

(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2012-116146

(P2012-116146A)

(43) 公開日 平成24年6月21日(2012.6.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 15/092 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 S	4 F 1 0 0
H O 1 B 17/62 (2006.01)	H O 1 B 17/62	4 J 0 0 4
H O 1 B 3/00 (2006.01)	H O 1 B 3/00 A	4 J 0 4 0
C O 9 J 7/00 (2006.01)	C O 9 J 7/00	5 G 3 0 3
C O 9 J 201/00 (2006.01)	C O 9 J 201/00	5 G 3 3 3

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-269525 (P2010-269525)
 (22) 出願日 平成22年12月2日 (2010.12.2)

(71) 出願人 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 100086597
 弁理士 官▲崎▼ 主税
 (74) 代理人 100095382
 弁理士 目次 誠
 (74) 代理人 100148150
 弁理士 石村 知之
 (74) 代理人 100134566
 弁理士 中山 和俊
 (72) 発明者 近藤 峻右
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

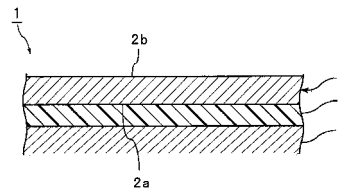
(54) 【発明の名称】 絶縁シート及び積層構造体

(57) 【要約】

【課題】 接着対象部材である銅により形成された導電層に対する硬化物の接着性が良好であり、更に硬化物の耐水性及び耐湿性に優れている絶縁シートを提供する。

【解決手段】 本発明に係る絶縁シートは、熱伝導率が10 W / m · K以上である熱伝導体を導電層に接着するために用いられる。本発明に係る絶縁シートは、重量平均分子量が1万以上であるポリマーと、重量平均分子量が1万未満であり、かつエポキシ基又はオキセタン基を有する硬化性化合物と、硬化剤と、フィラーと、チタン系又はジルコン系のカップリング剤とを含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱伝導率が 10 W / m · K 以上である熱伝導体を銅により形成された導電層に接着するために用いられる絶縁シートであって、

重量平均分子量が 1 万以上であるポリマーと、

重量平均分子量が 1 万未満であり、かつエポキシ基又はオキセタン基を有する硬化性化合物と、

硬化剤と、

フィラーと、

チタン系又はジルコン系の第 1 のカップリング剤とを含む、絶縁シート。

10

【請求項 2】

シラン系の第 2 のカップリング剤をさらに含み、

前記第 2 のカップリング剤が、エポキシ基を有するか、又は前記硬化性化合物もしくは前記硬化剤と反応可能な官能基を有する、請求項 1 に記載の絶縁シート。

【請求項 3】

前記第 2 のカップリング剤が、エポキシ基を有するシラン系のカップリング剤である、請求項 2 に記載の絶縁シート。

【請求項 4】

絶縁シート 100 体積%中、前記フィラーの含有量が 30 体積%以上、90 体積%以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の絶縁シート。

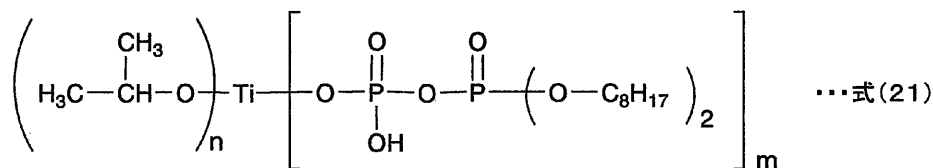
20

【請求項 5】

前記第 1 のカップリング剤が、下記式 (21) ~ (23) の内のいずれかで表されるチタン系のカップリング剤である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の絶縁シート。

【化 1】

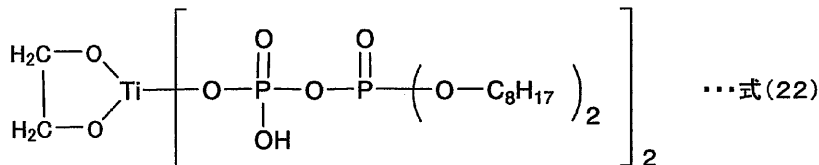
【化 1】



30

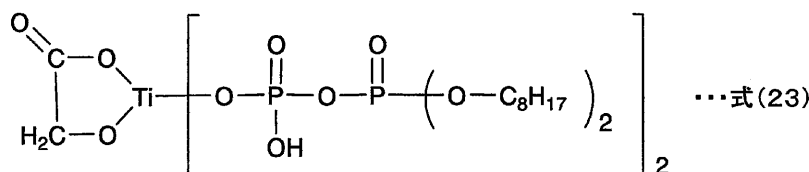
上記式 (21) 中、n 及び m はそれぞれ 1 ~ 3 の整数を示し、n と m との合計は 4 である。

【化 2】



40

【化 3】



【請求項 6】

前記ポリマーが、芳香族骨格を有し、かつ重量平均分子量が 3 万 5 千以上であるポリマーである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の絶縁シート。

【請求項 7】

50

前記フィラーが、アルミナ、合成マグネサイト、結晶性シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化亜鉛及び酸化マグネシウムからなる群から選択された少なくとも1種である、請求項1～6のいずれか1項に記載の絶縁シート。

【請求項8】

前記硬化性化合物が、芳香族骨格とエポキシ基とを有し、かつ重量平均分子量が600以下であるエポキシモノマー、又は芳香族骨格とオキセタン基とを有し、かつ重量平均分子量が600以下であるオキセタンモノマーを含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の絶縁シート。

【請求項9】

前記ポリマーと前記硬化性化合物と前記硬化剤と前記カップリング剤とを含む絶縁シート中の樹脂成分の合計100重量%中、前記ポリマーの含有量が20重量%以上、60重量%以下、かつ前記硬化性化合物の含有量が10重量%以上、60重量%以下である、請求項1～8のいずれか1項に記載の絶縁シート。

10

【請求項10】

前記硬化剤が、フェノール樹脂、ジシアンジアミド又は芳香族骨格もしくは脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物である、請求項1～9のいずれか1項に記載の絶縁シート。

【請求項11】

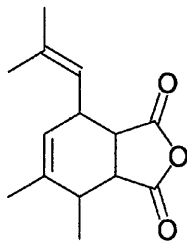
前記硬化剤が、多脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物、又はテルペン系化合物と無水マレイン酸との付加反応により得られた脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物である、請求項10に記載の絶縁シート。

20

【請求項12】

前記硬化剤が、下記式(1)～(4)の内のいずれかで表される酸無水物である、請求項11に記載の絶縁シート。

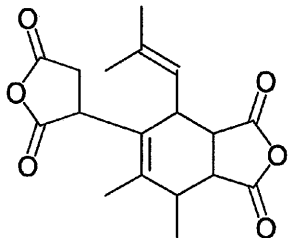
【化4】



…式(1)

30

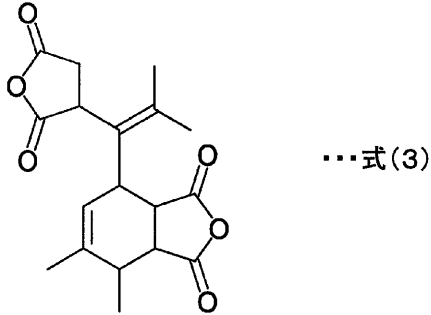
【化5】



…式(2)

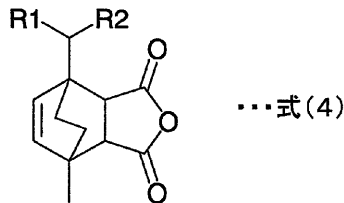
40

【化 6】



10

【化 7】



上記式(4)中、R1及びR2はそれぞれ水素、炭素数1～5のアルキル基又は水酸基を示す。

20

【請求項 13】

熱伝導率が10W/m・K以上である熱伝導体と、
前記熱伝導体の少なくとも一方の表面に積層された絶縁層と、
前記絶縁層の前記熱伝導体が積層された表面とは反対側の表面に積層された導電層とを
備え、

前記絶縁層が、請求項1～12のいずれか1項に記載の絶縁シートを硬化させることにより形成されている、積層構造体。

【請求項 14】

前記熱伝導体が金属である、請求項13に記載の積層構造体。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝導率が10W/m・K以上である熱伝導体を銅により形成された導電層に接着するために用いられる絶縁シートに関し、より詳細には、硬化後の硬化物の接着性が高く、かつ硬化物の耐水性及び耐湿性が良好である絶縁シート、並びに該絶縁シートを用いた積層構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

電子機器及び通信機器では、絶縁層を有するプリント配線板が用いられている。該絶縁層は、ペースト状又はシート状の絶縁接着材料を用いて形成されている。

40

【0003】

上記絶縁接着材料の一例として、下記の特許文献1には、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂用硬化剤、硬化促進剤、エラストマー及び無機充填剤を含む接着剤組成物を、ガラスクロスに含浸させた絶縁接着シートが開示されている。

【0004】

ガラスクロスを含まない絶縁接着材料も知られている。例えば、下記の特許文献2の実施例には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、フェノールノボラック、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及びアルミナを含む絶縁接着剤が開示されている。ここでは、エポキシ樹脂の硬化剤としては、3級アミン、酸無水物、イミダゾール化合物、ポリフェノール樹脂及びマ

50

スクイソシアネート等が挙げられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-342238号公報

【特許文献2】特開平8-332696号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に記載の絶縁接着シートでは、ハンドリング性を高めるために、ガラスクロスが用いられている。ガラスクロスを含む絶縁接着シートでは、薄膜化が困難であり、かつレーザー加工又はドリル穴開け加工等の各種加工が困難である。また、ガラスクロスを含む絶縁接着シートの硬化物の熱伝導率は比較的低いため、十分な放熱性が得られないことがある。さらに、ガラスクロスに接着剤組成物を含浸させるために、特殊な含浸設備を用意しなければならない。

10

【0007】

特許文献2に記載の絶縁接着剤では、ガラスクロスが用いられていないため、未硬化状態ではそれ自体が自立性を有するシートではない。このため、絶縁接着剤のハンドリング性が低い。

【0008】

20

さらに、特許文献1に記載の絶縁接着シートでは、シランカップリング剤が用いられていないため、絶縁接着シートの硬化物の接着性が低かったり、硬化後の硬化物の耐水性及び耐湿性が低かったりすることがある。また、特許文献2に記載の絶縁接着剤では、グリシドキシプロピルトリメトキシシランが用いられているものの、このシランカップリング剤を用いただけでは、絶縁接着剤の硬化物の接着性、耐水性及び耐湿性を十分に高くできない場合があった。

【0009】

本発明の目的は、熱伝導率が $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である熱伝導体を銅により形成された導電層に接着するために用いられ、接着対象部材である銅により形成された導電層に対する硬化物の接着性が良好であり、更に硬化物の耐水性及び耐湿性に優れている絶縁シート、並びに該絶縁シートを用いた積層構造体を提供することである。

30

【0010】

本発明の限定的な目的は、硬化物の接着性、耐水性及び耐湿性が良好であるだけでなく、未硬化状態でのハンドリング性に優れている絶縁シート、並びに該絶縁シートを用いた積層構造体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の広い局面によれば、熱伝導率が $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である熱伝導体を銅により形成された導電層に接着するために用いられる絶縁シートであって、重量平均分子量が1万以上であるポリマーと、重量平均分子量が1万未満であり、かつエポキシ基又はオキセタン基を有する硬化性化合物と、硬化剤と、フィラーと、チタン系又はジルコン系の第1のカップリング剤とを含む、絶縁シートが提供される。

40

【0012】

本発明に係る絶縁シートは、シラン系の第2のカップリング剤をさらに含み、該第2のカップリング剤が、エポキシ基を有するか、又は上記硬化性化合物もしくは上記硬化剤と反応可能な官能基を有することが好ましい。該第2のカップリング剤は、エポキシ基を有するシラン系のカップリング剤であることが好ましい。

【0013】

絶縁シート100体積%中、上記フィラーの含有量は、30体積%以上、90体積%以下であることが好ましい。

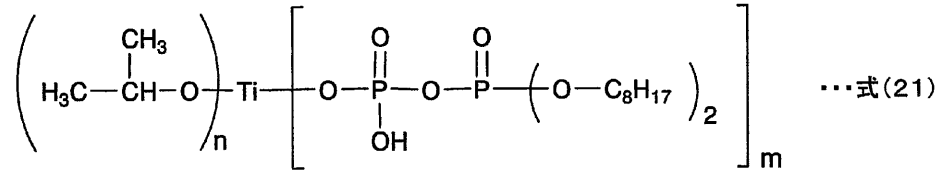
50

【0014】

上記第1のカップリング剤は、下記式(21)~(23)の内のいずれかで表されるチタン系のカップリング剤であることが好ましい。

【0015】

【化1】



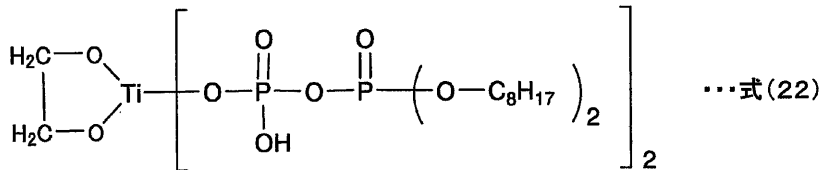
10

【0016】

上記式(21)中、n及びmはそれぞれ1~3の整数を示し、nとmとの合計は4である。

【0017】

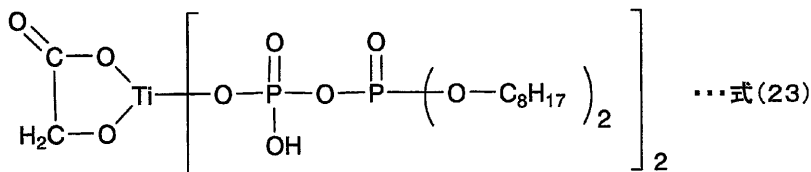
【化2】



20

【0018】

【化3】



30

【0019】

上記ポリマーは、芳香族骨格を有し、かつ重量平均分子量が3万5千以上であるポリマーであることが好ましい。

【0020】

上記フィラーは、アルミナ、合成マグネサイト、結晶性シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化亜鉛及び酸化マグネシウムからなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。

