(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 6 月 7 日(07.06.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/073360 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 17/56 (2006.01) *B32B 27/38* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/071540

(22) 国際出願日: 2010 年 12 月 2 日(02.12.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 **(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前中　寛 **(MAENAKA, Hiroshi)** [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山２－１　積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 日下　康成 **(KUSAKA, Yasunari)** [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山２－１　積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 青山　卓司 **(AOYAMA, Takuji)** [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山２－１　積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 高橋　良輔 **(TAKAHASHI, Ryousuke)** [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山２－１　積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 近藤　峻右 **(KONDOU, Syunsuke)** [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山２－１　積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 井上　孝徳 **(INOUE, Takanori)** [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山２－１　積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 渡邉　貴志 **(WATANABE, Takashi)** [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山２－１　積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 宮▲崎▼　主税, 外 **(MIYAZAKI, Chikara** et al.); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町１丁目３番８号　中央大通ＦＮビル Osaka (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, RO, RS, RU, 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.

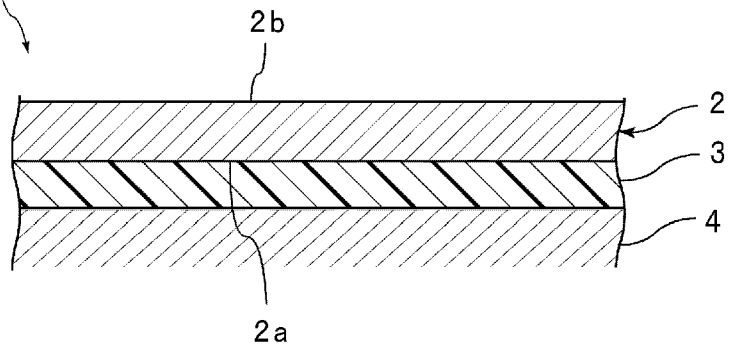
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) **Title**: INSULATING SHEET AND LAMINATED STRUCTURE

(54) 発明の名称 : 絶縁シート及び積層構造体

[図1]



(57) **Abstract**: Provided is an insulating sheet that can increase handleability and storage stability in an uncured state and, further, can increase heat dissipation characteristics and adhesiveness of the cured article after curing. This insulating sheet is used to make a thermal conductor with thermal conductivity of 10 W/m·K or greater adhere to an electrically conductive layer. This insulating sheet contains a polymer with weight average molecular weight of 10000 or greater, a curable compound that has a molecular weight of 1200 or less and has an epoxy group or oxetanyl group, a curing agent, and an inorganic filler. In 100 wt% of the insulating sheet, the content for the inorganic filler is 60 wt% or greater and 95 vol% or less. In 100 wt% of the insulating sheet, the content for nitrogen atoms included in components in the insulating sheet excluding the inorganic filler is 0.3 wt% to less than 3.0 wt%.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/073360 A1

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)）

未硬化状態でのハンドリング性及び貯蔵安定性を高くすることができ、更に硬化後の硬化物の放熱性及び接着性を高くすることができる絶縁シートを提供する。 本発明に係る絶縁シートは、熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である熱伝導体を導電層に接着するために用いられる。本発明に係る絶縁シートは、重量平均分子量が１００００以上であるポリマーと、分子量が１２００以下でありかつエポキシ基又はオキセタニル基を有する硬化性化合物と、硬化剤と、無機フィラーとを含む。絶縁シート１００重量％中、上記無機フィラーの含有量は６０重量％以上、９５体積％以下である。絶縁シート１００重量％中、絶縁シート中の上記無機フィラーを除く成分に含まれている窒素原子の含有量は０．３重量％以上、３．０重量％未満である。

明　細　書

発明の名称 ： 絶縁シート及び積層構造体

技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である熱伝導体を導電層に接着するため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及び貯蔵安定性が高く、かつ硬化後の硬化物の接着性及び放熱性が高い絶縁シート、並びに該絶縁シートを用いた積層構造体に関する。

背景技術

[0002] 電子機器及び通信機器では、絶縁層を有するプリント配線板が用いられている。該絶縁層は、ペースト状又はシート状の絶縁接着材料を用いて形成されている。

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む接着剤組成物を、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。

[0003] ガラスクロスを含ま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、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及びアルミナを含む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

[0004] 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

[0005] 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る。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、充分な放熱性が得られないことがある。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い。

[0006] 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、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い。このため、絶縁接着剤のハンドリング性が低い。

[0007] また、近年、電気機器の小型化及び高性能化が進行している。このため、上記電子機器及び通信機器に用いられるプリント配線板では、多層化及び薄膜化が進行しており、かつ電子部品の実装密度が高くなっている。これに伴って、電子部品から大きな熱量が発生しやすくなっており、発生した熱を放散させる必要が高まっている。熱を放散させるために、プリント配線板の絶縁層は、高い熱伝導率を有する必要がある。

[0008] 高い熱伝導率を上記絶縁層に付与するためには、例えば、該絶縁層を形成するための絶縁接着材料に、熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上の熱伝導性が高いフィラーを多量に充填する方法が一般的に採用されている。しかしながら、フィラーを多量に充填すると、上記絶縁層の接着性が低くなる傾向がある。さらに、小型化及び高性能化のために、微細な配線パターンが設けられた接着対象部材を接着する用途では特に、フィラーを多量に含む上記絶縁接着材料の接着性が低くなりやすく、剥離が生じやすいという問題がある。

[0009] また、高い熱伝導率を上記絶縁層に付与するために、絶縁接着材料に、熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上の熱伝導性が高いアルミナなどのフィラーを配合する方法も用いられている。特許文献２に記載の絶縁接着剤でも、アルミナが用いられている。しかしながら、アルミナを含む絶縁接着材料の硬化物

の加工性は低いことがある。

[0010] 本発明の目的は、熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である熱伝導体を導電層に接着するために用いられ、未硬化状態でのハンドリング性及び貯蔵安定性を高くすることができ、更に硬化後の硬化物の放熱性を高くすることができ、かつ硬化物の接着性も高くすることができる絶縁シート、並びに該絶縁シートを用いた積層構造体を提供することである。

[0011] 本発明の限定的な目的は、加工性が高い絶縁シート、並びに該絶縁シートを用いた積層構造体を提供することである。本発明のさらに限定的な目的は、微細な配線パターンが設けられた接着対象部材に対する硬化物の接着性が高い絶縁シート、並びに該絶縁シートを用いた積層構造体を提供することである。

[0012] 本発明のさらに限定的な目的は、耐熱性、耐電圧性及び耐湿性が高い絶縁シート、並びに該絶縁シートを用いた積層構造体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の広い局面によれば、熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である熱伝導体を導電層に接着するために用いられる絶縁シートであって、重量平均分子量が１００００以上であるポリマーと、分子量が１２００以下であり、かつエポキシ基又はオキセタニル基を有する硬化性化合物と、硬化剤と、無機フィラーとを含み、絶縁シート１００重量%中、上記無機フィラーの含有量が６０重量%以上、９５重量%以下であり、絶縁シート１００重量%中、絶縁シート中の上記無機フィラーを除く成分に含まれている窒素原子の含有量が０．３重量%以上、３．０重量%未満である、絶縁シートが提供される。

[0014] 本発明に係る絶縁シートのある特定の局面では、上記ポリマー、上記硬化性化合物及び上記硬化剤の内の少なくとも１種が、窒素原子を含む。本発明に係る絶縁シートの他の特定の局面では、上記硬化剤が窒素原子を含む。

[0015] 上記ポリマーが芳香族骨格を有することが好ましい。さらに、上記硬化性化合物が芳香族骨格を有することが好ましい。

上記ポリマーは、フェノキシ樹脂又はエポキシ樹脂であることが好ましい

。

[0016] 本発明に係る絶縁シートの他の特定の局面では、上記硬化性化合物の水酸基当量が６０００以上である。

[0017] 上記無機フィラーは、アルミナ、合成マグネサイト、結晶性シリカ、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、炭酸マグネシウム及び酸化マグネシウム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。上記無機フィラーは、球状アルミナを含むことが好ましい。上記無機フィラーは、蛍光Ｘ線分析による純度が９０．０％以上、９９．０％以下であるアルミナを含むことが好ましい。上記無機フィラーは、球状アルミナ、又は蛍光Ｘ線分析による純度が９０．０％以上、９９．０％以下である破砕アルミナを含むことが好ましい。

[0018] 本発明に係る絶縁シートの他の特定の局面では、ポリ（メタ）アクリル酸エステルであるエラストマーがさらに含まれている。該エラストマーはブチル（メタ）クリレートを用いた重合体であることが好ましい。

[0019] 上記硬化剤は、ジシアンジアミド及びイミダゾール化合物の内の少なくとも１種を含むことが好ましい。

本発明に係る絶縁シートのある特定の局面では、上記硬化剤はジシアンジアミドを含む。本発明に係る絶縁シートの他の特定の局面では、上記硬化剤はイミダゾール化合物を含む。

[0020] 本発明に係る積層構造体は、熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である熱伝導体と、該熱伝導体の少なくとも一方の表面に積層された絶縁層と、該絶縁層の上記熱伝導体が積層された表面とは反対側の表面に積層された導電層とを備えており、上記絶縁層が、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。上記熱伝導体は金属であることが好ましい。

