

(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
2020年12月24日(24.12.2020)



(10) 国際公開番号
WO 2020/256005 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/18 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01) *C08K 3/01* (2018.01)
C08G 59/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/023728
- (22) 国際出願日: 2020年6月17日(17.06.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2019-115337 2019年6月21日(21.06.2019) JP
- (71) 出願人: 住友ベークライト株式会社(SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) [JP/JP];
 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 榎野 智将 (KASHINO Tomomasa);
 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).
 西川 佳樹 (NISHIKAWA Yoshiki); 〒1400002

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 遠藤 忠相(ENDO Tadasuke); 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).

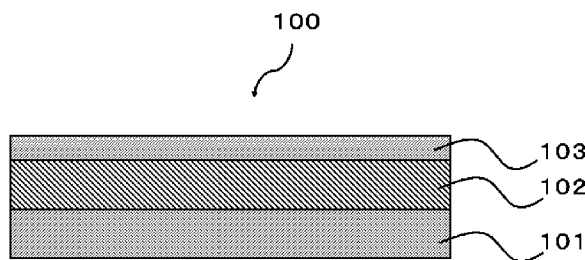
(74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田7丁目9番2号 KDX五反田ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION, RESIN SHEET, AND METAL BASE SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 熱硬化性樹脂組成物、樹脂シートおよび金属ベース基板

[図1]



(57) Abstract: Provided is a thermosetting resin composition containing an epoxy resin and thermally conductive particles. A cured product obtained by heating said thermosetting resin composition at 200 ° C for 90 minutes has a thermal conductivity λ_{200} at 200 ° C of at least 12 W/(m · K). Also, said cured product has a volume resistivity R_{200} at 200 ° C of preferably at least $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot m$. In addition, provided is a resin sheet using said thermosetting resin composition. Furthermore, provided is a metal base substrate using said thermosetting resin composition.

(57) 要約: エポキシ樹脂と熱伝導性粒子とを含む熱硬化性樹脂組成物。この熱硬化性樹脂組成物を200℃で90分間加熱して得られる硬化物の、200℃における熱伝導率 λ_{200} は12W/(m · K)以上である。また、同硬化物の、200℃における体積抵抗率 R_{200} は、好ましくは $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ 以上である。また、この熱硬化性樹脂組成物を用いた樹脂シート。さらに、この熱硬化性樹脂組成物を用いた金属ベース基板。



WO 2020/256005 A1

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

熱硬化性樹脂組成物、樹脂シートおよび金属ベース基板

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性樹脂組成物、樹脂シートおよび金属ベース基板に関する。より具体的には、熱硬化性樹脂組成物と、その熱硬化性樹脂組成物またはその硬化物を備える樹脂シートおよび金属ベース基板に関する。

背景技術

[0002] 電気・電子機器等を構成する樹脂材料に放熱性が要求される場合がある。この要求に応えるために、熱硬化性樹脂組成物を用いて放熱部材を形成することが検討されている。

[0003] 一例として、特許文献1には、熱伝導性のフィラーを熱硬化性の樹脂マトリクス中に分散させた熱硬化性樹脂組成物が記載されている。この熱硬化性樹脂組成物において、フィラーは、窒化ホウ素の結晶である一次粒子が凝集した二次凝集体である。また、樹脂マトリクスの主要な構成材料は、エポキシ樹脂とフェノール硬化剤であり、エポキシ樹脂はナフタレン型エポキシ樹脂とビスフェノールA型エポキシ樹脂とを含む。この熱硬化性樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度は170℃以上であり、また、この熱硬化性樹脂組成物の硬化前の100℃における粘度は20Pa・s以下である。

[0004] 別の例として、特許文献2には、高い熱伝導率などを目的として、メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂、硬化剤および無機充填材を含む樹脂組成物をシート状に形成して樹脂層を得る樹脂層形成工程と、その樹脂層の少なくとも一方の面上に絶縁性接着剤層を設ける接着剤層形成工程とにより多層樹脂シートを製造することが記載されている。また、この多層樹脂シートに光または熱を与えて樹脂層を硬化させることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第6000749号公報

特許文献2：特開2014-139021号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述のとおり、エポキシ樹脂などを含む熱硬化性樹脂組成物により、放熱部材を形成する試みが知られている。

しかし、本発明者らの知見によれば、従来の放熱部材にはなお改善の余地があった。例えば、従来の放熱部材形成用の熱硬化性樹脂組成物を用いて、パワーモジュール中の放熱部材を形成する場合、放熱性や絶縁性などの点でなお改善の余地があった。特に高い信頼性が求められるパワーモジュールにおいて、このことは問題である。

[0007] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものである。本発明の目的の1つは、パワーモジュール中の放熱部材の形成に好ましい熱硬化性樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意検討の結果、以下に提供される発明を完成させ、上記課題を解決した。

[0009] 本発明によれば、

エポキシ樹脂と熱伝導性粒子とを含む熱硬化性樹脂組成物であって、当該熱硬化性樹脂組成物を200℃で90分間加熱して得られる硬化物の、200℃における熱伝導率 λ_{200} は12W/(m・K)以上である、熱硬化性樹脂組成物が提供される。

[0010] また、本発明によれば、

キャリア基材と、前記キャリア基材上に設けられた、上記の熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層と、を備える、樹脂シートが提供される。

[0011] また、本発明によれば、
金属基板と、
前記金属基板上に設けられた絶縁層と、
前記絶縁層上に設けられた金属層と、を備えており、
前記絶縁層が、上記の熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層、または上記の熱硬化性樹脂組成物の硬化物で構成される、金属ベース基板が提供される。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、パワーモジュール中の放熱部材の形成に好ましい熱硬化性樹脂組成物が提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本実施形態の金属ベース基板の構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照しつつ、詳細に説明する。
図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

煩雑さを避けるため、同一図面内に同一の構成要素が複数ある場合には、その1つのみに符号を付し、全てには符号を付さない場合がある。

図面はあくまで説明用のものである。図面中の各部材の形状や寸法比などは、必ずしも現実の物品と対応しない。

[0015] 本明細書中、数値範囲の説明における「X～Y」との表記は、特に断らない限り、X以上Y以下のことを表す。例えば、「1～5質量%」とは「1質量%以上5質量%以下」を意味する。

[0016] 本明細書における基（原子団）の表記において、置換か無置換かを記していない表記は、置換基を有しないものと置換基を有するものの両方を包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有しないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書における「有機基」の語は、特に断りが無い限り、有機化合物から1つ以上の水素原子を除いた原子団のことを意味する。例えば、「1価の有機基」とは、任意の有機化合物から1つの水素原子を除いた原子団のことを表す。

[0017] <熱硬化性樹脂組成物>

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂と熱伝導性粒子とを含む。

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物を、200℃で90分間加熱して得られる硬化物の、200℃における熱伝導率 λ_{200} は12W/(m·K)以上である。

また、好ましくは、上記の加熱条件で得られる硬化物の200℃における体積抵抗率 R_{200} は $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ 以上である。

[0018] 本発明者らは、特にパワーモジュールの分野において、従来の放熱部材には放熱性や絶縁性になお改善の余地があった原因を、様々な観点から検討した。

検討の結果、例えば発電機用のパワーモジュールはタービン近くに設置される場合があり、このことが放熱性や絶縁性と関係していたものと考えられた。具体的には、タービン近くにパワーモジュールが設置される場合、パワーモジュール周辺の温度が比較的高くなることに起因して、放熱部材からの放熱が十二分になされにくくなったり、絶縁性が低下したりするものと考察された。

この考察に基づき検討を進め、本発明者らは、通常の評価環境である室温環境下ではなく、周囲が高温の環境下での、放熱部材の熱伝導性などが、発電機用のパワーモジュールの性能と密接な関係にあることを知見した。

[0019] 上記知見に基づき、本発明者らは、熱硬化性樹脂組成物を200℃で90分間加熱して得られる硬化物の、200℃における熱伝導率 λ_{200} を、熱硬化性樹脂組成物の設計の指標の1つとして設定した。

そして、新たに、 λ_{200} が12W/(m·K)以上である熱硬化性樹脂組成

物を調製すること（そして、その熱硬化性樹脂組成物を用いてパワーモジュール中の樹脂部材を形成すること）で、温度が比較的高い環境下に置かれたパワーモジュールの放熱性や絶縁性を高めることに成功した。

λ_{200} は、好ましくは $12 \sim 25 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 、より好ましくは $13 \sim 23 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ である。

[0020] また、本発明者らは、熱硬化性樹脂組成物を 200°C で90分間加熱して得られる硬化物の、 200°C における体積抵抗率 R_{200} にも着目した。本実施形態においては、好ましくは、 R_{200} が $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ 以上である。これにより、パワーモジュールの高温動作時の漏れ電流の低減、漏電・短絡等の抑制効果を得やすい。 R_{200} は、好ましくは $1.0 \times 10^{10} \sim 1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m}$ 、より好ましくは $3.0 \times 10^{10} \sim 7.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ 、さらに好ましくは $5.0 \times 10^{10} \sim 5.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ である。

