

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5263076号
(P5263076)

(45) 発行日 平成25年8月14日(2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月10日(2013.5.10)

(51) Int.Cl.		F I
CO1F 5/02	(2006.01)	CO1F 5/02
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00
CO8K 3/22	(2006.01)	CO8K 3/22
CO8L 63/02	(2006.01)	CO8L 63/02
CO8G 59/24	(2006.01)	CO8G 59/24

請求項の数 7 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-193888 (P2009-193888)
 (22) 出願日 平成21年8月25日(2009.8.25)
 (65) 公開番号 特開2011-46760 (P2011-46760A)
 (43) 公開日 平成23年3月10日(2011.3.10)
 審査請求日 平成24年6月20日(2012.6.20)

(73) 特許権者 000001203
 新神戸電機株式会社
 東京都中央区明石町8番1号
 (72) 発明者 伊藤 玄
 東京都中央区明石町8番1号 新神戸電機株式会社内
 (72) 発明者 米倉 稔
 東京都中央区明石町8番1号 新神戸電機株式会社内
 審査官 内田 靖恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化マグネシウム粉末の製造法、熱硬化性樹脂組成物、プリプレグおよび積層板の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

原料として、シリカ含有量が1～6質量%である酸化マグネシウムを使用し、これを1650～1800で焼成することにより、表面にシリカ膜を形成したものであり、かつ、平均粒径d1が、10μm <math>d1 < 50 \mu m</math>の範囲であることを特徴とする酸化マグネシウム粉末の製造法。

【請求項2】

請求項1記載の方法により得た酸化マグネシウム粉末を含む熱硬化性樹脂組成物であって、さらに、前記酸化マグネシウム粉末以外の無機充填材を含み、

前記酸化マグネシウム粉末の平均粒径d1が、10μm <math>d1 < 50 \mu m</math>の範囲であり

10

、前記無機充填材は、平均粒径d2が、0.1μm <math>d2 < 50 \mu m</math>の範囲であり、

前記酸化マグネシウム粉末と無機充填材の総含有量が、熱硬化性樹脂固形分と酸化マグネシウム粉末と無機充填材を合わせた体積中に、20～80体積%となるように混合することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

前記酸化マグネシウム粉末が、表面処理を施されたものであることを特徴とする請求項2記載の熱硬化性樹脂組成物。

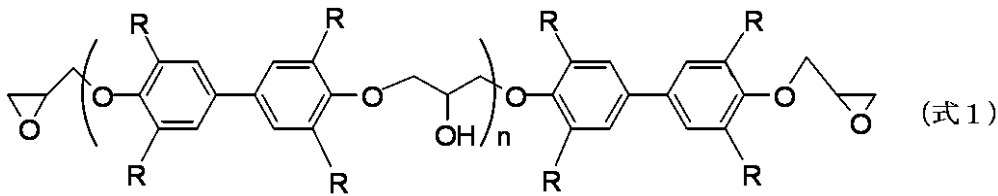
【請求項4】

熱硬化性樹脂組成物が、(式1)で示す分子構造のエポキシ樹脂モノマを配合したエポ

20

キシ樹脂組成物であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化 1】



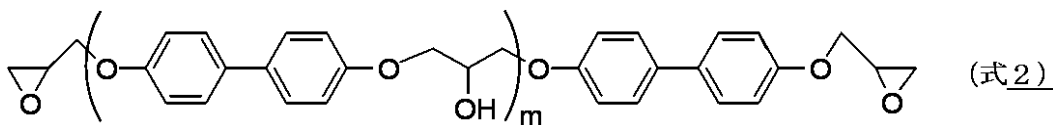
R : -H, アルキル基 (炭素数が 4 以下の脂肪族炭化水素),
アセチル基, ハロゲンから選ばれる。 n : 平均値で 0 ~ 5 の数

10

【請求項 5】

(式 1) において R が水素である、(式 2) で示す分子構造のエポキシ樹脂モノマを配合したエポキシ樹脂組成物であることを特徴とする請求項 4 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化 2】



m : 平均値で 0 ~ 5 の数

20

【請求項 6】

請求項 2 ~ 5 のいずれかの熱硬化性樹脂組成物を、シート状にし加熱乾燥することを特徴とするプリプレグの製造法。

【請求項 7】

請求項 6 記載の方法により製造したプリプレグを、プリプレグ層の全層ないしは一部の層として使用し加熱加圧成形することを特徴とする積層板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化マグネシウム粉末の製造法に関する。また、この酸化マグネシウム粉末を含む熱硬化性樹脂組成物に関する。さらには、この樹脂組成物を用いたプリプレグの製造法、当該プリプレグにより構成される絶縁層又は絶縁層となる積層板の製造法に関する。この絶縁層は、耐湿特性、加工性に優れかつ熱伝導性が良好で、発熱部品を実装する配線板の絶縁層として好適である。

30

【背景技術】

【0002】

電子機器に搭載する配線板は、電子機器の軽薄短小化に伴う微細配線・高密度実装の技術が求められる一方で、発熱に対応する高放熱の技術も求められている。特に、各種制御・操作に大電流を使用する自動車などにおける電子回路では、導電回路の抵抗に起因する発熱やパワー素子からの発熱が非常に多く、配線板の放熱特性は高レベルであることが必須となってきている。