発明の効果

[0021] 本発明に係る絶縁シートは、重量平均分子量が１００００以上であるポリマーと、分子量が１２００以下でありかつエポキシ基又はオキセタニル基を

有する硬化性化合物と、硬化剤と、無機フィラーとを含み、絶縁シート１００重量%中の上記無機フィラーの含有量が６０重量%以上、９５重量%であり、絶縁シート１００重量%中、絶縁シート中の上記無機フィラーを除く成分に含まれている窒素原子の含有量が０．３重量%以上、３．０重量%未満であるので、未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性及び貯蔵安定性を高くすることができ、更に硬化後の硬化物の放熱性を高くすることができ、かつ硬化物の接着性も高くすることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [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

[0023] 以下、本発明の詳細を説明する。

本発明に係る絶縁シートは、熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である熱伝導体を導電層に接着するために用いられる絶縁シートである。本発明に係る絶縁シートは、重量平均分子量が１００００以上であるポリマー（Ａ）と、分子量が１２００以下でありかつエポキシ基又はオキセタニル基を有する硬化性化合物（Ｂ）と、硬化剤（Ｃ）と、無機フィラー（Ｄ）とを含む。絶縁シート１００重量%中、無機フィラー（Ｄ）の含有量は６０重量%以上、９５重量%以下である。絶縁シート１００重量%中、絶縁シート中の無機フィラー（Ｄ）を除く成分に含まれている窒素原子の含有量は０．３重量%以上、３．０重量%未満である。

[0024] 上記組成の採用により、未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性及び貯蔵安定性を高くすることができ、更に絶縁シートを硬化させた硬化物の放熱性を高くすることができ、かつ硬化物の接着性も高くすることができる。特に、接着対象部材が銅を含んでいても、銅を含む接着対象部材に対する硬化物の接着性を十分に高くすることができる。特に、無機フィラー（Ｄ）の含有量が多く、６０重量%以上であっても、上記窒素原子の含有量が上記範囲内であることにより、ハンドリング性、貯蔵安定性、接着性及び放熱性を

バランス良くかつ十分に高めることができる。さらに、従来の絶縁シートの硬化物では、一般に微細な配線パターンが設けられた接着対象部材に対する接着性が低い。本発明に係る絶縁シートは上記組成を有するので、微細な配線が設けられた接着対象部材に対しても、硬化物の接着性を十分に高くすることができる。

[0025] さらに、上記組成の採用により、絶縁シートの硬化物の耐熱性、耐電圧性及び耐湿性を高めることができる。また、上記組成の採用により、絶縁シートの硬化物の加工性も高めることが可能である。

[0026] 絶縁シート１００重量%中、絶縁シート中の無機フィラー（Ｄ）を除く成分に含まれている窒素原子の含有量は、より好ましくは０．４重量%以上、より好ましくは２重量%以下、更に好ましくは１重量%以下である。上記窒素原子の含有量が０．４重量%以上であると、銅に対する接着性及び微細な配線パターンが設けられた接着対象部材に対する接着性がより一層高くなる。上記窒素原子の含有量が２．５重量%以下であると、未硬化状態での絶縁シートの貯蔵安定性がより一層高くなる。

[0027] なお、上記窒素原子の含有量には、無機フィラー（Ｄ）に含まれている窒素原子の含有量は含まれない。上記窒素原子の含有量には、ポリマー（Ａ）、硬化性化合物（Ｂ）及び硬化剤（Ｃ）に含まれている窒素原子の含有量が含まれる。さらに、上記窒素原子の含有量には、後述するエラストマー（Ｅ）に含まれている窒素原子の含有量が含まれる。上記窒素原子の含有量は、絶縁シート中の成分（但し、無機フィラー（Ｄ）を除く）における窒素原子の含有量である。

[0028] ハンドリング性と貯蔵安定性と接着性と耐熱性と耐電圧性と耐湿性とをバランス良く高めるために、本発明に係る絶縁シートでは、ポリマー（Ａ）、硬化性化合物（Ｂ）及び硬化剤（Ｃ）の内の少なくとも１種が、窒素原子を含むことが好ましい。ポリマー（Ａ）は、窒素を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。硬化性化合物（Ｂ）は、窒素を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。硬化剤（Ｃ）は、窒素を含んでいてもよく、含んでいなく

てもよい。ハンドリング性と貯蔵安定性と接着性と耐熱性と耐電圧性と耐湿性とをバランス良く高めるために、更に接着性をより一層高めるために、硬化剤（Ｃ）が窒素原子を含むことが好ましい。

[0029] 硬化物の柔軟性を高め、かつ冷熱サイクル信頼性をより一層高める観点からは、本発明に係る絶縁シートは、成分（Ａ）～（Ｄ）に加えて、ポリ（メタ）アクリル酸エステルであるエラストマー（Ｅ）をさらに含むことが好ましい。エラストマー（Ｅ）は窒素原子を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。（メタ）アクリル酸は、アクリル酸とメタクリル酸とを示す。

以下、先ず、本発明に係る絶縁シートに含まれている各成分の詳細を説明する。

[0030] （ポリマー（Ａ））

本発明に係る絶縁シートに含まれているポリマー（Ａ）は、重量平均分子量が１００００以上であれば特に限定されない。硬化物の耐熱性をより一層高める観点からは、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、ポリマー（Ａ）は、芳香族骨格をポリマー全体のいずれかの部分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がさらに一層高くなる。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。

[0031] 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、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ビスフェノールＡ型骨格等が挙げられる。なかでも、ビフェニル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がより一層高くなる。

[0032] ポリマー（Ａ）として、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂などの硬化性樹脂等を用いることができる。ポリマー（Ａ）は硬化性樹脂であることが好ましい。

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、及び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などのスーパーエンプラと呼ばれている耐熱性樹脂群等を使用できる。上記熱可塑性樹脂及び上記熱硬化性樹脂はそれぞれ、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。

[0033] ポリマー（Ａ）は、エポキシ樹脂、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、エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂であることがより好ましく、フェノキシ樹脂であることが更に好ましい。この好ましいポリマーの使用により、絶縁シートの硬化物が酸化劣化し難くなり、かつ耐熱性がより一層高くなる。特に、エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂の使用により、硬化物の耐熱性がより一層高くなり、フェノキシ樹脂の使用により、硬化物の耐熱性が更に一層高くなる。

[0034] 上記エポキシ樹脂は、フェノキシ樹脂以外のエポキシ樹脂であることが好ましい。該エポキシ樹脂としては、スチレン骨格含有エポキシ樹脂、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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、アダマンタン骨格を有するエポキシ樹脂、トリシクロデカン骨格を有するエポキシ樹脂、及びトリアジン核を骨格に有するエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0035] 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、スチレンー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。

[0036] 上記スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、ｏーメチルスチレン、ｍーメチルスチレン、ｐーメチルスチレン、ｐーメトキシスチレン、ｐーフェニルスチレン、ｐークロロスチレン、ｐーエチルスチレン、ｐーｎーブチルスチレン、ｐーｔｅｒｔーブチルスチレン、ｐーｎーヘキシルスチレン、ｐーｎーオクチルスチレン、ｐーｎーノニルスチレン、ｐーｎーデシルスチレン、ｐーｎードデシルスチレン、２，４ージメチルスチレン及び３，４ージクロロスチレン等が挙げられる。

[0037] 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、アクリル酸ー２ーエチルヘキシル、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、メタクリル酸ー２ーエチルヘキシル、メタクリル酸グリシジル、βーヒドロキシアクリル酸エチル、γー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及びメタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

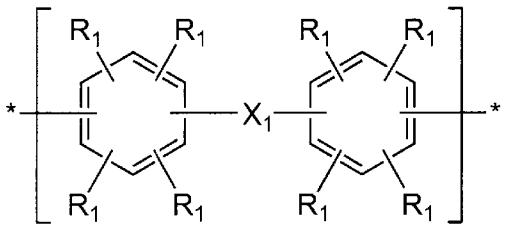
[0038] 上記フェノキシ樹脂は、具体的には、例えばエピハロヒドリンと２価フェノール化合物とを反応させて得られる樹脂、又は２価のエポキシ化合物と２価のフェノール化合物とを反応させて得られる樹脂である。

[0039] 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フェニル骨格の内の少なくとも１種の骨格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がさらに一層高くなる。

[0040] 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（１１）～（１６）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。

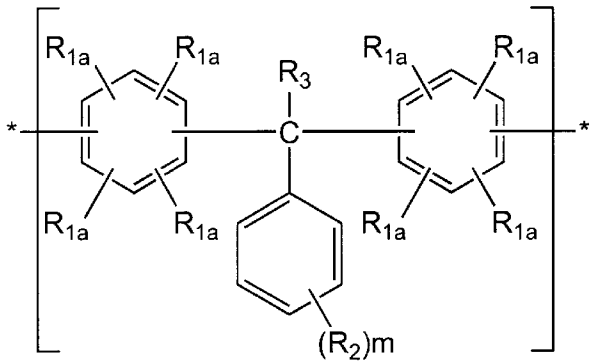
[0041] [化1]



・・・式(11)