ちなみに、熱伝導性粒子として金属粒子を用いる場合、 λ_{200} は $12 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上に容易に設計可能である。しかしその場合、金属粒子の導電性のために R_{200} を $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ 以上に設計することは容易ではない。この点で、 R_{200} が $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ 以上であるということは、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物の好適な用途が「絶縁材料」であり、絶縁性の観点では望ましくない金属粒子を含まないことを、数値により表現しているということもできる。

[0021] 本実施形態では、エポキシ樹脂等の素材として適切なものを用いること、また、各素材の量を適切に調整すること等により、 λ_{200} や R_{200} が上記数値である熱硬化性樹脂組成物を製造することができる。具体的な素材やその使用量などについては以下で適宜説明していく。

[0022] 以下、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物の構成成分、性状、物性などについてより具体的に説明する。

[0023] (エポキシ樹脂)

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂を含む。本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂を含むこと等により、熱により硬化す

る組成物となる。

[0024] エポキシ樹脂としては、公知のものを特に制限なく挙げることができる。例えば、ビスフェノールA型、F型、S型、AD型等のグリシジルエーテル、水素添加したビスフェノールA型のグリシジルエーテル、フェノールノボラック型のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック型のグリシジルエーテル、ビスフェノールA型のノボラック型のグリシジルエーテル、ナフタレン型のグリシジルエーテル、ビフェノール型のグリシジルエーテル、ジヒドロキシペンタジエン型のグリシジルエーテル、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0025] エポキシ樹脂は、好ましくはメソゲン骨格を含む。これにより、硬化時の熱伝導性（放熱性）を一層高めることができる。

メソゲン骨格を含むエポキシ樹脂の硬化時に、そのメソゲン骨格により高次構造（液晶相または結晶相）が形成されると考えられる。そして、その高次構造を熱が伝わることで熱伝導性（放熱性）が一層高まると考えられる。

ちなみに、硬化物中の高次構造の存在は、偏光顕微鏡による観察によって調べることができる。

[0026] メソゲン骨格としては、分子間相互作用の働きにより、液晶性や結晶性を発現しやすくする骨格全般を挙げることができる。メソゲン骨格は、好ましくは共役構造を含む。メソゲン骨格として具体的には、ビフェニル骨格、フェニルベンゾエート骨格、アゾベンゼン骨格、スチルベン骨格、ナフタレン骨格、アントラセン骨格、フェナントレン骨格などが挙げられる。

[0027] エポキシ樹脂は、特に好ましくは縮合多環芳香族炭化水素骨格を含み、とりわけ好ましくはナフタレン骨格を含む。

例えばビフェニル骨格（ $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ ）は、高温下では、熱運動により左記構造の中心の炭素-炭素の単結合部分が「回転」し、液晶性が低下する可能性がある。フェニルベンゾエート骨格（ $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ）も、同様に、高温下ではエステル結合が回転する可能性がある。しかし

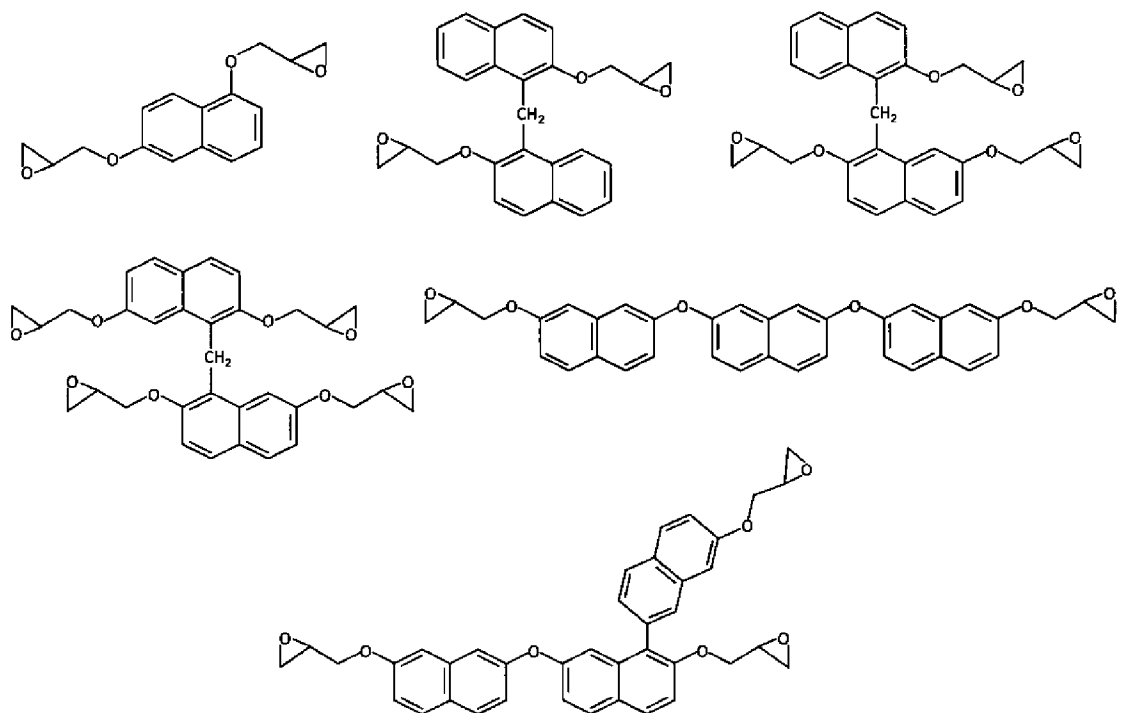
、ナフタレン骨格のような縮合多環芳香族炭化水素骨格では、原理的にはそのような回転による液晶性の低下は無い。つまり、エポキシ樹脂が縮合多環芳香族炭化水素骨格を含むことで、 λ_{200} を $12\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上に設計しやすく、それゆえ高温環境下での放熱性を一層高めやすい。

また、多環芳香族炭化水素骨格として特にナフタレン骨格を採用することで、上記メリットを得つつ、エポキシ樹脂が剛直になりすぎることを抑えることもできる。これは、ナフタレン骨格はメソゲン骨格としては比較的小さいためである。エポキシ樹脂が剛直になりすぎないことは、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物の硬化時の応力が緩和されやすくなることによるクラック等の抑制、などの点で好ましい。

[0028] エポキシ樹脂は、2官能以上のエポキシ樹脂を含むことが好ましい。つまり、エポキシ樹脂1分子中には2以上のエポキシ基が含まれることが好ましい。エポキシ樹脂の官能基数は、好ましくは2～6、より好ましくは2～4である。

[0029] 好ましいエポキシ樹脂は、例えば、以下の1または2以上である。

[0030] [化1]



[0031] エポキシ樹脂のエポキシ当量は、例えば100~200g/eq、好ましくは105~190g/eq、より好ましくは110~180g/eqである。適度なエポキシ当量を有するエポキシ樹脂を用いることで、硬化性の制御、硬化物の物性の最適化などを図ることができる。

[0032] 一態様として、エポキシ樹脂は、室温（23℃）で液状である液状エポキシ樹脂を含むことが好ましい。具体的には、エポキシ樹脂の一部または全部は、23℃で液体状であることが好ましい。

液状エポキシ樹脂を用いることは、所望の形状の硬化物の形成しやすさなどの点で好ましい。

[0033] 本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。

エポキシ樹脂の含有量の下限値は、熱伝導性粒子以外の不揮発成分全体中、例えば5質量%以上、好ましくは7質量%以上、より好ましくは10質量%以上である。これにより、十分な硬化性を担保することができる。

エポキシ樹脂の含有量の上限値は、熱伝導性粒子以外の不揮発成分全体中、例えば40質量%以下、好ましくは35質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。エポキシ樹脂の含有量が多すぎないことで、他の成分を十分に含めることができ、 λ_{200} が $12\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上かつ/または R_{200} が $1.0\times 10^{10}\Omega\cdot\text{m}$ 以上となる組成物を設計しやすい。そして、放熱性や絶縁性を一層高めやすい。

念のため補足しておくとして、「不揮発成分」とは、熱硬化性樹脂組成物を加熱・硬化させたときに揮発せずに残存する成分のことである。通常、不揮発成分は、揮発性溶剤以外の成分を指す。

[0034] (熱伝導性粒子)

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、熱伝導性粒子を含む。熱伝導性粒子の存在により、十分な放熱性を得やすい。

[0035] 熱伝導性粒子は、シリカ、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化珪素、炭化珪素および酸化マグネシウムからなる群より選ばれる1種以上

