

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/210686 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 23/373 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08K 7/18 (2006.01) *C08K 3/38* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/015374
- (22) 国際出願日: 2022年3月29日(29.03.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-055114 2021年3月29日(29.03.2021) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 澤村 敏行(SAWAMURA Toshiyuki);
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
田中 俊行(TANAKA Toshiyuki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT SHEET, COMPOSITE MOLDED BODY AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、シート硬化物、複合成形体及び半導体デバイス

(57) Abstract: The present invention provides: a resin composition which has high thermal conductivity, high insulation properties and high heat resistance, while forming a sheet that has excellent handling properties; a cured product sheet; a composite molded body; and a semiconductor device. The present invention uses a resin composition which contains an inorganic filler and a thermosetting resin, wherein: the inorganic filler content in the solid content of the resin composition is 50% by volume or more; the inorganic filler contains 82% by volume or more of a boron nitride filler (A); the boron nitride filler contains filler aggregates; the thermosetting resin contains an epoxy resin that has a mass average molecular weight of 5,000 or more; the epoxy equivalent weight (WPE) of the resin component in the resin composition satisfies $100 \leq WPE \leq 300$; and the storage elastic modulus E' of a cured product of the resin composition satisfies $1 \geq (E' \text{ at } 270^\circ\text{C}) / (E' \text{ at } 30^\circ\text{C}) \geq 0.2$.

(57) 要約: 本発明では、高熱伝導率、高絶縁性、高耐熱性とシートのハンドリング性に優れた、樹脂組成物、シート硬化物、複合成形体及び半導体デバイスを提供するものである。無機フィラーおよび熱硬化性樹脂を含有する樹脂組成物であり、前記樹脂組成物の固形分のうち、前記無機フィラー含有量が50体積%以上であり、前記無機フィラーのうち、窒化ホウ素フィラー(A)が82体積%以上であり、前記窒化ホウ素フィラーが凝集フィラーを含み、前記熱硬化性樹脂は、質量平均分子量5000以上のエポキシ樹脂を含有し、樹脂組成物中の樹脂成分のエポキシ当量(WPE)が $100 \leq WPE \leq 300$ であり、前記樹脂組成物の硬化物の貯蔵弾性率 E' が $1 \geq (E' \text{ at } 270^\circ\text{C} \text{ での } E') / (E' \text{ at } 30^\circ\text{C} \text{ での } E') \geq 0.2$ である、樹脂組成物を用いる。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、シート硬化物、複合成形体及び半導体デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物に関するものであり、前記樹脂組成物および樹脂組成物を用いた硬化物は、例えばパワー半導体デバイス用の放熱シートとして好適に用いることができる。

本願は、2021年3月29日に、日本に出願された特願2021-55114号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、鉄道、自動車、一般家電などの様々な分野で使用されているパワー半導体デバイスは、更なる小型・低コスト・高効率化などのために、従来のSiパワー半導体からSiC、AlN、GaNなどを使用したパワー半導体へ移行しつつある。

パワー半導体デバイスは、一般的には、複数の半導体デバイスを共通のヒートシンク上に配してパッケージングしたパワー半導体モジュールとして利用される。

[0003] このようなパワー半導体デバイスの実用化に向けて、種々の課題が指摘されているが、その内の一つにデバイスから発する熱の放熱問題がある。この問題は、一般的に、高温で作動させることにより高出力・高密度化が可能なパワー半導体デバイスの信頼性に影響を与える。デバイスのスイッチングに伴う発熱などは、信頼性を低下させることが懸念されている。

[0004] 近年、特に電気・電子分野では集積回路の高密度化に伴う発熱、高出力化に伴う高電圧化が大きな問題となっており、いかに熱を放熱するか、いかに高い絶縁性を維持できるかが緊急の課題となっている。

[0005] この課題を解決する一つの手法として、パワー半導体デバイスを実装する放熱基板に、アルミナ基板や窒化アルミニウム基板などの熱伝導性の高いセ

ラミック基板が使用されている。しかし、セラミックス基板では、衝撃で割れやすい、薄膜化が困難で小型化が難しいといった欠点がある。

[0006] 上記のようなセラミック基板での課題を解決するために、熱伝導性がよく、かつ絶縁性に優れる放熱シートについて多くの検討がなされている。特にフィラーを樹脂に混合し、それにより熱伝導性と絶縁性を高い水準で満足する放熱樹脂シートを得るための試みが続けられている。このような放熱樹脂シートに含有されるフィラーとしては、各種酸化物や窒化物が用いられており多くの検討が行われている（例えば、特許文献1）。

[0007] 放熱シートに含有されるフィラーとしては、六方晶の窒化ホウ素を用いることが試みられている。六方晶の窒化ホウ素は一般に薄板状の結晶であり、その薄板の平面方向の熱伝導率は高いが、薄板の厚さ方向の熱伝導率が低い。また、放熱シートに薄板状の窒化ホウ素を配合すると、シート化する際にシート面に平行に配向することから、シートの厚さ方向の熱伝導性は決してよいものにはならなかった。

[0008] シートの厚さ方向の熱伝導性を上げる材料として、凝集窒化ホウ素フィラーが挙げられる。凝集窒化ホウ素フィラーを使用することで、シートの厚さ方向への熱伝導性を向上できることが広く知られている。とりわけ本発明者らは、先にカードハウス構造の凝集窒化ホウ素フィラーを開発した（例えば特許文献2参照）。さらに、比較的粒子径が大きく、かつ圧力が加わっても崩れることの少ないカードハウス構造の凝集窒化ホウ素フィラーを開発した（例えば特許文献3参照）。これらの凝集窒化ホウ素フィラーは、カードハウス構造による熱伝導パスが確保されることから、放熱シートに含有させることで、シートの厚さ方向への熱伝導性が優れたものとなる。また、凝集窒化ホウ素フィラーは、別途バインダーを使用することなく窒化ホウ素粒子が凝集している。そのため、シート化する際に外力がかかってもカードハウス構造は容易に崩壊せず熱伝導パスを維持し、シートの厚さ方向への放熱ができ、優れた熱伝導性を達成することができる（例えば特許文献4、5参照）。

また、シートの厚さ方向の熱伝導性を上げる成形方法として、シート内の凝集窒化ホウ素フィラー同士を面接触させることで熱伝導率を高める方法が知られている（例えば特許文献6参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2013-089670号公報
特許文献2：特開2015-006985号公報
特許文献3：特開2016-135730号公報
特許文献4：国際公開第2015/119198号
特許文献5：特開2017-036415号公報
特許文献6：国際公開第2019/189746号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] しかしながら、本発明者は、上記特許文献2～6に開示された組成物では、熱伝導率を高くするためにフィラー含有量を増やした場合に、シート内のボイドが残存することにより絶縁性が低下することが問題となる場合があることを見出した。また、上記特許文献1に開示された組成物では、耐熱性と硬化前のシートのハンドリング性を両立できないことも見出した。本発明では、高熱伝導率、高絶縁性、好ましくは高耐熱性とシートのハンドリング性に優れた、樹脂組成物、シート硬化物、複合成形体及び半導体デバイス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

- [0011] 本発明者は、上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、特定のフィラー及び樹脂を含有する樹脂組成物を用いることで、上記課題が解決することができることを見出した。

本発明は、このような知見に基づいて達成されたものであり、以下を要旨とする。

- [0012] [1] 無機フィラーおよび熱硬化性樹脂を含有する樹脂組成物であり、
前記樹脂組成物の固形分のうち、前記無機フィラー含有量が50体積%以上
であり、前記無機フィラーのうち、窒化ホウ素フィラー（A）が82体積%
以上であり、
前記窒化ホウ素フィラーが凝集フィラーを含み、
前記熱硬化性樹脂は、質量平均分子量5000以上のエポキシ樹脂を含有し
、
樹脂組成物中の樹脂成分のエポキシ当量（WPE）が $100 \leq WPE \leq 300$
0であり、
前記樹脂組成物の硬化物の貯蔵弾性率 E' が $1 \geq (270^\circ\text{Cでの}E') / (30^\circ\text{Cでの}E') \geq 0.2$ である、樹脂組成物。
- [2] 前記樹脂成分の硬化物の剛性率 G' が、 $1 \geq (200^\circ\text{Cでの}G') / (30^\circ\text{Cでの}G') > 0.1$ である、[1]に記載の樹脂組成物。
- [3] 前記樹脂組成物の硬化物の貯蔵弾性率 E' が、 30°C で $1 \times 10^8 \text{ Pa}$
以上である、[1]または[2]に記載の樹脂組成物。
- [4] 前記無機フィラーが、窒化ホウ素フィラー（A）以外の無機フィラー
（B）を含有し、
前記無機フィラー（B）が、平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下である球形
粒子を含有し、
前記無機フィラーにおいて、平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下である球形
粒子の含有割合が2.4体積%以下である、[1]～[3]のいずれか1に
記載の樹脂組成物。
- [5] 前記熱硬化性樹脂が質量平均分子量1万以上のエポキシ樹脂および質
量平均分子量600以下のエポキシ樹脂を有する、[1]～[4]のいずれ
か1に記載の樹脂組成物。
- [6] 前記質量平均分子量600以下のエポキシ樹脂が、一分子中にエポキ
シ基を3つ以上含むものである、[5]に記載の樹脂組成物。
- [7] 前記無機フィラー（B）が金属酸化物及び／又は非金属酸化物である

