

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4469416号
(P4469416)

(45) 発行日 平成22年5月26日(2010.5.26)

(24) 登録日 平成22年3月5日(2010.3.5)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 B 17/56 (2006.01) HO 1 B 17/56 A

請求項の数 26 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2009-532632 (P2009-532632)	(73) 特許権者	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(86) (22) 出願日	平成21年8月4日(2009.8.4)	(74) 代理人	100086597 弁理士 官▲崎▼ 主税
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/063794	(74) 代理人	100095382 弁理士 目次 誠
(87) 国際公開番号	W02010/016480	(72) 発明者	前中 寛 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(87) 国際公開日	平成22年2月11日(2010.2.11)	(72) 発明者	樋口 勲夫 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
審査請求日	平成21年9月28日(2009.9.28)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-204531 (P2008-204531)		
(32) 優先日	平成20年8月7日(2008.8.7)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-313268 (P2008-313268)		
(32) 優先日	平成20年12月9日(2008.12.9)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2009-1097 (P2009-1097)		
(32) 優先日	平成21年1月6日(2009.1.6)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁シート及び積層構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱伝導率が $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導体を導電層に接着するのに用いられる絶縁シートであって、

重量平均分子量が $10,000$ 以上であるポリマー(A)と、

重量平均分子量が $10,000$ 未満であるエポキシ樹脂(B1)及び重量平均分子量が $10,000$ 未満であるオキセタン樹脂(B2)の内の少なくとも一方の樹脂(B)と、硬化剤(C)と、

化学式 MgCO_3 で示される結晶水を含まない炭酸マグネシウム無水塩(D1)、及び該炭酸マグネシウム無水塩(D1)の表面が、有機樹脂、シリコン樹脂又はシリカにより被覆されている被覆体(D2)の内の少なくとも一方の物質(D)とを含有する、絶縁シート。

【請求項2】

前記物質(D)以外の無機フィラー(G)をさらに含有する、請求項1に記載の絶縁シート。

【請求項3】

前記無機フィラー(G)が、アルミナ、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、タルク、マイカ及びハイドロタルサイトからなる群から選択された少なくとも1種である、請求項1又は2に記載の絶縁シート。

【請求項 4】

前記ポリマー(A)が、芳香族骨格を有し、かつ重量平均分子量が30,000以上であるポリマーである、請求項1～3のいずれか1項に記載の絶縁シート。

【請求項 5】

前記硬化剤(C)がフェノール樹脂、又は芳香族骨格もしくは脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物である、請求項1～4のいずれか1項に記載の絶縁シート。

【請求項 6】

前記樹脂(B)が、芳香族骨格を有し、かつ重量平均分子量が600以下であるエポキシモノマー(B1b)及び芳香族骨格を有し、かつ重量平均分子量が600以下であるオキセタンモノマー(B2b)の内の少なくとも一方のモノマーを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の絶縁シート。

10

【請求項 7】

前記ポリマー(A)と、前記樹脂(B)と、前記硬化剤(C)とを含む絶縁シート中の樹脂成分の合計100重量%中に、前記ポリマー(A)を20～60重量%の範囲内、前記樹脂(B)を10～60重量%の範囲内、かつ前記ポリマー(A)と前記樹脂(B)とを合計100重量%未満の含有量で含有し、

未硬化状態でのガラス転移温度が25以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の絶縁シート。

【請求項 8】

前記物質(D)が、化学式 $MgCO_3$ で示される結晶水を含まない球状の炭酸マグネシウム無水塩(D1d1)、及び該球状の炭酸マグネシウム無水塩(D1d1)の表面が、有機樹脂、シリコン樹脂又はシリカにより被覆されている被覆体(D2d1)の内の少なくとも一方の物質(Dd1)である、請求項1～7のいずれか1項に記載の絶縁シート。

20

【請求項 9】

前記物質(D)が、化学式 $MgCO_3$ で示される結晶水を含まない略多面体状の炭酸マグネシウム無水塩(D1d2)、及び該略多面体状の炭酸マグネシウム無水塩(D1d2)の表面が、有機樹脂、シリコン樹脂又はシリカにより被覆されている被覆体(D2d2)の内の少なくとも一方の物質(Dd2)であり、

30

前記物質(D)以外の無機フィラー(G)をさらに含有し、該無機フィラー(G)が板状フィラーである、請求項2～7のいずれか1項に記載の絶縁シート。

【請求項 10】

前記物質(Dd2)の平均粒子径が0.1～40 μm の範囲内にあり、前記板状フィラーの平均長径が0.1～10 μm の範囲内にある、請求項9に記載の絶縁シート。

【請求項 11】

前記物質(Dd2)と前記板状フィラーとを体積比で70:30～99:1で含み、前記物質(Dd2)と前記板状フィラーとを合計で60～90体積%含む、請求項9又は10に記載の絶縁シート。

【請求項 12】

前記板状フィラーが、アルミナ及び窒化ホウ素の内の少なくとも一方である、請求項9～11のいずれか1項に記載の絶縁シート。

40

【請求項 13】

水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有する分散剤(F)をさらに含有する、請求項1～12のいずれか1項に記載の絶縁シート。

【請求項 14】

前記分散剤(F)の前記水素結合性を有する水素原子を含む官能基のpKaが、2～10の範囲内にある、請求項13に記載の絶縁シート。

【請求項 15】

前記ポリマー(A)が、水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有する、請求項1

50

～ 14 のいずれか 1 項に記載の絶縁シート。

【請求項 16】

前記ポリマー (A) の前記水素結合性を有する水素原子を含む官能基の pK_a が 2 ～ 10 の範囲内にある、請求項 15 に記載の絶縁シート。

【請求項 17】

前記ポリマー (A) の前記水素結合性を有する水素原子を含む官能基が、リン酸基、カルボキシル基及びスルホン酸基からなる群から選択された少なくとも 1 種である、請求項 15 又は 16 に記載の絶縁シート。

【請求項 18】

前記ポリマー (A) がフェノキシ樹脂である、請求項 1 ～ 17 のいずれか 1 項に記載の絶縁シート。

10

【請求項 19】

前記フェノキシ樹脂のガラス転移温度が 95 以上である、請求項 18 に記載の絶縁シート。

【請求項 20】

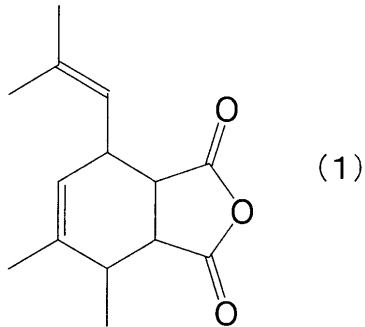
前記硬化剤 (C) が、多脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物、又はテルペン系化合物と無水マレイン酸との付加反応により得られた脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物である、請求項 5 ～ 19 のいずれか 1 項に記載の絶縁シート。

【請求項 21】

20

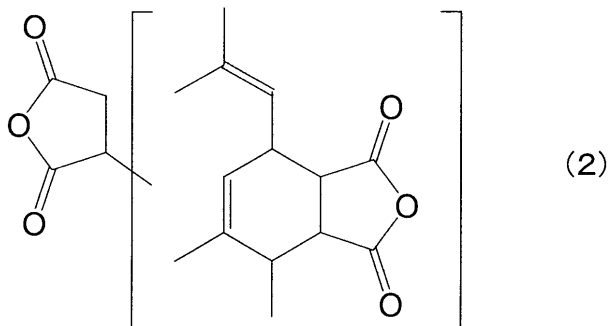
前記硬化剤 (C) が、下記式 (1) ～ (3) の内のいずれかで表される酸無水物である、請求項 20 に記載の絶縁シート。

【化 1】



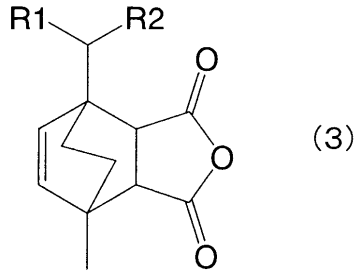
30

【化 2】



40

【化 3】



上記式(3)中、R1及びR2はそれぞれ水素、炭素数1～5のアルキル基又は水酸基を示す。

【請求項22】

前記硬化剤(C)が、メラミン骨格もしくはトリアジン骨格を有するフェノール樹脂、又はアリル基を有するフェノール樹脂である、請求項5～19のいずれか1項に記載の絶縁シート。

【請求項23】

前記樹脂(B)の水酸基当量が6,000以上である、請求項1～22のいずれか1項に記載の絶縁シート。

【請求項24】

未硬化状態の絶縁シートのガラス転移温度が25℃以下であり、未硬化状態の絶縁シートの25℃での曲げ弾性率が10～1,000MPaの範囲内にあり、かつ、絶縁シートが硬化されたときに、絶縁シートの硬化物の25℃での曲げ弾性率が1,000～50,000MPaの範囲内にあり、

回転型動的粘弾性測定装置を用いて測定された25℃での未硬化状態の絶縁シートのtanδが0.1～1.0の範囲内にあり、かつ、未硬化状態の絶縁シートを25℃から250℃まで昇温させた場合の絶縁シートのtanδの最大値が1.0～5.0の範囲内にある、請求項1～23のいずれか1項に記載の絶縁シート。

【請求項25】

熱伝導率が10W/m・K以上の熱伝導体と、
前記熱伝導体の少なくとも一方の面に積層された絶縁層と、
前記絶縁層の前記熱伝導体が積層された面とは反対側の面に積層された導電層とを備え、

前記絶縁層が、請求項1～24のいずれか1項に記載の絶縁シートを硬化させることにより形成されている、積層構造体。

【請求項26】

前記熱伝導体が金属である、請求項25に記載の積層構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝導率が10W/m・K以上の熱伝導体を導電層に接着するのに用いられる絶縁シートに関し、より詳細には、未硬化状態でのハンドリング性に優れており、かつ絶縁破壊特性、熱伝導性、耐熱性、耐酸性及び加工性に優れた硬化物を与える絶縁シート、及び該絶縁シートを用いた積層構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電気機器の小型化及び高性能化が進行している。これに伴って、電子部品の実装密度が高くなってきており、電子部品から発生する熱を放散させる必要が高まっている。熱を放散させる方法として、高い放熱性を有し、かつ熱伝導率が10W/m・K以上のアルミニウム等の熱伝導体を、発熱源に接着する方法が広く採用されている。また、この熱

10

20

30

40

50

伝導体を発熱源に接着するために、絶縁性を有する絶縁接着材料が用いられている。絶縁接着材料には、熱伝導率が高いことが強く求められている。

【0003】

上記絶縁接着材料の一例として、下記の特許文献1には、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂用硬化剤、硬化促進剤、エラストマー及び無機充填剤を含有する接着剤組成物を、ガラスクロスに含浸させた絶縁接着シートが開示されている。

【0004】

ガラスクロスを用いない絶縁接着材料も知られている。例えば、下記の特許文献2の実施例には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、フェノールノボラック、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及びアルミナを含有する絶縁接着剤が開示されている。ここでは、エポキシ樹脂の硬化剤としては、3級アミン、酸無水物、イミダゾール化合物、ポリフェノール樹脂及びマスクイソシアネート等が挙げられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-342238号公報

【特許文献2】特開平8-332696号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に記載の絶縁接着シートでは、ハンドリング性を高めるために、ガラスクロスが用いられている。ガラスクロスを含む絶縁接着シートでは、薄膜化が困難であり、かつレーザー加工又はドリル穴開け加工等の各種加工が困難であった。また、ガラスクロスを含む絶縁接着シートの硬化物の熱伝導率は比較的低いため、十分な放熱性が得られないことがあった。さらに、ガラスクロスに接着剤組成物を含浸させるために、特殊な含浸設備を用意しなければならなかった。

【0007】

特許文献2に記載の絶縁接着剤では、ガラスクロスが用いられていないため、上記のような種々の問題は生じない。しかし、この絶縁接着剤は、未硬化状態ではそれ自体が自立性を有するシートではなかった。このため、絶縁接着剤のハンドリング性が低かった。

【0008】

本発明の目的は、熱伝導率が $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導体を導電層に接着するのに用いられ、未硬化状態でのハンドリング性に優れており、かつ絶縁破壊特性、熱伝導性、耐熱性、耐酸性及び加工性に優れた硬化物を与える絶縁シート、及び該絶縁シートを用いた積層構造体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によれば、熱伝導率が $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導体を導電層に接着するのに用いられる絶縁シートであって、重量平均分子量が $10,000$ 以上であるポリマー(A)と、重量平均分子量が $10,000$ 未満であるエポキシ樹脂(B1)及び重量平均分子量が $10,000$ 未満であるオキセタン樹脂(B2)の内の少なくとも一方の樹脂(B)と、硬化剤(C)と、化学式 MgCO_3 で示される結晶水を含まない炭酸マグネシウム無水塩(D1)、及び該炭酸マグネシウム無水塩(D1)の表面が、有機樹脂、シリコン樹脂又はシリカにより被覆されている被覆体(D2)の内の少なくとも一方の物質(D)とを含有する、絶縁シートが提供される。

【0010】

本発明に係る絶縁シートのある特定の局面では、前記物質(D)以外の無機フィラー(G)がさらに含まれている。

【0011】

10

20

30

40

50

本発明に係る絶縁シートの他の特定の局面では、前記無機フィラー（G）は、アルミナ、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、タルク、マイカ及びハイドロタルサイトからなる群から選択された少なくとも1種である。

【0012】

本発明に係る絶縁シートのさらに他の特定の局面では、前記ポリマー（A）は、芳香族骨格を有し、かつ重量平均分子量が30,000以上であるポリマーである。

【0013】

本発明に係る絶縁シートの他の特定の局面では、前記硬化剤（C）は、フェノール樹脂、又は芳香族骨格もしくは脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物である。

10

【0014】

本発明に係る絶縁シートの他の特定の局面では、前記樹脂（B）は、芳香族骨格を有し、かつ重量平均分子量が600以下であるエポキシモノマー（B1b）及び芳香族骨格を有し、かつ重量平均分子量が600以下であるオキセタンモノマー（B2b）の内の少なくとも一方のモノマーを含む。

【0015】

本発明に係る絶縁シートのさらに他の特定の局面では、前記ポリマー（A）と、前記樹脂（B）と、前記硬化剤（C）とを含む絶縁シート中の樹脂成分の合計100重量%中に、前記ポリマー（A）を20～60重量%の範囲内、前記樹脂（B）を10～60重量%の範囲内、かつ前記ポリマー（A）と前記樹脂（B）とを合計100重量%未満の含有量で含有し、未硬化状態の絶縁シートのガラス転移温度が25以下である。

20

【0016】

本発明に係る絶縁シートのさらに他の特定の局面では、前記物質（D）は、化学式 $MgCO_3$ で示される結晶水を含まない球状の炭酸マグネシウム無水塩（D1d1）、及び該球状の炭酸マグネシウム無水塩（D1d1）の表面が、有機樹脂、シリコン樹脂又はシリカにより被覆されている被覆体（D2d1）の内の少なくとも一方の物質（Dd1）である。

【0017】

本発明に係る絶縁シートの別の特定の局面では、前記物質（D）は、化学式 $MgCO_3$ で示される結晶水を含まない略多面体状の炭酸マグネシウム無水塩（D1b2）、及び該略多面体状の炭酸マグネシウム無水塩（D1d2）の表面が、有機樹脂、シリコン樹脂又はシリカにより被覆されている被覆体（D2d2）の内の少なくとも一方の物質（Dd2）であり、前記物質（D）以外の無機フィラー（G）がさらに含まれており、該無機フィラー（G）が板状フィラーである。

30

【0018】

前記物質（Dd2）の平均粒子径は0.1～40 μm の範囲内にあり、前記板状フィラーの平均長径は0.1～10 μm の範囲内にあることが好ましい。前記物質（Dd2）と前記板状フィラーとは体積比で70：30～99：1で含まれており、前記物質（Dd2）と前記板状フィラーとは合計で60～90体積%含まれていることが好ましい。前記板状フィラーは、アルミナ及び窒化ホウ素の内の少なくとも一方であることが好ましい。このような形状、大きさ又は種類等を満たす物質（Dd2）と板状フィラーとの組み合わせにより、絶縁シートの硬化物の放熱性を効果的に高めることができる。

40

【0019】

本発明に係る絶縁シートのさらに他の特定の局面では、水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有する分散剤（F）がさらに含まれている。分散剤（F）の前記水素結合性を有する水素原子を含む官能基の pK_a は2～10の範囲内にあることが好ましい。このような分散剤（F）の使用により、絶縁シートの硬化物の熱伝導性及び絶縁破壊特性をより一層高めることができる。

【0020】

50

上記ポリマー(A)は、水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有することが好ましい。ポリマー(A)の上記水素結合性を有する水素原子を含む官能基は、リン酸基、カルボキシル基及びスルホン酸基からなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。このようなポリマー(A)の使用により、絶縁シートの硬化物の絶縁破壊特性及び熱伝導性をより一層高めることができる。

【0021】

上記ポリマー(A)は、フェノキシ樹脂であることが好ましい。フェノキシ樹脂の使用により、絶縁シートの硬化物の耐熱性をより一層高めることができる。また、上記フェノキシ樹脂のガラス転移温度は、95以上であることが好ましい。この場合には、樹脂の熱劣化をより一層抑制できる。

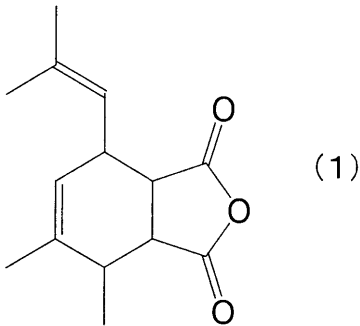
10

【0022】

上記硬化剤(C)は、多脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物、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た脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物であることが好ましい。また、上記硬化剤(C)は、下記式(1)~(3)の内のいずれかで表される酸無水物であることがより好ましい。これらの好ましい硬化剤(C)の使用により、絶縁シートの柔軟性、耐湿性又は接着性をより一層高めることができる。

