



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102485804 A

(43) 申请公布日 2012.06.06

(21) 申请号 201110047321.3 *C08L 63/00* (2006.01)  
(22) 申请日 2011.02.23 *C08K 9/02* (2006.01)  
(30) 优先权数据 *C08K 3/22* (2006.01)  
2010-268924 2010.12.02 JP *B32B 27/00* (2006.01)  
(71) 申请人 新神戸电机株式会社  
地址 日本东京都  
(72) 发明人 伊藤玄 米田佳世 岩切达夫  
米仓稔  
(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243  
代理人 钟晶 李昆岐  
(51) Int. Cl.  
*C09C 1/02* (2006.01)  
*C09C 3/06* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 13 页

### (54) 发明名称

氧化镁粉末的制造方法、热固性树脂组合物的制造方法、预浸料及叠层板的制造方法

### (57) 摘要

本发明涉及氧化镁粉末的制造方法、热固性树脂组合物的制造方法、预浸料及叠层板的制造方法。本发明以简易的方法制造降低吸湿性的改良的氧化镁粉末,此外还制造含有该氧化镁粉末的、用于耐湿特性、加工性优良且热传导性良好的电绝缘层的热固性树脂组合物。氧化镁粉末通过使用二氧化硅含量为 1~6 质量%的氧化镁作为原料,在 1650℃~1800℃对其进行烧成,从而在表面形成二氧化硅膜。对于热固性树脂组合物而言,使所述氧化镁粉末的平均粒径  $d_1$  在  $10\mu\text{m} \leq d_1 \leq 80\mu\text{m}$  的范围,按照所述氧化镁粉末在热固性树脂固体成分和氧化镁粉末的合计体积中的含量为 20~80 体积%的方式进行混合。可将氧化镁粉末的一部分替换为其他的无机填充材料。无机填充材料的平均粒径为 0.1~50  $\mu\text{m}$ ,含量优选为 15~30 体积%。

1. 一种氧化镁粉末的制造方法,其特征在于,通过使用二氧化硅含量为1~6质量%的氧化镁作为原料,在1650℃~1800℃对该氧化镁进行烧成,从而在氧化镁粉末的表面形成二氧化硅膜。

2. 一种热固性树脂组合物的制造方法,其特征在于,其为含有氧化镁粉末的热固性树脂组合物的制造方法,

所述氧化镁粉末通过权利要求1所述的方法制造,且平均粒径 $d_1$ 为 $10\mu\text{m} \leq d_1 \leq 80\mu\text{m}$ 的范围,

进行混合,以使在热固性树脂固体成分和氧化镁粉末的合计体积中,所述氧化镁粉末的含量为20~80体积%。

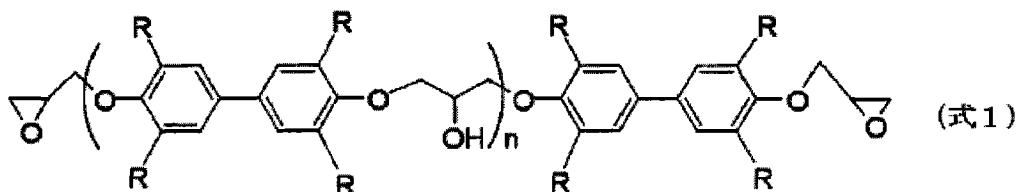
3. 如权利要求2所述的热固性树脂组合物的制造方法,其特征在于,

将所述氧化镁粉末的一部分用氧化镁粉末以外的无机填充材料替换,所述无机填充材料的平均粒径 $d_2$ 为 $0.1\mu\text{m} \leq d_2 \leq 50\mu\text{m}$ 的范围,

进行混合,以使在热固性树脂固体成分、氧化镁粉末和无机填充材料的合计体积中,所述氧化镁粉末的含量为5~50体积%,无机填充材料的含量为15~30体积%。

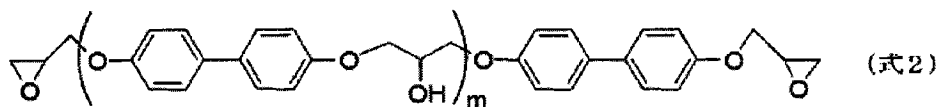
4. 如权利要求2或3所述的热固性树脂组合物的制造方法,其特征在于,所述氧化镁粉末用偶联剂或分散剂实施了表面处理。

5. 如权利要求2~4中任一项所述的热固性树脂组合物的制造方法,其特征在于,热固性树脂组合物为配合有(式1)表示的分子结构所代表的液晶性环氧树脂单体的环氧树脂组合物,



式中,R选自:-H、烷基(碳原子数4以下的脂肪族烃)、乙酰基、卤素;n为以平均值计0~5的数。

6. 如权利要求5所述的热固性树脂组合物的制造方法,其特征在于,为配合有(式1)中的R为氢的(式2)表示的分子结构的液晶性环氧树脂单体的环氧树脂组合物,



式中,m为以平均值计0~5的数。

7. 一种预浸料的制造方法,其特征在于,将通过权利要求2~6中任一项所述的方法制造的热固性树脂组合物形成片状,将其加热、干燥。

8. 一种叠层板的制造方法,其特征在于,使用通过权利要求7所述的方法制造的预浸料作为用于构成电绝缘层的预浸料层的全部或部分层,并进行加热加压成形。

## 氧化镁粉末的制造方法、热固性树脂组合物的制造方法、预浸料及叠层板的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及氧化镁粉末的制造方法。此外，涉及含有该氧化镁粉末的热固性树脂组合物的制造方法。进一步地，涉及使用了该树脂组合物的预浸料的制造方法、由该预浸料构成的电绝缘层或作为电绝缘层的叠层板的制造方法。该电绝缘层的耐湿特性、加工性优良且热传导性良好，适用作安装发热部件的印刷电路板等电路板的绝缘层。

### 背景技术

[0002] 伴随着电子设备的轻、薄、短、小化，对于电子设备中搭载的印刷电路板，正在寻求使配线细微化的技术和高密度地安装部件的技术。其另一方面，对于印刷电路板也在要求发散安装部件发出的热的高热传导的特性。尤其是在汽车等中的电子电路中，由于各种控制操作中使用大电流，因此起因于导电电路的电阻的发热或来自动力元件的发热显著。因此，必须使印刷电路板的热传导特性为高水平。

