

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7201029号
(P7201029)

(45)発行日 令和5年1月10日(2023.1.10)

(24)登録日 令和4年12月26日(2022.12.26)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 8 L 63/00 (2006.01)	C 0 8 L 63/00	C
C 0 8 K 5/55 (2006.01)	C 0 8 K 5/55	
C 0 8 G 59/24 (2006.01)	C 0 8 G 59/24	
C 0 8 J 5/24 (2006.01)	C 0 8 J 5/24	C F C
請求項の数 13 (全39頁)		

(21)出願番号	特願2021-111772(P2021-111772)	(73)特許権者	000004455
(22)出願日	令和3年7月5日(2021.7.5)		昭和電工マテリアルズ株式会社
(62)分割の表示	特願2016-563694(P2016-563694))の分割	(74)代理人	東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 110001519 弁理士法人太陽国際特許事務所
原出願日	平成27年12月8日(2015.12.8)	(72)発明者	木口 一也
(65)公開番号	特開2021-165401(P2021-165401 A)		東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内
(43)公開日	令和3年10月14日(2021.10.14)	(72)発明者	片木 秀行
審査請求日	令和3年7月30日(2021.7.30)		東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2014-247574(P2014-247574)	(72)発明者	竹澤 由高
(32)優先日	平成26年12月8日(2014.12.8)		東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	吉田 優香
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、樹脂シート、プリプレグ、樹脂付金属箔、金属基板、及びパワー半
導体装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
エポキシ樹脂モノマーと、硬化剤と、フィラーと、を含有し、
前記フィラーは、重量累積粒度分布曲線の小粒径側からの累積50％に対応する粒子径
D50が20μm以上であり、かつ一次粒子の厚さ方向の長さに対する幅方向の長さの比
で表されるアスペクト比（幅方向の長さ／厚さ方向の長さ）の平均値が30以下である窒
化ホウ素粒子又は前記窒化ホウ素粒子の凝集体を含む第一のフィラーと、前記粒子径D5
0が10μm未満であり、かつ前記アスペクト比の平均値が5以下である窒化ホウ素粒子
又は前記窒化ホウ素粒子の凝集体を含む第二のフィラーと、を含み、
前記フィラーは、平均粒子径が異なるアルミナ2種をさらに含み、
前記フィラーの総含有率が70体積％以上である、エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】
前記硬化剤が、2官能のフェノール化合物をメチレン鎖で連結したノボラック樹脂を含
む請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】
前記第一のフィラーと前記第二のフィラーとの含有比（第一のフィラー／第二のフィラ
ー）が、体積基準で4.0／6.0～9.5／0.50の範囲内である請求項1又は請求
項2に記載のエポキシ樹脂組成物。

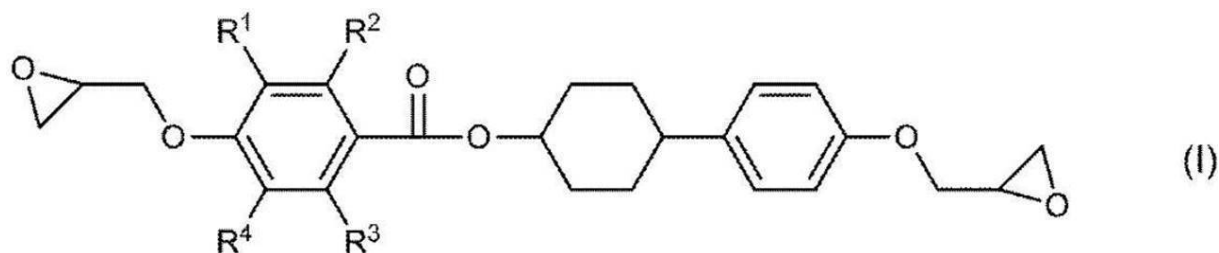
【請求項4】
前記フィラーの含有率が、70体積％～90体積％である請求項1～請求項3のいずれ

か1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】

前記エポキシ樹脂モノマーが、下記一般式(I)で表される化合物を含む請求項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。

【化1】

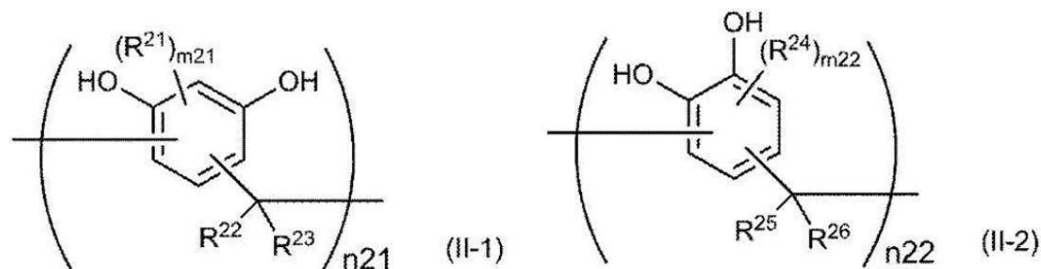


【一般式(I)中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。】

【請求項6】

前記硬化剤が、下記一般式(II-1)及び(II-2)からなる群より選択される少なくとも1つで表される構造単位を有するノボラック樹脂を含む請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【化2】

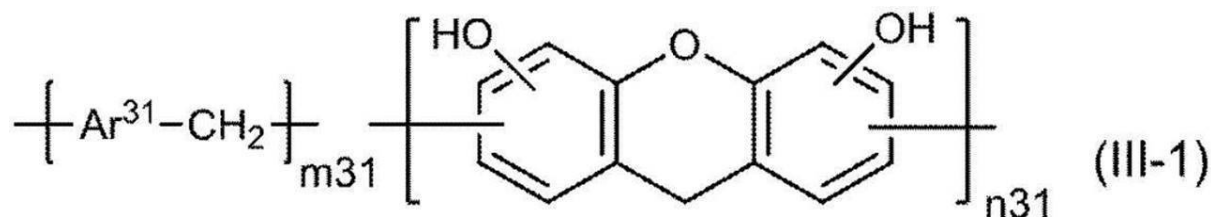


【一般式(II-1)及び(II-2)中、 R^{21} 及び R^{24} は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。 m_{21} 及び m_{22} は、それぞれ独立に、0～2の整数を示す。 n_{21} 及び n_{22} は、それぞれ独立に、1～7の整数を示す。】

【請求項7】

前記硬化剤が、下記一般式(III-1)～(III-4)からなる群より選択される少なくとも1つで表される構造を有するノボラック樹脂を含む請求項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。

【化3】



10

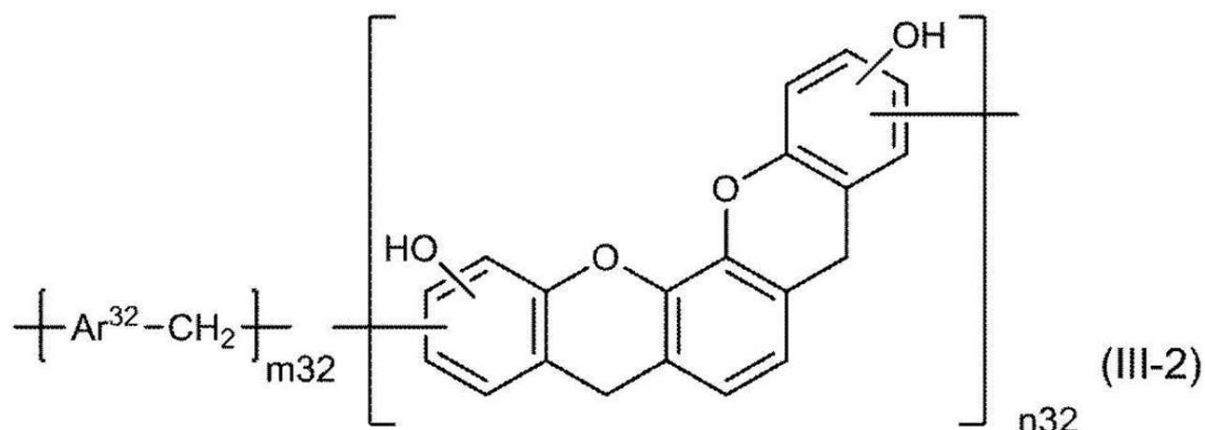
20

30

40

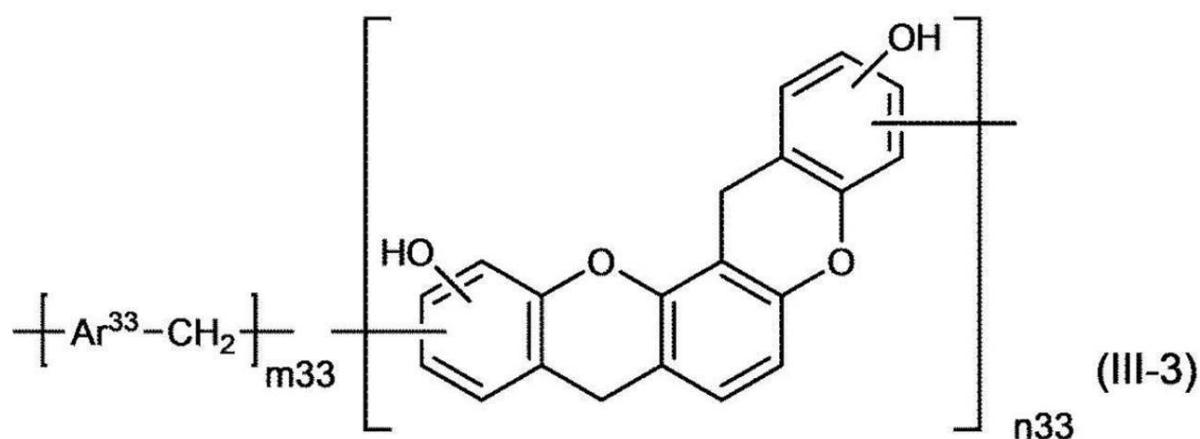
50

【化 4】



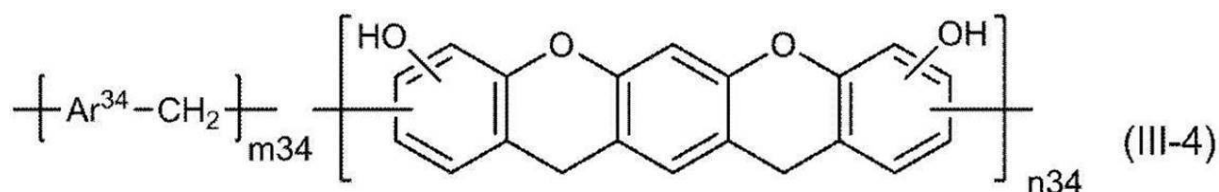
10

【化 5】



20

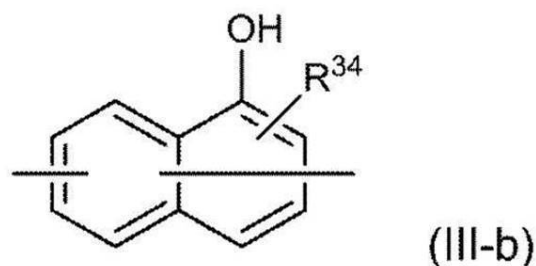
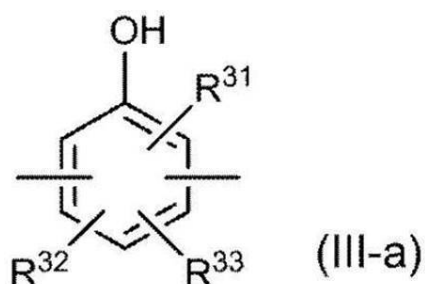
【化 6】



30

【一般式 (III-1) ~ (III-4) 中、 $m31 \sim m34$ 及び $n31 \sim n34$ は、それぞれ独立に、正の整数を示す。 $\text{Ar}^{31} \sim \text{Ar}^{34}$ は、それぞれ独立に、下記一般式 (III-a) で表される基又は下記一般式 (III-b) で表される基を示す。】

【化 7】



40

【一般式 (III-a) 及び (III-b) 中、 R^{31} 及び R^{34} は、それぞれ独立に、水素原子又は水酸基を示す。 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を示す。】

【請求項 8】

50

前記硬化剤は、2官能のフェノール化合物をメチレン鎖で連結したノボラック樹脂を含み、前記ノボラック樹脂を構成するフェノール化合物であるモノマーを含有し、前記モノマーの含有率が、前記硬化剤中5質量%～80質量%である請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項9】

請求項1～請求項8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成形体である樹脂シート。

【請求項10】

繊維基材と、前記繊維基材に含浸された請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物と、を有するプリプレグ。

【請求項11】

金属箔と、前記金属箔上に配置された請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて得られるシートと、を備える樹脂付金属箔。

【請求項12】

金属支持体と、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物、請求項9に記載の樹脂シート及び請求項10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つの硬化物層と、金属箔と、をこの順に備える金属基板。

【請求項13】

金属板、はんだ層及び半導体チップがこの順に積層された半導体モジュールと、放熱部材と、

前記半導体モジュールの前記金属板と前記放熱部材との間に配置された請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物と、

を含むパワー半導体装置。

【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、樹脂シート、プリプレグ、樹脂付金属箔、金属基板、及びパワー半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

発電機、モーター、プリント配線板、ICチップ等の電子機器及び電気機器の多くは、電気を通すための導体と絶縁材料とを含んで構成される。近年、これらの機器の小型化に伴って回路密度が高くなり、発熱量が増大している。このため、絶縁材料においていかに熱を放散させるかが重要な課題となっている。

【0003】

これらの機器に用いられている絶縁材料としては、絶縁性、耐熱性等の観点から、熱硬化性樹脂組成物を硬化して得られる樹脂硬化物が広く使われている。しかし、一般的に樹脂硬化物の熱伝導率は低く、熱の放散を妨げる大きな要因となっている。このため、高熱伝導性を有する樹脂硬化物の開発が望まれている。

【0004】

高熱伝導性を有する樹脂硬化物として、分子構造中にメソゲン基を有するエポキシ樹脂組成物の硬化物が提案されている。これに関連し、ビフェニル基を有する所謂メソゲン基含有エポキシ樹脂と、フェノール樹脂と、球状アルミナと、を必須成分とする半導体封止用樹脂組成物が開示されている（例えば、特許第2874089号公報参照）。この樹脂組成物の硬化物は、熱伝導性に優れると報告されている。

また、ビフェニル基を有するエポキシ樹脂と、キサンテン基を有する硬化剤と、フィラーと、を含有する樹脂組成物が開示されている（例えば、特開2007-262398号公報参照）。この樹脂組成物の硬化物は、放熱性に優れると報告されている。

【0005】

更に、メソゲン基含有エポキシ樹脂と、特定の構造単位を有する化合物を含むフェノー

10

20

30

40

50

ルノボラック樹脂と、フィラーと、を含有する樹脂組成物が開示されている（例えば、特開 2013-234313 号公報参照）。この樹脂組成物は、硬化前における保存安定性に優れ、硬化後における熱伝導率が高いと報告されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

高熱伝導化させる手法として、高熱伝導性セラミックスの粒子をフィラーとして樹脂組成物に充填してコンポジット材料とする方法がある。高熱伝導性セラミックスとしては、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、シリカ、酸化マグネシウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素等が知られている。

【0007】

窒化ホウ素は、保存安定性に優れ、高熱伝導性と電気絶縁性を併せ持っているため、窒化ホウ素粒子を含有する樹脂組成物の硬化物では、高熱伝導性と電気絶縁性との両立を図ることができる。しかしながら、窒化ホウ素粒子は形状が鱗片状であるため、厚さ方向の熱伝導率よりも、面内方向の熱伝導率の方が高くなる。窒化ホウ素粒子の鱗片状の形状に由来する大きなアスペクト比が、樹脂組成物の厚さ方向の高熱伝導化の課題となっている。