【0023】

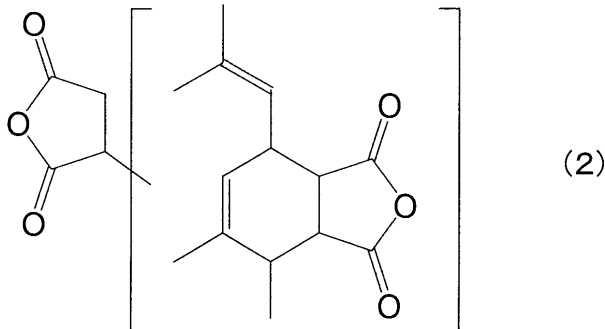
【化1】



20

【0024】

【化2】

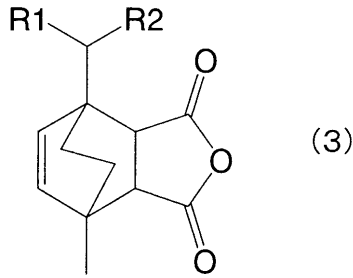


30

【0025】

40

【化3】



10

【0026】

上記式(3)中、R1及びR2はそれぞれ水素、炭素数1～5のアルキル基又は水酸基を示す。

【0027】

上記硬化剤(C)は、メラミン骨格もしくはトリアジン骨格を有するフェノール樹脂、又はアリル基を有するフェノール樹脂であることが好ましい。この好ましい硬化剤(C)の使用により、絶縁シートの硬化物のシート柔軟性及び難燃性をより一層高めることができる。

【0028】

上記樹脂(B)の水酸基当量は6,000以上であることが好ましい。この場合には、未硬化状態の絶縁シートのハンドリング性をより一層高めることができる。また、貯蔵時に硬化が進行しても、取扱い時に絶縁シートに割れが発生するまでには至らず、未硬化状態の絶縁シートの貯蔵安定性を高めることができる。

20

【0029】

本発明に係る絶縁シートの別の特定の局面では、未硬化状態の絶縁シートのガラス転移温度が25以下であり、未硬化状態の絶縁シートの25での曲げ弾性率が10～1,000MPaの範囲内にあり、かつ、絶縁シートが硬化されたときに、絶縁シートの硬化物の25での曲げ弾性率が1,000～50,000MPaの範囲内にあり、回転型動的粘弾性測定装置を用いて測定された25での未硬化状態の絶縁シートのtanδが0.1～1.0の範囲内にあり、かつ、未硬化状態の絶縁シートを25から250まで昇温させた場合の絶縁シートのtanδの最大値が1.0～5.0の範囲内にある。

30

【0030】

本発明に係る積層構造体は、熱伝導率が10W/m・K以上の熱伝導体と、前記熱伝導体の少なくとも一方の面に積層された絶縁層と、前記絶縁層の前記熱伝導体が積層された面とは反対側の面に積層された導電層とを備え、前記絶縁層が、本発明に従って構成された絶縁シートを硬化させることにより形成されている。

【0031】

本発明に係る積層構造体では、前記熱伝導体は金属であることが好ましい。

【発明の効果】

【0032】

本発明に係る絶縁シートでは、上記(A)～(D)成分が含有されているので、未硬化状態の絶縁シートのハンドリング性を高めることができる。さらに、本発明に係る絶縁シートを硬化させることにより形成された硬化物の絶縁破壊特性、熱伝導性、耐熱性、耐酸性及び加工性を高めることができる。

40

【0033】

本発明に係る積層構造体では、熱伝導率が10W/m・K以上の熱伝導体の少なくとも一方の面に、絶縁層を介して導電層が積層されており、該絶縁層が、本発明に従って構成された絶縁シートを硬化させることにより形成されているので、導電層側からの熱が絶縁層を介して上記熱伝導体に伝わりやすい。このため、該熱伝導体によって熱を効率的に放散させることができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係る積層構造体を模式的に示す部分切欠正面断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0035】

本願発明者らは、重量平均分子量が10,000以上であるポリマー(A)と、重量平均分子量が10,000未満であるエポキシ樹脂(B1)及び重量平均分子量が10,000未満であるオキセタン樹脂(B2)の内の少なくとも一方の樹脂(B)と、硬化剤(C)と、化学式 $MgCO_3$ で示される結晶水を含まない炭酸マグネシウム無水塩(D1)及び該炭酸マグネシウム無水塩(D1)の表面が、有機樹脂、シリコン樹脂又はシリカにより被覆されている被覆体(D2)の内の少なくとも一方の物質(D)とを含む組成を採用することによって、未硬化状態の絶縁シートのハンドリング性を高めることができ、かつ絶縁シートの硬化物の絶縁破壊特性、熱伝導性、耐熱性、耐酸性及び加工性を高めることができることを見出した。

10

【0036】

また、本願発明者らは、上記物質(D)と、上記物質(D)以外の無機フィラー(G)との併用により、高い加工性を確保しつつ、絶縁シートの硬化物の熱伝導性をより一層高めることができることを見出した。

【0037】

さらに、本願発明者らは、物質(D)が、化学式 $MgCO_3$ で示される結晶水を含まない球状の炭酸マグネシウム無水塩(D1d1)、及び該球状の炭酸マグネシウム無水塩(D1d1)の表面が、有機樹脂、シリコン樹脂又はシリカにより被覆されている被覆体(D2d1)の内の少なくとも一方の物質(Dd1)である場合に、物質(Dd1)を高密度で充填させることができ、かつ絶縁シートの硬化物の加工性を良好にすることができることも見出した。物質(Dd1)が高密度で充填されている場合には、絶縁シートの硬化物の放熱性をより一層高めることができる。

20

【0038】

以下、本発明の詳細を説明する。

【0039】

本発明に係る絶縁シートは、芳香族骨格を有し、かつ重量平均分子量が10,000以上であるポリマー(A)と、重量平均分子量が10,000未満であるエポキシ樹脂(B1)及び重量平均分子量が10,000未満であるオキセタン樹脂(B2)の内の少なくとも一方の樹脂(B)と、硬化剤(C)と、化学式 $MgCO_3$ で示される結晶水を含まない炭酸マグネシウム無水塩(D1)、及び該炭酸マグネシウム無水塩(D1)の表面が、有機樹脂、シリコン樹脂又はシリカにより被覆されている被覆体(D2)の内の少なくとも一方の物質(D)とを含有する。

30

【0040】

(ポリマー(A))

本発明に係る絶縁シートに含まれている上記ポリマー(A)は、重量平均分子量が10,000以上であれば特に限定されない。ポリマー(A)は、芳香族骨格を有することが好ましい。ポリマー(A)が芳香族骨格を有する場合には、芳香族骨格をポリマー全体の中に有していればよく、主鎖骨格内に有していてもよく、側鎖中に有していてもよい。ポリマー(A)は、芳香族骨格を主鎖骨格内に有することが好ましい。この場合には、絶縁シートの硬化物の耐熱性をより一層高めることができる。ポリマー(A)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。

40

【0041】

上記芳香族骨格は特に限定されない。上記芳香族骨格の具体例としては、ナフタレン骨格、フルオレン骨格、ピフェニル骨格、アントラセン骨格、ピレン骨格、キサンテン骨格、アダマンタン骨格又はビスフェノールA型骨格等が挙げられる。なかでも、ピフェニル

50

骨格又はフルオレン骨格が好ましい。この場合には、絶縁シートの硬化物の耐熱性をより一層高めることができる。

【0042】

上記ポリマー(A)として、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂等を用いることができる。

【0043】

上記熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂は、特に限定されない。上記熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂としては、例えば、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン又はポリエーテルケトン等の熱可塑性樹脂が挙げられる。また、上記熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂として、熱可塑性ポリイミド、熱硬化性ポリイミド、ベンゾオキサジン、又はポリベンゾオキサゾールとベンゾオキサジンの反応物などのスーパーエンブラと呼ばれている耐熱性樹脂群等を使用できる。上記熱可塑性樹脂は、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。上記熱硬化性樹脂は、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。熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の内のいずれか一方が用いられてもよく、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とが併用されてもよい。

10

【0044】

上記ポリマー(A)は、スチレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体又はフェノキシ樹脂であることが好ましく、フェノキシ樹脂であることがより好ましい。この場合には、絶縁シートの硬化物の酸化劣化を防止でき、かつ耐熱性をより一層高めることができる。

【0045】

上記スチレン系重合体として、具体的には、スチレン系モノマーの単独重合体、又はスチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合体等を用いることができる。中でも、スチレン-メタクリル酸グリシジルの構造を有するスチレン系重合体が好ましい。

20

【0046】

上記スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン又は3,4-ジクロロスチレン等が挙げられる。

30

【0047】

上記アクリル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸グリシジル、-ヒドロキシアクリル酸エチル、-アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル又はメタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0048】

上記フェノキシ樹脂は、具体的には、例えばエピハロヒドリンと2価フェノール化合物とを反応させて得られる樹脂、又は2価のエポキシ化合物と2価のフェノール化合物とを反応させて得られる樹脂である。

40

【0049】

上記フェノキシ樹脂は、ビスフェノールA型骨格、ビスフェノールF型骨格、ビスフェノールA/F混合型骨格、ナフタレン骨格、フルオレン骨格、ビフェニル骨格、アントラセン骨格、ピレン骨格、キサンテン骨格、アダマンタン骨格及びジシクロペンタジエン骨格からなる群から選択された少なくとも1つの骨格を有することが好ましい。中でも、上記フェノキシ樹脂は、ビスフェノールA型骨格、ビスフェノールF型骨格、ビスフェノールA/F混合型骨格、ナフタレン骨格、フルオレン骨格及びビフェニル骨格からなる群から選択された少なくとも1種の骨格を有することがより好ましく、フルオレン骨格及びビ

50

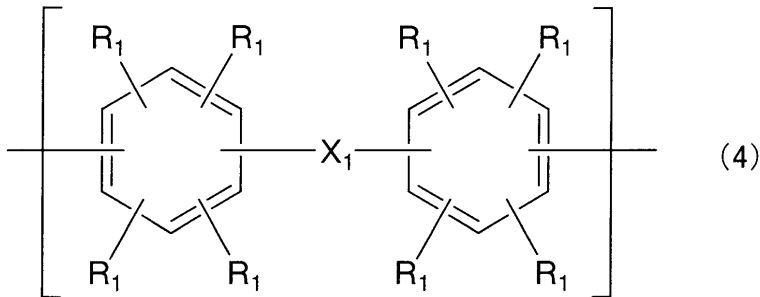
フェニル骨格の内の少なくとも一方を有することが更に好ましい。これらの好ましい骨格を有するフェノキシ樹脂の使用により、絶縁シートの硬化物の耐熱性をより一層高めることができる。

【0050】

上記フェノキシ樹脂は、主鎖中に多環式芳香族骨格を有することが好ましい。また、上記フェノキシ樹脂は、下記式(4)～(9)で表される骨格の内の少なくとも1つの骨格を主鎖中に有することがより好ましい。

【0051】

【化4】



10

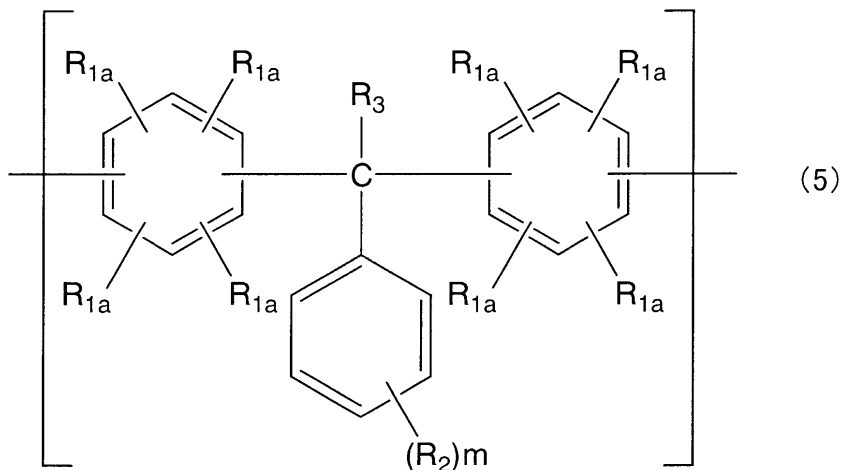
【0052】

上記式(4)中、 R_1 は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基又はハロゲン原子であり、 X_1 は単結合、炭素数1～7の2価の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-CO-$ である。

20

【0053】

【化5】



30

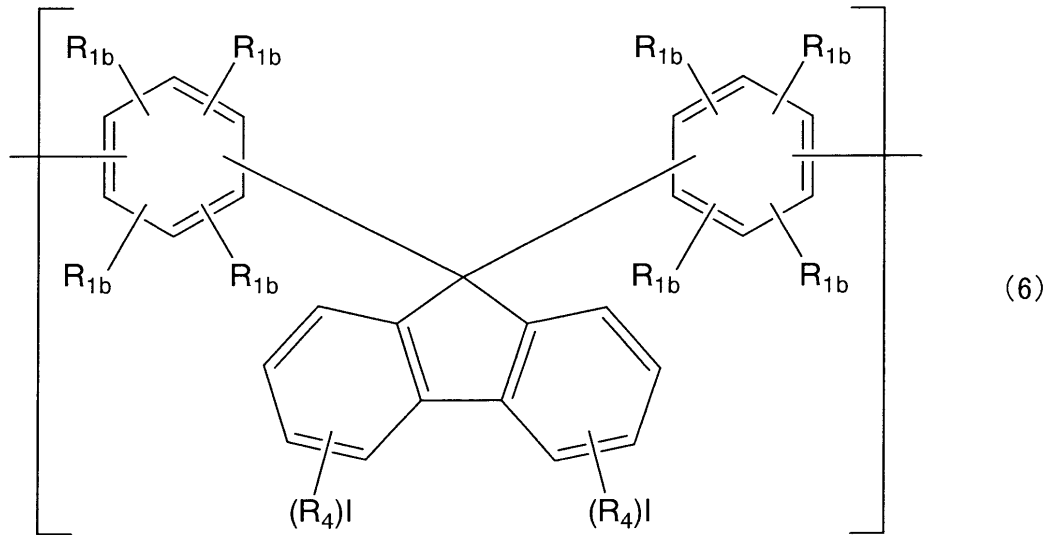
【0054】

上記式(5)中、 R_{1a} は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基又はハロゲン原子であり、 R_2 は、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基又はハロゲン原子であり、 R_3 は、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基であり、 m は0～5の整数である。

40

【0055】

【化6】



10

【0056】

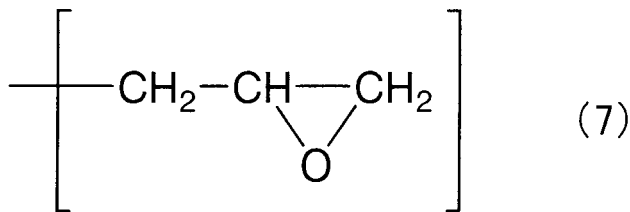
上記式(6)中、 R_{1b} は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1~10の炭化水素基又はハロゲン原子であり、 R_4 は互いに同一であっても異なってもよく水素原子、炭素数1~10の炭化水素基又はハロゲン原子であり、 l は0~4

20

の整数である。

【0057】

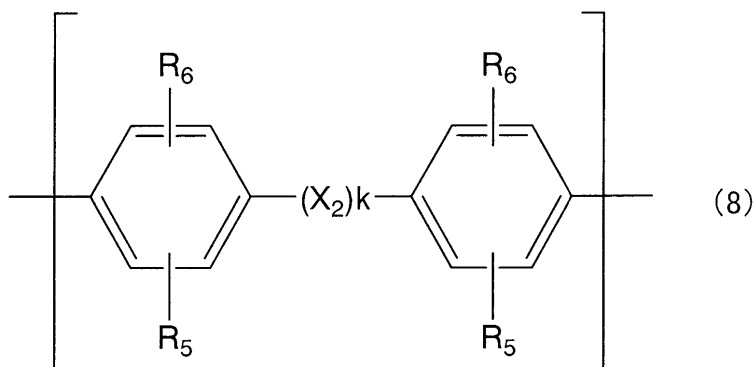
【化7】



30

【0058】

【化8】



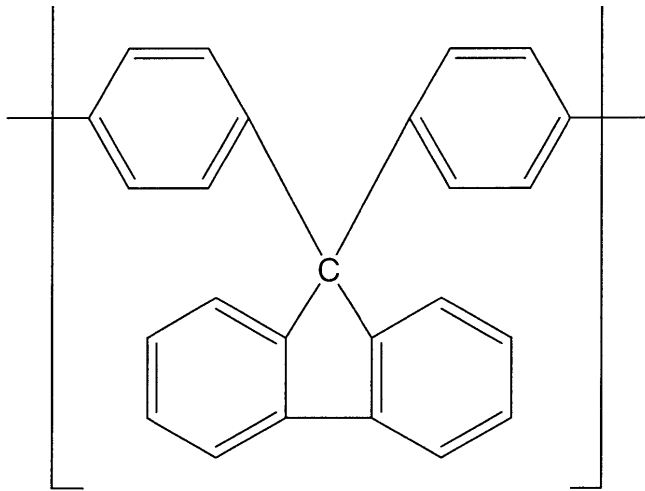
40

【0059】

上記式(8)中、 R_5 及び R_6 は水素原子、炭素数1~5のアルキル基又はハロゲン原子であり、 X_2 は $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、又は $-O-$ であり、 k は0又は1である。

【0060】

【化9】



(9)