40

【0021】

上記硬化性化合物は、芳香族骨格とエポキシ基とを有し、かつ重量平均分子量が600以下であるエポキシモノマー、又は芳香族骨格とオキセタン基とを有し、かつ重量平均分子量が600以下であるオキセタンモノマーを含有することが好ましい。

【0022】

上記ポリマーと上記硬化性化合物と上記硬化剤と上記カップリング剤とを含む絶縁シート中の樹脂成分の合計100重量%中、上記ポリマーの含有量が20重量%以上、60重量%以下、かつ上記硬化性化合物の含有量が10重量%以上、60重量%以下であることが好ましい。

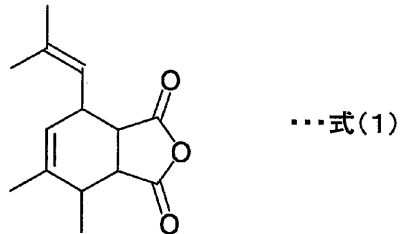
【0023】

50

上記硬化剤は、フェノール樹脂、ジシアンジアミド又は芳香族骨格もしくは脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物であることが好ましい。上記硬化剤は、多脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物、又はテルペン系化合物と無水マレイン酸との付加反応により得られた脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物であることが好ましい。上記硬化剤は、下記式(1)～(4)の内のいずれかで表される酸無水物であることが好ましい。

【0024】

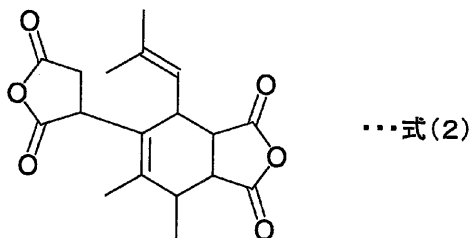
【化4】



10

【0025】

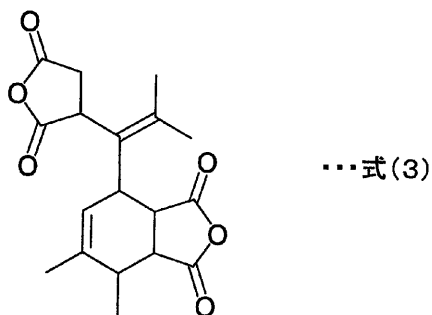
【化5】



20

【0026】

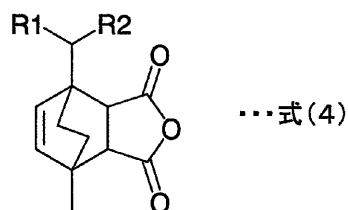
【化6】



30

【0027】

【化7】



40

【0028】

上記式(4)中、R₁及びR₂はそれぞれ水素、炭素数1～5のアルキル基又は水酸基

50

を示す。

【0029】

本発明に係る積層構造体は、熱伝導率が10W/m・K以上である熱伝導体と、該熱伝導体の少なくとも一方の表面に積層された絶縁層と、該絶縁層の上記熱伝導体が積層された表面とは反対側の表面に積層された導電層とを備えており、上記絶縁層が、本発明に従って構成された絶縁シートを硬化させることにより形成されている。

【0030】

上記熱伝導体は金属であることが好ましい。

【発明の効果】

【0031】

本発明に係る絶縁シートは、重量平均分子量が1万以上であるポリマーと、重量平均分子量が1万未満であり、かつエポキシ基又はオキセタン基を有する硬化性化合物と、硬化剤と、フィラーと、チタン系又はジルコン系の第1のカップリング剤とを含むので、絶縁シートの硬化物の接着対象部材に対する接着性を良好にすることができる。特に、チタン系又はジルコン系の第1のカップリング剤の使用により、絶縁シートの硬化物の銅により形成された導電層に対する接着性を高くすることができる。さらに、絶縁シートの硬化物の耐水性及び耐湿性を高くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係る積層構造体を模式的に示す部分切欠正面断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下、本発明の詳細を説明する。

【0034】

本発明に係る絶縁シートは、重量平均分子量が1万以上であるポリマー(A)と、重量平均分子量が1万未満であり、かつエポキシ基又はオキセタン基を有する硬化性化合物(B)と、硬化剤(C)と、フィラー(D)と、チタン系又はジルコン系の第1のカップリング剤(E1)とを含む。

【0035】

上記組成の採用により、絶縁シートの接着対象部材である導電層及び熱伝導体に対する接着性を高くすることができる。この結果、絶縁シートの硬化物の接着対象部材である導電層及び熱伝導体に対する接着性も高くなる。特に、本発明者は、上記成分(A)~(D)とともに特定の上記第1のカップリング剤(E1)を用いることにより、絶縁シートの硬化物の銅により形成された導電層に対する接着性を高くすることができることを見出した。更に、上記組成の採用により、絶縁シートの硬化物の耐水性及び耐湿性を高くすることができる。更に、上記組成の採用により、未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性を高めることもできる。

【0036】

また、本発明に係る絶縁シートは、シラン系の第2のカップリング剤(E2)をさらに含み、該第2のカップリング剤(E2)が、エポキシ基を有するか、又は硬化性化合物(B)もしくは硬化剤(C)と反応可能な官能基を有することが好ましい。第2のカップリング剤(E2)を第1のカップリング剤(E1)と併用することにより、絶縁シートの硬化物の銅により形成された導電層に対する接着性をより一層高くすることができ、絶縁シートの硬化物の耐水性及び耐湿性をより一層高くすることができる。

【0037】

以下、先ず本発明に係る絶縁シートに含まれている各成分の詳細を説明する。

【0038】

(ポリマー(A))

本発明に係る絶縁シートに含まれているポリマー(A)は、重量平均分子量が1万以上

10

20

30

40

50

であれば特に限定されない。ポリマー(A)は、芳香族骨格を有することが好ましい。この場合には、硬化物の耐熱性がより一層高くなる。ポリマー(A)が芳香族骨格を有する場合には、芳香族骨格をポリマー全体のいずれかの部分に有していればよく、主鎖骨格内に有していてもよく、側鎖中に有していてもよい。ポリマー(A)は、芳香族骨格を主鎖骨格内に有することが好ましい。この場合には、硬化物の耐熱性がより一層高くなる。ポリマー(A)は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0039】

上記芳香族骨格は特に限定されない。上記芳香族骨格の具体例としては、ナフタレン骨格、フルオレン骨格、ピフェニル骨格、アントラセン骨格、ピレン骨格、キサンテン骨格、アダマンタン骨格及びビスフェノールA型骨格等が挙げられる。なかでも、ピフェニル骨格又はフルオレン骨格が好ましい。この場合には、硬化物の耐熱性がより一層高くなる。

10

【0040】

ポリマー(A)として、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂などの硬化性樹脂等を用いることができる。

【0041】

上記熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂は、特に限定されない。上記熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂としては、例えば、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン及びポリエーテルケトン等の熱可塑性樹脂が挙げられる。また、上記熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂として、熱可塑性ポリイミド、熱硬化性ポリイミド、ベンゾオキサジン、及びポリベンゾオキサゾールとベンゾオキサジンの反応物などのスーパーエンブラと呼ばれる耐熱性樹脂群等を使用できる。上記熱可塑性樹脂及び上記熱硬化性樹脂はそれぞれ、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の内のいずれか一方が用いられてもよく、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とが併用されてもよい。

20

【0042】

ポリマー(A)は、スチレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体又はフェノキシ樹脂であることが好ましく、フェノキシ樹脂であることがより好ましい。この好ましいポリマーの使用により、硬化物の酸化劣化を防止でき、かつ耐熱性をより一層高めることができる。特に、フェノキシ樹脂の使用により、硬化物の耐熱性をより一層高めることができる。

30

【0043】

上記スチレン系重合体として、具体的には、スチレン系モノマーの単独重合体、又はスチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合体等を用いることができる。中でも、スチレン-メタクリル酸グリシジルの構造を有するスチレン系重合体が好ましい。

【0044】

上記スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン及び3,4-ジクロロスチレン等が挙げられる。

40

【0045】

上記アクリル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸グリシジル、-ヒドロキシアクリル酸エチル、-アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸ジメチルアミノエチル及びメタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

50

【0046】

上記フェノキシ樹脂は、具体的には、例えばエピハロヒドリンと2価フェノール化合物とを反応させて得られる樹脂、又は2価のエポキシ化合物と2価のフェノール化合物とを反応させて得られる樹脂である。

【0047】

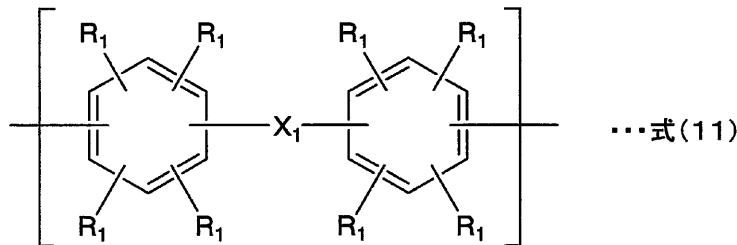
上記フェノキシ樹脂は、ビスフェノールA型骨格、ビスフェノールF型骨格、ビスフェノールA/F混合型骨格、ナフタレン骨格、フルオレン骨格、ビフェニル骨格、アントラセン骨格、ピレン骨格、キサンテン骨格、アダマンタン骨格及びジシクロペンタジエン骨格からなる群から選択された少なくとも1つの骨格を有することが好ましい。中でも、上記フェノキシ樹脂は、ビスフェノールA型骨格、ビスフェノールF型骨格、ビスフェノールA/F混合型骨格、ナフタレン骨格、フルオレン骨格及びビフェニル骨格からなる群から選択された少なくとも1種の骨格を有することがより好ましく、フルオレン骨格及びビフェニル骨格の内の少なくとも1種の骨格を有することが更に好ましい。これらの好ましい骨格を有するフェノキシ樹脂の使用により、硬化物の耐熱性がさらに一層高くなる。

【0048】

上記フェノキシ樹脂は、主鎖中に多環式芳香族骨格を有することが好ましい。また、上記フェノキシ樹脂は、下記式(11)~(16)で表される骨格の内の少なくとも1つの骨格を主鎖中に有することがより好ましい。

【0049】

【化8】



10

20

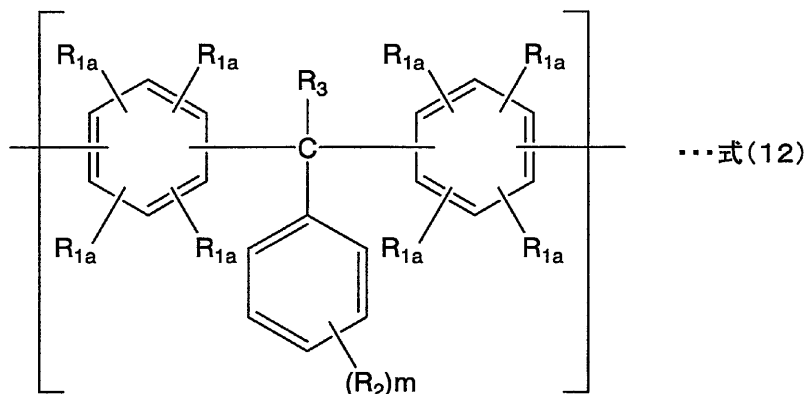
【0050】

上記式(11)中、 R_1 は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1~10の炭化水素基又はハロゲン原子であり、 X_1 は単結合、炭素数1~7の2価の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-CO-$ である。

30

【0051】

【化9】



40

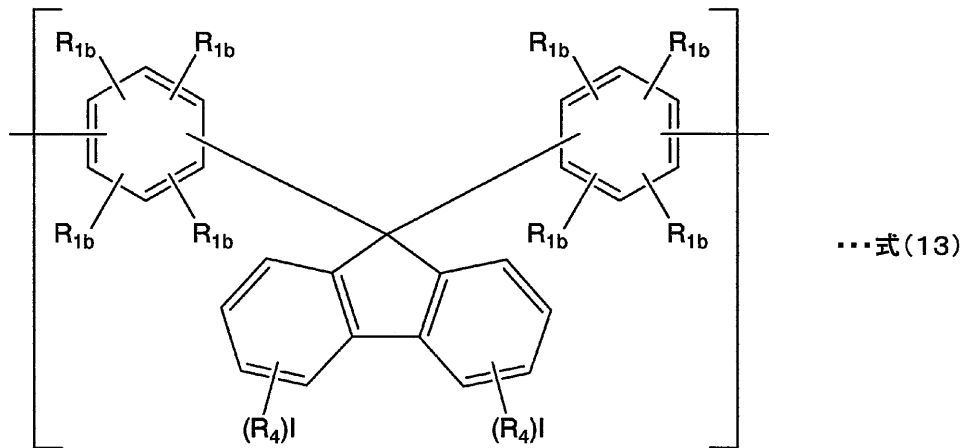
【0052】

上記式(12)中、 R_{1a} は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1~10の炭化水素基又はハロゲン原子であり、 R_2 は、水素原子、炭素数1~10の炭化水素基又はハロゲン原子であり、 R_3 は、水素原子又は炭素数1~10の炭化水素基であり、 m は0~5の整数である。

50

【 0 0 5 3 】

【 化 1 0 】



10

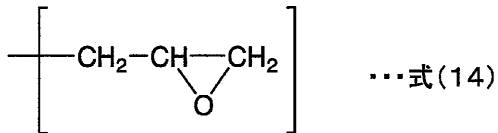
【 0 0 5 4 】

上記式(13)中、 R_{1b} は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1~10の炭化水素基又はハロゲン原子であり、 R_4 は互いに同一であっても異なってもよく水素原子、炭素数1~10の炭化水素基又はハロゲン原子であり、 l は0~4の整数である。