【0008】

また、窒化ホウ素粒子は、樹脂との結合に必要な官能基の多くが側面に存在しているため、粒子表面の全体に官能基が存在するアルミナ粒子等と比較し、樹脂との結合性に劣る。樹脂とフィラーの結合性に劣れば、樹脂とフィラーの分子振動による熱伝導が低下し、樹脂硬化物の熱伝導率が低下する。

【0009】

上記課題に鑑み、硬化後に熱伝導性に優れるエポキシ樹脂組成物、それを用いた樹脂シート、プリプレグ、樹脂付金属箔、金属基板、及びパワー半導体装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に至った。すなわち、本発明は以下の態様を包含する。

【0011】

<1> エポキシ樹脂モノマーと、硬化剤と、フィラーと、を含有し、

前記フィラーは、重量累積粒度分布曲線の小粒径側からの累積 50% に対応する粒子径 D50 が 20 μm 以上であり、かつ一次粒子の厚さ方向の長さに対する幅方向の長さの比で表されるアスペクト比（幅方向の長さ／厚さ方向の長さ）の平均値が 30 以下である窒化ホウ素粒子又は前記窒化ホウ素粒子の凝集体を含む第一のフィラーと、前記粒子径 D50 が 10 μm 未満であり、かつ前記アスペクト比の平均値が 5 以下である窒化ホウ素粒子又は前記窒化ホウ素粒子の凝集体を含む第二のフィラーと、を含むエポキシ樹脂組成物。

【0012】

<2> エポキシ樹脂モノマーと、硬化剤と、フィラーと、を含有し、

前記フィラーが、粒度分布曲線において、20 μm 以上に第一のピーク及び 10 μm 未満に第二のピークを少なくとも有し、

第一のピークは第一のフィラーで構成され、前記第一のフィラーは、一次粒子の厚さ方向の長さに対する幅方向の長さの比で表されるアスペクト比（幅方向の長さ／厚さ方向の長さ）の平均値が 30 以下である窒化ホウ素粒子又は前記窒化ホウ素粒子の凝集体を含み、

第二のピークは第二のフィラーで構成され、前記第二のフィラーは、前記アスペクト比の平均値が 5 以下である窒化ホウ素粒子又は前記窒化ホウ素粒子の凝集体を含むエポキシ樹脂組成物。

【0013】

<3> 前記硬化剤が、2 価のフェノール化合物をノボラック化したノボラック樹脂を含む<1>又は<2>に記載のエポキシ樹脂組成物。

10

20

30

40

50

【0014】

<4> 前記第一のフィラーと前記第二のフィラーとの含有比（第一のフィラー／第二のフィラー）が、体積基準で4.0／6.0～9.5／0.50の範囲内である<1>～<3>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【0015】

<5> 前記フィラーの含有率が、50体積％～90体積％である<1>～<4>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【0016】

<6> 前記フィラーが、更に、アルミナ、シリカ及び窒化アルミニウムからなる群より選択される少なくとも1種のフィラーを含む<1>～<5>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

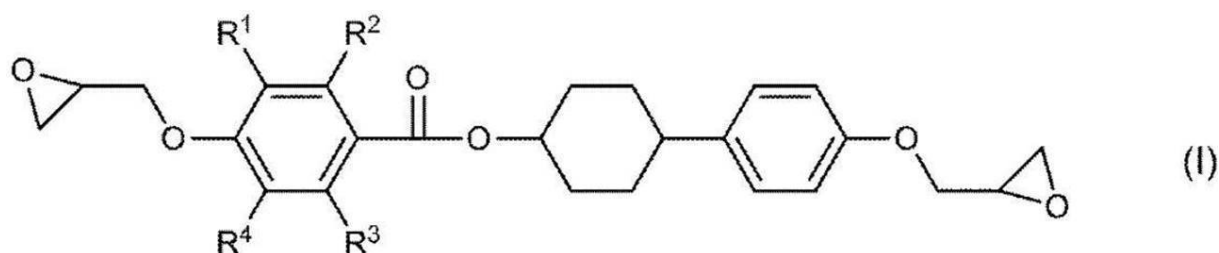
10

【0017】

<7> 前記エポキシ樹脂モノマーが、下記一般式（I）で表される化合物を含む<1>～<6>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【0018】

【化1】



20

【0019】

一般式（I）中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。

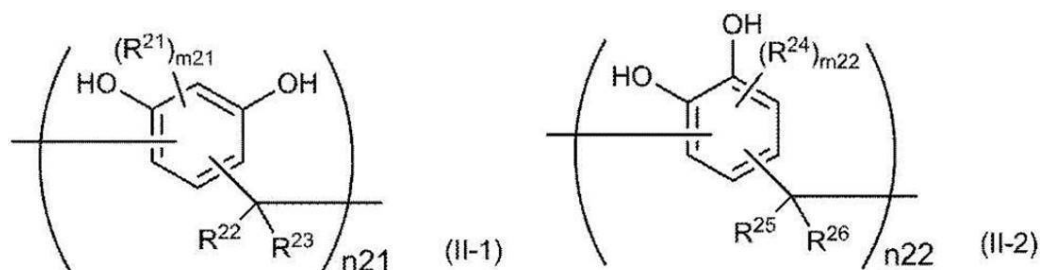
【0020】

<8> 前記硬化剤が、下記一般式（II-1）及び（II-2）からなる群より選択される少なくとも1つで表される構造単位を有するノボラック樹脂を含む<1>～<7>のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

30

【0021】

【化2】



40

【0022】

一般式（II-1）及び（II-2）中、 R^{21} 及び R^{24} は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。 m_{21} 及び m_{22} は、それぞれ独立に、0～2の整数を示す。 n_{21} 及び n_{22} は、それぞれ独立に、1～7の整数を示す。

【0023】

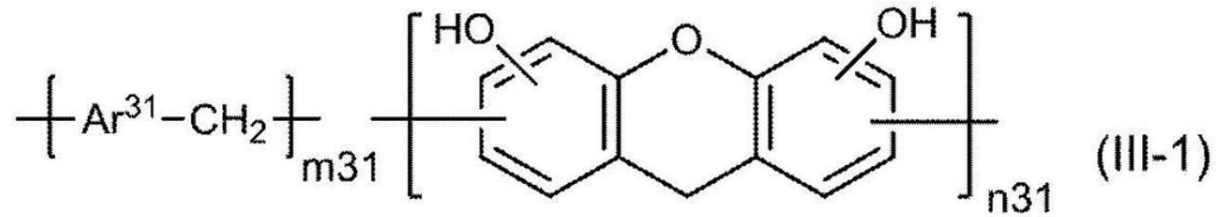
<9> 前記硬化剤が、下記一般式（III-1）～（III-4）からなる群より選択される少なくとも1つで表される構造を有するノボラック樹脂を含む<1>～<8>のいずれか1

50

項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【0024】

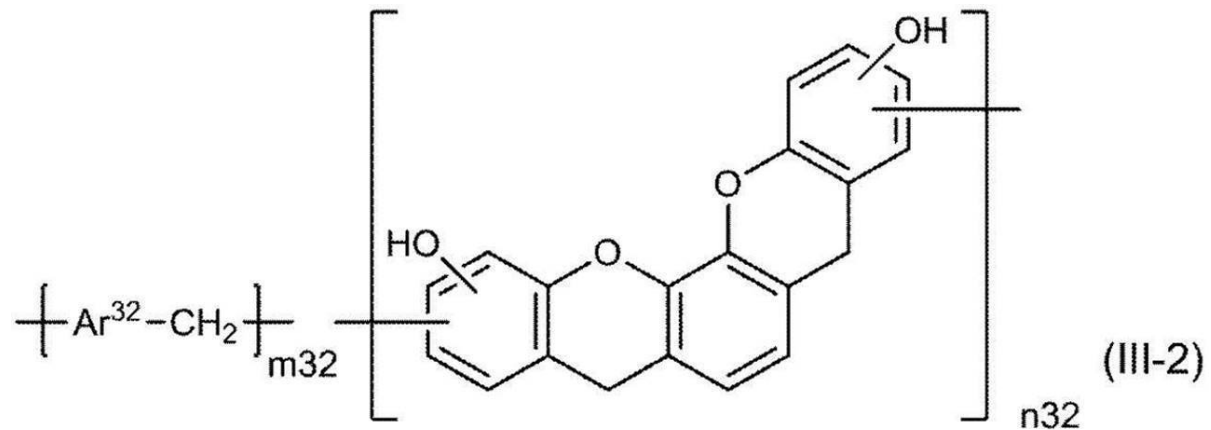
【化3】



10

【0025】

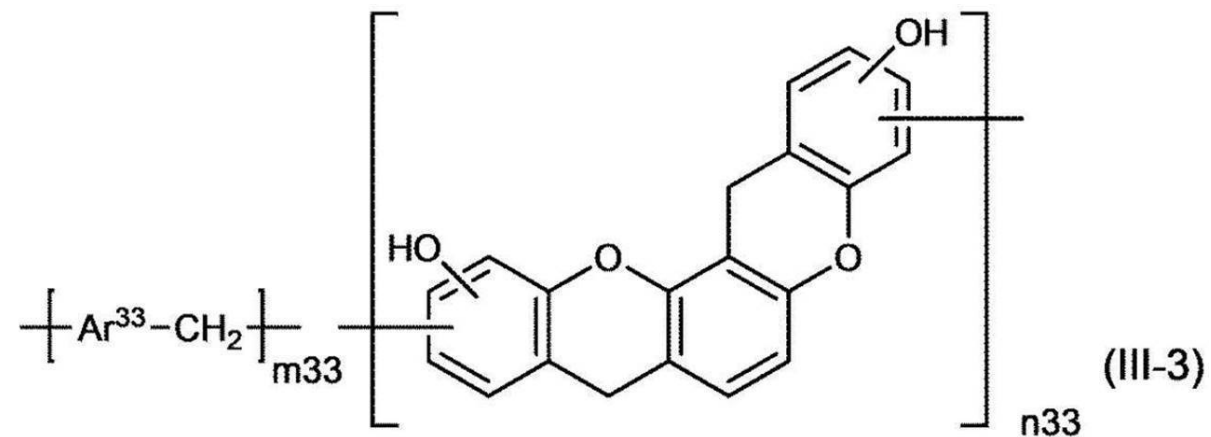
【化4】



20

【0026】

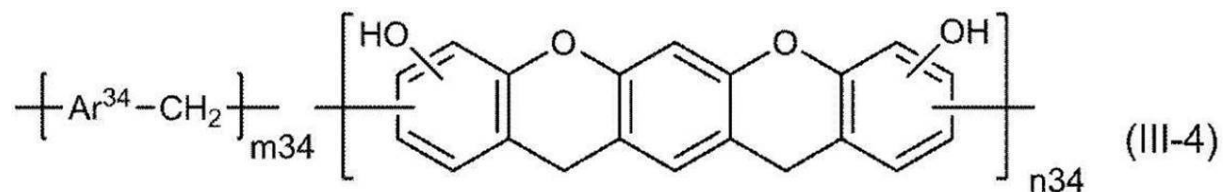
【化5】



30

【0027】

【化6】



40

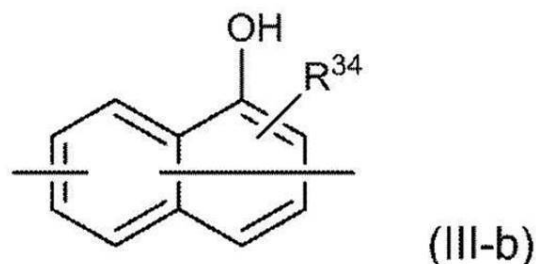
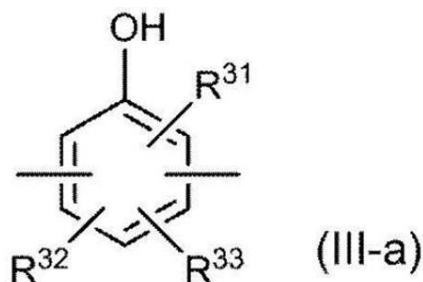
【0028】

一般式(III-1)～(III-4)中、 $m31 \sim m34$ 及び $n31 \sim n34$ は、それぞれ独立に、正の整数を示す。 $\text{Ar}^{31} \sim \text{Ar}^{34}$ は、それぞれ独立に、下記一般式(III-a)で表される基又は下記一般式(III-b)で表される基を示す。

50

【0029】

【化7】



10

【0030】

一般式 (III-a) 及び (III-b) 中、 R^{31} 及び R^{34} は、それぞれ独立に、水素原子又は水酸基を示す。 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1～8 のアルキル基を示す。

【0031】

<10> 前記硬化剤は、前記ノボラック樹脂を構成するフェノール化合物であるモノマーを含有し、前記フェノール化合物であるモノマーの含有率が、前記硬化剤中 5 質量%～80 質量%である<1>～<9>のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【0032】

<11> <1>～<10>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成形体である樹脂シート。

20

【0033】

<12> 繊維基材と、前記繊維基材に含浸された<1>～<10>のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物と、を有するプリプレグ。

【0034】

<13> 金属箔と、前記金属箔上に配置された<1>～<10>のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて得られるシートと、を備える樹脂付金属箔。

【0035】

<14> 金属支持体と、<1>～<10>のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物、<11>に記載の樹脂シート及び<12>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 つの硬化物層と、金属箔と、をこの順に備える金属基板。

30

【0036】

<15> 金属板、はんだ層及び半導体チップがこの順に積層された半導体モジュールと、放熱部材と、

前記半導体モジュールの前記金属板と前記放熱部材との間に配置された<1>～<10>のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物と、を含むパワー半導体装置。

【発明の効果】

【0037】

本発明によれば、硬化後に熱伝導性に優れるエポキシ樹脂組成物、それを用いた樹脂シート、プリプレグ、樹脂付金属箔、金属基板、及びパワー半導体装置を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】粒子径を横軸に、重量累積を縦軸にとった重量累積粒度分布曲線における粒子径 D50 を説明する図である。

【図2】窒化ホウ素粒子の一次粒子の一例において、幅方向の長さ及び厚さ方向の長さを説明する概略図である。

【図3】本実施形態にかかるパワー半導体装置の構成の一例を示す概略断面図である。

50

【図 4】本実施形態にかかるパワー半導体装置の構成の一例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0039】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

本明細書において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、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目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

【0040】

本明細書において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本明細書において組成物中の各成分の含有率は、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率を意味する。

【0041】

本明細書において「層」との語には、当該層が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

本明細書において「積層」との語は、層を積み重ねることを示し、二以上の層が結合されていてもよく、二以上の層が着脱可能であってもよい。

【0042】

<エポキシ樹脂組成物>

第一の実施形態のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂モノマーと、硬化剤と、フィラーと、を含有し、前記フィラーは、重量累積粒度分布曲線の小粒径側からの累積50%に対応する粒子径D50が20 μ m以上であり、かつ一次粒子の厚さ方向の長さに対する幅方向の長さの比で表されるアスペクト比（幅方向の長さ／厚さ方向の長さ）の平均値が30以下である窒化ホウ素粒子又は前記窒化ホウ素粒子の凝集体を含む第一のフィラーと、前記粒子径D50が10 μ m未満であり、かつ前記アスペクト比の平均値が5以下である窒化ホウ素粒子又は前記窒化ホウ素粒子の凝集体を含む第二のフィラーと、を含む。以降、第一のフィラーと第二のフィラーを総称して「特定フィラー」ともいう。

【0043】

本明細書における粒子径D50は、横軸に粒子径を、縦軸に重量累積をとった重量累積粒度分布曲線において累積が50%となる粒子径を意味する。図1を用いて、重量累積粒度分布曲線における粒子径D50を説明するが、本発明の重量累積粒度分布曲線の形状等はこれに限定されない。窒化ホウ素粒子が一次粒子で存在している場合には、横軸にとった粒子径は、一次粒子の粒子径であり、凝集体で存在している場合には、横軸にとった粒子径は、凝集径である。