10

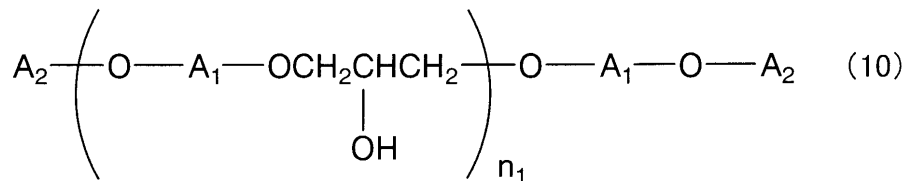
【0061】

上記ポリマー(A)として、例えば、下記式(10)又は下記式(11)で表されるフェノキシ樹脂が好適に用いられる。

【0062】

【化10】

20



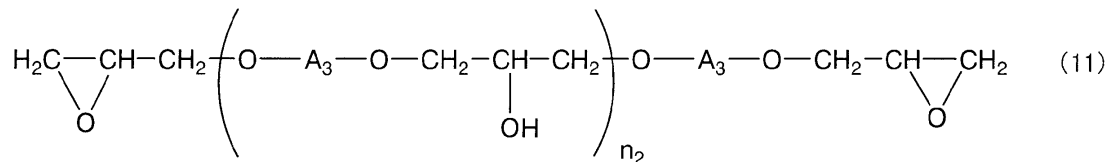
【0063】

上記式(10)中、 A_1 は上記式(4)~(6)の内のいずれかで表される構造を有し、かつその構成は上記式(4)で表される構造が0~60モル%、上記式(5)で表される構造が5~95モル%、及び上記式(6)で表される構造が5~95モル%であり、 A_2 は水素原子、又は上記式(7)で表される基であり、 n_1 は平均値で25~500の数である。

30

【0064】

【化11】



40

【0065】

上記式(11)中、 A_3 は上記式(8)又は上記式(9)で表される構造を有し、 n_2 は少なくとも2以上の値である。

【0066】

上記ポリマー(A)のガラス転移温度 T_g は、60~200の範囲内にあることが好ましく、90~180の範囲内にあることがより好ましい。ポリマー(A)の T_g が低すぎると、樹脂が熱劣化することがある。ポリマー(A)の T_g が高すぎると、ポリマー(A)と他の樹脂との相溶性が悪くなる。この結果、未硬化状態の絶縁シートのハンドリング性、並びに絶縁シートの硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。

【0067】

50

上記ポリマー(A)がフェノキシ樹脂である場合には、フェノキシ樹脂のガラス転移温度Tgは、95以上であることが好ましく、110~200の範囲内にあることがより好ましく、110~180の範囲内にあることがさらに好ましい。フェノキシ樹脂のTgが低すぎると、樹脂が熱劣化することがある。フェノキシ樹脂のTgが高すぎると、フェノキシ樹脂と他の樹脂との相溶性が悪くなる。この結果、未硬化状態の絶縁シートのハンドリング性、並びに絶縁シートの硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。

【0068】

上記ポリマー(A)は、水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有することが好ましい。水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有するポリマーは、物質(D)又は無機フィラー(G)との親和性が高い。従って、絶縁シート中での物質(D)又は無機フィラー(G)の分散性、およびポリマー(A)と物質(D)又は無機フィラー(G)との密着性を高めることができる。このため、物質(D)又は無機フィラー(G)と樹脂層の界面に空隙などが発生せず、絶縁シートの硬化物の絶縁破壊特性及び熱伝導性をより一層高めることができる。

10

【0069】

上記ポリマー(A)の上記水素結合性を有する水素原子を含む官能基としては、例えば、水酸基(pKa=16)、リン酸基(pKa=7)、カルボキシル基(pKa=4)又はスルホン酸基(pKa=2)等が挙げられる。

【0070】

上記ポリマー(A)の上記水素結合性を有する水素原子を含む官能基は、水酸基、リン酸基、カルボキシル基及びスルホン酸基からなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましく、リン酸基、カルボキシル基及びスルホン酸基からなる群から選択された少なくとも1種であることがより好ましい。これらの好ましい官能基を有するポリマー(A)の使用により、絶縁シートの硬化物の絶縁破壊特性及び熱伝導性をより一層高めることができる。

20

【0071】

絶縁シート硬化物の絶縁破壊特性及び熱伝導性をさらに一層高めることができるので、ポリマー(A)の上記水素結合性を有する水素原子を含む官能基は、カルボキシル基又はリン酸基であることが好ましい。

【0072】

上記水素結合性を有する水素原子を含む官能基のpKaは、2~10の範囲内にあることが好ましく、3~9の範囲内にあることがより好ましい。pKaが2未満であると、ポリマー(A)の酸性度が高すぎて、樹脂成分中のエポキシ成分及びオキセタン成分の反応が促進されやすい。このため、絶縁シートを未硬化状態で貯蔵した場合に、絶縁シートの貯蔵安定性が不足することがある。pKaが10を超えると、絶縁シート中での物質(D)又は無機フィラー(G)の分散性を高める効果が不足することがある。このため、絶縁シートの硬化物の絶縁破壊特性及び熱伝導性を十分に高めることが困難になることがある。

30

【0073】

上記水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有するポリマー(A)としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基又は水酸基などの水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有する重合体等が挙げられる。このような重合体を得る方法としては、例えば水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有する単量体と他の単量体とを共重合する方法、ベースとなる幹ポリマーに水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有する単量体をグラフト共重合する方法、又は水素結合性を有する水素原子を含む官能基の誘導基を有するポリマーの該誘導基を、上記水素結合性を有する水素原子を含む官能基に変換する方法等が挙げられる。

40

【0074】

上記水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有するポリマーの具体例としては、カルボン酸基含有スチレン系ポリマー、カルボン酸基含有フェノキシ樹脂、カルボン酸基含

50

有ポリエステル、カルボン酸基含有ポリエーテル、カルボン酸基含有(メタ)アクリル系ポリマー、カルボン酸基含有脂肪族系ポリマー、カルボン酸基含有ポリシロキサン系ポリマー、リン酸基含有スチレン系ポリマー、リン酸基含有フェノキシ樹脂、リン酸基含有ポリエステル、リン酸基含有ポリエーテル、リン酸基含有(メタ)アクリル系ポリマー、リン酸基含有脂肪族系ポリマー、リン酸基含有ポリシロキサン系ポリマー、スルホン酸基含有スチレン系ポリマー、リン酸基含有フェノキシ樹脂、スルホン酸基含有ポリエステル、スルホン酸基含有ポリエーテル、スルホン酸基含有(メタ)アクリル系ポリマー、スルホン酸基含有脂肪族系ポリマー、スルホン酸基含有ポリシロキサン系ポリマー、水酸基含有スチレン系ポリマー、水酸基含有フェノキシ樹脂、水酸基含有ポリエステル、水酸基含有ポリエーテル、水酸基含有(メタ)アクリル系ポリマー、水酸基含有脂肪族系ポリマー又は水酸基含有ポリシロキサン系ポリマー等が挙げられる。上記水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有するポリマー(A)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。

10

【0075】

上記ポリマー(A)の重量平均分子量は、10,000以上である。ポリマー(A)の重量平均分子量は、30,000以上であることが好ましく、30,000~1,000,000の範囲内にあることがより好ましく、40,000~250,000の範囲内にあることがさらに好ましい。ポリマー(A)の重量平均分子量が小さすぎると、絶縁シートが熱劣化することがある。ポリマー(A)の重量平均分子量が大きすぎると、ポリマー(A)と他の樹脂との相溶性が悪くなる。この結果、絶縁シートのハンドリング性、並びに絶縁シートの硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。

20

【0076】

ポリマー(A)と、樹脂(B)と、硬化剤(C)とを含む絶縁シートに含まれている全樹脂成分(以下、全樹脂成分Xと略記することがある)の合計100重量%中に、ポリマー(A)は20~60重量%の範囲内で含有されることが好ましく、30~50重量%の範囲内で含有されることが好ましい。ポリマー(A)は上記範囲内で、ポリマー(A)と樹脂(B)との合計が100重量%未満となる含有量で含有されることが好ましい。ポリマー(A)の含有量が少なすぎると、未硬化状態の絶縁シートのハンドリング性が低下する傾向がある。ポリマー(A)の含有量が多すぎると、物質(D)の分散が困難になることがある。なお、上記全樹脂成分Xとは、ポリマー(A)、エポキシ樹脂(B1)、オキセタン樹脂(B2)、硬化剤(C)及び必要に応じて添加される他の樹脂成分の総和をいう。

30

【0077】

(樹脂(B))

本発明に係る絶縁シートは、エポキシ樹脂(B1)及びオキセタン樹脂(B2)の内の少なくとも一方の樹脂(B)を含有する。樹脂(B)として、エポキシ樹脂(B1)のみが用いられてもよく、オキセタン樹脂(B2)のみが用いられてもよく、エポキシ樹脂(B1)とオキセタン樹脂(B2)との双方が用いられてもよい。

【0078】

上記エポキシ樹脂(B1)の重量平均分子量は10,000未満である。エポキシ樹脂(B1)は重量平均分子量が10,000未満であれば特に限定されない。エポキシ樹脂(B1)として、芳香族骨格を有し、かつ重量平均分子量が600以下であるエポキシモノマー(B1b)が好適に用いられる。

40

【0079】

上記エポキシ樹脂(B1)の具体例としては、ビスフェノール骨格を有するエポキシモノマー、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシモノマー、ナフタレン骨格を有するエポキシモノマー、アダマンテン骨格を有するエポキシモノマー、フルオレン骨格を有するエポキシモノマー、ピフェニル骨格を有するエポキシモノマー、バイ(グリシジルオキシフェニル)メタン骨格を有するエポキシモノマー、キサンテン骨格を有するエポキシモノマー、アントラセン骨格を有するエポキシモノマー、又はピレン骨格を有するエポキシ

50

モノマー等が挙げられる。エポキシ樹脂 (B 1) 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。

【 0 0 8 0 】

上記ビスフェノール骨格を有するエポキシモノマーとしては、例えば、ビスフェノール A 型、ビスフェノール F 型又はビスフェノール S 型のビスフェノール骨格を有するエポキシモノマー等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

上記ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシモノマーとしては、ジシクロペンタジエンジオキソド、又はジシクロペンタジエン骨格を有するフェノールノボラックエポキシモノマー等が挙げられる。

10

【 0 0 8 2 】

上記ナフタレン骨格を有するエポキシモノマーとしては、1 - グリシジルナフタレン、2 - グリシジルナフタレン、1, 2 - ジグリシジルナフタレン、1, 5 - ジグリシジルナフタレン、1, 6 - ジグリシジルナフタレン、1, 7 - ジグリシジルナフタレン、2, 7 - ジグリシジルナフタレン、トリグリシジルナフタレン、又は 1, 2, 5, 6 - テトラグリシジルナフタレン等が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

上記アダマンテン骨格を有するエポキシモノマーとしては、1, 3 - ビス (4 - グリシジルオキシフェニル) アダマンテン、又は 2, 2 - ビス (4 - グリシジルオキシフェニル) アダマンテン等が挙げられる。

20

【 0 0 8 4 】

上記フルオレン骨格を有するエポキシモノマーとしては、9, 9 - ビス (4 - グリシジルオキシフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス (4 - グリシジルオキシ - 3 - メチルフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス (4 - グリシジルオキシ - 3 - クロロフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス (4 - グリシジルオキシ - 3 - プロモフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス (4 - グリシジルオキシ - 3 - フルオロフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス (4 - グリシジルオキシ - 3 - メトキシフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス (4 - グリシジルオキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス (4 - グリシジルオキシ - 3, 5 - ジクロロフェニル) フルオレン、又は 9, 9 - ビス (4 - グリシジルオキシ - 3, 5 - ジプロモフェニル) フルオレン等が挙げられる。

30

【 0 0 8 5 】

上記ビフェニル骨格を有するエポキシモノマーとしては、4, 4' - ジグリシジルビフェニル、又は 4, 4' - ジグリシジル - 3, 3', 5, 5' - テトラメチルビフェニル等が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

上記バイ (グリシジルオキシフェニル) メタン骨格を有するエポキシモノマーとしては、1, 1' - バイ (2, 7 - グリシジルオキシナフチル) メタン、1, 8' - バイ (2, 7 - グリシジルオキシナフチル) メタン、1, 1' - バイ (3, 7 - グリシジルオキシナフチル) メタン、1, 8' - バイ (3, 7 - グリシジルオキシナフチル) メタン、1, 1' - バイ (3, 5 - グリシジルオキシナフチル) メタン、1, 8' - バイ (3, 5 - グリシジルオキシナフチル) メタン、1, 2' - バイ (2, 7 - グリシジルオキシナフチル) メタン、1, 2' - バイ (3, 7 - グリシジルオキシナフチル) メタン、又は 1, 2' - バイ (3, 5 - グリシジルオキシナフチル) メタン等が挙げられる。

40

【 0 0 8 7 】

上記キサンテン骨格を有するエポキシモノマーとしては、1, 3, 4, 5, 6, 8 - ヘキサメチル - 2, 7 - ビス - オキシラニルメトキシ - 9 - フェニル - 9 H - キサンテン等が挙げられる。

【 0 0 8 8 】

上記オキセタン樹脂 (B 2) の重量平均分子量は 10, 000 未満である。オキセタン樹脂 (B 2) は重量平均分子量が 10, 000 未満であれば特に限定されない。オキセタ

50

ン樹脂（B2）として、芳香族骨格を有し、かつ重量平均分子量が600以下であるオキセタンモノマー（B2b）が好適に用いられる。

【0089】

上記オキセタン樹脂（B2）の具体例としては、例えば、4,4'-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル]ビフェニル、1,4-ベンゼンジカルボン酸ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メチル]エステル、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル]ベンゼン、又はオキセタン化フェノールノボラック等が挙げられる。オキセタン樹脂（B2）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。

【0090】

上記樹脂（B）の水酸基当量は6,000以上であることが好ましい。この場合には、未硬化状態の絶縁シートのハンドリング性をより一層高くすることができる。上記樹脂（B）の水酸基当量は6,500以上であることがより好ましく、7,000以上であることがさらに好ましく、15,000以上であることが最も好ましい。

【0091】

上記樹脂（B）の水酸基当量は、高速液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS）、又は¹H-核磁気共鳴スペクトル（¹H-NMR）により、樹脂（B）全体に対する水酸基量をWモル%として定量し、下記式により求めた値である。

【0092】

$$\text{水酸基当量} = (\text{重量平均分子量} / W) \times 100$$

上記樹脂（B）の理論化学構造純度は90%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましく、97%以上であることがさらに好ましい。上記樹脂（B）の理論化学構造純度が大きいほど、未硬化状態の絶縁シートのハンドリング性をより一層高くすることができる。

【0093】

上記「樹脂（B）の理論化学構造純度」は、具体的には、水酸基を持たず、三員環（エポキシ）又は四員環（オキセタン）の環状エーテル構造を有する物質の割合を示す。

【0094】

上記樹脂（B）は、蒸留されたエポキシ樹脂及び蒸留されたオキセタン樹脂の内の少なくとも一方の樹脂であることが好ましく、蒸留されたエポキシ樹脂であることがより好ましい。この場合には、未硬化状態の絶縁シートのハンドリング性をより一層高くすることができる。

【0095】

エポキシ樹脂（B1）及びオキセタン樹脂（B2）の重量平均分子量、すなわち樹脂（B）の重量平均分子量は、10,000未満である。樹脂（B）の重量平均分子量は、600以下であることが好ましい。樹脂（B）の重量平均分子量の好ましい下限は200、より好ましい上限は550である。樹脂（B）の重量平均分子量が小さすぎると、樹脂（B）の揮発性が高すぎて絶縁シートの取扱い性が低下することがある。樹脂（B）の重量平均分子量が大きすぎると、絶縁シートが固くかつ脆くなったり、絶縁シートの硬化物の接着性が低下したりすることがある。

【0096】

上記全樹脂成分Xの合計100重量%中に、樹脂（B）は10～60重量%の範囲内で含有されることが好ましく、10～40重量%の範囲内で含有されることが好ましい。樹脂（B）は上記範囲内でポリマー（A）と樹脂（B）との合計が100重量%未満となる含有量で含有されることが好ましい。樹脂（B）の含有量が少なすぎると、絶縁シートの硬化物の接着性及び耐熱性が低下する傾向がある。樹脂（B）の含有量が多すぎると、絶縁シートの柔軟性が低下することがある。

【0097】

上記樹脂（B）は、芳香族骨格を有し、かつ重量平均分子量が600以下であるエポキシモノマー（B1b）、及び芳香族骨格を有し、かつ重量平均分子量が600以下である

10

20

30

40

50

オキセタンモノマー (B 2 b) の内の少なくとも一方のモノマーを含むことが好ましい。

【 0 0 9 8 】

樹脂 (B) は、芳香族骨格を有し、かつ重量平均分子量が 6 0 0 以下であるエポキシモノマー (B 1 b) 及び芳香族骨格を有し、かつ重量平均分子量が 6 0 0 以下であるオキセタンモノマー (B 2 b) の内の少なくとも一方のモノマーを 4 0 ~ 1 0 0 重量%の範囲内で含むことが好ましく、6 0 ~ 1 0 0 重量%の範囲内で含むことがより好ましく、8 0 ~ 1 0 0 重量%の範囲内で含むことが特に好ましい。エポキシモノマー (B 1 b) 及びオキセタンモノマー (B 2 b) の含有量が上記好ましい範囲内にある場合には、絶縁シートの柔軟性、並びに絶縁シートの硬化物の接着性及び耐熱性をより一層高めることができる。

【 0 0 9 9 】

(硬化剤 (C))

本発明に係る絶縁シートに含まれている硬化剤 (C) は特に限定されない。硬化剤 (C) は、フェノール樹脂、又は芳香族骨格もしくは脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物であることが好ましい。この好ましい硬化剤 (C) の使用により、耐熱性、耐湿性及び電気物性のバランスに優れた絶縁シートの硬化物を得ることができる。硬化剤 (C) 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。

【 0 1 0 0 】

上記フェノール樹脂は、特に限定されない。上記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、絶縁シート柔軟性及び難燃性をより一層高めることができるので、メラミン骨格を有するフェノール樹脂、トリアジン骨格を有するフェノール樹脂、又はアリル基を有するフェノール樹脂が好ましい。

【 0 1 0 1 】

上記フェノール樹脂の市販品としては、MEH - 8 0 0 5、MEH - 8 0 1 0 及び NEH - 8 0 1 5 (以上いずれも明和化成社製)、YLH 9 0 3 (ジャパンエポキシレジン社製)、LA 7 0 5 2、LA - 7 0 5 4、LA - 7 7 5 1、LA - 1 3 5 6 及び LA - 3 0 1 8 - 5 0 P (以上いずれも DIC 社製)、並びに PS 6 3 1 3 及び PS 6 4 9 2 (群栄化学社製) 等が挙げられる。