20

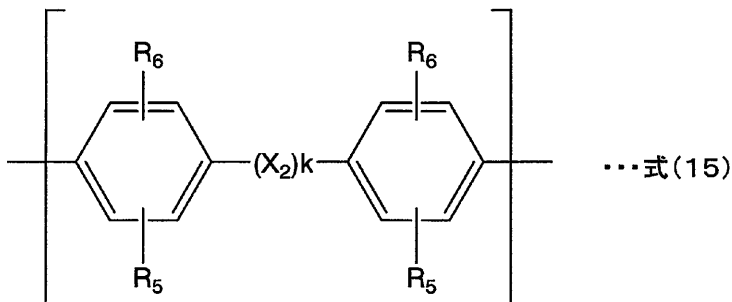
【 0 0 5 5 】

【 化 1 1 】



【 0 0 5 6 】

【 化 1 2 】



30

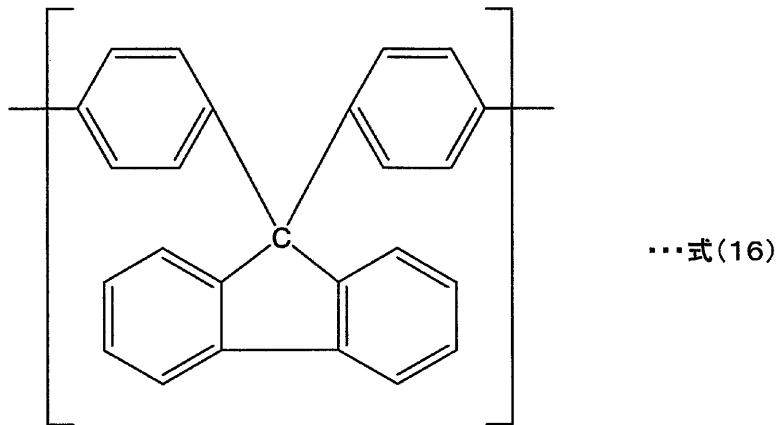
【 0 0 5 7 】

上記式(15)中、 R_5 及び R_6 は水素原子、炭素数1~5のアルキル基又はハロゲン原子であり、 X_2 は $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、又は $-O-$ であり、 k は0又は1である。

40

【 0 0 5 8 】

【化13】



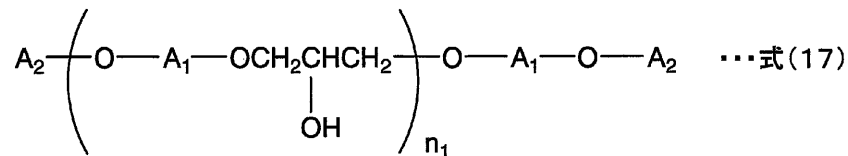
10

【0059】

ポリマー(A)として、例えば、下記式(17)又は下記式(18)で表されるフェノキシ樹脂が好適に用いられる。

【0060】

【化14】



20

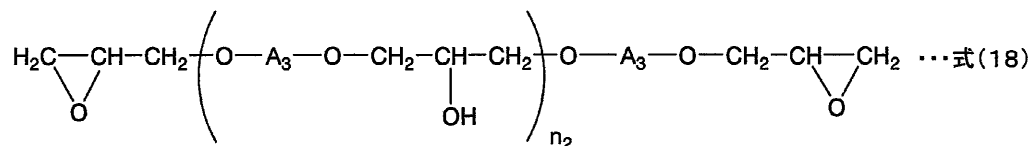
【0061】

上記式(17)中、 A_1 は上記式(11)~(13)の内のいずれかで表される構造を有し、かつその構成は上記式(11)で表される構造が0~60モル%、上記式(12)で表される構造が5~95モル%、及び上記式(13)で表される構造が5~95モル%であり、 A_2 は水素原子、又は上記式(14)で表される基であり、 n_1 は平均値で25~500の数である。上記式(17)中、上記式(11)で表される構造は含まれていなくてもよい。

30

【0062】

【化15】



40

【0063】

上記式(18)中、 A_3 は上記式(15)又は上記式(16)で表される構造を有し、 n_2 は少なくとも21以上の値である。

【0064】

ポリマー(A)のガラス転移温度 T_g は、好ましくは60以上、より好ましくは90以上、好ましくは200以下、より好ましくは180以下である。ポリマー(A)の T_g が上記下限以上であると、樹脂が熱劣化し難い。ポリマー(A)の T_g が上記上限以下であると、ポリマー(A)と他の樹脂との相溶性が高くなる。この結果、未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性がより一層良好になり、かつ絶縁シートの硬化物の耐熱性がより一層高くなる。

【0065】

50

ポリマー（Ａ）がフェノキシ樹脂である場合には、フェノキシ樹脂のガラス転移温度 T_g は、好ましくは 95 以上、より好ましくは 110 以上、好ましくは 200 以下、より好ましくは 180 以下である。フェノキシ樹脂の T_g が上記下限以上であると、樹脂の熱劣化をより一層抑制できる。フェノキシ樹脂の T_g が上記上限以下であると、フェノキシ樹脂と他の樹脂との相溶性が高くなる。この結果、未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性、並びに硬化物の耐熱性がより一層高くなる。

【0066】

ポリマー（Ａ）の重量平均分子量は、10000 以上である。ポリマー（Ａ）の重量平均分子量は、好ましくは 35000 以上、より好ましくは 40000 以上、好ましくは 100000 以下、より好ましくは 250000 以下である。ポリマー（Ａ）の重量平均分子量が上記下限以上であると、絶縁シートが熱劣化し難い。ポリマー（Ａ）の重量平均分子量が上記上限以下であると、ポリマー（Ａ）と他の樹脂との相溶性が高くなる。この結果、未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性がより一層良好になり、並びに硬化物の耐熱性がより一層高くなる。

10

【0067】

なお、本明細書において、重量平均分子量とは、重合体ではない場合、及び構造式が特定できる場合は、当該構造式から算出できる分子量を意味する。また、重合体である場合は、重量平均分子量を意味する。

【0068】

ポリマー（Ａ）は、原材料として添加されていてもよく、本発明に係る絶縁シートの作製時における攪拌、塗工及び乾燥などの各工程中における反応を利用して生成されたポリマーであってもよい。

20

【0069】

ポリマー（Ａ）と硬化性化合物（Ｂ）と硬化剤（Ｃ）カップリング剤とを含む絶縁シートに含まれている全樹脂成分（以下、全樹脂成分 X と略記することがある）の合計 100 重量％中、ポリマー（Ａ）の含有量は 20 重量％以上、60 重量％以下であることが好ましい。全樹脂成分 X の合計 100 重量％中のポリマー（Ａ）の含有量は、より好ましくは 30 重量％以上、より好ましくは 50 重量％以下である。ポリマー（Ａ）の含有量が上記下限以上であると、未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性がより一層良好になる。ポリマー（Ａ）の含有量が上記上限以下であると、フィラー（Ｄ）の分散が容易になる。なお、全樹脂成分 X とは、ポリマー（Ａ）、硬化性化合物（Ｂ）、硬化剤（Ｃ）、カップリング剤及び必要に応じて添加される他の樹脂成分の総和をいう。全樹脂成分 X には、フィラー（Ｄ）は含まれない。絶縁シートが第 2 のカップリング剤（E2）を含まない場合には、全樹脂成分 X には、カップリング剤として、第 2 のカップリング剤（E2）は含まれず、第 1 のカップリング剤（E1）のみが含まれる。絶縁シートが第 2 のカップリング剤（E2）を含む場合には、全樹脂成分 X には、カップリング剤として、第 1 のカップリング剤（E1）と第 2 のカップリング剤（E2）とが含まれる。

30

【0070】

（エポキシ基又はオキセタン基を有する硬化性化合物（Ｂ））

本発明に係る絶縁シートに含まれている硬化性化合物（Ｂ）は、重量平均分子量が 1 万未満であり、かつエポキシ基又はオキセタン基（オキセタニル基）を有していれば特に限定されない。重量平均分子量が 1 万未満である硬化性化合物（Ｂ）は、重量平均分子量が 1 万以上であるポリマー（Ａ）と異なる。また、硬化性化合物（Ｂ）には、エポキシ基を有するカップリング剤（E2）は含まれない。エポキシ基又はオキセタン基を有する硬化性化合物（Ｂ）として、従来公知のエポキシ化合物又はオキセタン化合物を用いることができる。硬化性化合物（Ｂ）は、硬化剤（Ｃ）の作用により硬化する。硬化性化合物（Ｂ）は 1 種のみが用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。

40

【0071】

硬化性化合物（Ｂ）は、エポキシ基を有するエポキシ化合物（B1）を含んでいてもよく、オキセタン基を有するオキセタン化合物（B2）を含んでいてもよい。

50

【0072】

硬化物の耐熱性及び絶縁破壊特性をより一層高める観点からは、硬化性化合物（B）は、芳香族骨格を有することが好ましい。

【0073】

エポキシ基を有するエポキシ化合物（B1）の具体例としては、ビスフェノール骨格を有するエポキシモノマー、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシモノマー、ナフタレン骨格を有するエポキシモノマー、アダマンタン骨格を有するエポキシモノマー、フルオレン骨格を有するエポキシモノマー、ピフェニル骨格を有するエポキシモノマー、バイ（グリシジルオキシフェニル）メタン骨格を有するエポキシモノマー、キサンテン骨格を有するエポキシモノマー、アントラセン骨格を有するエポキシモノマー、及びピレン骨格を有するエポキシモノマー等が挙げられる。これらの水素添加物又は変性物を用いてもよい。エポキシ化合物（B1）は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

10

【0074】

上記ビスフェノール骨格を有するエポキシモノマーとしては、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型又はビスフェノールS型のビスフェノール骨格を有するエポキシモノマー等が挙げられる。

【0075】

上記ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシモノマーとしては、ジシクロペンタジエンジオキソド、及びジシクロペンタジエン骨格を有するフェノールノボラックエポキシモノマー等が挙げられる。

20

【0076】

上記ナフタレン骨格を有するエポキシモノマーとしては、1 - グリシジルナフタレン、2 - グリシジルナフタレン、1, 2 - ジグリシジルナフタレン、1, 5 - ジグリシジルナフタレン、1, 6 - ジグリシジルナフタレン、1, 7 - ジグリシジルナフタレン、2, 7 - ジグリシジルナフタレン、トリグリシジルナフタレン、及び1, 2, 5, 6 - テトラグリシジルナフタレン等が挙げられる。

【0077】

上記アダマンタン骨格を有するエポキシモノマーとしては、1, 3 - ビス（4 - グリシジルオキシフェニル）アダマンタン、及び2, 2 - ビス（4 - グリシジルオキシフェニル）アダマンタン等が挙げられる。

30

【0078】

上記フルオレン骨格を有するエポキシモノマーとしては、9, 9 - ビス（4 - グリシジルオキシフェニル）フルオレン、9, 9 - ビス（4 - グリシジルオキシ - 3 - メチルフェニル）フルオレン、9, 9 - ビス（4 - グリシジルオキシ - 3 - クロロフェニル）フルオレン、9, 9 - ビス（4 - グリシジルオキシ - 3 - プロモフェニル）フルオレン、9, 9 - ビス（4 - グリシジルオキシ - 3 - フルオロフェニル）フルオレン、9, 9 - ビス（4 - グリシジルオキシ - 3 - メトキシフェニル）フルオレン、9, 9 - ビス（4 - グリシジルオキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル）フルオレン、9, 9 - ビス（4 - グリシジルオキシ - 3, 5 - ジクロロフェニル）フルオレン、及び9, 9 - ビス（4 - グリシジルオキシ - 3, 5 - ジプロモフェニル）フルオレン等が挙げられる。

40

【0079】

上記ピフェニル骨格を有するエポキシモノマーとしては、4, 4' - ジグリシジルピフェニル、及び4, 4' - ジグリシジル - 3, 3', 5, 5' - テトラメチルピフェニル等が挙げられる。

【0080】

上記バイ（グリシジルオキシフェニル）メタン骨格を有するエポキシモノマーとしては、1, 1' - バイ（2, 7 - グリシジルオキシナフチル）メタン、1, 8' - バイ（2, 7 - グリシジルオキシナフチル）メタン、1, 1' - バイ（3, 7 - グリシジルオキシナフチル）メタン、1, 8' - バイ（3, 7 - グリシジルオキシナフチル）メタン、1, 1

50

' - パイ (3 , 5 - グリシジルオキシナフチル) メタン、 1 , 8 ' - パイ (3 , 5 - グリシジルオキシナフチル) メタン、 1 , 2 ' - パイ (2 , 7 - グリシジルオキシナフチル) メタン、 1 , 2 ' - パイ (3 , 7 - グリシジルオキシナフチル) メタン、 及び 1 , 2 ' - パイ (3 , 5 - グリシジルオキシナフチル) メタン等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

上記キサテン骨格を有するエポキシモノマーとしては、 1 , 3 , 4 , 5 , 6 , 8 - ヘキサメチル - 2 , 7 - ビス - オキシラニルメトキシ - 9 - フェニル - 9 H - キサテン等が挙げられる。

【 0 0 8 2 】

オキセタン基を有するオキセタン化合物 (B 2) の具体例としては、例えば、 4 , 4 ' - ビス [(3 - エチル - 3 - オキセタニル) メトキシメチル] ビフェニル、 1 , 4 - ベンゼンジカルボン酸ビス [(3 - エチル - 3 - オキセタニル) メチル] エステル、 1 , 4 - ビス [(3 - エチル - 3 - オキセタニル) メトキシメチル] ベンゼン、 及びオキセタン変性フェノールノボラック等が挙げられる。オキセタン化合物 (B 2) は、 1 種のみが用いられてもよく、 2 種以上が併用されてもよい。