【0044】

第二の実施形態のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂モノマーと、硬化剤と、フィラーと、を含有し、前記フィラーが、粒度分布曲線において、20 μ m以上に第一のピーク及び10 μ m未満に第二のピークを少なくとも有し、第一のピークは第一のフィラーで構成され、前記第一のフィラーは、一次粒子の厚さ方向の長さに対する幅方向の長さの比で表されるアスペクト比（幅方向の長さ／厚さ方向の長さ）の平均値が30以下である窒化ホウ素粒子又は前記窒化ホウ素粒子の凝集体を含み、第二のピークは第二のフィラーで構成され、前記第二のフィラーは、前記アスペクト比の平均値が5以下である窒化ホウ素粒

10

20

30

40

50

子又は前記窒化ホウ素粒子の凝集体を含む。

【0045】

本明細書における粒度分布曲線とは、横軸に粒子径を、縦軸に頻度をとった分布曲線をいう。例えば、単一ピークを有するフィラーを2種類用いる場合には、フィラー全体としての粒度分布曲線は2つのピークを有する。尚、2種類のフィラーにおいてピーク山の位置が近い場合には、粒度分布曲線に現れる2つのピークは一部が重なるが、一般的にピーク山の位置は変曲点として確認することができる。尚、窒化ホウ素粒子が一次粒子で存在している場合には、横軸にとった粒子径は、一次粒子の粒子径であり、凝集体で存在する場合には、横軸にとった粒子径は、凝集径である。

【0046】

エポキシ樹脂モノマー及び硬化剤に特定フィラーを組み合わせて含むエポキシ樹脂組成物とすることで、エポキシ樹脂組成物の硬化物の熱伝導性を向上させることができる。エポキシ樹脂組成物は、必要に応じてその他の成分を更に含んでもよい。

【0047】

本実施形態のエポキシ樹脂組成物を用いて構成された樹脂シート及びプリプレグは、硬化後に優れた熱伝導性を発揮する。更に、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を硬化して得た絶縁層を備える金属基板は、非常に優れた熱伝導性を発揮する。

【0048】

第一のフィラーとしての窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体のD50が20 μ m以上であり、かつ第二のフィラーとしての窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体のD50が10 μ m未満であると、第一のフィラー間に、第二のフィラーが充填されやすくなり、熱伝導率が向上する。

【0049】

第一のフィラーとしての窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体の一次粒子のアスペクト比の平均値が30以下であると、熱伝導率の異方性が小さくなり、窒化ホウ素粒子の厚さ方向の熱伝導率が向上する。第二のフィラーとしての窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体の一次粒子のアスペクト比の平均値が5以下であると、熱伝導率の異方性が小さくなり、窒化ホウ素の厚さ方向の熱伝導率が向上する。また、窒化ホウ素粒子の表面の官能基数も多くなるため、樹脂との結合が強くなり、熱伝導率が向上する。

【0050】

以下、エポキシ樹脂組成物に用いる材料について説明する。

【0051】

(エポキシ樹脂モノマー)

エポキシ樹脂組成物は、少なくとも1種のエポキシ樹脂モノマーを含む。エポキシ樹脂モノマーとしては特に制限はなく、例えば、封止用、接着用エポキシ樹脂組成物等に一般に使用されるエポキシ樹脂モノマーから適宜選択することができる。

【0052】

中でも、エポキシ樹脂モノマーは、メソゲン基を有するエポキシ樹脂モノマーを含むことが好ましい。ここで、メソゲン基とは、分子間相互作用の働きにより結晶性又は液晶性を発現し易くする原子団を指す。具体的には、ビフェニル基、フェニルベンゾエート基、アゾベンゼン基、スチルベン基、これらの誘導体等が挙げられる。

【0053】

メソゲン基を有するエポキシ樹脂モノマーは、高い秩序性を有する高次構造を形成し、その結果、硬化後の熱伝導性が向上することが見出された。これは、窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体が存在することで高次構造を形成したエポキシ樹脂モノマーが効率的な熱伝導パスとなり、高熱伝導性が得られると考えられている。

【0054】

ここで、高次構造とは、その構成要素が配列してミクロな秩序構造を形成した高次構造体を含む構造を意味し、例えば、結晶相及び液晶相が相当する。このような高次構造体が存在しているか否かは、偏光顕微鏡での観察によって容易に判断することが可能である。

10

20

30

40

50

すなわち、クロスニコル状態での観察において、偏光解消による干渉縞が見られる場合は高次構造が存在していると判別できる。高次構造体は、通常は樹脂中に島状に存在しており、ドメイン構造を形成している。そして、ドメイン構造を形成している島のそれぞれを高次構造体という。高次構造体を構成する構造単位同士は、一般には共有結合で結合されている。

【0055】

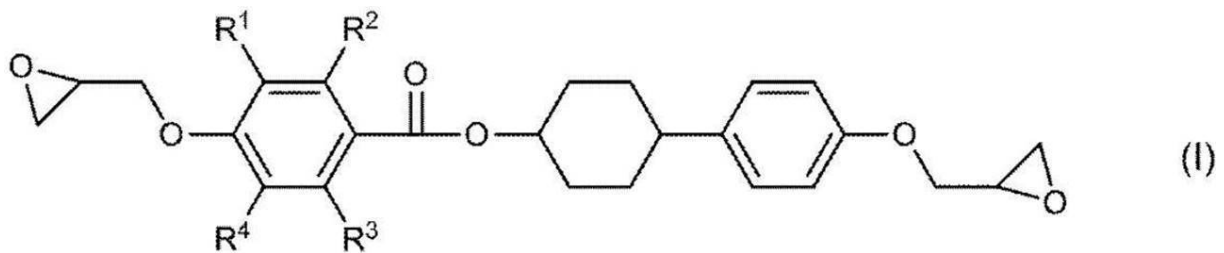
メソゲン基を有するエポキシ樹脂モノマーの割合が、エポキシ樹脂モノマーの全体中、50質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが更に好ましく、実質的にエポキシ樹脂モノマーがメソゲン基を有するエポキシ樹脂で構成されていることが特に好ましい。メソゲン基を有するエポキシ樹脂モノマーの割合が、エポキシ樹脂の全体中、50質量%以上であることで、エポキシ樹脂組成物を硬化した後における高熱伝導性が向上する。

【0056】

メソゲン基を有するエポキシ樹脂モノマーは、下記一般式（I）で表されるエポキシ樹脂モノマーを含むことが好ましい。

【0057】

【化8】



【0058】

上記一般式（I）中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、水素原子又は炭素数1～2のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

更に $R^1 \sim R^4$ のうちの2個～4個が水素原子であることが好ましく、3個又は4個が水素原子であることがより好ましく、4個すべてが水素原子であることが更に好ましい。 $R^1 \sim R^4$ のいずれかが炭素数1～3のアルキル基である場合、 R^1 及び R^4 の少なくとも一方が炭素数1～3のアルキル基であることが好ましい。

【0059】

特に、メソゲン基を有するエポキシ樹脂モノマーの中でも、一般式（I）で表されるエポキシ樹脂モノマーは、高い秩序性を有する高次構造を形成することが見出された。特定フィラーと一般式（I）で表されるエポキシ樹脂モノマーとを組み合わせることで、高い秩序性を有するスメクチック構造を示す。その結果、通常使用されるエポキシ樹脂モノマーを、特定フィラーを含まないで単独で硬化した硬化物からは予想もできないほど高い熱伝導性を示す。

【0060】

なお、ネマチック構造及びスメクチック構造は、それぞれ液晶構造の一種である。ネマチック構造は分子長軸が一様な方向を向いており配向秩序を持つが、一次元の位置の秩序を持たない液晶構造である。これに対し、スメクチック構造は配向秩序に加えて一次元の位置の秩序を持ち、層構造を有する液晶構造である。秩序性はネマチック構造よりもスメクチック構造の方が高い。このため、エポキシ樹脂組成物の硬化物の熱伝導性もスメクチック構造を示す場合の方が高くなる。

【0061】

一般式（I）で表されるエポキシ樹脂モノマーの好ましい形態の例は、特開2011-74366号公報に記載されている。メソゲン基を有するエポキシ樹脂モノマーの具体例

を示すが、本実施形態はこれらに限定されない。

メソゲン基を有するエポキシ樹脂モノマーとしては、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) ベンゾエート及び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) -3-メチルベンゾエートから選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。

【0062】

また、エポキシ樹脂モノマーは、その一部を後述の硬化剤等により反応させて得たプレポリマーの状態であってもよい。メソゲン基を有するエポキシ樹脂モノマーは一般的に結晶化し易く、溶媒への溶解度も低いものが多い。メソゲン基を有するエポキシ樹脂モノマーを一部重合させることで、結晶化が抑制され、成形性が向上する場合がある。

【0063】

エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂モノマーとして、メソゲン骨格を有さないその他のエポキシ樹脂モノマーを含有してもよい。その他のエポキシ樹脂モノマーとしては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂モノマー、ビスフェノールF型エポキシ樹脂モノマー、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂モノマー、水素添加したビスフェノールA型エポキシ樹脂モノマー、水素添加したビスフェノールAD型エポキシ樹脂モノマー、ナフタレン型エポキシ樹脂モノマー及び反応性希釈剤とよばれるエポキシ基を1分子中に1つ有しているエポキシ樹脂モノマーが挙げられる。

【0064】

エポキシ樹脂モノマーのエポキシ当量は特に制限されない。例えば、熱伝導性の観点から、エポキシ当量は平均値で、 $130\text{ g/eq} \sim 500\text{ g/eq}$ が好ましく、 $135\text{ g/eq} \sim 400\text{ g/eq}$ がより好ましく、 $140\text{ g/eq} \sim 300\text{ g/eq}$ が更に好ましい。

エポキシ当量は、精秤したエポキシ樹脂をメチルエチルケトン等の溶媒に溶解させ、酢酸と臭化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液を加えた後、過塩素酸酢酸標準液によって電位差滴定することにより測定される。この滴定時には、指示薬を用いてもよい。

【0065】

成形性及び接着性の観点から、エポキシ樹脂組成物の全固形分の全体積中、樹脂成分の合計量が10体積%～50体積%であることが好ましく、15体積%～40体積%であることがより好ましく、20体積%～35体積%であることが更に好ましい。

なお、本実施形態においてエポキシ樹脂成形材料の固形分とは、エポキシ樹脂成形材料から揮発性成分を除いた残りの成分を意味する。また、樹脂成分とは、エポキシ樹脂モノマー及び硬化剤（エポキシ樹脂組成物が後述の硬化促進剤を含む場合には、更に硬化促進剤も含める）をいう。

【0066】

本明細書におけるエポキシ樹脂組成物がエポキシ樹脂モノマー、硬化剤、硬化促進剤、第一のフィラー、第二のフィラー及び有機溶剤を除くその他の任意成分を含む場合、樹脂成分の含有率（体積%）は、次式により求めた値とする。該当する成分が含まれない場合は0質量%として計算する。以下、エポキシ樹脂組成物に用いる各材料の含有率（体積%）は、本方法に基づいて求めた値である。

【0067】

樹脂成分の含有率（体積%）= $\{ ((Aw/Ad) + (Bw/Bd) + (Cw/Cd)) / ((Aw/Ad) + (Bw/Bd) + (Cw/Cd) + (D1w/D1d) + (D2w/D2d) + (Ew/Ed)) \} \times 100$

【0068】

ここで、各変数は以下の通りである。

Aw：エポキシ樹脂モノマーの質量組成比（質量%）、Bw：硬化剤の質量組成比（質量%）、Cw：硬化促進剤の質量組成比（質量%）、D1w：第一のフィラーの質量組成比（質量%）、D2w：第二のフィラーの質量組成比（質量%）、Ew：その他の任意成分（有機溶剤を除く）の質量組成比（質量%）、Ad：エポキシ樹脂モノマーの比重、B

d：硬化剤の比重、C d：硬化促進剤の比重、D 1 d：第一のフィラーの比重、D 2 d：第二のフィラーの比重、E d：その他の任意成分（有機溶剤を除く）の比重

【0069】

（フィラー）

エポキシ樹脂組成物は、フィラーを含む。フィラーは、横軸に粒子径を、縦軸に重量累積をとった重量累積粒度分布曲線の小粒径側からの累積50%に対応する粒子径D50が20μm以上であり、かつ一次粒子の厚さ方向の長さに対する幅方向の長さの比で表されるアスペクト比（幅方向の長さ／厚さ方向の長さ）の平均値が30以下である窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体を含む第一のフィラー、及び前記粒子径D50が10μm未満であり、かつ前記アスペクト比の平均値が5以下である窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体を含む第二のフィラーを含む。

10

【0070】

前記フィラー全体では、横軸に粒子径を、縦軸に頻度をとった粒度分布曲線を描いた場合に、20μm以上に第一のピーク及び10μm未満に第二のピークを少なくとも有し、第一のピークは第一のフィラーで構成され、前記第一のフィラーは、一次粒子の厚さ方向の長さに対する幅方向の長さの比で表されるアスペクト比（幅方向の長さ／厚さ方向の長さ）の平均値が30以下である窒化ホウ素粒子又は前記窒化ホウ素粒子の凝集体を含み、第二のピークは第二のフィラーで構成され、前記第二のフィラーは、前記アスペクト比の平均値が5以下である窒化ホウ素粒子又は前記窒化ホウ素粒子の凝集体を含む。

【0071】

第一のフィラーと第二のフィラーの含有比（第一のフィラー／第二のフィラー）は、体積基準で、4.0／6.0～9.5／0.50であることが熱伝導率の観点で好ましく、4.0／6.0～8.0／2.0であることが熱伝導率の異方性の観点でより好ましく、4.5／5.5.0～6.0／4.0であることがフィラーの充填性の観点でより好ましい。

20

【0072】

フィラーとして、粒子径D50が20μm以上であり、かつ一次粒子の厚さ方向の長さに対する幅方向の長さの比で表されるアスペクト比の平均値が30以下である窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体を含む第一のフィラー、前記粒子径D50が10μm未満であり、かつ前記アスペクト比の平均値が5以下である窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体を含む第二のフィラーを含み、第一のフィラーと第二のフィラーの含有比（第一のフィラー／第二のフィラー）が体積基準で、4.0／6.0～9.5／0.50の範囲内である場合、熱伝導性の向上が顕著である。

30

【0073】

エポキシ樹脂組成物に含まれるフィラーの総含有率は、熱伝導率の観点から、全固形分中、50体積%～90体積%であることが好ましく、60体積%～80体積%であることがより好ましく、65体積%～80体積%であることが更に好ましい。

【0074】

エポキシ樹脂モノマーとしてメソゲン基を有するエポキシ樹脂モノマーを用いる場合、窒化ホウ素粒子を含むエポキシ樹脂組成物における高次構造の存在は、以下のように確認することができる。

40

メソゲン基を有するエポキシ樹脂モノマーに窒化ホウ素粒子を5体積%～10体積%含有する組成物の硬化物（厚さ：0.1μm～20μm）を、スライドガラス（厚さ：約1mm）に挟み、これを偏光顕微鏡（例えば、オリンパス株式会社製、商品名：BX51）を用いて観察する。窒化ホウ素粒子が存在する領域では窒化ホウ素の周囲に干渉模様を観察され、窒化ホウ素粒子が存在しない領域では干渉模様は観察されない。これにより、メソゲン基を有するエポキシ樹脂モノマーと窒化ホウ素粒子とを含むエポキシ樹脂組成物では、窒化ホウ素粒子を中心としてメソゲン基を有するエポキシ樹脂モノマーの硬化物が高次構造を形成していることが確認される。特に、一般式（I）で表されるエポキシ樹脂モノマーと窒化ホウ素粒子との組み合わせにおいて、効果的に高次構造が形成される。