40

【0003】

そのような現状において、配線板の絶縁層の熱伝導性を向上させるために、熱硬化性樹脂に無機充填材を添加することは広く行われている。例えば、熱伝導率の高いアルミナを使用することで、樹脂組成物の熱伝導性を向上させることは知られている。しかし、アルミナは硬度が非常に高く、樹脂組成物の加工性が劣るため、アルミナ以外の無機充填材を使用する例もある。

【0004】

酸化マグネシウムは、熱伝導率がアルミナと同等であり、かつ硬度もアルミナより低く、これを配合した樹脂成形物の加工性が良好である。しかしながら、酸化マグネシウムに

50

は吸湿性があり、配線板等の電子材料用途に使用する場合には、耐湿特性（特に、吸湿処理後の絶縁性）が低下するという問題がある。

【0005】

この対策として、例えば、特許文献1には、表面をシリカで被覆した酸化マグネシウム粉末が開示されている。その製造法は、1)酸化マグネシウム粉末にシリカを溶射する、2)酸化マグネシウム粉末にシリカを化学蒸着させる、3)酸化マグネシウム粉末に微粉シリカを噴霧接着させる、4)酸化マグネシウム粉末に微粉シリカをまぶし焼成するというものである。また、特許文献2には、シランカップリング剤により表面処理された酸化マグネシウム粉末が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭61-283648号公報

【特許文献2】特開平3-79666号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1に記載された酸化マグネシウム粉末は、まず酸化マグネシウム粉末を焼成した後、さらにシリカを、溶射や化学蒸着、噴霧接着、まぶし焼成等の方法により被覆したものであるため、製造工程の増加とそのための製造設備が必要になるという問題がある。また、特許文献2に記載された技術では、配線板等の電子材料として使用する場合には、耐湿特性が不十分であるという問題がある。これは、配線板の吸湿処理試験を行った場合、シランカップリング剤により表面処理された僅かな隙間から吸湿が進行し、配線板が膨張したり、配線板の絶縁性が低下したりするためである。

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、簡易な方法で吸湿性を改善できる酸化マグネシウム粉末を製造することである。また、この酸化マグネシウム粉末を含み、耐湿特性、加工性に優れかつ熱伝導性が良好な熱硬化性樹脂組成物を提供することである。さらには、この樹脂組成物を用いたプリプレグを製造し、当該プリプレグにより構成される積層板を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するために、本発明に係る酸化マグネシウム粉末の製造法は、原料として、シリカ含有量が1～6質量%である酸化マグネシウムを使用する。そして、これを1650～1800で焼成することにより、表面にシリカ膜を形成したものであり、かつ、平均粒径 d_1 が、 $10\mu\text{m} < d_1 < 50\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする（請求項1）。

【0010】

本発明の他の熱硬化性樹脂組成物は、上記の方法により得た酸化マグネシウム粉末を含む熱硬化性樹脂組成物であって、前記酸化マグネシウム粉末の平均粒径 d_1 を、 $10\mu\text{m} < d_1 < 50\mu\text{m}$ の範囲とする。そして、前記酸化マグネシウム粉末の含有量が、熱硬化性樹脂固形分と酸化マグネシウム粉末を合わせた体積中に、20～80体積%となるように混合することもできる。

【0011】

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、上記の方法により得た酸化マグネシウム粉末を含む熱硬化性樹脂組成物であって、さらに、前記酸化マグネシウム粉末以外の無機充填材を含み、前記酸化マグネシウム粉末の平均粒径 d_1 を、 $10\mu\text{m} < d_1 < 50\mu\text{m}$ の範囲とする。また、前記無機充填材は、平均粒径 d_2 を、 $0.1\mu\text{m} < d_2 < 50\mu\text{m}$ の範囲とする。そして、前記酸化マグネシウム粉末と無機充填材の総含有量が、熱硬化性樹脂固形分と酸化マグネシウム粉末と無機充填材を合わせた体積中に、20～80体積%となるよ

10

20

30

40

50

うに混合することを特徴とする（請求項2）。

【0012】

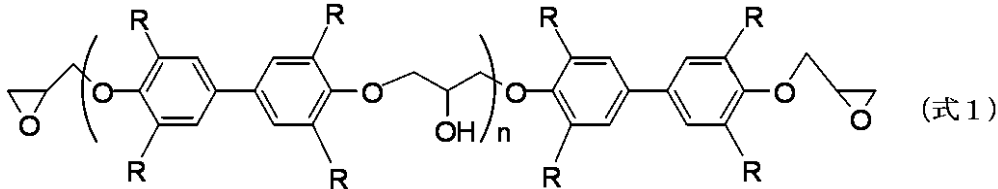
上記の樹脂組成物において、好ましくは、前記酸化マグネシウム粉末が、表面処理を施されたものである（請求項3）。