10

【 0 0 8 3 】

硬化性化合物 (B) の重量平均分子量は、 1 0 0 0 0 未満であることが好ましい。硬化性化合物 (B) の重量平均分子量は、好ましくは 2 0 0 以上、より好ましくは 6 0 0 以下、更に好ましくは 5 5 0 以下である。硬化性化合物 (B) の重量平均分子量が上記下限以上であると、硬化性化合物 (B) の揮発性が低くなり、絶縁シートの取扱い性がより一層高くなる。硬化性化合物 (B) の重量平均分子量が上記上限以下であると、絶縁シートの硬化物の接着性がより一層高くなる。さらに、絶縁シートが固くかつ脆くなり難くなる。

20

【 0 0 8 4 】

上記全樹脂成分 X の合計 1 0 0 重量 % 中、硬化性化合物 (B) の含有量は 1 0 重量 % 以上、 6 0 重量 % 以下であることが好ましい。全樹脂成分 X の合計 1 0 0 重量 % 中の硬化性化合物 (B) の含有量は、より好ましくは 2 0 重量 % 以上、より好ましくは 5 0 重量 % 以下である。硬化性化合物 (B) の含有量が上記下限以上であると、絶縁シートの硬化物の接着性及び耐熱性がより一層高くなる。硬化性化合物 (B) の含有量が上記上限以下であると、絶縁シートのハンドリング性がより一層高くなる。

30

【 0 0 8 5 】

硬化性化合物 (B) は、芳香族骨格とエポキシ基とを有し、かつ重量平均分子量が 6 0 0 以下であるエポキシモノマー (B 1 b)、又は芳香族骨格とオキセタン基とを有し、かつ重量平均分子量が 6 0 0 以下であるオキセタンモノマー (B 2 b) を含有することが好ましい。

【 0 0 8 6 】

硬化性化合物 (B) は、エポキシモノマー (B 1 b) 又はオキセタンモノマー (B 2 b) を、 4 0 重量 % 以上、 1 0 0 重量 % 以下で含むことが好ましい。硬化性化合物 (B) は、エポキシモノマー (B 1 b) 又はオキセタンモノマー (B 2 b) を、より好ましくは 6 0 重量 % 以上、更に好ましくは 8 0 重量 % 以上含むことが特に好ましい。エポキシモノマー (B 1 b) 及びオキセタンモノマー (B 2 b) の含有量が上記下限以上であると、絶縁シートの柔軟性、並びに硬化物の接着性及び耐熱性がより一層高くなる。

40

【 0 0 8 7 】

(硬化剤 (C))

本発明に係る絶縁シートに含まれている硬化剤 (C) は絶縁シートを硬化させることが可能であれば特に限定されない。硬化剤 (C) は、熱硬化剤であることが好ましい。硬化剤 (C) は、 1 種のみが用いられてもよく、 2 種以上が併用されてもよい。

【 0 0 8 8 】

硬化剤 (C) は、フェノール樹脂、ジシアンジアミド又は芳香族骨格もしくは脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物であることが好ましい。この硬化剤の使用により、耐熱性、耐湿性及び電気物性のバランスに優れた硬化

50

物を得ることができる。これらの硬化剤は、熱硬化剤である。

【0089】

硬化物の弾性率をより一層低くする観点からは、硬化剤(C)は、酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物、又はジシアンジアミドであることが好ましい。

【0090】

上記フェノール樹脂は特に限定されない。上記フェノール樹脂の具体例としては、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、p-クレゾールノボラック、t-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール、ポリパラビニルフェノール、ビスフェノールA型ノボラック、キシリレン変性ノボラック、デカリン変性ノボラック、ポリ(ジ-o-ヒドロキシフェニル)メタン、ポリ(ジ-m-ヒドロキシフェニル)メタン、及びポリ(ジ-p-ヒドロキシフェニル)メタン等が挙げられる。なかでも、絶縁シート of 柔軟性及び硬化物の難燃性をより一層高める観点からは、メラミン骨格を有するフェノール樹脂、トリアジン骨格を有するフェノール樹脂、又はアリル基を有するフェノール樹脂が好ましい。

10

【0091】

上記フェノール樹脂の市販品としては、MEH-8005、MEH-8010及びMEH-8015(以上いずれも明和化成社製)、YLH903(三菱化学社製)、LA7052、LA-7054、LA-7751、LA-1356及びLA-3018-50P(以上いずれもDIC社製)、並びにPS6313及びPS6492(群栄化学社製)等が挙げられる。

20

【0092】

芳香族骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物は、特に限定されない。芳香族骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物としては、例えば、スチレン/無水マレイン酸コポリマー、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ピロメリット酸無水物、トリメリット酸無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、フェニルエチニルフタル酸無水物、グリセロールビス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、及びトリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。なかでも、メチルナジック酸無水物又はトリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸が好ましい。メチルナジック酸無水物又はトリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸の使用により、硬化物の耐水性を高めることができる。

30

【0093】

上記芳香族骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物の市販品としては、SMAレジンEF30、SMAレジンEF40、SMAレジンEF60及びSMAレジンEF80(以上いずれもサートマー・ジャパン社製)、ODPA-M及びPEPA(以上いずれもマナック社製)、リカシッドMTA-10、リカシッドMTA-15、リカシッドTMTA、リカシッドTMEG-100、リカシッドTMEG-200、リカシッドTMEG-300、リカシッドTMEG-500、リカシッドTMEG-S、リカシッドTH、リカシッドHT-1A、リカシッドHH、リカシッドMH-700、リカシッドMT-500、リカシッドDSDA及びリカシッドTDA-100(以上いずれも新日本理化社製)、並びにEPICLON B4400、EPICLON B650、及びEPICLON B570(以上いずれもDIC社製)等が挙げられる。

40

【0094】

硬化物の弾性率をより一層低くする観点からは、硬化剤(C)は、芳香族環を有さないことが好ましい。硬化物の弾性率をより一層低くする観点からは、硬化剤(C)は、芳香族骨格を有さない酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物、又はジシアンジアミドであることが好ましい。ジシアンジアミドは芳香族骨格を有さない。硬化物の弾性率をさらに一層低くする観点からは、硬化剤(C)は、脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物、又はジシアンジアミドである

50

ことがより好ましい。ジシアンジアミドの使用により、絶縁シートのガラス転移温度がより一層低くなる。

【0095】

硬化物の弾性率をさらに一層低くする観点からは、硬化剤(C)は、多脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物であるか、テルペン系化合物と無水マレイン酸との付加反応により得られる脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物であるか、又はジシアンジアミドであることが好ましい。また、硬化剤(C)は、多脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物、又はテルペン系化合物と無水マレイン酸との付加反応により得られる脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物であることが好ましい。これらの硬化剤の使用により、硬化物の柔軟性、耐湿性及び接着性がより一層高くなる。

10

【0096】

上記脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物としては、メチルナジック酸無水物、ジシクロペンタジエン骨格を有する酸無水物又は該酸無水物の変性物等も挙げられる。

【0097】

上記脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物の市販品としては、リカシッドHNA及びリカシッドHNA-100(以上いずれも新日本理化学社製)、並びにエピキュアYH306、エピキュアYH307、エピキュアYH308H及びエピキュアYH309(以上いずれも三菱化学社製)等が挙げられる。

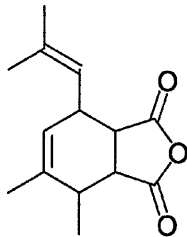
20

【0098】

硬化剤(C)は、下記式(1)~(4)の内のいずれかで表される酸無水物、又はジシアンジアミドであることがより好ましい。また、硬化剤(C)は、下記式(1)~(4)の内のいずれかで表される酸無水物であることが好ましい。この好ましい硬化剤の使用により、硬化物の柔軟性、耐湿性及び接着性がより一層高くなる。

【0099】

【化16】

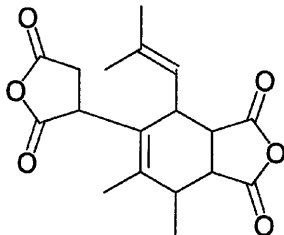


…式(1)

30

【0100】

【化17】

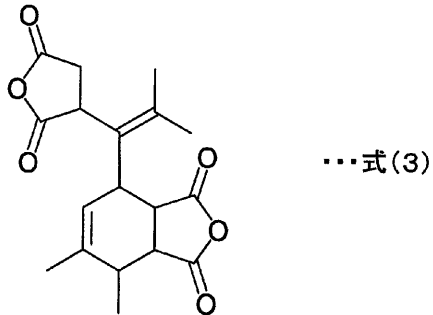


…式(2)

40

【0101】

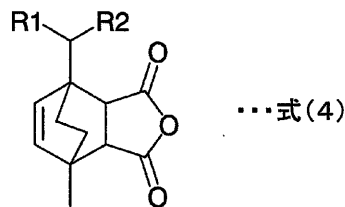
【化 18】



10

【0102】

【化 19】



【0103】

20

上記式(4)中、R1及びR2はそれぞれ水素、炭素数1～5のアルキル基又は水酸基を示す。

【0104】

硬化速度又は硬化物の物性などを調整するために、上記硬化剤と硬化促進剤とを併用してもよい。

【0105】

上記硬化促進剤は特に限定されない。硬化促進剤の具体例としては、例えば、3級アミン、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアジン類、有機リン系化合物、4級ホスホニウム塩類及び有機酸塩等のジアザビシクロアルケン類等が挙げられる。また、上記硬化促進剤としては、有機金属化合物類、4級アンモニウム塩類及び金属ハロゲン化物等が挙げられる。上記有機金属化合物類としては、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫及びアルミニウムアセチルアセトン錯体等が挙げられる。

30

【0106】

上記硬化促進剤として、高融点のイミダゾール硬化促進剤、高融点の分散型潜在性硬化促進剤、マイクロカプセル型潜在性硬化促進剤、アミン塩型潜在性硬化促進剤、及び高温解離型かつ熱カチオン重合型潜在性硬化促進剤等を使用できる。上記硬化促進剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0107】

上記高融点の分散型潜在性促進剤としては、ジシアンジアミド又はアミンがエポキシモノマー等に付加されたアミン付加型促進剤等が挙げられる。上記マイクロカプセル型潜在性促進剤としては、イミダゾール系、リン系又はホスフィン系の促進剤の表面がポリマーにより被覆されたマイクロカプセル型潜在性促進剤が挙げられる。上記高温解離型かつ熱カチオン重合型潜在性硬化促進剤としては、ルイス酸塩及びブレンステッド酸塩等が挙げられる。

40

【0108】

上記硬化促進剤は、高融点のイミダゾール系硬化促進剤であることが好ましい。高融点のイミダゾール系硬化促進剤の使用により、反応系を容易に制御でき、かつ絶縁シートの硬化速度、及び硬化物の物性などをより一層容易に調整できる。融点100以上の高融点の硬化促進剤は、取扱性に優れている。従って、硬化促進剤の融点は100以上であることが好ましい。

50

【0109】

上記全樹脂成分Xの合計100重量%中、硬化剤(C)の含有量は10重量%以上、40重量%以下であることが好ましい。全樹脂成分Xの合計100重量%中、硬化剤(C)の含有量は、より好ましくは12重量%以上、より好ましくは25重量%以下である。硬化剤(C)の含有量が上記下限以上であると、絶縁シートを十分に硬化させることが容易である。硬化剤(C)の含有量が上記上限以下であると、硬化に関与しない余剰な硬化剤(C)が発生し難くなる。このため、硬化物の耐熱性及び接着性がより一層高くなる。

【0110】

(フィラー(D))

本発明に係る絶縁シートに含まれているフィラー(D)は特に限定されない。フィラー(D)として、従来公知のフィラーを用いることができる。フィラー(D)は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

10

【0111】

フィラー(D)の熱伝導率は10W/m・K以上であることが好ましい。このフィラーの使用により、硬化物の熱伝導性を高めることができる。この結果、硬化物の放熱性が高くなる。フィラー(D)の熱伝導率が10W/m・Kよりも小さいと、硬化物の熱伝導性を十分に高めることは困難である。フィラー(D)の熱伝導率は、好ましくは15W/m・K以上、より好ましくは20W/m・K以上である。フィラー(D)の熱伝導率の上限は特に限定されない。熱伝導率300W/m・K程度の無機フィラーは広く知られており、また熱伝導率200W/m・K程度の無機フィラーは容易に入手できる。

20

【0112】

硬化物の放熱性をより一層高める観点からは、フィラー(D)は、無機フィラーであることが好ましい。

【0113】

フィラー(D)は、アルミナ、合成マグネサイト、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、タルク、マイカ及びハイドロタルサイトからなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。

【0114】

フィラー(D)は、アルミナ、合成マグネサイト、結晶性シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化亜鉛及び酸化マグネシウムからなる群から選択された少なくとも1種であることがより好ましく、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化亜鉛及び酸化マグネシウムからなる群から選択された少なくとも1種であることが更に好ましい。これらの好ましいフィラーの使用により、硬化物の放熱性をより一層高めることができる。

30

【0115】

フィラー(D)は、球状アルミナ、破碎アルミナ及び球状窒化アルミニウムからなる群から選択された少なくとも1種であることがより好ましく、球状アルミナ又は球状窒化アルミニウムであることがさらに好ましい。これらの好ましいフィラーの使用により、硬化物の放熱性をより一層高めることができる。

40

【0116】

フィラー(D)の新モース硬度は、好ましくは3.1以上、より好ましくは4以上、好ましくは14以下、より好ましくは9以下、更に好ましくは7以下である。フィラー(D)の新モース硬度が上記下限以上であると、絶縁シートの硬化物の熱伝導性と加工性とを高いレベルで両立できる。フィラー(D)の新モース硬度が上記上限以下であると、硬化物の高い熱伝導性と高い加工性とを両立することが容易である。

【0117】

硬化物の弾性率をかなり低くする観点からは、フィラー(D)の新モース硬度は、9以下であることが好ましく、7以下であることが特に好ましい。

【0118】

新モース硬度が7以下であるので、フィラー(D)は、合成マグネサイト、結晶シリカ

50

、酸化亜鉛及び酸化マグネシウムからなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。

【0119】

フィラー(D)は球状のフィラーであってもよく、破碎されたフィラーであってもよい。フィラー(D)は、球状であることが特に好ましい。球状フィラーの場合には、高密度で充填可能であるため、硬化物の放熱性をより一層高めることができる。