50

【0075】

また、異なるアスペクト比を有する窒化ホウ素粒子で上記観察を行うと、干渉模様を示す領域の面積が、アスペクト比の平均値が5以下である窒化ホウ素粒子の場合に最も大きくなる。このことより、アスペクト比の平均値が5以下である窒化ホウ素粒子を用いた場合に、メソゲン基を有するエポキシ樹脂モノマーの高次構造の形成効果が高いと判断できる。

【0076】

上記の観察はクロスニコル状態ではなく、偏光子に対して検光子を60°回転させた状態で行う。すなわち、フィラーを含まないエポキシ樹脂組成物の硬化物では、クロスニコル状態での観察において干渉模様が観察されるか暗視野となるかで、樹脂が高次構造を形成しているか否かを判断できる。一方、フィラーを含むエポキシ樹脂組成物の硬化物では、クロスニコル状態で観察を行うと、干渉模様が観察されない暗視野の領域は、樹脂が高次構造を形成していない部分であるのか、フィラー由来の部分であるのかの判別が難しい。

10

【0077】

しかし、偏光子に対して検光子を60°回転させた状態で観察すると、フィラーの部分は偏光子と検光子の角度に関係なく暗視野となるが、樹脂が高次構造を形成していない部分は暗視野ではなく、多少ではあるが光が透過して明るく見える。これにより、樹脂が高次構造を形成していない部分と、フィラー由来の部分とを判別することができる。

【0078】

エポキシ樹脂組成物は、更に、アルミナ、シリカ及び窒化アルミニウムからなる群より選択される少なくとも1種のその他のフィラーを含んでもよい。その他のフィラーの材質は、アルミナが好ましい。

20

【0079】

その他のフィラーは、粒子径D50が0.1 µm～30 µmであることが好ましく、0.2 µm～20 µmであることがより好ましい。

【0080】

その他のフィラーとしては、粒子径D50が0.1 µm～30 µmであるアルミナ、シリカ及び窒化アルミニウムからなる群より選択される少なくとも1種のフィラーが好ましく、粒子径D50が0.2 µm～20 µmであるアルミナがより好ましい。

【0081】

(第一のフィラー)

第一のフィラーは、重量累積粒度分布曲線の小粒径側からの累積50%に対応する粒子径D50が20 µm以上であり、かつ一次粒子の厚さ方向の長さに対する幅方向の長さの比で表されるアスペクト比の平均値が30以下である窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体を含む。第一のフィラーは、粒子径D50が20 µm以上であり、かつ一次粒子の厚さ方向の長さに対する幅方向の長さの比で表されるアスペクト比の平均値が30以下である窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体で構成されることが好ましい。

30

また、第一のフィラーは、横軸に粒子径を、縦軸に頻度をとった粒度分布曲線における第一のピークを構成する。粒度分布曲線における第一のピークは、20 µm以上の領域に位置する。

40

【0082】

第一のフィラーは、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。第一のフィラーを2種類以上併用するとは、例えば、粒子径D50が異なる第一のフィラーを2種類以上用いる場合、結晶形が異なる第一のフィラーを2種類以上用いる場合、及び凝集体の場合に凝集体態が異なる第一のフィラーを2種類以上用いる場合が挙げられる。更には、これらの組み合わせであってもよい。

粒子径D50が異なる第一のフィラーを2種類以上用いる場合、フィラー全体の粒度分布曲線において、20 µm以上の領域に2つ以上のピークが現れる。

【0083】

第一のフィラーの粒子径D50は、熱伝導性及び流動性の観点から20 µm以上であり

50

、20 μm～100 μmであることが好ましく、30 μm～80 μmであることがより好ましい。

【0084】

また、窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体のD50が20 μm以上であると、D50が20 μm未満である窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体と比べ、第一のフィラー間に、第二のフィラーが充填されやすい。

【0085】

第一のフィラーの粒子径D50は、レーザー回折法を用いて測定され、例えば、エポキシ樹脂組成物中のフィラーを抽出し、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、商品名：LS230）を用いて測定する。具体的には、有機溶剤、硝酸、王水等を用い、エポキシ樹脂組成物中からフィラー成分を抽出し、超音波分散機等で十分に分散し、この分散液の重量累積粒度分布曲線を測定する。得られた重量累積粒度分布曲線から、ピークが20 μm以上にある粒子群を取り出して、第一のフィラーとする。

【0086】

第一のフィラーは、窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体を含む。窒化ホウ素は、フィラーの中でも保存安定性、熱伝導率及び電気絶縁性に優れるため、窒化ホウ素粒子を含有するエポキシ樹脂組成物の硬化物は、熱伝導率及び電気絶縁性に優れる。第一のフィラーは、窒化ホウ素粒子の凝集体を含むことが好ましく、窒化ホウ素がランダムに配向した凝集体を含むことがより好ましい。

【0087】

第一のフィラーとしての窒化ホウ素粒子の一次粒子のアスペクト比の平均値は、30以下であり、25以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、15以下であることが更に好ましい。一次粒子のアスペクト比の平均値が30以下であると、熱伝導率の異方性が小さくなり、窒化ホウ素粒子の厚さ方向の熱伝導率が向上する。また、窒化ホウ素粒子の表面の官能基数も多くなるため、樹脂との結合が強くなり、熱伝導率が向上する。

【0088】

第一のフィラーのアスペクト比の平均値において、下限値は特には制限されない。熱伝導率の観点からは、1以上であることが好ましい。

【0089】

アスペクト比の平均値は、走査型電子顕微鏡（例えば、株式会社日立製作所製、商品名：FE-SEM S4700）を用いて、50個の粒子を観察し、（幅方向の長さ）÷（厚さ方向の長さ）により算出する。図2は、窒化ホウ素粒子の一次粒子の一例において、幅方向の長さ及び厚さ方向の長さを説明する概略図である。図2は概念的な図であり、大きさの相対的な関係はこれに限定されない。図2によって、本発明は限定されない。幅方向の長さとは、窒化ホウ素の一次粒子の面方向において、最も長い箇所の長さをいう。

【0090】

エポキシ樹脂組成物に含まれる第一のフィラーの含有率は特に制限されない。例えば、第一のフィラーの含有率は、エポキシ樹脂組成物に含まれるフィラーの合計体積の40体積%～90体積%であることが好ましく、50体積%～70体積%であることがより好ましい。エポキシ樹脂組成物において、第一のフィラーの含有率がフィラーの合計体積の40体積%～90体積%であると、熱伝導率をより高める効果が得られる。

【0091】

なお、本明細書における第一のフィラーの含有率（体積%）は、次式により求めた値とする。式中の変数は上述したものと同様である。

【0092】

第一のフィラーの含有率（体積%）＝ $\{ (D1w/D1d) / ((Aw/Ad) + (Bw/Bd) + (Cw/Cd) + (D1w/D1d) + (D2w/D2d) + (Ew/Ed)) \} \times 100$

【0093】

(第二のフィラー)

第二のフィラーは、重量累積粒度分布曲線の小粒径側からの累積50%に対応する粒子径D50が10 μ m未満であり、かつ一次粒子の厚さ方向の長さに対する幅方向の長さの比で表されるアスペクト比の平均値が5以下である窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体を含む。第二のフィラーは、粒子径D50が10 μ m未満であり、かつ一次粒子の厚さ方向の長さに対する幅方向の長さの比で表されるアスペクト比の平均値が5以下である窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体で構成されることが好ましい。

また、第二のフィラーは、横軸に粒子径を、縦軸に頻度をとった粒度分布曲線における第二のピークを構成する。粒度分布曲線における第二のピークは、10 μ m未満に位置する。

10

【0094】

第二のフィラーは、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。第二のフィラーを2種類以上併用するとは、例えば、粒子径D50が異なる第二のフィラーを2種類以上用いる場合、結晶形が異なる第二のフィラーを2種類以上用いる場合、及び凝集体の場合に凝集体態が異なる第二のフィラーを2種類以上用いる場合が挙げられる。更には、これらの組み合わせであってもよい。

粒子径D50が異なる第二のフィラーを2種類以上用いる場合、フィラー全体の粒度分布曲線では、10 μ m未満の領域に2つ以上のピークが現れる。

【0095】

第二のフィラーの粒子径D50は、10 μ m未満であり、0.10 μ m以上10 μ m未満であることが好ましく、0.50 μ m～8.0 μ mであることがより好ましく、1.0 μ m～5.0 μ mであることが更に好ましい。

20

【0096】

窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体の粒子径D50が10 μ m未満であると第一のフィラー間に、第二のフィラーが充填されやすい。

【0097】

第二のフィラーの粒子径D50はレーザー回折法を用いて測定され、例えば、エポキシ樹脂組成物中のフィラーを抽出し、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、商品名：LS230）を用いて測定する。具体的には、有機溶剤、硝酸、王水等を用い、エポキシ樹脂組成物中からフィラー成分を抽出し、超音波分散機等で十分に分散し、この分散液の粒度分布曲線を測定する。得られた粒度分布曲線から、ピークが10 μ m未満にある粒子群を取り出して、第二のフィラーとする。

30

【0098】

第二のフィラーは、窒化ホウ素粒子又は窒化ホウ素粒子の凝集体を含み、窒化ホウ素粒子の凝集体を含むことが好ましく、窒化ホウ素粒子がランダムに配向した凝集体を含むことがより好ましい。

【0099】

第二のフィラーは、窒化ホウ素粒子の凝集体であることが好ましい。第二のフィラーが窒化ホウ素の凝集体であると、鱗片状の形状に由来する熱伝導率の異方性が緩和され、エポキシ樹脂組成物をシート状に成形して硬化物としたときの厚さ方向の熱伝導性が向上する傾向にある。

40

【0100】

第二のフィラーとしての窒化ホウ素粒子の一次粒子のアスペクト比の平均値は、5以下であり、4以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましい。一次粒子のアスペクト比の平均値が5以下であると、熱伝導率の異方性が小さくなり、窒化ホウ素の厚さ方向の熱伝導率が上昇する。また、窒化ホウ素粒子の表面の官能基数も多くなるため、樹脂との結合が強くなり、熱伝導率が上昇する。

【0101】

第二のフィラーのアスペクト比の平均値において、下限値は制限されない。熱伝導率の

50

観点からは、1以上であることが好ましい。

【0102】

エポキシ樹脂組成物に含まれる第二のフィラーの含有率は特に制限されない。例えば、第二のフィラーの含有率は、エポキシ樹脂組成物に含まれるフィラーの合計体積の10体積%～90体積%であることが好ましく、40体積%～90体積%であることが好ましく、50体積%～70体積%であることがより好ましい。エポキシ樹脂組成物において、第二のフィラーの含有率がフィラーの合計体積の40体積%～90体積%であると、熱伝導率をより高める効果が得られる。

また、第二のフィラーの含有率は、エポキシ樹脂組成物に含まれるフィラーの合計体積の10体積%～60体積%であってもよく、30体積%～50体積%であってもよい。

10

【0103】

なお、本明細書における第二のフィラーの含有率（体積%）は、次式により求めた値とする。式中の変数は上述したものと同様である。

【0104】

第二のフィラーの含有率（体積%）＝ $\{ (D2w/D2d) / ((Aw/Ad) + (Bw/Bd) + (Cw/Cd) + (D1w/D1d) + (D2w/D2d) + (Ew/Ed)) \} \times 100$

【0105】

（硬化剤）

エポキシ樹脂組成物は、硬化剤を少なくとも1種を含む。硬化剤は、エポキシ樹脂モノマーを硬化することが可能であれば特に制限されない。例えば、酸無水物硬化剤、アミン硬化剤、フェノール硬化剤、メルカプタン硬化剤等の重付加型硬化剤、及びイミダゾール等の触媒型硬化剤を挙げることができる。硬化剤は1種類単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

20

中でも、耐熱性の観点から、アミン硬化剤及びフェノール硬化剤から選択される少なくとも1種類を用いることが好ましく、更に、保存安定性の観点から、フェノール硬化剤の少なくとも1種類を用いることがより好ましい。

【0106】

アミン硬化剤としては、エポキシ樹脂モノマーの硬化剤として通常用いられるものを特に制限なく用いることができ、市販されているものであってもよい。中でも、硬化性の観点から、2以上の官能基を有する多官能硬化剤であることが好ましく、熱伝導性の観点から、剛直な骨格を有する多官能硬化剤であることがより好ましい。

30

【0107】

2官能のアミン硬化剤の例としては、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメトキシビフェニル、4,4'-ジアミノフェニルベンゾエート、1,5-ジアミノナフタレン、1,3-ジアミノナフタレン、1,4-ジアミノナフタレン、1,8-ジアミノナフタレン等が挙げられる。

中でも、熱伝導性の観点から、4,4'-ジアミノジフェニルメタン及び1,5-ジアミノナフタレンから選択される少なくとも1種類であることが好ましく、1,5-ジアミノナフタレンであることがより好ましい。

40

【0108】

フェノール硬化剤としては、エポキシ樹脂モノマーの硬化剤として通常用いられるものを制限なく用いることができる。例えば、フェノール化合物、及びそれらをノボラック化したフェノールノボラック樹脂を用いることができる。

【0109】

フェノール化合物として、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール等の単官能の化合物；カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン等の2官能の化合物；1,2,3-トリヒドロキシベンゼン、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン等の3官能の化合物などが挙げられる。また、これらフ

50

エノール化合物をメチレン鎖等で連結してノボラック化したフェノールノボラック樹脂を硬化剤として用いることもできる。

【0110】

フェノール硬化剤としては、熱伝導性の観点から、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン等の2官能のフェノール化合物、又はこれらをメチレン鎖で連結したフェノールノボラック樹脂であることが好ましく、耐熱性の観点から、これら低分子の2官能フェノール化合物をメチレン鎖で連結したフェノールノボラック樹脂であることがより好ましい。

【0111】

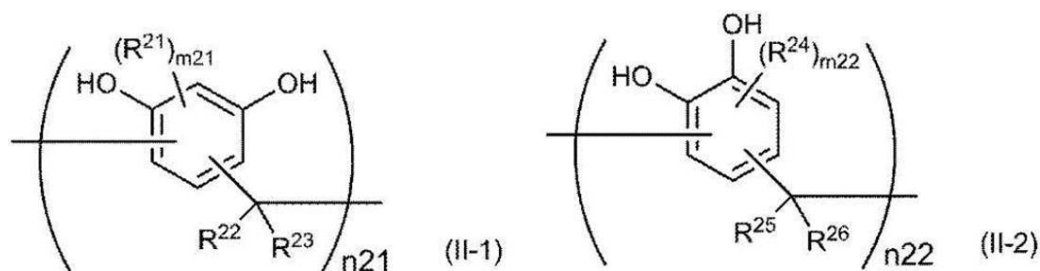
フェノールノボラック樹脂として、具体例には、クレゾールノボラック樹脂、カテコールノボラック樹脂、レゾルシノールノボラック樹脂、ヒドロキノンノボラック樹脂等の1種類のフェノール化合物をノボラック化した樹脂；カテコールレゾルシノールノボラック樹脂、レゾルシノールヒドロキノンノボラック樹脂等の2種類又はそれ以上のフェノール化合物をノボラック化した樹脂などを挙げることができる。

【0112】

フェノール系硬化剤としてフェノールノボラック樹脂が用いられる場合、フェノールノボラック樹脂は、下記一般式(II-1)及び(II-2)からなる群より選択される少なくとも1つで表される構造単位を有する化合物を含むことが好ましい。

【0113】

【化9】



【0114】

一般式(II-1)及び(II-2)中、 R^{21} 及び R^{24} は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を示す。 m_{21} 及び m_{22} は、それぞれ独立に、0～2の整数を示す。 n_{21} 及び n_{22} は、それぞれ独立に、1～7の整数を示す。