【0013】

また、好ましくは、熱硬化性樹脂組成物が、（式1）で示す分子構造のエポキシ樹脂モノマを配合したエポキシ樹脂組成物である（請求項4）。

【0014】

【化1】



10

R: -H, アルキル基（炭素数が4以下の脂肪族炭化水素）,
アセチル基, ハロゲンから選ばれる。n: 平均値で0~5の数

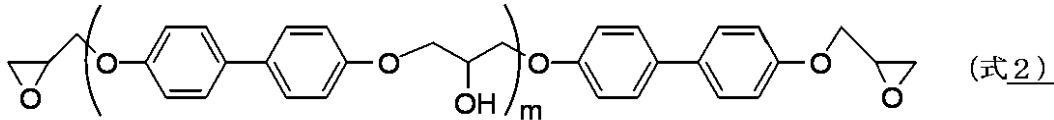
【0015】

さらに好ましくは、上記（式1）においてRが水素である、（式2）で示す分子構造のエポキシ樹脂モノマを配合したエポキシ樹脂組成物である（請求項5）。

20

【0016】

【化2】



m: 平均値で0~5の数

【0017】

本発明に係るプリプレグの製造法は、上記の熱硬化性樹脂組成物を、シート状にし加熱乾燥することを特徴とする（請求項6）。

30

本発明に係る積層板の製造法は、上記の方法により製造したプリプレグを、プリプレグ層の全層ないしは一部の層として使用し加熱加圧成形することを特徴とする（請求項7）。

【発明の効果】

【0018】

本発明に係る酸化マグネシウム粉末の製造法は、原料として、シリカ含有量が1~6質量%である酸化マグネシウムを使用し、これを1650~1800（シリカの融点付近）で焼成する。これにより、酸化マグネシウム粉末の表面に溶け出したシリカは、酸化マグネシウム粉末と完全に分離することなく、酸化マグネシウム粉末の表面を被覆して、シリカ膜を形成することができる。このため、特許文献1に記載されたような特殊な工程を必要とせず、従来の酸化マグネシウム粉末の焼成工程のみで済み、製造工程を簡略化することができる。また、酸化マグネシウム粉末の表面がシリカ膜で被覆されているので、酸化マグネシウム粉末の吸湿性を改善することができる。

40

【0019】

また、本発明の他の熱硬化性樹脂組成物は、上記の方法により得た酸化マグネシウム粉末を含み、前記酸化マグネシウム粉末の平均粒径及び含有量を特定することにより、耐湿特性、加工性に優れかつ熱伝導性が良好な熱硬化性樹脂組成物とすることができる。

【0020】

さらに、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、上記の方法により得た酸化マグネシウム

50

粉末と無機充填材を含み、前記酸化マグネシウム粉末と無機充填材の平均粒径及び総含有量を特定することにより、耐湿特性、加工性に優れかつ熱伝導性が良好な熱硬化性樹脂組成物とすることができる。

【0021】

上述のように、本発明によれば、原料となる酸化マグネシウム中のシリカ含有量と焼成温度を特定することで、耐湿特性、加工性に優れかつ熱伝導性が良好な絶縁層を製造することができる。当該絶縁層は配線板に好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の酸化マグネシウム粉末は、例えば、次のようにして製造することができる。まず、消石灰と海水を反応させ、水酸化マグネシウムとする。この水酸化マグネシウムを焼成することで原料となる酸化マグネシウムの1次粒子を製造する。そして、この原料となる酸化マグネシウムを焼成することにより、酸化マグネシウム粉末を製造する。

【0023】

このとき、原料となる酸化マグネシウムは、シリカ含有量が1～6質量%であるものを使用する。シリカ含有量が1質量%より小さいと、溶融したシリカが酸化マグネシウム粉末の表面を十分に覆うことができず、酸化マグネシウム粉末の吸湿性を改善することができない。また、6質量%より大きいと、シリカ膜の厚みが厚くなるため、酸化マグネシウム本来の熱伝導率を発揮できず、樹脂成形物の熱伝導性が低下する。ここで、シリカ含有量とは、原料となる酸化マグネシウムの全質量（シリカ等を含む）を100質量%としたときの値をいう。なお、原料となる酸化マグネシウムのシリカ含有量は、例えば海水中の珪酸の量を変えることで調整することができる。また、水酸化マグネシウムを焼成するときの焼成温度や焼成時間を変えることで調整することもできる。

【0024】

また、焼成温度は、1650～1800（シリカの融点付近）とする。焼成温度が1650より低いと、シリカが溶融しないため、酸化マグネシウム粉末の表面を覆うことができず、酸化マグネシウム粉末の吸湿性を改善することができない。また、1800より高いと、溶融したシリカが酸化マグネシウム粉末と分離するため、シリカ膜を形成できず、酸化マグネシウム粉末の吸湿性を改善することができない。

【0025】

本発明の他の熱硬化性樹脂組成物は、上記の方法により得た酸化マグネシウム粉末を含み、酸化マグネシウム粉末の平均粒径 d_1 を、 $10\mu\text{m} < d_1 < 50\mu\text{m}$ の範囲とする。平均粒径 d_1 が $10\mu\text{m}$ より小さいと、酸化マグネシウム粉末の接触点が増えるため、樹脂との界面が熱抵抗となり、熱伝導率が向上しない。また、 $50\mu\text{m}$ より大きいと、吸湿しやすくなるため、耐湿特性（特に、吸湿処理後の絶縁性）が低下する。

【0026】

なお、平均粒径 d_1 及び後述する d_2 は、公知のレーザー回折・散乱法による粒度測定装置（例えば、日機装株式会社製「マイクロトラックSPA-7997型」）を用いて測定したものである。ここで、レーザー回折・散乱法とは、充填材粒子にレーザー光を照射したとき、粒子径により散乱光の強度パターンが変化することを利用した測定法である。