、 [1] ~ [6] のいずれか 1 に記載の樹脂組成物。

[8] [1] ~ [7] のいずれか 1 に記載の樹脂組成物を用いたシート硬化物。

[9] [8] に記載のシート硬化物からなる硬化物部と、金属部とを有する複合成形体。

[1 0] [9] に記載の複合成形体を有する半導体デバイス。

発明の効果

[0013] 本発明の特定のフィラー及び樹脂を含む樹脂組成物は、未硬化シートのハンドリング性を維持しつつ、高熱伝導、高絶縁性、高耐熱性を兼ね備えたシート硬化物、複合成形体並びに半導体デバイスを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変形して実施することができる。

[0015] [樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物は、無機フィラー及び熱硬化性樹脂を含有するものであって、成形加圧工程等での硬化前の状態の組成物を指す。例えば、後述する塗布工程に供するスラリー状の樹脂組成物、塗布工程を経たシート、塗布及び乾燥等の工程を経たシート等が挙げられる。

[0016] 本発明の樹脂組成物が上述の効果を奏する理由としては、以下が挙げられる。

1) 高熱伝導においては、無機フィラー含有量が 5 0 体積%以上かつ、前記無機フィラーのうち、窒化ホウ素フィラー (A) を 8 2 体積%以上含有することで、シート硬化後にシート厚み方向の熱伝導パスを十分に確保することができ、熱伝導率を高くすることができる。

2) 高絶縁性においては、樹脂成分の W P E を $1 0 0 \leq W P E \leq 3 0 0$ とすることで、樹脂流動性向上によるシート硬化物のボイドの低減と架橋密度向上による絶縁耐圧の向上をはかることができる。そのため、樹脂組成物を

用いられたシート硬化物を高絶縁化することができる。特に、凝集フィラーである窒化ホウ素フィラーの割合が高い場合、ポイドが生じやすく樹脂成分のWPEを上記範囲とすることが効果的である。また、シートを加圧後、減圧される場合、ポイドが再び生じるいわゆるスプリングバックが起こることがある。樹脂成分のWPEが本範囲であることにより、架橋密度向上によるスプリングバック抑制ができると考えられる。

3) 高耐熱性においては、樹脂組成物の硬化物の貯蔵弾性率 E' の変化を特定範囲に制御することで、高温でのシート硬化物変形抑制や硬化物の機械強度を高める事ができ、耐熱性を高めることができる。

4) シートのハンドリング性としては、分子量5000以上の樹脂を含有することで、硬化前のシートの製膜性が向上し、未硬化シートのハンドリング性を向上できる。

[0017] 本発明の樹脂組成物の硬化物の270℃及び30℃の各温度での貯蔵弾性率 E' の比($(270℃でのE') / (30℃でのE')$)は、 $1 \geq (270℃でのE') / (30℃でのE') \geq 0.20$ である。好ましくは、 $0.99 \geq (270℃でのE') / (30℃でのE')$ であり、より好ましくは $0.95 \geq (270℃でのE') / (30℃でのE')$ である。また、好ましくは $(270℃でのE') / (30℃でのE') \geq 0.22$ であり、より好ましくは $(270℃でのE') / (30℃でのE') \geq 0.25$ であり、さらに好ましくは $(270℃でのE') / (30℃でのE') \geq 0.28$ である。これらの範囲であることで、高温での弾性率維持による界面接着強度の維持及び熱ストレス低減によるクラック抑制ができる傾向にある。

なお、樹脂組成物の硬化物は、本発明の樹脂組成物をシート状に成形したものを積層しサンプル厚みを0.1~1.0mmに調整して加熱硬化させたものであり、その加熱工程において示差走査熱量計(DSC)で40℃から250℃まで10℃/minで昇温した際に得られる発熱ピークが10J/g以下まで硬化させたものである。

また、30℃及び270℃での E' の測定は、樹脂組成物をシート状に成

形したものを積層しサンプル厚みを0.1～1.0mmに調整して加熱硬化させた硬化物を幅4mmの短冊状に切り出して、引張モードでの動的粘弾性試験によって実施した。

[0018] 樹脂組成物の硬化物の270℃及び30℃の各温度での貯蔵弾性率E'の比を上記範囲にする方法は特に限定されないが、樹脂成分のWPE低下による架橋密度向上、高ガラス転移温度(Tg)(以下、ガラス転移温度をTgと表すことがある)の樹脂配合による高Tg化、フィラー配合量の増量等が挙げられる。

[0019] 樹脂組成物の硬化物の270℃及び30℃の各温度での貯蔵弾性率E'の比が上記範囲であれば特に限定されない。

30℃での貯蔵弾性率E'は、 1×10^8 Pa以上であることが好ましく、 5×10^8 Pa以上であることがより好ましく、 1×10^9 Pa以上であることがさらに好ましい。また、 1×10^{12} Pa以下であることが好ましく、 5×10^{11} Pa以下であることがより好ましい。これらの範囲であることで、室温における硬化物の機械強度を高める効果が得られる傾向にある。

270℃での貯蔵弾性率Eは、 2×10^7 Pa以上であることが好ましく、 5×10^7 Pa以上であることがより好ましく、 1×10^8 Pa以上であることがさらに好ましい。また、 1×10^{11} Pa以下であることが好ましく、 5×10^{10} Pa以下であることがより好ましい。これらの範囲であることで、高温での弾性率維持による界面接着強度の維持及び熱ストレス低減によるクラック抑制が得られる傾向にある。

[0020] <熱硬化性樹脂>

本発明の熱硬化性樹脂は、質量平均分子量5000以上のエポキシ樹脂を含有する。質量平均分子量5000以上の樹脂はエポキシ樹脂を含んでいれば、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂や異なる分子量のエポキシ樹脂を含んでいてもよい。

本発明の樹脂組成物に含まれる熱硬化性樹脂としては、硬化剤や熱硬化性触媒の存在下で硬化し、硬化物を得ることができるものであればよく、特に

限定されない。

熱硬化性樹脂としては、具体的には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等が挙げられる。これらの中で、粘度、耐熱性、吸湿性、取扱い性の観点から、エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ基含有ケイ素化合物、脂肪族型エポキシ樹脂、ビスフェノール A または F 型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、多官能型エポキシ樹脂、高分子型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0021] (エポキシ樹脂)

エポキシ樹脂とは、分子内に 1 個以上のオキシラン環 (エポキシ基) を有する化合物の総称である。また、エポキシ樹脂に含まれるオキシラン環 (エポキシ基) は脂環式エポキシ基、グリシジル基のどちらでも構わないが、反応速度もしくは耐熱性の観点から、グリシジル基であることがより好ましい。

[0022] 本発明で用いるエポキシ樹脂は質量平均分子量が 5 0 0 0 以上のエポキシ樹脂を含有する。エポキシ樹脂の質量平均分子量は、好ましくは 1 0, 0 0 0 以上であり、より好ましくは 2 0, 0 0 0 以上であり、さらに好ましくは 3 0, 0 0 0 以上である。また、上限としては、1 0 0, 0 0 0 以下が挙げられる。これらの範囲であることで、樹脂組成物の製膜性向上及び未硬化シートのハンドリング性が向上する傾向にある。また、膜性が向上することにより未硬化シートの段階でフィラー同士を繋ぎとめる効果があるため、ボイドが生じにくい。

なお、本発明のエポキシ樹脂の質量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたポリスチレン換算の値である。また、エポキシ当量とは、「1 当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の質量」と定義され、J I S K 7 2 3 6 に準じて測定することができる。

[0023] さらに、本発明の熱硬化性樹脂として、分子量 6 0 0 以下のエポキシ樹脂

を含むことが好ましい。より好ましくは550以下であり、さらに好ましくは500以下である。また、下限は特に限定されないが、100以上である。これらの範囲のエポキシ樹脂を含むことで、樹脂流動性向上によるボイドが低減する傾向にある。

[0024] また、本発明の樹脂組成物の樹脂成分のエポキシ当量 (WPE) は $100 \leq WPE \leq 300$ である。ここでいう樹脂成分は、本発明の樹脂組成物が無機フィラーと溶剤を含有する場合は溶剤を除いた成分である。エポキシ当量 (WPE) の下限は、好ましくは110以上であり、より好ましくは120以上である。また、エポキシ当量 (WPE) の上限は、好ましくは290以下であり、より好ましくは270以下である。これらの範囲であることで、架橋密度向上による高温での硬化物変形抑制および硬化物の機械強度向上の効果を得られる傾向にある。