を含む。熱伝導性と絶縁性のバランスの観点などから、2種以上の異なる熱伝導性粒子が併用されてもよい。

[0036] 熱伝導性粒子としては、特に窒化ホウ素が、高い熱伝導性の点で好ましい。

窒化ホウ素は、例えば、窒化ホウ素の、単分散粒子、凝集粒子またはこれらの混合物を含むことができる。窒化ホウ素は顆粒状に造粒されていてもよい。窒化ホウ素の凝集粒子を用いることによって、熱伝導性をより一層高められる。凝集粒子は、焼結粒子であっても、非焼結粒子であってもよい。

[0037] 熱伝導性粒子の量は、組成物中の熱伝導性粒子以外の不揮発成分全体を100質量部としたとき、例えば100~400質量部、好ましくは150~350質量部、より好ましくは200~300質量部である。十分に多くの熱伝導性粒子を用いることで、十分に熱伝導性を向上させることができる。熱伝導性粒子の量が多すぎないことで、硬化物の機械物性などを良好とすることができる。

[0038] (硬化剤)

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、好ましくは硬化剤を含む。

硬化剤は、エポキシ樹脂中のエポキシ基と反応して組成物を硬化させるものであれば特に限定されない。

[0039] 本発明者らの知見として、特に、硬化剤として、少なくとも、エポキシ基との反応によりヒドロキシ基を生じない硬化剤（以下、この硬化剤を「硬化剤(a)」とも表記する）を用いることで、 R_{200} を $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ 以上に設計しやすい。そして、絶縁性を高めることができる。

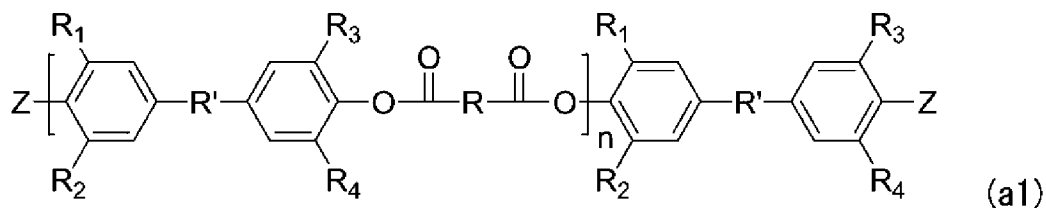
この理由の詳細は不明であるが、極性が高いヒドロキシ基の生成が減少することにより、電流が流れにくくなるものと考えられる。

[0040] 硬化剤(a)は、低分子化合物であってもよいし、樹脂（ポリマーやオリゴマー）であってもよい。

[0041] 硬化剤(a)としては、例えば以下のものを挙げることができる。

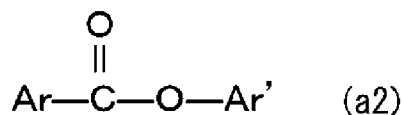
[0042] ・ポリアリレート化合物、具体的には以下一般式(a1)で表される化合物

[0043] [化2]



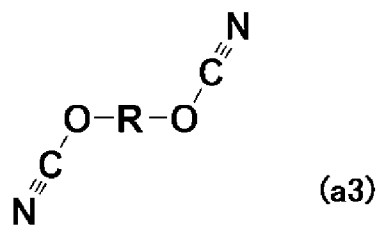
[0044] ・活性エステル化合物、例えば、以下一般式 (a 2) で表される化合物

[0045] [化3]



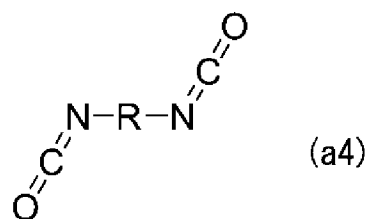
[0046] ・シアネートエステル化合物、例えば、以下一般式 (a 3) で表される化合物

[0047] [化4]



[0048] ・イソシアネート化合物、例えば、以下一般式 (a 4) で表される化合物

[0049] [化5]



[0050] ・イミダゾール化合物

[0051] 一般式 (a 1) (a 3) および (a 4) において、R および R' は、それぞれ独立に、2 価の連結基である。

R および R' は、好ましくは、共役二重結合を含む基である。より具体的には、R および R' は、芳香環、芳香族縮合環または一般式 $-\text{A}^1-\text{X}-\text{A}^2-$ で

表される基である。この一般式において、 A^1 および A^2 は、各々独立に、芳香族基、縮合芳香族基、脂環基、脂環式複素環基から選ばれる基を示す。また、 X は単結合または2価の連結基である。

[0052] A^1 および A^2 として好ましくは、ベンゼン環を含む炭素数6~12の炭化水素基、ナフタレン環を含む炭素数10~20の炭化水素基、ビフェニル構造を含む炭素数12~24の炭化水素基、ベンゼン環を3個以上含む炭素数12~36の炭化水素基、縮合芳香族基を含む炭素数12~36の炭化水素基、炭素数4~36の脂環式複素環基などである。

[0053] A^1 および A^2 の具体例としては、例えば、フェニレン、ビフェニレン、ナフチレン、アントラセニレン、シクロヘキシル、ピリジル、ピリミジル、チオフェニレン等が挙げられる。これらは無置換でもよいし、脂肪族炭化水素基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基などの置換基を有してもよい。

[0054] X としては、例えば、単結合、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-N=N-$ および $-N(O)=N-$ からなる群より選ばれる2価の置換基が好ましい。

[0055] 一般式(a1)において、

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1~4の脂肪族基、ベンゼン環を含む炭素数6~12の芳香族基などであり、

Z は水素原子、ヒドロキシ基またはアルコキシ基であり、

n は繰り返し数であり、典型的には1~100である。

[0056] 一般式(a2)において、 A_r および $A_{r'}$ は、それぞれ独立に、芳香族基(複素芳香族基であってもよい)、脂環式基などである。

A_r および $A_{r'}$ の具体例としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、シクロヘキシル基、ピリジル基、ピリミジル基、チエニル基などを挙げるができる。

A_r および $A_{r'}$ の芳香族基および脂環式基は、無置換でもよいし、置換基を有していてもよい。置換基としては、脂肪族炭化水素基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。

[0057] 硬化剤（a）を用いる場合、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が硬化剤（a）を含む場合、熱硬化性樹脂組成物中の、エポキシ樹脂に対する硬化剤（a）の当量比（硬化剤（a）中の反応性官能基のモル数／エポキシ樹脂中のエポキシ基のモル数）は、好ましくは1.0～2.0、より好ましくは1.1～1.8である。

[0058] 本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、硬化剤（a）に該当しない硬化剤を含んでもよい。このような硬化剤としては、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、メルカプタン系硬化剤等を挙げることができる。これらを用いる場合、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0059] 硬化剤を用いる場合、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が硬化剤を含む場合、その量は、組成物中の熱伝導性粒子以外の不揮発成分全体中、好ましくは20～70質量%、より好ましくは30～60質量%である。硬化剤の量を適切に調整することで、放熱性や絶縁性を一層高めうる。また、硬化性の制御、硬化物の機械物性の向上などを図ることができる場合もある。

[0060] （硬化促進剤）

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、硬化促進剤を含んでもよい。これにより、硬化反応を促進することができる。

硬化促進剤の種類や配合量は特に限定されない。反応速度や反応温度、保管性などの観点から、適切なものを選択すればよい。

[0061] 硬化促進剤としては、例えば、イミダゾール類、有機リン化合物、有機金属塩、3級アミン類、フェノール化合物、有機酸等が挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、耐熱性の観点から、有機リン化合物、有機リン化合物と有機ボロン化合物との錯体、有機リン化合物に π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有

する化合物からなる群より選択される少なくとも1つを用いることができる。π結合をもつ化合物として、例えば、無水マレイン酸、キノン化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等が挙げられる。また、4級ホスホニウム塩系化合物、4級アンモニウム塩系化合物、脂肪酸塩系化合物、金属キレート系化合物、金属塩系化合物などを使用してもよい。また、ジシアンジミド、アジピン酸ジヒドラジド等のジヒドラジド化合物、グアナミン酸、メラミン酸、エポキシ化合物とイミダゾール化合物との付加化合物、エポキシ化合物とジアルキルアミン類との付加化合物、アミンとチオ尿素との付加化合物、アミンとイソシアネートとの付加化合物等の潜在性硬化促進剤を使用してもよい。

[0062] イミダゾール類としては、例えば、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-4-メチルイミダゾール、2,4-ジエチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート等が挙げられる。

[0063] 有機リン化合物としては、具体的には、トリフェニルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、ジフェニル(p-トリル)ホスフィン、トリス(アルキルフェニル)ホスフィン、トリス(アルコキシフェニル)ホスフィン、トリス(アルキル・アルコキシフェニル)ホスフィン、トリス(ジアルキルフェニル)ホスフィン、トリス(トリアルキルフェニル)ホスフィン、トリス(テトラアルキルフェニル)ホスフィン、トリス(ジアルコキシフェニル)ホスフィン、トリス(トリアルコキシフェニル)ホスフィン、トリス(テトラアルコキシフェニル)ホスフィン、トリアルキルホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、アルキルジアリールホスフィン、1,2-ビス-(ジフェニルホスフィノ)エタン等が挙げられる。