[0042] 上記式（１１）中、R_1は互いに同一であっても異なっていてもよく、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。

[0043] [化2]

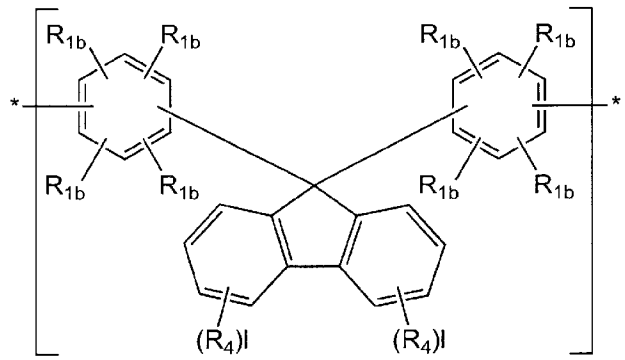


・・・式(12)

[0044] 上記式（１２）中、R_{1a}は互いに同一であっても異なっていてもよく、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。

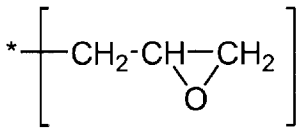
[0045] [化3]



・・・式(13)

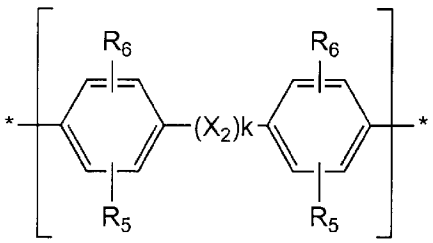
[0046] 上記式（１３）中、R_{1b}は互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基又はハロゲン原子であり、R_4は互いに同一であっても異なっていてもよく水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｌは０～４の整数である。

[0047] [化4]



・・・式(14)

[0048] [化5]

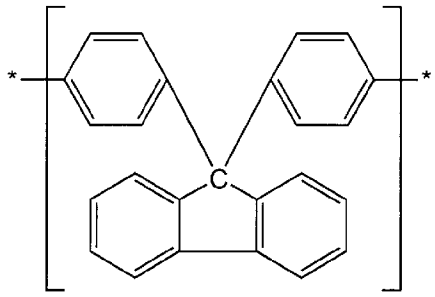


・・・式(15)

[0049] 上記式（１５）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。

[0050]

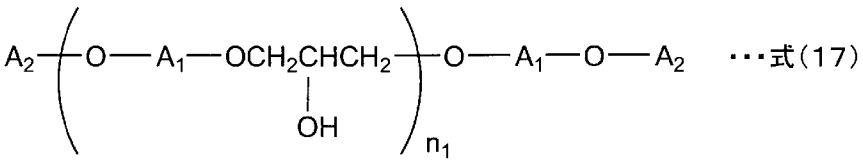
[化6]



…式(16)

[0051] ポリマー（Ａ）として、例えば、下記式（１７）又は下記式（１８）で表されるフェノキシ樹脂が好適に用いられる。

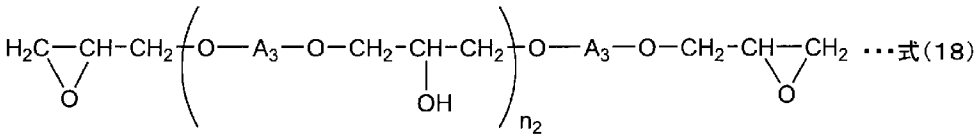
[0052] [化7]



…式(17)

[0053] 上記式（１７）中、A_1は上記式（１１）～（１３）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（１１）で表される構造が０～６０モル%、上記式（１２）で表される構造が５～９５モル%、及び上記式（１３）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（１４）で表される基であり、n_1は平均値で２５～５００の数である。上記式（１７）中、上記式（１１）で表される構造は含まれていなくてもよい。

[0054] [化8]



…式(18)

[0055] 上記式（１８）中、A_3は上記式（１５）又は上記式（１６）で表される構造を有し、n_2は少なくとも２１以上の値である。

ポリマー（Ａ）のガラス転移温度Ｔｇは、好ましくは６０℃以上、より好ましくは９０℃以上、好ましくは２００℃以下、より好ましくは１８０℃以下である。ポリマー（Ａ）のＴｇが上記下限以上であると、樹脂が熱劣化し

難い。ポリマー（Ａ）のＴｇが上記上限以下であると、ポリマー（Ａ）と他の樹脂との相溶性が高くなる。この結果、未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性がより一層良好になり、かつ絶縁シートの硬化物の耐熱性がより一層高くなる。

[0056] 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、好ましくは９５℃以上、より好ましくは１１０℃以上、好ましくは２００℃以下、より好ましくは１８０℃以下である。フェノキシ樹脂のＴｇが上記下限以上であると、樹脂の熱劣化をより一層抑制できる。フェノキシ樹脂のＴｇが上記上限以下であると、フェノキシ樹脂と他の樹脂との相溶性が高くなる。この結果、未硬化状態で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より一層高くなる。

[0057] ポリマー（Ａ）の重量平均分子量は、１００００以上である。ポリマー（Ａ）の重量平均分子量は、好ましくは３００００以上、より好ましくは４００００以上、好ましくは１０００００以下、より好ましくは２５００００以下である。ポリマー（Ａ）の重量平均分子量が上記下限以上であると、絶縁シートが熱劣化し難い。ポリマー（Ａ）の重量平均分子量が上記上限以下であると、ポリマー（Ａ）と他の樹脂との相溶性が高くなる。この結果、未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性がより一層良好になり、並びに絶縁シートの硬化物の耐熱性がより一層高くなる。

[0058] ポリマー（Ａ）は、原材料として添加されていてもよく、また本発明の絶縁シートの作製時における攪拌、塗工及び乾燥などの各工程中における反応を利用して生成されたポリマーであってもよい。

[0059] 未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性をより一層高める観点からは、ポリマー（Ａ）の水酸基当量は６０００未満であることが好ましい。未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性をより一層高める観点からは、ポリマー（Ａ）の水酸基当量は、好ましくは３００以上、より好ましくは５５００以下、更に好ましくは５０００以下である。ポリマー（Ａ）の水酸基当量が上記上限以下であり、かつ硬化性化合物（Ｂ）の水酸基当量が後述の下限

以上であることが好ましい。

[0060] ポリマー（Ａ）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^{1}Ｈ－核磁気共鳴スペクトル（^{1}Ｈ－ＮＭＲ）により、ポリマー（Ａ）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。

水酸基当量＝（重量平均分子量／Ｗ）×１００

[0061] 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、ポリマー（Ａ）の含有量は２０重量％以上、６０重量％以下であることが好ましい。全樹脂成分Ｘの合計１００重量％中のポリマー（Ａ）の含有量は、より好ましくは３０重量％以上、より好ましくは５０重量％以下である。ポリマー（Ａ）の含有量が上記下限以上であると、未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性がより一層良好になる。ポリマー（Ａ）の含有量が上記上限以下であると、無機フィラー（Ｄ）の分散が容易になる。なお、全樹脂成分Ｘとは、ポリマー（Ａ）、硬化性化合物（Ｂ）、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。全樹脂成分Ｘには、無機フィラー（Ｄ）は含まれない。全樹脂成分Ｘには、ポリ（メタ）アクリル酸エステルであるエラストマー（Ｅ）が含まれる。

[0062] （エポキシ基又はオキセタニル基を有する硬化性化合物（Ｂ））

本発明に係る絶縁シートに含まれている硬化性化合物（Ｂ）は、分子量が１２００以下であり、かつエポキシ基又はオキセタニル基を有していれば特に限定されない。エポキシ基又はオキセタニル基を有する硬化性化合物（Ｂ）として、従来公知のエポキシ化合物又はオキセタン化合物を用いることができる。硬化性化合物（Ｂ）はモノマーであることが好ましい。硬化性化合物（Ｂ）は、硬化剤（Ｃ）の作用により硬化する。硬化性化合物（Ｂ）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。

[0063] 硬化性化合物（Ｂ）は、エポキシ基を有するエポキシ化合物（Ｂ１）を含んでいてもよく、オキセタニル基を有するオキセタン化合物（Ｂ２）を含ん

でいてもよい。

硬化物の耐熱性及び絶縁破壊特性をより一層高める観点からは、硬化性化合物（Ｂ）は、芳香族骨格を有することが好ましい。

[0064] エポキシ基を有するエポキシ化合物（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、アダマンタ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、ビ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、及びピレン骨格を有するエポキシモノマー等が挙げられる。これらの水素添加物又は変性物を用いてもよい。エポキシ化合物（Ｂ１）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。

[0065] 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。

[0066] 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シド、及び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。

[0067] 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、及び１，２，５，６－テトラグリシジルナフタレン等が挙げられる。

[0068] 上記アダマンタ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）アダマンタン、及び２，２－ビス（４－グリシジルオキシフェニル）アダマンタン等が挙げられる。

[0069] 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－ブロモフェニル）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、及び９，９－ビス（４－グリシジルオキシ－３，５－ジブロモフェニル）フルオレン等が挙げられる。

[0070] 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、及び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。

[0071] 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、及び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。