なお、ここで、樹脂成分のエポキシ当量の測定方法は特に限定されないが、電位差滴定法等で測定することができる。

[0025] 本発明で用いるエポキシ樹脂は、芳香族オキシラン環 (エポキシ基) 含有化合物であってもよい。その具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラフルオロビスフェノールAなどのビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェニル型のエポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどの2価のフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンなどのトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどのテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールA、ノボラック、臭素化ビスフェノールAノボラックなどのノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂

などが挙げられる。

[0026] なお、本発明の樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂としては、特に制限はないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール類をグリシジル化した各種ビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェニル類をグリシジル化した各種ビフェニル型のエポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどの2つの水酸基を有する芳香族性を有する化合物類をグリシジル化したエポキシ樹脂；1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンなどのトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどのテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、臭素化ビスフェノールAノボラックなどのノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂；およびシリコン含有エポキシ樹脂から選ばれる1種又は2種以上が好ましい。

特に、質量平均分子量が5000以上のエポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型のエポキシ樹脂であることが、シートの耐熱性及び接着性が向上する傾向にあるため好ましい。

また、質量平均分子量が600以下のエポキシ樹脂としては、一分子中にエポキシ基(オキシラン環)を3つ以上含む多官能エポキシ樹脂であることが好ましい。これらのエポキシ樹脂としては、ナガセケムテックス社製の、EX321L、DLC301、DLC402、昭和電工社製のBATG、PETG等が挙げられる。これらの樹脂であることで、架橋密度向上による硬化物の弾性率向上、樹脂流動性向上によるシート硬化物のボイド低減等の効果が得られる傾向にある。

[0027] (含有量)

溶剤を含む場合は溶剤を除いた本発明の樹脂組成物(固形分)100体積%中に、熱硬化性樹脂を5~50体積%、特に10~40体積%含有するこ

とが好ましい。熱硬化性樹脂成分の含有量が上記下限以上であると、成形性が良好となり、上記上限以下であると、他の成分の含有量を確保することができ、熱伝導性を高めることができる。

[0028] また、本発明の樹脂組成物の内、無機フィラー及び後述する熱硬化性触媒を含む場合は前記熱硬化性触媒も除いた成分の主成分がエポキシ樹脂であることが好ましい。ここで主成分とは、最も多い成分のことを指す。

本発明の樹脂組成物に含まれる熱硬化性樹脂100質量%中のエポキシ樹脂の割合は特に限定されないが、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることが好ましい。また、上限値は100質量%であり、すべてエポキシ樹脂であってもよい。エポキシ樹脂の割合が上記範囲にあることで、シート硬化物の機械強度向上および金属被着体への良好な接着性を発現する傾向にある。

[0029] また、本発明の熱硬化性樹脂が含むエポキシ樹脂中において、質量平均分子量が5000以上のエポキシ樹脂は5質量%以上含むことが好ましく、10質量%以上含有することがより好ましい。また、29質量%以下含むことが好ましく、27質量%以下含有することがより好ましい。これらの範囲であることで、樹脂組成物の製膜性向上および未硬化シートのハンドリング性向上の効果を発現する傾向にある。

本発明の熱硬化性樹脂が含むエポキシ樹脂中において、質量平均分子量が600以下のエポキシ樹脂は30質量%以上含むことが好ましく、40質量%以上含有することがより好ましい。また、90質量%以下含むことが好ましく、80質量%以下含有することがより好ましい。これらの範囲であることで、架橋密度向上によるシート硬化物の弾性率向上および樹脂流動性向上によるシート硬化物のポイド低減の効果を発現する傾向にある。

[0030] 本発明の樹脂成分の硬化物の200℃及び30℃の各温度での剛性率 G' の比は、 $1 \geq (200^\circ\text{Cでの}G') / (30^\circ\text{Cでの}G') > 0.1$ であることが好ましい。より好ましくは $0.9 \geq (200^\circ\text{Cでの}G') / (30^\circ\text{Cでの}G')$ であり、さらに好ましくは $0.8 \geq (200^\circ\text{Cでの}G') / (30$

℃での G')である。また下限値は、より好ましくは(200℃での G') / (30℃での G') ≥ 0.2 であり、さらに好ましくは(200℃での G') / (30℃での G') ≥ 0.25 である。これらの範囲であることで、樹脂軟化抑制による高温でのフィラー界面接着強度の向上、硬化物の機械強度向上による金属被着体との界面接着強度の向上が得られる傾向にある。

なお、樹脂成分の硬化物は、 E' で上述した硬化物と同じである。

また、30℃及び200℃での G' の測定方法は無機フィラーを配合しない樹脂組成物のシート成形品を、歪を0.3%、周波数を1Hz、ギャップを0.5mmの条件でレオメータにて加熱硬化させることで測定した。

[0031] 樹脂組成物の硬化物の200℃及び30℃の各温度での剛性率 G' の比を上記範囲にする方法は特に限定されないが、樹脂成分のWPE低下による架橋密度の向上、硬化剤量を適正量にすることによる架橋密度の向上等が挙げられる。

[0032] <無機フィラー>

本発明の樹脂組成物は、無機フィラーを、溶剤を含む場合は溶剤を除いた本発明の樹脂組成物(固形分)100体積%中に50体積%以上含むものであり、前記無機フィラー100体積%中に窒化ホウ素フィラー(A)を82体積%以上含むものである。

溶剤を含む場合は溶剤を除いた本発明の樹脂組成物100体積%中の無機フィラーの割合は、好ましくは51体積%以上であり、より好ましくは53体積%以上である。また上限としては、好ましくは90体積%以下あり、より好ましくは85体積%以下である。

また、無機フィラー100体積%中の窒化ホウ素フィラー(A)の割合は、好ましくは83体積%以上であり、より好ましくは85体積%以上である。また、上限は特に限定されず、窒化ホウ素フィラー(A)が100体積%であってもよい。

無機フィラーが上記範囲であることで、無機フィラー同士の熱伝導パスを確保することができ、高熱伝導性を発現できる。

[0033] 窒化ホウ素フィラー（A）以外の無機フィラーとしては、金属炭化物、金属酸化物及び金属窒化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の粒子から構成されるフィラーが挙げられる。

金属炭化物の例としては、合成マグネサイトが挙げられる。金属酸化物の例としては、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化イッテルビウム、サイアロン（ケイ素、アルミニウム、酸素、窒素からなるセラミックス）等が挙げられる。金属窒化物の例としては、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等が挙げられる。

また、無機フィラーの形状について制限はなく、粒子状、球状、ウイスカー状、繊維状、板状、またはそれらの凝集体であってもよく、上記種類及び形状の無機フィラーを組み合わせ用いてもよい。

[0034] 上記の中でも、本発明のシート硬化物の熱伝導性の向上と線膨張係数の制御のために、凝集無機フィラーを多く含有することが好ましい。凝集無機フィラーを含むことで、成形加圧工程で凝集無機フィラーが互いに接触することで変形し、面で接触することで熱伝導パスがより多く形成されて高熱伝導率になる傾向にある。凝集無機フィラーの凝集形態は走査型電子顕微鏡（SEM）により確認することができる。

[0035] （凝集無機フィラー）

凝集無機フィラーとしては、電気絶縁性のものが使用でき、上述した、金属炭化物、金属酸化物及び金属窒化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の粒子から構成されるフィラーが挙げられる。

パワー半導体用途にあっては、絶縁性が要求されることから、凝集無機フィラーは体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、特に $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の絶縁性に優れた無機化合物よりなることが好ましい。中でも、シート硬化物の電気絶縁性が十分であることから、酸化物および窒化物が好ましい。このような凝集無機フィラーとして、より具体的には、アルミナ（ Al_2O_3 、体積抵抗率 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ）、窒化アルミニウム（ AlN 、体積抵抗

率 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ）、窒化ホウ素（BN、体積抵抗率 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ）、窒化ケイ素（ Si_3N_4 、体積抵抗率 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ）、シリカ（ SiO_2 、体積抵抗率 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ）などが挙げられ、なかでも、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、シリカが好ましく、とりわけアルミナ、窒化ホウ素が好ましい。

[0036] 凝集無機フィラーは、表面処理剤により表面処理がされていてもよい。表面処理剤は、公知の表面処理剤を用いることができる。

[0037] これらの凝集無機フィラーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で混合して用いてもよい。特に、本発明では、凝集無機フィラーの凝集の方法や程度に特に制限はない。