[0064] 有機ホスフィン化合物と有機ボロン化合物との錯体としては、具体的には、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボラン、テトラフェニルホスホニ

ウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラ-*p*-トリルボレート、テトラブチルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・*n*-ブチルトリフェニルボレート、ブチルトリフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、メチルトリブチルホスホニウム・テトラフェニルボレート等が挙げられる。

[0065] 有機金属塩としては、例えば、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸スズ、オクチル酸コバルト、ビスアセチルアセトナートコバルト(11)、トリスアセチルアセトナートコバルト(111)等が挙げられる。

3級アミン類としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等が挙げられる。

フェノール化合物としては、例えば、フェノール、ビスフェノールA、ノニルフェノール、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

有機酸としては、例えば、酢酸、安息香酸、サリチル酸、*p*-トルエンシルホン酸等が挙げられる。

[0066] フェノール系の硬化促進剤としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、アミノトリアジンノボラック樹脂、ノボラック樹脂、トリスフェニルメタン型のフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂等の変性フェノール樹脂；フェニレン骨格及び／又はビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂、フェニレン骨格及び／又はビフェニレン骨格を有するナフトールアラルキル樹脂等のアラルキル型樹脂；ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール化合物；レゾール型フェノール樹脂；アリルフェノール樹脂等が挙げられる。

[0067] 硬化促進剤を用いる場合、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

硬化促進剤を用いる場合、その量は、熱伝導性粒子以外の不揮発成分全体中、例えば0.1～20質量%、好ましくは0.1～5質量%、より好ましくは0.2～4.5質量%である。

[0068] (メソゲン構造含有樹脂)

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、好ましくは、エポキシ樹脂とは別に、メソゲン構造を有し、重量平均分子量が500以上である樹脂を含む。これにより、熱伝導性（放熱性）をさらに高めることができる。

本明細書では、この樹脂を「メソゲン構造含有樹脂」とも表記する。

[0069] メソゲン構造含有樹脂は、好ましくは、フェノキシ樹脂を含む。つまり、メソゲン構造含有樹脂は、好ましくは、メソゲン構造含有フェノキシ樹脂を含む。

「フェノキシ樹脂」とは、狭義にはビスフェノール類とエピクロルヒドリンより合成されるポリヒドロキシポリエーテルであるが、本明細書では、多官能エポキシ樹脂と多官能フェノール類とを重付加反応させて得られる高分子（広義のフェノキシ樹脂）もフェノキシ樹脂に含める。

[0070] 以下、メソゲン構造含有樹脂が、メソゲン構造含有フェノキシ樹脂である場合について具体的に説明する。

メソゲン構造含有フェノキシ樹脂の一例として、分子内において、フェノール化合物由来の構造単位およびエポキシ化合物由来の構造単位を含み、これらの構造単位の少なくとも一方にメソゲン構造を有する化合物を含むものが挙げられる。

メソゲン構造含有フェノキシ樹脂の他の例として、分子内において、メソゲン構造含有フェノール化合物由来の構造単位を含むものが挙げられる。

[0071] 一例として、メソゲン構造含有フェノキシ樹脂は2個以上のヒドロキシ基を分子内に有する多官能フェノール化合物と、2個以上のエポキシ基を分子内に有する多官能エポキシ化合物とを反応することにより得ることができる。

すなわち、メソゲン構造含有フェノキシ樹脂は、多官能フェノール化合物

と多官能エポキシ化合物との反応化合物を含むことができる。これらの多官能フェノール化合物および多官能エポキシ化合物のいずれか一方または両方が、メソゲン構造を有するものである。

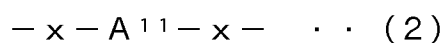
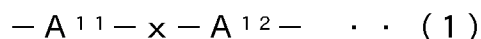
[0072] 別の例として、メソゲン構造含有フェノキシ樹脂は、2個以上のフェノール基を分子内に有するメソゲン構造含有フェノール化合物をエピクロロヒドリン中に付加重合反応することにより得ることができる。

すなわち、メソゲン構造含有フェノキシ樹脂は、メソゲン構造含有フェノール化合物の付加重合物を含むことができる。

[0073] メソゲン構造含有フェノキシ樹脂の製造は、無溶媒下または反応溶媒の存在下に行うことができる。反応溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えば、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトフェノン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、スルホラン、シクロヘキサノンなどを好適に用いることができる。反応終了後に溶媒置換などを行なうことで好適な溶媒に溶解した樹脂として得ることが可能である。また、溶媒反応で得られたフェノキシ樹脂は、蒸発器等を用いた脱溶媒処理をすることにより、溶媒を含まない固形状の樹脂とすることもできる。

[0074] メソゲン構造含有フェノキシ樹脂の製造に用いることのできる反応触媒としては、従来公知の重合触媒、例えば、アルカリ金属水酸化物、第三アミン化合物、第四アンモニウム化合物、第三ホスフィン化合物、第四ホスホニウム化合物等が好適に使用される。

[0075] メソゲン構造は、例えば、下記一般式(1)または一般式(2)で表される構造を有するものである。



一般式(1)および一般式(2)中、 A^{11} および A^{12} は、各々独立して、芳香族基、縮合芳香族基、脂環基、または脂環式複素環基を表し、 x は、各々独立して、直接結合、または $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ 、

—CO—、—CO—O—、—CO—NH—、—CH=N—、—CH=N—N=CH—、—N=N—および—N(O)=N—からなる群から選択される2価の結合基を示す。

[0076] A¹、A²は各々独立して、ベンゼン環を有する炭素数6～12の炭化水素基、ナフタレン環を有する炭素数10～20の炭化水素基、ビフェニル構造を有する炭素数12～24の炭化水素基、ベンゼン環を3個以上有する炭素数12～36の炭化水素基、縮合芳香族基を有する炭素数12～36の炭化水素基、炭素数4～36の脂環式複素環基から選択されるものであることが好ましい。A¹、A²は、無置換であってもよく、または置換基を有する誘導体であってもよい。

[0077] メソゲン構造中のA¹、A²の具体例としては、例えば、フェニレン、ビフェニレン、ナフチレン、アントラセニレン、シクロヘキシル、ピリジル、ピリミジル、チオフェニレン等が挙げられる。また、これらは無置換であっても良く、脂肪族炭化水素基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基などの置換基を有する誘導体であってもよい。

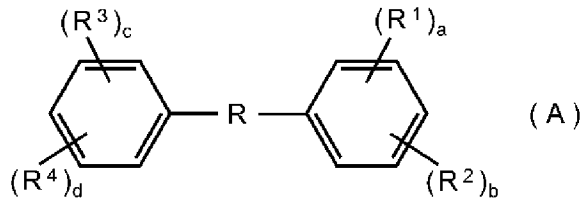
[0078] メソゲン構造中の結合基（連結基）に相当するxとしては、例えば、直接結合、または—C=C—、—C≡C—、—CO—O—、—CO—NH—、—CH=N—、—CH=N—N=CH—、—N=N—または—N(O)=N—の群から選ばれる2価の置換基が好ましい。

ここで、直接結合とは、単結合、またはメソゲン構造中のA¹およびA²が互いに連結して環構造を形成することを意味する。例えば、上記一般式(1)で表される構造に、ナフタレン構造が含まれていてもよい。

[0079] メソゲン構造含有フェノキシ樹脂が、多官能フェノール化合物と多官能エポキシ化合物との反応により得られるものである場合、多官能フェノール化合物としては、例えば、下記一般式(A)で表されるメソゲン構造含有化合物を用いることができる。また、多官能エポキシ化合物としては、下記一般式(B)で表されるメソゲン構造含有化合物を用いることができる。

これら化合物は単独で用いられてもよいし、2種以上併用されてもよい。

[0080] [化6]



[0081] 一般式 (A) 中、

R^1 および R^3 は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基を表し、

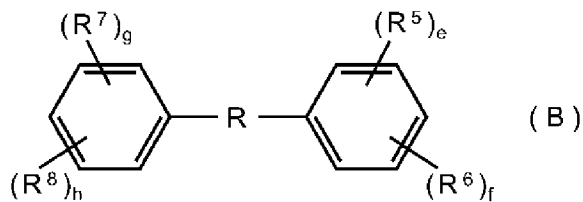
R^2 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～6 の鎖状もしくは環状アルキル基、フェニル基およびハロゲン原子から選択される 1 種を表し、

a および c はそれぞれ 1～3 の整数であり、

b および d はそれぞれ 0～2 の整数である。

ただし、 $a + b$ および $c + d$ は、それぞれ 1～3 のいずれかである。 $a + c$ は 3 以上でもよい。

[0082] [化7]