[0072] 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－９Ｈ－キサンテン等が挙げられる。

[0073] オキセタニル基を有するオキセタン化合物（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、及びオキセタン変性フェノールノボラック等が挙げられる。オキセタン化合物（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。

[0074] 硬化性化合物（Ｂ）の分子量は、１２００以下である。硬化性化合物（Ｂ）の分子量は、好ましくは２００以上、好ましくは６００以下、より好ましくは５５０である。硬化性化合物（Ｂ）の分子量が上記下限以上であると、硬化性化合物（Ｂ）の揮発性が低くなり、絶縁シートの取扱い性がより一層高くなる。硬化性化合物（Ｂ）の分子量が上記上限以下であると、硬化物の接着性がより一層高くなる。さらに、絶縁シートが固くかつ脆くなり難く、硬化物の接着性がより一層高くなる。

[0075] なお、本明細書において、硬化性化合物（Ｂ）における分子量とは、重合体ではない場合、及び構造式が特定できる場合は、当該構造式から算出できる分子量を意味し、重合体である場合は、重量平均分子量を意味する。

[0076] 未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性をより一層高める観点からは、硬化性化合物（Ｂ）の水酸基当量は６０００以上であることが好ましい。また、硬化性化合物（Ｂ）の水酸基当量が６０００以上であると、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、未硬化状態での絶縁シートの貯蔵安定性も十分に高くなる。

[0077] 未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性及び貯蔵安定性をより一層高くする観点からは、硬化性化合物（Ｂ）の水酸基当量は、より好ましくは６５００以上、更に好ましくは７０００以上、特に好ましくは１５０００以上である。

[0078] 硬化性化合物（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^{1}Ｈ－核磁気共鳴スペクトル（^{1}Ｈ－ＮＭＲ）により、硬化性化合物（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。

水酸基当量＝（重量平均分子量／W）×１００

[0079] 上記全樹脂成分Ｘの合計１００重量%中、硬化性化合物（Ｂ）の含有量は１０重量%以上、６０重量%以下であることが好ましい。全樹脂成分Ｘの合計１００重量%中の硬化性化合物（Ｂ）の含有量は、より好ましくは２０重量%以上、より好ましくは５０重量%以下である。硬化性化合物（Ｂ）の含有量が上記下限以上であると、硬化物の接着性及び耐熱性がより一層高くなる。硬化性化合物（Ｂ）の含有量が上記上限以下であると、絶縁シートのハンドリング性がより一層高くなる。

[0080] （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、絶縁シートを硬化させることが可能であれば特に限定されない。硬化剤（Ｃ）は、熱硬化剤であることが好ましい。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。

[0081] ハンドリング性と貯蔵安定性と接着性と耐熱性と耐電圧性と耐湿性とをバランス良く高めるために、更に接着性をより一層高めるために、硬化剤（Ｃ）は、ジシアンジアミド及びイミダゾール化合物の内の少なくとも１種を含むことが好ましく、ジシアンジアミドを含むことがより好ましく、ジシアンジアミドとイミダゾール化合物との双方を含むこともより好ましい。ジシアンジアミド又はイミダゾール化合物の使用により、絶縁シートに窒素原子を多く含ませることが容易である。硬化剤（Ｃ）は、ジシアンジアミドであってもよく、イミダゾール化合物であってもよい。ジシアンジアミドの使用により、絶縁シートの硬化物の接着性がより一層高くなる。硬化物の耐熱性をより一層高め、硬化時間を短縮する観点からは、硬化剤（Ｃ）は、イミダゾール化合物を含むことが好ましい。

[0082] 上記イミダゾール化合物としては、２－ウンデシルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール、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－フェニル－４－メチルイ

ミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、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－エチル－４－メチルイミダゾール、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－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リウムトリメリテイト、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、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、２，４－ジアミノ－６－［２’－エチル－４’－メチルイミダゾリル－（１’）］－エチル－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－［２’－メチルイミダゾリル－（１’）］－エチル－ｓ－トリアジンイソシアヌル酸付加物、２－フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、２－メチルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール及び２－フェニル－４－メチル－５－ジヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。

[0083] 未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性及び貯蔵安定性、並びに硬化物の接着性を効果的に高める観点からは、硬化剤中の全原子１００重量%中、窒素原子の含有量は好ましくは１０重量%以上、より好ましくは２０重量%以上、好ましくは３０重量%以上、より好ましくは８０重量%以下である。

[0084] 未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性及び貯蔵安定性及び硬化物の接着性を効果的に高める観点からは、絶縁シート１００重量%中、硬化剤（Ｃ）に含まれている窒素原子の含有量は好ましくは０．３重量%以上、より好ましくは０．４重量%以上、より好ましくは２重量%以下である。

[0085] 硬化剤（Ｃ）がイミダゾール化合物のみである場合には、絶縁シート１００重量%中、イミダゾール化合物に含まれている窒素原子の含有量は、好ましくは１．３重量%以上、より好ましくは２重量%以上である。

[0086] 上記全樹脂成分Ｘの合計１００重量%中、硬化剤（Ｃ）の含有量は１０重量%以上、４０重量%以下であることが好ましい。全樹脂成分Ｘの合計１００重量%中、硬化剤（Ｃ）の含有量は、より好ましくは１２重量%以上、より好ましくは２５重量%以下である。硬化剤（Ｃ）の含有量が上記下限以上であると、絶縁シートを充分に硬化させることが容易である。硬化剤（Ｃ）の含有量が上記上限以下であると、硬化に関与しない余剰な硬化剤（Ｃ）が発生し難くなる。このため、硬化物の耐熱性及び接着性がより一層高くなる。

[0087] ハンドリング性と貯蔵安定性と接着性と耐熱性と耐電圧性と耐湿性とをバランス良く高めるために、更に接着性をより一層高めるために、上記全樹脂成分Ｘの合計１００重量%中、ジシアンジアミドとイミダゾール化合物との合計の含有量は、好ましくは１０重量%以上、より好ましくは１２重量%以上、好ましくは４０重量%以下、より好ましくは２５重量%以下である。

[0088] ジシアンジアミドとイミダゾール化合物とを併用する場合には、絶縁シートは、ジシアンジアミドとイミダゾール化合物とを重量比で、１：９９～９９：１で含むことが好ましく、９０：１０～１０：９０で含むことがより好ましい。ジシアンジアミドとイミダゾール化合物との配合比が上記範囲内であると、ハンドリング性と貯蔵安定性と接着性と耐熱性と耐電圧性と耐湿性とをバランス良く効果的に高めることができ、更に接着性をより一層高めることができる。

[0089] （無機フィラー（Ｄ））

本発明に係る絶縁シートに含まれている無機フィラー（Ｄ）は、熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上であれば特に限定されない。この無機フィラー（Ｄ）の使用により、硬化物の熱伝導性を高めることができる。この結果、硬化物の放熱性が高くなる。無機フィラー（Ｄ）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] 無機フィラー（Ｄ）の熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋよりも小さいと、硬化物の熱伝導性を充分に高めることは困難である。無機フィラー（Ｄ）の熱伝導

率は、好ましくは１５Ｗ／ｍ・Ｋ以上、より好ましくは２０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である。無機フィラー（Ｄ）の熱伝導率の上限は特に限定されない。熱伝導率３００Ｗ／ｍ・Ｋ程度の無機フィラーは広く知られており、また熱伝導率２００Ｗ／ｍ・Ｋ程度の無機フィラーは容易に入手できる。

[0091] 無機フィラー（Ｄ）は、アルミナ、合成マグネサイト、結晶性シリカ、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、炭酸マグネシウム及び酸化マグネシウム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、アルミナ、結晶性シリカ、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、炭酸マグネシウム及び酸化マグネシウム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。これらの好ましいフィラーの使用により、硬化物の放熱性をより一層高めることができる。上記炭酸マグネシウムは合成マグネサイトとは異なる。

[0092] 無機フィラー（Ｄ）は、球状アルミナ、破砕アルミナ及び球状窒化アルミニウム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く、球状アルミナ又は球状窒化アルミニウムであることがさらに好ましい。これらの好ましいフィラーの使用により、硬化物の放熱性をより一層高めることができる。

[0093] 無機フィラー（Ｄ）は球状のフィラーであってもよく、破砕されたフィラーであってもよい。無機フィラー（Ｄ）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、高密度で充填可能であるため、硬化物の放熱性がより一層高くなる。

[0094] 硬化物の放熱性及び加工性を効果的に高めるために、無機フィラー（Ｄ）は、球状アルミナを含むことが好ましい。無機フィラー（Ｄ）は、球状アルミナを５０重量%以上含むことが好ましく、７５重量%以上含むことが好ましく、１００重量%以下含む。無機フィラー（Ｄ）の全てが球状アルミナであってもよい。