[0038] （窒化ホウ素凝集粒子）

本発明においては、窒化ホウ素フィラー（A）として、凝集粒子を含む。窒化ホウ素は、熱伝導性が高いが鱗片状で、面方向には熱伝導するが面に垂直な方向には熱抵抗が大きい。取扱いをよくするために鱗片を集めて球状に凝集させた凝集粒子を用いることが好ましい。窒化ホウ素凝集粒子がキャベツのように積層されているものについては、面方向に整列させ、凝集粒子の径方向が熱伝導のよい方にすることが好ましい。一方、窒化ホウ素凝集粒子が、カードハウス構造を有していることが好ましい。「カードハウス構造」は、例えばセラミックス 43 No. 2（2008年 日本セラミックス協会発行）に記載されており、板状粒子が配向せず複雑に積層した構造である。

より具体的には、カードハウス構造を有する窒化ホウ素凝集粒子とは、窒化ホウ素一次粒子の集合体であって、一次粒子の平面部と端面部が接触し、例えばT字型の集合体を形成する構造を有する窒化ホウ素凝集粒子である。

本発明で用いる窒化ホウ素凝集粒子としては、特に上記カードハウス構造を有する窒化ホウ素凝集粒子が好ましく、カードハウス構造を有する窒化ホウ素凝集粒子を用いることで、熱伝導率をより一層高めることができる。

[0039] 窒化ホウ素凝集粒子の新モース硬度は特に限定されないが、5以下が好ま

しく、下限は特にないが例えば1以上である。

新モース硬度が5以下であることで、樹脂組成物中に分散した粒子同士の接触が面接触になりやすく、粒子間の熱伝導パスが形成され、シート硬化物の熱伝導が向上する傾向にある。

窒化ホウ素凝集粒子の体積平均粒子径は特に限定されないが、 $10\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $90\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。体積平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上であることで、樹脂組成物及び樹脂組成物を用いた硬化物内において相対的に粒子数が多くなるため、粒子間界面が多くなることにより熱抵抗が大きくなり、複合成形体が低熱伝導率になる場合がある。また、体積平均粒子径が上記上限値以下であることで、樹脂組成物を用いた硬化物の表面平滑性が得られる傾向にある。

[0040] ここで、窒化ホウ素凝集粒子の体積平均粒子径は、測定に供した粉体の体積を100%として累積曲線を描かせた際に累積体積が50%となる時の粒子径を意味する。測定方法は、分散安定剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを含有する純水媒体中に凝集粒子を分散させた試料に対して、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置などを用いて測定する湿式測定法や、Malvern社製「Morphologi」を用いて測定する乾式測定法が挙げられる。後述の球状フィラーについても同様である。

なお、本発明においては、「体積平均粒子径」を単に「平均粒径」ともいう。

[0041] <窒化ホウ素凝集無機フィラーの含有量>

本発明の無機フィラーにおける窒化ホウ素凝集無機フィラーの含有量は、無機フィラー100質量%中に30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることが特に好ましい。また、上限は特に限定されず100質量%であってもよい。

窒化ホウ素凝集無機フィラーの含有量が上記下限値以上であることで、窒化ホウ素凝集無機フィラーを含有することによる熱伝導性の向上効果や、線

膨張係数の制御効果を十分に得ることができる傾向にある。

[0042] 本発明の樹脂組成物は、窒化ホウ素フィラー（A）以外の無機フィラー（B）を含有していてもよい。無機フィラー（B）としては、金属炭化物、金属酸化物、非金属酸化物及び金属窒化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の粒子から構成されるフィラーが挙げられる。なかでも、無機フィラー（B）としては、金属酸化物及び／又は非金属酸化物であることが好ましい。

金属炭化物の例としては、合成マグネサイトが挙げられる。金属酸化物の例としては、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化イッテルビウム、サイアロン（ケイ素、アルミニウム、酸素、窒素からなるセラミックス）等が挙げられる。非金属酸化物の例としては、二酸化ケイ素等が挙げられる。金属窒化物の例としては、窒化アルミニウム等が挙げられる。

また、無機フィラー（B）の形状について制限はなく、粒子状、球状、ウィスカー状、繊維状、板状、またはそれらの凝集体であってもよく、上記種類及び形状の無機フィラーを組み合わせ用いてもよい。

[0043] 窒化ホウ素フィラー（A）と無機フィラー（B）を併用する場合、樹脂組成物が含有する無機フィラー中の割合は特に限定されないが、フィラー充填率向上による高熱伝導化のため、体積比で99.5：0.5～10：90であることが好ましく、97：3～15：85であることがより好ましい。

[0044] 無機フィラー（B）としては、平均粒径0.1 μ m以上1 μ m以下の範囲にある粒子を含有する球形粒子（以下、無機フィラー（B1）と表すことがある）を含有してもよい。

また、無機フィラー（B）中の無機フィラー（B1）に含まれる平均粒径0.1 μ m以上1 μ m以下の範囲にある粒子の含有割合は、本発明の樹脂組成物に含まれる無機フィラー100体積%に対して、2.4体積%以下であることが好ましく、より好ましくは2.3体積%以下、さらに好ましくは2

、0体積%以下である。また、下限は特になく、0体積%でもよい。平均粒径0.1 μm 以上1 μm 以下の範囲にある球形粒子の含有割合が上記範囲であることで、フィラー流動性向上によるボイド低減および高放熱性の効果を得られる傾向にある。

本発明において平均粒径は、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。

[0045] ここで「球状」とは、一般的に球形であると認識されるものであればよく、例えば、平均円形度が0.4以上を球状としてもよく、0.6以上を球形としてもよい。通常平均円形度の上限は1である。円形度の測定はその投影画像を画像処理することによって測定することができ、例えばシスメックス社のFPIAシリーズ等で測定することができる。

[0046] 本発明の樹脂組成物は、上記無機フィラーとは別に、有機フィラーを併用してもよい。有機フィラーとしては、熱可塑樹脂フィラー、熱硬化性樹脂フィラーのいずれを使用してもよい。具体例としては、アクリル樹脂粒子、エポキシ樹脂粒子、ナイロン樹脂粒子、ポリエステル樹脂粒子、ポリスチレン樹脂粒子、シリコン樹脂粒子などが挙げられる。有機フィラーは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。

[0047] 上記有機フィラーの平均粒径の上限は、好ましくは100 μm 以下であり、より好ましくは50 μm 以下であり、さらに好ましくは30 μm 以下である。これらの上限値以下にすることで、熱伝導率の低下の恐れなしに様々な厚さの放熱絶縁シートを作成することができる。有機フィラーの平均粒径も、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。

[0048] (その他成分)

本発明の樹脂組成物は、上述したような無機フィラーおよび熱硬化性樹脂を含有するものであれば特に限定されず、本発明の効果を損なうことのない範囲において、その他の成分が含まれていてもよい。その他の成分としては、熱硬化性触媒、硬化剤、溶媒、樹脂組成物を用いてシート硬化物を製造す

る際に、場合により使用する無機フィラーと樹脂組成物との界面接着強度を改善するシランカップリング剤などの表面処理剤、還元剤等の絶縁性炭素成分、粘度調整剤、分散剤、チキソ性付与剤、難燃剤、着色剤、有機溶剤、熱可塑性樹脂が挙げられる。

[0049] (熱硬化性触媒)

本発明の樹脂組成物は熱硬化性触媒を含んでいてもよい。熱硬化性触媒は特に限定されず、公知の熱硬化性触媒を適宜用いることができる。本発明の樹脂組成物に含まれる熱硬化性触媒は、1種でもよく、複数種用いてもよい。

[0050] 熱硬化性触媒としては、例えば、イミダゾールから誘導される構造を有する化合物；ジシアンジアミド；鎖状又は環状の3級アミン；有機リン系化合物、4級ホスホニウム塩類、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、有機金属化合物類、4級アンモニウム塩類、金属ハロゲン化合物等を用いることもできる。前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、アルミニウムアセチルアセトン錯体等が挙げられる。

これらの中でも、イミダゾールから誘導される構造を有する化合物及び／又はジシアンジアミドであることが耐熱性および接着性の観点から好ましい。

また、熱硬化性触媒中のイミダゾールから誘導される構造を有する化合物及びジシアンジアミドの割合は特に限定されないが、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましい。

また、イミダゾールから誘導される構造を有する化合物とジシアンジアミドを併用する場合、その比率も特に限定されない。

[0051] イミダゾールから誘導される構造を有する化合物、及びジシアンジアミドとしては、例えば、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1,7')] -エチル-s-トリアジン、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノ

エチル-2-フェニルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン イソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾール イソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、ジシアンジアミド等が挙げられる。

[0052] 樹脂組成物中の熱硬化性触媒の含有量は、熱硬化性樹脂に対して5質量%以下含むことが好ましく、4質量%以下含むことがより好ましい。また、下限は特に限定されないが、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましい。

