

(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
2012 年 11 月 22 日(22.11.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/157627 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/42 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
C08G 18/65 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062367
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 15 日(15.05.2012)
- (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 2011-109302 2011 年 5 月 16 日(16.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和
電工株式会社 (SHOWA DENKO K. K.) [JP/JP]; 〒
1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号
Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 小堤 市子(KODUT-
SUMI Ichiko) (発明者 (死亡)の相続人) [JP/JP]; 〒
3720842 群馬県伊勢崎市馬見塚町 3 2 7 7 - 2
Gunma (JP).
- (72) 発明者: 小堤 利彦 (KODUTSUMI Toshihiko) (死
亡).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田 博
(UCHIDA Hiroshi) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝
大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内
Tokyo (JP). 大塚 雄樹(OTSUKA Yuki) [JP/JP]; 〒
1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号
昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大家 邦久, 外(OHIE Kunihisa et al.); 〒
1030013 東京都中央区日本橋人形町二丁目 1 4
番 6 号 セルバ人形町 6 階 大家特許事務所
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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, 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, 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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CURABLE HEAT-DISSIPATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性放熱組成物

(57) Abstract: The present invention relates to a curable heat-dissipating composition comprising (A) a urethane resin having a carboxyl group and produced by reacting (a) a polyisocyanate compound, (b) a polycarbonate diol compound and (c) a dihydroxy compound having a carboxyl group together, (B) an epoxy resin and (C) an inorganic filler (excluding barium sulfate and titanium oxide), wherein the content of the inorganic filler (C) is 50-96 mass%. The inorganic filler (C) to be used is preferably a combination of flat-shaped boron nitride and particulate alumina, aluminum nitride or boron nitride. This curable heat-dissipating resin composition has high thermal conductivity, flexibility and good adhesion to metals, and is therefore extremely useful in the fields of power semiconductors, semiconductor elements including optical semiconductors, semiconductor devices, metal plates for circuits, circuits comprising the metal plates, circuit boards, hybrid integrated circuits and so on.

(57) 要約: 本発明は、(A) (a) ポリイソシアネート化合物、(b) ポリカーボネートジオール化合物、(c) カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物を反応させて得られるカルボキシル基を有するウレタン樹脂、(B) エポキシ樹脂及び(C) 無機フィラー(但し、硫酸バリウム及び酸化チタンを除く)を含有し、無機フィラー(C)の含有率が50~96質量%である硬化性放熱組成物に関する。無機フィラー(C)としては扁平状の窒化ホウ素と粒子状のアルミナ、窒化アルミニウムまたは窒化ホウ素を併用することが好ましい。本発明の硬化性放熱樹脂組成物は、高い熱伝導率と柔軟性、金属に対する良好な接着性を合せ持ち、パワー半導体、光半導体を含む半導体素子、半導体装置、回路用金属板、前記金属板からなる回路、回路基板、混成集積回路分野等で極めて有用である。

WO 2012/157627 A1

明 細 書

発明の名称：硬化性放熱組成物

技術分野

[0001] 本発明は放熱性、応力緩和性、絶縁信頼性に優れるだけではなく、作業時の粘着性、硬化後の接着性にも優れ、放熱電子部品固定に好適な硬化性放熱組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気、電子部品の小型化、ハイパワー化により、狭いスペースの中で電子部品等から発生する熱を如何に放熱するかが問題になっている。その手段の一つに、電子部品の発熱対象部から放熱部材へ熱を伝導させる絶縁性の接着剤、シートが使用されている。これらの接着剤、シートとしては、熱硬化性樹脂に無機の高放熱フィラーを高充填した組成物が使用されている。しかし電子機器、電子部品からの発熱量は増大する傾向にあり、これらに使用される接着剤、シートにはさらなる熱伝導性の向上が求められている。そのためには無機の高放熱フィラーを今まで以上に樹脂に高充填する必要がある。本用途に使用される樹脂としては、基材との接着性の観点よりエポキシ樹脂が主に使用されてきた（例えば、特開２００８－１０１２２７号公報（特許文献１）、特開２００８－２８０４３６号公報（特許文献２）、特開２０１０－１０９２８５号公報（特許文献３））。しかし、エポキシ樹脂は、フィラーの配合量を増やしていくとその表面積が増大するため、フィラー表面への樹脂吸着量が増える。その結果基材への粘着性、硬化後の接着性が大幅に低下する問題がある。さらにフィラーを高充填したエポキシ樹脂組成物は成形性が著しく劣るという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２００８－１０１２２７号公報

特許文献２：特開２００８－２８０４３６号公報

特許文献3：特開2010-109285号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明は、上記の事情に鑑みて、放熱フィラーを高濃度で充填しても電気、電子部品を固定する際には粘着性を有し、作業性が良く、その後硬化することにより高い接着強度で固定することができる組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、可撓性、フィラー充填性、加熱時の流動性に優れた特定の構造を有するカルボキシル基を有するウレタン樹脂とエポキシ樹脂を組み合わせた樹脂組成物に、高放熱フィラーを高濃度で充填することにより、放熱性、作業時の粘着性、硬化後の接着性、接着後の長期信頼性に優れた硬化性放熱組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

- [0006] すなわち、本発明は下記の硬化性放熱組成物及び接着剤を提供する。

[1] (A) カルボキシル基を有するウレタン樹脂、(B) エポキシ樹脂及び(C) 無機フィラー(但し、硫酸バリウム及び酸化チタンを除く)を含有し、前記無機フィラー(C)の含有率が50～96質量%であることを特徴とする硬化性放熱組成物。

