(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2014-201610
(P2014-201610A)
(43)公開日　平成26年10月27日(2014.10.27)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08G 59/24	(2006.01)	C08G	59/24		4F072
C08L 63/02	(2006.01)	C08L	63/02		4F100
C08K 3/38	(2006.01)	C08K	3/38		4J002
C08J 5/24	(2006.01)	C08J	5/24	CFC	4J036
B32B 15/092	(2006.01)	B32B	15/08	S	5E315

審査請求 未請求　請求項の数 16　ＯＬ　（全 28 頁）　最終頁に続く

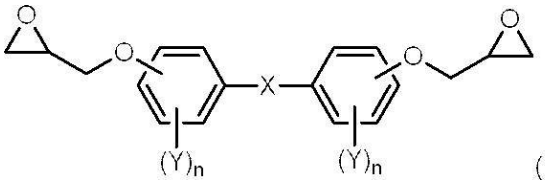
(21)出願番号　特願2013-76333(P2013-76333)
(22)出願日　平成25年4月1日(2013.4.1)

(71)出願人　000004455
日立化成株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号
(74)代理人　110001519
特許業務法人太陽国際特許事務所
(72)発明者　竹澤　由高
茨城県つくば市和台４８　日立化成株式会社内
(72)発明者　吉田　優香
茨城県つくば市和台４８　日立化成株式会社内
(72)発明者　宋　士輝
茨城県つくば市和台４８　日立化成株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エポキシ樹脂組成物、熱伝導材料前駆体、Ｂステージシート、プリプレグ、熱伝導材料、積層板、金属基板及びプリント配線板

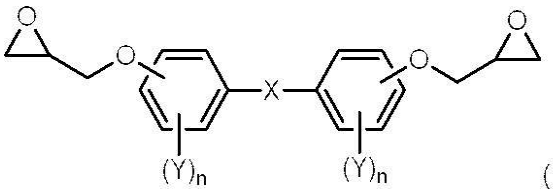
(57)【要約】　（修正有）
【課題】硬化物としたときに熱伝導率に優れるエポキシ樹脂組成物、熱伝導材料前駆体、Ｂステージシート、プリプレグ、熱伝導材料、積層板、金属基板及びプリント配線板を提供する。
【解決手段】表面の酸素原子濃度が１．５ａｔ％以上の窒化ホウ素粒子と、下記一般式（１）で表される液晶性エポキシモノマーと、硬化剤と、を含むエポキシ樹脂組成物。一般式（１）中、Ｘは単結合又は２価の基からなる連結基を示す。



(1)

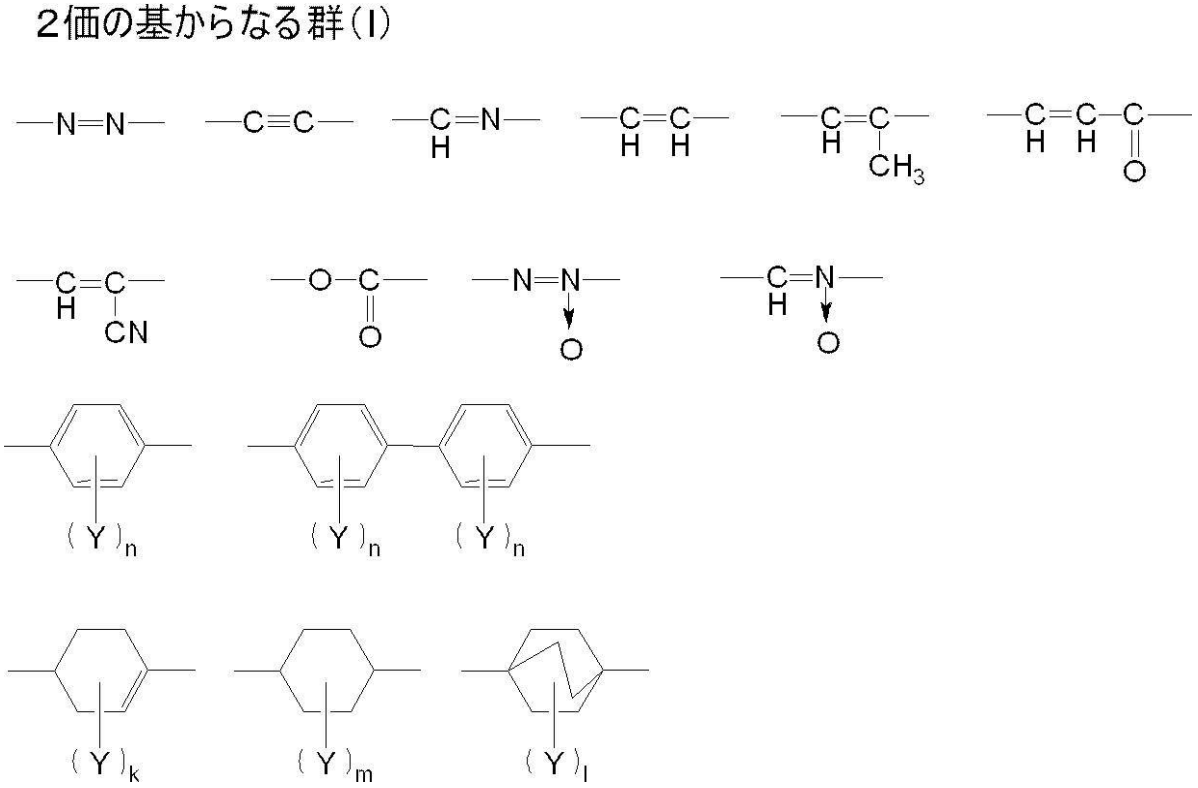
前記窒化ホウ素粒子の含有率が、全固形分中２０質量％～９５質量％であり、６０℃～４００℃で１分以上熱処理され、且つ波長１５０ｎｍ～４００ｎｍの紫外線を含む光を１００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上照射されてなるエポキシ樹脂組成物。アルミナ粒子を含有しない、又はアルミナ粒子を含有し、前記アルミナ粒子の含有率が７０質量％以下であり、波長１５０ｎｍ～４００ｎｍの紫外線を含む光を１００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上照射されてなるエポキシ樹脂組成物。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
表面の酸素原子濃度が１．５ａｔ％以上の窒化ホウ素粒子と、下記一般式（１）で表される液晶性エポキシモノマーと、硬化剤と、を含むエポキシ樹脂組成物。
【化１】



(1)

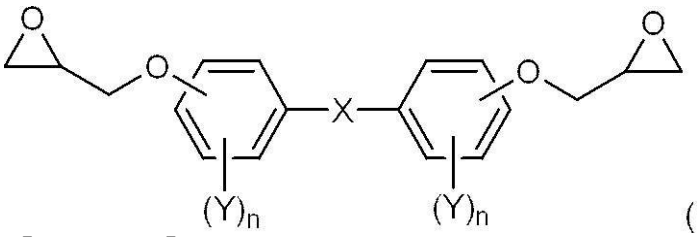
〔一般式（１）中、Ｘは単結合又は下記化学式で表される２価の基からなる群（Ｉ）より選ばれる少なくとも１つから構成される連結基を示す。Ｙはそれぞれ独立に、炭素数１～８の脂肪族炭化水素基、炭素数１～８の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。ｎは各々独立に０～４の整数を示し、ｋは０～７の整数を示し、ｍは０～８の整数を示し、ｌは０～１２の整数を示す。〕
【化２】



【請求項２】
前記窒化ホウ素粒子の含有率が、全固形分中２０質量％～９５質量％である請求項１に記載のエポキシ樹脂組成物。
【請求項３】
前記窒化ホウ素粒子が、波長１５０ｎｍ～４００ｎｍの紫外線を含む光を１００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上照射されてなる請求項１又は請求項２に記載のエポキシ樹脂組成物。
【請求項４】
前記窒化ホウ素粒子が、６０℃～４００℃で１分以上熱処理され、且つ波長１５０ｎｍ～４００ｎｍの紫外線を含む光を１００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上照射されてなる請求項１又は請求項２に記載のエポキシ樹脂組成物。
【請求項５】

アルミナ粒子を含有しない、又はアルミナ粒子を含有し、前記アルミナ粒子の含有率が７０質量％以下である請求項１～請求項４のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物。
【請求項６】
前記アルミナ粒子が、波長１５０ｎｍ～４００ｎｍの紫外線を含む光を１００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上照射されてなる請求項５に記載のエポキシ樹脂組成物。
【請求項７】
請求項１～請求項６のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物の半硬化物である熱伝導材料前駆体。
【請求項８】
前記半硬化物は、１周期の長さが２ｎｍ～３ｎｍの周期構造を有する請求項７に記載の熱伝導材料前駆体。
【請求項９】
請求項１～請求項６のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物のシート状の半硬化物であるＢステージシート。
【請求項１０】
前記エポキシ樹脂組成物のシート状の半硬化物は、１周期の長さが２ｎｍ～３ｎｍの周期構造を有する請求項９に記載のＢステージシート。
【請求項１１】
繊維基材と、前記繊維基材に含浸された請求項１～請求項６のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物の半硬化物と、を有するプリプレグ。
【請求項１２】
請求項１～請求項６のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物である熱伝導材料。
【請求項１３】
前記エポキシ樹脂組成物の硬化物は、１周期の長さが２ｎｍ～３ｎｍの周期構造を有する請求項１２に記載の熱伝導材料。
【請求項１４】
被着材と、
前記被着材上に設けられた、請求項１～請求項６のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物から構成される樹脂層、請求項９又は請求項１０に記載のＢステージシート、及び請求項１１に記載のプリプレグからなる群より選択される少なくとも１つの樹脂含有層の硬化層と、
を有する積層板。
【請求項１５】
金属箔と、
金属板と、
前記金属箔と前記金属板との間に配置される、請求項１～請求項６のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物から構成される樹脂層、請求項９又は請求項１０に記載のＢステージシート、及び請求項１１に記載のプリプレグからなる群より選択される少なくとも１つの樹脂含有層の硬化層と、
を有する金属基板。
【請求項１６】
配線層と、
金属板と、
前記配線層と前記金属板との間に配置される、請求項１～請求項６のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物から構成される樹脂層、請求項９又は請求項１０に記載のＢステージシート、及び請求項１１に記載のプリプレグからなる群より選択される少なくとも１つの樹脂含有層の硬化層と、
を有するプリント配線板。
【発明の詳細な説明】