熱硬化性触媒の含有量が上記範囲であることで、硬化物の耐熱性向上および保管時の熱硬化性樹脂の反応速度低下によるシェルフライフの向上を期待できる。

[0053] 熱硬化性触媒の平均粒径は特に限定されないが、少なくとも1種以上の熱硬化性触媒の平均粒径が好ましくは15 μm 以下であり、より好ましくは10 μm 以下である。また、好ましくは1nm以上であり、より好ましくは10nm以上であり、さらに好ましくは100nm以上である。平均粒径が上記上限以下であることで、樹脂成分への熱硬化性触媒の溶解性が向上し、反応率が向上する傾向にある。また、シート硬化物の弾性率をより高くすることができ、ガラス転移温度を上げることができる傾向にある。さらに、熱硬化性触媒の分散性が向上し、保管安定性が向上する傾向にある。一方、平均粒径が上記下限以上であることで、熱硬化性触媒自体の2次凝集を抑制し、熱硬化性触媒の分散性が向上し、樹脂組成物の保管安定性が向上する傾向にある。また、樹脂組成物の製造時のハンドリング性も良好となる傾向にある。

複数の熱硬化性触媒の平均粒径は特に限定されないが、複数の熱硬化性触媒の平均粒径が上記範囲であってもよい。

[0054] (硬化剤)

本発明の熱硬化性樹脂は硬化剤を含有していてもよい。硬化剤は特に限定されないが、例えば、フェノール樹脂、芳香族骨格もしくは脂環式骨格を有する酸無水物、又は前記酸無水物の水添加物もしくは前記酸無水物の変性物が好ましい。これらの好ましい硬化剤の使用により、耐熱性、耐湿性および電気物性のバランスに優れたシート硬化物を得ることができる傾向にある。硬化剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0055] 硬化剤に用いる、フェノール樹脂は、特に限定されない。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、又はポリ(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、樹脂組成物の柔軟性および難燃性のより一層の向上、シート硬化物の力学物性および耐熱性向上のためには、剛直な主鎖骨格を持つノボラック型フェノール樹脂やトリアジン骨格を有するフェノール樹脂が好ましい。また、樹脂組成物の柔軟性およびシート硬化物の靱性向上のためには、アシル基を有するフェノール樹脂が好ましい。

[0056] 上記フェノール樹脂の市販品としては、MEH-8005、MEH-8000HおよびNEH-8015（以上いずれも明和化成社製）、YLH903（三菱ケミカル社製）、LA-7052、LA-7054、LA-7751、LA-1356およびLA-3018-50P（以上いずれも大日本インキ社製）、並びにPSM6200、PS6313およびPS6492（群栄化学工業社製）等が挙げられる。

[0057] 硬化剤に用いる、芳香族骨格を有する酸無水物、前記酸無水物の水添加物

又は前記酸無水物の変性物は、特に限定されない。具体的な例としては、SMAレジンEF30およびSMAレジンEF60（以上いずれもサートマー・ジャパン社製）、ODPA-MおよびPEPA（以上いずれもマナック社製）、リカジットMTA-10、リカジットTMTA、リカジットTMEG-200、リカジットTMEG-500、リカジットTMEG-S、リカジットTH、リカジットMH-700、リカジットMT-500、リカジットDSDAおよびリカジットTDA-100（以上いずれも新日本理化社製）、EPICLON B4400、およびEPICLON B570（以上いずれも大日本インキ化学社製）などが挙げられる。

[0058] 脂環式骨格を有する酸無水物、前記酸無水物の水添加物又は前記酸無水物の変性物は、多脂環式骨格を有する酸無水物、前記酸無水物の水添加物もしくは前記酸無水物の変性物、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、前記酸無水物の水添加物又は前記酸無水物の変性物であることが好ましい。具体的な例としては、リカジットHNAおよびリカジットHNA-100（以上いずれも新日本理化社製）、並びにエピキュアYH306およびエピキュアYH309（以上いずれも三菱ケミカル社製）等が挙げられる。

[0059] 硬化剤は、本発明の樹脂成分100質量%中に0~70質量%、特に0~55質量%含まれることが好ましく、0~40質量%含まれることがさらに好ましく、0~30質量%含まれることがさらに好ましく、1~20質量%含まれることがさらに好ましい。硬化剤の含有量が上記下限以上であると、十分な硬化性能を得ることができ、上記上限以下であれば反応が効果的に進行し、架橋密度を向上させ、強度を増すことができ、さらに製膜性が向上する。

[0060] さらに、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合、硬化剤の反応基の含有量は限定されないが、熱硬化性樹脂中のエポキシ基の量に対して、0当量であってもよく、好ましくは0.05当量以上、より好ましくは0.1当量以上、さらに好ましくは0.15当量以上、特に好ましくは0.2当量以上で

ある。また、熱硬化性樹脂中のエポキシ基の量に対して、好ましくは2当量以下であり、より好ましくは0.9当量以下、さらに好ましくは0.6当量以下、特に好ましくは0.4当量以下である。

熱硬化性樹脂中のエポキシ基の量に対して、硬化剤の反応基の含有量が上記下限値以上であることで、硬化速度の低減が抑制され、エポキシ基が残存し難くなり、シート硬化物の強度向上や吸湿性の抑制効果を得られる傾向にある。一方、上記上限値以下であることで、シート硬化物の弾性率が高くなる傾向にある。

[0061] (溶媒)

本発明に係る樹脂組成物は、例えば、塗布工程を経てシート硬化物を成形する際の塗布性の向上のために、有機溶剤を含有していてもよい。

本発明に係る樹脂組成物が含有し得る有機溶剤の例としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。これらの有機溶剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0062] 本発明に係る樹脂組成物が有機溶剤を含有する場合、その含有量は、シート硬化物作製時の樹脂組成物の取り扱い性、硬化前の形状、乾燥条件等に応じて適宜決定される。本発明の樹脂組成物が、後述する塗布工程に供するスラリー状である場合、有機溶剤は本発明の樹脂組成物又は後述の無機フィラー添加後の本発明の樹脂組成物中の固形分（溶剤以外の成分の合計）濃度が10～90質量%、特に40～80質量%となるように用いることが好ましい。

また、本発明の樹脂組成物が、塗布及び乾燥等の工程を経たシート状の場合、有機溶剤は本発明の樹脂組成物又は後述の無機フィラー添加後の本発明の樹脂組成物中の固形分（溶剤以外の成分の合計）濃度が95質量%以上、特に98質量%以上となるように用いることがより好ましい。

[0063] (樹脂組成物の製造方法)

本発明の樹脂組成物は、無機フィラー、熱硬化性樹脂、および必要に応じて添加されるその他の成分を攪拌や混練によって均一に混合することによって得ることができる。混合には、例えば、ミキサー、ニーダー、単軸又は二軸混練機等の一般的な混練装置を用いることができ、混合に際しては、必要に応じて加熱してもよい。

各配合成分の混合順序も、反応や沈殿物が発生するなど特段の問題がない限り任意であるが、例えば熱硬化性樹脂成分を有機溶剤（例えば、メチルエチルケトン）に混合、溶解させて樹脂液を作製し、得られた樹脂液に、無機フィラー、その他の成分を十分混合したものを加えて混合し、その後、粘度調整用として更に有機溶剤を加えて混合した後に、更に、硬化剤や硬化促進剤、或いは、分散剤等の添加剤を加えて混合する方法が挙げられる。

[0064] (シート硬化物の製造)

前述の本発明の樹脂組成物及び本発明のシート硬化物を製造する方法を、以下に例示して説明する。

[0065] シート硬化物は通常用いられる方法により製造することができる。例えば、本発明の樹脂組成物を調製し、この樹脂組成物をシート状に成形して、適切な厚みになるように積層して、硬化させることにより得ることができる。

[0066] 樹脂組成物は、無機フィラー、熱硬化性樹脂、および必要に応じて添加されるその他の成分を攪拌や混練によって均一に混合することによって得ることができる。

混合には、例えば、ミキサー、ニーダー、単軸又は二軸混練機等の一般的な混練装置を用いることができ、混合に際しては、必要に応じて加熱してもよい。

[0067] 各配合成分の混合順序も、反応や沈殿物が発生するなど特段の問題がない限り任意であるが、例えば熱硬化性樹脂成分を有機溶剤（例えば、メチルエチルケトン）に混合、溶解させて樹脂液を作製し、得られた樹脂液に、無機フィラー、その他の成分を十分混合したものを加えて混合し、その後、粘度調整用として更に有機溶剤を加えて混合した後に、更に、硬化剤や熱硬化性

触媒、或いは、分散剤等の添加剤を加えて混合する方法が挙げられる。

[0068] 調製した樹脂組成物を、シート状に成形及び硬化する方法は一般に用いられる方法を用いることができる。

スラリー状の樹脂組成物をシート状に成形する方法としては、ドクターブレード法、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の樹脂組成物に成形することにより得ることができる。