[0083] 一般式 (B) 中、

R^5 および R^7 は、それぞれ独立に、グリシジルエーテル基を表し、

R^6 および R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～6 の鎖状もしくは環状アルキル基、フェニル基およびハロゲン原子から選択される 1 種を表し、

e および g はそれぞれ独立に、1～3 の整数であり、

f および h はそれぞれ独立に、0～2 の整数である。

ただし、 $e + f$ および $g + h$ は、それぞれ 1～3 のいずれかである。

[0084] 一般式 (A) および一般式 (B) 中の R は、それぞれ、上記の $-A^{11}-x$ 、 $-A^{12}-$ 、 $-x-A^{11}-x-$ 、または $-x-$ を表すものである。なお、一般

式 (A) 中の2つのベンゼン環は互いに連結して縮合環を形成してもよい。

[0085] R^2 、 R^4 、 R^6 および R^8 の具体例としては、それぞれ、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。これらの中でも、特に、水素原子、またメチル基であるのが好ましい。

[0086] メソゲン構造を含有する多官能エポキシ化合物としては、例えば、一般式 (B) で表される化合物の付加重合物を用いてもよい。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0087] 多官能フェノール化合物および多官能エポキシ化合物としては、3個以上のヒドロキシ基を分子内に有する多官能フェノール化合物、および、2個以上のエポキシ基を分子内に有する多官能エポキシ化合物を用いてもよい。

すなわち、メソゲン構造含有フェノキシ樹脂は、3個以上のヒドロキシ基を分子内に有する多官能フェノール化合物と、2個以上のエポキシ基を分子内に有する多官能エポキシ化合物との分岐状反応化合物を含むことができる。

[0088] 3個以上のヒドロキシ基を分子内に有する多官能フェノール化合物としては、例えば、ポリフェノールまたはポリフェノール誘導体を含むことができる。

ポリフェノールは、典型的には、1分子内に3個以上のフェノール性ヒドロキシ基を含有する化合物である。また、このポリフェノールは、分子内に上記メソゲン構造を備えるものが好ましい。例えば、メソゲン構造として、ビフェニル骨格、フェニルベンゾエート骨格、アゾベンゼン骨格、スチルベン骨格等を用いることができる。

ポリフェノール誘導体とは、3個以上のフェノール性ヒドロキシ基およびメソゲン構造を有するポリフェノール化合物に対して、その化合物の置換可能な位置で他の置換基に変更される化合物を含むものである。

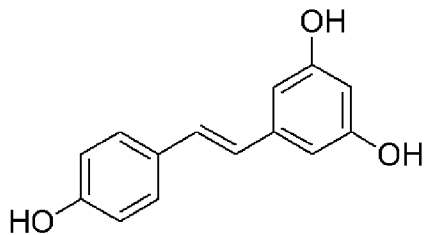
[0089] 本実施形態において、上記の分岐状反応化合物は、少なくとも3個以上のヒドロキシ基を分子内に有する多官能フェノール化合物を含む、1または2

種以上の上記多官能フェノール化合物と、1または2種以上の上記多官能エポキシ樹脂とを用いて得ることができる。

[0090] 例えば、3官能フェノール化合物および2官能エポキシ化合物の組み合わせや、3官能フェノール化合物、2官能フェノール化合物および2官能エポキシ化合物の組み合わせを用いてもよい。

3官能フェノール化合物として、例えば、以下の化学式で表されるレスベラトロールを用いることができる。

[0091] [化8]



[0092] 2官能フェノール化合物として、例えば、上記R¹およびR³のヒドロキシ基が、それぞれのベンゼン環のパラ位に結合したものをを用いることができる。

また、2官能エポキシ化合物として、上記R⁵およびR⁷のグリシジルエーテル基が、それぞれのベンゼン環のパラ位に結合したものをを用いることができる。

また、2官能フェノール化合物が縮合環としてナフタレン環を備える場合、R¹およびR³のヒドロキシ基が、ナフタレン環の1位と4位、1位と5位、1位と6位、2位と3位、2位と6位、または2位と7位のいずれかに結合したものをを用いることができる。また、上記2官能エポキシ化合物が縮合環としてナフタレン環を備える場合、上記R⁵およびR⁷のグリシジルエーテル基が、ナフタレン環の1位と4位、1位と5位、1位と6位、2位と3位、2位と6位、または2位と7位のいずれかに結合したものをを用いることができる。

[0093] 上記のような3官能フェノール化合物および2官能エポキシ化合物の組み合わせや、3官能フェノール化合物、2官能フェノール化合物および2官能

エポキシ化合物の組み合わせにより、分岐型反応化合物（分岐型フェノキシ樹脂）を得ることができる。

[0094] 一方、多官能フェノール化合物および上記多官能エポキシ化合物の中でも、2官能フェノール化合物および2官能エポキシ化合物を用いてもよい。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

すなわち、メソゲン構造含有フェノキシ樹脂は、2個のヒドロキシ基を分子内に有する2官能フェノール化合物と、2個のエポキシ基を分子内に有する2官能エポキシ化合物との直鎖型反応化合物を含むことができる。

[0095] 2官能フェノール化合物として、 R^1 および R^3 のヒドロキシ基が、それぞれのベンゼン環のパラ位に結合したものをを用いることができる。また、2官能エポキシ化合物として、 R^5 および R^7 のグリシジルエーテル基が、それぞれのベンゼン環のパラ位に結合したものをを用いることができる。

2官能フェノール化合物が縮合環としてナフタレン環を備える場合、 R^1 および R^3 のヒドロキシ基が、ナフタレン環の1位と3位、1位と4位、1位と5位、1位と6位、2位と3位、2位と6位、2位と7位、または2位と8位のいずれかに結合したものをを用いることができる。分子の熱伝導性および耐熱性の観点から、さらに好ましくは1位と4位、1位と5位、1位と6位、2位と3位、2位と6位、2位と7位にヒドロキシ基ナフタレン環を備える2官能フェノール化合物が選択される。また、2官能エポキシ化合物が縮合環としてナフタレン環を備える場合、 R^5 および R^7 のグリシジルエーテル基が、ナフタレン環の1位と3位、1位と4位、1位と5位、1位と6位、2位と3位、2位と6位、2位と7位、または2位と8位のいずれかに結合したものをを用いることができる。分子の熱伝導性および耐熱性の観点から、さらに好ましくは1位と4位、1位と5位、1位と6位、2位と3位、2位と6位、2位と7位にグリシジルエーテル基を有するナフタレン環を備えるエポキシ樹脂が選択される。

このような2官能フェノール化合物および2官能エポキシ化合物を併用することにより、直鎖型反応化合物（直鎖型フェノキシ樹脂）を得られる。

[0096] 分岐型フェノキシ樹脂及び直鎖型フェノキシ樹脂は、分子末端にエポキシ基またはヒドロキシ基、分子内部にエポキシ基またはヒドロキシ基を有することができる。末端または内部にエポキシ基を有することにより、架橋反応を形成できるため、耐熱性を高めることができる。

また、剛直かつ電子共役している直鎖型の構造単位を有することにより、放熱特性を向上させることができる。

[0097] メソゲン構造含有樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、通常500以上、好ましくは500~200,000、より好ましくは1,000~100,000、さらに好ましくは3,000~50,000である。Mwはゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算した値を示す。

[0098] メソゲン構造含有樹脂を用いる場合、メソゲン構造含有樹脂を1種のみ用いてもよいし、構造や分子量などが異なる2種以上を併用してもよい。

メソゲン構造含有樹脂を用いる場合、その量は、組成物中の熱伝導性粒子以外の不揮発成分全体中、例えば1~70質量%、好ましくは2~50質量%、より好ましくは3~45質量%である。

[0099] (その他の成分)

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、 λ_{200} が $12\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上である限り、上記の成分以外の任意成分を含むことができる。本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、任意成分を含まなくてもよいし、任意成分を1種のみ含んでもよいし、2種以上の任意成分を含んでもよい。

任意の成分としては、例えば、シランカップリング剤、酸化防止剤、レベリング剤などを挙げることができる。

[0100] シランカップリング剤としては、例えば、エポキシ系シランカップリング剤、アミノ系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤、ウレイド系シランカップリング剤、カチオン系シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコンオイル型カップリング剤などを挙げることができる。

中でも、官能基として、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、ウレイド基またはヒドロキシ基を有するシランカップリング剤を用いることが好ましい。また、樹脂成分との相溶性を向上させる観点から、非反応性のフェニル基を有するシランカップリング剤も好ましい。

[0101] 官能基を有するシランカップリング剤の具体例としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0102] フェニル基を含有するシランカップリング剤としては、例えば、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチルアニリノプロピルトリメトキシシラン、N-メチルアニリノプロピルトリエトキシシラン、3-フェニルイミノプロピルトリメトキシシラン、3-フェニルイミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン等が挙げられる。

[0103] シランカップリング剤を用いる場合、その量は、熱伝導性粒子100質量部に対して、例えば0.05~3質量部、好ましくは0.1~2質量部である。

[0104] (硬化物の線膨張係数)