【0027】

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、さらに、上記酸化マグネシウム粉末以外の無機充填材を含む。無機充填材は、電気絶縁性を有していればよく、例えば、窒化ホウ素、アルミナ、シリカ、酸化チタン、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等であり、特に限定するものではない。なお、無機充填材の熱伝導率が $20\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であることが好ましい。これにより、樹脂成形物の熱伝導率をさらに向上させることができる。また、平均粒径 d_2 を、 $0.1\mu\text{m} < d_2 < 50\mu\text{m}$ の範囲とする。平均粒径 d_2 が $0.1\mu\text{m}$ より小さいと、無機充填材の接触点が増えるため、樹脂との界面が熱抵抗となり、熱伝導率が向上しない。また、 $50\mu\text{m}$ より大きいと、吸湿しやすくなるため、耐湿特性（特に、吸湿処理後の絶縁性）が低下する。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 8 】

なお、酸化マグネシウム粉末と無機充填材の混合比率は、前記酸化マグネシウム粉末の含有量が、酸化マグネシウム粉末と無機充填材を合わせた体積中に、50体積%となるように混合することが好ましい。これにより、十分な耐湿特性、加工性及び熱伝導性を確保することができる。

【 0 0 2 9 】

上記酸化マグネシウム粉末が、表面処理を施されたものであると、耐湿特性が向上するため好ましい。表面処理は、シラン系カップリング剤、リン酸エステル類等によるものであり、特に限定するものではない。これらの処理は、簡易な工程を追加することで、実施することができる。

10

【 0 0 3 0 】

そして、本発明の他の熱硬化性樹脂組成物は、酸化マグネシウム粉末の含有量が、熱硬化性樹脂固形分と酸化マグネシウム粉末を合わせた体積中に、20～80体積%となるように混合する。また、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、酸化マグネシウム粉末と無機充填材の総含有量が、熱硬化性樹脂固形分と酸化マグネシウム粉末と無機充填材を合わせた体積中に、20～80体積%となるように混合する。酸化マグネシウム粉末の含有量（本発明に係る熱硬化性樹脂組成物では、酸化マグネシウム粉末と無機充填材の総含有量）が20体積%より小さいと、樹脂組成物の十分な熱伝導性が得られない。また、80体積%より大きいと、樹脂組成物の粘度が上がりすぎるため、シート状に付形したり、シート状繊維基材に含浸することができず、外観の均一なプリプレグを製造することはできない。

20

【 0 0 3 1 】

上記の酸化マグネシウム粉末、無機充填材と熱硬化性樹脂組成物を混練・混合してワニス調製する際、熱硬化性樹脂組成物に酸化マグネシウム粉末、無機充填材を添加していくと、酸化マグネシウム粉末、無機充填材のチキソ性および凝集性のため、ワニスの粘度が増大する。そこで、強力なせん断力を発生する分散機を選択することで、酸化マグネシウム粉末、無機充填材の分散性がよくなりワニスの粘度も低下するため、80体積%までの酸化マグネシウム粉末、無機充填材の添加が可能となる。強力なせん断力を発生する分散機は、例えば、ボールミル、ビーズミル、三本ロールミルやその原理を応用した分散機などが挙げられる。

30

【 0 0 3 2 】

本発明を実施するに当たり、プリプレグの製造は、一般的に行なわれている製造法を適用することができる。例えば、酸化マグネシウム粉末、無機充填材を含む熱硬化性樹脂組成物のワニスをシート状繊維基材に含浸し加熱乾燥して、半硬化状態とする。また、前記ワニスを離型性のフィルム等に塗布し加熱乾燥して、半硬化状態としたものでもよい。

【 0 0 3 3 】

本発明に使用できるシート状繊維基材は、ガラス繊維や有機繊維の織布や不織布であり、特に限定するものではない。例えば、ガラス繊維織布を使用することができる。ガラスの種類は強度や電気特性が良好なEガラスが好ましい。また、ワニスの含浸には目空き量の大きいものが好ましいため、開繊処理されていないガラス繊維織布がよい。また、ガラス繊維不織布基材に関しても特に限定するものではない。

40

【 0 0 3 4 】

また、前記ワニスを離型性のフィルム等に塗布して半硬化状態とする場合の実施形態としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の離型性のフィルムに塗布して半硬化状態とした後に離型性のフィルムをはがして使用する形態や、銅箔やアルミ箔等の金属箔に塗布して半硬化とした後、そのまま金属板や金属箔に貼り付ける形態等があるが、特に限定するものではない。

【 0 0 3 5 】

プリプレグの層を加熱加圧成形して絶縁層とする際に、銅箔ないし銅板をプリプレグの層に重ねて成形し一体に接着することができる。無機充填材の総含有量を上述した80体

50

積%以下にすれば、銅箔ないし銅板との接着性に特に問題となるところはない。当該プリプレグは、予め準備したプリント配線板同士を重ねて一体化し多層プリント配線板とするときの接着層として使用することもできる。