【 0 1 0 2 】

芳香族骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物は、特に限定されない。芳香族骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物としては、例えば、スチレンノ無水マレイン酸コポリマー、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ピロメリット酸無水物、トリメリット酸無水物、4, 4' - オキシジフタル酸無水物、フェニルエチニルフタル酸無水物、グリセロールビス (アンヒドロトリメリテート) モノアセテート、エチレングリコールビス (アンヒドロトリメリテート)、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、又はトリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。なかでも、メチルナジック酸無水物又はトリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸が好ましい。メチルナジック酸無水物又はトリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸の使用により、絶縁シートの硬化物の耐水性を高めることができる。

【 0 1 0 3 】

上記芳香族骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物の市販品としては、SMA レジン EF 3 0、SMA レジン EF 4 0、SMA レジン EF 6 0 及び SMA レジン EF 8 0 (以上いずれもサートマー・ジャパン社製)、ODPA - M 及び PEPA (以上いずれもマナック社製)、リカジット MTA - 1 0、リカジット MTA -

10

20

30

40

50

15、リカジットTMTA、リカジットTMEG-100、リカジットTMEG-200、リカジットTMEG-300、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HT-1A、リカジットHH、リカジットMH-700、リカジットMT-500、リカジットDSDA及びリカジットTDA-100（以上いずれも新日本理化社製）、並びにEPICLON B4400、EPICLON B650、及びEPICLON B570（以上いずれもDIC社製）等が挙げられる。

【0104】

上記脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物は、多脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物もしくは該酸無水物の変性物、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、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物であることが好ましい。この場合には、絶縁シートの柔軟性、耐湿性又は接着性をより一層高めることができる。また、上記脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物としては、メチルナジック酸無水物、ジシクロペンタジエン骨格を有する酸無水物又は該酸無水物の変性物等も挙げられる。

10

【0105】

上記脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物又は該酸無水物の変性物の市販品としては、リカジットHNA及びリカジットHNA-100（以上いずれも新日本理化社製）、並びにエピキュアYH306、エピキュアYH307、エピキュアYH308H及びエピキュアYH309（以上いずれもジャパンエポキシレジン社製）等が挙げられる。

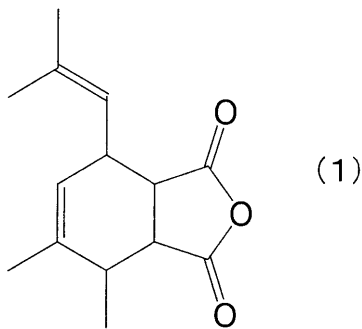
20

【0106】

また、上記硬化剤（C）は、下記式（1）～（3）の内のいずれかで表される酸無水物であることがより好ましい。この好ましい硬化剤（C）の使用により、絶縁シートの柔軟性、耐湿性又は接着性をより一層高めることができる。

【0107】

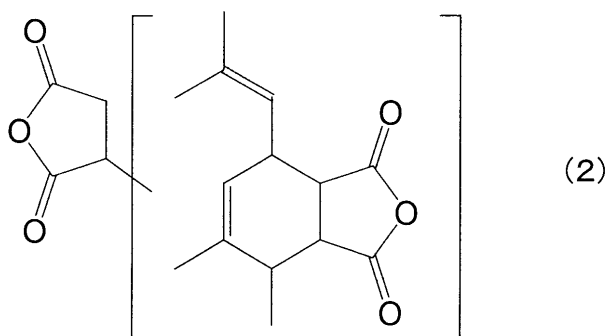
【化1】



30

【0108】

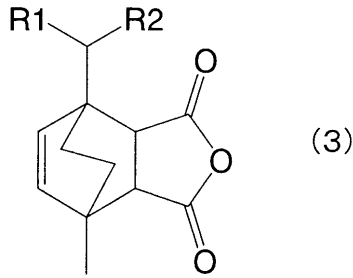
【化2】



40

【0109】

【化 3】



10

【0110】

上記式(3)中、R1及びR2はそれぞれ水素、炭素数1～5のアルキル基又は水酸基を示す。

【0111】

硬化速度や硬化物の物性などを調整するために、上記硬化剤と硬化促進剤とを併用してもよい。

【0112】

上記硬化促進剤は特に限定されない。硬化促進剤の具体例としては、例えば、3級アミン、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアジン類、有機リン系化合物、4級ホスホニウム塩類又は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、上記硬化促進剤としては、有機金属化合物類、4級アンモニウム塩類又は金属ハロゲン化物等が挙げられる。上記有機金属化合物類としては、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫又はアルミニウムアセチルアセトン錯体等が挙げられる。

20

【0113】

上記硬化促進剤として、高融点のイミダゾール硬化促進剤、高融点の分散型潜在性硬化促進剤、マイクロカプセル型潜在性硬化促進剤、アミン塩型潜在性硬化促進剤、又は高温解離型かつ熱カチオン重合型潜在性硬化促進剤等を使用できる。上記硬化促進剤は、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。

【0114】

上記高融点の分散型潜在性促進剤としては、ジシアンジアミド又はアミンがエポキシモノマー等に付加されたアミン付加型促進剤等が挙げられる。上記マイクロカプセル型潜在性促進剤としては、イミダゾール系、リン系又はホスフィン系の促進剤の表面がポリマーにより被覆されたマイクロカプセル型潜在性促進剤が挙げられる。上記高温解離型かつ熱カチオン重合型潜在性硬化促進剤としては、ルイス酸塩又はブレンステッド酸塩等が挙げられる。

30

【0115】

上記硬化促進剤は、高融点のイミダゾール系硬化促進剤であることが好ましい。高融点のイミダゾール系硬化促進剤の使用により、反応系を容易に制御でき、かつ絶縁シートの硬化速度、及び絶縁シートの硬化物の物性などをより一層容易に調整できる。融点100

以上の高融点の硬化促進剤は、取扱性に優れている。従って、硬化促進剤の融点は100

40

【0116】

上記全樹脂成分Xの合計100重量%中に、硬化剤(C)は10～40重量%の範囲内で含有されることが好ましく、12～25重量%の範囲内で含有されることが好ましい。硬化剤(C)の含有量が少なすぎると、絶縁シートを十分に硬化させることが困難になることがある。硬化剤(C)の含有量が多すぎると、硬化に関与しない余剰な硬化剤が発生したり、硬化物の架橋が十分に進行しなかったりすることがある。このため、絶縁シートの硬化物の耐熱性及び接着性が十分に高められないことがある。

【0117】

(物質(D))

50

本発明に係る絶縁シートは、化学式 $MgCO_3$ で示される結晶水を含まない炭酸マグネシウム無水塩 (D1)、及び該炭酸マグネシウム無水塩 (D1) の表面が、有機樹脂、シリコーン樹脂又はシリカにより被覆されている被覆体 (D2) の内の少なくとも一方の物質 (D) を含有する。物質 (D) として、上記炭酸マグネシウム無水塩 (D1) のみが用いられてもよく、上記被覆体 (D2) のみが用いられてもよく、上記炭酸マグネシウム無水塩 (D1) と上記被覆体 (D2) との双方が用いられてもよい。

【0118】

物質 (D) がフィラーとして用いられることにより、絶縁シートの硬化物の熱伝導率及び耐熱性を十分に確保しつつ、絶縁シートの硬化物の加工性を高めることができる。本発明の絶縁シートは、加工性に優れているため、例えば、絶縁シートの加工時に使用する設備の摩耗を抑制できる。従って、絶縁シートを長期に渡り安定的に生産できる。

10

【0119】

熱伝導性を付与するために、フィラーとして、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、アルミナ、酸化マグネシウム及びシリカ等が一般的に用いられている。窒化物の熱伝導性は、非常に高い。例えば、窒化アルミニウムの熱伝導率は $150 \sim 250 W/m \cdot K$ であり、窒化ホウ素の熱伝導率は $30 \sim 50 W/m \cdot K$ である。しかし、窒化物は、非常に高価である。また、アルミナは比較的安価であり、熱伝導性も $20 \sim 35 W/m \cdot K$ と比較的高い。しかし、アルミナはモース硬度が 9 であり、硬度が高い。このため、アルミナが用いられた場合には、加工時の設備の摩耗が問題となることがある。酸化マグネシウムは安価であり、熱伝導率も $45 \sim 60 W/m \cdot K$ と良好である。しかし、酸化マグネシウムは耐水性が低く、またモース硬度も 6 と高い。このため、酸化マグネシウムが用いられた場合には、加工性が問題となることがある。シリカは非常に安価である。しかし、シリカは熱伝導率が $2 W/m \cdot K$ と低く、またモース硬度も 6 と高い。

20

【0120】

上記化学式 $MgCO_3$ で示される結晶水を含まない炭酸マグネシウム無水塩 (D1) は、熱伝導率が $15 W/m \cdot K$ と比較的良好であり、モース硬度も 3.5 と低い。さらに、上記炭酸マグネシウム無水塩 (D1) は、窒化物と比べて安価である。従って、上記炭酸マグネシウム塩 (D1) 又は該炭酸マグネシウム塩を含む上記被覆体 (D2) の使用により、絶縁シートの生産コストを低減できる。

【0121】

上記化学式 $MgCO_3$ で示される結晶水を含まない炭酸マグネシウム無水塩 (D1) は、例えば化学式 $4MgCO_3 \cdot Mg(OH_2) \cdot 4H_2O$ で表されるヒドロキシ炭酸マグネシウムとは異なる。このヒドロキシ炭酸マグネシウムは、単に炭酸マグネシウムと呼ばれることもある。このヒドロキシ炭酸マグネシウムは 100 前後に加熱されると、結晶水を放出する。このため、ヒドロキシ炭酸マグネシウムは、例えば高いはんだ耐熱性が要求される用途には適さない。

30

【0122】

また、上記化学式 $MgCO_3$ で示される結晶水を含まない炭酸マグネシウム無水塩 (D1) として、天然品及び合成品が存在する。天然品は不純物を含むため、天然品が用いられた場合には、耐熱性などの物性が安定しない可能性がある。このため、上記炭酸マグネシウム無水塩 (D1) は、合成品であることが望ましい。

40

【0123】

上記被覆体 (D2) は、炭酸マグネシウム無水塩 (D1) をコアとし、有機樹脂、シリコーン樹脂又はシリカにより形成された被覆層をシェルとするコア/シェル構造を有する。上記被覆体 (D2) は、上記被覆層を有するので、樹脂への分散性が高い。さらに上記被覆層を有する上記被覆体 (D2) の使用により、絶縁シートの硬化物の耐酸性をより一層高めることができる。

【0124】

上記炭酸マグネシウム無水塩 (D1) の表面を上記被覆層により被覆する方法は特に限定されない。この方法としては、例えば、有機樹脂、シリコーン樹脂又はシリカ原料であ

50

るシランカップリング剤が溶解されている溶液中に炭酸マグネシウム無水塩(D1)を分散させた分散液をスプレー乾燥する方法、有機樹脂又はシリコーン樹脂が溶解された溶液中に炭酸マグネシウム無水塩(D1)を分散させた後、有機樹脂又はシリコーン樹脂の貧溶媒を添加することにより、炭酸マグネシウム無水塩(D1)の表面に有機樹脂又はポリシロキサンを析出させる方法、炭酸マグネシウム無水塩(D1)が分散された媒体中でアクリル樹脂、スチレン樹脂又は低分子量シラン等の重合性単量体を反応させ、高分子量化し媒体中に溶けきれなくなった有機樹脂、シリコーン樹脂又はシリカを炭酸マグネシウム無水塩(D1)の表面に析出させる方法等が挙げられる。

【0125】

上記有機樹脂は、炭酸マグネシウム無水塩(D1)の表面を被覆できれば特に限定されない。上記有機樹脂は、硬化物に耐酸性を付与できる樹脂であることが好ましい。上記有機樹脂は、熱硬化性樹脂であってもよく、熱可塑性樹脂であってもよい。

10

【0126】

上記有機樹脂の具体例としては、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール系樹脂、熱可塑性ウレタン系樹脂、熱硬化性ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂、アミノアルキド系樹脂、フェノキシ樹脂、フタレート樹脂、ポリアミド系樹脂、ケトン系樹脂、ノルボルネン系樹脂、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、熱可塑性ポリイミド、熱硬化性ポリイミド、ベンゾオキサジン、又はポリベンゾオキサゾールとベンゾオキサジンとの反応物等が挙げられる。この中でも単量体の種類が豊富であり、被覆層を幅広く設計でき、かつ熱又は光等により反応を容易に制御できるため、(メタ)アクリル系樹脂又はスチレン系樹脂が好ましい。

20

【0127】

上記スチレン系樹脂は特に限定されない。上記スチレン系樹脂としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン又はジビニルベンゼン等が挙げられる。

30

【0128】

上記(メタ)アクリル系樹脂としては、アルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート又はジペンタエリスリトール(メタ)アクリレート等が挙げられる。上記アルキル(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、クミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート又はイソボルニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

40

【0129】

エッチング時の耐酸性を高めることができるので、上記有機樹脂は、分子中に反応基を2つ以上有する架橋性モノマーを含有することが好ましい。

【0130】

また、有機樹脂により被覆されている被覆層へのエッチング液の浸透を防ぐことができるので、上記被覆層を形成するための有機樹脂のOkitsuの計算式によるSP値は、 $10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることが好ましい。

【0131】

50

上記 Okitsu の計算式は、具体的には、下記式 (X) で表される。

【0132】

$$= (F) / (v) \cdots (X)$$

上記式 (X) 中、 F は SP 値 [単位: $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$] であり、 F は分子中の各原子団のモル引力定数、 v は各原子団のモル容積である。

【0133】

なお、上記 Okitsu 式は、例えば、「接着」1996年40巻8号第342頁～350頁に記載されている。

【0134】

上記被覆層の厚みは、10nm～1μmの範囲内にあることが好ましい。被覆層の厚みが10nm未満であると、被覆体(D2)の樹脂への分散性の向上効果、及び絶縁シートの硬化物の耐酸性の向上効果が十分に得られないことがある。被覆層の厚みが1μmを超えると、被覆体(D2)の熱伝導性が著しく低下することがある。

10

【0135】

物質(D)の形状は、特に限定されない。物質(D)は、略多面体状又は長径と短径との比であるアスペクト比が1～2の範囲内にある形状を有することが好ましい。この場合には、絶縁シート中に上記物質(D)を高密度で充填させることができ、従って、絶縁シート硬化物の放熱性を高めることができる。

【0136】

物質(D)は、化学式 MgCO_3 で示される結晶水を含まない球状の炭酸マグネシウム無水塩(D1d1)、及び該球状の炭酸マグネシウム無水塩(D1d1)の表面が、有機樹脂、シリコン樹脂又はシリカにより被覆されている被覆体(D2d1)の内の少なくとも一方の物質(Dd1)であることが好ましい。なお、球状の炭酸マグネシウム無水塩(D1d1)の表面を、有機樹脂、シリコン樹脂又はシリカにより被覆することにより、被覆体(D2d1)を球状にできる。また、物質(Dd1)は、球状であることが好ましい。球状の場合には、絶縁シート中に物質(Dd1)を高密度で充填させることができ、従って絶縁シートの硬化物の放熱性を高めることができる。さらに、絶縁シートの硬化物の絶縁破壊特性を高めることができる。

20

【0137】

なお、球状は、真球状に限られない。球状には、真球がわずかに扁平していたり、歪んでいたりにしている形状が含まれる。例えば、球状には、アスペクト比が1～1.5の範囲内にある形状、又は表面の多くの部分例えば表面の30%以上の部分が平面等ではなく曲面であり、表面の一部の部分例えば表面の70%未満の部分が曲面ではなく、平面等である形状が含まれる。表面の50%以上の部分が曲面である形状がより好ましく、表面の70%以上の部分が曲面である形状がさらに好ましい。

30

【0138】

また、上記球状の炭酸マグネシウム無水塩(D1d1)、該球状の炭酸マグネシウム無水塩を用いた上記被覆体(D2d1)又は球状の物質(Dd1)は、ジェットミル又は回転するローターとステーターとを有する粉碎-表面処理装置により球状化処理されたものであることが好ましい。このような球状化処理により、球形度を高くすることができ、かつ真球状又は真球状に近い形状にすることができる。さらに、上記球状化処理により、物質(D)の凝集物を砕くことができる。従って、上記物質(Dd1)を、絶縁シート中に高密度で充填させることができる。このため、絶縁シートの硬化物の放熱性をより一層高めることができる。さらに、絶縁シートの硬化物の絶縁破壊特性をより一層高めることができる。

40

【0139】

上記物質(D)の平均粒子径は、0.1～40μmの範囲内にあることが好ましい。平均粒子径が0.1μm未満であると、物質(D)を高密度で充填させることが困難となることがある。平均粒子径が40μmを超えると、絶縁シートの厚みを100μm程度として、絶縁シートを薄膜化した際に、絶縁シートの硬化物の絶縁破壊特性が低下する傾向が

50

ある。

【0140】

なお、「平均粒子径」とは、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。

【0141】

絶縁シート中に細密充填構造を形成して、絶縁シート硬化物の放熱性を高めるために、形状が異なる2種以上の物質(D)が用いられてもよく、粒径が異なる2種以上の物質(D)が用いられてもよい。

【0142】

上記物質(D)は、化学式 $MgCO_3$ で示される結晶水を含まない略多面体状の炭酸マグネシウム無水塩(D1d2)、及び該略多面体状の炭酸マグネシウム無水塩(D1d2)の表面が、有機樹脂、シリコン樹脂又はシリカにより被覆されている被覆体(D2d2)の内の少なくとも一方の物質(Dd2)であることも好ましい。なお、略多面体状の炭酸マグネシウム無水塩(D1d2)の表面を、有機樹脂、シリコン樹脂又はシリカにより被覆することにより、被覆体(D2d2)を略多面体状にできる。また、物質(Dd2)は、球状であることが好ましい。また、物質(Dd2)が略多面体状である場合に、上記物質(D)以外の無機フィラー(G)がさらに含まれており、該無機フィラー(G)が板状フィラーであることが好ましい。