樹脂組成物中の溶剤は、ホットプレート、熱風炉、IR加熱炉、真空乾燥機、高周波加熱機など公知の加熱方法で除去することができる。

[0069] 以下に、このスラリー状の樹脂組成物を用いてシート硬化物を製造する方法の一例について説明する。

[0070] <塗布工程>

まず基材の表面に、スラリー状の樹脂組成物を塗布して塗膜（シート状の樹脂組成物）を形成する。

即ち、スラリー状の樹脂組成物を用いて、ディップ法、スピコート法、スプレーコート法、ブレード法、その他の任意の方法で基材上に塗膜を形成する。スラリー状の樹脂組成物の塗布には、スピコーター、スリットコーター、ダイコーター、ブレードコーターなどの塗布装置を用いることができ、これにより、基材上に所定の膜厚の塗膜を均一に形成することが可能である。

なお、基材としては、後述の銅箔やPETフィルムが一般的に用いられるが、何ら限定されるものではない。

[0071] <乾燥工程>

スラリー状の樹脂組成物を塗布することにより形成された塗膜を、溶剤や低分子成分の除去のために、通常10～150℃、好ましくは25～120℃、より好ましくは30～110℃の温度で乾燥する。乾燥温度が上記上限値以下であることで、スラリー状の樹脂組成物中の熱硬化性樹脂の硬化が抑制され、その後の加圧工程でシート状の樹脂組成物中の樹脂が流動しボイドを除去しやすくなる傾向にある。また、乾燥温度が上記下限値以上であるこ

とで、効果的に溶剤を取り除くことができ生産性が向上する傾向にある。

[0072] 乾燥時間は、特に限定されず、スラリー状の樹脂組成物の状態、乾燥環境等によって適宜調整することができる。好ましくは1分以上であり、より好ましくは2分以上、さらに好ましくは5分以上、よりさらに好ましくは10分以上、特に好ましくは20分以上、最も好ましくは30分以上である。一方、好ましくは4時間以下であり、より好ましくは3時間以下であり、さらに好ましくは2時間以下である。

乾燥時間が上記下限以上であることで、十分に溶剤が除去でき、残留溶剤がシート硬化物内のボイドとなることを抑制できる傾向にある。乾燥時間が上記上限以下であることで、生産性が向上し、製造コストを抑制できる傾向にある。

[0073] <加圧工程>

乾燥工程の後には、無機フィラー同士を接合させヒートパスを形成する目的、シート内のボイドや空隙をなくす目的、基材との密着性を向上させる目的等から、得られたシート状の樹脂組成物に加圧工程を行うことが望ましい。加圧工程は、基材上のシート状の樹脂組成物に2 MPa以上の加重をかけて実施することが望ましい。加重は、好ましくは5 MPa以上であり、より好ましくは10 MPa以上である。また、好ましくは2000 MPa以下であり、より好ましくは1800 MPa以下である。

この加圧時の加重を上記上限以下とすることにより、無機フィラーの二次粒子が破壊することなく、シート硬化物中に空隙などが無い高い熱伝導性を有するシートを得ることができる。また、加重を上記下限以上とすることにより、無機フィラー間の接触が良好となり、熱伝導パスを形成しやすくなるため、高い熱伝導性を有するシート硬化物を得ることができる。

[0074] 加圧工程では、基板上のシート状の樹脂組成物の加熱温度は特に限定されない。好ましくは10℃以上であり、より好ましくは20℃以上、さらに好ましくは30℃以上である。また、好ましくは300℃以下であり、より好ましくは280℃以下、さらに好ましくは250℃以下、よりさらに好まし

くは100℃以下、特に好ましくは90℃以下である。この温度範囲で加圧工程を行うことにより、塗膜中の樹脂の溶融粘度を低下させることができ、シート硬化物内のボイドや空隙をなくすることができる。また、上記上限値以下で加熱することで、シート状の樹脂組成物及びシート硬化物中の有機成分の分解、残留溶剤により発生するボイドを抑制できる傾向にある。

[0075] 加圧工程の時間は、特に限定されない。好ましくは30秒以上であり、より好ましくは1分以上、さらに好ましくは3分以上、特に好ましくは5分以上である。また、好ましくは1時間以下であり、より好ましくは30分以下、さらに好ましくは20分以下である。

加圧時間が上記上限以下であることで、シート硬化物の製造時間が抑制でき、生産コストを短縮できる傾向にある。一方、上記下限以上であることで、シート硬化物内の空隙やボイドを十分に取り除くことができ、熱伝達性能や耐電圧特性を向上できる傾向にある。

[0076] <硬化工程>

本発明の樹脂組成物の硬化反応を完全に行わせる硬化工程は、加圧下で行ってもよく、無加圧で行ってもよい。また、加圧工程と硬化工程を同時に行ってもよい。

加圧工程と硬化工程を同時に行う場合の加重は特に限定されない。基材上のシート状の樹脂組成物に3MPa以上の加重をかけて実施することが好ましく、より好ましくは5MPa以上である。また、好ましくは2000MPa以下であり、より好ましくは1800MPa以下である。加重を上記上限以下とすることにより、無機フィラーの二次粒子が破壊することなく、シート硬化物中に空隙などが無い高い熱伝導性を有するシートを得ることができる。また、加重を上記下限以上とすることにより、無機フィラー間の接触が良好となり、熱伝導パスを形成しやすくなるため、高い熱伝導性を有するシート硬化物を得ることができる。

[0077] 加圧工程と硬化工程を同時に行う場合の加圧時間は特に限定されない。好ましくは30秒以上であり、より好ましくは1分以上、さらに好ましくは3

分以上、特に好ましくは5分以上である。また、好ましくは8時間以下であり、より好ましくは6時間以下、さらに好ましくは4時間以下である。加圧時間が上記上限以下であることで、シート状のシート硬化物の製造時間が抑制でき、生産コストを短縮できる傾向にある。一方、上記下限以上であることで、シート硬化物内の空隙やボイドを十分に取り除くことができ、熱伝達性能や耐電圧特性を向上できる傾向にある。

[0078] 加圧工程と硬化工程を同時に行う場合の基板上のシート状の樹脂組成物の加熱温度は特に限定されない。好ましくは10℃以上であり、より好ましくは20℃以上、さらに好ましくは30℃以上である。また、好ましくは300℃以下であり、より好ましくは250℃以下、さらに好ましくは200℃以下、よりさらに好ましくは100℃以下、特に好ましくは90℃以下である。この温度範囲とすることにより、塗膜中の樹脂の溶融粘度を低下させることができ、シート硬化物内のボイドや空隙をなくすることができる。また、上記上限値以下で加熱することで、シート状の樹脂組成物及びシート硬化物中の有機成分の分解、残留溶剤により発生するボイドを抑制できる傾向にある。

[0079] 硬化工程のみを行う場合の基板上のシート状の樹脂組成物の加熱温度は特に限定されない。好ましくは10℃以上であり、より好ましくは50℃以上、さらに好ましくは100℃以上である。また、好ましくは500℃以下であり、より好ましくは400℃以下、さらに好ましくは250℃以下、よりさらに好ましくは180℃以下、特に好ましくは175℃以下である。この温度範囲とすることにより、樹脂の硬化反応を効果的に進行させる。また上記上限値以下であることで樹脂の熱劣化を防止する。また上記下限以上であることで、樹脂の硬化反応をより効果的に進行させる。

[0080] このようにして形成されるシート硬化物の厚さについては特に制限はないが、好ましくは50μm以上であり、より好ましくは80μm以上であり、さらに好ましくは100μm以上である。また、好ましくは400μm以下であり、より好ましくは300μm以下である。シート硬化物の厚さが上記

下限以上であることで、耐電圧特性が得られ、絶縁破壊電圧が向上する傾向にある。また、上記上限以下であることで、デバイスの小型化や薄型化が達成でき、得られるシート硬化物（放熱シート）の熱抵抗を抑制できる傾向にある。

[0081] [複合成形体]

本発明の複合成形体は、本発明のシート硬化物よりなる硬化物部と金属部とが積層一体化されてなるものである。金属部は、本発明のシート硬化物よりなる硬化物部の一つの面にのみ設けられていてもよく、2以上の面に設けられてもよい。例えば、シート硬化物の一方の面にのみ金属部を有するものであってもよく、両面に金属部を有するものであってもよい。また、金属部は、パターニングされていてもよい。

[0082] このような本発明の複合成形体は、金属部を上記基材として用い、この基材上に、上記の方法に従って、本発明のシート硬化物を形成することで製造することができる。また、金属部とは別の基材上に形成したシート状の樹脂組成物又はシート硬化物を基材から剥した後、金属部となる金属部材上加熱圧着することにより製造することもできる。

[0083] この場合は、剥離剤により処理されていてもよいPET等の基材上に塗布すること以外は上記と同様にして本発明のシート状の樹脂組成物又はシート硬化物を形成した後、基材から剥し取り、このシート状の樹脂組成物又はシート硬化物を別の金属板上に載置し、或いは2枚の金属板間に挟んだ状態で、加圧することにより一体化すればよい。