[2] 前記無機フィラー(C)が、 $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導率を有する無機フィラーを含有する前項[1]に記載の硬化性放熱組成物。

[3] 前記無機フィラー(C)中に、 $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導率を有する無機フィラーを少なくとも10質量%含有する前項[2]に記載の硬化性放熱組成物。

[4] カルボキシル基を有するウレタン樹脂(A)が、(a)ポリイソシアネート化合物、(b)ポリカーボネートジオール化合物、(c)カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物、及び必要に応じて(d)モノヒドロキシ化合物を反応させて得られる樹脂である前項[1]～[3]のいずれか1

項に記載の硬化性放熱組成物。

〔５〕 前記ポリカーボネートジオール化合物（ｂ）の数平均分子量が３００～５００００である前項〔４〕に記載の硬化性放熱組成物。

〔６〕 前記数平均分子量が３００～５００００のポリカーボネートジオール化合物を構成するジオールの少なくとも１０モル％以上が、炭素数６～３０の脂環式化合物である前項〔５〕に記載の硬化性放熱組成物。

〔７〕 ポリイソシアネート化合物（ａ）の少なくとも１０モル％以上が、イソシアネート基部分以外の炭素数が６～３０の脂環式化合物である前項〔４〕に記載の硬化性放熱組成物。

〔８〕 カルボキシル基を有するウレタン樹脂（Ａ）の数平均分子量が５００～１０００００であり、酸価が５～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇである前項〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の硬化性放熱組成物。

〔９〕 カルボキシル基を有するウレタン樹脂（Ａ）とエポキシ樹脂（Ｂ）の質量比が１００：１０～１００である前項〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の硬化性放熱組成物。

〔１０〕 前記無機フィラー（Ｃ）が、扁平状フィラーと粒子状フィラーの混合物である前項〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の硬化性放熱組成物。

〔１１〕 扁平状フィラーと粒子状フィラーとの質量比が９０：１０～１０：９０である前項〔１０〕に記載の硬化性放熱組成物。

〔１２〕 前記粒子状フィラーがアルミナ、窒化アルミニウムまたは窒化ホウ素であり、前記扁平状フィラーが窒化ホウ素である前項〔１０〕または〔１１〕に記載の硬化性放熱組成物。

〔１３〕 前項〔１〕～〔１２〕のいずれか１項に記載の硬化性放熱組成物からなる接着剤。

発明の効果

〔０００７〕 本発明の硬化性放熱組成物は、高放熱性と作業時の粘着性、硬化後の接着性、長期信頼性を有する接着剤とすることができ、パワー半導体、光半導体

を含む半導体素子、半導体装置、回路用金属板、前記金属板からなる回路、回路基板、混成集積回路分野等の電気部品の固定に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明に用いる扁平状の無機フィラー（C）の平面図（a）、及びX-X断面図（b）である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明では、硬化性放熱組成物のマトリックス樹脂として、カルボキシル基を有するウレタン樹脂（A）とエポキシ樹脂（B）とからなる混合樹脂を使用する。

[0010] 本発明に使用するカルボキシル基を有するウレタン樹脂（A）は、可撓性に優れ、加熱したときの流動性に優れることから、高熱導電性の無機フィラーを高充填しても粘着性を有し、熱硬化時の接着性に優れる。また、柔軟であることから応力緩和性に優れ、耐湿信頼性にも優れ、該樹脂（A）を用いた硬化物は高い長期信頼性を有する。

[0011] 本発明で使用するカルボキシル基を有するウレタン樹脂（A）は、（a）ポリイソシアネート化合物、（b）ポリカーボネートジオール化合物、（c）カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物、及び必要に応じて（d）モノヒドロキシ化合物を反応させて得られる。

[0012] ポリイソシアネート化合物（a）の具体例としては、2，4-トルエンジイソシアネート、2，6-トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1，6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1，3-トリメチレンジイソシアネート、1，4-テトラメチレンジイソシアネート、2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2，4，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1，9-ノナメチレンジイソシアネート、1，10-デカメチレンジイソシアネート、1，4-シクロヘキサンジイソシアネート、2，2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、（o，m，またはp）-キシレンジイソシアネー

ト、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、シクロヘキサン-1, 3-ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジメチレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-メチレンジトリレン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等のジイソシアネートが挙げられる。これらのジイソシアネートは1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0013] また、ゲル化をしない範囲で、トリフェニルメタントリイソシアネートのようなイソシアネート基を3個以上有するポリイソシアネート化合物も少量使用することができる。

[0014] これらの中でも特に、イソシアネート基部分以外の炭素数が6～30の脂環式化合物を有するポリイソシアネート化合物を用いた場合に、高温高湿時の長期絶縁信頼性について優れた性能が発現する。イソシアネート基部分以外の炭素数が6～30の脂環式化合物を有するポリイソシアネート化合物としては、例えば、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、シクロヘキサン-1, 3-ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジメチレンジイソシアネートが挙げられる。

[0015] 好適な物性を発現するためには、これらのイソシアネート基部分以外の炭素数が6～30の脂環式化合物を有するポリイソシアネート化合物を全ポリイソシアネート成分の少なくとも10モル%以上、より好ましくは30モル%以上使用することが望ましい。

[0016] ポリカーボネートジオール化合物（b）としては、例えば1, 3-プロパングジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサングジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-シクロヘキサングジメタノール、1, 3-シクロヘキサングジメタノール、1, 4-シク

ロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、トリシクロヘキサンジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジメタノール等のジオール成分をカーボネート結合で連結した構造を有するポリカーボネートジオール化合物が好ましい。これらのポリカーボネートジオール化合物は1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0017] これらの中でも、炭素数が6～30の脂環式化合物を有するジオールを用いた場合に、特に高温高湿時の長期絶縁信頼性について優れた性能が発現する。炭素数6～30からなる脂環式化合物を有するジオールとしては、例えば1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジメタノールが挙げられる。

[0018] 好適な物性を発現するためには、これらの炭素数が6～30の脂環式化合物を有するポリカーボネートジオールを全ポリカーボネートジオール成分の少なくとも10モル%以上、より好ましくは30モル%以上使用することが望ましい。

[0019] 本発明に使用するポリカーボネートジオール化合物(b)の好ましい数平均分子量は300～50000である。300未満では高温高湿時の長期絶縁信頼性が低下し、50000を超えるとウレタン樹脂合成が難しくなる。

[0020] カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物(c)としては、例えば2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、N, N-ビスヒドロキシエチルグリシン、N, N-ビスヒドロキシエチルアラニン等が挙げられ、これらの中でも溶媒への溶解度から、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸が特に好ましい。これらのカルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物は1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0021] カルボキシル基を有するウレタン樹脂は、前記(a)、(b)及び(c)の3成分だけでも合成が可能であるが、さらにラジカル重合性や反応性を付

与する目的や末端のイソシアネート残基の影響を無くす目的で、モノヒドロキシ化合物（d）を反応させることができる。

[0022] モノヒドロキシ化合物（d）としては、例えばラジカル重合性二重結合を有する2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、前記各（メタ）アクリレートのカプロラクトンまたは酸化アルキレン付加物、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、アリルアルコール、アリロキシエタノール等が挙げられ、反応性を付与するモノヒドロキシ化合物としてグリコール酸、ヒドロキシピバリン酸等のカルボン酸を有する化合物が挙げられる。

[0023] これらのモノヒドロキシ化合物は1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらの中では、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、アリルアルコール、グリコール酸、ヒドロキシピバリン酸が好ましく、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートがより好ましい。

また、末端のイソシアネート残基の影響を無くす目的で用いるモノヒドロキシ化合物としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等が挙げられる。

[0024] 本発明のカルボキシル基含有ウレタン樹脂の数平均分子量は500～100000が好ましく、2000～30000が特に好ましい。ここで、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の値である。数平均分子量が500未満では、硬化膜の伸度、可とう性、並びに強度を損なうことがあり、100000を超えると溶媒への溶

解性が低くなる上に、溶解しても粘度が高くなりすぎるために、使用面で制約が大きくなる。

[0025] 本発明のカルボキシル基含有ウレタン樹脂の酸価は5～150mg KOH/gが好ましく、特に10～120mg KOH/gが好ましい。酸価が5mg KOH/g未満ではエポキシ樹脂との反応性が低下し耐熱性を損ねることがあり、150mg KOH/gを超えると硬化膜が硬く脆くなりすぎるという欠点がある。

[0026] 本発明で使用するカルボキシル基を有するウレタン樹脂(A)は、ジブチル錫ジラウレートのような公知のウレタン化触媒の存在下または非存在下で適切な溶媒を用いて、ポリイソシアネート化合物(a)、ポリカーボネートジオール化合物(b)、カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物(c)、及び必要に応じてモノヒドロキシ化合物(d)を反応させて得られる。

反応様式は特に大きな制限はないが、工業的に実施する上での代表的な例を説明する。

[0027] 反応に用いる有機溶剤は、イソシアネートとの反応性が低いものであればよく、例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼン、ニトロベンゼン、シクロヘキサン、イソホロン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム及び塩化メチレン等が挙げられる。なお、生成するカルボキシル基含有ウレタンの溶解性が低いものは好ましくない。また、放熱性を発現する上で硬化物中に溶剤が残留するのは

好ましくなく、その観点から揮発しやすい溶剤が好ましい。これらの中でも特に、トルエン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン等の溶媒が好ましい。反応液の濃度としては、カルボキシル基を有するウレタン樹脂濃度は、10～90質量%が好ましく、40～80質量%がより好ましい。

[0028] 原料の仕込みを行う順番については特に制約はないが、一般にはジオール化合物（（b）のポリカーボネートジオール化合物と（c）のカルボキシル基を含有するジヒドロキシ化合物）を先に仕込み、溶媒に溶解させた後、20～150℃、より好ましくは60～120℃で、（a）のポリイソシアネート化合物を滴下しながら加え、その後、50～160℃、より好ましくは70～130℃で反応させる。

[0029] 原料の仕込みモル比については、目的の数平均分子量、酸価によって調節することになるが、モノヒドロキシ化合物（d）を導入する場合には末端がイソシアネートになるように（a）のポリイソシアネート化合物をジオール化合物（（b）のポリカーボネートジオール化合物+（c）のカルボキシル基を含有するジヒドロキシ化合物）よりも過剰に用いる必要がある。

[0030] ジオール化合物とポリイソシアネート化合物の反応がほぼ終了した時点で、両末端に残存しているイソシアネートと（d）のモノヒドロキシ化合物を反応させるために、20～150℃、より好ましくは70～120℃でモノヒドロキシ化合物を滴下し、その後同温度で保持して反応を完結させる。

[0031] 本発明において、カルボキシル基を有するウレタン樹脂（A）の硬化剤として使用されるエポキシ樹脂（B）は、1分子中に少なくとも平均2個以上のエポキシ基を有するものが好ましい。また、かかるエポキシ樹脂は、例えば、シリコーン骨格、ウレタン骨格、ポリイミド骨格を有するものでもよい。

[0032] このようなエポキシ樹脂としては、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、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ク

レゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフタレンアラルキル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等のグリシジエルエーテル型エポキシ樹脂、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル、トリグリシジレイソシアヌレート、及びテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン等のグリシジルアミン系エポキシ樹脂；並びにエポキシ化ポリブタジエン、及びエポキシ化大豆油等の線状脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。上記エポキシ樹脂は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

[0033] カルボキシル基を有するウレタン樹脂（A）とエポキシ樹脂（B）の質量比は100：10～100が好ましく、100：20～80がより好ましい。エポキシ樹脂の比率が10より少ないと十分に硬化反応が進まない。100を超えると成形性が悪化するため無機フィラーを高充填できず、粘着性、硬化後の接着性も低下する。

[0034] 本発明で使用する無機フィラー（C）としては、熱伝導の機能を有するものであれば任意のものを使用できる。但し、硫酸バリウム及び酸化チタンは、本発明で使用する無機フィラー（C）に含まれない。

無機フィラー（C）としては、シリカ、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素等のセラミックス、ダイヤモンド、黒鉛等の炭素材料、銅、アルミ、鉄、銀等の金属粉を挙げることができる。前記シリカには、例えば高純度の珪石を溶融して製造される溶融シリカ、天然石英を粉砕して製造される結晶性シリカが含まれる。

無機フィラー（C）の形状は、粒子状及び扁平状のいずれでも良く、その混合物でもよい。粒子状のフィラーとしては、例えばアルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素（例えば立方晶）、シリカ、ダイヤモンド、金属粉などが挙げられ、扁平状のフィラーとしては窒化ホウ素（例えば六方晶）、黒鉛、金属粉等が挙げられる。

無機フィラー（C）には、熱伝導率が $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の無機フィラーを少なくとも10質量%、好ましくは少なくとも20質量%含有させることができる。これにより熱伝導の機能がより向上する。熱伝導率が $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の無機フィラーとしては、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素等のセラミックス、ダイヤモンド、黒鉛等の炭素材料、銅、アルミ、鉄、銀等の金属粉が挙げられる。

[0035] なお、本発明に使用される無機フィラーの熱伝導率は、ファインセラミックスのレーザフラッシュ法による熱拡散率，比熱，熱伝導率試験法：J I S R 1611（2010）に規定される方法で測定される。

[0036] 無機フィラー（C）は、カルボキシル基を有するウレタン樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）及び無機フィラー（C）を含有する組成物において50～96質量%、より好ましく55～92質量%配合することにより本発明の目的を達成することができる。50質量%未満では十分な放熱性は発現しない。96質量%を超えると組成物の粘着性、硬化後の接着性等が十分得られない。

また無機フィラー（C）の配合量は、硬化性放熱組成物中における無機フィラーの表面積の総和で表現することもできる。この場合の無機フィラーの表面積の総和は、硬化性放熱組成物100g当たり50～350 m^2 が好ましく、70～300 m^2 がより好ましい。50 m^2 未満では十分な放熱性は発現せず、350 m^2 を超えると組成物の粘着性、硬化後の接着性等が十分得られない。

無機フィラーの表面積の総和は、次の方法で求めることができる。すなわち、例えば、比表面積 S_1 のフィラー1のみを硬化性放熱組成物中に P_1 質量%含有している場合、硬化性放熱組成物100g当たりのフィラーの表面積は $(S_1 \times P_1)$ となる。さらに、該硬化性放熱組成物に比表面積 S_2 のフィラー2を P_2 質量%含んでいる場合は、硬化性放熱組成物100g当たりのフィラーの表面積は $(S_1 \times P_1 + S_2 \times P_2)$ となる。よって、 n 成分の無機フィラーを含有する硬化性放熱組成物100g当たりの無機フィラ

一の表面積の総和は以下の一般式で表される。

[数1]

$$\sum_{n=1}^m (S_n \times P_n) \quad (n \text{ は } 1 \sim m \text{ までの整数})$$

ここで、無機フィラーの比表面積は、窒素ガス吸着法（BET法）によって実測した値である。BET法は液体窒素温度下で、粉体に単分子の吸着占有面積がわかっている窒素ガスを吸着させることにより比表面積を測定する方法である。

[0037] また、本発明の組成物において、無機フィラー（C）は粒子状のものと扁平状のものを組み合わせて使用することができる。粒子状のものを単独で用いたときに比べて硬化物の熱伝導率を向上させることができ、扁平状のものを単独で用いたときに比べて硬化物の熱伝導率に等方性を付与することができる。

なお、本発明において、扁平状とは、図1に無機フィラー粒子1の平面図（a）、及びX-X断面図（b）を示すように、粒子1の長径Lと厚みtとの比が5：1～20：1である形態を意味する。その測定は走査型電子顕微鏡により行うことができる。

また、本発明において、粒子状とは、典型的には球状であり、上記の扁平状よりも扁平性が小さい形態を意味する。

[0038] 扁平状フィラーの代表例である窒化ホウ素（例えば六方晶）や黒鉛は熱伝導率に異方性がある。六方晶窒化ホウ素の熱伝導率は、面方向では約60～63 W/m・K、面方向に対して垂直な方向では面方向の値の数分の1程度であり、面方向の熱伝導率が数倍大きいことが知られている。扁平状フィラーは本発明の組成物を基材に塗布、あるいは圧力をかけてシート化した場合、面方向に平行に配列する性質をもつため、面方向の放熱性に優れる。但し、放熱の機能は、面方向のみならず厚み方向にも必要な場合があるため、ランダムあるいは厚み方向に扁平状フィラーを配列させる必要がある。