[0095] 硬化物の放熱性及び加工性を効果的に高めるために、無機フィラー（Ｄ）

は、蛍光Ｘ線分析による純度（アルミナの純度）が９０．０%以上、９９．０%以下であるアルミナを含むことが好ましい。なお、純度が９９．０%を超えるアルミナでは、加工性が低くなる傾向がある。純度が９０．０%以上であると、硬化物の放熱性がより一層高くなる。無機フィラー（Ｄ）は、純度が９０．０～９９．０%であるアルミナを５０重量%以上含むことが好ましく、７５重量%以上含むことが好ましく、１００重量%以下含む。無機フィラー（Ｄ）の全てが、純度が９０．０～９９．０%であるアルミナであってもよい。上記純度（%）は、配合されるアルミナである無機フィラー１００%中のアルミナの含有量（%）である。蛍光Ｘ線分析による純度が９０．０%以上、９９．０%以下であるアルミナは、言いかえれば、蛍光Ｘ線分析によるアルミナの純度が９０．０%以上、９９．０%以下である無機フィラーである。

[0096] 硬化物の加工性をより一層高めるために、無機フィラー（Ｄ）は、球状アルミナ、又は蛍光Ｘ線分析による純度が９０．０%以上、９９．０%以下である破砕アルミナを含むことが好ましい。無機フィラー（Ｄ）は、球状アルミナ又は純度が９０．０～９９．０%である破砕アルミナを５０重量%以上含むことが好ましく、７５重量%以上含むことが好ましく、１００重量%以下含む。無機フィラー（Ｄ）の全てが、球状アルミナ又は純度が９０．０～９９．０%である破砕アルミナであってもよい。

[0097] 上記破砕されたフィラーとしては、破砕アルミナ等が挙げられる。破砕されたフィラーは、例えば、一軸破砕機、二軸破砕機、ハンマークラッシャー又はボールミル等を用いて、塊状の無機物質を破砕することにより得られる。破砕されたフィラーの使用により、絶縁シート中のフィラーが、橋掛け又は効率的に近接された構造となりやすい。従って、絶縁シートの硬化物の熱伝導性がより一層高くなる。また、破砕されたフィラーは、一般的に、通常のフィラーに比べて安価である。このため、破砕されたフィラーの使用により、絶縁シートのコストを低減できる。

[0098] 破砕されたフィラーの平均粒子径は、１２μｍ以下であることが好ましい

。平均粒子径が１２μｍ以下であると、絶縁シート中に、破砕されたフィラーを高密度に分散させることが容易であり、絶縁シートの硬化物の絶縁破壊特性がより一層高くなる。破砕されたフィラーの平均粒子径は、より好ましくは１０μｍ以下、好ましくは１μｍ以上である。破砕されたフィラーの平均粒子径が上記下限以上であると、破砕されたフィラーを高密度に充填させることが容易である。

[0099] 破砕されたフィラーのアスペクト比は、特に限定されない。破砕されたフィラーのアスペクト比は、１．５以上、２０以下であることが好ましい。アスペクト比が１．５未満のフィラーは、比較的高価である。従って、絶縁シートのコストが高くなる。上記アスペクト比が２０以下であると、破砕されたフィラーの充填が容易である。

[0100] 破砕されたフィラーのアスペクト比は、例えば、デジタル画像解析方式粒度分布測定装置（商品名：ＦＰＡ、日本ルフト社製）を用いて、フィラーの破砕面を測定することにより求めることができる。

[0101] 無機フィラー（Ｄ）が球状のフィラーである場合には、球状のフィラーの平均粒子径は、０．１μｍ以上、４０μｍ以下であることが好ましい。平均粒子径が０．１μｍ以上であると、無機フィラー（Ｄ）を高密度で容易に充填できる。平均粒子径が４０μｍ以下であると、硬化物の絶縁破壊特性がより一層高くなる。

[0102] 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。

[0103] 無機フィラー（Ｄ）の新モース硬度は、好ましくは１２以下、より好ましくは９以下である。無機フィラー（Ｄ）の新モース硬度が９以下であると、硬化物の加工性がより一層高くなる。

[0104] 硬化物の加工性をより一層高める観点からは、新モース硬度が９以下であるので、無機フィラー（Ｄ）は、合成マグネサイト、結晶シリカ、酸化亜鉛、及び酸化マグネシウム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。

[0105] 硬化物の放熱性を十分に高めるために、絶縁シート１００重量%中の無機フィラー（Ｄ）の含有量は、６０重量%以上である。また、絶縁シート１００重量%中の無機フィラー（Ｄ）の含有量は９５重量%以下である。絶縁シート１００重量%中、無機フィラー（Ｄ）の含有量は好ましくは９０重量%以下、より好ましくは８５重量%以下、更に好ましくは８０重量%以下、特に好ましくは７０重量%以下である。無機フィラー（Ｄ）の含有量が上記上限以下であると、絶縁シートのハンドリング性及び硬化物の加工性がより一層高くなる。

[0106] （エラストマー（Ｅ））

本発明に係る絶縁シートに含まれているエラストマー（Ｅ）は、ポリ（メタ）アクリル酸エステルである。該ポリ（メタ）アクリル酸エステルであるエラストマー（Ｅ）は特に限定されない。エラストマー（Ｅ）として、例えば、従来公知のポリ（メタ）アクリル酸エステルエラストマー及び粒子状のポリ（メタ）アクリル酸エステルをコアとし、該コアをシェルで被覆した被覆物を用いることができる。エラストマーは常温付近でゴム弾性を示す化合物である。エラストマー（Ｅ）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。

[0107] ポリ（メタ）アクリル酸エステルであるエラストマー（Ｅ）を得るための重合成分として、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、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート及び２－エチルヘキシル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0108] ポリ（メタ）アクリル酸エステルであるエラストマー（Ｅ）を得るための重合成分の他の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸及び無水マレイン酸等のカルボキシル基含有モノマー、並びにグリシジルアクリレート及びアリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有モノマー等が挙げられる。

[0109] 硬化物の冷熱サイクル信頼性をより一層高める観点からは、ポリ（メタ）

アクリル酸エステルであるエラストマー（Ｅ）は、ブチル（メタ）アクリレートを用いた重合体であることが好ましく、ブチルメタクリレートを用いた重合体であることがより好ましい。なお、「重合体」には共重合体が含まれる。

[0110] エラストマー（Ｅ）は、ゴム粒子の形状で含まれていてもよい。ゴム粒子の形状のエラストマー（Ｅ）を添加することで、耐熱性を損なわず絶縁シートの応力緩和性及び柔軟性を高めることができる。

[0111] 上記全樹脂成分Ｘの合計１００重量%中、エラストマー（Ｅ）の含有量は、好ましくは１重量%以上、より好ましくは３重量%以上、好ましくは３０重量%以下である。エラストマー（Ｅ）の含有量が上記下限以上であると、硬化物の柔軟性がより一層高くなり、かつ冷熱サイクル信頼性がより一層高くなる。エラストマー（Ｅ）の含有量が上記上限以下であると、硬化物の耐熱性がより一層高くなる。

[0112] （他の成分）

本発明に係る絶縁シートは、分散剤を含んでいてもよい。該分散剤の使用により、硬化物の熱伝導率及び絶縁破壊特性をより一層高めることができる。

[0113] 上記分散剤は、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。上記分散剤が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で、硬化物の熱伝導率及び絶縁破壊特性をより一層高めることができる。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（ｐＫａ＝４）、リン酸基（ｐＫａ＝７）、及びフェノール基（ｐＫａ＝１０）等が挙げられる。

[0114] 上記水素結合性を有する水素原子を含む官能基のｐＫａは、好ましくは２以上、より好ましくは３以上、好ましくは１０以下、より好ましくは９以下である。上記官能基のｐＫａが上記下限以上であると、上記分散剤の酸性度が高くなりすぎない。従って、絶縁シートの貯蔵安定性がより一層高くなる。上記官能基のｐＫａが上記上限以下であると、上記分散剤としての機能が

充分に果たされ、硬化物の熱伝導性及び絶縁破壊特性がより一層高くなる。

[0115] 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、硬化物の熱伝導性及び絶縁破壊特性がさらに一層高くなる。

[0116] 上記分散剤としては、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、及びポリシロキサン系フェノール等が挙げられる。上記分散剤は、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。

[0117] 上記全樹脂成分Ｘの合計１００重量%中、上記分散剤の含有量は、好ましくは０．０１重量%以上、より好ましくは０．１重量%以上、好ましくは２０重量%以下、より好ましくは１０重量%以下である。上記分散剤の含有量が上記下限以上及び上限以下であると、無機フィラー（Ｄ）の凝集が生じ難くなり、かつ硬化物の放熱性及び絶縁破壊特性がより一層高くなる。

[0118] ハンドリング性をより一層高めるために、本発明に係る絶縁シートは、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、絶縁シートは室温（２３℃）において自立性を有し、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、シートの形状を保持し、シートとして取り扱うこ

とができることをいう。

[0119] さらに、本発明に係る絶縁シートは、必要に応じて、粘着性付与剤、可塑剤、カップリング剤、チキソ性付与剤、難燃剤、光増感剤及び着色剤などを含んでいてもよい。

[0120] （絶縁シート）

本発明に係る絶縁シートは、熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である熱伝導体を導電層に接着するために用いられる。

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。

[0121] 絶縁シートの厚みは特に限定されない。絶縁シートの厚みは、好ましくは１０μｍ以上、より好ましくは５０μｍ以上、更に好ましくは７０μｍ以上、好ましくは３００μｍ以下、より好ましくは２００μｍ以下、更に好ましくは１２０μｍ以下である。厚みが上記下限以上であると、絶縁シートの硬化物の絶縁性が高くなる。厚みが上記上限以下であると、金属体を導電層に接着したときに放熱性が高くなる。