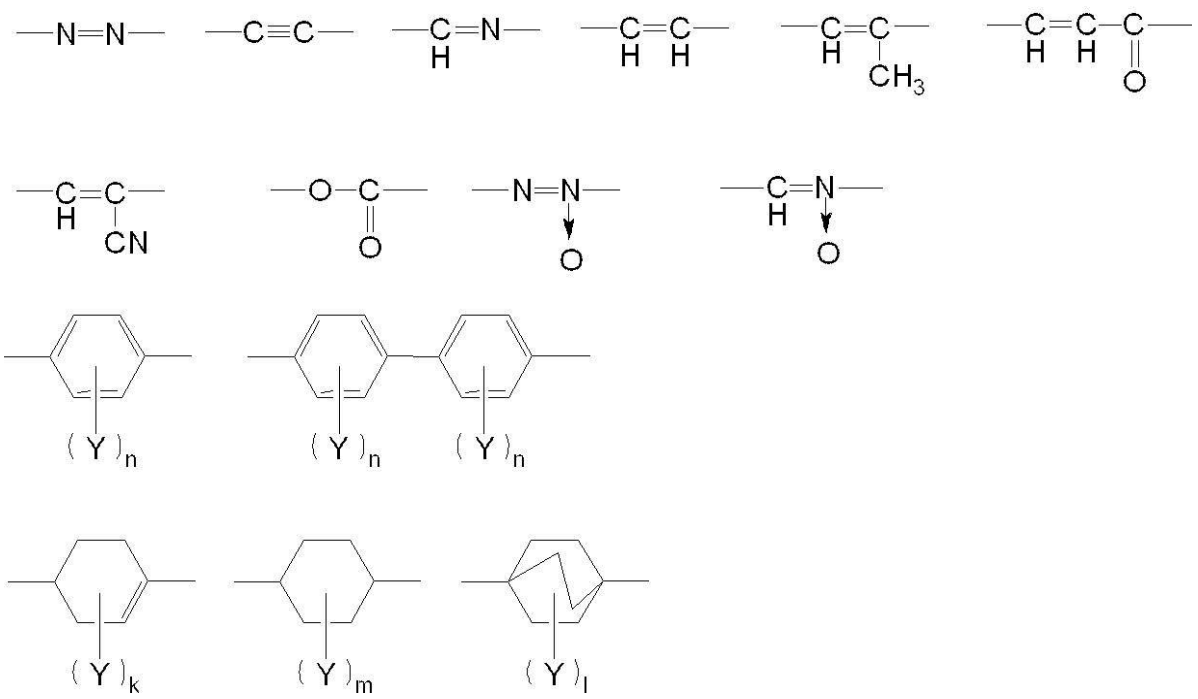
【技術分野】
【０００１】
本発明は、エポキシ樹脂組成物、熱伝導材料前駆体、Ｂステージシート、プリプレグ、熱伝導材料、積層板、金属基板及びプリント配線板に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、電子機器の小型化によるエネルギー密度の増加に伴い、単位体積当たりの発熱量が増加傾向にあることから、電子機器を構成する絶縁材料には高い熱伝導性が求められている。また、絶縁材料には、絶縁耐圧の高さ及び成型の容易さの観点から、広くエポキシ樹脂が用いられている。エポキシ樹脂の高熱伝導化の方法として、例えば特許文献１には、配向性の高いメソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物を重合させた液晶性エポキシ樹脂を利用することが有効であることが記載されている。
【０００３】
更に、エポキシ樹脂の熱伝導性を高めるために、熱伝導率が高く、絶縁性のフィラーを樹脂に添加する方法が一般に用いられている。熱伝導率が高く、絶縁性のフィラーとしては、窒化ホウ素粒子、窒化アルミニウム、アルミナ等がある。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開平１１－３２３１６２号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかし、窒化ホウ素、窒化アルミニウム等の無機窒化物粒子と液晶性エポキシ樹脂とをコンポジット化すると、液晶性エポキシ樹脂の配向を無機窒化物粒子が阻害し、熱伝導率が低下する場合があった。
そこで本発明の課題は、硬化物としたときに熱伝導率に優れるエポキシ樹脂組成物、熱伝導材料前駆体、Ｂステージシート、プリプレグ、熱伝導材料、積層板、金属基板、及びプリント配線板を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明は以下の通りである。
＜１＞　表面の酸素原子濃度が１．５ａｔ％以上の窒化ホウ素粒子と、下記一般式（１）で表される液晶性エポキシモノマーと、硬化剤と、を含むエポキシ樹脂組成物。
【０００７】
【化１】



(1)

【０００８】
一般式（１）中、Ｘは単結合又は下記化学式で表される２価の基からなる群（Ｉ）より選ばれる少なくとも１つから構成される連結基を示す。Ｙはそれぞれ独立に、炭素数１～８の脂肪族炭化水素基、炭素数１～８の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。ｎは各々独立に０～４の整数を示し、ｋは０～７の整数を示し、ｍは０～８の整数を示し、ｌは０～１２の整数を示す。
【０００９】

【化２】
２価の基からなる群(I)



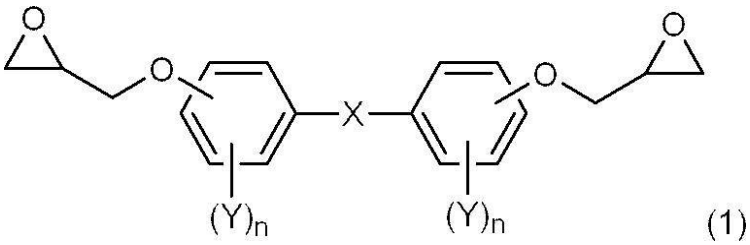
【００１０】
＜２＞　前記窒化ホウ素粒子の含有率が、全固形分中２０質量％～９５質量％である前記＜１＞に記載のエポキシ樹脂組成物。
【００１１】
＜３＞　前記窒化ホウ素粒子が、波長１５０ｎｍ～４００ｎｍの紫外線を含む光を１００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上照射されてなる前記＜１＞又は＜２＞に記載のエポキシ樹脂組成物。
【００１２】
＜４＞　前記窒化ホウ素粒子が、６０℃～４００℃で１分以上熱処理され、且つ波長１５０ｎｍ～４００ｎｍの紫外線を含む光を１００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上照射されてなる前記＜１＞又は＜２＞に記載のエポキシ樹脂組成物。
【００１３】
＜５＞　アルミナ粒子を含有しない、又はアルミナ粒子を含有し、前記アルミナ粒子の含有率が７０質量％以下である前記＜１＞～＜４＞のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物。
【００１４】
＜６＞　前記アルミナ粒子が、波長１５０ｎｍ～４００ｎｍの紫外線を含む光を１００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上照射されてなる前記＜５＞に記載のエポキシ樹脂組成物。
【００１５】
＜７＞　前記＜１＞～＜６＞のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物の半硬化物である熱伝導材料前駆体。
【００１６】
＜８＞　前記半硬化物は、１周期の長さが２ｎｍ～３ｎｍの周期構造を有する前記＜７＞に記載の熱伝導材料前駆体。
【００１７】
＜９＞　前記＜１＞～＜６＞のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物のシート状の半硬化物であるＢステージシート。
【００１８】
＜１０＞　前記エポキシ樹脂組成物のシート状の半硬化物は、１周期の長さが２ｎｍ～３

ｎｍの周期構造を有する前記＜９＞に記載のＢステージシート。
【００１９】
＜１１＞　繊維基材と、前記繊維基材に含浸された前記＜１＞～＜６＞のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物の半硬化物と、を有するプリプレグ。
【００２０】
＜１２＞　前記＜１＞～＜６＞のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物である熱伝導材料。
【００２１】
＜１３＞　前記エポキシ樹脂組成物の硬化物は、１周期の長さが２ｎｍ～３ｎｍの周期構造を有する請求項１２に記載の熱伝導材料。
【００２２】
＜１４＞　被着材と、
　前記被着材上に設けられた、前記＜１＞～＜６＞のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物から構成される樹脂層、前記＜９＞又は＜１０＞に記載のＢステージシート、及び前記＜１１＞に記載のプリプレグからなる群より選択される少なくとも１つの樹脂含有層の硬化層と、
　を有する積層板。
【００２３】
＜１５＞　金属箔と、
　金属板と、
　前記金属箔と前記金属板との間に配置される、前記＜１＞～＜６＞のいずれか１項に記載の樹脂組成物から構成される樹脂層、前記＜９＞又は＜１０＞に記載のＢステージシート、及び前記＜１１＞に記載のプリプレグからなる群より選択される少なくとも１つの樹脂含有層の硬化層と、
　を有する金属基板。
【００２４】
＜１６＞　配線層と、
　金属板と、
　前記配線層と前記金属板との間に配置される、前記＜１＞～＜６＞のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物から構成される樹脂層、前記＜９＞又は＜１０＞に記載のＢステージシート、及び前記＜１１＞に記載のプリプレグからなる群より選択される少なくとも１つの樹脂含有層の硬化層と、
　を有するプリント配線板。
【発明の効果】
【００２５】
　本発明によれば、硬化物としたときに熱伝導率に優れるエポキシ樹脂組成物、熱伝導材料前駆体、Ｂステージシート、プリプレグ、熱伝導材料、積層板、金属基板、及びプリント配線板を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００２６】
　本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。
　また本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。
　更に本明細書において組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、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。
【００２７】
＜エポキシ樹脂組成物＞
　本発明のエポキシ樹脂組成物は、表面の酸素原子濃度が１．５ａｔ％以上の窒化ホウ素

粒子と、下記一般式（１）で表される液晶性エポキシモノマー（以下、単に「液晶性エポキシモノマー」と称する場合がある）と、硬化剤と、を含有する。尚、本発明における表面とは極表面から深さ５ｎｍ以下の領域のこととする。特に、本発明において表面とは、Ｘ線光電子分光装置（ＸＰＳ）の測定条件で検出される深さ限界以内の範囲とする。

【００２８】

【化３】



(1)

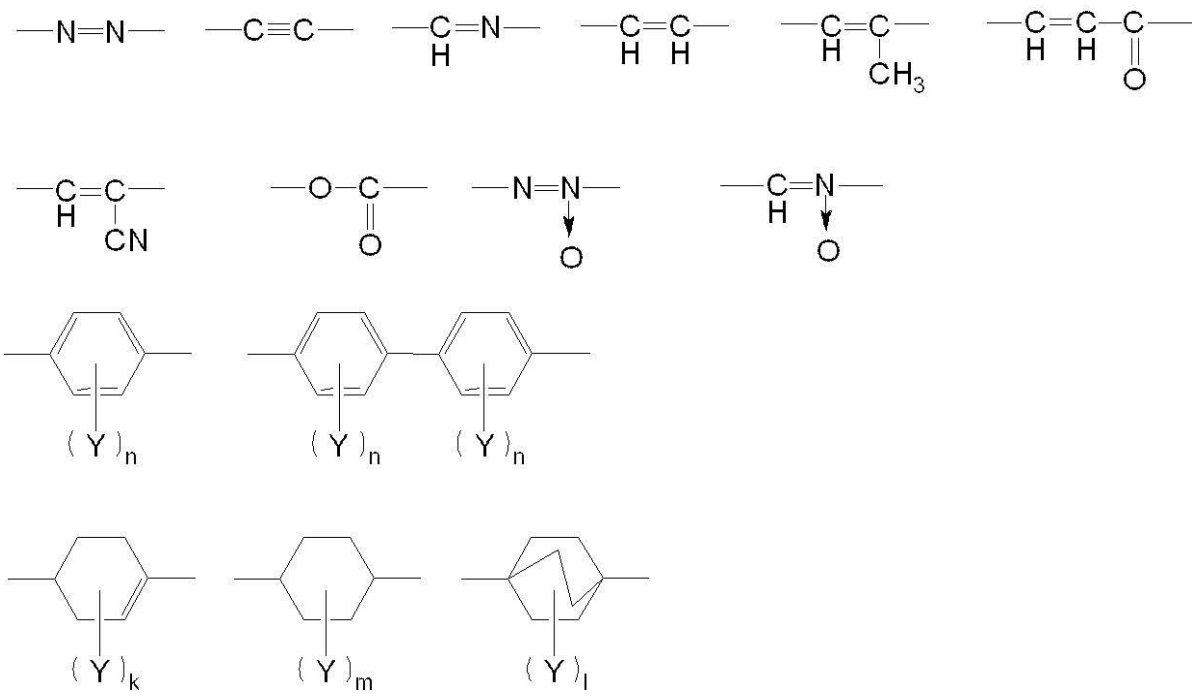
【００２９】

一般式（１）中、Ｘは単結合又は下記化学式で表される２価の基からなる群（Ｉ）より選ばれる少なくとも１つから構成される連結基を示す。Ｙはそれぞれ独立に、炭素数１～８の脂肪族炭化水素基、炭素数１～８の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。ｎは０～４の整数を示し、ｋは０～７の整数を示し、ｍは０～８の整数を示し、ｌは０～１２の整数を示す。