[0003] 印刷电路板的电绝缘层由热固性树脂构成。在现在的情况下，出于提高印刷电路板的电绝缘层的热传导性的目的，广泛地采用在热固性树脂中添加无机填充材料的技术。例如，已知向热固性树脂中添加热导率高的氧化铝粒子作为无机填充材料，可使由该热固性树脂组合物构成的电绝缘层的热传导性提高。但是，由于氧化铝粒子的硬度非常高，因此添加了其的热固性树脂的电绝缘层的加工性差。出于该理由，也有向热固性树脂中添加氧化铝粒子以外的无机填充材料的例子。

[0004] 氧化镁的热导率和氧化铝的热导率相同。由于氧化镁的硬度比氧化铝的硬度低，因此，添加了氧化镁粉末的树脂成形体的加工性良好。然而，氧化镁由于吸湿性大，因此如果在印刷电路板等电绝缘用途中使用氧化镁，则存在电绝缘层的耐湿特性（尤其是吸湿后的电绝缘性）降低的问题。

[0005] 作为提高上述耐湿特性的对策，例如在专利文献 1 中公开了用二氧化硅被覆氧化镁粉末的表面的技术。作为其具体的制造方法，有着下述的 1) ~ 4)。

[0006] 1) 将二氧化硅喷镀至氧化镁粉末。

[0007] 2) 将二氧化硅化学沉积至氧化镁粉末。

[0008] 3) 将微粉二氧化硅喷雾粘接至氧化镁粉末。

[0009] 4) 在氧化镁粉末中混合微粉二氧化硅并进行烧成。

[0010] 此外，在专利文献 2 公开了用硅烷偶联剂处理氧化镁粉末的表面的技术。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献 1：日本特开昭 61-283648 号公报

[0014] 专利文献 2：日本特开平 3-79666 号公报

### 发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 但是,对于专利文献 1 所述的氧化镁粉末而言,以如下所示的多步骤制造。首先,烧成氧化镁粉末。之后,在氧化镁粉末上通过喷镀、化学沉积或喷雾粘接的方法形成二氧化硅膜,被覆氧化镁粉末表面。或者,通过在氧化镁粉末中混合微粉二氧化硅并进行烧成,从而以二氧化硅膜被覆氧化镁粉末表面。由于为这样的方案,因此存在制造工序增加、需要用于制造的设备的问题。此外,对于专利文献 2 所述的技术,在印刷电路板等的电绝缘用途中,存在耐湿特性的水平不足的问题。如果实施印刷电路板的电绝缘层的吸湿处理试验,则从用硅烷偶联剂进行了表面处理的氧化镁粉末与树脂的细微缝隙的界面进行吸湿,印刷电路板的电绝缘层膨胀,电绝缘层的绝缘性降低。

[0017] 本发明要解决的问题为以简易的方法制造减少吸湿性的改良的氧化镁粉末。此外,亦为制造含有该氧化镁粉末的、用于耐湿特性、加工性优良且热传导性良好的电绝缘层的热固性树脂组合物。进一步地,还为制造使用了该树脂组合物的预浸料、提供由该预浸料构成的叠层板。

[0018] 解决问题的手段

[0019] 为了解决上述问题,本发明涉及的氧化镁粉末的制造方法使用二氧化硅含量为 1 ~ 6 质量%的氧化镁作为原料。而且其特征在于,通过在 1650°C ~ 1800°C 对该氧化镁进行烧成,从而在氧化镁粉末的表面形成二氧化硅膜(权利要求 1)。

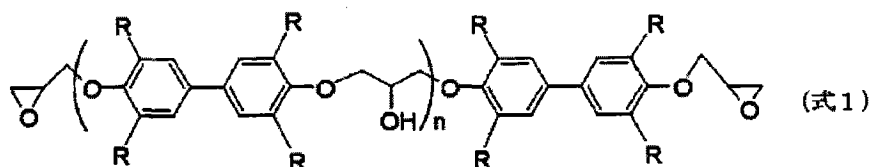
[0020] 本发明涉及的第一热固性树脂组合物的制造方法为含有氧化镁粉末的热固性树脂组合物的制造方法,所述氧化镁粉末通过上述方法制造且其平均粒径  $d_1$  为  $10 \mu\text{m} \leq d_1 \leq 80 \mu\text{m}$  的范围。而且其特征在于,进行混合,以使在热固性树脂固体成分和氧化镁粉末的合计体积中,所述氧化镁粉末的含量为 20 ~ 80 体积%(权利要求 2)。

[0021] 此外,本发明涉及的第二热固性树脂的制造方法为含有氧化镁粉末的热固性树脂组合物的制造方法,在所述权利要求 2 中,将所述氧化镁粉末的一部分用氧化镁粉末以外的无机填充材料替换,对于所述无机填充材料而言,使其平均粒径  $d_2$  为  $0.1 \mu\text{m} \leq d_2 \leq 50 \mu\text{m}$  的范围。而且其特征在于,进行混合,以使在热固性树脂固体成分、氧化镁粉末和无机填充材料的合计体积中,所述氧化镁粉末的含量为 5 ~ 50 体积%、所述无机填充材料的含量为 15 ~ 30 体积%(权利要求 3)。

[0022] 在上述树脂组合物的制造方法中,优选所述氧化镁粉末用偶联剂或分散剂实施了表面处理(权利要求 4)。

[0023] 此外,优选热固性树脂组合物为配合有(式 1)表示的分子结构所代表的液晶性环氧树脂单体的环氧树脂组合物(权利要求 5)。

[0024]