本発明に係るプリプレグによる絶縁層を備えたプリント配線板は、実装部品や制御回路から発生した熱が絶縁層を介して反対面に配置した銅箔ないし銅板に伝わり熱放散される。

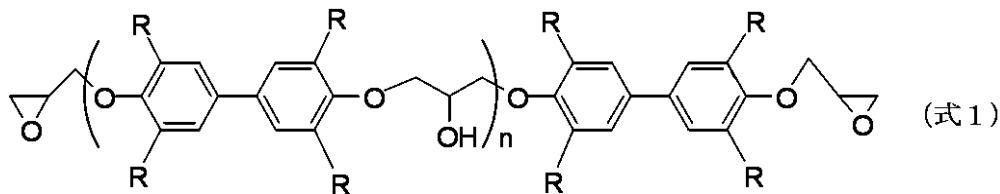
【0036】

本発明に使用する熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂モノマと硬化剤とから生成されたものを用いることができる。エポキシ樹脂モノマは、ビスフェノールA型エポキシ、ビスフェノールF型エポキシ、ターフェニル型エポキシやその誘導体など一般的なエポキシ樹脂モノマはいずれも使用できる。(式1)で示される分子構造式のビフェニル骨格あるいはビフェニル誘導体の骨格をもち、1分子中に2個以上のエポキシ基をもつエポキシ樹脂モノマは放熱性が向上するため好ましい。

10

【0037】

【化3】



20

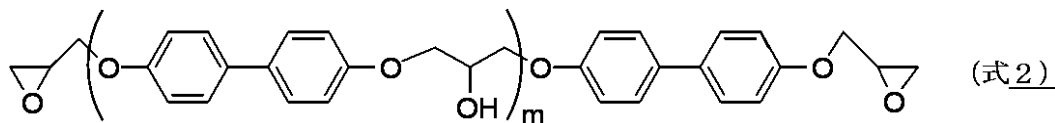
R: -H, アルキル基 (炭素数が4以下の脂肪族炭化水素),
アセチル基, ハロゲンから選ばれる。n: 平均値で0~5の数

【0038】

さらに好ましくは、上記(式1)においてRが水素である、(式2)で示される分子構造式のものを選択する。ビフェニル基がより配列しやすいため、熱伝導率をより高くすることができる。また、ビフェニル骨格あるいはビフェニル誘導体の骨格は同一分子内に2つ以上あってもよい。

【0039】

【化4】



30

m: 平均値で0~5の数

【0040】

エポキシ樹脂モノマに配合する硬化剤は、エポキシ樹脂モノマの硬化反応を進行させるために従来用いられている硬化剤を使用することができる。例えば、フェノール類又はその化合物、アミン化合物やその誘導体、酸無水物、イミダゾールやその誘導体などが挙げられる。また、硬化促進剤は、エポキシ樹脂モノマとフェノール類又はその化合物、アミン類またはその化合物との重縮合反応を進行させるために従来用いられている硬化促進剤を使用することができる。例えば、トリフェニルホスフィン、イミダゾールやその誘導体、三級アミン化合物やその誘導体などが挙げられる。

40

【0041】

エポキシ樹脂モノマと硬化剤、酸化マグネシウム粉末、無機充填材、硬化促進剤を配合したエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて難燃剤や希釈剤、可塑剤、カップリング剤等を含むことができる。また、必要に応じて溶剤を使用することができる。これらの使用が、樹脂成形物の熱伝導性に影響を与えることはない。

【0042】

50

本発明に係るプリプレグを全層ないし一部の層として用い、これを加熱加圧成形した絶縁層を備えたプリント配線板は、熱伝導率が向上するので、高温雰囲気下での使用が想定される自動車機器用のプリント配線板や、パソコン等の高密度実装プリント配線板に好適である。

【実施例】

【0043】

以下、本発明に係る実施例を示し、本発明について詳細に説明する。尚、以下の実施例および比較例において、「部」とは「質量部」を意味する。また、本発明は、その要旨を逸脱しない限り、本実施例に限定されるものではない。

【0044】

実施例 1

酸化マグネシウム粉末を、次のようにして準備した。まず、消石灰と海水を反応させ、水酸化マグネシウムとする。この水酸化マグネシウムを焼成することで原料となる酸化マグネシウムの1次粒子を製造する。そして、この原料となる酸化マグネシウムを焼成することにより、酸化マグネシウム粉末を製造する。このとき、原料となる酸化マグネシウム中のシリカ含有量は1質量%、焼成温度は1700、得られた酸化マグネシウム粉末の平均粒径は、20 μ mである。なお、原料となる酸化マグネシウム中のシリカ含有量は、海水中の珪酸の量により調整した。また、平均粒径は、日機装株式会社製「マイクロトラックSPA-7997型」を用いて測定した。

【0045】

まず、エポキシ樹脂モノマ成分としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン製「EP828」、エポキシ当量185）100部を用意し、これをメチルイソブチルケトン（和光純薬製）100部に100で溶解し、室温に戻した。

次に、硬化剤として1,5-ジアミノナフタレン（和光純薬製「1,5-DAN」、アミン当量40）25部を用意し、これをメチルイソブチルケトン（和光純薬製）100部に100で溶解し、室温に戻した。

【0046】

上記のエポキシ樹脂モノマ溶液と硬化剤溶液を混合・攪拌して均一なワニスを作製し、この混合物（熱硬化性樹脂ワニス）に、上記の酸化マグネシウム粉末340部（熱硬化性樹脂固形分と酸化マグネシウム粉末を合わせた体積中の46体積%に相当、以下体積%のみ表記する）およびメチルイソブチルケトン（和光純薬製）67部を加えて混練し、エポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0047】

上記のエポキシ樹脂ワニスを、厚さ100 μ mのガラス繊維不織布基材に含浸し加熱乾燥して半硬化状態のプリプレグを得た。

作製したプリプレグ4枚とその両側に厚さ18 μ mの銅箔（福田金属製「CF-T9C」）を配置し、温度175、圧力4MPaの条件で90分間加熱加圧形成して一体化し、厚さ0.8mmの積層板を得た。