【００３０】

【化４】

２価の基からなる群(I)



【００３１】

上記化学式で表される２価の基において、結合手の連結方向はいずれであってもよい。

【００３２】

窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度を１．５ａｔ％以上とすることにより、窒化ホウ素粒子の表面での液晶性エポキシモノマーの配向性が高まるものと考えられる。結果として、本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化させたときに、液晶性エポキシモノマーの重合体である液晶性エポキシ樹脂の配向が、窒化ホウ素粒子により阻害されるのが抑制され、エポキシ樹脂組成物の硬化物における熱伝導率が向上するものと考えられる。以下、エポキ

シ樹脂組成物の構成成分について詳細に説明する。

【００３３】

（窒化ホウ素粒子）

本発明における窒化ホウ素粒子は、表面の酸素原子濃度が１．５ａｔ％以上である。

一般的に窒化ホウ素粒子の表面エネルギーは小さく、窒化ホウ素粒子はエポキシ樹脂に対する分散性に優れない傾向にある。そこで本発明者らは、窒化ホウ素粒子のエポキシ樹脂に対する分散性を向上させるために、窒化ホウ素粒子の表面エネルギーを高めることを検討した。その鋭意検討の過程で、窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度を１．５ａｔ％以上にすると、窒化ホウ素粒子の表面エネルギーを向上させることができ、窒化ホウ素粒子を含むエポキシ樹脂組成物中の液晶性エポキシモノマーの配向性、更にはエポキシ樹脂組成物の硬化物中の液晶性エポキシ樹脂の配向性が向上することを導き出した。これは、以下のように考えることができる。

【００３４】

元来窒化ホウ素粒子は、ｎ－ヘキサデカン、ｎ－テトラデカン、ｎ－ドデカン、ｎ－ウンデカン、ｎ－デカン、ｎ－ノナン、ｎ－オクタン等の非極性化合物に対する親和性が高く疎水性を示すが、水、ジヨードメタン、テトラブロモエタン、テトラクロロエタン、グリセリン、ホルムアミド等の極性化合物に対する親和性は低く親水性に乏しい。ここで、液晶性エポキシモノマーのエポキシ基は親水性基であることから、液晶性エポキシモノマーの配向性を高めるためには、窒化ホウ素粒子の表面を適度に親水性化して、窒化ホウ素粒子と液晶性エポキシモノマーとの親和性を向上させることが有効であると考えられる。液晶性エポキシモノマーの配向性の向上に効果的な、窒化ホウ素粒子の適度な親水性化の状態が、窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度１．５ａｔ％以上であるものと考えられる。

【００３５】

このように、窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度を１．５ａｔ％以上とすることで、液晶性エポキシモノマーの配向が阻害されにくくなる。そのため、本発明のエポキシ樹脂組成物の半硬化物及び硬化物中に含まれる、液晶性エポキシモノマーと硬化剤とに由来する液晶性エポキシ樹脂の配向も窒化ホウ素粒子によって阻害されにくくなり、エポキシ樹脂組成物の硬化物の熱伝導性が向上する。

【００３６】

より液晶性エポキシモノマーの配向性を高める観点から、窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度は、２ａｔ％以上であることがより好ましい。これは、窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度を高めることにより、窒化ホウ素粒子の表面エネルギーが高くなって、液晶性エポキシモノマーの配向性が向上するためと考えられる。また、窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度が高くなり過ぎて窒化ホウ素粒子の表面の酸化層自体が熱抵抗となり熱伝導性が低下するのを抑える観点から、窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度は、５ａｔ％以下であることが望ましい。

【００３７】

他方、窒化ホウ素粒子内部は、酸素原子濃度が低いことが好ましい。窒化ホウ素粒子内部の酸素原子濃度が高いと、酸素原子が窒化ホウ素の結晶格子の欠陥となり、熱伝導を阻害する場合がある。

【００３８】

本発明における窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度は以下のように測定される。すなわち、窒化ホウ素粒子をＸ線光電子分光装置（ＸＰＳ）（島津／ＫＲＡＴＯＳ社製：ＡＸＩＳ－ＨＳ）により、走査速度２０ｅＶ／ｍｉｎ（０．１ｅＶステップ）で測定する。詳細な測定条件としては、Ｘ線源として、モノクロＡｌ（管電圧；１５ｋＶ、管電流；１５ｍＡ）を使い、レンズ条件は、ＨＹＢＲＩＤ（分析面積；６００μｍ×１０００μｍ）とし、分解能は、Ｐａｓｓ　Ｅｎｅｒｇｙ　４０とする。測定により得られた、酸素、窒素、ホウ素及び炭素のピーク面積値をそれぞれの元素の感度係数で補正する。補正した、酸素、窒素、ホウ素及び炭素の総量に対する酸素の比を求めることにより、窒化ホウ素粒子

の表面の酸素原子濃度を測定することができる。

【００３９】

測定により得られた、酸素、窒素、ホウ素及び炭素のピーク面積値にそれぞれの元素の感度係数で補正する方法は、具体的には、酸素に対しては、５２８ｅＶから５３７ｅＶのピーク面積値を、酸素に対する感度係数０．７８０で除し、窒素に対しては、３９５ｅＶから４０２ｅＶのピーク面積値を、窒素に対する感度係数０．４７７で除し、ホウ素に対しては、１８８ｅＶから１９４ｅＶのピーク面積値を、ホウ素に対する感度係数０．１５９で除し、炭素に対しては、２８２ｅＶから２８９ｅＶのピーク面積値を、炭素に対する感度係数０．２７８で除す。

【００４０】

また、前記窒化ホウ素粒子は、単結晶粒子、単結晶の凝集粒子、多結晶体粒子、多結晶体の凝集粒子等のいずれであってもよい。また、前記窒化ホウ素粒子の結晶構造は、六方晶、立方晶及びウルツ鉱型のいずれの結晶構造でもよい。熱伝導材料のフィラーとして使用する観点からは、六方晶が好ましい。

【００４１】

前記窒化ホウ素粒子の体積平均粒子径は、熱伝導材料のフィラーとして使用する観点からは０．０１μｍ～１ｍｍであることが好ましく、窒化ホウ素粒子を高充填する観点から、０．１μｍ～１００μｍであることがより好ましい。

【００４２】

前記窒化ホウ素粒子の体積平均粒子径は、レーザー回折法を用いて測定される。レーザー回折法は、レーザー回折散乱粒度分布測定装置（例えば、ベックマン・コールター社製、ＬＳ２３０）を用いて行うことができる。

エポキシ樹脂組成物中の窒化ホウ素粒子の体積平均粒子径は、エポキシ樹脂組成物中から窒化ホウ素粒子を抽出した後、レーザー回折散乱粒度分布測定装置を用いて測定される。具体的には、有機溶剤、硝酸、王水等を用いて、エポキシ樹脂組成物中から窒化ホウ素粒子を抽出し、超音波分散機等で充分に分散して分散液を調製する。この分散液についてレーザー回折散乱粒度分布測定装置によって、小径側から体積累積分布曲線を描いた場合に、累積５０％となる粒子径（Ｄ５０）を体積平均粒子径として求めることで、エポキシ樹脂組成物に含有される窒化ホウ素粒子の体積平均粒子径の測定が可能になる。

【００４３】

前記窒化ホウ素粒子は、表面の酸素原子濃度が１．５ａｔ％以上であれば、その製造方法は特に制限されず、直接窒化法、還元窒化法、気相反応法等のいずれの製造法により形成されていてもよい。

【００４４】

尚、一般に窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度は１．５ａｔ％未満である。そこで、窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度を１．５ａｔ％以上にする方法としては、窒化ホウ素粒子を９００℃以上で加熱する方法、紫外線照射する方法、オゾン処理する方法、O_2プラズマ処理する方法、大気圧プラズマ処理する方法、クロム酸処理する方法等が挙げられる。中でも、紫外線照射する方法により、窒化ホウ素粒子の内部の酸素原子濃度を増加させることなく、効率よく窒化ホウ素粒子の表面に親水性部分を形成することができ、エポキシ樹脂の極性基に対する親和性を向上させることができる。一方、窒化ホウ素粒子を高温で加熱する方法のみで窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度を高めようとすると、窒化ホウ素粒子内部まで酸素原子濃度が増加する可能性があり、窒化ホウ素粒子自体の熱伝導性が低下する場合がある。

【００４５】

上述の通り窒化ホウ素粒子に紫外線を照射することで、疎水性の表面の一部が親水性化して、効果的に表面の酸素原子濃度を１．５ａｔ％以上とすることができる。窒化ホウ素粒子への紫外線の照射には、例えば、各種化学製品の製造技術で利用されている紫外線照射処理技術及び紫外線照射装置を利用することができる。紫外線照射装置としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、重水素ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ハロゲン

ランプ等が挙げられる。

【００４６】

照射に用いる紫外線としては、波長１５０ｎｍ～４００ｎｍの紫外領域を含む光を含んでいることが好ましく、その他の波長の光を含んでいてもよい。窒化ホウ素粒子の表面の有機不純物を分解する観点から、波長１５０ｎｍ～４００ｎｍの光を含んでいることが好ましく、窒化ホウ素粒子の表面の活性化の観点から、波長１５０ｎｍ～３００ｎｍの光を含んでいることがより好ましい。

【００４７】

紫外線照射条件として、照射強度は特には制限されないが、０．５ｍＷ／ｃｍ^{2}以上であることが好ましい。この照射強度であると、目的とする効果がより充分に発揮される傾向がある。また１００ｍＷ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましい。この照射強度であると、紫外線照射による窒化ホウ素粒子の損傷をより抑えることができる傾向がある。照射強度の好適な範囲は０．５ｍＷ／ｃｍ^2～１００ｍＷ／ｃｍ^{2}であり、より好適には、１ｍＷ／ｃｍ^2～２０ｍＷ／ｃｍ^{2}である。

【００４８】

目的とする効果をより充分に発揮させるために、照射時間は１０秒以上であることが好ましい。また、紫外線照射による窒化ホウ素粒子の損傷を抑える観点から３０分以下とすることが好ましい。照射時間の好適な範囲は１０秒～３０分間である。