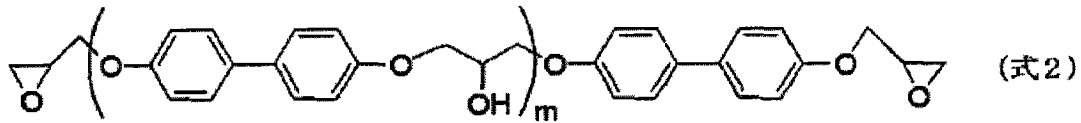


[0025] 式中,R 选自 -H、烷基(碳原子数 4 以下的脂肪族烃)、乙酰基、卤素;n 为以平均值计 0 ~ 5 的数。

[0026] 进一步优选为配合有上述(式 1)中的 R 为氢的(式 2)所示的分子结构的液晶性

环氧树脂单体的环氧树脂组合物（权利要求 6）。

[0027]



[0028]  $m$  为以平均值计 0 ~ 5 的数。

[0029] 本发明涉及的预浸料制造方法的特征在于,将通过上述方法制造的热固性树脂组合物形成为片状,并将其加热、干燥（权利要求 7）。

[0030] 本发明涉及的叠层板的制造方法的特征在于,使用通过上述方法制造的预浸料作为用于构成电绝缘层的预浸料层的全部或部分的层,并进行加热加压成形（权利要求 8）。

[0031] 发明效果

[0032] 本发明涉及的氧化镁粉末的制造方法使用二氧化硅含量为 1 ~ 6 质量%的氧化镁作为原料,在 1650°C ~ 1800°C（二氧化硅熔点附近的温度）进行烧成。通过该操作,在氧化镁粉末表面渗出的二氧化硅不会完全与氧化镁粉末分离,而是被覆氧化镁粉末的表面,在氧化镁粉末的表面形成二氧化硅膜。因此,无需专利文献 1 所述的特殊的工序,仅经过现有的氧化镁粉末的烧成工序即可,可简化制造工序。此外,由于氧化镁粉末的表面被二氧化硅膜被覆,因此可改良氧化镁粉末的吸湿性。

[0033] 此外,本发明涉及的第一热固性树脂组合物的制造方法通过在热固性树脂中混合由上述方法制造的氧化镁粉末,并限定所述氧化镁粉末的平均粒径和含量,从而可得到用于耐湿特性、加工性优良且热传导性良好的电绝缘层的热固性树脂组合物。

[0034] 进一步地,本发明涉及的第二热固性树脂组合物的制造方法通过将所述氧化镁粉末的一部分用氧化镁粉末以外的无机填充材料替换,进行混合,并限定所述氧化镁粉末以外的无机填充材料的平均粒径及含量,从而可得到用于耐湿特性、加工性优良且热传导性良好的电绝缘层的热固性树脂组合物。

[0035] 如上所述,根据本发明,通过限定作为原料的氧化镁中的二氧化硅含量和烧成温度,可制造耐湿特性、加工性优良且热传导性良好的绝缘层,该绝缘层可适用于印刷电路板等电路板。

### 具体实施方式

[0036] 本发明的氧化镁粉末具体而言,例如可以如下方式制造。首先,向海水或氯化镁水溶液中加入氢氧化钙以使氢氧化镁析出。对将其过滤而分离出的氢氧化镁进行烧成,制造作为原料的氧化镁的一次粒子。然后,通过烧成该作为原料的氧化镁,制造氧化镁粉末。

[0037] 此时,对于作为原料的氧化镁而言,使用二氧化硅含量为 1 ~ 6 质量%的氧化镁。如果二氧化硅含量比 1 质量%少,则熔融的二氧化硅不能充分覆盖氧化镁粉末的表面,不能完成减少氧化镁粉末吸湿性的改良。此外,如果比 6 质量%多,则由于覆盖氧化镁粉末表面的二氧化硅膜的厚度变厚,不能发挥氧化镁本来的热导率,树脂成形物的热传导性降低。此处,二氧化硅的含量是指将作为原料的氧化镁的全部质量（含有二氧化硅等）设为 100 质量%时的值。此外,作为原料的氧化镁的二氧化硅含量,例如可通过改变海水中的硅酸的量而进行调整。此外,也可通过改变烧成氢氧化镁时的烧成温度或烧成时间进行调整。

[0038] 此外,对于烧成温度而言,设为 1650℃~1800℃(二氧化硅熔点附近的温度)。如果烧成温度比 1650℃低,则由于二氧化硅不熔融,因此不能覆盖氧化镁粉末的表面,不能完成降低氧化镁粉末的吸湿性的改良。此外,如果比 1800℃高,则由于熔融的二氧化硅与氧化镁粉末分离,因此不能形成二氧化硅膜,不能完成降低氧化镁粉末吸湿性的改良。

[0039] 对于本发明涉及的第一热固性树脂组合物的制造方法而言,混合通过上述方法制造的氧化镁粉末,使氧化镁粉末的平均粒径  $d_1$  为  $10\ \mu\text{m} \leq d_1 \leq 80\ \mu\text{m}$  的范围。如果平均粒径  $d_1$  比  $10\ \mu\text{m}$  小,则由于氧化镁粉末与树脂的接触点增加,因此与树脂的界面形成热阻抗,热导率没有提高。此外,如果比  $80\ \mu\text{m}$  大,则由于变得易于吸湿,因此耐湿特性(尤其是,吸湿后的绝缘性)降低。

[0040] 此外,平均粒径  $d_1$  及后述  $d_2$  为使用采用公知的激光衍射、散射法的粒度测定装置(例如,日机装株式会社制“microtrack SPA-7997 型”测得的值。此处,激光衍射、散射法是指,用激光照射填充材料粒子时,利用由粒径导致的散射光的强度图案会发生变化这一点的测定方法。

[0041] 对于本发明涉及的第二热固性树脂组合物的制造方法而言,将通过上述方法制造的氧化镁粉末的一部分用氧化镁以外的无机填充材料替换,和所述氧化镁粉末混合。对于无机填充材料而言,只要具有电绝缘性即可,例如可为氮化硼、氧化铝、二氧化硅、氧化钛、氮化铝、氮化硅、氢氧化铝、滑石等,没有特别的限定。此外,优选无机填充材料的热导率为  $20\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  以上。由此,可进一步提高树脂成形物的热导率。此外,将平均粒径  $d_2$  设为  $0.1\ \mu\text{m} \leq d_2 \leq 50\ \mu\text{m}$  的范围。如果平均粒径  $d_2$  比  $0.1\ \mu\text{m}$  小,则由于无机填充材料和树脂的接触点增多,因此无机填充材料和树脂的界面形成热阻抗,热导率不提高。此外,如果比  $50\ \mu\text{m}$  大,则由于变得易于吸湿,因此耐湿特性(尤其是吸湿后的绝缘性)降低。