【0048】

実施例1で得た積層板について厚さ方向の熱伝導率、耐湿絶縁性、ドリル加工性を測定した結果を、エポキシ樹脂組成物の配合組成と共に表1にまとめて示す。なお、エポキシ樹脂組成物の配合組成は、各成分の固形分の合計体積を100体積%としたときの値を記載した。測定方法は、以下に示すとおりである。

厚さ方向の熱伝導率：積層板をエッチングにより銅箔を除去した後、50mm \times 120mmの板状試料を切り出し、プローブ法に準拠して室温で測定した。

耐湿絶縁性：積層板に、導体幅150 μ m、導体間隔150 μ mのくし型パターンを形成した。この試料を85-85%の恒温恒湿槽中に入れ、導体間に50Vの電圧をかけた。そして、1000時間経過後の絶縁抵抗を測定した。そのとき1.0 \times 10¹⁰以上であれば「○」、1.0 \times 10¹⁰未満であれば「×」とした。

ドリル加工性：積層板に、1.0mmのドリルを使用して、孔明けを3000穴行っ

10

20

30

40

50

た前後のドリル刃の面積を測定した。そのときの摩耗量が20%未満であれば「○」、20%以上であれば「×」とした。

【0049】

実施例1においては、積層板の厚さ方向の熱伝導率が3.5 W/m・Kであり、耐湿絶縁性、ドリル加工性共に良好であった。

【0050】

比較例1

実施例1において、酸化マグネシウム粉末として、汎用の酸化マグネシウム（協和化学製「3320」、平均粒径20 μm）をシランカップリング剤処理したものをを用いる以外は実施例1と同様にしてプリプレグおよび積層板を得た。

比較例1においては、酸化マグネシウム粉末の表面処理が充分でなく、耐湿絶縁性が悪化した。

【0051】

比較例2

実施例1において、酸化マグネシウム粉末の代わりに、アルミナ（デンカ製「DAW-10」、平均粒径10 μm）を46体積%使用する以外は実施例1と同様にしてプリプレグおよび積層板を得た。

比較例2においては、厚さ方向の熱伝導率と吸湿絶縁性は実施例1とほぼ同等であったが、ドリル加工性が悪化した。

【0052】

実施例2

実施例1において、「EP828」の代わりに、ビフェニル骨格をもつエポキシ樹脂モノマ（ジャパンエポキシレジン製「YL6121H」、エポキシ当量175）を用いる以外は実施例1と同様にしてプリプレグおよび積層板を得た。尚、「YL6121H」は、既述の分子構造式（式1）において、 $R = -CH_3$ 、 $n = 0.1$ であるエポキシ樹脂モノマと分子構造式（式2）において、 $m = 0.1$ であるエポキシ樹脂モノマを等モルで含有するエポキシ樹脂モノマである。

この積層板の厚さ方向の熱伝導率は5.7 W/m・Kと大きく向上した。

【0053】

実施例3、4

実施例2において、原料となる酸化マグネシウム中のシリカ含有量を、それぞれ表1に示すように変えた酸化マグネシウム粉末を使用する以外は、実施例2と同様にしてプリプレグおよび積層板を得た。

これら積層板の厚さ方向の熱伝導率を測定した結果、シリカ含有量が増加すると厚さ方向の熱伝導率は若干低下したものの、良好な値であった。

【0054】

比較例3、4

実施例2において、原料となる酸化マグネシウム中のシリカ含有量を、それぞれ表2に示すように変えた酸化マグネシウム粉末を使用する以外は、実施例2と同様にしてプリプレグおよび積層板を得た。

これら積層板の厚さ方向の熱伝導率を測定した結果、シリカ含有量が0.1質量%（比較例3）では、熔融したシリカが酸化マグネシウム粉末の表面を十分に覆うことができず、耐湿絶縁性が低下した。また、シリカの含有量が7.5質量%（比較例4）では、シリカ膜の厚みが厚くなるため、シリカの膜が熱抵抗になり、厚さ方向の熱伝導率が2.8 W/m・Kと実施例2より大きく悪化した。

【0055】

実施例5

実施例2において、酸化マグネシウム粉末の焼成温度を1800℃にした酸化マグネシウム粉末を使用する以外は、実施例2と同様にしてプリプレグおよび積層板を得た。

実施例5においては、積層板の厚さ方向の熱伝導率、耐湿絶縁性、ドリル加工性共に良

10

20

30

40

50

好であった。

【0056】

比較例 5、6

実施例 2 において、酸化マグネシウム粉末の焼成温度を 1500（比較例 5）、1900（比較例 6）にした酸化マグネシウム粉末を使用する以外は、実施例 2 と同様にしてプリプレグおよび積層板を得た。

焼成温度が 1500（比較例 5）では、酸化マグネシウム中のシリカが溶融しないため、酸化マグネシウム粉末の表面を覆うことができず、耐湿絶縁性が悪化した。また、焼成温度が 1900（比較例 6）では、溶融したシリカが揮発してしまい、酸化マグネシウム粉末表面にシリカ膜を形成することができず、耐湿絶縁性が悪化した。

10

【0057】

実施例 6、7

実施例 2 において、酸化マグネシウム粉末の平均粒径を 10 μm（実施例 6）、50 μm（実施例 7）にした酸化マグネシウム粉末を使用する以外は実施例 2 と同様にしてプリプレグおよび積層板を得た。