本発明の硬化性放熱組成物においては、粒子状フィラーを一定の範囲で配合することにより扁平状フィラーをランダムに配向させて、厚さ方向の熱伝導率を向上させることができる。

[0039] 本発明において、扁平状フィラーと粒子状フィラーを混合して使用する場合、その質量比は90 : 10 ~ 10 : 90が好ましく、85 : 15 ~ 15 : 85がより好ましい。

[0040] 扁平状フィラーの質量比が10以上であることにより、熱伝導率が良好なものとなり、また粒子状フィラーの質量比が10以上であることにより、厚さ方向の熱伝導率が良好なものとなる。

[0041] 本発明の硬化性放熱組成物に使用される扁平状フィラーと粒子状フィラーは、成形性、硬化物の平滑性、熱伝導率の観点からそれぞれ好ましい平均粒子径の範囲がある。扁平状フィラーの場合は平均粒子径0.5 ~ 50 μm が好ましく、1 ~ 30 μm がより好ましい。粒子状フィラーの場合は平均粒子径1 ~ 100 μm が好ましく、5 ~ 80 μm がより好ましい。同時に使用する扁平状フィラーの平均粒子径は、粒子状フィラーの平均粒子径より小さいほうが扁平状フィラーがランダムに配向し、厚さ方向の熱伝導率の点で有利である。

これらの平均粒子径はレーザー回折・散乱法によって粒度分布を測定することによって得られた値である。具体的には、(株)セイシン企業製のレーザー回折散乱式粒度分布測定器(LMS-2000e)を使用することにより測定することができる。

[0042] 本発明の硬化性放熱組成物においては、熱伝導率、電気絶縁性、経済性の観点から扁平状フィラーとしては窒化ホウ素が好ましく、粒子状フィラーとしては、アルミナ、窒化アルミニウム及び窒化ホウ素が好ましい。扁平状フィラーの窒化ホウ素としては、例えば、昭和電工(株)製のUHP-1K(L : t = 8 : 1)が、また粒子状フィラーのアルミナとしては、例えば昭和電工(株)製のCB-A50S(平均粒子径50 μm)、粒子状フィラーの窒化アルミニウムとしては(株)トクヤマ製のFAN-f50J(平均粒子

径50 μ m)が好ましく使用できる。

[0043] 本発明の硬化性放熱組成物には、硬化性を促進する目的で硬化促進剤を添加することができる。硬化促進剤の具体例としては、3級アミン、イミダゾール化合物、ホスフィン化合物等を挙げられる。

[0044] 3級アミン系化合物の具体例としては、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジメチルピペラジン、ベンジルジメチルアミン、2-(N,N-ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(N,N-ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビスシクロ(5.4.0)ウンデセン-1等が挙げられる。

[0045] イミダゾール系化合物の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-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、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、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-メチルイミダゾール・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、2,4-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等が挙げられる。

[0046] ホスフィン化合物の具体例としては、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン等が挙げられる。

[0047] 本発明の硬化性放熱組成物には、樹脂成分への無機フィラーの分散性、基材への密着性を上げる目的でカップリング剤を添加することができる。カップリング剤としては、シラン系、チタネート系、アルミニウム系等を挙げることができる。本発明においてはシラン系カップリング剤を好ましく使用することができ、その好ましい具体例として、 γ -アミノプロピルトリメトキ

シシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシシラン等を挙げることができる。

[0048] また、本発明の組成物には粘度、物性、硬化性等を調節する目的で他の重合性官能基を持つモノマー、あるいはオリゴマーを使用することも可能である。具体的には、ラジカル重合性基を持つスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン誘導体、メチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール#400ジ（メタ）アクリレート、2，2-ビス（4-（メタ）アクリロキシポリエチルオキシフェニル）プロパン、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド（PO）変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、水素化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド（EO）変性ジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリ（メタ）アクリレートメタクリレートなどの（メ

タ) アクリル酸エステル、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル 2-エチルヘキシルグリシジルエーテルなどの単官能エポキシ化合物、アリルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂が挙げられる。

[0049] 本発明の組成物は、(A) カルボキシル基を有するウレタン樹脂、(B) エポキシ樹脂、(C) 無機フィラーに物性を調整するための添加剤を配合してそのまま硬化性放熱組成物として使用することができるが、硬化が進行しない温度で加熱、加圧によりシート状に成形して接着シートとして使用することもできる。またシート状以外の形状に成形しても構わない。成形後は、基材と圧着し、進む温度まで加熱することにより接着させることができる。

[0050] 本発明の硬化性放熱組成物は、高放熱性と作業時の粘着性、硬化後の接着性、長期信頼性を有する接着剤として、パワー半導体、光半導体を含む半導体素子、半導体装置、回路用金属板、前記金属板からなる回路、回路基板、混成集積回路分野といった電気部品の固定に使用することができる。

実施例

[0051] 以下に合成例、実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

カルボキシル基を有するウレタン樹脂の数平均分子量、酸価、硬化性放熱組成物の熱伝導率、接着強度及び成形硬化板の弾性率は下記の方法により測定(評価)した。

[0052] 数平均分子量：

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(昭和電工(株)製, Shodex(登録商標)GPC SYSTEM-11)を用い、ポリスチレンに換算した値として求めた。

[0053] 酸価：

100ml三角フラスコに試料約0.2g程度を精密天秤にて精秤し、これにエタノール/トルエン=1/2(質量比)の混合溶媒10mlを加えて溶解する。更に、この容器に指示薬としてフェノールフタレインエタノール