[0042] 上述氧化镁粉末如果用偶联剂或分散剂实施了表面处理,则由于耐湿特性提高,因此是优选的。偶联剂为硅烷系偶联剂、钛酸酯系偶联剂等,此外分散剂为磷酸酯类等,没有特别的限定。对于这些处理,由于追加简易的工序,因此可以实施。

[0043] 而且,对于第一热固性树脂组合物的制造方法而言,进行混合以使在热固性树脂固体成分和氧化镁粉末的合计体积中,氧化镁粉末的含量为 20~80 体积%。如果氧化镁粉末的含量比 20 体积%少,则不能充分地得到树脂组合物的热传导性。此外,如果比 80 体积%多,则由于树脂组合物的粘度过于上升,不能形成片状、不能含浸至片状纤维基材,不能制造外观均一的预浸料。

[0044] 此外,对于第二热固性树脂组合物的制造方法而言,进行混合以使在热固性树脂固体成分、氧化镁粉末和氧化镁粉末以外的无机填充材料的合计体积中,氧化镁粉末的含量为 5~50 体积%、氧化镁粉末和所述无机填充材料的总含量为 20~80 体积%。通过使氧化镁粉末含量为 5~50 体积%,可确保充分的耐湿特性、加工性以及热传导性。此外,如果氧化镁粉末和无机填充材料的总含量比 20 体积%少,则不能充分地得到树脂组合物的热传导性。此外,如果比 80 体积%多,则由于树脂组合物粘度过于上升,因此不能制造外观均一的预浸料。

[0045] 在混炼、混合上述氧化镁粉末、无机填充材料和热固性树脂组合物而调制清漆的时候,如果在热固性树脂组合物中添加氧化镁粉末、无机填充材料,则由于氧化镁粉末、无机填充材料的触变性及凝聚性,清漆的粘度增大。因此,通过选择可产生强大剪切力的分散

机,氧化镁粉末、无机填充材料的分散性良好,清漆的粘度也降低,因此能够添加达到 80 体积%的氧化镁粉末、无机填充材料。对于可产生强大剪切力的分散机,可列举如球磨机、珠磨机、三辊研磨机或采用了该原理的分散机等。

[0046] 在实施本发明时,对于预浸料的制造,可适用通常进行的制造方法。例如,将含有氧化镁粉末、无机填充材料的热固性树脂组合物的清漆含浸至片状纤维基材,通过加热进行干燥,形成半固化状态。

[0047] 可在本发明中使用的片状纤维基材为玻璃纤维或有机纤维的织造布或无纺布,没有特别的限定。例如,可使用玻璃纤维织布。玻璃的种类优选强度或电特性良好的 E 玻璃。此外,对于含浸清漆的片状纤维基材而言,由于优选网眼量大的基材,因此可使用未经开松处理的玻璃纤维织布。此外,也可使用玻璃纤维无纺布基材,没有特别的限定。

[0048] 此外,网眼量是指,从上方观察玻璃纤维织布时显现的玻璃纤维丝的经线和纬线围成的一份空隙部分的面积。此外,开松处理是指,对于经线、纬线,虽然捻合多根细丝作为一根线使用,但扩大该一根线的细丝间距、空出间隔(散开)。

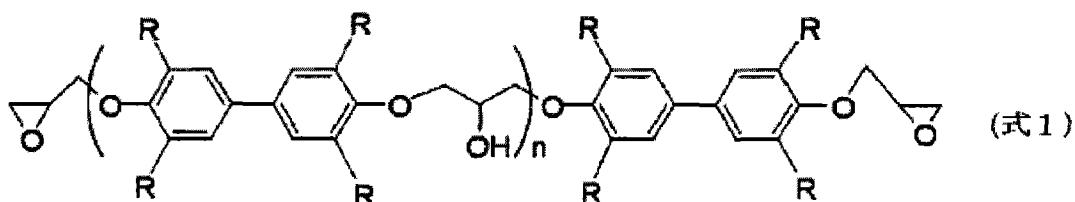
[0049] 对于其他的预浸料的制造方法而言,将所述清漆涂布于脱模性的膜等,通过加热进行干燥,形成半固化状态。脱模性的膜为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等脱模性良好的膜。将所述清漆涂布于这些脱模性的膜并形成半固化状态后,剥下脱模性的膜而使用。在其他方式中,使用铜箔或铝箔等金属箔作为脱模性的膜。将所述清漆涂布于其上并形成半固化状态后,直接贴付于金属板或金属箔,没有特别的限定。

[0050] 在对预浸料层进行加热加压成形而形成绝缘层时,可将铜箔或铜板重叠于预浸料层,进行成形而粘接为一体。如果使氧化镁粉末和无机填充材料的总含量为上述的 80 体积%以下,则不存在与铜箔或铜板的粘接性特别地存在问题的地方。该预浸料也可作为重叠预先准备的印刷电路板并进行一体化而形成多层印刷电路板时的粘接层而使用。

[0051] 具有由本发明涉及的预浸料形成的绝缘层的印刷电路板,可通过绝缘层将来自安装部件或控制电路生成的热传导至配置于相对面的铜箔或铜板而进行热发散。

[0052] 对于本发明中使用的热固性树脂而言,可使用例如由环氧树脂单体和固化剂生成的物质。对于环氧树脂单体而言,双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂或其衍生物等普通的环氧树脂单体,或联三苯型环氧树脂、联苯型环氧树脂等液晶性环氧树脂单体均可使用。此外,如果使用液晶性环氧树脂单体,则树脂成形物的热导率提高,因此是优选的。其中,具有如(式 1)所示的分子结构式的联苯骨架或联苯衍生物骨架、一分子中具有两个以上的环氧基的环氧树脂单体的热导率提高,因此是更优选的。

[0053]