【0120】

上記破碎されたフィラーとしては、破碎アルミナ等が挙げられる。破碎されたフィラーは、例えば、一軸破碎機、二軸破碎機、ハンマークラッシャー又はボールミル等を用いて、塊状の無機物質を破碎することにより得られる。破碎されたフィラーの使用により、絶縁シート中のフィラーが、橋掛け又は効率的に近接された構造となりやすい。従って、絶縁シートの硬化物の熱伝導性をより一層高めることができる。また、破碎されたフィラーは、一般的に、通常のフィラーに比べて安価である。このため、破碎されたフィラーの使用により、絶縁シートのコストを低減できる。

10

【0121】

破碎されたフィラーの平均粒子径は、12 μm 以下であることが好ましい。平均粒子径が12 μm を超えると、絶縁シート中に、破碎されたフィラーを高密度に分散させることができず、絶縁シートの硬化物の絶縁破壊特性が低下することがある。破碎されたフィラーの平均粒子径は、より好ましくは10 μm 以下、好ましくは1 μm 以上である。破碎されたフィラーの平均粒子径が小さすぎると、破碎されたフィラーを高密度に充填させることが困難となることがある。

20

【0122】

破碎されたフィラーのアスペクト比は、特に限定されない。破碎されたフィラーのアスペクト比は、1.5以上、20以下であることが好ましい。アスペクト比が1.5未満のフィラーは、比較的高価である。従って、絶縁シートのコストが高くなる。上記アスペクト比が20以下であると、破碎されたフィラーの充填が容易である。

【0123】

破碎されたフィラーのアスペクト比は、例えば、デジタル画像解析方式粒度分布測定装置(商品名:FPA、日本ルフト社製)を用いて、フィラーの破碎面を測定することにより求めることができる。

30

【0124】

フィラー(D)が球状のフィラーである場合には、球状のフィラーの平均粒子径は、0.1 μm 以上、40 μm 以下であることが好ましい。平均粒子径が0.1 μm 以上であると、フィラー(D)を高密度で容易に充填できる。平均粒子径が40 μm 以下であると、硬化物の絶縁破壊特性がより一層高くなる。

【0125】

上記「平均粒子径」とは、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した体積平均での粒度分布測定結果から求められる平均粒子径である。

【0126】

絶縁シート100体積%中、フィラー(D)の含有量は、20体積%以上、90体積%以下であることが好ましい。フィラー(D)の含有量が上記範囲内であると、硬化物の放熱性がより一層高くなり、更に絶縁シートのハンドリング性がより一層良好になる。硬化物の放熱性をより一層高める観点からは、絶縁シート100体積%中のフィラー(D)の含有量は、より好ましくは30体積%以上、更に好ましくは35体積%以上、より好ましくは85体積%以下、更に好ましくは80体積%以下、特に好ましくは70体積%以下、最も好ましくは60体積%以下である。フィラー(D)の含有量が上記下限以上であると、硬化物の放熱性がより一層高くなる。フィラー(D)の含有量が上記上限以下であると、絶縁シートのハンドリング性がより一層高くなる。

40

【0127】

(第1のカップリング剤(E1)及び第2のカップリング剤(E2))

50

本発明に係る絶縁シートは、カップリング剤（E）として、チタン系又はジルコン系の第1のカップリング剤（E1）を含む。本発明に係る絶縁シートは、カップリング剤（E）として、シラン系の第2のカップリング剤（E2）をさらに含むことが好ましい。該第2のカップリング剤（E2）は、エポキシ基を有するか、又は硬化性化合物（B）もしくは硬化剤（C）と反応可能な官能基を有することが好ましい。第2のシランカップリング剤（E2）は、シランカップリング剤である。第1，第2のカップリング剤（E1），（E2）はそれぞれ、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0128】

ポリマー（A）、硬化性化合物（B）、硬化剤（C）及びフィラー（D）とともに、第1のカップリング剤（E1）を用いることにより、絶縁シートの硬化物の耐水性及び耐湿性、並びに絶縁シートの硬化物の接着対象部材に対する接着性がかなり高くなり、特に銅により形成された導電層に対する接着性がかなり高くなる。さらに、チタン系又はジルコン系の第1のカップリング剤（E1）とシラン系の第2のカップリング剤（E2）とを併用することにより、硬化物の耐水性及び耐湿性、並びに絶縁シートの硬化物の銅により形成された導電層に対する接着性がより一層高くなる。また、第1，第2のカップリング剤（E1），（E2）の使用により、フィラー（D）の凝集を抑制でき、かつ硬化物の熱伝導性及び絶縁破壊特性をより一層高めることができる。

10

【0129】

第1のカップリング剤（E1）は、チタン系のカップリング剤であってもよく、ジルコン系のカップリング剤であってもよい。硬化物の耐水性及び耐湿性、並びに絶縁シートの硬化物の接着対象部材に対する接着性をより一層高める観点からは、第1のカップリング剤（E1）は、チタン系のカップリング剤であることが好ましい。

20

【0130】

チタン系のカップリング剤は、チタン原子を含む。チタン系のカップリング剤としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン及びテトラブトキシチタン等が挙げられる。チタン系のカップリング剤の市販品としては、プレナクトTTS、プレナクト55、プレナクト46B、プレナクト338X、プレナクト238S、プレナクト38S、プレナクト138S、プレナクト41B、プレナクト9SA及びプレナクトKR44（いずれも味の素ファインテクト）等が挙げられる。これら以外のチタン系のカップリング剤を用いてもよい。チタン系のカップリング剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

30

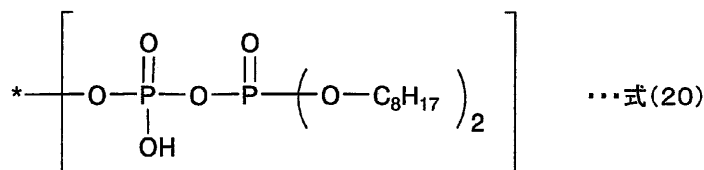
【0131】

硬化物の耐水性及び耐湿性、並びに絶縁シートの硬化物の接着対象部材に対する接着性をさらに一層高める観点からは、第1のカップリング剤（E1）は、リン原子を含むことが好ましく、下記式（20）で表される構造単位を有することがより好ましく、下記式（21）～（23）の内のいずれかで表されるチタン系のカップリング剤であることが更に好ましい。

【0132】

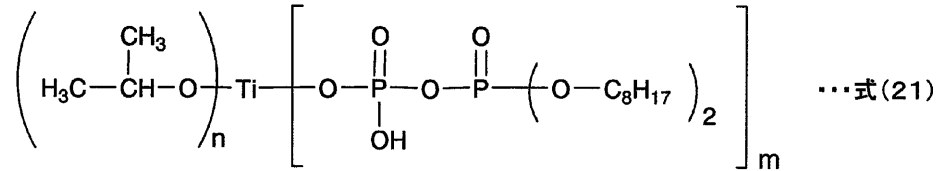
【化20】

40



【0133】

【化 2 1】

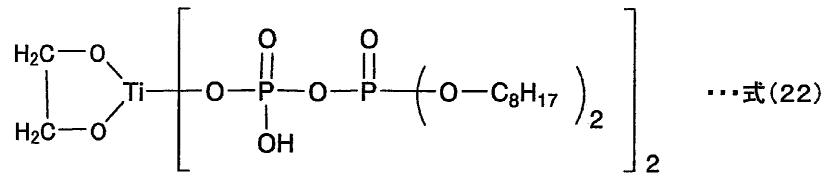


【 0 1 3 4】

上記式(21)中、n及びmはそれぞれ1～3の整数を示し、nとmとの合計は4である。

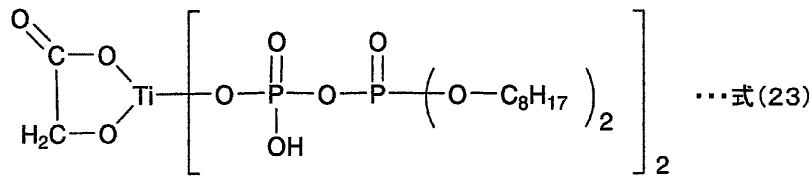
【 0 1 3 5】

【化 2 2】



【 0 1 3 6】

【化 2 3】



【 0 1 3 7】

ジルコン系のカップリング剤は、ジルコン原子を含む。ジルコン系のカップリング剤の市販品としては、NZ01、NZ09、NZ12、NZ33、NZ37、NZ38、NZ39、NZ44、NZ66A、NZ97、NZ38J、KZTPP及びKZ55(いずれもケンリッチ・ペトロケミカル社製)等が挙げられる。これら以外のジルコン系のカップリング剤を用いてもよい。ジルコン系のカップリング剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【 0 1 3 8】

硬化物の耐水性及び耐湿性、並びに絶縁シートの硬化物の接着対象部材に対する接着性をより一層高める観点からは、第2のシランカップリング剤(E2)は、エポキシ基を有するシラン系のカップリング剤であることが好ましい。エポキシ基を有するシラン系のカップリング剤は、エポキシ化合物(B1)と異なる。シラン系のカップリング剤は、珪素原子を含む。エポキシ基を有するシラン系のカップリング剤としては、例えば、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン及び3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。これら以外のエポキシ基を有するシラン系のカップリング剤を用いてもよい。エポキシ基を有するシラン系のカップリング剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【 0 1 3 9】

硬化性化合物(B)もしくは硬化剤(C)と反応可能な官能基を有するシランカップリング剤における硬化剤と反応可能な官能基は、アミノ基、メルカプト基、イソシアネート基、酸無水物基又はイミダゾール基であることが好ましい。この場合に、硬化剤(C)は、フェノール基、酸無水物基又はアミノ基を有することが好ましい。硬化剤(C)における官能基Aと、シランカップリング剤における硬化剤と反応可能な官能基Bとの組み合わせ

10

20

30

40

50

せとしては、官能基 A がアミノ基でありかつ官能基 B がイソシアネート基である組み合わせ、官能基 A がフェノール基でありかつ官能基 B がイソシアネート基である組み合わせ及び官能基 A が酸無水物基又はカルボキシル基でありかつ官能基 B がアミノ基である組み合わせ等が挙げられる。

【0140】

硬化剤 (C) と反応可能な官能基を有するシランカップリング剤としては、例えば、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン及び3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これら以外の硬化剤 (C) と反応可能な官能基を有するシランカップリング剤を用いてもよい。硬化剤 (C) と反応可能な官能基を有するシランカップリング剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

10

【0141】

本発明に係る絶縁シートでは、上記全樹脂成分 X の合計 100 重量 % 中、カップリング剤 (E) の含有量は 0.01 重量 % 以上、20 重量 % 以下であることが好ましい。絶縁シートにおける全樹脂成分 X の合計 100 重量 % 中、カップリング剤 (E) の含有量は、より好ましくは 0.05 重量 % 以上、より好ましくは 10 重量 % 以下である。カップリング剤 (E) の含有量が上記下限以上であると、絶縁シートの硬化物の銅箔との接着性、耐湿性がより一層高くなる。カップリング剤 (E) の含有量が上記上限以下であると、絶縁シートの硬化物の耐熱性、及び未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性がより一層高くなる。さらに、カップリング剤 (E) の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、フィラー (D) の凝集をより一層抑制でき、かつ硬化物の熱伝導性及び絶縁破壊特性をより一層高めることができる。なお、絶縁シートが第 2 のカップリング剤 (E2) を含む場合には、「カップリング剤 (E) の含有量」は、「第 1, 第 2 のカップリング剤 (E1), (E2) の合計の含有量」を示す。絶縁シートが第 2 のカップリング剤 (E2) を含まない場合には、「カップリング剤 (E) の含有量」は、「第 1 のカップリング剤 (E1) の含有量」を示す。

20

【0142】

本発明に係る絶縁シートが第 2 のカップリング剤 (E2) を含む場合には、絶縁シートは、第 1 のカップリング剤 (E1) と第 2 のカップリング剤 (E2) とを重量比で、99 : 1 ~ 1 : 99 で含むことが好ましく、9 : 1 ~ 1 : 9 で含むことがより好ましく、4 : 1 ~ 1 : 4 で含むことが特に好ましい。第 1 のカップリング剤 (E1) の含有量が相対的に多くなると、硬化物の銅箔への接着性がより一層良好になる。第 2 のカップリング剤 (E2) の含有量が相対的に多くなると、硬化物の耐湿性がより一層良好になる。

30

【0143】

(他の成分)

本発明に係る絶縁シートは、ゴム粒子を含んでもよい。該ゴム粒子の使用により、絶縁シート及び絶縁シートの硬化物の応力緩和性及び柔軟性を高めることができる。

【0144】

本発明に係る絶縁シートは、分散剤を含んでもよい。該分散剤の使用により、硬化物の熱伝導率及び絶縁破壊特性をより一層高めることができる。

40

【0145】

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

【0146】

上記水素結合性を有する水素原子を含む官能基の pK_a は、好ましくは 2 以上、より好

50

ましくは3以上、好ましくは10以下、より好ましくは9以下である。上記官能基のpKaが上記下限以上であると、上記分散剤の酸性度が高くなりすぎない。従って、絶縁シートの貯蔵安定性がより一層高くなる。上記官能基のpKaが上記上限以下であると、上記分散剤としての機能が十分に果たされ、硬化物の熱伝導性及び絶縁破壊特性がより一層高くなる。

【0147】

上記水素結合性を有する水素原子を含む官能基は、カルボキシル基又はリン酸基であることが好ましい。この場合には、硬化物の熱伝導性及び絶縁破壊特性がさらに一層高くなる。

【0148】

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

【0149】

絶縁シート100重量%中、上記分散剤の含有量はそれぞれ、好ましくは0.01重量%以上、より好ましくは0.1重量%以上、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。上記分散剤の含有量が上記下限以上及び上限以下であると、フィラー(D)の凝集を抑制でき、かつ硬化物の放熱性及び絶縁破壊特性をより一層高めることができる。