【００４９】

照射紫外線量は、照射強度（ｍＷ／ｃｍ^2）×照射時間（秒）で規定され、目的とする効果をより充分に発揮させる観点から、１００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であることが好ましく、極性液体及び非極性液体との親和性向上の観点から１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であることがより好ましく、５０００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であることが更に好ましく、１００００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であることが特に好ましい。また、紫外線照射による窒化ホウ素粒子の損傷をより抑える観点から５００００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましい。照射紫外線量の好適な範囲は１００ｍＪ／ｃｍ^2～５００００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下であり、より好適には１０００ｍＪ／ｃｍ^2～５００００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下であり、更に好適には５０００ｍＪ／ｃｍ^2～５００００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下であり、更に好適には１００００ｍＪ／ｃｍ^2～５００００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下である。

尚、紫外線照射強度は、後述する実施例に記載されている方法で規定される。

【００５０】

上記紫外線照射処理は、例えば、窒化ホウ素粒子に波長１５０ｎｍ～４００ｎｍの紫外線を含む光を１００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上照射することが好ましい。

【００５１】

窒化ホウ素粒子に紫外線を照射する際には、窒化ホウ素粒子全体に対して紫外線をなるべく均一に照射することが好ましい。照射を均一化する方法としては、窒化ホウ素粒子を攪拌しながら紫外線を照射する方法等が挙げられる。紫外線照射の際の窒化ホウ素粒子の攪拌には、攪拌棒、スパチュラ、薬さじ等で攪拌する方法、窒化ホウ素粒子を入れた容器を振動させて攪拌する方法等の攪拌装置を用いない方法と、紫外線照射の際に、振動型混合機、リボン型混合機、パドル型混合機等の攪拌装置を用いる方法のいずれも適用することができる。均一な混合の観点から、攪拌装置を用いることが好ましく、具体的にはパドル型混合機等の攪拌装置を用いることが好適である。

また、紫外線照射雰囲気には制限はないが、窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度の向上の観点から、酸素存在下又はオゾン存在下であることが好ましい。

【００５２】

また、窒化ホウ素粒子への紫外線照射効果の向上の観点から、窒化ホウ素粒子は加熱処理されることが好ましい。前記加熱処理において、窒化ホウ素粒子を６０℃～４００℃に加熱することが好ましく、水分を除去する観点から１００℃～４００℃で加熱することがより好ましい。そして、窒化ホウ素粒子の表面の有機付着物の除去をより効果的に行う観点から、２００℃～４００℃で加熱することが更に好ましい。上記のように窒化ホウ素粒

子の表面における水分、有機付着物等の余分な付着物を除去することによって、窒化ホウ素粒子における紫外線照射の効果の向上を期待することができる。

【００５３】

窒化ホウ素粒子の加熱処理の時間は、窒化ホウ素粒子への紫外線照射の効果をより向上させる観点から１分以上であることが好ましく、水分除去の観点から５分以上１２０分以下であることがより好ましく、有機付着物の除去の観点から１０分以上１２０分以下であることが更に好ましい。

【００５４】

窒化ホウ素粒子の加熱処理は、一般的な方法で行うことができる。加熱処理では、ホットプレート、恒温槽、電気炉、焼成炉等の各種化学製品の製造技術で利用されている一般的な加熱装置を利用することができる。

【００５５】

窒化ホウ素粒子に紫外線照射を施すことにより液晶性エポキシ樹脂の配向性を向上できる理由については、次のように考えることができる。紫外線照射処理により窒化ホウ素粒子の表面自体の酸素原子濃度が増加し、Ｂ－Ｏ結合が生成していると考えられる。更に、Ｂ－Ｏ結合が生成された末端部には、Ｂ－Ｏ結合の生成と併せて、Ｂ－ＯＨ（水酸基）が生成していると考えられる。その結果、窒化ホウ素粒子の表面の親水性が向上する。よって、液晶性エポキシモノマーのエポキシ基と窒化ホウ素粒子の親和性が向上し、液晶性エポキシ樹脂の配向性が向上する。

【００５６】

尚、紫外線照射処理では、処理装置内部の温度が上昇することがある。例えば、常温で処理を開始したときに、最高温度が６０℃近くになることがある。しかしながら、窒化ホウ素粒子を単に６０℃まで加熱したとしても、液晶性エポキシモノマーを含む組成物において、液晶性エポキシ樹脂の配向の阻害は抑制されない。従って紫外線照射の効果は温度上昇によるものではないと考えられる。

【００５７】

また、窒化ホウ素粒子の前記加熱処理は、前記紫外線照射処理と一括して行ってもよく、前記紫外線照射処理に先立って行ってもよい。

【００５８】

本発明のエポキシ樹脂組成物に含有される、表面の酸素原子濃度が１．５ａｔ％以上である窒化ホウ素粒子は、この条件を満たさない窒化ホウ素粒子に比べて、液晶性エポキシモノマーの配向性を向上させ、更には液晶性エポキシ樹脂の配向性を向上させる。

【００５９】

本発明のエポキシ樹脂組成物における窒化ホウ素粒子の含有率としては特に制限はないが、粘度調整の観点から、エポキシ樹脂組成物を構成する全固形分中、２０質量％～９５質量％であることが好ましく、熱伝導率の観点から、３０質量％～９０質量％であることがより好ましく、５０質量％～８５質量％であることが更に好ましい。

尚、樹脂組成物中の固形分とは、樹脂組成物を構成する成分から揮発性の成分を除去した残分を意味する。

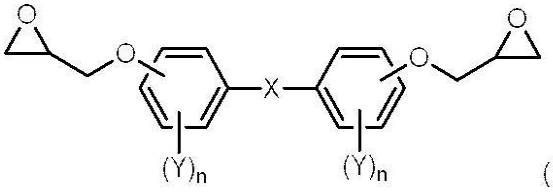
【００６０】

（液晶性エポキシモノマー）

本発明のエポキシ樹脂組成物は、下記一般式（１）で表される液晶性エポキシモノマーを含む。

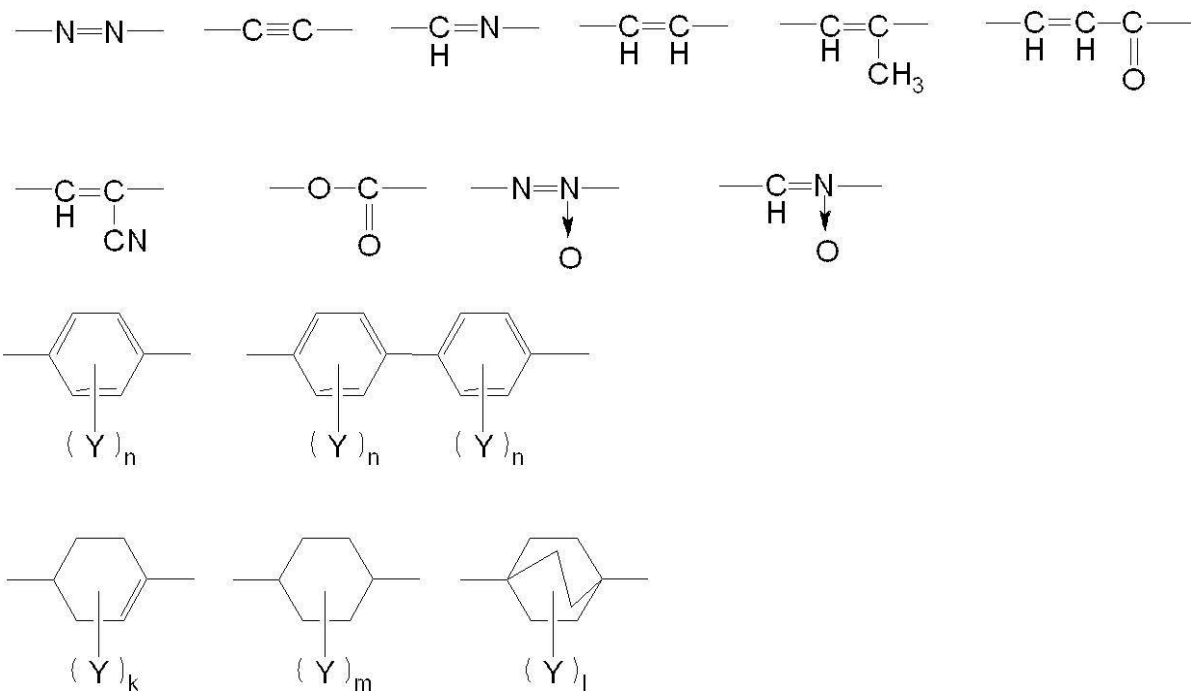
【００６１】

【化５】



(1)

【００６２】
一般式（１）中、Ｘは単結合又は下記化学式で表される２価の基からなる群（Ｉ）より選ばれる少なくとも１つから構成される連結基を示す。Ｙはそれぞれ独立に、炭素数１～８の脂肪族炭化水素基、炭素数１～８の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。ｎは各々独立に０～４の整数を示し、ｋは０～７の整数を示し、ｍは０～８の整数を示し、ｌは０～１２の整数を示す。
【００６３】
【化６】
２価の基からなる群(I)



【００６４】
本発明における液晶性エポキシモノマーは、いわゆるメソゲン基を有するモノマーである。液晶性エポキシモノマーが硬化剤とともに硬化物を形成した場合に、硬化物中にメソゲン基（ビフェニル基、ターフェニル基、ターフェニル類縁基、アントラセン基、これらがアゾメチン基又はエステル基で接続された基等）に由来する高次構造（周期構造ともいう）が形成される。ここでいう高次構造（周期構造）とは、エポキシ樹脂組成物の硬化後に分子が配向配列している状態を意味し、例えば、硬化物中に結晶構造又は液晶構造が存在する状態である。このような結晶構造又は液晶構造は、例えば、直交ニコル下での偏光顕微鏡による観察又はＸ線散乱により、その存在を直接確認することができる。また貯蔵弾性率の温度に対する変化が小さくなることでも、間接的に存在を確認できる。
【００６５】
本発明のエポキシ樹脂組成物の半硬化物及び硬化物は、前記周期構造における１周期の長さが２ｎｍ～３ｎｍであることが好ましい。１周期の長さが２ｎｍ～３ｎｍであることにより、より高い熱伝導性を発揮することができる。
【００６６】
前記１周期の長さは、広角Ｘ線回折装置（例えば、リガク製ＲＩＮＴ２５００ＨＬ）を用いて下記条件でエポキシ樹脂組成物の半硬化物又は硬化物を測定し、これにより得られた回折角度を、下記ブラッグの式により換算することにより得られる。
【００６７】
（測定条件）

・Ｘ線源：Ｃｕ
・Ｘ線出力：５０ｋＶ、２５０ｍＡ
・発散スリット（ＤＳ）：１．０度
・散乱スリット（ＳＳ）：１．０度
・受光スリット（ＲＳ）：０．３ｍｍ
・走査速度：１．０度／分