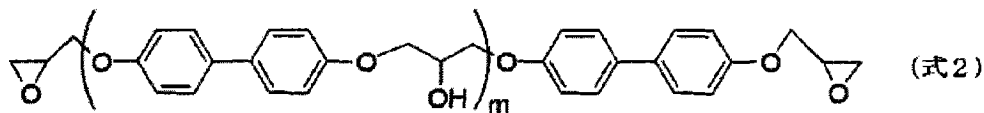


[0054] 式中,R选自-H、烷基(碳原子数4以下的脂肪族烃)、乙酰基、卤素;n为以平均值计0~5的数。

[0055] 更优选,选择上述(式 1)中的R为氢的(式 2)表示的分子结构式的物质。由于联苯基更易于排列,因此可更加提高热导率。此外,联苯骨架和联苯衍生物骨架可在同一个

分子内具有两个以上。

[0056]



[0057]  $m$  为以平均值计 0 ~ 5 的数。

[0058] 配合于环氧树脂单体中的固化剂可使用用于使环氧树脂单体发生固化反应的以往使用的固化剂。可列举例如酚类或其化合物、胺化合物或其衍生物、酸酐、咪唑或其衍生物等。此外,对于固化促进剂而言,可以使用用于使环氧树脂单体和酚类或其化合物、胺类或其化合物发生缩聚反应的以往使用的固化促进剂。例如,可列举三苯基膦、咪唑或其衍生物、叔胺化合物或其衍生物等。

[0059] 在配合有环氧树脂单体、固化剂、氧化镁粉末、无机填充材料何固化促进剂的环氧树脂组合物中,根据需要也可含有阻燃剂、稀释剂、增塑剂、偶联剂等。此外,根据需要可使用溶剂。使用这些不会对树脂成形物的热传导性造成影响。

[0060] 对于具有使用本发明涉及的预浸料作为用于构成电绝缘层的预浸料层的全部或部分层、并对其进行加热加压成形而形成的绝缘层的印刷电路板而言,由于热导率提高,因此适用于假定在高温氛围下使用的汽车机器用印刷电路板或个人电脑等高密度组装印刷电路板。

[0061] 实施例

[0062] 以下,表示本发明涉及的实施例,对本发明进行详细说明。此外,在以下的实施例及比较例中,“份”意思是“质量份”。此外,对于本发明而言,在不偏离其主旨的范围内,不受到本实施例的限定。

[0063] 实施例 1

[0064] 以如下方式制备氧化镁粉末。首先,向海水中加入氢氧化钙,使氢氧化镁析出。对通过将其过滤而分离出的氢氧化镁进行烧成,由此制造作为原料的氧化镁的一次粒子。然后,通过烧成该作为原料的氧化镁,制造氧化镁粉末。此时,作为原料的氧化镁中的二氧化硅含量为 1 质量%,烧成温度为 1700℃,所得的氧化镁粉末的平均粒径为 20  $\mu\text{m}$ 。此外,作为原料的氧化镁中的二氧化硅的含量通过海水中的硅酸的量进行调整。此外,平均粒径使用日机装株式会社制“microtrack SPA-7997 型”进行测定。

[0065] 首先,作为环氧树脂单体成分,准备双酚 A 型环氧树脂(日本环氧树脂公司制“EP828”,环氧当量 185)100 份,将其在 100℃溶解于甲基异丁基酮(和光纯药制)100 份,并回到室温。

[0066] 接着,作为固化剂,准备 1,5-二氨基萘(和光纯药制“1,5-DAN”,胺当量 40)25 份,将其在 100℃溶解于甲基异丁基酮(和光纯药制)100 份,并回到室温。

[0067] 混合、搅拌上述环氧树脂单体溶液和固化剂溶液,制造均一的清漆,向该混合物(热固性树脂清漆)中加入上述氧化镁粉末 340 份(相当于热固性树脂固体成分和氧化镁粉末的合计体积中的 46 体积%,以下仅以体积%表示)及甲基异丁基酮(和光纯药制)67 份,进行混炼,调制环氧树脂清漆。

[0068] 将上述环氧树脂清漆含浸于厚度 100  $\mu\text{m}$  的玻璃纤维无纺布基材中,通过加热进行干燥,得到半固化状态的预浸料。

[0069] 配置制作的预浸料 4 块和其两侧的厚度  $18\ \mu\text{m}$  的铜箔（福田金属制“CF-T9C”），在温度  $175^\circ\text{C}$ 、压力  $4\text{MPa}$  的条件下加热加压成形 90 分钟而进行一体化，得到厚度  $0.8\text{mm}$  的贴铜叠层板。

[0070] 对实施例 1 所得的贴铜叠层板的厚度方向的热导率、耐湿绝缘性、钻孔加工性进行测定的结果，连同环氧树脂组合物的配合组成归纳地示于表 1。这里，对于环氧树脂组合物的配合组成而言，记载的是将各成分的固体成分的合计体积设为 100 体积%时的值。测定方法如下所述。

[0071] 厚度方向的热导率：刻蚀除去贴铜叠层板的铜箔后，切成  $50\text{mm}\times 120\text{mm}$  的板状试样，根据探针法在室温下测定。

[0072] 耐湿绝缘性：对贴铜叠层板的铜箔进行刻蚀加工，形成导体宽度  $150\ \mu\text{m}$ 、导体间距  $150\ \mu\text{m}$  的梳形图案。将该试样放入  $85^\circ\text{C}$  -85% 的恒温恒湿槽中，在导体间施加  $50\text{V}$  的电压。然后，在经过 500 小时后，测定导体间的绝缘电阻。此时如果为  $1.0\times 10^9\ \Omega$  以上则评价为“○”，不足  $1.0\times 10^9\ \Omega$  则评价为“×”。

[0073] 钻孔加工性：对于贴铜叠层板，使用  $\phi 1.0\text{mm}$  的钻孔机，钻 3000 个孔。在钻孔前后测定钻头（ドリル 刃）的面积，以将钻孔前的钻头的面积设为 100% 时的钻孔后的钻头的面积作为钻孔后的磨损量。如果钻孔后的磨损量不足 20% 则评价为“○”，如果为 20% 以上则评价为“×”。