【0150】

ハンドリング性をより一層高めるために、本発明に係る絶縁シートは、ガラスクロス、ガラス不織布、アラミド不織布等の基材物質を含んでいてもよい。ただし、上記基材物質を含まなくても、絶縁シートは室温(23)において自立性を有し、かつ優れたハンドリング性を有する。よって、絶縁シートは基材物質を含まないことが好ましく、特にガラスクロスを含まないことが好ましい。絶縁シートが上記基材物質を含まない場合には、絶縁シートの厚みを薄くすることができ、かつ硬化物の熱伝導性をより一層高めることができる。さらに、絶縁シートが上記基材物質を含まない場合には、必要に応じて絶縁シートにレーザー加工又はドリル穴開け加工等の各種加工を容易に行うこともできる。なお、自立性とは、PETフィルム又は銅箔といった支持体が存在しなくても、シートの形状を保持し、シートとして取り扱うことができることをいう。

【0151】

さらに、本発明に係る絶縁シートは、必要に応じて、粘着性付与剤、可塑剤、チキソ性付与剤、難燃剤、光増感剤及び着色剤などを含んでいてもよい。

【0152】

(絶縁シート)

本発明に係る絶縁シートはそれぞれ、熱伝導率が10W/m・K以上である熱伝導体を銅により形成された導電層に接着するために用いられる。

【0153】

本発明に係る絶縁シートの製造方法は特に限定されない。絶縁シートは、例えば、上述した材料を混合した混合物を溶剤キャスト法又は押し出し成膜法等の方法でシート状に成形することにより得ることができる。シート状に成形する際に、脱泡することが好ましい。

【0154】

絶縁シートの厚みは特に限定されない。絶縁シートの厚みは、好ましくは10μm以上、より好ましくは50μm以上、更に好ましくは70μm以上、好ましくは300μm以下、より好ましくは200μm以下、更に好ましくは120μm以下である。厚みが上記

10

20

30

40

50

下限以上であると、絶縁シートの硬化物の絶縁性が高くなる。厚みが上記上限以下であると、熱伝導体を導電層に接着したときに放熱性が高くなる。

【0155】

未硬化状態での絶縁シートのガラス転移温度 T_g は、25 以下であることが好ましい。ガラス転移温度が25 以下であると、絶縁シートが室温において固く、かつ脆くなり難い。このため、未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性が高くなる。

【0156】

絶縁シートの硬化物の熱伝導率は、好ましくは $0.7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、より好ましくは $1.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、更に好ましくは $1.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である。熱伝導率が上記下限以上であると、硬化物の放熱性が十分に高くなる。

10

【0157】

絶縁シートの硬化物の絶縁破壊電圧は、好ましくは 30 kV/mm 以上、より好ましくは 40 kV/mm 以上、更に好ましくは 50 kV/mm 以上、特に好ましくは 80 kV/mm 以上、最も好ましくは 100 kV/mm 以上である。絶縁破壊電圧が低すぎると、絶縁シートが例えば電力素子用のような大電流用途に用いられた場合に、絶縁性が低くなる可能性がある。

【0158】

(積層構造体)

本発明に係る絶縁シートは、熱伝導率が $1.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である熱伝導体の少なくとも片面に、絶縁層を介して導電層が積層されている積層構造体の絶縁層を構成するために好適に用いられる。

20

【0159】

図1に、本発明の一実施形態に係る絶縁シートを用いた積層構造体の一例を示す。

【0160】

図1に示す積層構造体1は、熱伝導体2と、熱伝導体2の一方の表面2aに積層された絶縁層3と、絶縁層3の熱伝導体2が積層された表面とは反対側の他方の表面に積層された導電層4とを備える。絶縁層3は、本発明に係る絶縁シートを硬化させることにより形成されている。熱伝導体2の熱伝導率は $1.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である。導電層4は、銅により形成されている。絶縁層3の導電層4に対する接着性が高いので、導電層4は、銅箔であることが好ましい。銅箔の使用により、本発明で用いるチタン系又はジルコン系の第1のカップリング剤(E1)の反応が効率よく進み、硬化物と銅箔との接着力がより一層良好になる。

30

【0161】

熱伝導体2の少なくとも一方の表面2aに、絶縁層3と導電層4とがこの順に積層されていればよく、熱伝導体2の他方の表面2bにも、絶縁層と導電層とがこの順に積層されていてもよい。

【0162】

積層構造体1では、絶縁層3が高い熱伝導率を有するので、導電層4側からの熱が絶縁層3を介して熱伝導体2に伝わりやすい。積層構造体1では、熱伝導体2によって熱を効率的に放散させることができる。

40

【0163】

例えば、両面に銅回路が設けられた積層板又は多層配線板、銅箔、銅板、半導体素子又は半導体パッケージ等の各導電層に、絶縁シートを介して金属体を接着した後、絶縁シートを硬化させることにより、積層構造体1を得ることができる。

【0164】

上記熱伝導率が $1.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である熱伝導体は特に限定されない。上記熱伝導率が $1.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である熱伝導体としては、例えば、アルミニウム、銅、アルミナ、ベリリア、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム及びグラファイトシート等が挙げられる。中でも、上記熱伝導率が $1.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である熱伝導体は、銅又はアルミニウムであることが好ましい。銅又はアルミニウムは、放熱性に優れている。

50

【 0 1 6 5 】

本発明に係る絶縁シートは、基板上に半導体素子が実装されている半導体装置の導電層に、熱伝導率が $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である熱伝導体を接着するために好適に用いられる。

【 0 1 6 6 】

本発明に係る絶縁シートは、半導体素子以外の電子部品素子が基板上に搭載されている電子部品装置の導電層に、熱伝導率が $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である熱伝導体を接着するためにも好適に用いられる。

【 0 1 6 7 】

半導体素子が大電流用の電力用デバイス素子である場合には、絶縁シートの硬化物には、絶縁性又は耐熱性等により一層優れていることが求められる。従って、このような用途に、本発明に係る絶縁シートは好適に用いられる。

10

【 0 1 6 8 】

以下、本発明の具体的な実施例及び比較例を挙げることにより、本発明を明らかにする。なお、本発明は以下の実施例に限定されない。

【 0 1 6 9 】

以下の材料を用意した。

【 0 1 7 0 】

[ポリマー (A)]

(1) ビスフェノール A 型フェノキシ樹脂 (三菱化学社製、商品名 : E 1 2 5 6 、 $M_w = 51000$ 、 $T_g = 98$)

20

(2) 高耐熱フェノキシ樹脂 (東都化成社製、商品名 : F X - 2 9 3 、 $M_w = 43700$ 、 $T_g = 163$)

(3) エポキシ基含有スチレン樹脂 (日油社製、商品名 : マーブルーフ G - 1 0 1 0 S 、 $M_w = 100000$ 、 $T_g = 93$)

[エポキシ基を有するエポキシ化合物 (B 1)]

(1) ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂 (三菱化学社製、商品名 : エピコート 8 2 8 U S 、 $M_w = 370$)

(2) ビスフェノール F 型液状エポキシ樹脂 (三菱化学社製、商品名 : エピコート 8 0 6 L 、 $M_w = 370$)

(3) 3 官能グリシジルジアミン型液状エポキシ樹脂 (三菱化学社製、商品名 : エピコート 6 3 0 、 $M_w = 300$)

30

(4) フルオレン骨格エポキシ樹脂 (大阪ガスケミカル社製、商品名 : オンコート E X 1 0 1 1 、 $M_w = 486$)

(5) ナフタレン骨格液状エポキシ樹脂 (D I C 社製、商品名 : E P I C L O N H P - 4 0 3 2 D 、 $M_w = 304$)

(6) ヘキサヒドロフタル酸骨格液状エポキシ樹脂 (日本化薬社製、商品名 : A K - 6 0 1 、 $M_w = 284$)

(7) ビスフェノール A 型固体状エポキシ樹脂 (三菱化学社製、商品名 : 1 0 0 3 、 $M_w = 1300$)

(8) エポキシ基含有アクリル樹脂 (日油社製、商品名 : マーブルーフ G - 0 1 3 0 S 、 $M_w = 9000$ 、 $T_g = 69$)

40

【 0 1 7 1 】

[オキセタン基を有するオキセタン化合物 (B 2)]

(1) ベンゼン骨格含有オキセタン樹脂 (宇部興産社製、商品名 : エタナコール O X T P 、 $M_w = 362.4$)

[硬化剤 (C)]

(1) 脂環式骨格酸無水物 (新日本理化社製、商品名 : M H - 7 0 0)

(2) 芳香族骨格酸無水物 (サートマー・ジャパン社製、商品名 : S M A レジン E F 6 0)

(3) 多脂環式骨格酸無水物 (新日本理化社製、商品名 : H N A - 1 0 0)

50

- (4) テルペン系骨格酸無水物 (三菱化学社製、商品名: エピキュア YH - 306)
- (5) ビフェニル骨格フェノール樹脂 (明和化成社製、商品名: MEH - 7851 - S)
- (6) アリル基含有骨格フェノール樹脂 (三菱化学社製、商品名: YLH - 903)
- (7) トリアジン骨格系フェノール樹脂 (DIC社製、商品名: フェノライト KA - 7052 - L2)
- (8) メラミン骨格系フェノール樹脂 (群栄化学工業社製、商品名: PS - 6492)
- (9) ジシアンジアミド
- (10) イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール (イミダゾール系硬化促進剤、四国化成社製、商品名: 2MZA - PW)

10

【0172】

[フィラー (D)]

- (1) 5 μm 破砕アルミナ (破砕フィラー、日本軽金属社製、商品名: LT300C、平均粒子径 5 μm 、最大粒子径 15 μm 、熱伝導率 36 W/m \cdot K、新モース硬度 12)
- (2) 6 μm 破砕窒化アルミニウム (破砕フィラー、東洋アルミニウム社製、商品名: FLC、平均粒子径 6 μm 、最大粒子径 20 μm 、熱伝導率 200 W/m \cdot K、新モース硬度 11)
- (3) 球状アルミナ (デンカ社製、商品名: DAM - 10、平均粒子径 10 μm 、最大粒子径 30 μm 、熱伝導率 36 W/m \cdot K、新モース硬度 12)
- (4) 合成マグネサイト (神島化学社製、商品名: MS�、平均粒子径 6 μm 、最大粒子径 20 μm 、熱伝導率 15 W/m \cdot K、新モース硬度 3.5)
- (5) 結晶シリカ (龍森社製、商品名: クリスタライト CMC - 12、平均粒子径 5 μm 、最大粒子径 20 μm 、熱伝導率 10 W/m \cdot K、新モース硬度 7)
- (6) 炭化ケイ素 (信濃電気製錬社製、商品名: シナノランダム GP # 700、平均粒子径 17 μm 、最大粒子径 70 μm 、熱伝導率 125 W/m \cdot K、新モース硬度 13)
- (7) 酸化亜鉛 (堺化学工業社製、商品名: LPZINC - 5、平均粒子径 5 μm 、最大粒子径 20 μm 、熱伝導率 54 W/m \cdot K、新モース硬度 5)
- (8) 酸化マグネシウム (堺化学工業社製、商品名: SMO Large Particle、平均粒子径 1.1 μm 、最大粒子径 7 μm 、熱伝導率 35 W/m \cdot K、新モース硬度 6)

20

30

【0173】

[第1のカップリング剤 (E1)]

- (1) チタン系のカップリング剤 1 (味の素ファインテクノ社製、商品名: プレンアクト 138S)
- (2) チタン系のカップリング剤 2 (味の素ファインテクノ社製、商品名: プレンアクト 238S)
- (3) チタン系のカップリング剤 3 (味の素ファインテクノ社製、商品名: プレンアクト 338X)
- (4) チタン系のカップリング剤 4 (味の素ファインテクノ社製、商品名: プレンアクト 55)
- (5) ジルコン系のカップリング剤 (ケンリッチペトロケミカル社製、商品名: NZ38)

40

【0174】

[第2のカップリング剤 (E2)]

- (1) エポキシシランカップリング剤 (信越化学工業社製、商品名: KBE403)
- (2) アミノシランカップリング剤 (信越化学工業社製、商品名: KBM9103)
- (3) イソシアネートカップリング剤 (信越化学工業社製、商品名: KBE9007)

[第1, 第2のカップリング剤 (E1), (E2) 以外のカップリング剤]

- (1) フェニルトリエトキシシラン (信越化学工業社製、商品名: KBE103)
- (2) ジメチルジエトキシシラン (信越化学工業社製、商品名: KBE - 22)

50

【 0 1 7 5 】

[溶 剤]

(1) メチルエチルケトン

(実 施 例 1 ~ 4 4 及 び 比 較 例 1 ~ 4)

ホモディスパー型攪拌機を用いて、下記の表 1 ~ 6 に示す割合 (配合単位は重量部) で各原料を配合し、混練し、絶縁材料を調製した。

【 0 1 7 6 】

厚み 5 0 μ m の離型 P E T シートに、上記絶縁材料を 1 0 0 μ m の厚みになるように塗工し、9 0 分のオープン内で 3 0 分乾燥して、P E T シート上に絶縁シートを作製した。

【 0 1 7 7 】

(評 価)

(1) ハンドリング性

P E T シートと、該 P E T シート上に形成された絶縁シートとを有する積層シートを 4 6 0 m m × 6 1 0 m m の大きさに切り出して、テストサンプルを得た。得られたテストサンプルを用いて、室温 (2 3) で P E T シートから熱硬化前の絶縁シートを剥離したときのハンドリング性を下記の基準で評価した。

【 0 1 7 8 】

[ハンドリング性の判定基準]