[0122] 未硬化状態での絶縁シートのガラス転移温度Ｔｇは、２５℃以下であることが好ましい。ガラス転移温度が２５℃以下であると、絶縁シートが室温において固く、かつ脆くなり難い。このため、未硬化状態での絶縁シートのハンドリング性が高くなる。

[0123] 絶縁シートの硬化物の熱伝導率は、好ましくは０．７Ｗ／ｍ・Ｋ以上、より好ましくは１．０Ｗ／ｍ・Ｋ以上、更に好ましくは１．５Ｗ／ｍ・Ｋ以上である。熱伝導率が上記下限以上であると、絶縁シートの硬化物の放熱性が充分に高くなる。

[0124] 絶縁シートの硬化物の絶縁破壊電圧は、好ましくは２５ｋＶ／ｍｍ以上、より好ましくは３０ｋＶ／ｍｍ以上、より一層好ましくは４０ｋＶ／ｍｍ以上、更に好ましくは５０ｋＶ／ｍｍ以上、特に好ましくは８０ｋＶ／ｍｍ以

上である。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。

[0125] （積層構造体）

本発明に係る絶縁シートは、熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である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ために好適に用いられる。

[0126] 図１に、本発明の一実施形態に係る絶縁シートを用いた積層構造体の一例を示す。

図１に示す積層構造体１は、熱伝導体２と、熱伝導体２の第１の表面２ａに積層された絶縁層３と、絶縁層３の熱伝導体２が積層された表面とは反対側の表面に積層された導電層４とを備える。熱伝導体２の第１の表面２ａとは反対の第２の表面２ｂには、絶縁層及び導電層は積層されていない。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１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である。

[0127] 熱伝導体の少なくとも一方の面に、絶縁層と導電層とがこの順に積層されていればよく、熱伝導体の他方の面にも、絶縁層と導電層とがこの順に積層されていてもよい。

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。

[0128] 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。

[0129] 上記熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である熱伝導体は特に限定されない。上記熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である熱伝導体としては、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、窒化アルミニウム及び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１

０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である熱伝導体は、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。

[0130] 本発明に係る絶縁シートは、基板上に半導体素子が実装されている半導体装置の導電層に、熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である熱伝導体を接着するため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１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である熱伝導体を接着するためにも好適に用いられる。

[0131] 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。

[0132] 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。

以下の材料を用意した。

[0133] ［ポリマー（Ａ）］

（１）エポキシ基含有スチレン樹脂（日脂社製、商品名：マープルーフＧ－１０１０Ｓ、Ｍｗ＝１００００、Ｔｇ＝９３℃）

（２）ビスフェノールＡ型フェノキシ樹脂（三菱化学社製、商品名：Ｅ１２５６、Ｍｗ＝５１０００、Ｔｇ＝９８℃）

（３）高耐熱フェノキシ樹脂（東都化成社製、商品名ＦＸ－２９３、Ｍｗ＝４３７００、Ｔｇ＝１６３℃）

[0134] ［ポリマー（Ａ）以外の他のポリマー］

（１）エポキシ基含有アクリル樹脂（日油社製、商品名：マープルーフＧ－０１３０Ｓ、Ｍｗ＝９０００、Ｔｇ＝６９℃）

[0135] ［硬化性化合物（Ｂ）］

（１）ビスフェノールＡ型液状エポキシ樹脂（三菱化学製、商品名：エピコート８２８ＵＳ、Ｍｗ＝３７０、水酸基当量８８００）

（２）ビスフェノールＦ型液状エポキシ樹脂（三菱化学製、商品名：エピ

コート８０６Ｌ、Ｍｗ＝３７０、水酸基当量７５００）

（３）３官能グリシジルジアミン型液状エポキシ樹脂（三菱化学社製、商品名：エピコート６３０、Ｍｗ＝３００、水酸基当量８２００、窒素原子の含有量１６重量%）

（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ＥＸ１０１１、Ｍｗ＝４８６、水酸基当量８５００）

（５）ナフタレン骨格液状エポキシ樹脂（ＤＩＣ社製、商品名ＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＰ－４０３２Ｄ、Ｍｗ＝３０４、水酸基当量７０００）

[0136] ［硬化性化合物（Ｂ）以外の他の硬化性化合物］

（１）ビスフェノールＡ型固体状エポキシ樹脂（三菱化学社製、商品名：１００３、Ｍｗ＝１３００、水酸基当量３８０）

[0137] ［硬化剤（Ｃ）］

（１）ジシアンジアミド（日本カーバイト社製、商品名：ＤＤ、窒素原子の含有量６６．６重量%）

（２）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：２ＭＺＡ－ＰＷ、窒素原子の含有量４４．７重量%）

（３）ビフェニル骨格フェノール樹脂（明和化成社製、商品名：ＭＥＨ－７８５１－Ｓ）

[0138] ［無機フィラー（Ｄ）］

（１）破砕アルミナ１（日本軽金属社製、商品名：ＬＳ－２４２Ｃ、平均粒子径２μｍ、蛍光Ｘ線分析による純度９９．９%、熱伝導率３６Ｗ／ｍ・Ｋ、新モース硬度１２）

（２）破砕アルミナ２（キンセイマテック社製、商品名：セラフ０２０５０、平均粒子径２μｍ、蛍光Ｘ線分析による純度９８．２%、熱伝導率３６Ｗ／ｍ・Ｋ、新モース硬度１２）

（３）球状アルミナ（デンカ社製、商品名：ＤＡＭ－１０、平均粒子径１０μｍ、蛍光Ｘ線分析による純度９９．９%、熱伝導率３６Ｗ／ｍ・Ｋ、新

モース硬度１２）

（４）結晶性シリカ（龍森社製、商品名：クリスタライトＣＭＣ－１２、平均粒子径５μｍ、熱伝導率１０Ｗ／ｍ・Ｋ、新モース硬度９）

（５）窒化ホウ素（昭和電工社製、商品名：ＵＨＰ－１、平均粒子径８μｍ、熱伝導率６０Ｗ／ｍ・Ｋ、新モース硬度２）

（６）窒化アルミニウム（東洋アルミニウム社製、商品名：ＴＯＹＡＬＮＩＴＥ－ＦＬＸ、平均粒子径１４μｍ、熱伝導率２００Ｗ／ｍ・Ｋ、新モース硬度１１）

（７）炭化ケイ素（信濃電気製錬社製、商品名：シナノランダムＧＰ＃７００、平均粒子径１７μｍ、熱伝導率１２５Ｗ／ｍ・Ｋ、新モース硬度１３）

[0139] ［ポリ（メタ）アクリル酸エステルであるエラストマー（Ｅ）］

（１）ＭＭＡ／ＢＭＡエラストマー（三菱レイヨン社製、商品名：ＫＷ４４２６、メチルメタクリレートにより形成されたシェルと、ｎ－ブチルメタアクリレートにより形成されたコアとを有するゴム微粒子、平均粒径５μｍ）

（２）ＢＭＡエラストマー（ｎ－ブチルメタクリレートを用いた重合体、根上工業社製、商品名：ハイパールＭ－６００３）

（３）アクリルポリマー（ブチルアクリレート／エチルアクリレート／アクリロニトリル三元共重合体、ナガセケムテック社製、商品名：ＷＳ－０２３）

[0140] ［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）

[0141] ［溶剤］

（１）メチルエチルケトン

[0142] （実施例１～２２及び比較例１～５）

ホモディスパー型攪拌機を用いて、下記の表１～２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。

厚み５０μｍの離型ＰＥＴシートに、上記絶縁材料を１００μｍの厚みになるように塗工し、９０℃のオーブン内で３０分乾燥して、ＰＥＴシート上に絶縁シートを作製した。

[0143] （評価）

（１）窒素原子の含有量

ジェイ・サイエンス・ラボ製のマイクロコーダＪＭ－１０型を用いて、未硬化状態の絶縁シートを試料炉温度９５０℃で加熱分解させ、絶縁シート１００重量%中、絶縁シート中の無機フィラーを除く成分に含まれている窒素原子の含有量（重量%）を測定した。

[0144] （２）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４６０ｍｍ×６１０ｍｍの大きさに切り出して、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で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評価した。

[0145] ［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

△：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

[0146] （３）貯蔵安定性

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４６０ｍｍ×６１０ｍｍの大きさに切り出して、テストサンプルを得た。得られたテストサンプルを５０℃のオーブンに２４時間放置した。２４時間放置後の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での絶縁シートを剥離したときのハンドリング性を評価し、貯蔵安定性を下記の基準で判定した。

[0147] ［貯蔵安定性の判定基準］

○：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、剥離時に欠け又は割れが発生する

×：剥離時に欠け又は割れが発生し、絶縁シートを剥離できない

[0148] （４）ガラス転移温度

示差走査熱量測定装置「ＤＳＣ２２０Ｃ」（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での絶縁シートのガラス転移温度を測定した。