硬化物の線膨張係数が適切な値となるように熱硬化性樹脂組成物を設計することで、例えば、硬化物を含むパワーモジュールの信頼性を一層高めるこ

とができる。

具体的には、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物を 200℃で 90 分間加熱して得られる硬化物の、23～40℃における線膨張係数 α_1 は、好ましくは 20 ppm/℃以下、より好ましくは 19 ppm/℃以下、さらに好ましくは 18 ppm/℃以下である。 α_1 は基本的に小さいほどよいが、現実的な設計の観点では 13 ppm/℃以上である。

硬化物の線膨張係数は、例えば、熱機械分析 (Thermomechanical Analysis、TMAと略記される) で得られるデータに基づき知ることができる。

[0105] (硬化物のガラス転移温度)

硬化物のガラス転移温度が適切な値となるように熱硬化性樹脂組成物を設計することで、例えば、硬化物を含むパワーモジュールの信頼性を一層高めることができる。例えば、高温環境下で連続的にパワーモジュールを用いたとしても、パワーモジュールの故障や不具合を低減することができる。

具体的には、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物を 200℃で 90 分間加熱して得られる硬化物のガラス転移温度は、好ましくは 180℃以上、より好ましくは 190℃以上、さらに好ましくは 200℃以上である。ガラス転移温度の上限は、熱硬化性樹脂組成物の設計のしやすさの観点から、好ましくは 350℃以下、より好ましくは 300℃以下である。

硬化物のガラス転移温度としては、例えば、硬化物を昇温させながら動的粘弾性測定したときに得られる、損失正接 ($\tan \delta$) のピークトップの温度を採用することができる。

[0106] (組成物の性状)

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物の性状は、例えば、ワニス状 (液体状) である。

ワニス状 (液体状) の熱硬化性樹脂組成物は、例えば、上述の各成分を溶剤中に投入し、各成分を溶剤中に溶解または分散させることにより得ることができる。溶解/分散の具体的方法としては、超音波分散方式、高圧衝突式

分散方式、高速回転分散方式、ビーズミル方式、高速せん断分散方式、自転公転式分散方式などを挙げることができる。

[0107] 使用可能な溶剤は特に限定されない。溶剤は典型的には有機溶剤である。具体的には、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、トルエン、酢酸エチル、ヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、アニソール、セルソルブ系、カルビノール系およびN-メチルピロリドン等が挙げられる。溶剤は単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0108] (樹脂シート)

本実施形態の樹脂シートは、キャリア基材と、キャリア基材上に設けられた、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層と、を備えるものである。

このような樹脂シートは、例えば、上述のワニス状（液体状）の熱硬化性樹脂組成物を、キャリア基材上に塗布するなどして製造することができる。

[0109] 具体的には、本実施形態の樹脂シートは、ワニス状の熱硬化性樹脂組成物をキャリア基材上に塗布して得られた塗布膜（樹脂層）に対して、溶剤除去処理を行うことにより得ることができる。

樹脂シート中の溶剤含有率は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して10質量%以下とすることができる。

溶剤除去処理は、例えば80～200℃、1～30分間の条件で行うことができる。

[0110] キャリア基材としては、例えば、高分子フィルムや金属箔などを挙げることができる。

高分子フィルムは特に限定されない。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリカーボネート、シリコーンシート等の

離型紙、フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂などの耐熱性を有した熱可塑性樹脂シート等が挙げられる。

金属箔は特に限定されない。例えば、銅および／または銅系合金、アルミおよび／またはアルミ系合金、鉄および／または鉄系合金、銀および／または銀系合金、金および金系合金、亜鉛および亜鉛系合金、ニッケルおよびニッケル系合金、錫および錫系合金などが挙げられる。

[0111] (樹脂基板)

本実施形態の樹脂基板は、熱硬化性樹脂組成物の硬化物で構成された絶縁層を備えるものである。この樹脂基板は、LED、パワーモジュールなどの電子部品を搭載するためのプリント基板の材料として用いることができる。

[0112] (金属ベース基板)

本実施形態の金属ベース基板100について、図1に基づいて説明する。

図1は、金属ベース基板100の構成の一例を示す断面図である。

金属ベース基板100は、図1に示されるように、金属基板101と、金属基板101上に設けられた絶縁層102と、絶縁層102上に設けられた金属層103と、を備えることができる。

絶縁層102は、熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層、熱硬化性樹脂組成物の硬化物および積層板からなる群から選択される一種で構成することが可能である。これらの樹脂層、積層板のそれぞれは、金属層103の回路加工の前では、Bステージ状態（半硬化状態）の熱硬化性樹脂組成物で構成されていてもよく、回路加工の後では、それを硬化処理されてなる硬化体であってもよい。

[0113] 金属層103は絶縁層102上に設けられ、回路加工されるものである。

金属層103を構成する金属としては、例えば、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、鉄、錫等から選択される一種または二種以上が挙げられる。これらの中でも、金属層103は、好ましくは銅層またはアルミニウム層であり、特に好ましくは銅層である。銅またはアルミニウムを用いることで、金属層103の回路加工性を良好なものとするのがで

きる。金属層103は、板状で入手できる金属箔を用いてもよいし、ロール状で入手できる金属箔を用いてもよい。

[0114] 金属層103の厚みの下限値は、例えば、0.01mm以上、好ましくは0.035mm以上である。金属層103が適度に厚いことで、高電流を要する用途に好ましく適用できる。

金属層103の厚みの上限値は、例えば、10.0mm以下、好ましくは0.5mm以下である。このような数値以下であることで、回路加工性を向上させることができ、また、基板全体としての薄型化を図ることができる。

[0115] 金属基板101は、金属ベース基板100に蓄積された熱を放熱する役割を有する。

金属基板101は、放熱性の金属基板であれば特に限定されない。金属基板101は、例えば、銅基板、銅合金基板、アルミニウム基板、アルミニウム合金基板であり、銅基板またはアルミニウム基板が好ましく、銅基板がより好ましい。銅基板またはアルミニウム基板を用いることで、金属基板101の放熱性を良好なものとすることができる。

[0116] 金属基板101の厚さは、本発明の目的が損なわれない限り、適宜設定できる。

金属基板101の厚さの上限値は、例えば20.0mm以下、好ましくは5.0mm以下である。厚さが20.0mm以下であることにより、金属ベース基板100の外形加工や切り出し加工等における加工性を向上させることができる。

また、金属基板101の厚さの下限値は、例えば0.01mm以上、好ましくは0.6mm以上である。厚さ0.01mm以上の金属基板101を用いることで、金属ベース基板100全体としての放熱性を向上させることができる。

[0117] 金属ベース基板100は、各種の基板用途に用いることが可能である。熱伝導性及び耐熱性に優れることから、LEDやパワーモジュールを用いるプリント基板として用いることが可能である。

金属ベース基板100は、パターンにエッチング等することによって回路加工された金属層103を有することができる。金属ベース基板100において、最外層に不図示のソルダーレジストを形成し、露光・現像により電子部品が実装できるよう接続用電極部が露出されていてもよい。

[0118] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

実施例

[0119] 本発明の実施態様を、実施例および比較例に基づき詳細に説明する。なお、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0120] <熱硬化性樹脂組成物（ワニス状）の製造>

後掲の表1に記載の各成分を、MEK（メチルエチルケトン）に添加して、攪拌した。MEKの量については、後の評価における膜厚を考慮して適宜調整した。これにより、ワニス状の樹脂組成物（P）を得た。

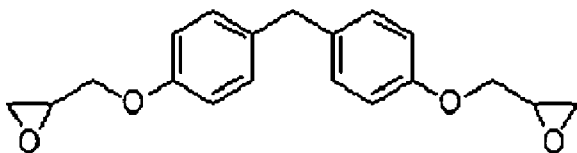
表1中の各成分の量の単位は質量部である。

[0121] 表1中の各成分の詳細は以下のとおりである。

[0122] (エポキシ樹脂)

・エポキシ1：DIC社製、以下構造式で表されるエポキシ樹脂、品番「EPICLON 830」

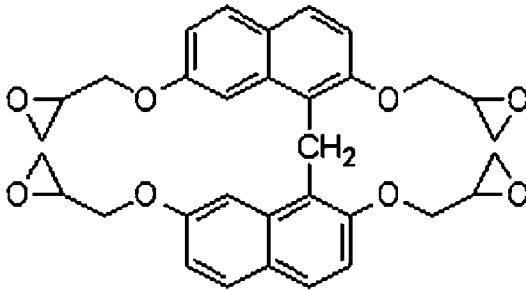
[0123] [化9]



[0124] ・エポキシ2：DIC社製、以下構造式で表されるエポキシ樹脂、品番「EPICLON HP-4700」

[0125]

[化10]



[0126] (硬化剤 (エポキシ基との反応によりヒドロキシ基を生じないもの))