10

【0143】

物質(Dd2)が略多面体状であり、板状フィラーが含まれている場合には、絶縁シート中で物質(Dd2)と板状フィラーとが点接触ではなく面接触し、物質(Dd2)と板状フィラーとの接触面積が大きくなる。また、絶縁シート中に距離を隔てて分散されている複数の物質(Dd2)同士が、板状フィラーを介して接触又は近接することで、絶縁シート中の各フィラーが橋掛け又は効率的に近接された構造となる。このため、絶縁シートの硬化物の熱伝導性をより一層高くすることができる。

20

【0144】

なお、「略多面体状」とは、一般的な多面体の定義である平面によってのみ構成される多面体状だけでなく、平面と一定割合以下の曲面を有する形状も含まれる。略多面体状には、例えば表面の10%以下の曲面と、表面の90%以上の平面とにより構成される形状が含まれる。略多面体状は、略立方体状又は略直方体状であることが好ましい。

30

【0145】

絶縁シート100体積%中に、物質(D)は、20~90体積%の範囲内で含有されることが好ましい。絶縁シート100体積%中の物質(D)の含有量のより好ましい下限は30体積%であり、より好ましい上限は80体積%である。上記物質(D)の含有量が少なすぎると、絶縁シートの硬化物の放熱性を十分に高めることができないことがある。上記物質(D)の含有量が90体積%を超えると、絶縁シートの柔軟性又は接着性が著しく低下するおそれがある。

【0146】

無機フィラー(G)が含有されない場合には、絶縁シート100体積%中に、上記物質(D)は、30~90体積%の範囲内で含有されることがより好ましい。

40

【0147】

(無機フィラー(G))

本発明に係る絶縁シートは、物質(D)以外の無機フィラー(G)を含有することが好ましい。無機フィラー(G)の含有により、高い加工性を確保しつつ、絶縁シートの硬化物の熱伝導性をより一層高めることができる。無機フィラー(G)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。

【0148】

上記無機フィラー(G)は特に限定されない。無機フィラー(G)は、アルミナ、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、タルク、マイカ及びハイドロタルサイトからなる群から選択された少なくとも1種

50

であることが好ましい。この場合には、絶縁シートの硬化物の放熱性をより一層高めることができる。

【0149】

上記無機フィラー(G)は、球状であることが特に好ましい。球状フィラーの場合には、無機フィラー(G)を高密度で充填させることができるため、絶縁シートの硬化物の放熱性をより一層高めることができる。

【0150】

上記無機フィラー(G)の平均粒子径は、0.1~40 μ mの範囲内にあることが好ましい。平均粒子径が0.1 μ m未満であると、無機フィラー(G)を高密度で充填することが困難になることがある。平均粒子径が40 μ mを超えると、絶縁シートの硬化物の絶縁破壊特性が低下する傾向がある。

10

【0151】

上記「平均粒子径」とは、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。

【0152】

上記物質(Dd2)が含まれている場合に、上記無機フィラー(G)は板状のフィラーであることが好ましい。

【0153】

上記物質(Dd2)の平均粒子径は0.1~40 μ mの範囲内にあり、かつ上記板状フィラーの平均長径は0.1~10 μ mの範囲内にあることが好ましい。このような形状の物質(Dd2)及び板状フィラーの使用により、絶縁シート中で物質(Dd2)と板状フィラーとを十分に接触させることができる。このため、絶縁シートの硬化物の熱伝導性をより一層高くすることができる。

20

【0154】

上記板状フィラーの平均長径が0.1 μ m未満であると、板状フィラーの充填が困難であったり、板状フィラーによって略多面体状の物質(Dd2)間を効率的かつ十分に橋かけさせることができなかつたりことがある。板状フィラーの平均長径が10 μ mを超えると、絶縁シートの絶縁性が低くなりやすくなる。板状フィラーの平均長径は、0.5~9 μ mの範囲内にあることがより好ましく、1~9 μ mの範囲内にあることがより好ましい。

30

【0155】

上記板状フィラーの平均厚みは、100nm以上であることが好ましい。板状フィラーの厚みが100nm以上の場合には、硬化物の熱伝導率をさらに一層高くすることができる。また、上記板状フィラーのアスペクト比は2~50の範囲内にあることが好ましい。板状フィラーのアスペクト比が50を超えると、板状フィラーの充填が困難なことがある。板状フィラーのアスペクト比は、3~45の範囲内にあることがより好ましい。

【0156】

また、上記板状フィラーは、アルミナ及び窒化ホウ素の内の少なくとも一方であることが好ましい。この場合には、絶縁シートの硬化物の熱伝導性をさらに一層高くすることができる。特に、上記物質(Dd2)とアルミナ及び窒化ホウ素の内の少なくとも一方との併用により、絶縁シートの硬化物の熱伝導性をさらに一層高くすることができる。

40

【0157】

物質(D)と無機フィラー(G)とが併用される場合には、その含有量は、物質(D)及び無機フィラー(G)のそれぞれの種類、粒径及び形状により適宜最適なように決定される。絶縁シート100体積%中に、物質(D)と無機フィラー(G)とは合計で、60~90体積%の範囲で含有されることが好ましい。物質(D)と無機フィラー(G)との合計の含有量が60体積%未満であると、硬化物の放熱性を十分に高めることができないことがある。物質(D)と無機フィラー(G)との量が90体積%を超えると、絶縁シートの柔軟性又は接着性が著しく低下するおそれがある。

【0158】

50

物質(D)と無機フィラー(G)とが併用される場合には、絶縁シート100体積%中に、上記物質(D)は、20~80体積%の範囲内で含有されることがより好ましい。

【0159】

絶縁シート中に、上記物質(Dd2)と上記板状フィラーとは体積比で70:30~99:1で含まれていることが好ましい。また、絶縁シート100体積%中に、上記物質(Dd2)と上記板状フィラーとは合計で60~90体積%の範囲内で含まれていることが好ましい。また、絶縁シート中に上記物質(Dd2)と上記板状フィラーとは体積比で70:30~99:1で含まれており、かつ絶縁シート100体積%中に上記物質(Dd2)と上記板状フィラーとは合計で60~90体積%の範囲内で含まれていることがより好ましい。上記物質(D2d)及び上記板状フィラーの含有量がそれぞれ上記好ましい範囲内にある場合には、絶縁シートの硬化物の加工性及び熱伝導性をより一層高くすることができる。

10

【0160】

(分散剤(F))

本発明に係る絶縁シートは、分散剤(F)を含有することが好ましい。分散剤(F)は、水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有する分散剤(F)であることが好ましい。分散剤(F)の含有により、絶縁シートの硬化物の熱伝導性及び絶縁破壊特性をより一層高めることができる。

【0161】

上記分散剤(F)の上記水素結合性を有する水素原子を含む官能基としては、例えば、カルボキシル基($pK_a = 4$)、リン酸基($pK_a = 7$)、又はフェノール基($pK_a = 10$)等が挙げられる。

20

【0162】

上記分散剤(F)の上記水素結合性を有する水素原子を含む官能基の pK_a は、2~10の範囲内にあることが好ましく、3~9の範囲内にあることがより好ましい。上記官能基の pK_a が2未満であると、分散剤(F)の酸性度が高くなりすぎて、原料樹脂成分中のエポキシ成分及びオキセタン成分の反応が促進されやすくなることがある。従って、未硬化状態の絶縁シートが貯蔵された場合に、絶縁シートの貯蔵安定性が低下することがある。上記官能基の pK_a が10を超えると、分散剤としての機能が十分に果たされず、絶縁シートの硬化物の熱伝導性及び絶縁破壊特性が十分に高められないことがある。

30

【0163】

上記水素結合性を有する水素原子を含む官能基は、カルボキシル基又はリン酸基であることが好ましい。この場合には、絶縁シートの硬化物の熱伝導性及び絶縁破壊特性をさらに一層高めることができる。

【0164】

上記分散剤(F)としては、具体的には、例えば、ポリエステル系カルボン酸、ポリエーテル系カルボン酸、ポリアクリル系カルボン酸、脂肪族系カルボン酸、ポリシロキサン系カルボン酸、ポリエステル系リン酸、ポリエーテル系リン酸、ポリアクリル系リン酸、脂肪族系リン酸、ポリシロキサン系リン酸、ポリエステル系フェノール、ポリエーテル系フェノール、ポリアクリル系フェノール、脂肪族系フェノール又はポリシロキサン系フェノール等が挙げられる。分散剤(F)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。

40

【0165】

絶縁シート100重量%中に、分散剤(F)は0.01~20重量%の範囲内で含有されることが好ましく、0.1~10重量%の範囲内で含有されることがより好ましい。分散剤(F)の含有量が上記範囲内にある場合には、上記物質(D)の凝集を抑制でき、かつ絶縁シートの硬化物の熱伝導性及び絶縁破壊特性を十分に高めることができる。

【0166】

(ゴム粒子(E))

本発明に係る絶縁シートは、ゴム粒子(E)を含有してもよい。

50

【0167】

上記ゴム粒子(E)は特に限定されない。ゴム粒子(E)としては、例えば、アクリルゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、スチレンイソプレンゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム又は天然ゴム等が挙げられる。なかでも、ゴム粒子(E)は、アクリルゴム又はシリコンゴムであることが好ましい。アクリルゴム又はシリコンゴムの使用により、絶縁シートの応力緩和性を高めることができ、絶縁シートの硬化物の柔軟性を高めることができ、かつ絶縁シートの硬化物の耐熱性の低下を抑制できる。また、ゴム粒子(E)の性状は特に限定されない。

【0168】

上記ゴム粒子(E)と上記物質(D)との併用により、絶縁シートの硬化物の線熱膨張率を低くすることができるとともに、絶縁シートの硬化物の応力緩和性を発現させることができる。さらに、高温条件又は冷熱サイクル条件において、絶縁シートの硬化物の剥離又はクラック等がより一層生じ難くなる。

【0169】

絶縁シート100重量%中に、ゴム粒子(E)は0.1~40重量%の範囲内で含有されることが好ましく、0.3~20重量%の範囲内で含有されることがより好ましい。ゴム粒子(E)の含有量が少なすぎると、絶縁シートの硬化物の応力緩和性が十分に発現しないことがある。ゴム粒子(E)の含有量が多すぎると、絶縁シートの硬化物の接着性が低くなることがある。

【0170】

(他の成分)

本発明に係る絶縁シートは、ハンドリング性をより一層高めるために、ガラスクロス、ガラス不織布、アラミド不織布等の基材物質を含んでいてもよい。ただし、上記基材物質を含まなくても、本発明の絶縁シートは室温(23)において未硬化状態でも自立性を有し、かつ優れたハンドリング性を有する。よって、絶縁シートは基材物質を含まないことが好ましく、特にガラスクロスを含まないことが好ましい。絶縁シートが上記基材物質を含まない場合には、絶縁シートの厚みを薄くすることができ、かつ絶縁シートの硬化物の熱伝導性をより一層高めることができる。さらに、絶縁シートが上記基材物質を含まない場合には、必要に応じて絶縁シートにレーザー加工又はドリル穴開け加工等の各種加工を容易に行うこともできる。なお、自立性とは、PETフィルム又は銅箔といった支持体が存在しなくても、未硬化状態であっても、シートの形状を保持し、シートとして取扱うことができることをいう。

【0171】

また、本発明の絶縁シートは、必要に応じて、チキソ性付与剤、分散剤、難燃剤又は着色剤などを含有してもよい。

【0172】

(絶縁シート)

本発明に係る絶縁シートの製造方法は特に限定されない。絶縁シートは、例えば、上述した材料を混合した混合物を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に成形することにより得ることができる。シート状に成形する際に、脱泡することが好ましい。

【0173】

絶縁シートの膜厚は特に限定されない。絶縁シートの膜厚は、10~300 μ mの範囲内にあることが好ましく、50~200 μ mの範囲内にあることがより好ましく、70~120 μ mの範囲内にあることがさらに好ましい。膜厚が薄すぎると、絶縁シートの硬化物の絶縁性が低下する傾向がある。膜厚が厚すぎると、金属体を導電層に接着したときに放熱性が低下する傾向がある。

【0174】

絶縁シートの膜厚を厚くすることにより、絶縁シートの硬化物の絶縁破壊特性をより一

10

20

30

40

50

層高めることができる。ただし、膜厚が薄くても、本発明の絶縁シートの硬化物の絶縁破壊特性は十分に高い。

【0175】

未硬化状態の絶縁シートのガラス転移温度 T_g は、 25 以下であることが好ましい。ガラス転移温度が 25 を超えると、室温において固く、かつ脆くなることがある。このため、未硬化状態の絶縁シートのハンドリング性が低下する傾向がある。

【0176】

未硬化状態の絶縁シートの 25 での曲げ弾性率は、 $10 \sim 1,000$ MPa の範囲内にあることが好ましく、 $20 \sim 500$ MPa の範囲内にあることがより好ましい。未硬化状態の絶縁シートの 25 での曲げ弾性率が 10 MPa 未満であると、未硬化状態の絶縁シートの室温での自立性が著しく低下し、未硬化状態の絶縁シートのハンドリング性が低下する傾向がある。未硬化状態の絶縁シートの 25 での曲げ弾性率が $1,000$ MPa を超えると、加熱接着時に弾性率が十分に低くならないため、絶縁シートの硬化物が接着対象物に十分に密着しないことがあり、かつ絶縁シートの硬化物と接着対象物との接着性が低下することがある。

【0177】

絶縁シートが硬化されたときに、絶縁シートの硬化物の 25 での曲げ弾性率は、 $1,000 \sim 50,000$ MPa の範囲内にあることが好ましく、 $5,000 \sim 30,000$ MPa の範囲内にあることがより好ましい。絶縁シートの硬化物の 25 での曲げ弾性率が低すぎると、例えば、絶縁シートを用いて、厚みの薄い積層基板、又は両面に銅回路が設けられた積層板等の積層体を作製した場合に、得られた積層体がたわみやすくなる。このため、折れ又は曲げ等により積層体が破損しやすくなる。絶縁シートの硬化物の 25 での曲げ弾性率が高すぎると、絶縁シートの硬化物が固くかつ脆くなりすぎて、絶縁シートの硬化物にクラック等が生じやすくなることがある。

【0178】

上記曲げ弾性率は、例えば、万能試験機 RTC-1310A (オリエンテック社製) を用いて、JIS K 7111 に準拠し、長さ 8 cm、幅 1 cm 及び厚み 4 mm の試験片を用いて、支点間距離 6 cm 及び速度 1.5 mm/分の各条件で測定できる。また、絶縁シートの硬化物の曲げ弾性率を測定する際に、絶縁シートの硬化物は、 120 で 1 時間、次に 200 で 1 時間の 2 段階の温度により硬化させることにより得られる。

【0179】

本発明に係る絶縁シートは、回転型動的粘弾性測定装置を用いて測定された 25 での未硬化状態の絶縁シートの $\tan \delta$ が $0.1 \sim 1.0$ の範囲内にあり、かつ未硬化状態での絶縁シートを 25 から 250 まで昇温させた場合の絶縁シートの $\tan \delta$ の最大値が $1.0 \sim 5.0$ の範囲内にあることが好ましい。上記絶縁シートの $\tan \delta$ は、 $0.1 \sim 0.5$ の範囲内にあることがより好ましい。上記絶縁シートの $\tan \delta$ の最大値は、 $1.5 \sim 4.0$ の範囲内にあることがより好ましい。

【0180】

上記 25 での未硬化状態の絶縁シートの $\tan \delta$ が 0.1 未満であると、未硬化状態の絶縁シートの柔軟性が低くなり、未硬化状態の絶縁シートが破損しやすくなる。上記 25 での未硬化状態の絶縁シートの $\tan \delta$ が 1.0 以上であると、未硬化状態の絶縁シートが柔らかすぎるため、未硬化状態の絶縁シートのハンドリング性が低下する傾向がある。

【0181】

上記未硬化状態での絶縁シートを 25 から 250 まで昇温させた場合の絶縁シートの $\tan \delta$ の最大値が 1.0 未満であると、加熱接着時に絶縁シートが接着対象物に十分に密着しないことがある。上記絶縁シートの $\tan \delta$ の最大値が 5.0 を超えると、絶縁シートの流動性が高すぎて、加熱接着時に絶縁シートの厚みが薄くなり、十分に高い絶縁破壊特性が得られないことがある。

【0182】

上記 25 での未硬化状態の絶縁シートの \tan は、回転型動的粘弾性測定装置 V A R - 100 (レオロジカ・インスツルメンツ社製) を用いて、直径 2 cm の円板状の未硬化状態の絶縁シートを用いて、直径 2 cm の平行型プレートにより、25 にて、オシレーション歪み制御モード、開始応力 10 Pa、周波数 1 Hz 及び歪み 1 % の各条件で測定できる。また、未硬化状態での絶縁シートを 25 から 250 まで昇温させた場合の絶縁シートの \tan の最大値は、上記未硬化状態の絶縁シートを、上記測定条件に加え、昇温速度 30 / 分で、25 から 250 まで昇温させることにより測定できる。

【0183】

上記曲げ弾性率及び \tan が上記特定の範囲内にある場合には、製造時及び使用時に、未硬化状態の絶縁シートのハンドリング性が顕著に高くなる。さらに、絶縁シートを用いて、銅箔やアルミニウム板等の高熱伝導体を導電層に接着した場合には、接着強度が顕著に高くなる。また、上記高熱伝導体の接着面が凹凸を有する場合に、絶縁シートの該凹凸に対する追従性を高めることができる。このため、接着界面に空隙が形成され難くなり、従って熱伝導性が高くなる。

10

【0184】

絶縁シートの硬化物の熱伝導率は、 $3.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であることが好ましい。絶縁シートの硬化物の熱伝導率は、 $5.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であることがより好ましく、 $7.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であることがさらに好ましい。熱伝導率が低すぎると、絶縁シートの硬化物の放熱性が低くなることがある。