[0074] 这里，上述评价的“○”的意思为“良好”，“×”的意思是“不良”。

[0075] 在实施例 1 中，叠层板厚度方向的热导率为  $3.5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ，叠层板的耐湿绝缘性、钻孔加工性都良好。

[0076] 比较例 1

[0077] 除了在实施例 1 中，使用对通用氧化镁（协和化学制“3320”，平均粒径  $20\ \mu\text{m}$ ）进行硅烷偶联剂处理所得到的氧化镁作为没有形成二氧化硅膜的氧化镁粉末以外，与实施例 1 同样地进行，得到预浸料及贴铜叠层板。

[0078] 在比较例 1 中，仅凭氧化镁粉末的采用硅烷偶联剂的表面处理是不够的，叠层板的耐湿绝缘性恶化。

[0079] 比较例 2

[0080] 除了在实施例 1 中，代替氧化镁粉末，使用氧化铝（Denka 制“DAW-10”，平均粒径  $10\ \mu\text{m}$ ）46 体积%以外，与实施例 1 同样地进行，得到预浸料及贴铜叠层板。

[0081] 比较例 2，虽然叠层板厚度方向的热导率和耐湿绝缘性与实施例 1 大致相同，但钻孔加工性恶化。

[0082] 实施例 2

[0083] 除了在实施例 1 中，代替“EP828”，使用具有联苯骨架的环氧树脂单体（日本环氧树脂公司制“YL6121H”，环氧当量 175）以外，与实施例 1 同样地进行，得到预浸料及贴铜叠层板。这里，“YL6121H”为，等摩尔地含有在所述分子结构式（式 1）中  $R = -\text{CH}_3$ ， $n = 0.1$  的环氧树脂单体和分子结构式（式 2）中  $m = 0.1$  时的环氧树脂单体的环氧树脂单体。

[0084] 该叠层板厚度方向的热导率提高至  $5.7\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 。

[0085] 实施例 3、4

[0086] 除了在实施例 2 中，使用将作为原料的氧化镁中的二氧化硅的含量分别如表 1 所

示进行改变并进行烧成而得到氧化镁粉末以外,与实施例 2 同样地进行,得到预浸料及贴铜叠层板。

[0087] 对这些叠层板的厚度方向的热导率进行测定的结果,虽然如果二氧化硅含量增加则叠层板的厚度方向的热导率有一定降低,但为良好的值。

[0088] 比较例 3、4

[0089] 除了在实施例 2 中,使用将作为原料的氧化镁中的二氧化硅的含量分别如表 3 所示进行改变并进行烧成而得到氧化镁粉末以外,与实施例 2 同样地进行,得到预浸料及贴铜叠层板。

[0090] 对这些叠层板的厚度方向的热导率及耐湿绝缘性进行测定的结果,二氧化硅含量为 0.1 质量% (比较例 3) 时,熔融的二氧化硅不能充分地覆盖氧化镁粉末的表面,叠层板的耐湿绝缘性降低。此外,二氧化硅的含量为 7.5 质量% (比较例 4) 时,由于覆盖氧化镁粉末表面的二氧化硅膜的厚度变厚,因此二氧化硅膜成为热阻抗,叠层板厚度方向的热导率为  $2.8\text{W/m}\cdot\text{K}$ ,与实施例 2 相比,显著地恶化。

[0091] 实施例 5

[0092] 除了在实施例 2 中,使用将氧化镁粉末的烧成温度设为  $1800^{\circ}\text{C}$  的氧化镁粉末以外,与实施例 2 同样地进行,得到预浸料及贴铜叠层板。

[0093] 在实施例 5,叠层板厚度方向的热导率、耐湿绝缘性、钻孔加工性都良好。

[0094] 比较例 5、6

[0095] 除了在实施例 2 中,使用将氧化镁粉末的烧成温度分别设为  $1500^{\circ}\text{C}$  (比较例 5)、 $1900^{\circ}\text{C}$  (比较例 6) 的氧化镁粉末以外,与实施例 2 同样地进行得到预浸料及贴铜叠层板。

[0096] 烧成温度为  $1500^{\circ}\text{C}$  (比较例 5) 时,由于氧化镁中的二氧化硅不熔融,因此二氧化硅膜不能覆盖氧化镁粉末的表面,叠层板的耐湿绝缘性恶化。此外,烧成温度为  $1900^{\circ}\text{C}$  (比较例 6) 时,熔融的二氧化硅挥发,不能在氧化镁粉末的表面形成二氧化硅膜,叠层板的耐湿绝缘性恶化。

[0097] 实施例 6、7

[0098] 除了在实施例 2 中,使用氧化镁粉末的平均粒径分别为  $10\mu\text{m}$  (实施例 6)、 $80\mu\text{m}$  (实施例 7) 的氧化镁粉末以外,与实施例 2 同样地进行,得到预浸料及贴铜叠层板。

[0099] 实施例 6、7 中,叠层板厚度方向的热导率、耐湿绝缘性、钻孔加工性都为良好。

[0100] 比较例 7、8

[0101] 除了在实施例 2 中,使用氧化镁粉末的平均粒径分别为  $5\mu\text{m}$  (比较例 7)、 $100\mu\text{m}$  (比较例 8) 的氧化镁粉末以外,与实施例 2 同样地进行,得到预浸料及贴铜叠层板。

[0102] 平均粒径为  $5\mu\text{m}$  (比较例 7) 时,由于粒径小,因此叠层板厚度方向的热导率恶化。此外,平均粒径为  $100\mu\text{m}$  (比较例 8) 时,由于粒径大,因此叠层板的耐湿绝缘性恶化。

[0103] 实施例 8、9

[0104] 除了在实施例 2 中,使用氧化镁粉末含量分别为 20 体积% (实施例 8)、80 体积% (实施例 9) 的环氧树脂清漆以外,与实施例 2 同样地实施,得到预浸料及贴铜叠层板。

[0105] 氧化镁粉末含量为 20 体积% (实施例 8) 时,虽然叠层板厚度方向的热导率稍有降低,但为良好的值。此外,氧化镁粉末的含量为 80 体积% (实施例 9) 时,叠层板厚度方向的热导率显著地提高,此外耐湿绝缘性、钻孔加工性也良好。