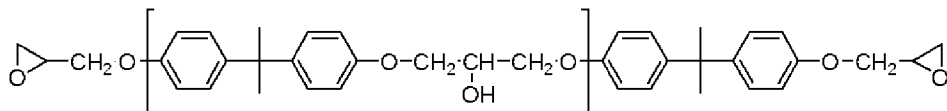
・シアネート1 : Lonza社製、Primaset「PT-30」

・活性エステル1 : DIC社製、HPC-8000-65T

[0127] (フェノキシ樹脂 (メソゲン骨格含有樹脂等))

・フェノキシ1 : 下記の化学式で表されるビスフェノールA型フェノキシ樹脂 (メソゲン構造なし、三菱ケミカル社製「JER-4275」)

[0128] [化11]

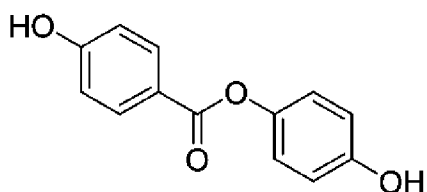
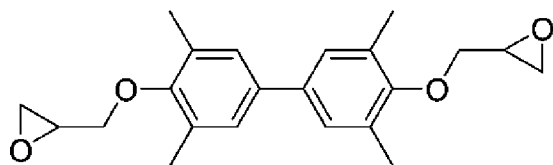


[0129] ・フェノキシ2 : 以下の合成法で得られたフェノキシ樹脂

エポキシ樹脂 (メソゲン構造あり、以下構造の2官能エポキシ化合物、三菱ケミカル社製、YX4000) 23.5質量部、ビスフェノール化合物 (メソゲン構造あり、以下構造の2官能フェノール、上野製薬社製、HQPOB) 72.5質量部、トリフェニルホスフィン (TPP) 0.04質量部、および溶剤 (メチルエチルケトン) 3.9質量部を反応器に投下した。そして、120~150℃の温度で、溶剤を除去しながら反応させた。GPCで目的の分子量となることを確認し、反応を停止させた。以上により、分子量4500のフェノキシ樹脂 (フェノキシ2) を得た。

[0130]

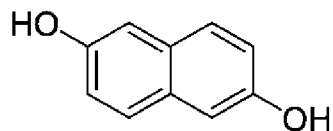
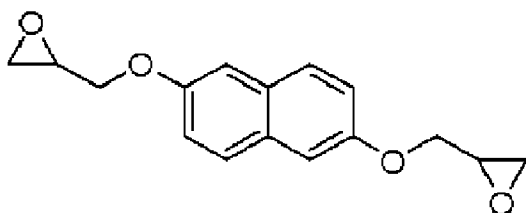
[化12]



[0131] ・フェノキシ3：以下の合成手順で得られたフェノキシ樹脂

エポキシ樹脂を、以下構造の2,6-ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、ビスフェノール化合物を、以下構造の2,6-ジヒドロキシナフタレンとした以外は、上記「フェノキシ2」の合成法と同様の方法でフェノキシ3を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は4800であった。

[0132] [化13]

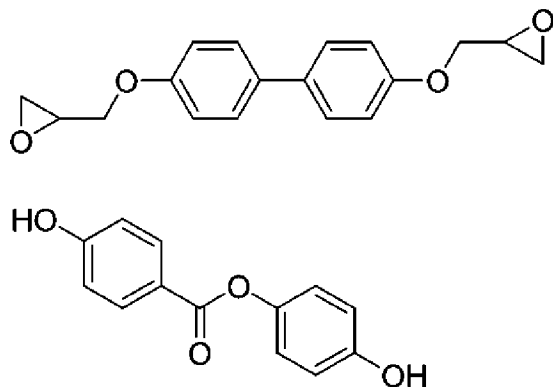


[0133] ・フェノキシ4：以下の合成手順で得られたフェノキシ樹脂

エポキシ樹脂を、以下構造の4,4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、ビスフェノール化合物を、以下構造のHQ-POBとした以外は、上記「フェノキシ2」の合成法と同様の方法でフェノキシ4を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は6400であった。

[0134]

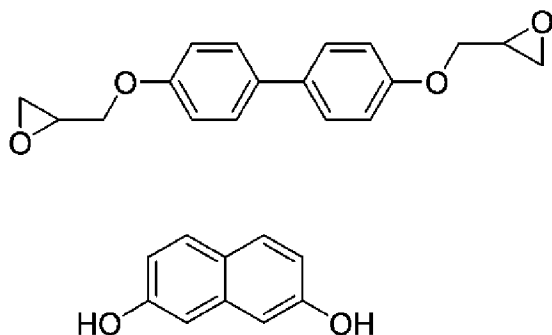
[化14]



[0135] ・フェノキシ5：以下の合成手順で得られたフェノキシ樹脂

エポキシ樹脂を、以下構造の4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、ビスフェノール化合物を、以下構造の2, 7-ジヒドロキシナフタレンとした以外は、上記「フェノキシ2」の合成法と同様の方法でフェノキシ5を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は7700であった。

[0136] [化15]

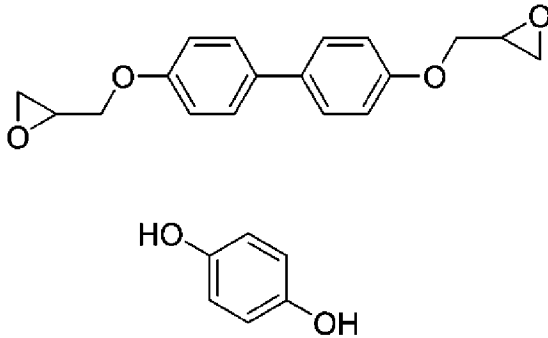


[0137] ・フェノキシ6：以下の合成手順で得られたフェノキシ樹脂

エポキシ樹脂を、以下構造の4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、ビスフェノール化合物を、以下構造のヒドロキノンとした以外は、上記「フェノキシ2」の合成法と同様の方法でフェノキシ5を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は4600であった。

[0138]

[化16]



[0139] (硬化促進剤)

- ・ノボラック1：住友ベークライト社製 ノボラック樹脂「PR-51470」
- ・イミダゾール1：東京化成工業社製 2-メチルイミダゾール

[0140] (熱伝導性粒子)

下記の手順で作製された顆粒状窒化ホウ素

[手順]

市販の炭化ホウ素粉末をカーボンるつぼの中に投入し、窒素雰囲気下、2000℃、10時間の条件で窒化処理した。

次いで、上記の窒化処理された窒化ホウ素粉末に、市販の三酸化二ホウ素粉末を加え、ブレンダーで1時間混合した（窒化ホウ素：三酸化二ホウ素＝7：3（質量比））。得られた混合物をカーボンるつぼの中に投入し、窒素雰囲気下、2000℃、10時間の条件で焼成した。

以上により顆粒状窒化ホウ素を得た。

[0141] <測定／評価用の試料（測定用硬化物）の作製>

[0142] ワニス状の樹脂組成物（P）をPETフィルム上に塗布し、100℃で30分間熱処理することにより、膜厚が200μm（0.2mm）の、Bステージ状（半硬化状態）の熱伝導性シートを作製した。これを、PETフィルムから剥がして200℃で90分間熱処理して熱伝導性シート硬化物を得た。

この熱伝導性シート硬化物を、以下では「測定用硬化物」とも表記する。

[0143] <熱硬化性樹脂組成物の硬化物の特性の測定>

(200℃における熱伝導率 λ_{200})

熱伝導率は、 $\alpha \times C_p \times \rho$ の式により求められる(α は熱拡散係数、 C_p は比熱、 ρ は密度)。よって、 α 、 C_p および ρ をそれぞれ測定して、熱伝導率を求めた。具体的には以下のとおりである。

[0144] ・200℃における熱拡散係数 α の測定

測定用硬化物を、厚さ約0.2mm、10mm×10mmの大きさに切り出した。これを、NETZSCH社製の装置「LFA447 NanoFlash」にセットし、空気下、200℃で保持した。そして、レーザフラッシュ法により、200℃における熱拡散係数 α を測定した。

[0145] ・200℃における比熱 C_p の測定

JIS K 7123 (プラスチックの比熱容量測定方法)に準拠し、DSC法により、測定用硬化物の、200℃での比熱(C_p)を測定した。

[0146] ・密度 ρ の測定

JIS K 6911 (熱硬化性プラスチック一般試験方法)に準拠して行った。試験片は、測定用硬化物を、縦2cm×横2cm×厚み0.2mmに切り出したものを用いた。

なお、密度 ρ は23℃で測定した。厳密には λ_{200} を求めるにあたっては密度 ρ も200℃で求める必要があるが、測定の困難性などから、23℃と200℃での密度 ρ の変化は無視した。

[0147] ・200℃における熱伝導率 λ_{200} の算出

上記のようにして求めた α 、 C_p および ρ を掛け算して、200℃における熱伝導率 λ_{200} を算出した。

[0148] (200℃における体積抵抗率 R_{200})