（５）熱伝導率

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、絶縁シートの熱伝導率を測定した。

[0149] （６）引き剥がし強さＡ（接着性）

厚み１ｍｍのアルミニウム板と厚み３５μｍのミドルプロファイル電解銅箔との間に絶縁シートを挟み、真空プレス機で４ＭＰａの圧力を保持しながら１２０℃で１時間、更に２００℃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の銅箔をエッチングして、幅１０ｍｍの銅箔の帯を形成した。銅箔を基板に対して９０℃の角度で５０ｍｍ／分の引っ張り速度で剥離して、引き剥がし強さＡを測定した。

[0150] （７）半田耐熱試験（耐熱性）

上記（６）引き剥がし強さＡの評価で得られた銅張り積層板を５０ｍｍ×６０ｍｍの大きさに切り出し、テストサンプルを得た。得られたテストサンプルを２８８℃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。

[0151] ［半田耐熱試験の判定基準］

○：３分経過しても膨れ及び剥離の発生なし

△：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

[0152] （８）耐湿性

上記（６）引き剥がし強さＡの評価で得られた銅張り積層板を１００ｍｍ

×１００ｍｍの大きさに切り出し、銅箔を剥がし、テストサンプルを得た。得られたテストサンプルを１２１℃、２気圧及び相対湿度１００％のオートクレーブ内に２４時間放置した後、アルミニウム板からの硬化物の膨れ又は剥がれの発生の有無により、耐湿性を評価した。耐湿性を下記の基準で判定した。

[0153] ［耐湿性の判定基準］

○：２４時間後、変化なし

△：２４時間後、１個の膨れあり

×：２４時間後、２個以上の膨れ、もしくは剥離あり

[0154] （９）絶縁破壊電圧（耐電圧性）

絶縁シートを１００ｍｍ×１００ｍｍの大きさに切り出して、テストサンプルを得た。得られたテストサンプルを１２０℃のオーブン内で１時間、更に２００℃のオーブン内で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（ＭＯＤＥＬ７４７３、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。

[0155] （１０）加工性

上記（６）引き剥がし強さＡの評価で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３００００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。

[0156] ［加工性の判定基準］

Ａ：ばりが発生することなく２０ｍ以上加工可能

Ｂ：ばりが発生することなく１０ｍ以上、２０ｍ未満加工可能

Ｃ：ばりが発生することなく５ｍ以上、１０ｍ未満加工可能

Ｄ：ばりが発生することなく１ｍ以上、５ｍ未満加工可能

Ｅ：１ｍ未満の加工によりばりが発生

[0157] （１１）冷熱サイクル試験

上記（６）引き剥がし強さＡの評価で得られた銅張り積層板を１００ｍｍ×１００ｍｍの大きさに切り出し銅箔を剥がしてテストサンプルを得た。

テストサンプルを用いて、１チャンバー式冷熱サイクル試験機（ＷＩＮＴＥＣＨ　ＮＴ５１０、ＥＴＡＣＨ社製）にて、－４０℃、２０分及び１２５℃２０分を１サイクルとする冷熱サイクル試験を５００サイクル又は１０００サイクル行った。試験後の絶縁シートにより形成された絶縁層の表面のクラックの有無を、光学顕微鏡（ＴＲＡＮＳＦＯＲＭＥＲ－ＸＮ、Ｎｉｋｏｎ社製）にて観察した。さらに、試験後の絶縁層の剥離の有無を、超音波探傷装置（ｍｉ－ｓｃｏｐｅ　ｈｙｐｅｒ、日立建機ファインテック社製）にて観察した。テストサンプル１０検体中のクラック又は剥離が発生したテストサンプルの数を数え、下記の基準で判定した。

[0158] ［冷熱サイクル試験後のクラック又は剥離の有無の評価基準］

〇〇：クラック又は剥離の発生したテストサンプルが１０検体中、０検体

〇：クラック又は剥離の発生したテストサンプルが１０検体中、１～２検体

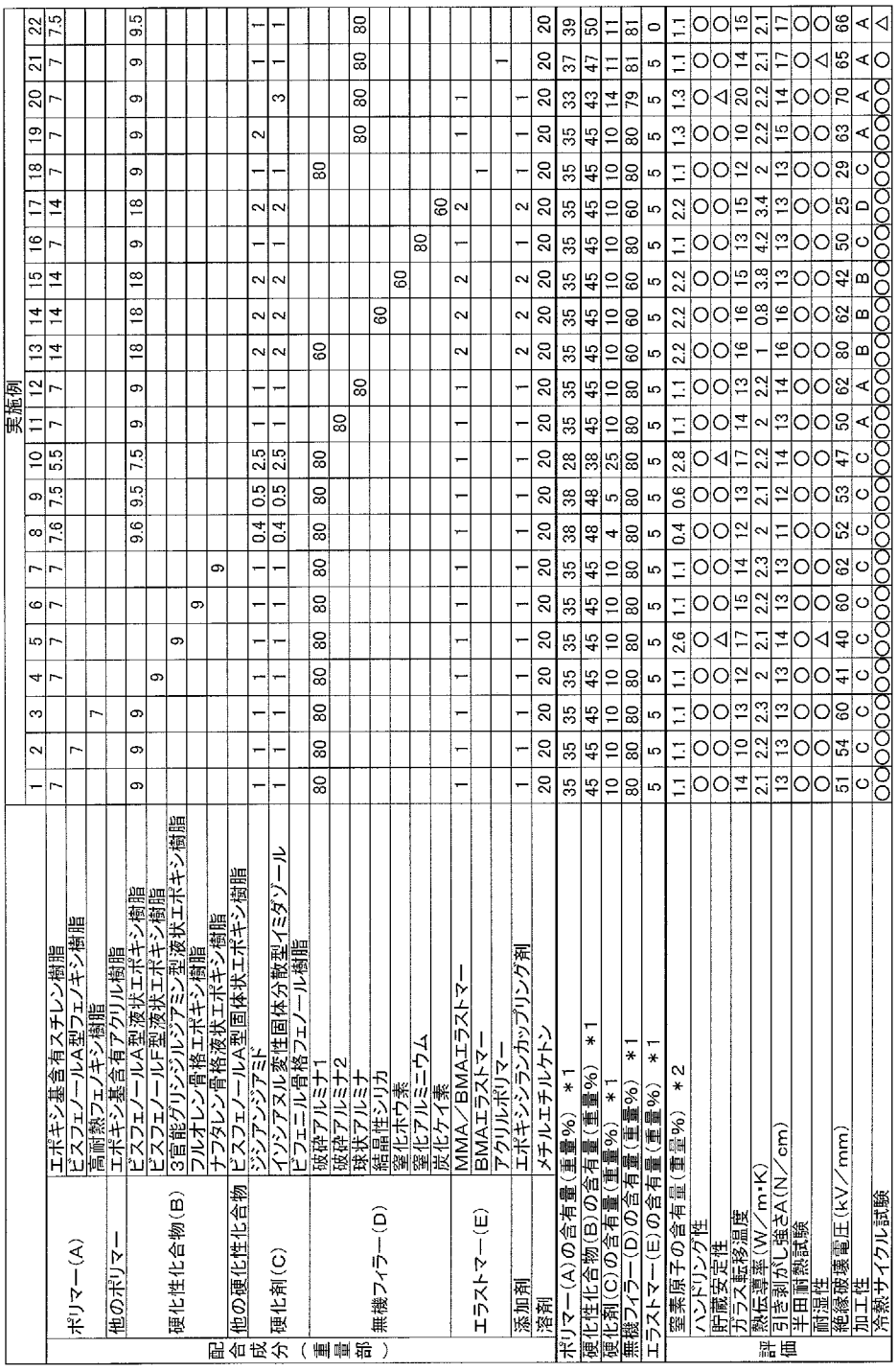
△：クラック又は剥離が発生したテストサンプルが１０検体中、３～４検体

×：クラック又は剥離が発生したテストサンプルが１０検体中、５検体以上

[0159] 絶縁シートを形成するための絶縁材料の組成及び評価結果を、下記の表１～２に示す。＊１は、全樹脂成分Ｘの合計１００重量%中の含有量（重量%）を示す。＊２は、絶縁シート１００重量%中、絶縁シート中の無機フィラーを除く成分に含まれている窒素原子の含有量（重量%）を示す。「－」は評価していないことを示す。

[0160]

[表1]



[0161]

[表2]