[0084] この場合、金属板としては、銅、アルミニウム、ニッケルメッキされた金属等よりなる厚さ10 μ m~10cm程度の金属板を用いることができる。また金属板の表面は物理的に粗化処理がなされていてもよいし、化学的に表面処理剤等で処理されていてもよく、樹脂組成物と金属板の密着の観点から、これらの処理がなされていることがより好ましい。

[0085] [半導体デバイス]

本発明の複合成形体は半導体デバイスとして用いることができる。特に、

高温で作動させることにより高出力・高密度化が可能なパワー半導体デバイスにおいて有用に用いることができる。

[0086] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、下記の実施例における各種の条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における好ましい範囲と同様に、本発明の好ましい範囲を示すものであり、本発明の好ましい範囲は前記した実施態様における好ましい範囲と下記実施例の値または実施例同士の値の組合せにより示される範囲を勘案して決めることができる。

[0087] [原材料]

実施例および比較例で用いた原材料は以下の通りである。

[0088] <エポキシ樹脂>

樹脂成分1：特開2020-63438号公報の樹脂成分1として開示される二官能エポキシ樹脂

ポリスチレン換算の質量平均分子量：30,000

エポキシ当量：9,000 g/当量

樹脂成分2：三菱ケミカル社製のビフェニル型固体エポキシ樹脂

分子量：約400

エポキシ当量：200 g/当量

樹脂成分3：昭和電工社製 一分子当たりグリシジル基を4個以上有する構造を含む多官能エポキシ樹脂

分子量：約400

エポキシ当量：100 g/当量

樹脂成分4：ナガセケムテックス社製 一分子当たりグリシジル基を4個以上有する構造を含む多官能エポキシ樹脂

分子量：約400

エポキシ当量：100 g/当量

樹脂成分5：三菱ケミカル社製のBis A型液状エポキシ樹脂

分子量：約370

エポキシ当量：190 g / 当量

[0089] <無機フィラー>

無機フィラーA：国際公開第2015/561028号の実施例に開示される窒化ホウ素凝集粒子の製造方法に準拠して製造した、カードハウス構造を有する窒化ホウ素凝集粒子。

平均粒径：45 μm

無機フィラーB1-1：アドマテックス社製、球状アルミナ粒子

平均粒径：7 μm （ピーク粒径：15 μm 、0.6 μm ）

0.1～1 μm である球形粒子の含有率：13.5%

無機フィラーB1-2：アドマテックス社製、球状アルミナ粒子

平均粒径：9 μm （ピーク粒径：12 μm 、0.3 μm ）

0.1～1 μm である球形粒子の含有率：19.3%

無機フィラーB1-3：アドマテックス社製、球状アルミナ粒子

平均粒径：0.2 μm

0.1～1 μm である球形粒子の含有率：82.3%

[0090] <硬化剤>

硬化剤1：明和化成社製「MEH-8000H」

フェノール樹脂系硬化剤

[0091] <熱硬化性触媒>

熱硬化性触媒1：2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン。イミダゾールから誘導される構造トリアジンから誘導される構造の両方を一分子中に有する（四国化成社製「キュアゾール 2E4MZ-A」）

熱硬化性触媒2：2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール（四国化成社製「キュアゾール 2PHZ-PW」）

[0092] [試料の作成および測定・評価]

実施例と比較例における成形体の作成方法、および測定条件、評価方法は以下の通りである。

[0093] <実施例 1 >

自転公転式攪拌装置を用いて、樹脂成分 1、樹脂成分 2、樹脂成分 3、硬化剤 1、熱硬化性触媒 1、熱硬化性触媒 2、無機フィラー A を下記表 1 の実施例 1 に記載の質量比となるように混合して混合物とした。この混合物を調製する際、上記混合物が塗布スラリーのうち、62.8 質量%（固形分濃度）となるように、メチルエチルケトンとシクロヘキサノン各 18.6 質量%ずつ用いてスラリー状の樹脂組成物を調製した。

[0094] 得られたスラリー状の樹脂組成物をドクターブレード法で PET 製基材に塗布し、60℃で120分間加熱乾燥を行った後に、加圧を行い、厚さ150 μmのシート状の樹脂組成物を得た。シート状の樹脂組成物中のメチルエチルケトン及びシクロヘキサノンの合計の含有量は1質量%以下であった。

[0095] [測定方法]

<樹脂成分のエポキシ当量（WPE）測定>

各実施例および比較例に記載の樹脂成分を下記表 1 及び表 2 に記載の質量比で調整したものを、電位差滴定法により測定し、樹脂成分全体の値に換算してエポキシ当量を求めた。

$100 \leq WPE \leq 300$ を○、それ以外を×とした。

[0096] <樹脂成分の硬化物の G' 測定>

各実施例および比較例に記載の樹脂成分を下記表 1 及び表 2 に記載の質量比で調整したものを PET フィルム上に塗布し、加熱乾燥を行った後にアントンパール社製のレオメーター「MCR 302」を用いて、未硬化の樹脂成分を加熱硬化させ、200℃での貯蔵剛性率（G'）を測定した。

測定にはアルミニウム製の平行プレートを使用し、測定条件は歪を 0.3%、周波数を 1 Hz、ギャップを 0.5 mm とした。

加熱硬化時の温度プロファイルは 25℃ から開始し、毎分 14℃ で 120℃ まで昇温し、120℃ に到達後 30 分間保持、続けて毎分 7℃ で 175℃ まで昇温し、175℃ に到達後 30 分間保持、さらに毎分 7℃ で 200℃ まで昇温し、200℃ に到達後 10 分間保持した。この 200℃ で 10 分間保

持時に測定したG' を評価に用いた。

[0097] <シートのハンドリング性の評価（カット試験）>

それぞれ各実施例および比較例と同様に、自転公転式攪拌装置を用いて樹脂組成物を調製し、加熱乾燥および加圧成形して得られたシートをハサミでカットして、ハンドリング性評価を実施した。

○：カット断面に欠け、割れが見られない

×：カット断面に欠け、割れが発生する

[0098] <樹脂組成物の硬化物のE' 測定>

それぞれ各実施例および比較例と同様に、自転公転式攪拌装置を用いて樹脂組成物を調製し、加熱乾燥および加圧成形して得られたシートを3枚積層した後に、加熱硬化させることで得られる樹脂組成物の硬化物を4 mm幅×50～60 mm程度の長さに切り出した試験片で評価を実施した。測定装置は日立ハイテクサイエンス社製「DMS 6100」を用いて、以下の条件で測定を実施した。

測定温度条件：-110～270℃

測定モード：引張モード

測定周波数：1 Hz

チャック間：35 mm

歪振幅（μm）：5 μm

力振幅初期値（mN）：50 mN

さらに、270℃及び30℃でのE' が下記を満たす場合は○、満たさない場合は×とした。

$$1 \geq (270^\circ\text{Cでの}E') / (30^\circ\text{Cでの}E') \geq 0.2$$

[0099] <樹脂組成物層の厚さ方向の熱伝導率の測定>

熱抵抗測定装置（株式会社メンターグラフィックス製、製品名「T 3 s t e r」）を用いて、同一組成及び同一条件で作製した厚さの異なる樹脂組成物の硬化物の熱抵抗値を測定し、熱抵抗値を厚さに対してプロットしたグラフの傾きから、熱伝導率λ（W/m・K）を求めた。

[0100] <樹脂組成物の硬化物のBDV（絶縁破壊電圧）測定>

樹脂組成物を2mm厚の銅板に加熱加圧硬化により接着させて、銅板上に樹脂組成物の硬化物を作製して評価を実施した。絶縁油中にて、1分ごとに500Vずつ昇圧していき、樹脂組成物の硬化物が破壊される電圧を求めた。

[0101] <実施例2～3、比較例1～5>

表1及び表2に示す組成となるように各成分を使用した以外は実施例1と同様にして、樹脂成分を調整し、シート状の樹脂組成物を得た。WPE測定、樹脂成分の硬化物のG'測定、シートのハンドリング性の評価、樹脂組成物の硬化物のE'測定、熱伝導率の測定、BDV測定を行った。各実施及び比較例の結果を表1及び表2に示す。

[0102] 実施例の結果から、本発明の樹脂組成物は、特定のフィラー及び樹脂を含有する樹脂組成物を用いることで、未硬化シートのハンドリング性を維持しつつ、高熱伝導、高絶縁性、高耐熱性を兼ね備えたシート硬化物が得られることが示された。