【００６８】

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

【００６９】

ここで、ｄは１周期の長さ、θは回折角度、ｎは反射次数、λはＸ線波長（０．１５４０６ｎｍ）を示している。

【００７０】

本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物では、高い熱伝導率を達成することができる。これは例えば、以下のように考えることができる。すなわち、分子中に一般式（１）で表される液晶性エポキシモノマーが、硬化剤とともに硬化物を形成することで、硬化物中にメソゲン基に由来する規則性の高い高次構造を形成することができる。このため、絶縁樹脂における熱伝導の媒体であるフォノン伝導の散乱を抑制することができ、これにより高い熱伝導率を達成することができると考えられる。また、一般的には、フィラーの存在により、液晶性エポキシ樹脂による規則性の高い高次構造の形成が阻害される。しかしながら、表面の酸素原子濃度が１．５ａｔ％以上である窒化ホウ素粒子をフィラーとして用いれば、液晶性エポキシ樹脂の配向の阻害が抑制される。その結果、熱伝導率が向上すると考えることができる。

【００７１】

一般式（１）におけるＹは、それぞれ独立に、炭素数１～４の脂肪族炭化水素基、炭素数１～４の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は塩素原子であることがより好ましく、メチル基又はエチル基であることが更に好ましい。

【００７２】

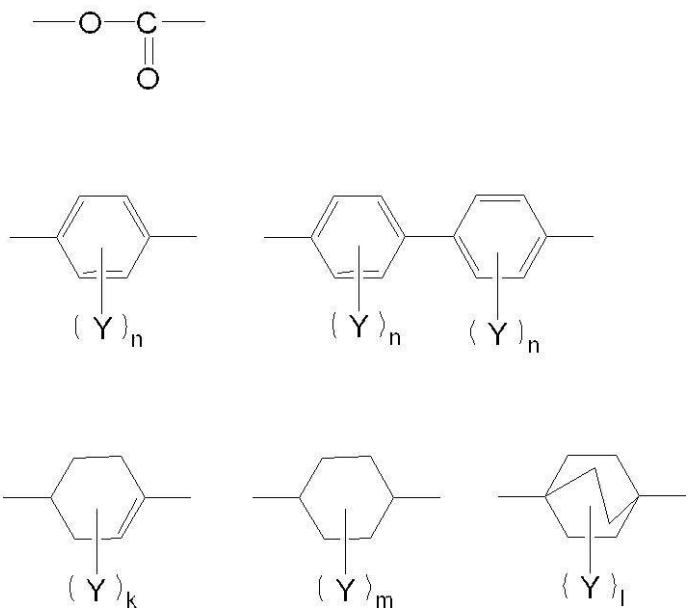
一般式（１）におけるｎは、０～２の整数であることが好ましく、０又は１であることがより好ましい。ｋは０～３の整数であることが好ましく、０又は１であることがより好ましい。ｍは０～４の整数であることが好ましく、０又は１であることがより好ましい。ｌは０～４の整数であることが好ましく、０又は１であることがより好ましい。

【００７３】

一般式（１）におけるＸは、好ましくは下記化学式で表される２価の基からなる群（ＩＩ）より選ばれる少なくとも１つから構成される連結基である。

【００７４】

【化７】
2価の基からなる群(II)



【００７５】
前記一般式（１）で表される液晶性エポキシモノマーとしては、液晶相を発現する温度範囲が２５℃以上であり、液晶性エポキシ樹脂の配向性が向上し、硬化物としたときの熱伝導性が向上する観点から、１－（３－メチル－４－オキシラニルメトキシフェニル）－４－（４－オキシラニルメトキシフェニル）－１－シクロヘキセン、１－（３－メチル－４－オキシラニルメトキシフェニル）－４－（４－オキシラニルメトキシフェニル）ベンゼン、２－メチル－１，４－フェニレン－ビス｛４－（２，３－エポキシプロポキシ）ベンゾエート｝、又は４－｛４－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル｝シクロヘキシル－４－（２，３－エポキシプロポキシ）ベンゾエート等が好ましく、１－（３－メチル－４－オキシラニルメトキシフェニル）－４－（４－オキシラニルメトキシフェニル）－１－シクロヘキセンがより好ましい。
液晶性エポキシモノマーは、単一種で用いても、２種以上で用いてもよい。
【００７６】
前記一般式（１）で表される液晶性エポキシモノマーは、公知の方法により製造することができ、特許第４６１９７７０号公報、特開２０１１－９８９５２号公報、特開２０１１－７４３６６号公報等に記載の製造方法を参照することができる。
【００７７】
エポキシ樹脂組成物中における液晶性エポキシモノマーは、その一部が硬化剤等により部分的に重合してプレポリマーを形成していてもよい。液晶性エポキシモノマーは一般に結晶化し易く、溶媒への溶解度が低いものが多いが、一部重合させると結晶化を抑制することができる。このため、プリポリマー化しておくと成形性が向上する場合がある。
【００７８】
液晶性エポキシモノマーの含有率は、成形性、接着性、及び熱伝導性の観点から、エポキシ樹脂組成物の全固形分の全体積中の３体積％～３０体積％であることが好ましく、５体積％～２５体積％であることがより好ましい。
【００７９】
尚、本明細書において、全固形分に対する液晶性エポキシモノマーの体積基準の含有率は、次式により求めた値とする。
【００８０】

液晶性エポキシモノマーの全固形分に対する含有率（体積％）＝｛（Ｂｗ／Ｂｄ）／（（Ａｗ／Ａｄ）＋（Ｂｗ／Ｂｄ）＋（Ｃｗ／Ｃｄ）＋（Ｄｗ／Ｄｄ））｝×１００

【００８１】

ここで、各変数は以下の通りである。

Ａｗ：窒化ホウ素粒子の質量組成比（質量％）

Ｂｗ：液晶性エポキシモノマーの質量組成比（質量％）

Ｃｗ：硬化剤の質量組成比（質量％）

Ｄｗ：その他の任意成分（溶媒を除く）の質量組成比（質量％）

Ａｄ：窒化ホウ素粒子の比重

Ｂｄ：液晶性エポキシモノマーの比重

Ｃｄ：硬化剤の比重

Ｄｄ：その他の任意成分（溶媒を除く）の比重

【００８２】

（硬化剤）

本発明における硬化剤としては、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤、ポリメルカプタン系硬化剤、ポリアミノアミド系硬化剤、イソシアネート系硬化剤、ブロックイソシアネート系硬化剤等が挙げられる。なかでも、アミン系硬化剤が好ましい。

【００８３】

前記硬化剤の含有量は、配合する硬化剤の種類及び前記液晶性エポキシモノマーの物性を考慮して適宜設定することができる。具体的に硬化剤の含有量は、前記液晶性エポキシモノマーにおけるエポキシ基１モルに対して硬化剤の化学当量が０．００５当量～５当量であることが好ましく、０．０１当量～３当量であることがより好ましく、０．５当量～１．５当量であることが更に好ましい。硬化剤の含有率がエポキシ基１モルに対して０．００５当量以上であると、液晶性エポキシモノマーの硬化速度により優れる。また５当量以下の場合、硬化反応をより適切に抑えることができる。

【００８４】

尚、ここでの化学当量は、例えば硬化剤としてアミン系硬化剤を使用した際は、エポキシ基１モルに対するアミンの活性水素のモル数を表わす。

【００８５】

（その他の成分）

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂又は硬化剤が固体の場合はこれらを溶解させるため、また、液体の場合は粘度を低減させるために、溶媒を含有してもよい。

前記溶媒としては、アセトン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、イソペンチルアルコール、エチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、キシレン、クレゾール、クロロベンゼン、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソペンチル、酢酸エチル、酢酸メチル、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、１，４－ジオキサン、ジクロロメタン、スチレン、テトラクロロエチレン、テトラヒドラフラン、トルエン、ノルマルヘキサン、１－ブタノール、２－ブタノール、メタノール、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノン、クロロホルム、四塩化炭素、１，２－ジクロロエタン等の一般的に各種化学製品の製造技術で利用されている有機溶剤を使用することができる。

【００８６】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、窒化ホウ素粒子以外のセラミック粒子、カップリング剤、分散剤、エラストマー等を適宜含有することができる。前記セラミック粒子としては、アルミナ粒子、シリカ粒子、酸化マグネシウム粒子、窒化アルミニウム粒子、窒化ケイ素粒子等が挙げられる。窒化ホウ素粒子以外のセラミック粒子としては、アルミナ粒子が好ましい。本発明のエポキシ樹脂組成物は、アルミナ粒子を含有していても、含有していなくてもよい。本発明のエポキシ樹脂組成物がアルミナ粒子を含有する場合には、窒化ホウ素粒子とアルミナ粒子の総量に対してアルミナ粒子の含有率は、０質量％～７０

質量％であることが好ましく、０質量％～５０質量％であることがより好ましい。
【００８７】
前記アルミナ粒子の体積平均粒子径は、熱伝導材のフィラーとして使用する観点からは０．０１μｍ～１ｍｍであることが好ましく、アルミナ粒子を高充填する観点から、０．１μｍ～１００μｍであることがより好ましい。
【００８８】
アルミナ粒子を併用する場合、アルミナ粒子についても表面の酸素原子濃度を高めることが好ましく、その方法としては、窒化ホウ素粒子と同様の方法が挙げられ、中でも、紫外線照射する方法が好ましい。アルミナ粒子における紫外線照射の条件は、窒化ホウ素粒子の場合と同様である。具体的には、アルミナ粒子における紫外線照射処理では、例えば、波長１５０ｎｍ～４００ｎｍの紫外線を含む光を１００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上照射することが好ましい。
【００８９】
また、窒化ホウ素粒子と同様に、アルミナ粒子への紫外線照射効果の向上の観点から、アルミナ粒子は加熱処理されることが好ましい。アルミナ粒子における加熱処理の条件（加熱温度及び加熱時間）は、窒化ホウ素粒子の場合と同様である。
【００９０】
アルミナ粒子と窒化ホウ素粒子とは一括して、紫外線照射処理及び／又は加熱処理を行ってもよい。粒子の表面処理条件（紫外線照射条件及び／又は加熱条件）が同じであれば、窒化ホウ素粒子を単独で表面処理したときの表面酸素原子濃度と、窒化ホウ素とアルミナ粒子との混合粒子を表面処理したときの窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度は、等しくなると考えられる。
【００９１】
尚、窒化ホウ素粒子とアルミナ粒子とを併用した際、エポキシ樹脂組成物、又はエポキシ樹脂組成物の半硬化物若しくは硬化物を加熱して樹脂を熱分解することで樹脂を除去した後、窒化ホウ素粒子とアルミナ粒子を分級し、得られた窒化ホウ素粒子をＸＰＳにより測定して、窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度を推定することができる。
【００９２】
（用途）
本発明のエポキシ樹脂組成物では、窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度が１．５ａｔ％以上であるため液晶性エポキシモノマーの配向性が向上し、結果、エポキシ樹脂組成物の半硬化物及び硬化物は熱伝導率に優れる。したがって、本発明のエポキシ樹脂組成物は、各種の電気及び電子機器の発熱性電子部品（例えば、ＩＣ（Integrated Circuit）チップ又はプリント配線基板）の熱伝導材料に好適に用いることができる。前記熱伝導材料として、具体的には、熱伝導材料前駆体、Ｂステージシート、プリプレグ、熱伝導材料、積層板、金属基板、プリント配線板等が挙げられる。
【００９３】
＜熱伝導材料前駆体＞
本発明の熱伝導材料前駆体は、前記エポキシ樹脂組成物の半硬化物である。これにより取扱い性に優れ、優れた熱伝導性を有する熱伝導材料を構成することができる。
前記熱伝導材料前駆体としては、前記エポキシ樹脂組成物のシート状の半硬化物であるＢステージシート、及び、繊維基材と前記繊維基材に含浸された前記エポキシ樹脂組成物の半硬化物とを有するプリプレグを挙げることができる。
【００９４】
前述のとおり、本発明のエポキシ樹脂組成物の半硬化物は、前記周期構造における１周期の長さが２ｎｍ～３ｎｍであることが好ましい。１周期の長さが２ｎｍ～３ｎｍであることにより、より高い熱伝導性を発揮することができる。
【００９５】
＜Ｂステージシート＞
本発明のＢステージシートは、本発明のエポキシ樹脂組成物のシート状物の半硬化物で