【0185】

20

絶縁シートの硬化物の絶縁破壊電圧は、 30 kV/mm 以上であることが好ましい。絶縁シートの硬化物の絶縁破壊電圧は、 40 kV/mm 以上であることがより好ましく、 50 kV/mm 以上であることがさらに好ましく、 80 kV/mm 以上であることがさらに好ましく、 100 kV/mm 以上であることがさらに好ましい。絶縁破壊電圧が低すぎると、絶縁シートが例えば電力素子用のような大電流用途に用いられた場合に、絶縁性が低くなることがある。

【0186】

絶縁シートの硬化物の体積抵抗率は、 $10^{14} \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $10^{16} \cdot \text{cm}$ 以上であることがより好ましい。体積抵抗率が低すぎると、導電層と熱伝導体との間の絶縁を保てないことがある。

30

【0187】

絶縁シートの硬化物の熱線膨張率は、 30 ppm/ 以下であることが好ましく、 20 ppm/ 以下であることがより好ましい。熱線膨張率が高すぎると、絶縁シートの硬化物の耐冷熱サイクル性が低下することがある。

【0188】

(積層構造体)

本発明に係る絶縁シートは、熱伝導率が $10 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導体を導電層に接着するのに用いられる。また、本発明に係る絶縁シートは、熱伝導率が $10 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導体の少なくとも片面に、絶縁層を介して導電層が積層されている積層構造体の絶縁層を構成するのに好適に用いられる。

40

【0189】

図 1 に、本発明の一実施形態に係る積層構造体を示す。

【0190】

図 1 に示す積層構造体 1 は、熱伝導体 2 と、熱伝導体 2 の一方の面 2 a に積層された絶縁層 3 と、絶縁層 3 の熱伝導体 2 が積層された面とは反対側の面に積層された導電層 4 とを備える。絶縁層 3 は、本発明に係る絶縁シートを硬化させることにより形成されている。熱伝導体 2 の熱伝導率は $10 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である。

【0191】

熱伝導体 2 の少なくとも一方の面 2 a に、絶縁層 3 と導電層 4 とがこの順に積層されていればよく、熱伝導体 2 の他方の面 2 b にも、絶縁層と導電層とがこの順に積層されてい

50

てもよい。

【0192】

積層構造体1では、絶縁層3が高い熱伝導率を有するので、導電層4側からの熱が絶縁層3を介して熱伝導体2に伝わりやすい。積層構造体1では、熱伝導体2によって熱を効率的に放散させることができる。

【0193】

例えば、両面に銅回路が設けられた積層板又は多層配線板、銅箔、銅板、半導体素子又は半導体パッケージ等の各導電層に、絶縁シートを介して金属体を接着した後、絶縁シートを硬化させることにより、積層構造体1を得ることができる。

【0194】

上記熱伝導率が $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導体は特に限定されない。上記熱伝導率が $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導体としては、例えば、アルミニウム、銅、アルミナ、ベリリア、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム又はグラファイトシート等が挙げられる。中でも、上記熱伝導率が $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導体は、銅又はアルミニウムであることが好ましい。銅又はアルミニウムは、放熱性に優れている。

【0195】

本発明に係る絶縁シートは、基板上に半導体素子を実装されている半導体装置の導電層に、熱伝導率が $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導体を接着するのに好適に用いられる。本発明に係る絶縁シートは、半導体素子以外の電子部品素子が基板上に搭載されている電子部品装置の導電層に、熱伝導率が $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導体を接着するのにも好適に用いられる。

【0196】

半導体素子が大電流用の電力用デバイス素子である場合には、絶縁シートの硬化物には、絶縁性又は耐熱性等により一層優れていることが求められる。従って、このような用途に、本発明の絶縁シートは好適に用いられる。

【0197】

以下、本発明の具体的な実施例及び比較例を挙げることにより、本発明を明らかにする。なお、本発明は以下の実施例に限定されない。

【0198】

以下の材料を用意した。

【0199】

[ポリマー(A)]

(1) ビスフェノールA型フェノキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製、商品名: E1256、 $M_w = 51,000$ 、 $T_g = 98$)

(2) 高耐熱フェノキシ樹脂(東都化成社製、商品名: FX-293、 $M_w = 43,700$ 、 $T_g = 163$)

(3) エポキシ基含有スチレン樹脂(日油社製、商品名: マーブルーフG-1010S、 $M_w = 100,000$ 、 $T_g = 93$)

(4) カルボキシル基含有アクリル樹脂(新中村化学社製、商品名: PSY-130、 $M_w = 30,000$ 、 $T_g = 109$)

(5) スルホン酸基含有スチレン樹脂(日本エヌエスシー社製、商品名: VERSA-TL 72、 $M_w = 70,000$ 、 $T_g = 98$)

(6) リン酸基含有アクリル樹脂(合成例1で合成、 $M_w = 12,000$ 、 $T_g = 97$)

【0200】

(合成例1)

温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、メチルメタクリレート0.7モルとグリシジルメタクリレート0.3モルとを加えた後、溶媒としてのメチルエチルケトン及び触媒としてのアゾビスイソブチロニトリルをさらに加え、窒素雰囲気下、 80°C で18時間攪拌した。その後、冷却し、重合禁止剤としてのメチルヒドロキ

10

20

30

40

50

ノンを加えた。この溶液に水 1 モルを加えて、40 に維持し、攪拌しつつ無水リン酸 0.1 モルを徐々に添加した。その後、3 時間反応させ、リン酸基を含有するポリマーの溶液を得た。

【0201】

[ポリマー (A) 以外のポリマー]

(1) エポキシ基含有アクリル樹脂 (日油社製、商品名 : マーブルーフ G - 0 1 3 0 S 、 M w = 9 , 0 0 0 , T g = 6 9)

【0202】

[エポキシ樹脂 (B 1)]

(1) ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製、商品名 : エピコート 8 2 8 U S 、 M w = 3 7 0 、水酸基当量 3 , 0 0 0 、理論化学構造純度 8 7 %) 10

(2) ビスフェノール F 型液状エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製、商品名 : エピコート 8 0 6 L 、 M w = 3 7 0 、水酸基当量 2 , 5 0 0 、理論化学構造純度 8 7 %)

(3) 3 官能グリシジルジアミン型液状エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製、商品名 : エピコート 6 3 0 、 M w = 3 0 0 、水酸基当量 3 , 7 0 0 、理論化学構造純度 9 2 %)

(4) フルオレン骨格エポキシ樹脂 (大阪ガスケミカル社製、商品名 : オンコート E X 1 0 1 1 、 M w = 4 8 6 、水酸基当量 2 , 3 0 0 、理論化学構造純度 8 1 %)

(5) ナフタレン骨格液状エポキシ樹脂 (D I C 社製、商品名 : E P I C L O N H P - 4 0 3 2 D 、 M w = 3 0 4 、水酸基当量 7 , 0 0 0 、理論化学構造純度 9 8 %) 20

(6) ヘキサヒドロフタル酸骨格液状エポキシ樹脂 (日本化薬社製、商品名 : A K - 6 0 1 、 M w = 2 8 4 、水酸基当量 2 , 8 0 0 、理論化学構造純度 9 0 %)

(7) ビスフェノール A 型固体状エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製、商品名 : 1 0 0 3 、 M w = 1 , 3 0 0 、水酸基当量 3 8 0 、水酸基含有混合物、水酸基を有するため理論化学構造純度は低い)

(8) 蒸留ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂 (東都化成社製、商品名 : Y D - 8 1 2 5 、 M w = 3 5 0 、水酸基当量 1 7 , 0 0 0 、理論化学構造純度 9 9 %)

【0203】

[オキセタン樹脂 (B 2)] 30

(1) ベンゼン骨格含有オキセタン樹脂 (宇部興産社製、商品名 : エタナコール O X T P 、 M w = 3 6 2 . 4 、水酸基当量 6 , 5 0 0 、理論化学構造純度 9 7 %)

【0204】

[硬化剤 (C)]

(1) 脂環式骨格酸無水物 (新日本理化社製、商品名 : M H - 7 0 0)

(2) 芳香族骨格酸無水物 (サートマー・ジャパン社製、商品名 : S M A レジン E F 6 0)

(3) 多脂環式骨格酸無水物 (新日本理化社製、商品名 : H N A - 1 0 0)

(4) テルペン系骨格酸無水物 (ジャパンエポキシレジン社製、商品名 : エピキュア Y H - 3 0 6) 40

(5) ビフェニル骨格フェノール樹脂 (明和化成社製、商品名 : M E H - 7 8 5 1 - S)

(6) アリル基含有骨格フェノール樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製、商品名 : Y L H - 9 0 3)

(7) トリアジン骨格系フェノール樹脂 (D I C 社製、商品名 : フェノライト K A - 7 0 5 2 - L 2)

(8) メラミン骨格系フェノール樹脂 (群栄化学工業社製、商品名 : P S - 6 4 9 2)

(9) イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール (イミダゾール系硬化促進剤、四国化成社製、商品名 : 2 M Z A - P W)

【0205】 50

[炭酸マグネシウム無水塩(D1)]

(1) 略多面体状合成マグネサイト6 μ m(神島化学工業社製、商品名:MSL、平均粒子径6 μ m)

(2) 略多面体状合成マグネサイト21 μ m(神島化学工業社製、商品名:MSPS、平均粒子径21 μ m)

(3) 球状の合成マグネサイトA6 μ m(炭酸マグネシウム無水塩(D1d))

略多面体状の合成マグネサイト(神島化学工業社製、商品名:MSL、平均粒子径6 μ m)を流動床式のジェットミル(アーステクニカ社製、商品名:ジェディ)により砕いて、球状化処理を行い、球状の合成マグネサイトA6 μ mを得た。

【0206】

(4) 球状の合成マグネサイトA21 μ m(炭酸マグネシウム無水塩(D1d))

略多面体状の合成マグネサイト(神島化学工業社製、商品名:MSL、平均粒子径6 μ m)にかえて、略多面体状の合成マグネサイト(神島化学工業社製、商品名:MSPS、平均粒子径21 μ m)を用いたこと以外は、球状の合成マグネサイトA6 μ mと同様にして、球状の合成マグネサイトA21 μ mを得た。

【0207】

(5) 球状の合成マグネサイトB6 μ m(炭酸マグネシウム無水塩(D1d))

略多面体状の合成マグネサイト(神島化学工業社製、商品名:MSL、平均粒子径6 μ m)を高速回転するローター及びステーターを有する連続式表面処理装置(アーステクニカ製、商品名:クリプトロンオーブ)により砕いて、球状化処理を行い、球状の合成マグネサイトB6 μ mを得た。

【0208】

(6) 球状の合成マグネサイトB21 μ m(炭酸マグネシウム無水塩(D1d))

略多面体状の合成マグネサイト(神島化学工業社製、商品名:MSL、平均粒子径6 μ m)にかえて、略多面体状の合成マグネサイト(神島化学工業社製、商品名:MSPS、平均粒子径21 μ m)を用いたこと以外は、球状の合成マグネサイトB6 μ mと同様にして、球状の合成マグネサイトB21 μ mを得た。

【0209】

[被覆体(D2)]

(合成例2)

攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計が取り付けられた2Lの重合容器内に、分散媒体としてメチルイソブチルケトン1000gと、略多面体状の合成マグネサイト(神島化学工業社製、商品名:MSL、平均粒子径6 μ m)600gと、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート50gと、アゾビスイソブチロニトリル1gとを加え、攪拌により混合し、表面処理溶液中にマグネサイトが分散された分散液を調製した。その後、減圧して容器内の脱酸素を行った後、窒素により内部を大気圧まで戻し、容器内を窒素雰囲気とした。その後、攪拌しながら容器内を70 $^{\circ}$ Cに加熱し、8時間反応を行った。室温まで冷却した後、反応溶液をセントルにより脱溶剤し、更に真空乾燥することにより、表面がメタクリル樹脂により被覆された合成マグネサイト6 μ m(アクリル樹脂被覆合成マグネサイト6 μ m)を得た。

【0210】

(合成例3)

表面を被覆するためのモノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサメタクリレートのかわりに、両末端メタクリロキシ基含有シリコーン(サイラプレーン FM 7721)を用いたこと以外は合成例1と同様にして、表面がシリコーン樹脂により被覆された合成マグネサイト6 μ m(シリコーン樹脂被覆合成マグネサイト6 μ m)を得た。

【0211】

(合成例4)

攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計が取り付けられた2Lの重合容器内に、分散媒体としてのpH9に調整されたイオン交換水1,000gと、略多面体状の合成マグ

10

20

30

40

50

ネサイト（神島化学工業社製、商品名：MSL、平均粒子径 $6\mu\text{m}$ ） 600g と、テトラエトキシシラン 60g とを加え、攪拌することにより混合し、表面処理溶液中にマグネサイトが分散された分散液を調製した。その後、攪拌しながら容器内を 70°C に加熱し、8時間反応を行った。室温まで冷却した後、反応溶液をセントルにより脱水し、更に真空乾燥することにより、表面がシリカにより被覆された合成マグネサイト $6\mu\text{m}$ （シリカ被覆合成マグネサイト $6\mu\text{m}$ ）を得た。

【0212】

（合成例5）：（被覆体（D2d））

攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計が取り付けられた 2L の重合容器内に、分散媒体としての $\text{pH}9$ に調整されたイオン交換水 $1,000\text{g}$ と、上記球状の合成マグネサイト $6\mu\text{m}$ 600g と、テトラエトキシシラン 60g とを加え、攪拌により混合し、表面処理溶液中にマグネサイトが分散された分散液を調製した。その後、攪拌しながら容器内を 70°C に加熱し、8時間反応を行った。室温まで冷却した後、反応溶液をセントルにより脱水し、更に真空乾燥することにより、表面がシリカにより被覆された球状の合成マグネサイト $6\mu\text{m}$ （球状のシリカ被覆合成マグネサイト $6\mu\text{m}$ ）を得た。

【0213】

[物質（D）以外のその他フィラー（無機フィラー（G））]

- （1）酸化マグネシウム $1.1\mu\text{m}$ （堺化学工業社製、商品名：SMO、平均粒子径 $1.1\mu\text{m}$ 、）
- （2）結晶水含有炭酸マグネシウム $9\mu\text{m}$ （神島化学工業社製、商品名：GP-30、平均粒子径 $9\mu\text{m}$ ）
- （3）球状アルミナ、平均粒子径 $0.4\mu\text{m}$ （住友化学社製、商品名：AKP-30）
- （4）球状窒化アルミ、平均粒子径 $30\mu\text{m}$ （東洋アルミ社製、商品名：TOYALNITEFLD）
- （5）板状窒化ホウ素、平均長径 $8\mu\text{m}$ （昭和電工社製、商品名：UHP-1、アスペクト比 $30\sim 50$ ）
- （6）板状炭化ケイ素、平均長径 $0.7\mu\text{m}$ （巴工業社製、商品名：HSC-490N、アスペクト比 $5\sim 10$ ）
- （7）結晶性シリカ、平均粒子径 $20\mu\text{m}$ （龍森社製、商品名：クリスタライトC）
- （8）非晶性シリカ、平均粒子径 $15\mu\text{m}$ （トクヤマ社製、商品名：SE-15）
- （9）板状アルミナ、平均長径 $2\mu\text{m}$ （キンセイマテック社製、商品名：セラフ02025、アスペクト比 $20\sim 30$ ）

【0214】

[分散剤（F）]

- （1）アクリル系分散剤（ビックケミージャパン社製、商品名：Disperbyk-2070、 pKa が4のカルボキシル基を有する）
- （2）ポリエーテル系分散剤（楠本化成社製、商品名：ED151、 pKa が7のリン酸基を有する）

【0215】

[分散剤（F）以外の分散剤]

- （1）ノニオン系分散剤（共栄社化学社製、商品名：D-90、水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有しない分散剤）

【0216】

[添加剤]

- （1）エポキシシランカップリング剤（信越化学工業社製、商品名：KBE403）

【0217】

[溶剤]

- （1）メチルエチルケトン

【0218】

（実施例1）

ホモディスパー型攪拌機を用い、下記の表 1 に示す割合（配合単位は重量部）で各原料を配合し、混練し、絶縁材料を調製した。

【0219】

膜厚 50 μm の離型 PET シートに、得られた絶縁材料を膜厚が 100 μm となるように塗工し、90 のオープン内で 30 分乾燥して、PET シート上に絶縁シートを作製した。

【0220】

（実施例 2 ~ 21 及び比較例 1 ~ 3）

使用した各原料の種類及び配合量を下記の表 1 ~ 3 に示すようにしたこと以外は、実施例 1 と同様にして絶縁材料を調製し、PET シート上に絶縁シートを作製した。

10

【0221】

（実施例 2 ~ 21 及び比較例 1 ~ 3 の評価）

上記のようにして得られた各絶縁シートを評価した。

【0222】

（1）ハンドリング性

PET シートと、該 PET シート上に形成された絶縁シートとを有する積層シートを 460 mm × 610 mm の平面形状に切り出して、テストサンプルを得た。得られたテストサンプルを用いて、室温（23）で PET シートから未硬化状態の絶縁シートを剥離したときのハンドリング性を下記の基準で判定した。

20

【0223】

〔ハンドリング性の判定基準〕

：絶縁シートの変形がなく、容易に剥離可能である。柔軟性に富むため衝撃が加わっても破断しない

○：絶縁シートの変形がなく、容易に剥離可能

：絶縁シートを剥離できるものの、シート伸び又は破断が発生する

×：絶縁シートを剥離できない

【0224】

（2）絶縁シートの保管後のシート性

未硬化状態の絶縁シートを、23 及び相対湿度 50% の条件で 6 ヶ月間保管した。保管前後の絶縁シートを目視により観察し、下記の基準で判定した。

30

【0225】

〔シート性の判定基準〕

：保管前後で、絶縁シートが全くかわらない

：保管前後で殆どかわらないものの、保管後に絶縁シートがわずかに固くかつ脆くなる

：保管後に絶縁シートが固くかつ脆くなり、絶縁シートの取扱いに注意を要する

×：保管後に絶縁シートとして取り扱えない

【0226】

（3）ガラス転移温度

示差走査熱量測定装置「DSC 220C」（セイコーインスツルメンツ社製）を用いて、3 / 分の昇温速度で未硬化状態の絶縁シートのガラス転移温度を測定した。

40

【0227】

（4）熱伝導率

絶縁シートを 120 のオープン内で 1 時間、その後 200 のオープン内で 1 時間加温処理し、絶縁シートを硬化させた。絶縁シートの硬化物の熱伝導率を、京都電子工業社製熱伝導率計「迅速熱伝導率計 QTM - 500」を用いて測定した。