			比較例				
			1	2	3	4	5
配合成分（重量部）	ポリマー（A）	エポキシ基含有スチレン樹脂	7	5	17	7	
		ビスフェノールA型フェノキシ樹脂					
		高耐熱フェノキシ樹脂					
	他のポリマー	エポキシ基含有アクリル樹脂					7
	硬化性化合物（B）	ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂	9	7	23		9
		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					
	他の硬化性化合物	ビスフェノールA型固体状エポキシ樹脂				9	
	硬化剤（C）	ジシアンジアミド		3	2.5	1	1
		イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール		3	2.5	1	1
		ビフェニル骨格フェノール樹脂	2				
	無機フィラー（D）	破砕アルミナ1	80	80	50	80	80
		破砕アルミナ2					
		球状アルミナ					
		結晶性シリカ					
		窒化ホウ素					
		窒化アルミニウム					
		炭化ケイ素					
	エラストマー（E）	MMA／BMAエラストマー	1		2.5	1	1
		BMAエラストマー		1			
		アクリルポリマー					
	添加剤	エポキシシランカップリング剤	1	1	2.5	1	1
	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			35	25	34	35	0
硬化性化合物（B）の含有量（重量%） ＊1			45	35	46	0	45
硬化剤（C）の含有量（重量%） ＊1			10	30	10	10	10
無機フィラー（D）の含有量（重量%） ＊1			80	80	50	80	80
エラストマー（E）の含有量（重量%） ＊1			5	5	5	5	5
評価	窒素原子の含有量（重量%） ＊2		0.0	3.3	2.8	1.1	1.1
	ハンドリング性		○	○	○	△	×
	貯蔵安定性		○	×	○	－	－
	ガラス転移温度		13	20	17	10	21
	熱伝導率（W／m・K）		2.1	2.5	0.5	－	－
	引き剥がし強さA（N／cm）		7	15	15	－	－
	半田耐熱試験		△	○	○	－	－
	耐湿性		○	×	△	－	－
	絶縁破壊電圧（kV／mm）		53	38	66	－	－
	加工性		C	C	B	－	－
	冷熱サイクル試験		○○	○○	○○	－	－

[0162] 実施例１，１１，１２で得られた絶縁シートについて、下記の引き剥がし強さＢ（接着性）も評価した。なお、上記引き剥がし強さＡと比較して、下記の引き剥がし強さＢの評価では、微細な配線パターンが形成されているため、接着性が発現しにくい。

[0163] （６－２）引き剥がし強さＢ（接着性）

厚み１ｍｍのアルミニウム板と厚み１８μｍのロープロファイル電解銅箔との間に絶縁シートを挟み、真空プレス機で４ＭＰａの圧力を保持しながら１２０℃で１時間、更に２００℃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の銅箔をエッチングして、幅１０ｍｍの銅箔の帯を形成した。銅箔を基板に対して９０℃の角度で５０ｍｍ／分の引っ張り速度で剥離して、引き剥がし強さＢを測定した。

結果を下記の表３に示す。

[0164] [表3]

	実施例		
	1	11	12
無機フィラー(D)の種類	破砕アルミナ1	破砕アルミナ2	球状アルミナ
引き剥がし強さB(N／cm)	8	8	10

[0165] 表３に示す結果から、球状アルミナを用いた場合に、破砕アルミナを用いた場合と比べて、微細な配線パターンが設けられた接着対象部材に対する硬化物の接着性が高くなることがわかる。

符号の説明

[0166] １…積層構造体

２…熱伝導体

２ａ…第１の表面

２ｂ…第２の表面

３…絶縁層

４…導電層

請求の範囲

[請求項1] 熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である熱伝導体を導電層に接着するために用いられる絶縁シートであって、

重量平均分子量が１００００以上であるポリマーと、

分子量が１２００以下であり、かつエポキシ基又はオキセタニル基を有する硬化性化合物と、

硬化剤と、

無機フィラーとを含み、

絶縁シート１００重量%中、前記無機フィラーの含有量が６０重量%以上、９５重量%以下であり、

絶縁シート１００重量%中、絶縁シート中の前記無機フィラーを除く成分に含まれている窒素原子の含有量が０．３重量%以上、３．０重量%未満である、絶縁シート。

[請求項2] 前記ポリマー、前記硬化性化合物及び前記硬化剤の内の少なくとも１種が、窒素原子を含む、請求項１に記載の絶縁シート。

[請求項3] 前記硬化剤が窒素原子を含む、請求項１に記載の絶縁シート。

[請求項4] 前記ポリマーが芳香族骨格を有する、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] 前記硬化性化合物が芳香族骨格を有する、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] 前記ポリマーが、フェノキシ樹脂又はエポキシ樹脂である、請求項１～５のいずれか１項に記載の絶縁シート。

[請求項7] 前記硬化性化合物の水酸基当量が６０００以上である、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] 前記無機フィラーが、アルミナ、合成マグネサイト、結晶性シリカ、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、炭酸マグネシウム及び酸化マグネシウム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１～７のいずれか１項に記載の絶縁

シート。

[請求項9] 前記無機フィラーが球状アルミナを含む、請求項１～８のいずれか１項に記載の絶縁シート。

[請求項10] 前記無機フィラーが、蛍光Ｘ線分析による純度が９０．０%以上、９９．０%以下であるアルミナを含む、請求項１～９のいずれか１項に記載の絶縁シート。

[請求項11] 前記無機フィラーが球状アルミナ、又は蛍光Ｘ線分析による純度が９０．０%以上、９９．０%以下である破砕アルミナを含む、請求項１～１０のいずれか１項に記載の絶縁シート。

[請求項12] ポリ（メタ）アクリル酸エステルであるエラストマーをさらに含む、請求項１～１１のいずれか１項に記載の絶縁シート。

[請求項13] 前記エラストマーがブチル（メタ）クリレートを用いた重合体である、請求項１２に記載の絶縁シート。

[請求項14] 前記硬化剤が、ジシアンジアミド及びイミダゾール化合物の内の少なくとも１種を含む、請求項１～１３のいずれか１項に記載の絶縁シート。

[請求項15] 前記硬化剤がジシアンジアミンドを含む、請求項１～１４のいずれか１項に記載の絶縁シート。

[請求項16] 前記硬化剤がイミダゾール化合物を含む、請求項１～１５のいずれか１項に記載の絶縁シート。

[請求項17] 熱伝導率が１０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である熱伝導体と、

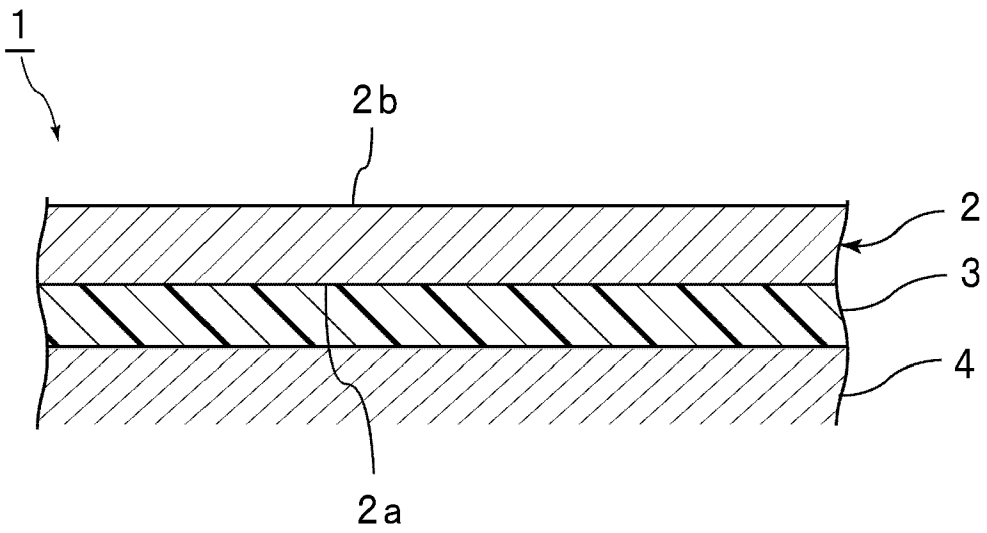
前記熱伝導体の少なくとも一方の表面に積層された絶縁層と、

前記絶縁層の前記熱伝導体が積層された表面とは反対側の表面に積層された導電層とを備え、

前記絶縁層が、請求項１～１６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18] 前記熱伝導体が金属である、請求項１７に記載の積層構造体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/071540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01B17/56(2006.01)i, *B32B27/38*(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)
H01B17/56, B32B27/38

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-070653 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 April 2010 (02.04.2010), claims 1, 5, 9 to 13; paragraphs [0070], [0071], [0081], [0097] to [0115]; tables 1 to 3 (Family: none)	1-11,14-18 12,13
Y A	JP 2010-212209 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 24 September 2010 (24.09.2010), claim 1; paragraphs [0036], [0084] to [0087] (Family: none)	12,13 1-11,14-18
A	JP 4469416 B1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 26 May 2010 (26.05.2010), claim 1; paragraphs [0112] to [0119]; tables 1 to 7 & WO 2010/016480 A1	1-18

☐ 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	Date of mailing of the international search report
27 January, 2011 (27.01.11)	08 February, 2011 (08.02.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０７１５４０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B17/56(2006.01)i, B32B27/38(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B17/56, B32B27/38

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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
X Y	JP 2010-070653 A (積水化学工業株式会社) 2010.04.02, 【請求項１】,【請求項５】,【請求項９】-【請求項 13】,【0070】,【0071】,【0081】,【0097】－【0115】,【表１】－【表３】 (ファミリーなし)	1-11, 14-18 12, 13
Y A	JP 2010-212209 A (積水化学工業株式会社) 2010.09.24, 【請求項１】,【0036】,【0084】－【0087】(ファミリーなし)	12, 13 1-11, 14-18

☑　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	国際調査報告の発送日
２７．０１．２０１１	０８．０２．２０１１

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｘ　９２７１
冨士　美香
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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 4469416 B1 (積水化学工業株式会社) 2010.05.26, 【請求項１】,【0112】-【0119】,【表１】-【表７】 & WO 2010/016480 A1	1-18