ある。本発明のＢステージシートは、前記エポキシ樹脂組成物をシート状に成形し、これを半硬化することで得られる。前記Ｂステージシートが前記エポキシ樹脂組成物を含んで構成されることで、硬化後の熱伝導性に優れる。ここで半硬化とは、一般にＢステージ状態と称される状態をいい、常温（２５℃）における粘度が10^4Ｐａ・ｓ～10^5Ｐａ・ｓであるのに対して、１００℃における粘度が10^2Ｐａ・ｓ～10^3Ｐａ・ｓに粘度が低下する状態を意味する。Ｂステージは、ＪＩＳ　Ｋ　６９００：１９９４で定義される。尚、粘度は、ねじり型動的粘弾性測定装置などにより測定が可能である。

【００９６】

本発明のＢステージシートは、例えば、前記支持体上に前記エポキシ樹脂組成物を塗布し、乾燥して樹脂シートを作製し、これを半硬化することで製造することができる。エポキシ樹脂組成物の塗布方法及び乾燥方法については特に制限なく通常用いられる方法を適宜選択することができる。具体的には、塗布方法として、コンマコータ、ダイコータ、ディップ等が挙げられる。

【００９７】

前記乾燥方法としては、バッチ処理の場合には箱型温風乾燥機、塗工機との連続処理の場合には多段式温風乾燥機等が使用できる。また乾燥のための加熱条件についても特に制限はなく、温風乾燥機を用いる場合は、エポキシ樹脂組成物の塗工物の膨れを防ぐ観点から、溶媒の沸点より低い温度範囲の温風で加熱処理する工程を含むことが好ましい。

【００９８】

前記半硬化する方法としては、特に制限はなく通常用いられる方法を適宜選択することができ、例えば、加熱処理することで前記エポキシ樹脂組成物が半硬化される。半硬化のための加熱処理方法は特に制限はない。

【００９９】

前記半硬化のための温度範囲は、エポキシ樹脂組成物を構成するエポキシ樹脂に応じて適宜選択することができる。Ｂステージシートの強度の観点から、熱処理により硬化反応を若干進めることが好ましく、熱処理の温度範囲は８０℃～１８０℃であることが好ましく、１００℃～１６０℃であることがより好ましい。また、半硬化のための加熱処理の時間としては、特に制限はないが、Ｂステージシートの樹脂の硬化速度、樹脂の流動性及び接着性の観点で適宜選択することができ、１分以上３０分以内で加熱することが好ましく、１分以上１０分以内がより好ましい。

半硬化のための熱処理のときに加圧してもよく、その加圧条件は特に限定されない。通常０．５ＭＰａ～１５ＭＰａの範囲であり、好ましくは１ＭＰａ～１０ＭＰａの範囲である。また、加熱及び加圧処理には、真空プレスが好適に用いられる。

【０１００】

前記Ｂステージシートの厚みは、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、５０μｍ～５００μｍとすることができ、熱伝導性、電気絶縁性、及び可とう性の観点から、８０μｍ～３００μｍであることが好ましい。また、２層以上の樹脂シート（エポキシ樹脂組成物のシート状物であり、硬化処理前のもの）を積層しながら、熱プレスすることにより作製することもできる。

【０１０１】

Ｂステージシートは、１周期の長さが２ｎｍ～３ｎｍであることが好ましい。１周期の長さが２ｎｍ～３ｎｍであることにより、より高い熱伝導性を発揮することができる。

【０１０２】

＜プリプレグ＞

本発明のプリプレグは、繊維基材と、前記繊維基材に含浸された前記エポキシ樹脂組成物の半硬化物とを有する。前記プリプレグは、必要に応じて保護フィルム等のその他の層を有して構成される。エポキシ樹脂組成物の半硬化物が、本発明に係る窒化ホウ素粒子を含むことで熱伝導性に優れる。

【０１０３】

プリプレグを構成する繊維基材としては、金属箔張り積層板又は多層プリント配線板を

製造する際に用いられるものであれば特に制限されない。具体的には、通常織布、不織布等の繊維基材が用いられる。ただし、目が極めて詰まった繊維の場合、前記窒化ホウ素粒子が詰まってしまい含浸が困難となる場合があるため、目開きは窒化ホウ素粒子の体積平均粒子径の５倍以上とすることが好ましい。

【０１０４】

繊維基材の材質としては、ガラス、アルミナ、ボロン、シリカアルミナガラス、シリカガラス、チラノ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア等の無機繊維；アラミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルフォン、カーボン、セルロース等の有機繊維；及びこれらの混抄系がある。中でも特にガラス繊維の織布が好ましく用いられる。これにより屈曲性のある任意に折り曲げ可能なプリント配線板を得ることができる。更に、製造プロセスでの温度、吸湿等に伴うプリント配線板の寸法変化を小さくすることも可能となる。

【０１０５】

繊維基材の厚さは特に限定されないが、より良好な可とう性を付与する観点から、３０μｍ以下であることが好ましく、含浸性の観点から１５μｍ以下であることがより好ましい。繊維基材の厚みの下限は特に制限されないが、通常５μｍ程度である。

【０１０６】

前記プリプレグにおいて、前記エポキシ樹脂組成物の含浸率は、繊維基材及び液晶性エポキシ樹脂組成物の総質量に対して５０質量％～９９．９質量％であることが好ましい。

【０１０７】

前記プリプレグは、上記と同様に調製されたエポキシ樹脂組成物を、繊維基材に含浸し、８０℃～１８０℃の加熱により溶媒を除去して製造することができる。プリプレグにおける溶媒残存率は、２．０質量％以下であることが好ましく、１．０質量％以下であることがより好ましく、０．７質量％以下であることが更に好ましい。

【０１０８】

溶媒残存率は、プリプレグを４０ｍｍ角に切り出し、１９０℃に予熱した恒温槽中に２時間乾燥させたときの、乾燥前後の質量変化から求める。

【０１０９】

加熱により溶媒を除去する乾燥時間については特に制限されない。またエポキシ樹脂組成物を繊維基材に含浸する方法に特に制限はなく、例えば、塗工機により塗布する方法を挙げることができる。詳細には、繊維基材をエポキシ樹脂組成物にくぐらせて引き上げる縦型塗工法、支持フィルム上にエポキシ樹脂組成物を塗工してから繊維基材を押し付けて含浸させる横型塗工法等を挙げることができ、繊維基材内での熱伝導性フィラーの偏在を抑える観点からは、横型塗工法が好適である。

【０１１０】

前記プリプレグにおいては、前記繊維基材に含浸された前記エポキシ樹脂組成物が半硬化し、Ｂステージ状態となっている。プリプレグにおけるＢステージ状態は、前記Ｂステージシートにおけるステージ状態と同様であり、Ｂステージ化する方法についても同様の条件を適用できる。

【０１１１】

また前記プリプレグは、プレス、ロールラミネータ等による加熱加圧処理により、積層又は貼付する前に予め表面を平滑化してから使用してもよい。加熱加圧処理の方法は、上記Ｂステージシートで挙げた方法と同様である。また、プリプレグの加熱加圧処理における加熱温度、真空度、及びプレス圧の条件についても、Ｂステージシートの加熱処理及び加圧処理で挙げた条件と同様である。

【０１１２】

前記プリプレグの厚みは、目的に応じて適宜選択することができ、例えば５０μｍ以上５００μｍ以下とすることができ、熱伝導率及び可とう性の観点から、６０μｍ以上３００μｍ以下であることが好ましい。

また、プリプレグは２以上のプリプレグを積層して熱プレスすることにより作製するこ

ともできる。
【０１１３】
＜熱伝導材料＞
本発明の熱伝導材料は、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物である。前記熱伝導材料として具体的には、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物を有して構成される、積層板、金属基板、プリント配線板等を挙げることができる。前記一般式（１）で表される液晶性エポキシモノマーの硬化物と前記窒化ホウ素粒子を含むことで優れた熱伝導性を有する。
【０１１４】
前述のとおり、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、前記周期構造における１周期の長さが２ｎｍ～３ｎｍであることが好ましい。１周期の長さが２ｎｍ～３ｎｍであることにより、より高い熱伝導性を発揮することができる。
【０１１５】
＜積層板＞
本発明における積層板は、被着材と、前記被着材上に配置された硬化層と、を有する。前記硬化層は、前記エポキシ樹脂組成物から構成される樹脂層、前記Ｂステージシート及び前記プリプレグからなる群より選択される少なくとも１つの樹脂含有層の硬化層である。前記エポキシ樹脂組成物から形成される硬化層を有することで、熱伝導性に優れた積層板となる。
【０１１６】
前記被着材としては、金属箔、金属板等を挙げることができる。前記被着材は、前記硬化層の片面のみに付設しても、両面に付設してもよい。
前記積層板においては、硬化層として、前記樹脂層、前記Ｂステージシート、又は前記プリプレグのいずれか１つの樹脂含有層の硬化層を有する形態であってもよく、２層以上を積層して有する形態であってもよい。２層以上の硬化層を有する場合、前記樹脂層を２層以上有する形態、前記Ｂステージシートを２枚以上有する形態、及び前記プリプレグを２枚以上有する形態のいずれであってもよい。更には、前記樹脂層、前記Ｂステージシート、及び前記プリプレグのいずれか２つ以上を組み合わせて有してもよい。
【０１１７】
本発明における積層板は、例えば、被着材上に前記エポキシ樹脂組成物を塗工して樹脂層を形成し、これを加熱及び加圧処理して前記樹脂層を硬化させるとともに被着材に密着させることで得られる。または、前記被着材に前記樹脂シート、前記Ｂステージシート又は前記プリプレグを積層したものを準備し、これを加熱及び加圧して前記前記樹脂シート、Ｂステージシート又は前記プリプレグを硬化させるとともに被着材に密着させることで得られる。
【０１１８】
前記樹脂層（樹脂シート）、Ｂステージシート、及びプリプレグを硬化する硬化方法は特に制限されない。例えば、加熱及び加圧処理であることが好ましい。加熱及び加圧処理における加熱温度は特に限定されない。通常１００℃～２５０℃の範囲であり、好ましくは１３０℃～２３０℃の範囲である。また、加熱及び加圧処理における加圧条件は特に限定されない。通常１ＭＰａ～１０ＭＰａの範囲であり、好ましくは１ＭＰａ～５ＭＰａの範囲である。また、加熱及び加圧処理には、真空プレスが好適に用いられる。
【０１１９】
積層板の厚さは５００μｍ以下であることが好ましく、１００μｍ～３００μｍであることがより好ましい。厚さが５００μｍ以下であると可とう性に優れ、曲げ加工時にクラックが発生するのが抑えられ、厚さが３００μｍ以下の場合はその傾向がより向上する。また、厚さが１００μｍ以上の場合には作業性に優れる。
積層板の厚さは、マイクロメーターにより、任意の５箇所を測定したときの平均値をいう。
【０１２０】
＜金属基板＞