○ : 絶縁シートの変形がなく、容易に剥離可能

○ : 絶縁シートを剥離できるものの、シート伸び又は破断が発生する

× : 絶縁シートを剥離できない

【 0 1 7 9 】

(2) ガラス転移温度

示差走査熱量測定装置「 D S C 2 2 0 C 」 (セイコーインスツルメンツ社製) を用いて、3 / 分の昇温速度で、未硬化状態での絶縁シートのガラス転移温度を測定した。

【 0 1 8 0 】

(3) 熱伝導率

京都電子工業社製熱伝導率計「迅速熱伝導率計 Q T M - 5 0 0 」を用いて、絶縁シートの熱伝導率を測定した。

【 0 1 8 1 】

(4) 耐水性

厚み 1 . 5 m m のアルミニウム板と厚み 3 5 μ m の電解銅箔との間に絶縁シートを挟み、真空プレス機で 4 M P a の圧力を保持しながら 1 2 0 で 1 時間、更に 2 0 0 で 1 時間、絶縁シートをプレス硬化し、銅張り積層板を形成した。得られた銅張り積層板を 1 0 0 m m × 1 0 0 m m の大きさに切り出した後、銅箔を剥離してテストサンプルを得た。テストサンプルを 1 0 0 の沸騰水中に浸漬することにより、耐水性を評価した。耐水性を下記の基準で判定した。

【 0 1 8 2 】

[耐水性の判定基準]

○ : 3 0 分経過しても膨れ及び剥離の発生なし

○ : 1 0 分経過後、かつ 3 0 分経過する前に膨れ又は剥離が発生

× : 1 0 分経過する前に膨れ又は剥離が発生

【 0 1 8 3 】

(5) 耐湿性

厚み 1 . 5 m m のアルミニウム板と厚み 3 5 μ m の電解銅箔との間に絶縁シートを挟み、真空プレス機で 4 M P a の圧力を保持しながら 1 2 0 で 1 時間、更に 2 0 0 で 1 時間、絶縁シートをプレス硬化し、銅張り積層板を形成した。得られた銅張り積層板を 1 0 0 m m × 1 0 0 m m の大きさに切り出した後、銅箔を剥離してテストサンプルを得た。テストサンプルを 1 2 1 、 2 気圧、相対湿度 1 0 0 % 条件のオートクレーブ中で保持することにより、耐湿性を評価した。耐湿性を下記の基準で判定した。

10

20

30

40

50

【 0 1 8 4 】

[耐湿性の判定基準]

- ： 2 時間経過しても膨れ及び剥離の発生なし
- ： 1 時間経過後、かつ 2 時間経過する前に膨れ又は剥離が発生
- ×： 1 時間経過する前に膨れ又は剥離が発生

【 0 1 8 5 】

(6) 半田耐熱試験 (耐熱性)

厚み 1 . 5 mm のアルミニウム板と厚み 3 5 μ m の電解銅箔との間に絶縁シートを挟み、真空プレス機で 4 M P a の圧力を保持しながら 1 2 0 で 1 時間、更に 2 0 0 で 1 時間、絶縁シートをプレス硬化し、銅張り積層板を形成した。得られた銅張り積層板を 5 0 mm × 6 0 mm の大きさに切り出し、テストサンプルを得た。得られたテストサンプルを 2 8 8 の半田浴に銅箔側を下に向けて浮かべ、銅箔の膨れ又は剥がれが発生するまでの時間を測定し、以下の基準で判定した。

10

【 0 1 8 6 】

[半田耐熱試験の判定基準]

- ： 3 分経過しても膨れ及び剥離の発生無し
- ： 1 分経過後、かつ 3 分経過する前に膨れ又は剥離が発生
- ×： 1 分経過する前に膨れ又は剥離が発生

【 0 1 8 7 】

(7) 絶縁破壊電圧 (耐電圧性)

絶縁シートを 1 0 0 mm × 1 0 0 mm の大きさに切り出して、テストサンプルを得た。得られたテストサンプルを 1 2 0 のオープン内で 1 時間、更に 2 0 0 のオープン内で 1 時間硬化させ、絶縁シートの硬化物を得た。耐電圧試験器 (M O D E L 7 4 7 3 、 E X T E C H E l e c t r o n i c s 社製) を用いて、絶縁シートの硬化物間に 1 k V / 秒の速度で電圧が上昇するように、交流電圧を印加した。絶縁シートの硬化物が破壊した電圧を、絶縁破壊電圧とした。

20

【 0 1 8 8 】

(8) 銅引き剥がし強さ

絶縁シートを 1 mm 厚のアルミ板と 3 5 μ m 厚の電解銅箔間に挟み、真空プレス機で 4 M P a の圧力を保持しながら 1 2 0 で 1 時間、更に 2 0 0 で 1 時間絶縁シートをプレス硬化し、銅張り積層板を形成した。得られた銅張り積層板の銅箔をエッチングして幅 1 0 mm の銅箔の帯を形成し、銅箔を基板に対して 9 0 度の角度で 5 0 mm / 分の引っ張り速度で剥離した際の引き剥がし強さを測定した。

30

【 0 1 8 9 】

結果を下記の表 1 ~ 6 に示す。下記の表 1 ~ 6 において、 1 は全樹脂成分 X 1 0 0 重量 % 中の含有量 (重量 %) を示す。 2 は、絶縁シート 1 0 0 体積 % 中の含有量 (体積 %) を示す。

【 0 1 9 0 】

【表 1】

			実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
配合成分 (重量部)	ポリマー (A)	ビスフェノールA型フェノキシ樹脂	6			6	6	6	6	6
		高耐熱フェノキシ樹脂		6						
		エポキシ基含有スチレン樹脂			6					
	エポキシ化合物 (B 1)	ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂	6	6	6					
		ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂				6				
		3官能グリシジルジアミン型液状エポキシ樹脂					6			
		フルオレン骨格エポキシ樹脂						6		
		ナフタレン骨格液状エポキシ樹脂							6	
		ヘキサヒドロフタル酸骨格液状エポキシ樹脂	2	2	2	2	2	2	2	
		ビスフェノールA型固体状エポキシ樹脂								8
		エポキシ基含有アクリル樹脂								
	オキセタン化合物 (B 2)	ベンゼン骨格含有オキセタン樹脂								
	硬化剤 (C)	脂環式骨格酸無水物	4	4	4	4	4	4	4	4
		芳香族骨格酸無水物								
		多脂環式骨格酸無水物								
		テルペン系骨格酸無水物								
		ビフェニル骨格フェノール樹脂								
		アリル基含有骨格フェノール樹脂								
		トリアジン骨格系フェノール樹脂								
		メラミン骨格系フェノール樹脂								
ジシアンジアミド										
イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール		1	1	1	1	1	1	1	1	
フィラー (D)		5 μm 破砕アルミナ	80	80	80	80	80	80	80	80
	6 μm 破砕窒化アルミニウム									
	球状アルミナ									
	合成マグネサイト									
	結晶シリカ									
	炭化ケイ素									
	酸化亜鉛									
	酸化マグネシウム									
第1の カップリング剤 (E 1)	チタン系のカップリング剤 1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	チタン系のカップリング剤 2									
	チタン系のカップリング剤 3									
	チタン系のカップリング剤 4									
第2の カップリング剤 (E 2)	ジルコン系のカップリング剤									
	エポキシシランカップリング剤									
	アミノシランカップリング剤									
(E 1), (E 2) 以外の カップリング剤	イソシアネートカップリング剤									
	フェニルトリエトキシシラン									
ジメチルジエトキシシラン										
溶剤	メチルエチルケトン	20	20	20	20	20	20	20	20	
ポリマー (A) の含有量(重量%) ※1		30	30	30	30	30	30	30	30	
硬化性化合物 (B) の含有量(重量%) ※1		40	40	40	40	40	40	40	40	
硬化剤 (C) の含有量(重量%) ※1		20	20	20	20	20	20	20	20	
フィラー (D) の含有量(体積%) ※2		55	55	55	55	55	55	55	55	
第1のカップリング剤 (E 1) の含有量(重量%) ※1		5	5	5	5	5	5	5	5	
第2のカップリング剤 (E 2) の含有量(重量%) ※1		0	0	0	0	0	0	0	0	
評価	ハンドリング性	○	○	○	○	○	○	○	△	
	ガラス転移温度 (°C)	10	13	10	6	5	13	9	26	
	熱伝導率 (W/m・K)	2.1	2.3	2	2	2.1	2.3	2.3	1.9	
	耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	
	耐湿性	○	○	○	○	○	○	○	○	
	半田耐熱試験	○	○	○	○	○	○	○	○	
	絶縁破壊電圧 (kV/mm)	78	88	80	72	74	82	80	77	
	銅引き剥がし強さ (N/cm)	20	19	21	21	20	20	20	12	

10

20

30

40

【表 2】

		実施例								
		9	10	11	12	13	14	15	16	
配合成分 (重量部)	ポリマー (A)	ビスフェノールA型フェノキシ樹脂	6	6	6	6	6	6	6	6
		高耐熱フェノキシ樹脂								
		エポキシ基含有スチレン樹脂								
	エポキシ化合物 (B 1)	ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂		6	6	6	6	6	6	6
		ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂								
		3官能グリシジルジアミン型液状エポキシ樹脂								
		フルオレン骨格エポキシ樹脂								
		ナフタレン骨格液状エポキシ樹脂								
		ヘキサヒドロフタル酸骨格液状エポキシ樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2
		ビスフェノールA型固体状エポキシ樹脂								
	オキセタン化合物 (B 2)	エポキシ基含有アクリル樹脂								
		ベンゼン骨格含有オキセタン樹脂	6							
	硬化剤 (C)	脂環式骨格酸無水物	4							
		芳香族骨格酸無水物		4						
		多脂環式骨格酸無水物			4					
		テルペン系骨格酸無水物				4				
		ビフェニル骨格フェノール樹脂					4			
		アリル基含有骨格フェノール樹脂						4		
		トリアジン骨格系フェノール樹脂							4	
		メラミン骨格系フェノール樹脂								4
		ジシアンジアミド								
		イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール	1	1	1	1	1	1	1	1
	フィラー (D)	5 μm 破砕アルミナ	80	80	80	80	80	80	80	80
		6 μm 破砕窒化アルミニウム								
		球状アルミナ								
		合成マグネサイト								
		結晶シリカ								
		炭化ケイ素								
酸化亜鉛										
第1の カップリング剤 (E 1)	酸化マグネシウム									
	チタン系のカップリング剤 1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	チタン系のカップリング剤 2									
	チタン系のカップリング剤 3									
	チタン系のカップリング剤 4									
第2の カップリング剤 (E 2)	ジルコン系のカップリング剤									
	エポキシシランカップリング剤									
	アミノシランカップリング剤									
(E 1), (E 2) 以外の カップリング剤	イソシアネートカップリング剤									
	フェニルトリエトキシシラン									
溶剤	ジメチルジエトキシシラン									
	メチルエチルケトン	20	20	20	20	20	20	20	20	
ポリマー (A) の含有量(重量%) ※1		30	30	30	30	30	30	30	30	
硬化性化合物 (B) の含有量(重量%) ※1		40	40	40	40	40	40	40	40	
硬化剤 (C) の含有量(重量%) ※1		20	20	20	20	20	20	20	20	
フィラー (D) の含有量(体積%) ※2		55	55	55	55	55	55	55	55	
第1のカップリング剤 (E 1) の含有量(重量%) ※1		5	5	5	5	5	5	5	5	
第2のカップリング剤 (E 2) の含有量(重量%) ※1		0	0	0	0	0	0	0	0	
評価	ハンドリング性	○	○	○	○	○	○	○	○	
	ガラス転移温度 (°C)	15	12	11	9	18	4	18	13	
	熱伝導率 (W/m・K)	2	2	2.1	2.3	2.5	2.2	2.2	2.3	
	耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	
	耐湿性	○	○	○	○	○	○	○	○	
	半田耐熱試験	○	○	○	○	○	○	○	○	
	絶縁破壊電圧 (kV/mm)	80	80	84	86	88	82	83	80	
	銅引き剥がし強さ (N/cm)	19	18	21	22	18	19	18	18	

10

20

30

40

【表 3】

		実施例							
		17	18	19	20	21	22	23	24
配合成分 (重量部)	ポリマー (A)	ビスフェノールA型フェノキシ樹脂	6	6	6	6	6	6	6
		高耐熱フェノキシ樹脂							
		エポキシ基含有スチレン樹脂							
	エポキシ化合物 (B 1)	ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂	6	6	6	6	6	6	6
		ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂							
		3官能グリシジルジアミン型液状エポキシ樹脂							
		フルオレン骨格エポキシ樹脂							
		ナフタレン骨格液状エポキシ樹脂							
		ヘキサヒドロフタル酸骨格液状エポキシ樹脂	2	2	2	2	2	2	2
		ビスフェノールA型固体状エポキシ樹脂							
		エポキシ基含有アクリル樹脂							
	オキセタン化合物 (B 2)	ベンゼン骨格含有オキセタン樹脂							
	硬化剤 (C)	脂環式骨格酸無水物		4	4	4	4	4	4
		芳香族骨格酸無水物							
		多脂環式骨格酸無水物							
		テルペン系骨格酸無水物							
		ビフェニル骨格フェノール樹脂							
		アリル基含有骨格フェノール樹脂							
		トリアジン骨格系フェノール樹脂							
		メラミン骨格系フェノール樹脂							
ジシアジアミド		4							
イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール		1	1	1	1	1	1	1	
フィラー (D)	5 μm 破砕アルミナ	80							
	6 μm 破砕窒化アルミニウム		80						
	球状アルミナ			80					
	合成マグネサイト				80				
	結晶シリカ					80			
	炭化ケイ素						80		
	酸化亜鉛							80	
	酸化マグネシウム							80	
第1の カップリング剤 (E 1)	チタン系のカップリング剤 1	1	1	1	1	1	1	1	
	チタン系のカップリング剤 2								
	チタン系のカップリング剤 3								
	チタン系のカップリング剤 4								
第2の カップリング剤 (E 2)	ジルコン系のカップリング剤								
	エポキシシランカップリング剤								
	アミノシランカップリング剤								
(E 1), (E 2) 以外の カップリング剤	イソシアネートカップリング剤								
	フェニルトリエトキシシラン								
ジメチルジエトキシシラン									
溶剤	メチルエチルケトン	20	20	20	20	20	20	20	
ポリマー (A) の含有量(重量%) ※1		30	30	30	30	30	30	30	
硬化性化合物 (B) の含有量(重量%) ※1		40	40	40	40	40	40	40	
硬化剤 (C) の含有量(重量%) ※1		20	20	20	20	20	20	20	
フィラー (D) の含有量(体積%) ※2		55	59	55	63	65	61	47	
第1のカップリング剤 (E 1) の含有量(重量%) ※1		5	5	5	5	5	5	5	
第2のカップリング剤 (E 2) の含有量(重量%) ※1		0	0	0	0	0	0	0	
評価	ハンドリング性	○	○	○	○	○	○	○	
	ガラス転移温度(°C)	11	12	11	10	10	12	10	
	熱伝導率(W/m・K)	2.1	4.1	2.3	1.8	1.8	4.1	3.1	
	耐水性	○	○	○	○	○	○	○	
	耐湿性	○	○	○	○	○	○	○	
	半田耐熱試験	○	○	○	○	○	○	○	
	絶縁破壊電圧(kV/mm)	80	62	88	84	96	42	40	
	銅引き剥がし強さ(N/cm)	20	19	22	19	20	13	20	