【0228】

（5）絶縁破壊電圧

絶縁シートを 100 mm × 100 mm の平面形状に切り出して、テストサンプルを得た。得られたテストサンプルを 120 のオープン内で 1 時間、更に 200 のオープン内

50

で1時間硬化させ、絶縁シートの硬化物を得た。耐電圧試験器(MODEL 7473、EXTech Electronics社製)を用いて、絶縁シートの硬化物間に、1kV/秒の速度で電圧が上昇するように、交流電圧を印加した。絶縁シートの硬化物が破壊した電圧を、絶縁破壊電圧とした。

【0229】

(6) 半田耐熱試験

絶縁シートを厚み1.5mmのアルミ板と厚み35 μ mの電解銅箔との間に挟み、真空プレス機で4MPaの圧力を保持しながら120 $^{\circ}$ Cで1時間、更に200 $^{\circ}$ Cで1時間、絶縁シートをプレス硬化し、銅張り積層板を形成した。得られた銅張り積層板を50mm \times 60mmのサイズに切り出し、テストサンプルを得た。得られたテストサンプルを288 $^{\circ}$ Cの半田浴に銅箔側を下に向けて浮かべ、銅箔の膨れ又は剥がれが発生するまでの時間を測定し、以下の基準で判定した。

【0230】

[半田耐熱試験の判定基準]

- ：3分経過しても膨れ又は剥離の発生なし
- ：1分経過後、かつ3分経過する前に膨れ又は剥離が発生
- ×：1分経過する前に膨れ又は剥離が発生

【0231】

(7) 耐酸性

絶縁シートを100mm \times 100mmの平面形状に切り出して、120 $^{\circ}$ Cのオープン内で1時間、更に200 $^{\circ}$ Cのオープン内で1時間硬化させ、サンプルを得た。50 $^{\circ}$ Cに加熱されたpH2.0の塩酸溶液に、得られたサンプルを3時間浸漬した。その後、サンプルの重量減少を求め、更にサンプルの表面状態を観察し、耐酸性を以下の基準で判定した。

【0232】

[耐酸性の判定基準]

- ：表面状態に変化なく、重量減少1%未満
- ：重量減少が1%未満であるものの、絶縁シートの表面にマグネサイトの溶解による凹凸が観察された
- ×：重量減少が1%以上であり、かつ絶縁シートの表面に凹凸が観察された

【0233】

(8) 加工性

絶縁シートを厚み1.5mmのアルミ板と厚み35 μ mの電解銅箔との間に挟み、真空プレス機で4MPaの圧力を保持しながら120 $^{\circ}$ Cで1時間、更に200 $^{\circ}$ Cで1時間、絶縁シートをプレス硬化し、銅張り積層板を形成した。得られた銅張り積層板を直径2.0mmのドリル(ユニオンツール社製、RA series)を用いて、回転数30,000及びテーブル送り速度0.5m/分の条件でルーター加工した。ばりが発生するまでの加工距離を測定し、加工性を以下の基準で評価した。

【0234】

[加工性の判定基準]

- ：ばりが発生することなく5m以上加工可能
- ：ばりが発生することなく1m以上、5m未満加工可能
- ×：1m未満の加工によりばりが発生

【0235】

(9) 曲げ弾性率

万能試験機RTC-1310A(オリエンテック社製)を用いて、JIS K 7111に準拠し、長さ8cm、幅1cm及び厚み4mmの試験片を、支点間距離6cm及び速度1.5mm/分の各条件で測定することにより、未硬化状態の絶縁シートの25 $^{\circ}$ Cでの曲げ弾性率を測定した。

【0236】

また、絶縁シートを120 $^{\circ}$ Cで1時間、その後200 $^{\circ}$ Cで1時間硬化させ、絶縁シート

10

20

30

40

50

の硬化物を得た。未硬化状態の絶縁シートと同様に万能試験機（オリエンテック社製）を用いて、J I S K 7 1 1 1 に準拠し、長さ 8 c m、幅 1 c m 及び厚み 4 m m の試験片を、支点間距離 6 c m 及び速度 1 . 5 m m / 分の各条件で測定することにより、得られた絶縁シートの硬化物の 2 5 での曲げ弾性率を測定した。

【 0 2 3 7 】

(1 0) 弾性率

回転型動的粘弾性測定装置 V A R - 1 0 0 （レオロジカ・インスツルメンツ社製）を用いて、直径 2 c m の円板状の未硬化状態の絶縁シートサンプルを使用し、直径 2 c m のパラレル型プレートにより、オシレーション歪み制御モード、開始応力 1 0 P a、周波数 1 H z 及び歪み 1 % の各条件で、未硬化状態の絶縁シートの 2 5 での $t a n$ を測定した。また、未硬化状態での絶縁シートを 2 5 から 2 5 0 まで昇温させた場合の絶縁シートの $t a n$ の最大値は、上記未硬化状態の絶縁シートサンプルを、上記測定条件に加え、昇温速度 3 0 / 分で、2 5 から 2 5 0 まで昇温させることにより測定した。

10

【 0 2 3 8 】

結果を下記の表 1 ~ 3 に示す。

【 0 2 3 9 】

【表 1】

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
配合成分(重量部)	ポリマー (A)	ビスフェノールA型フェノキシ樹脂	6	8	12		6	6	6
		高耐熱フェノキシ樹脂				6			
		エポキシ基含有スチレン樹脂					6		
	ポリマー (A) 以外のポリマー	エポキシ基含有アクリル樹脂							
	エポキシ樹脂 (B 1)	ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂	3	4	6	3	3		
		ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂						3	
		3官能グリシジルジアミン型液状エポキシ樹脂							3
		フルオレン骨格エポキシ樹脂							3
		ナフタレン骨格液状エポキシ樹脂							
		ヘキサヒドロフタル酸骨格液状エポキシ樹脂	0.75	1	1.5	0.75	0.75	0.75	0.75
	オキセタン樹脂 (B 2)	ビスフェノールA型固体状エポキシ樹脂							
		ベンゼン骨格含有オキセタン樹脂							
	硬化剤 (C)	脂環式骨格酸無水物	3	4	6	3	3	3	3
		芳香族骨格酸無水物							
		多脂環式骨格酸無水物							
		テルペン系骨格酸無水物							
		ビスフェニル骨格フェノール樹脂							
		アリル基含有骨格フェノール樹脂							
		トリアジン骨格系フェノール樹脂							
	炭酸マグネシウム無水塩 (D 1)	メラミン骨格系フェノール樹脂							
イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール		0.75	1	1.5	0.75	0.75	0.75	0.75	
被覆体 (D 2)	略多面体状合成マグネサイト 6 μm	65	70	70	65	65	65	65	
	略多面体状合成マグネサイト 21 μm	20	10		20	20	20	20	
	アクリル樹脂被覆合成マグネサイト 6 μm								
物質 (D) 以外のフィラー	シリコーン樹脂被覆合成マグネサイト 6 μm								
	シリカ被覆合成マグネサイト 6 μm								
添加剤	酸化マグネシウム 1.1 μm								
	結晶水含有炭酸マグネシウム 9 μm								
溶剤	エポキシシランカップリング剤	1.5	2	3	1.5	1.5	1.5	1.5	
	メチルエチルケトン	20	20	20	20	20	20	20	
ポリマー (A) の含有量 (重量%) ※1		40	40	40	40	40	40	40	
樹脂 (B) の含有量 (重量%) ※1		25	25	25	25	25	25	25	
硬化剤 (C) の含有量 (重量%) ※1		25	25	25	25	25	25	25	
物質 (D) の含有量 (体積%) ※2		69	62	48	69	69	69	69	
評価	ハンドリング性	○	○	○	○	○	○	○	
	保管後のシート性	○	○	○	○	○	○	○	
	ガラス転移温度 (°C)	13	14	12	10	14	11	12	
	熱伝導率 (W/m・K)	3	2.5	2	3.3	3.2	3	3.1	
	絶縁破壊電圧 (kV/mm)	42	58	62	51	48	40	45	
	半田耐熱試験 (288°C)	○	○	○	○	○	○	○	
	耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	
	加工性	○	○	○	○	○	○	○	
	未硬化状態の絶縁シートの25°Cでの曲げ弾性率 (MPa)	250	140	110	300	280	200	210	
	絶縁シートの硬化物の25°Cでの曲げ弾性率 (MPa)	25000	16000	14000	27000	26000	21000	26000	
	未硬化状態の絶縁シートの25°Cでのtanδ ※3	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	
	未硬化状態の絶縁シートの25~250°Cでのtanδの最大値 ※3	1.4	1.5	1.5	1.3	1.3	1.4	1.3	

※1 絶縁シート全体の樹脂成分100重量%に含まれている含有量

※2 絶縁シート100体積%中に含まれている含有量

※3 回転型動的粘弾性測定装置で測定

【表 2】

			実施例							
			9	10	11	12	13	14	15	16
配合成分(重量部)	ポリマー (A)	ビスフェノールA型フェノキシ樹脂	6	6	6	6	6	6	6	6
		高耐熱フェノキシ樹脂								
		エポキシ基含有スチレン樹脂								
	ポリマー (A) 以外のポリマー	エポキシ基含有アクリル樹脂								
	エポキシ樹脂 (B 1)	ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂			3	3	3	3	3	3
		ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂								
		3官能グリシジルジアミン型液状エポキシ樹脂								
		フルオレン骨格エポキシ樹脂								
		ナフタレン骨格液状エポキシ樹脂	3							
		ヘキサヒドロフタル酸骨格液状エポキシ樹脂	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
		ビスフェノールA型固体状エポキシ樹脂								
	オキシセタン樹脂 (B 2)	ベンゼン骨格含有オキシセタン樹脂		3						
		脂環式骨格酸無水物	3	3						
	硬化剤 (C)	芳香族骨格酸無水物			3					
		多脂環式骨格酸無水物				3				
		テルペン系骨格酸無水物					3			
		ビフェニル骨格フェノール樹脂						3		
		アリル基含有骨格フェノール樹脂							3	
		トリアジン骨格系フェノール樹脂								3
メラミン骨格系フェノール樹脂										
イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	
炭酸マグネシウム無水塩 (D 1)	略多面体状合成マグネサイト 6 μm	65	65	65	65	65	65	65	65	
	略多面体状合成マグネサイト 21 μm	20	20	20	20	20	20	20	20	
被覆体 (D 2)	アクリル樹脂被覆合成マグネサイト 6 μm									
	シリコン樹脂被覆合成マグネサイト 6 μm									
	シリカ被覆合成マグネサイト 6 μm									
物質 (D) 以外のフィラー	酸化マグネシウム 1.1 μm									
	結晶水含有炭酸マグネシウム 9 μm									
添加剤	エポキシシランカップリング剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
溶剤	メチルエチルケトン	20	20	20	20	20	20	20	20	
ポリマー (A) の含有量 (重量%) ※ 1		40	40	40	40	40	40	40	40	
樹脂 (B) の含有量 (重量%) ※ 1		25	25	25	25	25	25	25	25	
硬化剤 (C) の含有量 (重量%) ※ 1		25	25	25	25	25	25	25	25	
物質 (D) の含有量 (体積%) ※ 2		69	69	69	69	69	69	69	69	
評価	ハンドリング性	◎	◎	○	○	○	○	○	○	
	保管後のシート性	◎	◎	○	○	○	○	○	○	
	ガラス転移温度 (°C)	11	8	16	15	9	18	6	10	
	熱伝導率 (W/m・K)	3.4	3.2	3.1	3.2	3.2	3	3	3	
	絶縁破壊電圧 (kV/mm)	51	44	46	48	48	50	42	45	
	半田耐熱試験 (288°C)	○	○	○	○	○	○	○	○	
	耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	
	加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	
	未硬化状態の絶縁シートの25°Cでの曲げ弾性率 (MPa)	190	200	310	190	180	420	250	260	
	絶縁シートの硬化物の25°Cでの曲げ弾性率 (MPa)	24000	18000	28000	20000	18000	30000	23000	27000	
	未硬化状態の絶縁シートの25°Cでのtanδ ※ 3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.2	0.4	0.3	
	未硬化状態の絶縁シートの25~250°Cでのtanδの最大値 ※ 3	1.3	1.7	1.3	1.4	1.7	1.2	1.4	1.3	

※ 1 絶縁シート of 全樹脂成分 100重量% に含まれている含有量

※ 2 絶縁シート 100体積% 中に含まれている含有量

※ 3 回転型動的粘弾性測定装置で測定

【表 3】

		実施例					比較例			
		17	18	19	20	21	1	2	3	
配合成分 (重量部)	ポリマー (A)	ビスフェノールA型フェノキシ樹脂	6	12	12	12	6	6	6	
		高耐熱フェノキシ樹脂								
		エポキシ基含有スチレン樹脂								
	ポリマー (A) 以外のポリマー	エポキシ基含有アクリル樹脂								6
	エポキシ樹脂 (B 1)	ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂	3	6	6	6		3	3	3
		ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂								
		3官能グリシジルジアミン型液状エポキシ樹脂								
		フルオレン骨格エポキシ樹脂								
		ナフタレン骨格液状エポキシ樹脂								
		ヘキサヒドロフタル酸骨格液状エポキシ樹脂	0.75	1.5	1.5	1.5	0.75	0.75	0.75	0.75
		ビスフェノールA型固体状エポキシ樹脂					3			
		蒸留ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂								
	オキセタン樹脂 (B 2)	ベンゼン骨格含有オキセタン樹脂								
		脂環式骨格酸無水物		6	6	6	3	3	3	3
	硬化剤 (C)	芳香族骨格酸無水物								
		多脂環式骨格酸無水物								
		テルペン系骨格酸無水物								
		ビフェニル骨格フェノール樹脂								
		アリル基含有骨格フェノール樹脂								
		トリアジン骨格系フェノール樹脂								
メラミン骨格系フェノール樹脂		3								
イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール		0.75	1.5	1.5	1.5	0.75	0.75	0.75	0.75	
炭酸マグネシウム無水塩 (D 1)		略多面体状合成マグネサイト 6 μm	65				65			65
	略多面体状合成マグネサイト 21 μm	20				20			20	
	シリカ被覆合成マグネサイト 6 μm		70							
被覆体 (D 2)	シリコン樹脂被覆合成マグネサイト 6 μm			70						
	シリカ被覆合成マグネサイト 6 μm				70					
	物質 (D) 以外のフィラー						85			
添加剤	酸化マグネシウム 1.1 μm							85		
	結晶水含有炭酸マグネシウム 9 μm								85	
溶剤	メチルエチルケトン	1.5	3	3	3	1.5	1.5	1.5	1.5	
ポリマー (A) の含有量 (重量%) ※1		40	40	40	40	40	40	40	—	
樹脂 (B) の含有量 (重量%) ※1		25	25	25	25	25	25	25	25	
硬化剤 (C) の含有量 (重量%) ※1		25	25	25	25	25	25	25	25	
物質 (D) の含有量 (体積%) ※2		69	48	48	48	69	—	—	69	
評価	ハンドリング性	○	○	○	○	△	○	○	×	
	保管後のシート性	○	○	○	○	△	○	○	×	
	ガラス転移温度 (°C)	12	11	10	11	34	14	11	2	
	熱伝導率 (W/m・K)	3.2	2	2	2	3.1	3.7	2.7	—	
	絶縁破壊電圧 (kV/mm)	52	65	58	60	41	36	28	—	
	半田耐熱試験 (288°C)	○	○	○	○	○	○	×	—	
	耐酸性	○	○	○	○	○	×	△	○	
	加工性	○	○	○	○	○	×	○	○	
	未硬化状態の絶縁シートの25°Cでの曲げ弾性率 (MPa)	280	100	90	120	520	270	270	8	
	絶縁シートの硬化物の25°Cでの曲げ弾性率 (MPa)	29000	13000	11000	15000	38000	26000	28000	800	
	未硬化状態の絶縁シートの25°Cでのtanδ ※3	0.2	0.5	0.6	0.3	0.1	0.3	0.3	1.2	
	未硬化状態の絶縁シートの25~250°Cでのtanδの最大値 ※3	1.2	1.6	1.6	1.3	1	1.3	1.3	5.1	

※1 絶縁シート全体の樹脂成分100重量%に含まれている含有量

※2 絶縁シート100体積%に含まれている含有量

※3 回転型動的粘弾性測定装置で測定

【0242】

(実施例 22 ~ 24)

使用した各原料の種類及び配合量を下記の表 4 に示すようにしたこと以外は、実施例 1 と同様にして絶縁材料を調製し、PETシート上に絶縁シートを作製した。

【0243】

(実施例 22 ~ 24 の評価)