[0106] 比较例 9、10

[0107] 除了在实施例 2 中,使用氧化镁粉末含量分别为 15 体积% (比较例 9)、85 体积% (比较例 10) 的环氧树脂清漆以外,与实施例 2 同样地进行,得到预浸料及贴铜叠层板。

[0108] 氧化镁粉末含量为 15 体积% (比较例 9) 时,叠层板厚度方向的热导率显著降低。此外,氧化镁粉末含量为 85 体积% (比较例 10) 时,清漆粘度增高,不能均一地含浸于玻璃纤维无纺布基材中,因此没能得到叠层板。

[0109] 实施例 10 ~ 12

[0110] 在实施例 2 中,将氧化镁粉末的含量减半,设为 23 体积%。使用剩余的一半分别使用作为氧化镁粉末以外的无机填充材料的氧化铝 (实施例 10)、氢氧化铝 (实施例 11)、二氧化硅 (实施例 12) 并将其含量设为 23 体积%的环氧树脂清漆。除此以外,与实施例 2 同样地进行,得到预浸料及贴铜叠层板。这里,所使用的氧化镁粉末以外的无机填充材料为如下所述。

[0111] 氧化铝 (热导率:30W/m·K,平均粒径:20 μm)

[0112] 氢氧化铝 (热导率:3W/m·K,平均粒径:10 μm)

[0113] 二氧化硅 (热导率:1W/m·K,平均粒径:20 μm)

[0114] 对这些叠层板的厚度方向的热导率进行测定的结果,在热导率比氧化镁 (热导率:35W/m·K) 低的氢氧化铝 (实施例 11) 或二氧化硅 (实施例 12) 的配合中,虽然叠层板厚度方向的热导率稍有降低,但为良好的值。此外,叠层板的耐湿绝缘性和钻孔加工性也良好。

[0115] 比较例 11、12

[0116] 除了在实施例 10 中,使用氧化铝的平均粒径分别为 0.05 μm (比较例 11)、60 μm (比较例 12) 的氧化铝以外,与实施例 10 同样地进行,得到预浸料及贴铜叠层板。

[0117] 氧化铝的平均粒径为 0.05 μm (比较例 11) 时,由于粒径小,因此叠层板厚度方向的热导率为 3.0W/m·K,与实施例 10 相比显著恶化。此外,在氧化铝的平均粒径为 60 μm (比较例 12) 时,由于粒径大,因此叠层板的耐湿绝缘性和钻孔加工性恶化。

[0118] 实施例 13

[0119] 除了在实施例 10 中,使用氧化镁粉末的含量为 5 体积%、氧化铝含量设为 15 体积% (氧化镁粉末和氧化镁粉末以外的无机填充材料的总含量为 20 体积%) 的环氧树脂清漆以外,与实施例 10 同样地进行,得到预浸料及贴铜叠层板。

[0120] 氧化镁粉末和氧化镁粉末以外的无机填充材料的总含量为 20 体积%时,虽然叠层板厚度方向的热导率稍有一定降低,但为良好的值。

[0121] 实施例 14

[0122] 除了在实施例 10 中,使用氧化镁粉末的含量为 50 体积%、氧化铝含量为 30 体积% (氧化镁粉末和氧化镁粉末以外的无机填充材料的总含量为 80 体积%) 的环氧树脂清漆以外,与实施例 10 同样地进行,得到预浸料及贴铜叠层板。

[0123] 氧化镁粉末和无机填充材料的总含量为 80 体积%时,叠层板厚度方向的热导率显著地提高,此外耐湿绝缘性、钻孔加工性也良好。

[0124] 比较例 13

[0125] 除了在实施例 10 中,使用氧化镁粉末含量为 5 体积%、氧化铝含量为 10 体积%

(氧化镁粉末和氧化镁粉末以外的无机填充材料的总含量为 15 体积%) 的环氧树脂清漆以外, 与实施例 10 同样地进行, 得到预浸料及贴铜叠层板。

[0126] 氧化镁粉末和氧化镁粉末以外的无机填充材料的总含量为 15 体积%时, 叠层板厚度方向的热导率显著地降低。

[0127] 比较例 14

[0128] 在实施例 10 中, 除了使用氧化镁粉末含量为 50 体积%、氧化铝含量为 35 体积% (氧化镁粉末和氧化镁粉末以外的无机填充材料的总含量为 85 体积%) 的环氧树脂清漆以外, 与实施例 10 同样地进行, 得到预浸料及贴铜叠层板。

[0129] 氧化镁粉末和氧化镁粉末以外的无机填充材料的总含量为 85 体积%时, 清漆的粘度高, 没能向玻璃纤维无纺布均一地含浸, 因此没能得到叠层板。

[0130] 表 1

[0131]

项 目		实 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
环氧树脂	EP828	43	—	—	—	—	—	—
成分 (体积%)	YL6121H	—	43	43	43	43	43	43
固化剂 (体积%)	1,5-DAN	11	11	11	11	11	11	11
氧化镁粉末 (体积%)		46	46	46	46	46	46	46
作为原料的氧化镁中的 二氧化硅的含量 (质量%)		1	1	3	6	1	1	1
烧成温度 (°C)		1700	1700	1700	1700	1800	1700	1700
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		20	20	20	20	20	10	80
氧化镁粉末与无机填充 材料的总含量 (体积%)		46	46	46	46	46	46	46
厚度方向的热导率 ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )		3.5	5.7	5.5	5.0	5.5	5.1	7.0
耐湿绝缘性		○	○	○	○	○	○	○
钻孔加工性		○	○	○	○	○	○	○

[0132] 表 2

[0133]