【0115】

アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

アリール基は、芳香族環にヘテロ原子を含む構造であってもよい。この場合、ヘテロ原子と炭素の合計数が6～12となるヘテロアリール基であることが好ましい。

アラルキル基におけるアルキレン基は、鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。アラルキル基におけるアリール基は、芳香族環にヘテロ原子を含む構造であってもよい。この場合、ヘテロ原子と炭素の合計数が6～12となるヘテロアリール基であることが好ましい。

【0116】

上記一般式(II-1)及び(II-2)において、 R^{21} は、それぞれ独立に、アルキル基、芳香族基、又はアラルキル基を表す。これらアルキル基、芳香族基、及びアラルキル基は、可能であれば更に置換基を有していてもよい。該置換基としては、アルキル基(但し、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} が、アルキル基の場合を除く)、芳香族基、ハロゲン原子、水酸基等を挙げることができる。

m_{21} 及び m_{22} は、それぞれ独立に、0～2の整数を表し、 m_{21} 又は m_{22} が2の場合、2つの R^{21} 又は R^{24} は同一であっても異なってもよい。 m_{21} 及び m_{22} は、それぞれ独立に、0又は1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

n_{21} 及び n_{22} は、フェノールノボラック樹脂に含まれる上記一般式 (II-1) 及び (II-2) で表される構造単位の数であり、それぞれ独立に、1~7の整数を表す。

【0117】

一般式 (II-1) 及び (II-2) において、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} で表されるアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、可能であれば更に置換基を有していてもよい。該置換基としては、アルキル基（但し、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} が、アルキル基の場合を除く）、アリール基、ハロゲン原子、水酸基等を挙げることができる。

【0118】

一般式 (II-1) 及び (II-2) における R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} は、保存安定性と熱伝導性の観点から、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であることが好ましく、水素原子、炭素数1~4であるアルキル基又は炭素数6~12であるアリール基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

【0119】

更に、耐熱性の観点から、 R^{22} 及び R^{23} の少なくとも一方は、アリール基であることも好ましく、炭素数6~12であるアリール基であることがより好ましい。また、 R^{25} 及び R^{26} の少なくとも一方は、アリール基であることも好ましく、炭素数6~12であるアリール基であることがより好ましい。

【0120】

なお、アルキル基又はアリール基が置換基を有する場合、アルキル基又はアリール基の炭素数には、置換基に含まれる炭素数は含まれないものとする。

【0121】

フェノール硬化剤は、一般式 (II-1) 又は (II-2) で表される構造単位を有する化合物を1種類単独で含んでもよいし、2種類以上を含んでもよい。好ましくは、上記一般式 (II-1) で表されるレゾルシノールに由来する構造単位を有する化合物の少なくとも1種を含む場合である。

【0122】

一般式 (II-1) で表される構造単位を有する化合物は、レゾルシノール以外のフェノール化合物に由来する部分構造の少なくとも1種類を更に含んでもよい。上記一般式 (II-1) におけるレゾルシノール以外のフェノール化合物に由来する部分構造としては、例えば、フェノール、クレゾール、カテコール、ヒドロキノン、1,2,3-トリヒドロキシベンゼン、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン、及び1,3,5-トリヒドロキシベンゼンに由来する部分構造を挙げることができる。これらに由来する部分構造は、1種類単独でも、2種類以上を組み合わせ含んでもよい。

また、上記一般式 (II-2) で表される構造単位を有する化合物においても同様に、カテコール以外のフェノール化合物に由来する部分構造の少なくとも1種類を含んでもよい。上記一般式 (II-2) で表される構造単位を有する化合物におけるカテコール以外のフェノール化合物に由来する部分構造としては、例えば、フェノール、クレゾール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1,2,3-トリヒドロキシベンゼン、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン及び1,3,5-トリヒドロキシベンゼンに由来する部分構造を挙げることができる。これら部分構造は1種類単独でも、2種類以上を組み合わせ含んでもよい。

【0123】

ここで、フェノール化合物に由来する部分構造とは、フェノール化合物のベンゼン環部分から1個又は2個の水素原子を取り除いて構成される1価又は2価の基を意味する。なお、水素原子が取り除かれる位置は特に制限されない。

【0124】

一般式 (II-1) で表される構造単位を有する化合物において、レゾルシノール以外のフェノール化合物に由来する部分構造としては、熱伝導性及び接着性の観点から、フェ

10

20

30

40

50

ノール、クレゾール、カテコール、ヒドロキノン、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、及び1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンからなる群より選択される少なくとも1種に由来する部分構造であることが好ましく、カテコール及びヒドロキノンからなる群より選択される少なくとも1種に由来する部分構造であることがより好ましい。

【0125】

また、上記一般式(II-1)で表される構造単位を有する化合物において、レゾルシノールに由来する部分構造の含有率については特に制限されない。弾性率の観点から、一般式(II-1)で表される構造単位を有する化合物の全質量に対するレゾルシノールに由来する部分構造の含有率が55質量%以上であることが好ましく、ガラス転移温度(T_g)と線膨張率の観点から、80質量%以上であることがより好ましく、熱伝導性の観点から、90質量%以上であることが更に好ましい。

【0126】

一般式(II-2)で表される構造単位を有する化合物において、カテコール以外のフェノール化合物に由来する部分構造としては、熱伝導性及び接着性の観点から、フェノール、クレゾール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン及び1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種に由来する部分構造であることが好ましく、レゾルシノール及びヒドロキノンから選ばれる少なくとも1種に由来する部分構造であることがより好ましい。

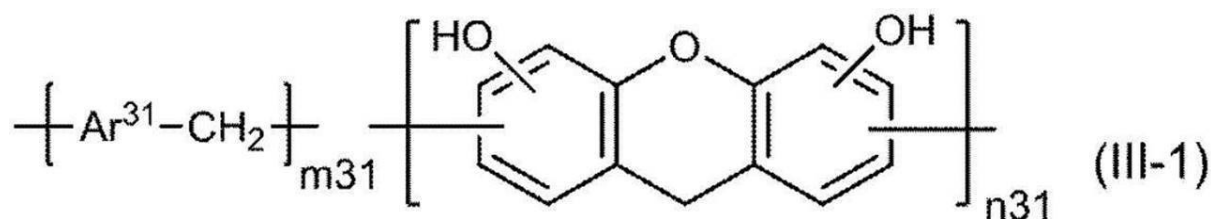
また、上記一般式(II-2)で表わされる構造単位を有する化合物において、カテコールに由来する部分構造の含有比率については特に制限はない。弾性率の観点から、上記一般式(II-2)で表わされる構造単位を有する化合物の全質量に対するカテコールに由来する部分構造の含有比率が55質量%以上であることが好ましく、ガラス転移温度(T_g)と線膨張率の観点から、80質量%以上であることがより好ましく、熱伝導性の観点から、90質量%以上であることが更に好ましい。

【0127】

更に、フェノール硬化剤としてフェノールノボラック樹脂が用いられる場合、フェノールノボラック樹脂は、下記一般式(III-1)～(III-4)からなる群より選択される少なくとも1つで表される構造を有するノボラック樹脂を含むことがより好ましい。

【0128】

【化10】



【0129】

10

20

30

40

50

$$\left[\text{Ar}^{32} - \text{CH}_2 \right]_{m32} \left[\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3 \right]_{n32} \quad (\text{III-2})$$
$$\left[\text{Ar}^{33} - \text{CH}_2 \right]_{m33} \left[\text{unit} \right]_{n33} \quad (\text{III-3})$$
$$\left[\text{Ar}^{34} - \text{CH}_2 \right]_{m34} \left[\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \right]_{n34} \quad (\text{III-4})$$

一般式 (III-1) ~ (III-4) 中、 $m_{31} \sim m_{34}$ 及び $n_{31} \sim n_{34}$ は、それぞれ独立に、正の整数を示し、それぞれの構造単位が含有される数を示す。 $Ar^{31} \sim Ar^{34}$ は、それぞれ独立に、下記一般式 (III-a) で表される基又は下記一般式 (III-b) で表される基を示す。




(III-b)

【0134】

一般式(III-a)及び(III-b)中、 R^{31} 及び R^{34} は、それぞれ独立に、水素原子又は水酸基を示す。 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。

【0135】

一般式(III-1)～(III-4)のうち少なくとも1つで表される部分構造を有する硬化剤は、2価のフェノール化合物をノボラック化する後述の製造方法によって副生成的に生成可能なものである。

【0136】

一般式(III-1)～(III-4)で表される部分構造は、化合物の主鎖骨格として含まれていてもよく、側鎖の一部として含まれていてもよい。更に、上記一般式(III-1)～(III-4)のいずれか1つで表される部分構造を構成するそれぞれの構造単位は、ランダムに含まれていてもよいし、規則的に含まれていてもよいし、ブロック状に含まれていてもよい。また、一般式(III-1)～(III-4)において、水酸基の置換位置は芳香族環上であれば特に制限されない。

【0137】

一般式(III-1)～(III-4)のそれぞれについて、複数存在する $Ar^{31} \sim Ar^{34}$ は全て同一の原子団であってもよいし、2種類以上の原子団を含んでいてもよい。なお、 $Ar^{31} \sim Ar^{34}$ は、それぞれ独立に上記一般式(III-a)及び(III-b)のいずれか1つで表される基を表す。

【0138】

一般式(III-a)及び(III-b)における R^{31} 及び R^{34} は、それぞれ独立に、水素原子又は水酸基であり、熱伝導性の観点から水酸基であることが好ましい。また、 R^{31} 及び R^{34} の置換位置は特に制限されない。

【0139】

また、一般式(III-a)及び(III-b)において、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～8であるアルキル基を示す。 R^{32} 及び R^{33} における炭素数1～8のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、及びオクチル基が挙げられる。また、一般式(III-a)及び(III-b)における R^{32} 及び R^{33} の置換位置は特に制限されない。

【0140】

一般式(III-a)及び(III-b)における $Ar^{31} \sim Ar^{34}$ は、より優れた熱伝導性を達成する観点から、ジヒドロキシベンゼンに由来する基(一般式(III-a)において R^{31} が水酸基であって、 R^{32} 及び R^{33} が水素原子である基)、及びジヒドロキシナフタレンに由来する基(一般式(III-b)において R^{34} が水酸基である基)から選択される少なくとも1種類であることが好ましい。

【0141】

ここで、「ジヒドロキシベンゼンに由来する基」とは、ジヒドロキシベンゼンの芳香環部分から水素原子を2つ取り除いて構成される2価の基を意味し、水素原子が取り除かれる位置は特に制限されない。また、「ジヒドロキシナフタレンに由来する基」についても同様の意味である。

【0142】

また、エポキシ樹脂組成物の生産性及び流動性の観点からは、 $Ar^{31} \sim Ar^{34}$ はジヒドロキシベンゼンに由来する基であることがより好ましく、1,2-ジヒドロキシベンゼン(カテコール)に由来する基及び1,3-ジヒドロキシベンゼン(レゾルシノール)に由来する基からなる群より選択される少なくとも1種類であることが更に好ましい。特に、熱伝導性を特に高める観点から、 $Ar^{31} \sim Ar^{34}$ として少なくともレゾルシノールに由来する基を含むことが好ましい。また、熱伝導性を特に高める観点から、 $n^{31} \sim n^{34}$ で表される構造単位は、レゾルシノールに由来する基を含んでいることが好ましい。

【0143】

上記一般式（ⅠⅠⅠ－１）～上記一般式（ⅠⅠⅠ－４）からなる群より選択される少なくとも１つで表わされる構造を有する化合物がレゾルシノールに由来する構造単位を含む場合、レゾルシノールに由来する基を含む構造単位の含有率は、弾性率の観点から、上記一般式（ⅢⅢ－１）～（ⅢⅢ－４）のうち少なくとも１つで表される構造を有する化合物の全質量中において５５質量％以上であることが好ましく、Ｔｇと線膨張率の観点から、８０質量％以上であることがより好ましく、熱伝導性の観点から、９０質量％以上であることが更に好ましい。

【0144】

一般式（ⅢⅢ－１）～（ⅢⅢ－４）における m_x 及び n_x （ x は３１、３２、３３又は３４のいずれかの同一の値）の比は、流動性の観点から、 $m_x/n_x = 20/1 \sim 1/5$ であることが好ましく、 $20/1 \sim 5/1$ であることがより好ましく、 $20/1 \sim 10/1$ であることが更に好ましい。また、 m_x 及び n_x の合計値（ $m_x + n_x$ ）は、流動性の観点から２０以下であることが好ましく、１５以下であることがより好ましく、１０以下であることが更に好ましい。なお、 m_x 及び n_x の合計値（ m_x 及び n_x ）の下限値は特に制限されない。

10

【0145】

m_x 及び n_x は構造単位数を表し、対応する構造単位が、分子中にどの程度付加されているかを示すものである。したがって、単一の分子については整数値を示す。尚、（ m_x/n_x ）及び（ $m_x + n_x$ ）における m_x 及び n_x は、複数種の分子の集合体の場合には、平均値である有理数を示す。

20

【0146】

一般式（ⅢⅢ－１）～（ⅢⅢ－４）のうち少なくとも１つで表される部分構造を有するフェノールノボラック樹脂は、特に $Ar^{31} \sim Ar^{34}$ が置換又は非置換のジヒドロキシベンゼン及び置換又は非置換のジヒドロキシナフタレンの少なくともいずれか１種類である場合、これらを単純にノボラック化したフェノール樹脂等と比較して、その合成が容易であり、軟化点の低い硬化剤が得られる傾向にある。したがって、このようなフェノール樹脂を硬化剤として含むことで、エポキシ樹脂組成物の製造及び取り扱いも容易になる等の利点がある。

なお、フェノールノボラック樹脂が一般式（ⅢⅢ－１）～（ⅢⅢ－４）のいずれかで表される部分構造を有するか否かは、電界脱離イオン化質量分析法（ＦＤ－ＭＳ）によって、そのフラグメント成分として上記一般式（ⅠⅠ－１）～上記一般式（ⅠⅠ－４）のいずれかで表わされる部分構造に相当する成分が含まれるか否かによって判断することができる。

30

【0147】

一般式（ⅢⅢ－１）～（ⅢⅢ－４）のうち少なくとも１つで表される部分構造を有するフェノールノボラック樹脂の分子量は特に制限されない。流動性の観点から、数平均分子量（ M_n ）としては２０００以下であることが好ましく、１５００以下であることがより好ましく、３５０～１５００であることが更に好ましい。また、重量平均分子量（ M_w ）としては２０００以下であることが好ましく、１５００以下であることがより好ましく、４００～１５００であることが更に好ましい。 M_n 及び M_w は、ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）を用いた通常の方法により測定される。

40

【0148】

一般式（ⅢⅢ－１）～（ⅢⅢ－４）からなる群より選択される少なくとも１つで表される構造を有するフェノールノボラック樹脂の水酸基当量は特に制限されない。耐熱性に関与する架橋密度の観点から、水酸基当量は平均値で５０ｇ／eq～１５０ｇ／eqであることが好ましく、５０ｇ／eq～１２０ｇ／eqであることがより好ましく、５５ｇ／eq～１２０ｇ／eqであることが更に好ましい。なお、本明細書において、水酸基当量は、ＪＩＳ Ｋ ０ ０ ７ ０：１ ９ ９ ２に準拠して測定された値をいう。

【0149】

フェノールノボラック樹脂は、フェノールノボラック樹脂を構成するフェノール化合物

50

であるモノマーを含んでいてもよい。フェノールノボラック樹脂を構成するフェノール化合物であるモノマーの含有率（以下、「モノマー含有率」ともいう）としては特に制限されない。熱伝導性及び成形性の観点から、モノマー含有率は、5質量%～80質量%であることが好ましく、15質量%～60質量%であることがより好ましく、20質量%～50質量%であることが更に好ましい。