[0103] 実施例1～3と比較例1、2との比較から窒化ホウ素凝集フィラーの割合が高いことにより、高熱伝導が得られることがわかる。実施例1と比較例3との比較から、樹脂成分のWPEが所定の範囲であることにより、窒化ホウ素凝集フィラーの割合が高い場合であっても、絶縁性が向上することがわかる。WPEが所定の範囲であることにより樹脂流動性が向上し、シート硬化物のボイドが低減したこと、架橋密度が向上したことが考えられる。実施例1と比較例3、4の比較から、窒化ホウ素凝集フィラーの割合が同じであっても、 $1 \geq (270^\circ\text{Cでの}E') / (30^\circ\text{Cでの}E') \geq 0.2$ の範囲であることによって、フィラーのスプリングバックを抑制し、熱伝導性を高められることがわかる。実施例1と比較例5の比較から、質量平均分子量5000以上のエポキシ樹脂を含有することで、シートのハンドリング性を高められることがわかる。

[0104]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
無機ファイラー (質量部)	無機ファイラーA	100	100	100	100	100	100	100
	無機ファイラーB1-1		22		40			
	無機ファイラーB1-2			10				
	無機ファイラーB1-3							
	無機ファイラーB2-1							
エポキシ樹脂 (質量部)	樹脂成分1	10	9	10	14	14	10	0
	樹脂成分2	16	15	17			4	14
	樹脂成分3	8		8			8	4
	樹脂成分4		8		13	16	0	0
	樹脂成分5				14	17	0	14
硬化剤 (質量部)	硬化剤1	6	5	6	14	9	5	7
	熱硬化性触媒	0.4	0.4	0.4	0.8	0.8	0.4	0.4
熱硬化性触媒 (質量部)	熱硬化性触媒1	0.4	0.4	0.4			0.4	0.4
	熱硬化性触媒2	0.4	0.4	0.4			0.4	0.4
樹脂組成物 (固形分)中の 無機ファイラーの 含有量 (体積%)	無機ファイラーA	57	55	55	44	44	57	57
	無機ファイラーB1-1		7		10	10		
	無機ファイラーB1-2			3				
	無機ファイラーB1-3							
	無機ファイラーB2-1							
無機ファイラー中の窒化ホウ素 ファイラー(A)の割合(体積%)	100	89	95	81	81	100	100	100
無機ファイラー中の窒化ホウ素ファイラー (A)以外の無機ファイラー(B)であって 平均粒径0.1μm以上1μm以下である 球状粒子の割合(体積%)		1.5	1.0	2.5	2.5			

[0105]

[表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
樹脂成分のWPE [g/eq]	255.3 ○	255.3 ○	255.3 ○	272.54 ○	225.08 ○	390 ×	291 ○	210 ○
樹脂成分の硬化物G' [Pa] (30°C)	1.9×10 ⁸	1.9×10 ⁸	1.9×10 ⁸	1.8×10 ⁸	1.7×10 ⁸	2.1×10 ⁸	2.0×10 ⁸	-
樹脂成分の硬化物G' [Pa] (200°C)	6.4×10 ⁷	6.4×10 ⁷	6.4×10 ⁷	1.7×10 ⁷	3.5×10 ⁷	2.5×10 ⁷	9.1×10 ⁶	-
G'比率 200°C-G'/30°C-G'	0.34 ○	0.34 ○	0.34 ○	0.09 ×	0.21 ○	0.12 ○	0.05 ×	-
ハンドリング性 カット試験	○	○	○	○	○	×	○	×
樹脂組成物の硬化物 E' _{E'} (30°C)	1.80×10 ¹⁰	2.40×10 ¹⁰	1.20×10 ¹⁰	1.20×10 ¹⁰	1.40×10 ¹⁰	1.52×10 ¹⁰	1.57×10 ¹⁰	1.46×10 ¹⁰
樹脂組成物の硬化物 E' _{E'} (270°C)	5.20×10 ⁹	7.20×10 ⁹	4.30×10 ⁹	3.40×10 ⁹	2.60×10 ⁹	2.72×10 ⁹	2.87×10 ⁹	4.32×10 ⁹
E'比率 270°C-E'/30°C-E'	○	○	○	○	×	×	×	○
λ [W/mK]	18	19	18	14	14	6.87	16	*-
BDV [kV/mm]	64	47	64	47	47	10	46	51

[0106] ただし、表2における「*」は、熱伝導率測定においてシート（樹脂組成物の硬化物）が脆く、性能評価用のサンプルを作製できなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 無機フィラーおよび熱硬化性樹脂を含有する樹脂組成物であり、前記樹脂組成物の固形分のうち、前記無機フィラー含有量が50体積%以上であり、前記無機フィラーのうち、窒化ホウ素フィラー（A）が82体積%以上であり、前記窒化ホウ素フィラーが凝集フィラーを含み、前記熱硬化性樹脂は、質量平均分子量5000以上のエポキシ樹脂を含有し、樹脂組成物中の樹脂成分のエポキシ当量（WPE）が $100 \leq WPE \leq 300$ であり、前記樹脂組成物の硬化物の貯蔵弾性率 E' が $1 \geq (270^\circ\text{Cでの}E') / (30^\circ\text{Cでの}E') \geq 0.2$ である、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記樹脂成分の硬化物の剛性率 G' が、 $1 \geq (200^\circ\text{Cでの}G') / (30^\circ\text{Cでの}G') > 0.1$ である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記樹脂組成物の硬化物の貯蔵弾性率 E' が、 30°C で $1 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上である、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記無機フィラーが、窒化ホウ素フィラー（A）以外の無機フィラー（B）を含有し、前記無機フィラー（B）が、平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下である球形粒子を含有し、前記無機フィラーにおいて、平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下である球形粒子の含有割合が2.4体積%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記熱硬化性樹脂が質量平均分子量1万以上のエポキシ樹脂および質量平均分子量600以下のエポキシ樹脂を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記質量平均分子量600以下のエポキシ樹脂が、一分子中にエポキシ基を3つ以上含むものである、請求項5に記載の樹脂組成物。

- [請求項7] 前記無機フィラー（B）が金属酸化物及び／又は非金属酸化物である、請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物を用いたシート硬化物。
- [請求項9] 請求項8に記載のシート硬化物からなる硬化物部と、金属部とを有する複合成形体。
- [請求項10] 請求項9に記載の複合成形体を有する半導体デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/015374

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 23/373</i> (2006.01)i; <i>C08K 7/18</i> (2006.01)i; <i>C08L 63/00</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/38</i> (2006.01)i FI: C08L63/00 C; C08K3/38; C08K7/18; H01L23/36 M		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L23/373; C08K7/18; C08L63/00; C08K3/38		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-188628 A (SEKISUI CHEM. CO., LTD.) 29 November 2018 (2018-11-29) claims, paragraphs [0003], [0010], [0024], [0048], [0067], [0070], [0101], examples	1-10
A	JP 2017-36415 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 16 February 2017 (2017-02-16)	1-10
A	JP 2015-6980 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 15 January 2015 (2015-01-15)	1-10
A	WO 2019/189746 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 03 October 2019 (2019-10-03)	1-10
A	WO 2015/119198 A1 (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 13 August 2015 (2015-08-13)	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 June 2022		Date of mailing of the international search report 21 June 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/015374

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-188628	A	29 November 2018	(Family: none)	
JP	2017-36415	A	16 February 2017	(Family: none)	
JP	2015-6980	A	15 January 2015	(Family: none)	
WO	2019/189746	A1	03 October 2019	US	2020/0407618 A1
				EP	3780089 A1
				CN	111868921 A
WO	2015/119198	A1	13 August 2015	EP	3103766 A1
				CN	106029561 A
				KR	10-2016-0117472 A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 23/373(2006.01)i; C08K 7/18(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08K 3/38(2006.01)i FI: C08L63/00 C; C08K3/38; C08K7/18; H01L23/36 M</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L23/373; C08K7/18; C08L63/00; C08K3/38</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 2018-188628 A (積水化学工業株式会社) 29.11.2018 (2018 - 11 - 29) [特許請求の範囲]、[0003]、[0010]、[0024]、[0048]、[0067]、[0070]、[0101]、実施例	1-10								
A	JP 2017-36415 A (三菱化学株式会社) 16.02.2017 (2017 - 02 - 16)	1-10								
A	JP 2015-6980 A (三菱化学株式会社) 15.01.2015 (2015 - 01 - 15)	1-10								
A	WO 2019/189746 A1 (三菱ケミカル株式会社) 03.10.2019 (2019 - 10 - 03)	1-10								
A	WO 2015/119198 A1 (三菱化学株式会社) 13.08.2015 (2015 - 08 - 13)	1-10								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p>									
国際調査を完了した日	06.06.2022	国際調査報告の発送日 21.06.2022								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 岡谷 祐哉 4J 4672 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/015374

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-188628 A	29.11.2018	(ファミリーなし)	
JP 2017-36415 A	16.02.2017	(ファミリーなし)	
JP 2015-6980 A	15.01.2015	(ファミリーなし)	
WO 2019/189746 A1	03.10.2019	US 2020/0407618 A1	
		EP 3780089 A1	
		CN 111868921 A	
WO 2015/119198 A1	13.08.2015	EP 3103766 A1	
		CN 106029561 A	
		KR 10-2016-0117472 A	