项 目		实 施 例						
		8	9	10	11	12	13	14
环氧树脂成分 (体积%)	EP828	—	—	—	—	—	—	—
	YL6121H	43	43	43	43	43	43	43
固化剂 (体积%)	1,5-DAN	11	11	11	11	11	11	11
氧化镁粉末 (体积%)		20	80	23	23	23	5	50
	作为原料的氧化镁中的二氧化硅的含量 (质量%)	1	1	1	1	1	1	1
	烧成温度 (°C)	1700	1700	1700	1700	1700	1700	1700
	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	20	20	20	20	20	20	20
无机填充材料 (体积%)	氧化铝 ( $20\mu\text{m}$ )	—	—	23	—	—	15	30
	氢氧化铝	—	—	—	23	—	—	—
	二氧化硅	—	—	—	—	23	—	—
氧化镁粉末与无机填充材料的总含量 (体积%)		20	80	46	46	46	20	80
厚度方向的热导率 ( $\text{W/m}\cdot\text{K}$ )		4.0	8.0	5.7	4.5	4.4	3.5	7.0
耐湿绝缘性		○	○	○	○	○	○	○
钻孔加工性		○	○	○	○	○	○	○

[0134] 表3

[0135]

项 目		比 较 例						
		1	2	3	4	5	6	7
环氧树脂成分 (体积%)	EP828	43	43	—	—	—	—	—
	YL6121H	—	—	43	43	43	43	43
固化剂 (体积%)	1,5-DAN	11	11	11	11	11	11	11
氧化镁粉末 (体积%)		—	—	46	46	46	46	46
	作为原料的氧化镁中的二氧化硅的含量 (质量%)	—	—	0.1	7.5	1	1	1
	烧成温度 (°C)	—	—	1700	1700	1500	1900	1700
	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	—	—	20	20	20	20	5
对通用的氧化镁进行硅烷偶联剂处理而得到的氧化镁 (体积%)		46	—	—	—	—	—	—
无机填充材料 (体积%)	氧化铝 ( $20\mu\text{m}$ )	—	46	—	—	—	—	—
氧化镁粉末与无机填充材料的总含量 (体积%)		46	46	46	46	46	46	46
厚度方向的热导率 ( $\text{W/m}\cdot\text{K}$ )		3.5	3.5	5.9	2.8	4.5	5.4	2.0
耐湿绝缘性		×	○	×	○	×	×	×
钻孔加工性		○	×	○	○	○	○	○

[0136] 表4

[0137]

项 目		比 较 例						
		8	9	10	11	12	13	14
环氧树脂成分 (体积%)	EP828	—	—	—	—	—	—	—
	YL6121H	43	43	43	43	43	43	43
固化剂 (体积%)	1,5-DAN	11	11	11	11	11	11	11
氧化镁粉末 (体积%)		46	15	85	23	23	5	50
作为原料的氧化镁中的 二氧化硅的含量 (质量%)		1	1	1	1	1	1	1
烧成温度 (°C)		1700	1700	1700	1700	1700	1700	1700
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		100	20	20	20	20	20	20
无机填充材料 (体积%)	氧化铝 ( $0.05\ \mu\text{m}$ )	—	—	—	23	—	—	—
	氧化铝 ( $20\ \mu\text{m}$ )	—	—	—	—	—	10	35
	氧化铝 ( $60\ \mu\text{m}$ )	—	—	—	—	23	—	—
氧化镁粉末与无机填 充材料的总含量 (体积%)		46	15	85	46	46	15	85
厚度方向的热导率 ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )		6.5	1.0	—	3.0	5.5	0.7	—
耐湿绝缘性		×	○	—	○	×	○	—
钻孔加工性		○	○	—	○	×	○	—

[0138] 从表 1~4 可知,对于本发明涉及的氧化镁粉末的制造方法而言,通过使用二氧化硅含量为 1~6 质量%的氧化镁作为原料,在  $1650^{\circ}\text{C}\sim 1800^{\circ}\text{C}$  对该氧化镁进行烧成,从而可制造耐湿特性、加工性优良且热传导性良好的绝缘层(对照实施例 2~5 和比较例 3~6)。在比较例 3 中,由于氧化镁的二氧化硅含量少,因此耐湿绝缘性降低。在比较例 4 中,由于氧化镁的二氧化硅含量多,因此叠层板厚度方向的热导率降低。此外,在比较例 5 中,由于氧化镁的烧成温度低,因此叠层板的耐湿绝缘性降低。在比较例 6 中,由于氧化镁的烧成温度高,因此叠层板的耐湿绝缘性降低。

[0139] 此外,可理解:对于本发明涉及的第一热固性树脂组合物的制造方法而言,通过将上述方法制造的氧化镁粉末与热固性树脂混合,并限定所述氧化镁粉末的平均粒径及含量,从而可得到耐湿特性、加工性优良且热传导性良好的热固性树脂组合物(对照实施例 2、6~9 和比较例 7~10)。在比较例 7 中,由于氧化镁粉末的平均粒径小,因此叠层板厚度方向的热导率降低。在比较例 8 中,由于氧化镁粉末的平均粒径大,因此叠层板的耐湿绝缘性降低。此外,在比较例 9 中,由于氧化镁粉末含量少,因此叠层板厚度方向的热导率降低。在比较例 10 中,由于氧化镁粉末含量多,因此树脂组合物的粘度增高,不能均一地含浸于片状纤维基材,没能制造外观均一的预浸料。

[0140] 进一步地,可理解:对于本发明涉及的第二热固性树脂组合物的制造方法而言,通过将上述方法制造的氧化镁粉末和氧化镁粉末以外的无机填充材料混合,并限定所述氧化镁粉末和氧化镁粉末以外的无机填充材料的平均粒径及含量,可得到可制造耐湿特性、加工性优良且热传导性良好的绝缘层的热固性树脂组合物(对照实施例 10~14 和比较例 11~14)。在比较例 11 中,由于氧化镁粉末以外的无机填充材料的平均粒径小,因此厚度方向的热导率降低。在比较例 12 中,由于氧化镁粉末以外的无机填充材料的平均粒径大,因此耐湿绝缘性降低。在比较例 13 中,由于氧化镁粉末和氧化镁粉末以外的无机填充材料的总含量少,因此厚度方向的热导率降低。在比较例 14 中,由于氧化镁粉末和氧化镁粉末以外的无机填充材料的总含量多,因此树脂组合物的粘度增高,不能均一地含浸于片状纤

维基材,没能制造外观均一的预浸料。