【0150】

モノマー含有率が80質量%以下であると、硬化反応の際に架橋に寄与しないモノマーが少なくなり、架橋に寄与する高分子量体が多くを占めることになるため、より高密度な高次構造が形成され、熱伝導率が向上する傾向にある。また、モノマー含有率が5質量%以上であると、成形の際に流動し易いため、フィラーとの密着性がより向上し、より優れた熱伝導性と耐熱性が達成される傾向にある。

【0151】

エポキシ樹脂組成物中の硬化剤の含有量は特に制限されない。例えば、硬化剤がアミン系硬化剤の場合は、アミン系硬化剤の活性水素の当量数（アミンの当量数）と、エポキシ樹脂モノマーのエポキシ基の当量数との比（アミンの当量数／エポキシ基の当量数）が0.5～2.0となることが好ましく、0.8～1.2となることがより好ましい。また、硬化剤がフェノール系硬化剤の場合は、フェノール系硬化剤のフェノール性水酸基の当量（フェノール性水酸基の当量数）と、エポキシ樹脂モノマーのエポキシ基の当量数との比（フェノール性水酸基の当量数／エポキシ基の当量数）が0.5～2.0となることが好ましく、0.8～1.2となることがより好ましい。

【0152】

（硬化促進剤）

エポキシ樹脂組成物においてフェノール硬化剤を用いる場合、必要に応じて硬化促進剤を含有してもよい。フェノール系硬化剤と共に硬化促進剤を用いることで、エポキシ樹脂組成物を更に十分に硬化させることができる。硬化促進剤の種類及び含有量は特に制限されず、反応速度、反応温度及び保管性の観点から、適切なものを選択することができる。

【0153】

硬化促進剤としては、通常用いられる硬化促進剤を特に制限なく用いることができる。硬化促進剤は、市販されているものであってもよい。具体的には、イミダゾール化合物、第3級アミン化合物、有機ホスフィン化合物、有機ホスフィン化合物と有機ボロン化合物との錯体等が挙げられる。中でも、耐熱性の観点から、有機ホスフィン化合物、及び有機ホスフィン化合物と有機ボロン化合物との錯体からなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましい。

【0154】

有機ホスフィン化合物としては、具体的には、トリフェニルホスフィン、ジフェニル（p-トリル）ホスフィン、トリス（アルキルフェニル）ホスフィン、トリス（アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（アルキル・アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルコキシフェニル）ホスフィン、トリアルキルホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、アルキルジアリールホスフィン等が挙げられる。

【0155】

また、有機ホスフィン化合物と有機ボロン化合物との錯体としては、具体的には、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラ-p-トリルボレート、テトラブチルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・n-ブチルトリフェニルボレート、ブチルトリフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、メチルトリブチルホスホニウム・テトラフェニルボレート等が挙げられる。

【0156】

硬化促進剤は1種類単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。後述の半硬化エポキシ樹脂組成物及び硬化エポキシ樹脂組成物を効率良く作製する手法として、エポキシ樹脂モノマーとフェノールノボラック樹脂との反応開始温度及び反応速度が異なる2種類の硬化促進剤を混合して用いる方法が挙げられる。

【0157】

例えば、一般式(I)で表されるエポキシ樹脂モノマーと、一般式(II-1)及び(II-2)からなる群より選択される少なくとも1つで表される構造単位を有する化合物を含むノボラック樹脂との反応の場合は、硬化促進剤として、トリフェニルホスフィンとテトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレートの組み合わせが挙げられる。上記の反応の場合、トリフェニルホスフィンでは150℃以下で反応が進む。これに対し、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレートでは150℃以下では反応がほとんど進まない。つまり、半硬化エポキシ樹脂組成物を作製する際には、150℃以下の熱をかけてトリフェニルホスフィンを作用させ、一方でテトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレートを作用させないようにして、硬化反応を進行させすぎずに柔軟性及びフロア性を保った状態のエポキシ樹脂組成物を作製することができる。硬化エポキシ樹脂組成物を作製する際には150℃以上の熱をかけてテトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレートも作用させ、硬化反応を十分に進行させることが可能である。なお、半硬化エポキシ樹脂組成物及び硬化エポキシ樹脂組成物の作製方法はこの限りではない。

10

【0158】

硬化促進剤の2種類以上を併用して用いる場合、混合割合は半硬化エポキシ樹脂組成物に求める特性(例えば、どの程度の柔軟性を必要とするか)に応じて特に制限されることがなく決めることができる。

20

【0159】

エポキシ樹脂組成物が硬化促進剤を含む場合、エポキシ樹脂組成物中の硬化促進剤の含有率は特に制限されない。成形性の観点からは、硬化促進剤の含有率は、エポキシ樹脂モノマーと硬化剤の合計質量の0.5質量%~1.5質量%であることが好ましく、0.5質量%~1質量%であることがより好ましく、0.75質量%~1質量%であることが更に好ましい。

【0160】

(シランカップリング剤)

エポキシ樹脂組成物は、シランカップリング剤の少なくとも1種を更に含んでもよい。シランカップリング剤は、フィラーの表面とそれを取り囲む熱硬化性樹脂との間で共有結合を形成する役割(バインダ剤に相当)、熱を効率良く伝達する役割、水分の浸入を妨げることによって絶縁信頼性を向上させる役割等を果たすことができる。

30

【0161】

シランカップリング剤の種類は特に限定されず、市販品を用いてもよい。一般式(I)で表されるエポキシ樹脂モノマー及び硬化剤との相溶性、並びにエポキシ樹脂モノマーの硬化物と窒化ホウ素粒子との界面での熱伝導欠損を低減することを考慮すると、末端にエポキシ基、アミノ基、メルカプト基、ウレイド基、又は水酸基を有するシランカップリング剤を用いることが好ましい。

40

【0162】

シランカップリング剤の具体例としては、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、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、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-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)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メトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。また、商品名:SC-6000KS2に代表されるシランカップリング剤オリゴマー(日立化成テクノサービス株式会社

50

製)を更に挙げることにもできる。これらのシランカップリング剤は、1種類単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

シランカップリング剤は、フィラーの表面を被覆した状態で存在していても、フィラーから離れた状態で存在していてもよい。

【0163】

(有機溶剤)

エポキシ樹脂組成物は、有機溶剤の少なくとも1種類を更に含んでいてもよい。有機溶剤を含むことで、エポキシ樹脂組成物を種々の成形プロセスに適合させることができる。有機溶剤としては、エポキシ樹脂組成物に通常用いられるものを用いることができる。具体的には、アルコール溶剤、エーテル溶剤、ケトン溶剤、アミド溶剤、芳香族炭化水素溶剤、エステル溶剤、ニトリル溶剤等を挙げることができる。例えば、メチルイソブチルケトン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、スルホラン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトンを用いることができる。これらの有機溶剤は1種類単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

【0164】

(その他の成分)

エポキシ樹脂組成物は、上記成分に加え、必要に応じてその他の成分を含むことができる。その他の成分の例としては、分散剤、可塑剤等が挙げられる。分散剤としては例えば、ビックミー・ジャパン株式会社製、商品名：DISPERBYKシリーズ(「DISPERBYK」は、登録商標。)、味の素ファインテクノ株式会社製、商品名：アジスパーシリーズ(「アジスパー」は、登録商標。)、楠本化成株式会社製、商品名：HIPLAADシリーズ(「HIPLAAD」は、登録商標。)、及び花王株式会社製、商品名：ホモゲノールシリーズ(「ホモゲノール」は、登録商標。)が挙げられる。これらの分散剤は1種類単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

【0165】

<樹脂シート>

本実施形態の樹脂シートは、本実施形態のエポキシ樹脂組成物のシート状成形体である。樹脂シートは、例えば、本実施形態のエポキシ樹脂組成物を支持体上に塗布し、必要に応じて含まれる溶剤の少なくとも一部を除去することで製造することができる。樹脂シートは、本実施形態のエポキシ樹脂組成物から形成されることで、硬化物の熱伝導性及び電気絶縁性に優れる。

【0166】

樹脂シートの厚さは特に制限されず、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、厚さを50μm~500μmとすることができ、熱伝導率、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。

【0167】

樹脂シートは、例えば、本実施形態のエポキシ樹脂組成物にメチルエチルケトン、シクロヘキサノン等の有機溶剤を添加して調製したワニス状のエポキシ樹脂組成物(以下、「樹脂ワニス」ともいう)を支持体上に塗布して塗布層(エポキシ樹脂組成物層)を形成した後、塗布層から有機溶剤の少なくとも一部を除去して乾燥して製造することができる。支持体の例としては、PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム等の離型フィルムが挙げられる。

【0168】

樹脂ワニスの塗布は、公知の方法により実施することができる。具体的には、コンマコート、ダイコート、リップコート、グラビアコート等の方法により行うことができる。所定の厚さのエポキシ樹脂組成物層を形成する方法としては、ギャップ間に被塗工物を通過させるコンマコート法、ノズルから流量を調節した樹脂ワニスを塗布するダイコート法等が挙げられる。例えば、乾燥前の塗布層(エポキシ樹脂組成物層)の厚さが50μm~500μmである場合は、コンマコート法を用いることが好ましい。

【0169】

乾燥方法は、樹脂ワニスに含まれる有機溶剤の少なくとも一部を除去できれば特に制限されず、通常用いられる乾燥方法から、樹脂ワニスに含まれる有機溶剤に応じて適宜選択することができる。一般的には、 $80^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度で加熱処理する方法を挙げることができる。

【0170】

樹脂シート（エポキシ樹脂組成物層）は硬化反応がほとんど進行していない。このため、可とう性を有するものの、シートとしての柔軟性に乏しい。従って、PETフィルム等の支持体を除去した状態ではシート自立性に乏しく、取り扱いが難しい場合がある。

【0171】

そこで、取り扱い性を高める観点からは、樹脂シートは、これを構成するエポキシ樹脂組成物層を半硬化処理したものであることが好ましい。すなわち、樹脂シートは、エポキシ樹脂組成物層が半硬化状態（Bステージ状態）になるまで、更に加熱処理されてなるBステージシートである半硬化エポキシ樹脂組成物であることが好ましい。エポキシ樹脂組成物層を半硬化処理することで、熱伝導性及び電気絶縁性に優れ、Bステージシートとしての可とう性及び可使時間に優れる樹脂シートを得ることができる。

【0172】

本実施形態においてBステージシートとは、粘度が常温（ $25\sim 30^{\circ}\text{C}$ ）で $10^4\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 10^5\text{Pa}\cdot\text{s}$ であり、 100°C で $10^2\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$ であるエポキシ樹脂組成物から形成される樹脂シートを意味する。また、後述の硬化後の硬化エポキシ樹脂組成物は、加温によって溶融することはない。なお、上記粘度はDMA（動的粘弾性測定装置；周波数 1Hz 、荷重 40g ：昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ）によって測定される。

【0173】

樹脂シートを加熱処理する条件は、エポキシ樹脂組成物層をBステージ状態にすることができれば特に制限されない。前記条件は、エポキシ樹脂組成物の構成に応じて適宜選択することができる。加熱処理は、樹脂ワニスを塗工する際に生じたエポキシ樹脂組成物層中の空隙（ボイド）を減らすため、熱真空プレス、熱ロールラミネート等から選択される方法により行うことが好ましい。これにより、表面が平坦なBステージシートを効率良く製造することができる。

【0174】

具体的には、例えば、減圧下（例えば、 1kPa ）、温度 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ で1分間～3分間、 $1\text{MPa}\sim 20\text{MPa}$ のプレス圧力で加熱及び加圧処理することで、エポキシ樹脂組成物層をBステージ状態にまで半硬化させることができる。

【0175】

なお、エポキシ樹脂組成物を支持体上に塗布し、乾燥した状態の樹脂シートを2枚貼り合わせた後で、上記加熱及び加圧処理を行ってBステージ状態にまで半硬化させることが好ましい。このとき、エポキシ樹脂組成物層の塗布面（エポキシ樹脂組成物層が支持体と接していない面）同士を貼り合わせることが望ましい。エポキシ樹脂組成物層同士が接するように貼り合わせると、得られるBステージ状態の樹脂シートの両面（すなわち、支持体を剥離したときに現れる表面）がより平坦となり、被着材との接着性が良好となる。このような樹脂シートを用いて作製した後述の金属基板は、高い熱伝導率と絶縁性を発揮する。

【0176】

Bステージシートの厚さは、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、 $50\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 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、 $80\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、2層以上の樹脂シートを積層しながら、熱プレスすることにより作製することもできる。

【0177】

Bステージシートにおける揮発成分の残存率は、エポキシ樹脂組成物層を硬化させる際のアウトガス発生による気泡形成を抑える観点から、 2.0 質量%以下であることが好ま

10

20

30

40

50

しく、1.0質量%以下であることがより好ましく、0.8質量%以下であることが更に好ましい。溶剤残存率は、Bステージシートを40mm×40mmに切って得た試料を190℃に予熱した恒温槽中で2時間乾燥させ、乾燥前後の質量変化から求める。

【0178】

また、樹脂シートは、エポキシ樹脂組成物層を硬化処理してなる硬化エポキシ樹脂組成物層を有するものであってもよい。硬化エポキシ樹脂組成物層を有する樹脂シートは、未硬化状態の樹脂シート又はBステージシートを硬化処理することで製造することができる。硬化処理の方法は、エポキシ樹脂組成物の構成、硬化エポキシ樹脂組成物の目的等に応じて適宜選択することができるが、加熱及び加圧処理であることが好ましい。

【0179】

例えば、未硬化状態の樹脂シート又はBステージシートを100℃～250℃で1時間～10時間、好ましくは130℃～230℃で1時間～8時間加熱することで硬化エポキシ樹脂組成物から形成される樹脂シートが得られる。加熱処理は、1MPa～20MPaの圧力をかけながら行うことが好ましい。

【0180】

上記方法により得られる硬化エポキシ樹脂組成物層を有する樹脂シートは、高熱伝導性と高耐熱性を有する。硬化エポキシ樹脂組成物層を有する樹脂シートを製造する方法の一例としては、以下の方法が挙げられる。まず、Bステージシートを片面がマット面である2枚の銅箔（厚さ80～120μm）のマット面とそれぞれ接するように挟んだ状態で温度130℃～230℃で3分間～10分間、圧力1MPa～20MPaで加熱・加圧処理を行い、Bステージシートの両面に銅箔を接着させる。続いて、Bステージシートを130℃～230℃で1時間～8時間加熱する。その後、樹脂シートの銅箔部分をエッチング処理にて除去し、硬化エポキシ樹脂組成物層を有する樹脂シートを得る。

【0181】

<プリプレグ>

本実施形態のプリプレグは、繊維基材と、前記繊維基材に含浸された本実施形態のエポキシ樹脂組成物と、を有する。かかる構成を有する本実施形態のプリプレグは、熱伝導性及び電気絶縁性に優れる。また、フィラーを含有するエポキシ樹脂組成物は、チキソ性が向上する。このため、プリプレグを作製する際の後述の塗工工程及び含浸工程におけるフィラーの沈降を抑制することができる。したがって、プリプレグの厚さ方向でのフィラーの濃淡分布の発生を抑えることができる。その結果、熱伝導性及び電気絶縁性に優れるプリプレグが得られる。

【0182】

プリプレグを構成する繊維基材としては、金属箔貼り積層板及び多層プリント配線板を製造する際に通常用いられるものであれば、通常の織布、不織布等の繊維基材が特に制限されずに用いられる。

【0183】

繊維基材の目開きは特に制限されない。熱伝導率及び電気絶縁性の観点から、目開きはフィラーの粒子径D50の5倍以上であることが好ましい。また、フィラーの粒度分布曲線が複数のピークを有する場合、粒子径が最大となるピークに対応するフィラーの平均粒子径の5倍以上の目開きであることがより好ましい。