前記金属基板は、金属箔と、金属板と、前記金属箔と前記金属板との間に配置される硬化層と、を有する。前記硬化層は、前記エポキシ樹脂組成物から構成される樹脂層、前記Ｂステージシート及び前記プリプレグからなる群より選択される少なくとも１つの樹脂含有層の硬化層である。前記エポキシ樹脂組成物から形成される硬化層を有することで、熱伝導性に優れた積層板となる。

【０１２１】

前記金属箔としては特に制限されず、通常用いられる金属箔から適宜選択することができる。具体的には金箔、銅箔、アルミニウム箔等を挙げることができ、一般的には銅箔が用いられる。前記金属箔の厚みとしては、１μｍ～２００μｍが挙げられ、使用する電力等に応じて好適な厚みを選択することができる。

【０１２２】

また、前記金属箔として、ニッケル、ニッケル－リン、ニッケル－スズ合金、ニッケル－鉄合金、鉛、鉛－スズ合金等を中間層とし、この両表面に０．５μｍ～１５μｍの銅層と１０μｍ～１５０μｍの銅層とを設けた３層構造の複合箔、又はアルミニウムと銅箔とを複合した２層構造複合箔を用いることもできる。

【０１２３】

前記金属板は熱伝導率が高く、熱容量が大きい金属材料からなることが好ましい。具体的には、銅、アルミニウム、鉄、リードフレームに使われる合金等が例示できる。

【０１２４】

前記金属板の板厚は用途に応じて適宜選択することができる。例えば、前記金属板は、軽量化又は加工性を優先する場合はアルミニウムを、熱伝導性を優先する場合は銅を、というように目的を応じて材質を選定することができる。

金属板の厚みは特に制限されない。加工性の観点から、金属板の厚みは０．５ｍｍ以上５ｍｍ以下であることが好ましい。

【０１２５】

また、前記金属板は、生産性を高める観点から、必要分より大きなサイズで作製されて電子部品を実装した後に、使用するサイズに切断されることが好ましい。そのため、金属基板に用いる金属板は切断加工性に優れることが望ましい。

【０１２６】

前記金属板としてアルミニウムを用いる場合、アルミニウム又はアルミニウムを主成分とする合金を材質として選定できる。アルミニウム又はアルミニウムを主成分とする合金は、その化学組成と熱処理条件により多種類のものが入手可能である。中でも、切削し易い等の加工性が高く、かつ強度に優れた種類を選定することが好ましい。

【０１２７】

＜プリント配線板＞

本発明のプリント配線板は、配線層と、前記金属板と、前記配線層と前記金属板との間に配置される硬化層と、を有する。前記硬化層は、前記エポキシ樹脂組成物から構成される樹脂層、前記Ｂステージシート及び前記プリプレグからなる群より選択される少なくとも１つの樹脂含有層の硬化層である。前記エポキシ樹脂組成物から形成される硬化層を有することで、熱伝導性に優れたプリント配線板となる。

前記配線層は、既述の金属基板における金属箔を回路加工することにより製造することができる。前記金属箔の回路加工には、通常のフォトリソグラフィーによる方法が適用できる。

【０１２８】

前記プリント配線板の好ましい態様としては、例えば、特開２００９－２１４５２５号公報の段落番号００６４、及び特開２００９－２７５０８６号公報の段落番号００５６～００５９に記載のプリント配線板と同様のものを挙げることができる。

【０１２９】

尚、本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化して硬化物とした場合には、その中に含まれる窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度は、以下のようにして測定することができる。

前記硬化物を６００℃、３０分間、大気下で加熱してエポキシ樹脂などの樹脂分を分解して窒化ホウ素粒子を取り出す。得られた窒化ホウ素粒子について上述の方法で表面の酸素原子濃度を測定することができる。

【０１３０】

上記では硬化物の樹脂分を分解させ、窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度を測定しているが、「エポキシ樹脂組成物に添加する前；エポキシ樹脂組成物中；又はエポキシ樹脂組成物の硬化物中の窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度」と「硬化物の樹脂分を分解させた後の窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度」とでは殆ど差がないと考えられる。この理由としては、窒化ホウ素が酸化される温度が９００℃以上であり、窒化ホウ素粒子を６００℃で加熱しても酸素原子濃度に差が現れないと考えられるためである。

【実施例】

【０１３１】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」及び「％」は質量基準である。

【０１３２】

（実施例１）

体積平均粒子径４０μｍの窒化ホウ素粒子（水島合金鉄（株）商品名：ＨＰ－４０）に卓上型光表面処理装置（セン特殊光源（株）装置名：Ｐｈｏｔｏ　Ｓｕｒｆａｃｅ　Ｐｒｏｃｅｓｓｏｒ　ＰＬ２１－２００）を用いて、攪拌しながら２００Ｗの低圧水銀灯により１０分間紫外線照射した。

【０１３３】

紫外線の照射強度は、紫外線積算光量計（ＵＳＨＩＯ　ＵＩＴ－１５０）により２５４ｎｍ光の光量を測定し、２５４ｎｍ光の平均照射強度として求めた。より具体的には、表面処理装置に紫外線積算光量計を入れて照射強度を測定し、光量計に表示された値を１０秒毎に記録した。その後に記録した値の総和を紫外線照射時間で除して平均照射強度を求めた。

【０１３４】

紫外線照射した窒化ホウ素粒子をＸ線光電子分光装置（ＸＰＳ）（島津／ＫＲＡＴＯＳ社製：ＡＸＩＳ－ＨＳ）により、走査速度２０ｅＶ／ｍｉｎ（０．１ｅＶステップ）で測定した。詳細な測定条件としては、Ｘ線源として、モノクロＡｌ（管電圧；１５ｋＶ、管電流；１５ｍＡ）を使い、レンズ条件は、ＨＹＢＲＩＤ（分析面積；６００μｍ×１０００μｍ）とし、分解能は、Ｐａｓｓ　Ｅｎｅｒｇｙ　４０として測定した。測定により得られた、酸素、窒素、ホウ素及び炭素のピーク面積値をそれぞれの元素の感度係数で補正した。補正した、酸素、窒素、ホウ素及び炭素の総量に対する酸素の比を求めることにより、窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度を測定した。表面の酸素原子濃度は、２．５ａｔ％であった。

【０１３５】

測定により得られた、酸素、窒素、ホウ素及び炭素のピーク面積値にそれぞれの元素の感度係数で補正する方法は、具体的には、酸素に対しては、５２８ｅＶから５３７ｅＶのピーク面積値を、酸素に対する感度係数０．７８０で除し、窒素に対しては、３９５ｅＶから４０２ｅＶのピーク面積値を、窒素に対する感度係数０．４７７で除し、ホウ素に対しては、１８８ｅＶから１９４ｅＶのピーク面積値を、ホウ素に対する感度係数０．１５９で除し、炭素に対しては、２８２ｅＶから２８９ｅＶのピーク面積値を、炭素に対する感度係数０．２７８で除した。

【０１３６】

紫外線照射した窒化ホウ素粒子、液晶性エポキシ樹脂（１－（３－メチル－４－オキシラニメトキシフェニル）－４－（オキシラニルメトキシフェニル）－１－シクロヘキセン、一般式（１）で表される液晶性エポキシモノマー）（以下、「樹脂１」ともいう）と、硬化剤（１，５－ジアミノナフタレン）と、溶剤（シクロヘキサノン）と、を加えてエポキシ樹脂組成物を調製した。液晶性エポキシモノマー及び硬化剤の配合量は、液晶性エポ

キシモノマーのエポキシ基に対する硬化剤のアミンの活性水素のモル比が、１対１となるように調整した。また硬化後のエポキシ樹脂組成物における窒化ホウ素含有率が６０質量％となるように窒化ホウ素の添加量を調整した。

【０１３７】

調製したエポキシ樹脂組成物を、厚さ７５μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム上に、３００μｍの厚さで塗工した後、エポキシ樹脂組成物をＰＥＴフィルムで挟み、１４０℃、１ＭＰａ、２分間で真空プレスすることによりＢステージシートを得た。

【０１３８】

得られた半硬化物であるＢステージシートの周期構造由来の回折角度を、広角Ｘ線回折装置（リガク製ＲＩＮＴ２５００ＨＬ）により測定した。詳細な測定条件としては、Ｘ線源として、Ｃｕを用い、Ｘ線出力を５０ｋＶ、２５０ｍＡとし、発散スリット（ＤＳ）を１．０度とし、散乱スリット（ＳＳ）を１．０度とし、受光スリット（ＲＳ）を０．３ｍｍとし、走査速度を１．０度／分として測定した。

測定した回折角度を、下記ブラッグの式で１周期の長さに換算した。

【０１３９】

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

【０１４０】

ここで、ｄは１周期の長さ、θは回折角度、ｎは反射次数、λはＸ線波長（０．１５４０６ｎｍ）を示している。

【０１４１】

得られたＢステージシートの両面のＰＥＴフィルムを剥がし、代わりに表面が粗化された銅箔（古河電工社製、商品名：ＧＴＳ）で挟み１６０℃で真空プレスを行い、銅箔に圧着させた。これを更に、１４０℃で２時間、更に１９０℃で２時間加熱することにより硬化させ、シート状の銅圧着硬化物を得た。

【０１４２】

得られた銅圧着硬化物の両面の銅箔を２００ｇ／Ｌの過硫酸アンモニウム及び５ｍｌ／Ｌの硫酸の混合溶液を用いた酸エッチングにより除去し、シート状のエポキシ樹脂硬化物を得た。

【０１４３】

得られたシート状のエポキシ樹脂硬化物を１ｃｍ角に切出し、熱拡散率を測定するための試験片とした。フラッシュ法装置（Ｂｒｕｋｅｒ製、ＮＥＴＺＳＣＨ，ｎａｎｏｆｌａｓｈ　ＬＦＡ４４７）を用いて、切出した試験片の熱拡散率を測定し、これにアルキメデス法により測定した密度とＤＳＣ法により測定した比熱とを乗じて、厚さ方向の熱伝導率を求めた。

【０１４４】

得られたシート状のエポキシ樹脂硬化物の周期構造由来の回折角度を、Ｂステージシートの場合と同様にして測定した。

【０１４５】

エポキシ樹脂硬化物に含まれる窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度を測定するため、大気下において６００℃で３０分間加熱することにより樹脂分を分解させた。その後に残存した窒化ホウ素粒子の表面の酸素原子濃度をＸ線光電子分光装置（島津／ＫＲＡＴＯＳ社製：ＡＸＩＳ－ＨＳ）により、走査速度２０ｅＶ／ｍｉｎ（０．１ｅＶステップ）で測定した。得られた結果を表１に示す。