溶液を1～3滴添加し、試料が均一になるまで十分に攪拌する。これを、0.1 N水酸化カリウム－エタノール溶液で滴定し、指示薬の微紅色が30秒間続いたときを、中和の終点とする。その結果から下記の計算式を用いて得た値を、樹脂の酸価とする。

[数2]

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = [B \times f \times 5.611] / S$$

B : 0.05 N水酸化カリウム－エタノール溶液の使用量 (ml)
 f : 0.05 N水酸化カリウム－エタノール溶液のファクター
 S : 試料の採取量 (g)。

[0054] 硬化性放熱組成物の熱伝導率：

面方向の熱伝導率は、30 mm (縦) × 28 mm (横) × 8 mm (厚み) の直方体状試験片を用い、TPS-2500 (京都電子 (株) 製) を使用してホットディスク法にて測定した。また、厚み方向の熱伝導率は、温度波熱分析法により、アイフェイズ・モバイル (ai-Phase Mobile) (アイフェイズ社製) を用いて熱拡散率を測定し、別途求めた比熱、及び密度から下記式により求めた。

[数3]

$$\text{熱伝導率} = \text{熱拡散率} \times \text{比熱} \times \text{密度}$$

[0055] 接着強度：

銅 (日本テストパネル (株) 製, C100P・片面#240研磨) の試験片を用い、硬化性放熱組成物をシート状にしたものを上記銅試験片・研磨面に挿み込み、130℃20分の加熱接着を行った後、JIS K6852 (1994) に準拠しせん断モードで測定した。なお、試験片の大きさは、幅14 mm、厚さ9 mm、長さ30 mmとし、接着面積は、幅14 × 長さ25 mmとした。

[0056] 合成例1：カルボキシル基を有するウレタン樹脂

攪拌装置、温度計、コンデンサを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオール化合物としてC-1015N ((株) クラレ製ポリカーボネートジオ

ール、原料ジオールモル比 1, 9-ノナンジオール：2-メチルー1, 8-オクタジオール=15：85、分子量964)330.2g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成（株）製）60.4g、溶媒としてテトラヒドロフラン（関東化学（株）製）571.2gを仕込み、反応液の温度を60℃まで上げて、滴下ロートにより、ポリイソシアネート化合物としてデスモジュールW（住化バイエルウレタン（株）製）180.4gを30分かけて滴下した。滴下終了後、60℃で更に6時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬（株）製）5gを滴下し、更に60℃にて2時間反応を行った。

得られたカルボキシル基を有するウレタン樹脂の数平均分子量は8600、固形分の酸価は39.6mg KOH/gであった。

[0057] 合成例2：カルボキシル基を有するウレタン樹脂

攪拌装置、温度計、コンデンサを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオール化合物としてUM-CARB90（宇部興産（株）製、原料ジオールモル比 シクロヘキサンジメタノール：ヘキサジオール=1：1、分子量891)315.7g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成（株）製）58.6g、溶媒としてテトラヒドロフラン（関東化学（株）製）554.7gを仕込み、反応液の温度を60℃まで上げて、滴下ロートにより、ポリイソシアネート化合物としてデスモジュールW（住化バイエルウレタン（株）製）180.4gを30分かけて滴下した。滴下終了後、60℃で更に6時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬（株）製）5gを滴下し、更に60℃にて2時間反応を行った。

得られたカルボキシル基含有ポリウレタンは、数平均分子量は7900、固形分の酸価は40.2mg KOH/gであった。

[0058] 実施例1：

合成例1で得られたカルボキシル基を有するウレタン樹脂（カルボキシル

基当量 1416) とビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (新日鉄化学 (株) 製, YD-128 : エポキシ当量 189) との当量比を 1.05 : 1.0 になるように調整したカルボキシル基を有するウレタン・エポキシ樹脂調製物 (15 質量%) に対して、無機フィラーとして扁平状無機フィラー UHP-1K (昭和電工 (株) 製・窒化ホウ素 熱伝導率 $60 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) を (85 質量%, 組成物 100 g 中の表面積総和 = 349 m^2) 配合したのち、自転・公転ミキサー ((株) シンキー製, 泡取り練り太郎) を用いて混練りし、目的の硬化性放熱樹脂組成物を得た。

この硬化性放熱組成物を熱プレスを用いて 130°C 20 分加熱成形し、シート状にして硬化させた成形硬化板を作製し、この熱伝導率を測定したところ、面方向の熱伝導率は $37.4 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ と極めて高い値を示した。

[0059] 実施例 2～4 :

合成例 2 で得られたカルボキシル基含有ウレタン樹脂 (カルボキシル基当量 1396) とビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (YD-128, 新日鉄化学 (株) 製, エポキシ当量 189) との当量比を 1.05 : 1.0 になるように調整したカルボキシル基含有ウレタン・エポキシ樹脂調製物と無機フィラーとの質量%比を表 1 の通り変えた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2～4 の硬化性放熱樹脂組成物を調製し、成形硬化板を作製した。これらの面方向の熱伝導率測定結果を表 1 に示す。 $8 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上の高い熱伝導率が得られた。

[0060] 比較例 1 :

無機フィラー (UHP-1K) : カルボキシル基含有ウレタン・エポキシ樹脂調製物の比率を 40 質量%にした以外は、実施例 1 と同様の方法で硬化性放熱樹脂組成物を調製し、成形硬化板を作製した。この成形硬化板の熱伝導率を測定したところ、面方向の熱伝導率は、 $3.6 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。

[0061]

[表1]