実施例 6、7 においては、厚さ方向の熱伝導率、吸湿絶縁性、ドリル加工性共に良好であった。

【0058】

参考例 1、2

実施例 2 において、酸化マグネシウム粉末の平均粒径を 5 μm（参考例 1）、70 μm（参考例 2）にした酸化マグネシウム粉末を使用する以外は実施例 2 と同様にしてプリプレグおよび積層板を得た。

平均粒径が 5 μm（参考例 1）では、粒径が小さいため、厚さ方向の熱伝導率が悪化した。また、平均粒径が 70 μm（参考例 2）では、粒径が大きいため、吸湿絶縁性が悪化した。

20

【0059】

実施例 8、9

実施例 2 において、酸化マグネシウム粉末の含有量を 20 体積%（実施例 8）、80 体積%（実施例 9）にした酸化マグネシウム粉末を使用する以外は実施例 2 と同様にしてプリプレグおよび積層板を得た。

酸化マグネシウム粉末の含有量が 20 体積%（実施例 8）では、厚さ方向の熱伝導率が若干低下したものの、良好な値であった。また、酸化マグネシウム粉末の含有量が 80 体積%（実施例 9）では、厚さ方向の熱伝導率が大きく向上し、また耐湿絶縁性、ドリル加工性も良好であった。

30

【0060】

参考例 3、4

実施例 2 において、酸化マグネシウム粉末の含有量を 15 体積%（参考例 3）、85 体積%（参考例 4）にした酸化マグネシウム粉末を使用する以外は実施例 2 と同様にしてプリプレグおよび積層板を得た。

酸化マグネシウム粉末の含有量が 15 体積%（参考例 3）では、厚さ方向の熱伝導率が大きく低下した。また、酸化マグネシウム粉末の含有量が 85 体積%（参考例 4）では、ワニスの粘性が高くなり、基材に均一に含浸できなかったため、積層板は得られなかった。

40

【0061】

実施例 10 ~ 12

実施例 2 において、酸化マグネシウム粉末の含有量を 23 体積%とし、さらに、無機充填材として、アルミナ（実施例 10）、水酸化アルミニウム（実施例 11）、シリカ（実施例 12）をそれぞれ含み、その含有量を 23 体積%としたエポキシ樹脂ワニスを使用する以外は、実施例 2 と同様にしてプリプレグおよび積層板を得た。なお、使用した無機充填材は、下記のとおりである。

50

アルミナ (熱伝導率: $30 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、平均粒径: $20 \mu\text{m}$)

水酸化アルミニウム (熱伝導率: $3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、平均粒径: $10 \mu\text{m}$)

シリカ (熱伝導率: $1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、平均粒径: $20 \mu\text{m}$)

これら積層板の厚さ方向の熱伝導率を測定した結果、酸化マグネシウム (熱伝導率: $35 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) より熱伝導率の低い水酸化アルミニウム (実施例 11) やシリカ (実施例 12) では、厚さ方向の熱伝導率は若干低下したものの、良好な値であった。また、耐湿絶縁性やドリル加工性も良好であった。

【0062】

参考例 5、6

実施例 10 において、アルミナの平均粒径を $0.05 \mu\text{m}$ (参考例 5)、 $60 \mu\text{m}$ (参考例 6) にしたアルミナを使用する以外は、実施例 10 と同様にしてプリプレグおよび積層板を得た。

平均粒径が $0.05 \mu\text{m}$ (参考例 5) では、粒径が小さいため、厚さ方向の熱伝導率が $3.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ と実施例 10 より大きく悪化した。また、平均粒径が $60 \mu\text{m}$ (参考例 6) では、粒径が大きいため、吸湿絶縁性やドリル加工性が悪化した。

【0063】

【表 1】

項 目		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
エポキシ樹脂 成分 (体積%)	EP828	43	—	—	—	—	—	—
	YL6121H	—	43	43	43	43	43	43
硬化剤 (体積%)	1,5-DAN	11	11	11	11	11	11	11
酸化マグネシウム粉末 (体積%)		46	46	46	46	46	46	46
原料となる酸化マグネシウム中の シリカ含有量 (質量%)		1	1	3	6	1	1	1
焼成温度 (°C)		1700	1700	1700	1700	1800	1700	1700
平均粒径 (μm)		20	20	20	20	20	10	50
酸化マグネシウム粉末と 無機充填材の総含有量 (体積%)		46	46	46	46	46	46	46
厚さ方向の熱伝導率 ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)		3.5	5.7	5.5	5.0	5.5	5.1	6.0
耐湿絶縁性		○	○	○	○	○	○	○
ドリル加工性		○	○	○	○	○	○	○

【0064】

10

20

30

【表 2】

項 目		実 施 例				
		8	9	10	11	12
エポキシ樹脂 成分 (体積%)	EP828	—	—	—	—	—
	YL6121H	43	43	43	43	43
硬化剤 (体積%)	1,5-DAN	11	11	11	11	11
酸化マグネシウム粉末 (体積%)		20	80	23	23	23
原料となる酸化マグネシウム中の シリカ含有量 (質量%)		1	1	1	1	1
焼成温度 (°C)		1700	1700	1700	1700	1700
平均粒径 (μm)		20	20	20	20	20
無機充填材 (体積%)	アルミナ(20μm)	—	—	23	—	—
	水酸化アルミニウム	—	—	—	23	—
	シリカ	—	—	—	—	23
酸化マグネシウム粉末と 無機充填材の総含有量 (体積%)		20	80	46	46	46
厚さ方向の熱伝導率 (W/m・K)		4.0	8.0	5.7	4.5	4.4
耐湿絶縁性		○	○	○	○	○
ドリル加工性		○	○	○	○	○