【０１４６】

詳細な測定条件としては、Ｘ線源として、モノクロＡｌ（管電圧；１５ｋＶ、管電流；１５ｍＡ）を使い、レンズ条件は、ＨＹＢＲＩＤ（分析面積；６００×１０００μｍ）とし、分解能は、Ｐａｓｓ　Ｅｎｅｒｇｙ　４０とした。

【０１４７】

（実施例２）

実施例１において、紫外線照射時間を２０分としたこと以外は同様の方法で窒化ホウ素粒子の処理を行った。処理した窒化ホウ素粒子を用いて、実施例１と同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。

【０１４８】

（実施例３）

実施例１において、紫外線照射時間を３０分としたこと以外は同様の方法で窒化ホウ素粒子の処理を行った。処理した窒化ホウ素粒子を用いて、実施例１と同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。

【０１４９】

（実施例４）

実施例３において、紫外線照射処理の前処理として、１５０℃の恒温槽で１０分間熱処理をしたこと以外は同様の方法で窒化ホウ素粒子の処理を行った。処理した窒化ホウ素粒子を用いて、実施例１と同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。

【０１５０】

（実施例５）

実施例４において、熱処理の温度を２５０℃としたこと以外は同様の方法で窒化ホウ素粒子の処理を行った。処理した窒化ホウ素粒子を用いて、実施例１と同様にエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。

【０１５１】

（実施例６）

実施例５において、熱処理の時間を３０分としたこと以外は同様の方法で窒化ホウ素粒子の処理を行った。処理した窒化ホウ素粒子を用いて、実施例１と同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。

【０１５２】

（実施例７）

実施例１において、体積平均粒子径４０μｍの窒化ホウ素粒子に、体積平均粒子径０．４μｍのアルミナ粒子（住友化学社製、商品名：ＡＡ０４）を加えた後、実施例１と同様に紫外線照射を施し、硬化後の樹脂における窒化ホウ素含有量が６０質量％、アルミナ粒子含有量が２０質量％となるようにエポキシ樹脂組成物を調製したこと以外は同様の方法でエポキシ樹脂組成物を得た。得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例１と同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。

【０１５３】

（実施例８）

実施例２において、体積平均粒子径４０μｍの窒化ホウ素粒子に、体積平均粒子径０．４μｍのアルミナ粒子（住友化学社製、商品名：ＡＡ０４）を加えた後、実施例２と同様に紫外線照射を施し、硬化後の樹脂における窒化ホウ素含有量が６０質量％、アルミナ粒子含有量が２０質量％となるようにエポキシ樹脂組成物を調製したこと以外は同様の方法でエポキシ樹脂組成物を得た。得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例２と同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。

【０１５４】

（実施例９）

実施例３において、体積平均粒子径４０μｍの窒化ホウ素粒子に、体積平均粒子径０．４μｍのアルミナ粒子（住友化学社製、商品名：ＡＡ０４）を加えた後、実施例３と同様に紫外線照射を施し、硬化後の樹脂における窒化ホウ素含有量が６０質量％、アルミナ粒子含有量が２０質量％となるようにエポキシ樹脂組成物を調製したこと以外は同様の方法でエポキシ樹脂組成物を得た。得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例３と同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた

。
【０１５５】
（実施例１０）
実施例４において、体積平均粒子径４０μｍの窒化ホウ素粒子に、体積平均粒子径０．４μｍのアルミナ粒子（住友化学社製、商品名：ＡＡ０４）を加えた後、実施例４と同様に熱処理と紫外線照射を施し、硬化後の樹脂における窒化ホウ素含有量が６０質量％、アルミナ粒子含有量が２０質量％となるようにエポキシ樹脂組成物を調製したこと以外は同様の方法でエポキシ樹脂組成物を得た。得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例４と同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。
【０１５６】
（実施例１１）
実施例５において、体積平均粒子径４０μｍの窒化ホウ素粒子に、体積平均粒子径０．４μｍのアルミナ粒子（住友化学社製、商品名：ＡＡ０４）を加えた後、実施例５と同様に熱処理と紫外線照射を施し、硬化後の樹脂における窒化ホウ素含有量が６０質量％、アルミナ粒子含有量が２０質量％となるようにエポキシ樹脂組成物を調製したこと以外は同様の方法でエポキシ樹脂組成物を得た。得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例５と同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。
【０１５７】
（実施例１２）
実施例６において、体積平均粒子径４０μｍの窒化ホウ素粒子に、体積平均粒子径０．４μｍのアルミナ粒子（住友化学社製、商品名：ＡＡ０４）を加えた後、実施例６と同様に熱処理と紫外線照射を施し、硬化後の樹脂における窒化ホウ素含有量が６０質量％、アルミナ粒子含有量が２０質量％となるようにエポキシ樹脂組成物を調製したこと以外は同様の方法でエポキシ樹脂組成物を得た。得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例６と同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。
【０１５８】
（比較例１）
実施例６において、液晶性エポキシ樹脂（１－（３－メチル－４－オキシラニメトキシフェニル）－４－（オキシラニメトキシフェニル）－１－シクロヘキセンをエポキシモノマー（三菱化学製：ｊＥＲ８２８、一般式（１）とは異なる）に代えたこと以外は同様に実施例６と同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、実施例１と同様に１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。
【０１５９】
（比較例２）
窒化ホウ素粒子を処理せずに、実施例１と同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。
【０１６０】
（比較例３）
実施例１において、紫外線照射時間を６秒としたこと以外は同様の方法で窒化ホウ素粒子の処理を行った。処理した窒化ホウ素粒子を用いて、実施例１と同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。
【０１６１】
（比較例４）
窒化ホウ素粒子に１５０℃の恒温槽で１０分間熱処理をした。処理した窒化ホウ素粒子を用いて、実施例１と同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。
【０１６２】

（比較例５）
窒化ホウ素粒子とアルミナ粒子を加熱処理も紫外線照射処理も行わずに、実施例７と同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。
【０１６３】
（比較例６）
実施例７において、窒化ホウ素粒子とアルミナ粒子の紫外線照射時間を６秒としたこと以外は同様の方法で粒子の処理を行った。実施例７と同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。
【０１６４】
（比較例７）
実施例７において、紫外線照射の代わりに１５０℃の恒温槽で１０分間熱処理をしたこと以外は同様にＢステージシート及びエポキシ樹脂硬化物を作製し、１周期の長さ及び熱伝導率を求めた。
【０１６５】

【表１】

	粒子	熱処理温度（℃）	熱処理時間（分）	平均照射強度（mW/cm^2）	照射時間（分）	照射量（mJ/cm^2）	酸素原子濃度（at%）	エポキシモノマー	周期長 半硬化	周期長 硬化	熱伝導率（W/m・K）
実施例1	窒化ホウ素	—	—	7	10	4200	2.5	1－（3－メチル－4－オキシラニメトキシフェニル）－4－（オキシラニルメトキシフェニル）－1－シクロヘキセン	2.5	2.5	6.1
実施例2	窒化ホウ素	—	—	7	20	8400	2.6		2.5	2.5	6.2
実施例3	窒化ホウ素	—	—	7	30	12600	2.7		2.5	2.5	6.4
実施例4	窒化ホウ素	150	10	7	30	12600	2.7		2.5	2.5	6.4
実施例5	窒化ホウ素	250	10	7	30	12600	2.7		2.5	2.5	6.4
実施例6	窒化ホウ素	250	30	7	30	12600	2.7		2.5	2.5	6.6
実施例7	窒化ホウ素、アルミナ	—	—	7	10	4200	—		2.5	2.5	7.6
実施例8	窒化ホウ素、アルミナ	—	—	7	20	8400	—		2.5	2.5	7.7
実施例9	窒化ホウ素、アルミナ	—	—	7	30	12600	—		2.5	2.5	7.9
実施例10	窒化ホウ素、アルミナ	150	10	7	30	12600	—		2.5	2.5	7.9
実施例11	窒化ホウ素、アルミナ	250	10	7	30	12600	—		2.5	2.5	7.9
実施例12	窒化ホウ素、アルミナ	250	30	7	30	12600	—		2.5	2.5	8.1
比較例1	窒化ホウ素	250	30	7	30	12600	2.7	JER828	—	—	5.6
比較例2	窒化ホウ素	—	—	—	—	—	1.1	1－（3－メチル－4－オキシラニメトキシフェニル）－4－（オキシラニルメトキシフェニル）－1－シクロヘキセン	—	—	4.3
比較例3	窒化ホウ素	—	—	7	0.1	42	1.2		—	—	4.4
比較例4	窒化ホウ素	150	10	—	—	—	1.3		—	—	4.4
比較例5	窒化ホウ素、アルミナ	—	—	—	—	—	—		—	—	5.3
比較例6	窒化ホウ素、アルミナ	—	—	7	0.1	42	—		—	—	5.4
比較例7	窒化ホウ素、アルミナ	150	10	—	—	—	—		—	—	5.4

【０１６６】

表１より、比較例１のエポキシモノマーが液晶性でないために周期構造が確認されないのに対し、実施例１～６は、エポキシ樹脂硬化物が１周期あたり２．５ｎｍの周期構造を有し、熱伝導率が高くなっていることが分かる。

また、表面の酸素原子濃度が１．５ａｔ％未満である窒化ホウ素粒子を用いた比較例２～４、更には比較例５～７では、周期構造が確認されなかった。そして、実施例１～１２と比較例２～７を比べると、実施例１～１２のいずれの実施例も比較例２～７のいずれの比較例よりも熱伝導率が高い。よって、表面の酸素原子濃度が１．５ａｔ％未満の窒化ホウ素粒子が存在すると、液晶性エポキシ樹脂が周期構造を形成しなくなってしまうため、熱伝導率が低下することが分かる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
Ｂ３２Ｂ	*15/08*	*(2006.01)*	Ｂ３２Ｂ	15/08	Ｊ	
Ｈ０５Ｋ	*1/03*	*(2006.01)*	Ｈ０５Ｋ	1/03	６１０Ｌ	
Ｈ０５Ｋ	*1/05*	*(2006.01)*	Ｈ０５Ｋ	1/03	６１０Ｒ	
			Ｈ０５Ｋ	1/05	Ａ	

(72)発明者　田中　慎吾
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者　北條　房郎
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所日立研究所内

Ｆターム(参考) 4F072 AA04 AA05 AA07 AB09 AB28 AD28 AE01 AE14 AF05 AG03
AG19 AH02 AH22 AJ03 AJ04 AJ22 AK05 AK14 AL12 AL13
4F100 AA14 AA14B AA19B AB01A AB01C AB17 AB33A AK42 AK53 AK53B
AL05 AL05B BA03 BA07 CA02B DE01 DE01B DH01B EJ08B EJ54
GB41 JJ01 YY00B
4J002 CD051 CD121 CD131 DK006 EL137 EN007 EV027 FD010 FD016 FD147
GF00 GQ05
4J036 AD07 AD09 AD10 AD11 AD12 AD13 AD17 DA01 DB06 DB15
DC02 DC27 DD02 FA04 JA08 JA11
5E315 BB02 BB03 BB04 BB05 GG01