表 1

	無機フィラー (UHP-1K) (質量%)	カルボキシル基 を有する ウレタン・エポキシ 樹脂調製物 (質量%)	硬化性放熱組成物 100g中の 無機フィラーの表面積 (m^2)	面方向の 熱伝導率 (ホットディスク法) ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
実施例1	85	15 ^{*1}	349	37.4
実施例2	80	20 ^{*2}	328	27.3
実施例3	60	40 ^{*2}	246	11.3
実施例4	50	50 ^{*2}	205	8
比較例1	40	60 ^{*2}	164	3.6

* 1 : 合成例 1 のカルボキシル基を有するウレタン樹脂使用

* 2 : 合成例 2 のカルボキシル基を有するウレタン樹脂使用

[0062] 実施例 5 ～ 7 :

無機フィラーとして、球状無機フィラーCB-A50S（昭和電工（株）製・アルミナ 熱伝導率 $36\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ）、粒子状無機フィラーFAN-f50J（（株）トクヤマ製・窒化アルミニウム 熱伝導率 $200\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ）及び扁平状無機フィラーUHP-1K（昭和電工（株）製・窒化ホウ素）を併用し、表2に示した通りの組成とした他は、実施例1と同様にして硬化性放熱組成物を調製し、成形硬化板を作製した。硬化性放熱組成物の各組成比、厚み方向熱伝導率、及び常態接着強度の測定結果を表2に示す。

[0063] 比較例 2 :

市販のノボラック型フェノール樹脂BRG-556（昭和電工（株）製、水酸基当量103（JIS K0070に準拠し測定））とビスフェノールA型エポキシ樹脂YD-128（新日鉄化学（株）製、エポキシ当量189）との当量比を1.05 : 1.0になるように調整したノボラック・エポキシ樹脂調製物：粒子状窒化アルミニウム（FAN-f50J）：窒化ホウ素UHP-1Kをそれぞれ、11.7 : 71.6 : 16.6（質量%比）とし、実施例1と同様にして硬化性放熱組成物を調製し、成形硬化板を作製した。硬化性放熱組成物の各組成比、厚み方向熱伝導率、及び常態接着強度の測定結果を表2に示す。

この成形硬化板の厚み方向の熱伝導率の値は、 $6.3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ と比較的高い値を示したが、接着強度の測定を試みたところ、この樹脂組成物から作製したシートは、柔軟性に乏しく、銅との接着性に劣り接着させることはできなかった。

[0064] 比較例 3 :

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 YD-128 (新日鉄化学 (株) 製, エポキシ当量 189) 100 質量部、硬化剤として 1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール 2.5 質量部を添加したエポキシ樹脂調製物 : 粒子状窒化アルミニウム (FAN-f50J) : 窒化ホウ素 UHP-1K をそれぞれ、11.7 : 71.6 : 16.6 (質量%) とし、実施例 1 と同様にして硬化性放熱組成物を調製し、成形硬化板を作製した。硬化性放熱組成物の各組成比、厚み方向熱伝導率、及び常態接着強度の測定結果を表 2 に示す。

[0065] 比較例 4 :

市販のノボラック型フェノール樹脂 BRG-556 (昭和電工 (株) 製, 水酸基当量 103 (JIS K0070 に準拠し測定)) とビスフェノール A 型エポキシ樹脂 YD-128 (新日鉄化学 (株) 製, エポキシ当量 189) との当量比を 1.05 : 1.0 になるように調整したノボラック・エポキシ樹脂調製物 : 粒子状窒化アルミニウム (FAN-f50J) : 窒化ホウ素 (UHP-1K) をそれぞれ、9.1 : 73.8 : 17.1 (質量%) とし、実施例 1 と同様にして硬化性放熱組成物を調製し、成形硬化板を作製した。硬化性放熱組成物の各組成比、厚み方向熱伝導率、及び接着強度の測定結果を表 2 に示す。

[0066]

[表2]

表 2

	球状 フィラー (質量%)	扁平状 フィラー (質量%)	樹脂 (質量%)	硬化性放熱組成物 100g中の 無機フィラーの表面積 (m^2)	厚み方向の 熱伝導率 (温度波熱 分析法) ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	接着 強度 (MPa)
実施例5	75.5 ^{*3}	14.4 ^{*5}	10.1 ^{*6}	66	5.6	6.0
実施例6	71.6 ^{*4}	16.6 ^{*5}	11.8 ^{*6}	254	6.4	5.3
比較例2	71.6 ^{*4}	16.6 ^{*5}	11.8 ^{*7}	254	6.3	0
比較例3	71.6 ^{*4}	16.6 ^{*5}	11.8 ^{*8}	254	10.2	0
実施例7	73.8 ^{*4}	17.1 ^{*5}	9.1 ^{*6}	262	12.4	2
比較例4	73.8 ^{*4}	17.1 ^{*5}	9.1 ^{*7}	262	13.0	0

*3: アルミナ, CB-A50S, 平均粒子径 $50\mu\text{m}$, 比重 3.98, BET 比表面積 $0.1\text{m}^2/\text{g}$, 昭和電工(株)製

*4: 窒化アルミニウム, FAN-f50J, 平均粒子径 $50\mu\text{m}$, 比重 3.26, BET 比表面積 $2.6\text{m}^2/\text{g}$, (株)トクヤマ製

*5: 窒化ホウ素, UHP-1K, 平均粒子径 $7.6\mu\text{m}$, 比重 2.27, BET 比表面積 $4.1\text{m}^2/\text{g}$, 昭和電工(株)製

*6: カルボキシル基を有するウレタン・エポキシ樹脂組成物

*7: ノボラック・エポキシ樹脂調製物

*8: エポキシ樹脂調製物

産業上の利用可能性

[0067] カルボキシル基含有ウレタン樹脂を用いてエポキシと無機フィラーを配合してなる本発明の硬化性放熱樹脂組成物は、高い熱伝導率と柔軟性、金属に対する良好な接着性を合せ持ち、パワー半導体、光半導体を含む半導体素子、半導体装置、回路用金属板、前記金属板からなる回路、回路基板、混成集積回路分野等で極めて有用である。

