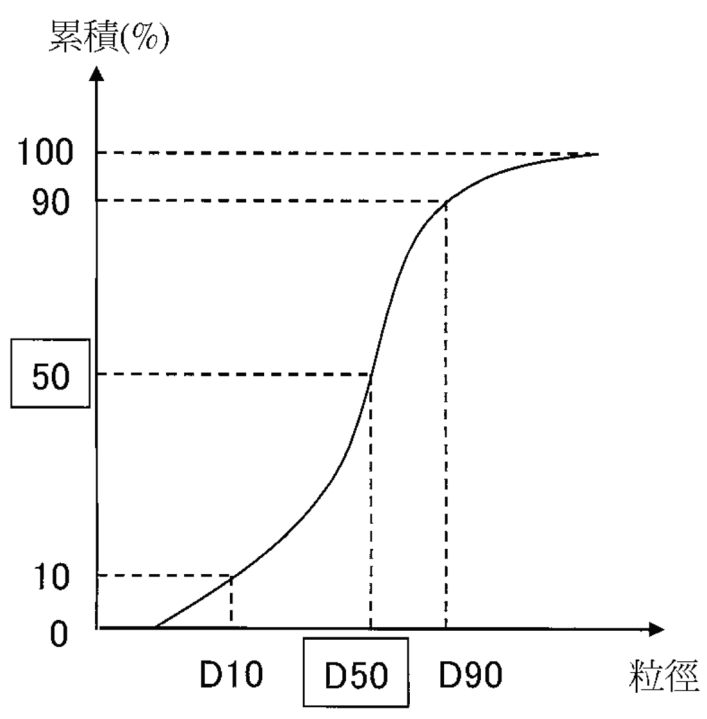
第8圖



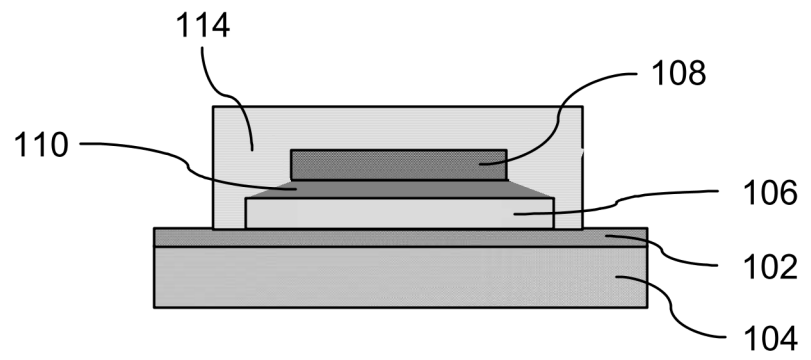
第9圖



第10圖



第11圖



第12圖