上記実施例 2 ~ 21 及び比較例 1 ~ 3 の絶縁シートと同様に、上記評価項目 (1) ~ (10) について評価を実施した。

【0244】

結果を下記の表 4 に示す。

【0245】

10

20

30

40

【表 4】

		実施例			
		22	23	24	
配合成分 (重量部)	ポリマー (A)	ビスフェノールA型フェノキシ樹脂	4	4	12
		高耐熱フェノキシ樹脂			
		エポキシ基含有スチレン樹脂			
	ポリマー (A) 以外の ポリマー	エポキシ基含有アクリル樹脂			
	エポキシ樹脂 (B 1)	ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂	2	2	6
		ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂			
		3官能グリシジルジアミン型液状エポキシ樹脂			
		フルオレン骨格エポキシ樹脂			
		ナフタレン骨格液状エポキシ樹脂			
		ヘキサヒドロフタル酸骨格液状エポキシ樹脂	0.5	0.5	1.5
		ビスフェノールA型固体状エポキシ樹脂			
	オキサタン樹脂 (B 2)	ベンゼン骨格含有オキサタン樹脂			
	硬化剤 (C)	脂環式骨格酸無水物	2	2	6
		芳香族骨格酸無水物			
		多脂環式骨格酸無水物			
		テルペン系骨格酸無水物			
		ビフェニル骨格フェノール樹脂			
		アリル基含有骨格フェノール樹脂			
		トリアジン骨格系フェノール樹脂			
		メラミン骨格系フェノール樹脂			
炭酸マグネシウム 無水塩 (D 1)	球状の合成マグネサイト A 6 μm	65			
	球状の合成マグネサイト A 2 1 μm	25			
	球状の合成マグネサイト B 6 μm		65		
	球状の合成マグネサイト B 2 1 μm		25		
被覆体 (D 2)	球状のシリカ被覆合成マグネサイト 6 μm			70	
物質 (D) 以外の フィラー	酸化マグネシウム 1. 1 μm				
	結晶水含有炭酸マグネシウム 9 μm				
添加剤	エポキシシランカップリング剤	1	1	3	
溶剤	メチルエチルケトン	20	20	20	
ポリマー (A) の含有量 (重量%) ※1		40	40	40	
樹脂 (B) の含有量 (重量%) ※1		25	25	25	
硬化剤 (C) の含有量 (重量%) ※1		25	25	25	
物質 (D) の含有量 (体積%) ※2		78	78	69	
評価	ハンドリング性	○	○	○	
	保管後のシート性	○	○	○	
	ガラス転移温度 (°C)	12	11	12	
	熱伝導率 (W/m・K)	3.8	3.8	2	
	絶縁破壊電圧 (kV/mm)	58	72	82	
	半田耐熱試験 (288°C)	○	○	○	
	耐酸性	○	○	○	
	加工性	○	○	○	
	未硬化状態の絶縁シートの25°Cでの曲げ弾性率 (MPa)	270	260	80	
	絶縁シートの硬化物の25°Cでの曲げ弾性率 (MPa)	26000	25000	11000	
	未硬化状態の絶縁シートの25°Cでのtanδ ※3	0.4	0.5	0.5	
	未硬化状態の絶縁シートの25~250°Cでのtanδの最大値 ※3	1.5	1.6	1.9	

※1 絶縁シート of 全樹脂成分 100 重量% に含まれている含有量

※2 絶縁シート 100 体積% 中に含まれている含有量

※3 回転型動的粘弾性測定装置で測定

(実施例 2 5 ~ 3 2)

使用した各原料の種類及び配合量を下記の表 5 に示すようにしたこと以外は、実施例 1 と同様にして絶縁材料を調製し、PETシート上に絶縁シートを作製した。

【 0 2 4 7 】

(実施例 2 5 ~ 3 2 の評価)

上記実施例 2 ~ 2 1 及び比較例 1 ~ 3 の絶縁シートと同様に、上記評価項目 (1) ~ (1 0) について評価を実施した。

【 0 2 4 8 】

結果を下記の表 5 に示す。

【 0 2 4 9 】

【表5】

		実施例								
		25	26	27	28	29	30	31	32	
配合成分(重量部)	ポリマー(A)	ビスフェノールA型フェノキシ樹脂	4	4	4	4	4	4	4	4
		高耐熱フェノキシ樹脂								
		エポキシ基含有スチレン樹脂								
	ポリマー(A)以外のポリマー	エポキシ基含有アクリル樹脂								
	エポキシ樹脂(B1)	ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2
		ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂								
		3官能グリシジルジアミン型液状エポキシ樹脂								
		フルオレン骨格エポキシ樹脂								
		ナフタレン骨格液状エポキシ樹脂								
		ヘキサヒドロフタル酸骨格液状エポキシ樹脂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		ビスフェノールA型固体状エポキシ樹脂								
	オキセタン樹脂(B2)	ベンゼン骨格含有オキセタン樹脂								
	硬化剤(C)	脂環式骨格酸無水物	2	2	2	2	2	2	2	2
		芳香族骨格酸無水物								
		多脂環式骨格酸無水物								
		テルペン系骨格酸無水物								
		ビフェニル骨格フェノール樹脂								
		アリル基含有骨格フェノール樹脂								
		トリアジン骨格系フェノール樹脂								
		メラミン骨格系フェノール樹脂								
		イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	炭酸マグネシウム無水塩(D1)	略多面体状合成マグネサイト 6 μm	50	50	50	50	50	50	50	20
		略多面体状合成マグネサイト 2.1 μm	20	20	20	20	20	20	20	10
	被覆体(D2)	アクリル樹脂被覆合成マグネサイト 6 μm								
		シリコン樹脂被覆合成マグネサイト 6 μm								
		シリカ被覆合成マグネサイト 6 μm								
物質(D)以外のフィラー(無機フィラー(G))	酸化マグネシウム 1.1 μm	20								
	結晶水含有炭酸マグネシウム 9 μm									
	球状アルミナ 0.4 μm		20						60	
	球状窒化アルミ 3.0 μm			20						
	板状窒化ホウ素 8 μm				20					
	板状炭化ケイ素 0.7 μm					20				
	結晶性シリカ 2.0 μm						20			
非晶性シリカ 1.5 μm							20			
添加剤	エポキシシランカップリング剤	1	1	1	1	1	1	1	1	
溶剤	メチルエチルケトン	20	20	20	20	20	20	20	20	
ポリマー(A)の含有量(重量%) ※1		40	40	40	40	40	40	40	40	
樹脂(B)の含有量(重量%) ※1		25	25	25	25	25	25	25	25	
硬化剤(C)の含有量(重量%) ※1		25	25	25	25	25	25	25	25	
物質(D)の含有量(体積%) ※2		62	63	61	57	62	59	59	23	
無機フィラー(G)の含有量(体積%) ※2		15	14	17	22	16	19	20	46	
略多面体状フィラーの含有量(体積%) ※3		-	-	-	72	79	-	-	-	
板状フィラーの含有量(体積%) ※3		-	-	-	28	21	-	-	-	
評価	ハンドリング性	○	○	○	○	○	○	○	○	
	保管後のシート性	○	○	○	○	○	○	○	○	
	ガラス転移温度(℃)	13	12	13	13	14	13	13	12	
	熱伝導率(W/m・K)	4.4	4.2	4.8	4.5	4.7	4.1	4	3.5	
	絶縁破壊電圧(kV/mm)	58	60	42	70	40	58	62	72	
	半田耐熱試験(288℃)	○	○	○	○	○	○	○	○	
	耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	
	加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	
	未硬化状態の絶縁シートの25℃での曲げ弾性率(MPa)	350	330	320	380	310	350	290	210	
	絶縁シートの硬化物の25℃での曲げ弾性率(MPa)	29000	28000	2800	30000	31000	29000	26000	23000	
	未硬化状態の絶縁シートの25℃でのtanδ ※4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.4	0.4	
未硬化状態の絶縁シートの25~250℃でのtanδの最大値 ※4	1.3	1.4	1.4	1.2	1.1	1.3	1.6	1.7		

※1 絶縁シート全体の樹脂成分100重量%に含まれている含有量
 ※2 絶縁シート100体積%に含まれている含有量
 ※3 絶縁シート全体の全フィラー100体積%に含まれている含有量
 ※4 回転型動的粘弾性測定装置で測定

【0250】

(実施例33~44及び比較例4)

使用した各原料の種類及び配合量を下記の表6, 7に示すようにしたこと以外は、実施例1と同様にして絶縁材料を調製し、PETシート上に絶縁シートを作製した。

【0251】

10

20

30

40

50

(実施例 33 ~ 44 及び比較例 4 の評価)

上記実施例 2 ~ 21 及び比較例 1 ~ 3 の絶縁シートと同様に、上記評価項目 (1) ~ (10) について評価を実施した。

【0252】

結果を下記の表 6, 7 に示す。

【0253】

【表 6】

		実施例							
		33	34	35	36	37	38	39	40
ポリマー (A)	ビスフェノールA型フェノキシ樹脂	4	5	5	9	3	3	5	5
	高耐熱フェノキシ樹脂								
ポリマー (A) 以外のポリマー	エポキシ基含有スチレン樹脂								
	エポキシ基含有アクリル樹脂								
エポキシ樹脂 (B 1)	ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂	2	3	3	5	1.5	1.5	3	3
	ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂								
	3官能グリシジルジアミン型液状エポキシ樹脂								
	フルオレン骨格エポキシ樹脂								
	ナフタレン骨格液状エポキシ樹脂								
	ヘキサヒドロフタル酸骨格液状エポキシ樹脂	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5
ビスフェノールA型固体状エポキシ樹脂									
オキセタン樹脂 (B 2)	ベンゼン骨格含有オキセタン樹脂								
硬化剤 (C)	脂環式骨格酸無水物	2	2	2	3	1	1	2	2
	芳香族骨格酸無水物								
	多脂環式骨格酸無水物								
	テルペン系骨格酸無水物								
	ビフェニル骨格フェノール樹脂								
	アリル基含有骨格フェノール樹脂								
	トリアジン骨格系フェノール樹脂								
	メラミン骨格系フェノール樹脂								
	イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5
	炭酸マグネシウム無水塩 (D 1)	略多面体状合成マグネサイト 6 μm	50	65	60	60	60	60	60
略多面体状合成マグネサイト 2.1 μm		20	20	18	10	24	24	18	18
被覆体 (D 2)	アクリル樹脂被覆合成マグネサイト 6 μm								
	シリコン樹脂被覆合成マグネサイト 6 μm								
	シリカ被覆合成マグネサイト 6 μm								
物質 (D) 以外の フィラー (無機フィラー (G))	酸化マグネシウム 1.1 μm								
	結晶水含有炭酸マグネシウム 9 μm								
	球状アルミナ 0.4 μm								
	球状窒化アルミ 3.0 μm								
	板状窒化ホウ素 8 μm		3	10	10	10	10	10	10
	板状炭化ケイ素 0.7 μm								
	結晶性シリカ 2.0 μm								
非晶性シリカ 1.5 μm									
板状アルミナ 2 μm	20								
分散剤 (F)	アクリル系分散剤					0.5		1	
	ポリエーテル系分散剤						0.5		1
分散剤 (F) 以外の分散剤	ノニオン系分散剤								
添加剤	エポキシシランカップリング剤	1	1	1	1				
溶剤	メチルエチルケトン	20	20	20	20	20	20	20	20
ポリマー (A) の含有量 (重量%) ※ 1		40	42	42	45	43	43	42	42
樹脂 (B) の含有量 (重量%) ※ 1		25	29	29	30	29	29	29	29
硬化剤 (C) の含有量 (重量%) ※ 1		25	21	21	20	21	21	21	21
物質 (D) の含有量 (体積%) ※ 2		63	71	64	52	75	75	64	64
無機フィラー (G) の含有量 (体積%) ※ 2		14	3	11	10	12	12	11	11
略多面体状フィラーの含有量 (体積%) ※ 3		82	96	85	84	86	86	85	85
板状フィラーの含有量 (体積%) ※ 3		18	4	15	16	14	14	15	15
評価	ハンドリング性	○	○	○	○	○	○	○	○
	保管後のシート性	○	○	○	○	○	○	○	○
	ガラス転移温度 (°C)	10	9	8	7	8	8	8	8
	熱伝導率 (W/m・K)	4.4	3.8	5	3.8	7.2	6.8	5	5
	絶縁破壊電圧 (kV/mm)	60	40	82	110	60	56	102	92
	半田耐熱試験 (288°C)	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○
	加工性	○	○	○	○	○	○	○	○
	未硬化状態の絶縁シートの25°Cでの曲げ弾性率 (MPa)	300	280	250	60	500	550	150	170
	絶縁シートの硬化物の25°Cでの曲げ弾性率 (MPa)	27000	26000	24000	7000	35000	37000	16000	18000
未硬化状態の絶縁シートの25°Cでのtanδ ※ 4	0.4	0.5	0.4	0.7	0.1	0.1	0.4	0.3	
未硬化状態の絶縁シートの25~250°Cでのtanδの最大値 ※ 4	1.4	1.5	1.4	1.6	1.1	1	1.5	1.5	

※ 1 絶縁シートの全樹脂成分100重量%に含まれている含有量
 ※ 2 絶縁シート100体積%に含まれている含有量
 ※ 3 絶縁シートの全フィラー100体積%に含まれている含有量
 ※ 4 回転型動的粘弾性測定装置で測定

【表 7】

		実施例				比較例	
		41	42	43	44	4	
配合成分 (重量部)	ポリマー (A)	ビスフェノールA型フェノキシ樹脂				6	9.75
		高耐熱フェノキシ樹脂					
		エポキシ基含有スチレン樹脂					
		カルボキシル基含有アクリル樹脂	6				
		スルホン酸基含有スチレン樹脂		6			
		リン酸基含有アクリル樹脂			6		
	ポリマー (A) 以外のポリマー	エポキシ基含有アクリル樹脂					
	エポキシ樹脂 (B 1)	ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂	3	3	3		
		ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂					
		3官能グリシジルジアミン型液状エポキシ樹脂					
		フルオレン骨格エポキシ樹脂					
		ナフタレン骨格液状エポキシ樹脂					
		ヘキサヒドロフタル酸骨格液状エポキシ樹脂	0.75	0.75	0.75	0.75	
		ビスフェノールA型固体エポキシ樹脂					
		蒸留ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂				3	
	オキシタン樹脂 (B 2)	ベンゼン骨格含有オキシタン樹脂					
	硬化剤 (C)	脂環式骨格酸無水物	3	3	3	3	3
		芳香族骨格酸無水物					
		多脂環式骨格酸無水物					
		テルペン系骨格酸無水物					
ビフェニル骨格フェノール樹脂							
アリル基含有骨格フェノール樹脂							
トリアジン骨格系フェノール樹脂							
		メラミン骨格系フェノール樹脂					
	イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	
炭酸マグネシウム 無水塩 (D 1)	略多面体状合成マグネサイト 6 μm	65	65	65	65	65	
	略多面体状合成マグネサイト 2.1 μm	20	20	20	20	20	
被覆体 (D 2)	アクリル樹脂被覆合成マグネサイト 6 μm						
	シリコン樹脂被覆合成マグネサイト 6 μm						
	シリカ被覆合成マグネサイト 6 μm						
物質 (D) 以外の フィラー (無機フィラー (G))	酸化マグネシウム 1.1 μm						
	結晶水含有炭酸マグネシウム 9 μm						
	球状アルミナ 0.4 μm						
	球状窒化アルミ 3.0 μm						
	板状窒化ホウ素 8 μm						
	板状炭化ケイ素 0.7 μm						
	結晶性シリカ 2.0 μm						
	非晶性シリカ 1.5 μm						
添加剤	エポキシシランカップリング剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
溶剤	メチルエチルケトン	20	20	20	20	20	
ポリマー (A) の含有量 (重量%) ※1		40	40	40	40	65	
樹脂 (B) の含有量 (重量%) ※1		25	25	25	25	—	
硬化剤 (C) の割合 (重量%) ※1		25	25	25	25	25	
物質 (D) の含有量 (体積%) ※2		69	69	69	69	69	
無機フィラー (G) の含有量 (体積%) ※2		—	—	—	—	—	
評価	ハンドリング性	○	○	○	◎	×	
	保管後のシート性	△	△	△	◎	×	
	ガラス転移温度 (°C)	9	9	9	1	29	
	熱伝導率 (W/m・K)	3.7	3.5	3.8	3.1	1.9	
	絶縁破壊電圧 (kV/mm)	72	60	84	45	41	
	半田耐熱試験 (288°C)	○	○	○	○	×	
	耐酸性	○	○	○	○	○	
	加工性	○	○	○	○	○	
	未硬化状態の絶縁シートの25°Cでの曲げ弾性率 (MPa)	210	220	200	70	510	
	絶縁シートの硬化物の25°Cでの曲げ弾性率 (MPa)	20000	21000	19000	26000	700	
	未硬化状態の絶縁シートの25°Cでのtanδ ※3	0.4	0.4	0.5	0.5	0.1	
	未硬化状態の絶縁シートの25~250°Cでのtanδの最大値 ※3	1.5	1.4	1.5	1.6	1.1	

※1 絶縁シート全体の樹脂成分100重量%に含まれている含有量

※2 絶縁シート100体積%中に含まれている含有量

※3 回転型動的粘弾性測定装置で測定

【符号の説明】

10

20

30

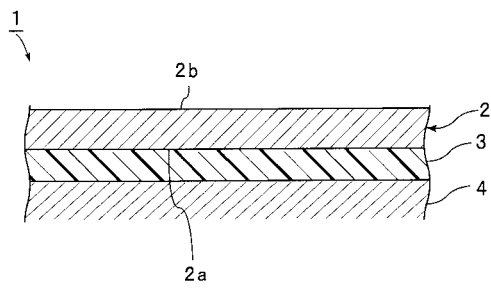
40

50

【 0 2 5 5 】

- 1 ... 積層構造体
- 2 ... 熱伝導体
- 2 a ... 一方の面
- 2 b ... 他方の面
- 3 ... 絶縁層
- 4 ... 導電層

【 図 1 】



フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 特願2009-46692(P2009-46692)
(32)優先日 平成21年2月27日(2009.2.27)
(33)優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

- (72)発明者 日下 康成
大阪府三島郡島本町百山2 - 1 積水化学工業株式会社内
(72)発明者 青山 卓司
大阪府三島郡島本町百山2 - 1 積水化学工業株式会社内
(72)発明者 渡邊 貴志
大阪府三島郡島本町百山2 - 1 積水化学工業株式会社内
(72)発明者 中島 大輔
大阪府三島郡島本町百山2 - 1 積水化学工業株式会社内
(72)発明者 高橋 良輔
大阪府三島郡島本町百山2 - 1 積水化学工業株式会社内

審査官 富士 美香

- (56)参考文献 特開平10 - 242606 (JP, A)
特開2006 - 291078 (JP, A)
国際公開第2008 / 066051 (WO, A1)
特開2008 - 133382 (JP, A)
特開2007 - 116134 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01B 17/56