【0184】

繊維基材の材質は特に制限されない。具体的には、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、これらの混抄系などを挙げることができる。中でも、ガラス繊維の織布が好ましく用いられる。これにより例えば、プリプレグを用いてプリント配線板を構成する場合、屈曲性があり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変化、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。

10

20

30

40

50

【0185】

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

【0186】

プリプレグにおける本実施形態のエポキシ樹脂組成物の含浸量（含有率）は、繊維基材及びエポキシ樹脂組成物の総質量中に $50\text{ 質量}\%\sim 99.9\text{ 質量}\%$ であることが好ましい。

【0187】

プリプレグは、上記と同様にしてワニス状に調製された本実施形態のエポキシ樹脂組成物を繊維基材に含浸させ、 $80^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の加熱処理により有機溶剤の少なくとも一部を除去して製造することができる。

10

【0188】

また、エポキシ樹脂組成物を繊維基材に含浸させる方法に特に制限はない。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、及び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エポキシ樹脂組成物を繊維基材に含浸させる横型塗工法などを挙げることができる。繊維基材内での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。

【0189】

本実施形態におけるプリプレグは、積層又は貼付する前に、プレス、ロールラミネータ等による熱間加圧処理により、あらかじめ表面を平滑化してから使用してもよい。プリプレグの熱間加圧処理における加熱温度、減圧度、及びプレス圧等の処理条件については、Bステージシートの加熱及び加圧処理で挙げた条件と同様である。

20

【0190】

プリプレグにおける溶剤残存率は、 $2.0\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましく、 $1.0\text{ 質量}\%$ 以下であることがより好ましく、 $0.8\text{ 質量}\%$ 以下であることが更に好ましい。

【0191】

溶剤残存率は、プリプレグを $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}$ に切って得た試料を 190°C に予熱した恒温槽中で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。

【0192】

30

<樹脂付金属箔>

本実施形態の樹脂付金属箔は、金属箔と、前記金属箔上に配置された本実施形態のエポキシ樹脂組成物を用いて得られるシートと、を備える。前記樹脂付金属箔は、被着材と、前記被着材上に配置された半硬化エポキシ樹脂組成物層又は硬化エポキシ樹脂組成物層と、を有する積層板の一例であり、プリント配線板を作製するのに用いることができる。

【0193】

樹脂付金属箔は、積層板における被着材として2枚の金属箔を用いて構成される。具体的には、一方の金属箔と、半硬化エポキシ樹脂組成物層又は硬化エポキシ樹脂組成物層と、他方の金属箔とがこの順に積層されて構成される。

樹脂付金属箔を構成する金属箔、半硬化エポキシ樹脂組成物層、及び硬化エポキシ樹脂組成物層の詳細は、既述の通りである。

40

【0194】

<金属基板>

本実施形態の金属基板は、金属箔と、本実施形態のエポキシ樹脂組成物、前記樹脂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つの硬化物層（硬化エポキシ樹脂組成物層）と、金属支持体と、がこの順に積層されてなる。前記金属基板は前記積層板の一例であり、プリント配線板を作製するのに用いることができる。

【0195】

金属基板は、積層板における被着材として金属箔と金属支持体とを用いて構成される。具体的には、金属基板は、前記金属箔と、前記硬化エポキシ樹脂組成物層と、前記金属支

50

持体とがこの順に積層されて構成される。

金属基板を構成する金属箔及び硬化エポキシ樹脂組成物層の詳細は、既述の通りである。

【0196】

金属支持体は、通常用いられる金属支持体から特に制限されず適宜選択することができる。具体的にはアルミニウム板、鉄板等を挙げることができる。金属支持体の厚さは特に制限されない。加工性の観点から、金属支持体の厚さは0.5 mm以上5 mm以下であることが好ましい。

【0197】

また、金属支持体は、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支持体は切断加工性に優れることが望ましい。

【0198】

金属支持体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。

【0199】

<パワー半導体装置>

本実施形態のパワー半導体装置は、金属板、はんだ層及び半導体チップがこの順に積層された半導体モジュールと、放熱部材と、前記半導体モジュールの前記金属板と前記放熱部材との間に配置された本実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化物と、を含む。

パワー半導体装置は、半導体モジュール部分のみが封止材等で封止されていても、パワー半導体モジュール全体がモールド樹脂等でモールドされていてもよい。以下、パワー半導体装置の例を、図面を用いて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、各図における部材の大きさは概念的なものであり、部材間の大きさの相対的な関係はこれに限定されない。

【0200】

図3はパワー半導体装置の構成の一例を示す概略断面図である。図3では、金属板106とはんだ層110と半導体チップ108とがこの順に積層された半導体モジュールにおける金属板106と、放熱ベース基板104との間に樹脂シートの硬化物102が配置され、半導体モジュールの部分が封止材114で封止されている。

また、図4はパワー半導体装置の構成の別の一例を示す概略断面図である。図4では、金属板106とはんだ層110と半導体チップ108とがこの順に積層された半導体モジュールにおける金属板106と、放熱ベース基板104との間に樹脂シートの硬化物102が配置され、半導体モジュールと放熱ベース基板104とがモールド樹脂112でモールドされている。

【0201】

このように本実施形態の樹脂組成物のシート状成形体である樹脂シートの硬化物102は、図3に示すように半導体モジュールと放熱ベース基板104との間の放熱性の接着層として用いることが可能である。また、図4のようにパワー半導体装置の全体をモールド成形する場合でも、放熱ベース基板104と金属板106との間の放熱材として用いることが可能である。

【実施例】

【0202】

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。

【0203】

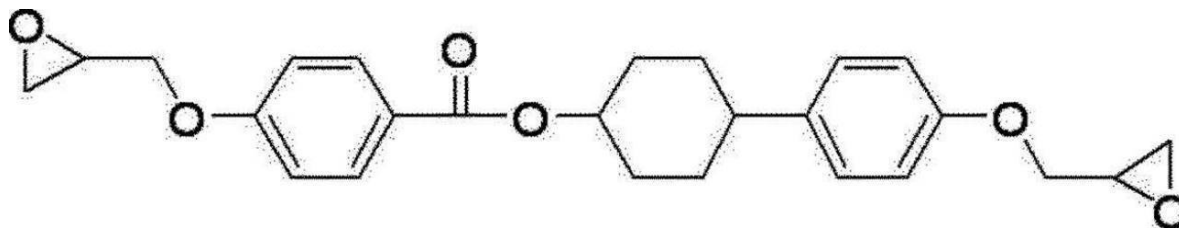
以下にエポキシ樹脂組成物の作製に用いた材料とその略号を示す。

(エポキシ樹脂モノマー)

・樹脂モノマーA：

【0204】

【化15】



【0205】

【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) ベンゾート、エポキシ当量：212 g / eq、特開2011-74366号公報に記載の方法により製造】

【0206】

(第一のフィラー)

・HP-40 [窒化ホウ素粒子、水島合金鉄株式会社製、平均粒子径：40 μm、平均アスペクト比：15]

【0207】

(第二のフィラー)

・MBN-010T [窒化ホウ素粒子、水島合金鉄株式会社製、平均粒子径：1 μm、平均アスペクト比：3]

【0208】

(その他のフィラー)

・AA-18 [アルミナ粒子、住友化学株式会社製、平均粒子径：18 μm]

・AA-3 [アルミナ粒子、住友化学株式会社製、平均粒子径：3 μm]

・AA-04 [アルミナ粒子、住友化学株式会社製、平均粒子径：0.40 μm]

・SP-3 [窒化ホウ素粒子、電気化学工業株式会社製、平均粒子径：5 μm、平均アスペクト比：10]

【0209】

(硬化剤)

・CRN [カテコールレゾルシノールノボラック (仕込み質量比：5 / 95) 樹脂、日立化成株式会社製、シクロヘキサノン50質量%含有]

【0210】

<CRNの合成方法>

攪拌機、冷却器及び温度計を備えた3 Lのセパラブルフラスコに、レゾルシノール62.7 g、カテコール33 g、37質量%ホルムアルデヒド316.2 g、シュウ酸15 g、及び水300 gを入れ、オイルバスで加温しながら100℃に昇温した。104℃前後で還流し、還流温度を4時間保持した。その後、水を留去しながらフラスコ内の温度を170℃に昇温し、170℃を8時間保持した。反応後、減圧下20分間濃縮を行い、系内の水等を除去し、目的であるフェノールノボラック樹脂 (CRN) を得た。

また、得られたCRNについて、FD-MSにより構造を確認したところ、一般式 (III-1) ~ (III-4) で表される部分構造すべての存在が確認できた。

【0211】

なお、上記反応条件では、一般式 (III-1) で表される部分構造を有する化合物が最初に生成し、これが更に脱水反応することで一般式 (III-1) ~ (III-4) のうちの少なくとも1つで表される部分構造を有する化合物が生成すると考えられる。

【0212】

得られたCRNについて、Mn及びMwの測定を次のようにして行った。

Mn及びMwの測定は、株式会社日立製作所製の高速液体クロマトグラフィ、商品名：L6000、及び株式会社島津製作所製のデータ解析装置、商品名：C-R4Aを用いて

10

20

30

40

50

行った。分析用GPCカラムは東ソー株式会社製、商品名：G2000HXL及びG3000HXLを使用した。試料濃度は0.2質量%、移動相にはテトラヒドロフランを用い、流速1.0mL/minで測定を行った。ポリスチレン標準サンプルを用いて検量線を作成し、それを用いてポリスチレン換算値でMn及びMwを計算した。

【0213】

得られたCRNについて、水酸基当量の測定を次のようにして行った。

水酸基当量は、塩化アセチル水酸化カリウム滴定法により測定した。なお、滴定終点の判断は溶液の色が暗色のため、指示薬による呈色法ではなく、電位差滴定によって行った。具体的には、測定樹脂の水酸基をピリジン溶液中塩化アセチル化した後、その過剰の試薬を水で分解し、生成した酢酸を水酸化カリウム/メタノール溶液で滴定した。

10

【0214】

得られたCRNは、一般式(III-1)～(III-4)のうちの少なくとも1つで表される部分構造を有する化合物の混合物であり、Arが、一般式(III-a)においてR³¹が水酸基であり、R³²及びR³³が水素原子である1,2-ジヒドロキシベンゼン(カテコール)に由来する基及び1,3-ジヒドロキシベンゼン(レゾルシノール)に由来する基であり、低分子希釈剤として単量体成分(レゾルシノール)を35質量%含むフェノール樹脂(水酸基当量62g/eq、数平均分子量422、重量平均分子量564)であった。

【0215】

(硬化促進剤)

・TPP：トリフェニルホスフィン [和光純薬工業株式会社製、商品名]

20

【0216】

(添加剤)

・KBM-573：N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン [シランカップリング剤、信越化学工業株式会社製、商品名]

【0217】

(溶剤)

・MEK：メチルエチルケトン

・CHN：シクロヘキサノン

【0218】

(支持体)

・PETフィルム [帝人・デュポン株式会社製、商品名：A53、厚さ50μm]

・銅箔 [古河電気工業株式会社製、厚さ：105μm、GTSグレード]

30

【0219】

(実施例1) <エポキシ樹脂組成物の作製>

樹脂モノマーAを7.59質量%、第一のフィラー(HP-40)を37.85質量%、第二のフィラー(MBN-010T)を4.24質量%、CRNを4.47質量%、TPPを0.08質量%、及びCHNを45.77質量%混合し、溶剤を含むエポキシ樹脂組成物としてエポキシ樹脂ワニスを得た。

【0220】

窒化ホウ素の密度を2.20g/cm³、及び樹脂モノマーAとCRNとの混合物の密度を1.20g/cm³として、エポキシ樹脂組成物に含まれるフィラーの合計体積中の第一のフィラーの含有率を算出したところ、90体積%であった。尚、フィラー中の第一のフィラーの含有率は、重量累積粒度分布曲線から、ピークが20μm以上にある粒子群を取り出して、第一のフィラーとした。また、エポキシ樹脂組成物の全固形分の全体積に対するフィラー(第一のフィラーと第二のフィラーの合計)の割合を算出したところ、70体積%であった。

40

【0221】

<半硬化エポキシ樹脂組成物の作製>

上記エポキシ樹脂ワニスを、アプリケーションャーを用いて乾燥後の厚さが200μmとなるようにPETフィルム上に塗布した後、常温(20℃～30℃)で5分間、更に130℃

50

で5分間乾燥させた。その後、真空プレスにて熱間加圧（プレス温度：165℃、真空度：1kPa、プレス圧力：15MPa、加圧時間：2分間）を行い、シート状の半硬化エポキシ樹脂組成物を得た。

【0222】

<銅箔付硬化エポキシ樹脂組成物の作製>

上記で得られた半硬化エポキシ樹脂組成物のPETフィルムを剥がした後、2枚の銅箔で、前記銅箔のマット面がそれぞれ半硬化エポキシ樹脂組成物に対向するようにして挟み、真空プレスにて真空熱圧着（プレス温度：180℃、真空度：1kPa、プレス圧力：15MPa、加圧時間：6分間）した。その後、大気圧条件下、150℃で2時間、210℃で4時間加熱し、銅箔付硬化エポキシ樹脂組成物を得た。

【0223】

<熱伝導率の測定>

（厚さ方向の熱伝導率）

上記で得られた銅箔付硬化エポキシ樹脂組成物の銅箔をエッチングして取り除き、シート状の硬化エポキシ樹脂組成物（樹脂シート硬化物）を得た。得られた樹脂シート硬化物を10mm×10mmに切って試料を得た。この試料をグラファイトスプレーにて黒化処理した後、キセノンフラッシュ法（NETZSCH社製の商品名：LFA447 nano flash）にて熱拡散率を評価した。この値と、アルキメデス法で測定した密度と、DSC（示差走査熱量測定装置；Perkin Elmer社製の商品名：DSC Pyris 1）にて測定した比熱との積から、樹脂シート硬化物の厚さ方向の熱伝導率を求めた。

結果を表1に示した。

【0224】

（面内方向の熱伝導率）

上記で得られた銅箔付硬化エポキシ樹脂組成物の銅箔をエッチングして取り除き、シート状の硬化エポキシ樹脂組成物（樹脂シート硬化物）を得た。得られた樹脂シート硬化物を5mm×30mmに切って試料を得た。この試料をグラファイトスプレーにて黒化処理した後、光交流法（アルバック理工株式会社製の商品名：Laser-PI）にて熱拡散率を評価した。この値と、アルキメデス法で測定した密度と、DSC（Perkin Elmer社製の商品名：DSC Pyris 1）にて測定した比熱との積から、樹脂シート硬化物の面内方向の熱伝導率を求めた。

【0225】

（スメクチック構造形成の確認）

上記で得られた銅箔付硬化エポキシ樹脂組成物の銅箔をエッチングして取り除き、シート状の硬化エポキシ樹脂組成物（樹脂シート硬化物）を得た。得られた樹脂シート硬化物を10mm×10mmに切って試料を得た。この試料をCuK α 1線を用い、管電圧40kV、管電流20mA、 $2\theta = 2^\circ \sim 30^\circ$ の範囲でX線回折（株式会社リガク製X線解析装置）を行い、 $2\theta = 2^\circ \sim 10^\circ$ の範囲における回折ピークの有無により、スメクチック構造形成を確認した。

【0226】

（実施例2）

樹脂モノマーAを7.05質量%、第一のフィラー（HP-40）を15.61質量%、第二のフィラー（MBN-010T）を15.61質量%、更にフィラー（AA-18：7.04質量%、AA-04：7.04質量%）を計14.08質量%、CRNを4.14質量%、TPPを0.07質量%、及びCHNを43.44質量%混合し、溶剤を含むエポキシ樹脂組成物としてエポキシ樹脂ワニスを得た。