符号の説明

[0068] 1 扁平状の無機フィラー

請求の範囲

- [請求項1] (A) カルボキシル基を有するウレタン樹脂、(B) エポキシ樹脂及び(C) 無機フィラー(但し、硫酸バリウム及び酸化チタンを除く)を含有し、前記無機フィラー(C)の含有率が50～96質量%であることを特徴とする硬化性放熱組成物。
- [請求項2] 前記無機フィラー(C)が、 $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導率を有する無機フィラーを含有する請求項1に記載の硬化性放熱組成物。
- [請求項3] 前記無機フィラー(C)中に、 $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導率を有する無機フィラーを少なくとも10質量%含有する請求項2に記載の硬化性放熱組成物。
- [請求項4] カルボキシル基を有するウレタン樹脂(A)が、(a) ポリイソシアネート化合物、(b) ポリカーボネートジオール化合物、(c) カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物、及び必要に応じて(d) モノヒドロキシ化合物を反応させて得られる樹脂である請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性放熱組成物。
- [請求項5] 前記ポリカーボネートジオール化合物(b)の数平均分子量が300～50000である請求項4に記載の硬化性放熱組成物。
- [請求項6] 前記数平均分子量が300～50000のポリカーボネートジオール化合物を構成するジオールの少なくとも10モル%以上が、炭素数6～30の脂環式化合物である請求項5に記載の硬化性放熱組成物。
- [請求項7] ポリイソシアネート化合物(a)の少なくとも10モル%以上が、イソシアネート基部分以外の炭素数が6～30の脂環式化合物である請求項4に記載の硬化性放熱組成物。
- [請求項8] カルボキシル基を有するウレタン樹脂(A)の数平均分子量が500～100000であり、酸価が5～150 mg KOH/g である請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性放熱組成物。
- [請求項9] カルボキシル基を有するウレタン樹脂(A)とエポキシ樹脂(B)の質量比が100:10～100である請求項1～3のいずれか1項

に記載の硬化性放熱組成物。

[請求項10] 前記無機フィラー（C）が、扁平状フィラーと粒子状フィラーの混合物である請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性放熱組成物。

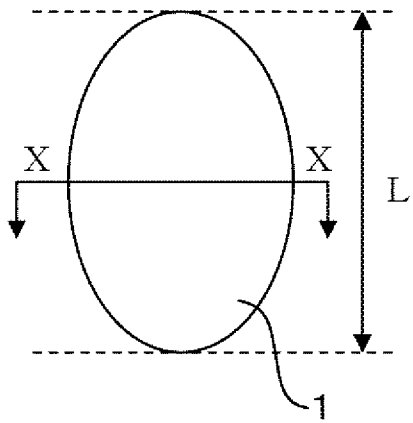
[請求項11] 扁平状フィラーと粒子状フィラーとの質量比が90：10～10：90である請求項10に記載の硬化性放熱組成物。

[請求項12] 前記粒子状フィラーがアルミナ、窒化アルミニウムまたは窒化ホウ素であり、前記扁平状フィラーが窒化ホウ素である請求項10または11に記載の硬化性放熱組成物。

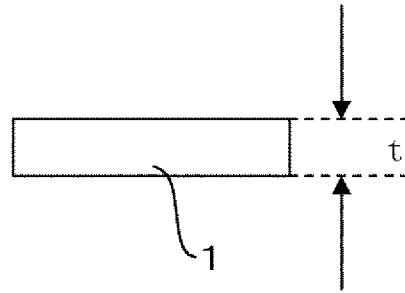
[請求項13] 請求項1～12のいずれか1項に記載の硬化性放熱組成物からなる接着剤。

[図1]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/42(2006.01)i, C08G18/65(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i

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)

C08G59/42, C08G18/65, C09J11/04, C09J163/00, C09J175/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
P, X P, A	JP 2012-004553 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 05 January 2012 (05.01.2012), claims; paragraphs [0029], [0035], [0041], [0065], [0074], [0162]; examples (Family: none)	1-9, 13 10-12
P, X P, A	JP 2011-148862 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 August 2011 (04.08.2011), claims; paragraphs [0022], [0027], [0063], [0067], [0073], [0075]; examples (Family: none)	1-5, 7-10, 12, 13 6, 11
A	JP 2009-280686 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 December 2009 (03.12.2009), entire text (Family: none)	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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
03 July, 2012 (03.07.12)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2012 (10.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062367

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-201847 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), entire text (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G59/42 (2006.01)i, C08G18/65 (2006.01)i, C09J11/04 (2006.01)i, C09J163/00 (2006.01)i, C09J175/04 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G59/42, C08G18/65, C09J11/04, C09J163/00, C09J175/04

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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)

C. 関連すると認められる文献

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
PX PA	JP 2012-004553 A (昭和電工株式会社) 2012.01.05, 【特許請求の範囲】、【0029】、【0035】、【0041】、【0065】、【0074】、【0162】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-9, 13 10-12
PX PA	JP 2011-148862 A (日立化成工業株式会社) 2011.08.04, 【特許請求の範囲】、【0022】、【0027】、【0063】、【0067】、【0073】、【0075】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-5, 7-10, 12, 13 6, 11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 6 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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
A	JP 2009-280686 A (日立化成工業株式会社) 2009. 12. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2008-201847 A (太陽インキ製造株式会社) 2008. 09. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-13