10

20

30

40

【表 4】

		実施例									
		25	26	27	28	29	30	31	32		
配合成分 (重量部)	ポリマー (A)	ビスフェノールA型フェノキシ樹脂	6	6	6	6	5	5	5	5	
		高耐熱フェノキシ樹脂									
		エポキシ基含有スチレン樹脂									
	エポキシ化合物 (B 1)		ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂								
			ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂								
			3官能グリシジルジアミン型液状エポキシ樹脂								
			フルオレン骨格エポキシ樹脂								
			ナフタレン骨格液状エポキシ樹脂								
			ヘキサヒドロフタル酸骨格液状エポキシ樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2
			ビスフェノールA型固体状エポキシ樹脂								
	エポキシ基含有アクリル樹脂										
硬化剤 (C)	オキセタン化合物 (B 2)	ベンゼン骨格含有オキセタン樹脂	6	6	6	6	6	6	6	6	
		脂環式骨格酸無水物	4	4	4	4	4	4	4	4	
		芳香族骨格酸無水物									
		多脂環式骨格酸無水物									
		テルペン系骨格酸無水物									
		ビフェニル骨格フェノール樹脂									
		アリル基含有骨格フェノール樹脂									
		トリアジン骨格系フェノール樹脂									
		メラミン骨格系フェノール樹脂									
		ジシアジアミド									
	イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール	1	1	1	1	1	1	1	1		
フィラー (D)		5 μm 破碎アルミナ	80	80	80	80	80	80	80	80	
		6 μm 破碎窒化アルミニウム									
		球状アルミナ									
		合成マグネサイト									
		結晶シリカ									
		炭化ケイ素									
		酸化亜鉛									
		酸化マグネシウム									
	第1の カップリング剤 (E 1)		チタン系のカップリング剤 1								
			チタン系のカップリング剤 2	1							
		チタン系のカップリング剤 3		1							
		チタン系のカップリング剤 4			1		1	1	1	1.6	
		ジルコン系のカップリング剤				1					
第2の カップリング剤 (E 2)		エポキシシランカップリング剤				1					
		アミノシランカップリング剤					1				
		イソシアネートカップリング剤						1	0.4		
(E 1), (E 2) 以外の カップリング剤		フェニルトリエトキシシラン									
		ジメチルジエトキシシラン									
溶剤		メチルエチルケトン	20	20	20	20	20	20	20	20	
ポリマー (A) の含有量(重量%) ※1			30	30	30	30	25	25	25	25	
硬化性化合物 (B) の含有量(重量%) ※1			40	40	40	40	40	40	40	40	
硬化剤 (C) の含有量(重量%) ※1			20	20	20	20	20	20	20	20	
フィラー (D) の含有量 (体積%) ※2			55	55	55	55	55	55	55	55	
第1のカップリング剤 (E 1) の含有量 (重量%) ※1			5	5	5	5	5	5	5	8	
第2のカップリング剤 (E 2) の含有量 (重量%) ※1			0	0	0	0	5	5	5	2	
評価	ハンドリング性		○	○	○	○	○	○	○	○	
	ガラス転移温度 (°C)		11	12	11	11	8	7	8	11	
	熱伝導率 (W/m・K)		2.2	2.3	2.2	2	2.1	2.2	2.1	2.3	
	耐水性		○	○	○	○	○	○	○	○	
	耐湿性		○	○	○	○	○	○	○	○	
	半田耐熱試験		○	○	○	○	○	○	○	○	
	絶縁破壊電圧 (k V/mm)		84	100	96	96	106	100	102	100	
	銅引き剥がし強さ (N/cm)		21	23	22	18	22	21	21	21	

10

20

30

40

【表 5】

		実施例								
		33	34	35	36	37	38	39	40	
配合成分 (重量部)	ポリマー (A)	ビスフェノールA型フェノキシ樹脂	5	5	5	6.8	6.9	7	1.5	12
		高耐熱フェノキシ樹脂								
		エポキシ基含有スチレン樹脂								
	エポキシ化合物 (B 1)	ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂				6	6	6	1.5	12
		ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂								
		3官能グリシジルジアミン型液状エポキシ樹脂								
		フルオレン骨格エポキシ樹脂								
		ナフタレン骨格液状エポキシ樹脂								
		ヘキサヒドロフタル酸骨格液状エポキシ樹脂	2	2	2	2	2	2	0.5	4
		ビスフェノールA型固体エポキシ樹脂								
		エポキシ基含有アクリル樹脂								
	オキセタン化合物 (B 2)	ベンゼン骨格含有オキセタン樹脂	6	6	6					
		脂環式骨格酸無水物	4	4	4	4	4	4	1	8
	硬化剤 (C)	芳香族骨格酸無水物								
		多脂環式骨格酸無水物								
		テルペン系骨格酸無水物								
		ビフェニル骨格フェノール樹脂								
		アリル基含有骨格フェノール樹脂								
		トリアジン骨格系フェノール樹脂								
		メラミン骨格系フェノール樹脂								
		ジシアンジアミド								
		イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール	1	1	1	1	1	1	0.3	2
		フィラー (D)	5 μm 破碎アルミナ	80	80	80	80	80	80	95
	6 μm 破碎窒化アルミニウム									
	球状アルミナ									
	合成マグネサイト									
	結晶シリカ									
	炭化ケイ素									
酸化亜鉛										
酸化マグネシウム										
第1の カップリング剤 (E 1)	チタン系のカップリング剤 1				0.2	0.1	0	0.3	2	
	チタン系のカップリング剤 2									
	チタン系のカップリング剤 3									
	チタン系のカップリング剤 4	1.8	0.4	0.2						
第2の カップリング剤 (E 2)	ジルコン系のカップリング剤									
	エポキシシランカップリング剤									
	アミノシランカップリング剤									
(E 1), (E 2) 以外の カップリング剤	イソシアネートカップリング剤	0.2	1.6	1.8						
	フェニルトリエトキシシラン									
溶剤	ジメチルジエトキシシラン									
	メチルエチルケトン	20	20	20	20	20	20	20	20	
ポリマー (A) の含有量(重量%) ※1		25	25	25	34	35	35	25	25	
硬化性化合物 (B) の含有量(重量%) ※1		40	40	40	40	40	40	40	40	
硬化剤 (C) の含有量(重量%) ※1		20	20	20	20	20	20	20	20	
フィラー (D) の含有量(体積%) ※2		55	55	55	55	55	55	85	32	
第1のカップリング剤 (E 1) の含有量(重量%) ※1		9	2	1	1	0.5	0.1	5	5	
第2のカップリング剤 (E 2) の含有量(重量%) ※1		1	8	9	0	0	0	0	0	
評価	ハンドリング性	○	○	○	○	○	○	○	○	
	ガラス転移温度(°C)	12	9	8	14	15	15	12	9	
	熱伝導率(W/m・K)	2.3	2	2	1.9	1.9	1.9	6.1	0.7	
	耐水性	○	○	○	○	○	△	○	○	
	耐湿性	○	○	○	○	○	△	○	○	
	半田耐熱試験	○	○	○	○	○	○	○	○	
	絶縁破壊電圧(kV/mm)	102	98	96	90	94	78	50	110	
	銅引き剥がし強さ(N/cm)	21	21	21	22	23	16	13	23	

10

20

30

40

【表 6】

		実施例				比較例				
		41	42	43	44	1	2	3	4	
配合成分 (重量部)	ポリマー (A)	ビスフェノールA型フェノキシ樹脂	10	16	4	2				
		高耐熱フェノキシ樹脂								
		エポキシ基含有スチレン樹脂								
	エポキシ化合物 (B 1)	ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂	4	2	8	10	6		6	6
		ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂								
		3官能グリシジルジアミン型液状エポキシ樹脂								
		フルオレン骨格エポキシ樹脂								
		ナフタレン骨格液状エポキシ樹脂								
		ヘキサヒドロフタル酸骨格液状エポキシ樹脂			2	4			2	2
		ビスフェノールA型固体状エポキシ樹脂								
	オキセタン化合物 (B 2)	エポキシ基含有アクリル樹脂					6			
		ベンゼン骨格含有オキセタン樹脂								
	硬化剤 (C)	脂環式骨格酸無水物	4	1	4	2	4	4	4	4
		芳香族骨格酸無水物								
		多脂環式骨格酸無水物								
		テルペン系骨格酸無水物								
		ビフェニル骨格フェノール樹脂								
		アリル基含有骨格フェノール樹脂								
		トリアジン骨格系フェノール樹脂								
		メラミン骨格系フェノール樹脂								
ジシアンジアミド										
イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール		1	0.5	1	1	1	1	1	1	
フィラー (D)	5 μm 破砕アルミナ	80	80	80	80	80	80	80	80	
	6 μm 破砕窒化アルミニウム									
	球状アルミナ									
	合成マグネサイト									
	結晶シリカ									
	炭化ケイ素									
	酸化亜鉛									
	酸化マグネシウム									
第1の カップリング剤 (E 1)	チタン系のカップリング剤 1	1	0.5	1	1	1	1			
	チタン系のカップリング剤 2									
	チタン系のカップリング剤 3									
	チタン系のカップリング剤 4									
第2の カップリング剤 (E 2)	ジルコン系のカップリング剤									
	エポキシシランカップリング剤									
	アミノシランカップリング剤									
(E 1), (E 2) 以外の カップリング剤	イソシアネートカップリング剤									
	フェニルトリエトキシシラン							1		
ジメチルジエトキシシラン								1		
溶剤	メチルエチルケトン	20	20	20	20	20	20	20	20	
ポリマー (A) の含有量(重量%) ※1		50	80	20	10	-	70	30	30	
硬化性化合物 (B) の含有量(重量%) ※1		20	10	50	70	60	-	40	40	
硬化剤 (C) の含有量(重量%) ※1		20	5	20	10	20	20	20	20	
フィラー (D) の含有量(体積%) ※2		55	55	55	55	55	55	55	55	
第1のカップリング剤 (E 1) の含有量(重量%) ※1		5	2.5	5	5	5	5	0	0	
第2のカップリング剤 (E 2) の含有量(重量%) ※1		0	0	0	0	0	0	0	0	
評価	ハンドリング性	○	○	○	△	×	△	○	○	
	ガラス転移温度 (°C)	20	23	3	-4	-5	33	13	13	
	熱伝導率 (W/m・K)	2.1	2	2	2.1	-	1.8	2.1	2	
	耐水性	○	○	○	○	-	×	×	×	
	耐湿性	○	○	○	○	-	×	×	×	
	半田耐熱試験	○	△	○	△	-	×	○	○	
	絶縁破壊電圧 (kV/mm)	88	68	70	66	-	44	68	62	
	銅引き剥がし強さ (N/cm)	18	12	22	20	-	4	16	16	

【符号の説明】

【0196】

- 1 ... 積層構造体
- 2 ... 熱伝導体
- 2 a ... 第1の表面
- 2 b ... 第2の表面
- 3 ... 絶縁層

10

20

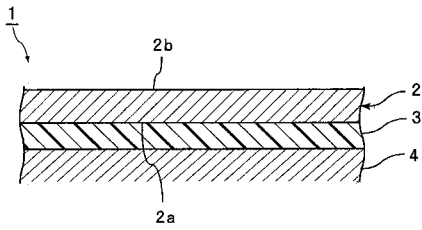
30

40

50

4 ... 導電層

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 163/10	(2006.01)	C 0 9 J 163/10	
C 0 9 J 171/00	(2006.01)	C 0 9 J 171/00	
C 0 9 J 11/06	(2006.01)	C 0 9 J 11/06	
C 0 9 J 11/04	(2006.01)	C 0 9 J 11/04	
C 0 9 J 161/10	(2006.01)	C 0 9 J 161/10	

- (72)発明者 前中 寛
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 山田 佑
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 高橋 良輔
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 青山 卓司
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 井上 孝徳
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 日下 康成
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 渡邊 貴志
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AA12B AA17B AA19B AB17A AH06B AK53B BA02 BA03 BA07 BA10A
BA10C CA02B CA23B GB43 JA07B JB12B JG01A JG01C JG04B JJ01A
YY00A YY00B
4J004 AA10 AA11 AA12 AA13 AA15 AB05 EA06 FA08
4J040 DF031 EB051 EB052 EC001 EC002 EC051 EC052 EC061 EC062 EE011
EJ031 HA136 HA156 HA296 HA306 HA326 HB22 HC16 HD23 HD30
JA09 JB02 KA16 KA42 MA02 MB03 NA19
5G303 AA07 AB20 BA02 CA01 CA09 CB01 CB02 CB17 CB30 CB38
CC02 CD01
5G333 AA03 AB12 BA03 DA01 DA03 DB04