10

20

【0065】

【表 3】

項 目		比 較 例						参考 例 1
		1	2	3	4	5	6	
エポキシ樹脂 成分 (体積%)	EP828	43	43	—	—	—	—	—
	YL6121H	—	—	43	43	43	43	43
硬化剤 (体積%)	1,5-DAN	11	11	11	11	11	11	11
酸化マグネシウム粉末 (体積%)		—	—	46	46	46	46	46
原料となる酸化マグネシウム中の シリカ含有量 (質量%)		—	—	0.1	7.5	1	1	1
焼成温度 (°C)		—	—	1700	1700	1500	1900	1700
平均粒径 (μm)		—	—	20	20	20	20	5
汎用の酸化マグネシウムをシラン カップリング剤処理したもの (体積%)		46	—	—	—	—	—	—
無機充填材 (体積%)	アルミナ(20μm)	—	46	—	—	—	—	—
酸化マグネシウム粉末と 無機充填材の総含有量 (体積%)		46	46	46	46	46	46	46
厚さ方向の熱伝導率 (W/m・K)		3.5	3.5	5.9	2.8	4.5	5.4	2.0
耐湿絶縁性		×	○	×	○	×	×	×
ドリル加工性		○	×	○	○	○	○	○

30

40

【0066】

【表4】

項 目		参 考 例				
		2	3	4	5	6
エポキシ樹脂 成分 (体積%)	EP828	—	—	—	—	—
	YL6121H	43	43	43	43	43
硬化剤 (体積%)	1,5-DAN	11	11	11	11	11
酸化マグネシウム粉末 (体積%)		46	15	85	23	23
	原料となる酸化マグネシウム中の シリカ含有量 (質量%)	1	1	1	1	1
	焼成温度 (°C)	1700	1700	1700	1700	1700
	平均粒径 (μm)	70	20	20	20	20
無機充填材 (体積%)	アルミナ(0.05 μm)	—	—	—	23	—
	アルミナ(60 μm)	—	—	—	—	23
酸化マグネシウム粉末と 無機充填材の総含有量 (体積%)		46	15	85	46	46
厚さ方向の熱伝導率 (W/m・K)		6.1	1.0	—	3.0	5.5
耐湿絶縁性		×	○	—	○	×
ドリル加工性		○	○	—	○	×

10

20

【0067】

表1～4から明らかなように、本発明に係る酸化マグネシウム粉末の製造法は、原料として、シリカ含有量が1～6質量%である酸化マグネシウムを使用し、これを1650～1800で焼成することにより、耐湿特性、加工性に優れかつ熱伝導性が良好な絶縁層を製造することができることが理解できる(実施例2～5と比較例3～6の対照)。比較例3では、シリカ含有量が少ないため、耐湿絶縁性が低下している。比較例4では、シリカ含有量が多いため、厚さ方向の熱伝導率が低下している。また、比較例5では、焼成温度が低いため、耐湿絶縁性が低下している。比較例6では、焼成温度が高いため、耐湿絶縁性が低下している。

30

【0068】

また、本発明の他の熱硬化性樹脂組成物は、上記の方法により得た酸化マグネシウム粉末を含み、前記酸化マグネシウム粉末の平均粒径及び含有量を特定することにより、耐湿特性、加工性に優れかつ熱伝導性が良好な熱硬化性樹脂組成物とすることができることが理解できる(実施例2、6～9と参考例1～4の対照)。参考例1では、酸化マグネシウム粉末の平均粒径が小さいため、厚さ方向の熱伝導率が低下している。参考例2では、酸化マグネシウム粉末の平均粒径が大きいため、吸湿絶縁性が低下している。また、参考例3では、酸化マグネシウム粉末の含有量が小さいため、厚さ方向の熱伝導率が低下している。参考例4では、酸化マグネシウム粉末の含有量が大きいため、樹脂組成物の粘度が高くなり、シート状繊維基材に均一に含浸することができず、外観の均一なプリプレグを製造することができなかった。

40

【0069】

さらに、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、上記の方法により得た酸化マグネシウム粉末と無機充填材を含み、前記酸化マグネシウム粉末と無機充填材の平均粒径及び総含有量を特定することにより、耐湿特性、加工性に優れかつ熱伝導性が良好な熱硬化性樹脂組成物を製造することができることが理解できる(実施例10～12と参考例5～6の対照)。参考例5では、無機充填材の平均粒径が小さいため、厚さ方向の熱伝導率が低下している。参考例6では、無機充填材の平均粒径が大きいため、吸湿絶縁性が低下している。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 J 5/24 (2006.01) C 0 8 J 5/24 C F C

(56) 参考文献 特開 2 0 0 4 - 0 2 7 1 7 7 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 3 4 5 2 3 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 1 7 3 8 5 5 (J P , A)
特開昭 6 1 - 2 8 3 6 4 8 (J P , A)
特開平 0 2 - 2 1 2 3 1 4 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
C 0 8 J 5 / 2 4
C 0 1 F 5 / 0 2 - 5 / 1 2
C 0 8 K 3 / 2 2