【0227】

窒化ホウ素の密度を2.20g/cm³、アルミナの密度を3.98g/cm³及び樹脂モノマーAとCRNとの混合物の密度を1.20g/cm³として、エポキシ樹脂組成物に含まれるフィラーの合計体積中の第一のフィラー及び第二のフィラーの含有率を算出したところ、どちらも40体積%であった。また、エポキシ樹脂組成物の全固形分の全体

10

20

30

40

50

積に対するフィラーの割合を算出したところ、70体積%であった。

【0228】

上記で得られたエポキシ樹脂ワニスを用いたこと以外は、実施例1と同様にして半硬化エポキシ樹脂組成物及び硬化エポキシ樹脂組成物を作製し、上記と同様にして評価した。

その結果を表1に示した。

【0229】

(実施例3)

樹脂モノマーAを7.05質量%、第一のフィラー（HP-40）を15.61質量%、第二のフィラー（MBN-010T）を15.61質量%、更にフィラーを（AA-3：7.04質量%、AA-04：7.04質量%）を計14.08質量%、CRNを4.14質量%、TPPを0.07質量%、及びCHNを43.44質量%混合し、溶剤を含むエポキシ樹脂組成物としてエポキシ樹脂ワニスを得た。

【0230】

窒化ホウ素の密度を 2.2 g/cm^3 、アルミナの密度を 3.98 g/cm^3 及び樹脂モノマーAとCRNとの混合物の密度を 1.20 g/cm^3 として、エポキシ樹脂組成物に含まれるフィラーの合計体積中の第一のフィラー及び第二のフィラーの含有率を算出したところ、どちらも40体積%であった。また、エポキシ樹脂組成物の全固形分の全体積に対するフィラーの割合を算出したところ、70体積%であった。

【0231】

上記で得られたエポキシ樹脂ワニスを用いたこと以外は、実施例1と同様にして半硬化エポキシ樹脂組成物及び硬化エポキシ樹脂組成物を作製し、上記と同様にして評価した。

その結果を表1に示した。

【0232】

(比較例1)

<エポキシ樹脂組成物の作製>

樹脂モノマーAを5.98質量%、フィラー（AA-04：7.29質量%、AA-18：48.08質量%、AA-3：17.48質量%）を計72.85質量%、CRNを3.48質量%、TPPを0.06質量%、KBM-573を0.08質量%、及び溶剤（MEK：14.47質量%、CHN：3.08質量%）を計17.55質量%混合し、溶剤を含むエポキシ樹脂組成物としてエポキシ樹脂ワニスを得た。

【0233】

アルミナの密度を 3.98 g/cm^3 、及び樹脂モノマーAとCRNとの混合物の密度を 1.20 g/cm^3 として、エポキシ樹脂組成物に含まれるフィラーの合計体積中の第一のフィラーの含有率を算出したところ、0体積%であった。また、エポキシ樹脂組成物の全固形分の全体積に対するフィラーの割合を算出したところ、74体積%であった。

【0234】

<半硬化エポキシ樹脂組成物の作製>

上記エポキシ樹脂ワニスを、アプリケーションャーを用いて乾燥後の厚さが $200\text{ }\mu\text{m}$ となるようにPETフィルム上に塗布した後、常温（ $20^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ ）で15分間、更に 130°C で5分間乾燥させた。その後、真空プレスにて熱間加圧（プレス温度： 130°C 、真空度： 1 kPa 、プレス圧力： 1 MPa 、加圧時間：1分間）を行い、シート状の半硬化エポキシ樹脂組成物を得た。

【0235】

<銅箔付硬化エポキシ樹脂組成物の作製>

上記で得られた半硬化エポキシ樹脂組成物のPETフィルムを剥がした後、2枚の銅箔で、銅箔のマット面がそれぞれ半硬化エポキシ樹脂組成物に対向するようにして挟み、真空プレスにて真空熱圧着（プレス温度： 180°C 、真空度： 1 kPa 、プレス圧力： 4 MPa 、加圧時間：5分間）した。その後、大気圧条件下、 140°C で2時間、 165°C で2時間、更に 190°C で2時間加熱し、銅箔付硬化エポキシ樹脂組成物を得た。

【0236】

上記で得られた銅箔付硬化エポキシ樹脂組成物を用い、実施例 1 と同様にして評価した。

【0237】

(比較例 2)

樹脂モノマー A を 7.93 質量%、第一のフィラー (HP-40) を 35.10 質量%、更にフィラー (AA-3: 7.95 質量%、AA-04: 7.95 質量%) を計 15.90 質量%、CRN を 4.67 質量%、TPP を 0.08 質量%、及び CHN を 36.32 質量% 混合し、溶剤を含むエポキシ樹脂組成物としてエポキシ樹脂ワニスを得た。

【0238】

窒化ホウ素の密度を 2.20 g/cm^3 、アルミナの密度を 3.98 g/cm^3 及び樹脂モノマー A と CRN との混合物の密度を 1.20 g/cm^3 として、エポキシ樹脂組成物に含まれるフィラーの合計体積中の第一のフィラーの含有率を算出したところ、80 体積%であった。また、エポキシ樹脂組成物の全固形分の全体積に対するフィラーの割合を算出したところ、70 体積%であった。

【0239】

上記で得られたエポキシ樹脂ワニスを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして半硬化エポキシ樹脂組成物及び硬化エポキシ樹脂組成物を作製し、上記と同様にして評価した。

その結果を表 1 に示した。

【0240】

(比較例 3)

樹脂モノマー A を 5.70 質量%、第二のフィラー (MBN-010T) を 25.19 質量%、更にフィラー (AA-3: 5.73 質量%、AA-04: 5.73 質量%) を計 11.46 質量%、CRN を 3.35 質量%、TPP を 0.06 質量%、及び CHN を 54.24 質量% 混合し、溶剤を含むエポキシ樹脂組成物としてエポキシ樹脂ワニスを得た。

【0241】

窒化ホウ素の密度を 2.2 g/cm^3 、アルミナの密度を 3.98 g/cm^3 及び樹脂モノマー A と CRN との混合物の密度を 1.20 g/cm^3 として、エポキシ樹脂組成物に含まれるフィラーの合計体積中の第二のフィラーの含有率を算出したところ、80 体積%であった。また、エポキシ樹脂組成物の全固形分の全体積に対するフィラーの割合を算出したところ、70 体積%であった。

【0242】

上記で得られたエポキシ樹脂ワニスを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして半硬化エポキシ樹脂組成物及び硬化エポキシ樹脂組成物を作製を行った。

【0243】

(比較例 4)

樹脂モノマー A を 7.05 質量%、第一のフィラー (HP-40) を 15.61 質量%、更にフィラー (SP-3: 15.61 質量%、AA-3: 7.04 質量%、AA-04: 7.04 質量%) を計 14.08 質量%、CRN を 4.14 質量%、TPP を 0.07 質量%、及び CHN を 43.44 質量% 混合し、溶剤を含むエポキシ樹脂組成物としてエポキシ樹脂ワニスを得た。

【0244】

窒化ホウ素の密度を 2.20 g/cm^3 、アルミナの密度を 3.98 g/cm^3 及び樹脂モノマー A と CRN との混合物の密度を 1.20 g/cm^3 として、エポキシ樹脂組成物に含まれるフィラーの合計体積中の第一のフィラーの含有率を算出したところ、40 体積%であった。また、エポキシ樹脂組成物の全固形分の全体積に対するフィラーの割合を算出したところ、70 体積%であった。

【0245】

上記で得られたエポキシ樹脂ワニスを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして半硬化エポキシ樹脂組成物及び硬化エポキシ樹脂組成物を作製し、上記と同様にして評価した。

その結果を表 1 に示した。

【0246】

10

20

30

40

50

(比較例 5)

樹脂モノマーAを5.70質量%、その他フィラー（SP-3：25.19、AA-3：5.73質量%、AA-04：5.73質量%）を計36.65質量%、CRNを3.35質量%、TPPを0.06質量%、及びCHNを54.24質量%混合し、溶剤を含むエポキシ樹脂組成物としてエポキシ樹脂ワニスを得た。

【0247】

窒化ホウ素の密度を 2.2 g/cm^3 、アルミナの密度を 3.98 g/cm^3 及び樹脂モノマーAとCRNとの混合物の密度を 1.20 g/cm^3 として、エポキシ樹脂組成物の全固形分の全体積に対するフィラーの割合を算出したところ、70体積%であった。

【0248】

上記で得られたエポキシ樹脂ワニスを用いたこと以外は、実施例1と同様にして半硬化エポキシ樹脂組成物及び硬化エポキシ樹脂組成物を作製し、上記と同様にして評価した。

その結果を表1に示した。

【0249】

(比較例 6) 樹脂モノマーAを8.13質量%、第一のフィラー（HP-40）を40.40質量%、更にフィラー（SP-3）を4.49質量%、CRNを4.77質量%、TPPを0.08質量%、及びCHNを42.13質量%混合し、溶剤を含むエポキシ樹脂組成物としてエポキシ樹脂ワニスを得た。

【0250】

窒化ホウ素の密度を 2.2 g/cm^3 、アルミナの密度を 3.98 g/cm^3 及び樹脂モノマーAとCRNとの混合物の密度を 1.20 g/cm^3 として、エポキシ樹脂組成物に含まれるフィラーの合計体積中の第一のフィラーの含有率を算出したところ、90体積%であった。また、エポキシ樹脂組成物の全固形分の全体積に対するフィラーの割合を算出したところ、70体積%であった。

【0251】

上記で得られたエポキシ樹脂ワニスを用いたこと以外は、実施例1と同様にして半硬化エポキシ樹脂組成物及び硬化エポキシ樹脂組成物を作製し、上記と同様にして評価した。

その結果を表1に示した。

【0252】

10

20

30

40

50

【表 1】

		実施例			比較例					
		1	2	3	1	2	3	4	5	6
		樹脂 A CRN	樹脂 A CRN	樹脂 A CRN	樹脂 A CRN	樹脂 A CRN	樹脂 A CRN	樹脂 A CRN	樹脂 A CRN	樹脂 A CRN
エポキシ樹脂組成物	硬化剤	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体
	種類	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体
	平均粒子径 (μm)	40	40	40	-	40	-	40	-	40
	第一の フィラー	アスペクト 比	15	15	-	15	-	15	-	15
	フィラー 全体積中の 体積%	90	40	40	-	80	-	40	-	90
	種類	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体
	平均粒子径 (μm)	1	1	1	-	-	1	-	-	-
	第二の フィラー	アスペクト 比	3	3	-	-	3	-	-	-
	フィラー 全体積中の 体積%	10	40	40	-	-	80	-	-	-
	種類	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体
評価結果	その他	-	アルミナ/ アルミナ	アルミナ/ アルミナ	アルミナ/ アルミナ	アルミナ/ アルミナ	アルミナ/ アルミナ	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体	窒化ホウ素 凝集体
	平均粒子径 (μm)	-	18/0.4	3/0.4	18/3/0.4	3/0.4	18/0.4	5/3/0.4	5/3/0.4	5
	フィラー 全体積中の 体積%	-	20	20	100	20	20	60	100	10
	体積%	70	70	70	74	70	70	70	70	70
	計	TPP	TPP	TPP	TPP	TPP	TPP	TPP	TPP	TPP
	硬化促進剤	面内方向	面内方向	面内方向	面内方向	面内方向	面内方向	面内方向	面内方向	面内方向
	熱伝導率	28.7	29.7	30.1	11.6	29.1	19.5	12.1	20.3	20.3
	厚さ方向	18.2	20.5	19.8	10.3	16.5	7.9	3.2	10.2	10.2
	面内/厚さ	1.6	1.4	1.5	1.1	1.8	2.5	3.8	2	2
	スメック構造の形成	-	-	-	-	-	硬化物作製 不可	-	-	-
	比重	1.95	2.17	2.18	-	2.18	2.18	2.18	2.02	1.78

【0253】

以上の結果より、重量累積粒度分布曲線の小粒径側からの累積50%に対応する粒子径D50が20 μm 以上であり、かつ一次粒子の厚さ方向の長さに対する幅方向の長さの比で表されるアスペクト比（幅方向の長さ／厚さ方向の長さ）の平均値が30以下である窒化ホウ素粒子又は前記窒化ホウ素粒子の凝集体を含む第一のフィラーと、前記粒子径D50が10 μm 未満であり、かつ前記アスペクト比の平均値が5以下である窒化ホウ素粒子又は前記窒化ホウ素粒子の凝集体を含む第二のフィラーと、を含むエポキシ樹脂組成物は硬化後に異方性が小さく、高い熱伝導性を発揮することがわかった。

10

20

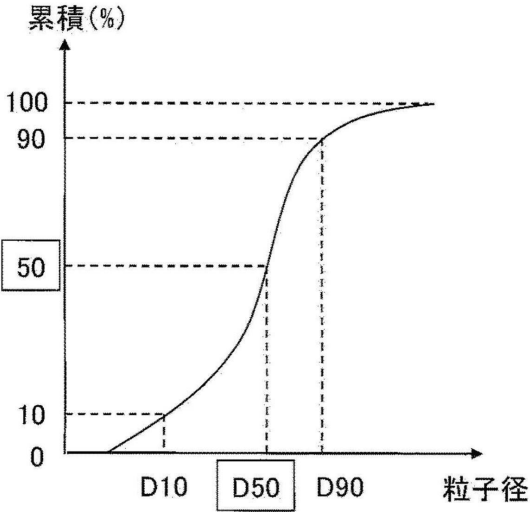
30

40

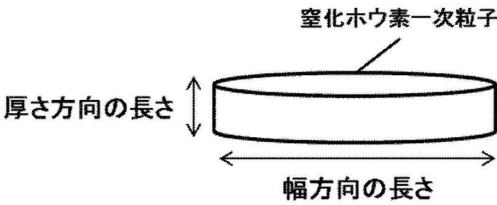
50

【図面】

【図 1】

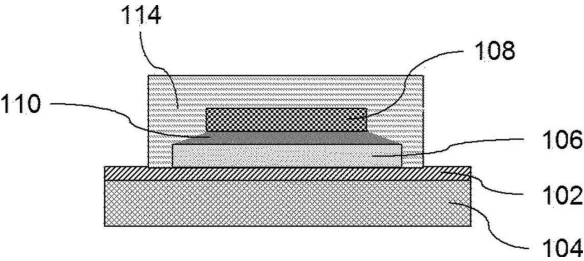


【図 2】

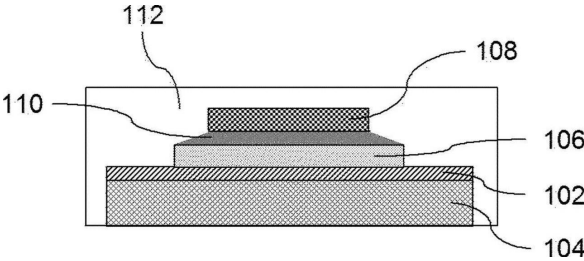


10

【図 3】



【図 4】



20

30

40

50

フロントページの続き

東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内

審査官 常見 優

- (56)参考文献 特開2012-251023 (JP, A)
国際公開第2013/065758 (WO, A1)
特開2013-133437 (JP, A)
特開2015-209529 (JP, A)
国際公開第2014/115637 (WO, A1)
特開2014-154660 (JP, A)
特開2009-091436 (JP, A)
国際公開第2012/102212 (WO, A1)
国際公開第2013/065759 (WO, A1)
特開2013-082883 (JP, A)
特開2013-048257 (JP, A)
特開2013-151655 (JP, A)
国際公開第2012/098735 (WO, A1)
特開2014-152299 (JP, A)
国際公開第2012/026012 (WO, A1)
国際公開第2013/073851 (WO, A1)
特開2013-234313 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L 1/00-101/16
C08K 3/00-13/08
C08G59/00-59/72
C08J 5/00-5/24
H05K 1/03