JIS C 2139に準じて測定した。

具体的には、適当な大きさに加工した測定用硬化物を、200℃のオーブン中に静置し、目的の温度(すなわち200℃)となったときの体積抵抗率を測定した。

[0149] (硬化物の23～40℃における線膨張係数 α_1)

測定用硬化物を4mm×20mmの大きさに加工して、線膨張係数測定用の試験片を作製した。この試験片を、TMA (Thermal Mechanical Analyzer) 試験装置 (セイコーインスツル社製TMA/SS6100) にセットした。そして、昇温速度5℃/分、荷重0.05N、引張モード、測定温度範囲30～320℃の条件で、熱機械分析 (TMA) を2サイクル測定した。

得られた結果のうち、2サイクル目の情報から、23～40℃の範囲における平面方向 (XY方向) の線膨張係数の平均値を求めた。

[0150] (硬化物のガラス転移温度 T_g)

得られたワニス状の樹脂組成物 (P) を、100℃で30分間熱処理することにより、膜厚400 μ mのBステージ状 (半硬化状態) の熱伝導性シートを作製した。

次いで、この熱伝導性シートを200℃で90分間熱処理して熱伝導性シート硬化物を得た。

得られた硬化物のガラス転移温度 (T_g) を、DMA (動的粘弾性測定) により、昇温速度5℃/min、周波数1Hzの条件で測定した。 $\tan \delta$ のピークトップ温度を T_g とした。

[0151] <発電機の環境を模した高温環境下での放熱性評価>

銅箔上にワニス状の樹脂組成物 (P) を塗布して100℃で30分間加熱し、Bステージ状 (半硬化状態) の樹脂組成物付きの銅箔を準備した。

この銅箔を100mm×100mmの大きさに切り出し、200℃、25MPa、90分間のプレス条件で、厚み3mmのSUS板に貼り合わせつつ硬化させた。

以上のようにして、放熱性評価用の基板を作製した。

[0152] 得られた基板を、SUS側を上面にしてホットプレート上に静置し、表面温度が200℃となるように予熱した。基板が目的の温度 (200℃) となったことを確認した後、あらかじめ250℃に加熱しておいたホットプレ

ト上に、基板を素早く移動させた。このとき、基板の表裏を変えないようにした。

移動後、基板表面の温度の上昇を追跡し、飽和点（250℃）に至るまでの時間を計測した。

そして、飽和点に至るまでの時間が250秒未満のものを◎（とても良い）、250秒以上300秒以下のものを○（良い）、300秒超のものを△（やや悪い）と評価した。

飽和点に至るまでの時間が短い硬化物は、発電機の近くなど周囲が高温の環境下においても、うまく熱を逃がすことができる硬化物であるといえる。

[0153] 熱硬化性樹脂組成物の組成、特性、評価結果をまとめて以下の表1に示す。

[0154]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
エポキシ樹脂	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
硬化剤	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	39	39	39	39	19
(硬化剤(a))	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	20	20	20	59	40
フェノキシ樹脂	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(メソゲン骨格含有樹脂等)	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
硬化促進剤																
イミダゾール	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
樹脂分合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
顆粒状硬化ホウ素	300	300	300	300	300	300	300	290	300	290	300	300	300	300	300	300
T _g (°C)	234	242	235	245	233	280	265	282	263	258	255	231	246	234	272	258
線膨張係数 α ₁ (ppm)	14.3	13.6	13.4	13.7	14.1	9.6	9.8	10.1	9.9	10.2	10.1	14.3	11.2	13.9	9.3	9.6
熱伝導率@200°C (λ ₂₀₀ , W/(m·K))	12.1	13.2	12.5	12.6	12.8	13.5	14.1	14.5	14.5	15.2	14.8	11.2	11.6	10.4	11.8	11.5
体積抵抗率@200°C (R ₂₀₀ , × 10 ¹⁰ Ω·m)	45	56	56	48	52	89	88	88	83	78	79	0.2	1.3	1	100	88
高温環境下での放熱性評価	○	○	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△

[0155] 実施例と比較例を対比すると、実施例のほうが、良好な「高温環境下での放熱性」を示した。実施例のほうのλ₂₀₀が大きかったこと等によるものと考えられる。

また、実施例 1 ~ 11 における R_{200} の値は十分に大きかった。このことより、例えば、実施例 1 ~ 11 の組成物の硬化物でパワーモジュール中の放熱部材を形成することで、パワーモジュールの高温動作時の漏れ電流の低減、漏電・短絡等の抑制効果が得られることは明らかである。

[0156] この出願は、2019年6月21日に出願された日本出願特願2019-115337号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

- [0157] 100 金属ベース基板
101 金属基板
102 絶縁層
103 金属層

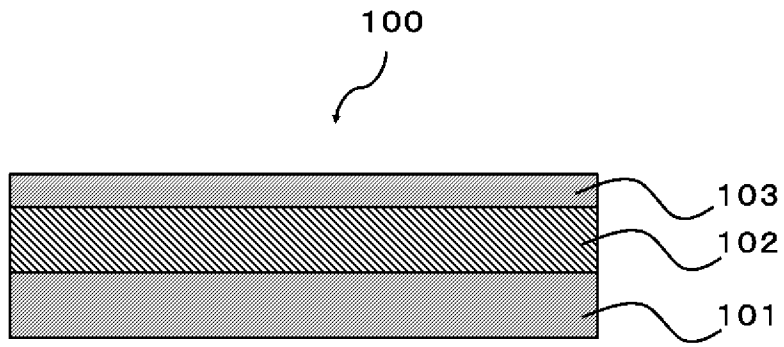
請求の範囲

- [請求項1] エポキシ樹脂と熱伝導性粒子とを含む熱硬化性樹脂組成物であって、
- 、
- 当該熱硬化性樹脂組成物を200℃で90分間加熱して得られる硬化物の、200℃における熱伝導率 λ_{200} は12W/(m·K)以上である、熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物であって、
- 前記硬化物の200℃における体積抵抗率 R_{200} は 1.0×10^{10} Ω·m以上である、熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の熱硬化性樹脂組成物であって、
- さらに硬化剤を含み、
- 前記硬化剤は、エポキシ基との反応によりヒドロキシ基を生じない硬化剤(a)を含む、熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項3に記載の熱硬化性樹脂組成物であって、
- 前記硬化剤(a)は、ポリアリレート化合物、活性エステル化合物、シアネートエステル化合物、イソシアネート化合物およびイミダゾール化合物からなる群より選ばれる1または2以上を含む、熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物であって、
- 、
- 前記エポキシ樹脂はメソゲン骨格を含む、熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物であって、
- 、
- 前記エポキシ樹脂の一部または全部は、23℃で液体状である、熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項3または4に記載の熱硬化性樹脂組成物であって、
- 当該熱硬化性樹脂組成物中の、前記エポキシ樹脂に対する前記硬化剤(a)の当量比は、1.0～2.0である、熱硬化性樹脂組成物。

- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物であって、
さらに硬化促進剤を含む、熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物であって、
前記エポキシ樹脂とは別に、メソゲン構造を有し、重量平均分子量が500以上である樹脂をさらに含む、熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物であって、
前記熱伝導性粒子は、シリカ、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化珪素、炭化珪素および酸化マグネシウムからなる群より選ばれる1種以上を含む、熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物であって、
前記硬化物の、23～40℃における線膨張係数 α_1 は20ppm/℃以下である、熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物であって、
前記硬化物のガラス転移温度は180℃以上である、熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項13] キャリア基材と、
前記キャリア基材上に設けられた、請求項1～12のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層と、を備える、樹脂シート。
- [請求項14] 金属基板と、
前記金属基板上に設けられた絶縁層と、
前記絶縁層上に設けられた金属層と、を備えており、
前記絶縁層が、請求項1～12のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物

脂組成物からなる樹脂層、または請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物の硬化物で構成される、金属ベース基板。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/023728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 B32B 27/18(2006.01)i; B32B 27/38(2006.01)i; C08G 59/40(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08K 3/01(2018.01)i
 FI: C08G59/40; C08L63/00 C; C08K3/01; B32B27/38; B32B27/18 Z
 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)
 B32B27/18; B32B27/38; C08G59/40; C08L63/00; C08K3/01

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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	WO 2013/065758 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 10.05.2013 (2013-05-10) claims 1-19, paragraphs [0015], [0046]-[0049], [0104]-[0105], fig. 1, examples 1-7, table 1	1, 5, 7-14
X	JP 2005-171170 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 30.06.2005 (2005-06-30) claim 1, paragraph [0011], examples 1-9, table 1	1, 3, 4, 6, 8, 11, 12
A	JP 2016-155946 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 01.09.2016 (2016-09-01) claims, examples	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 24 August 2020 (24.08.2020)	Date of mailing of the international search report 08 September 2020 (08.09.2020)
------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/023728

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2013/065758 A1	10 May 2013	CN 104024332 A KR 10-2014-0087015 A	
JP 2005-171170 A	30 Jun. 2005	(Family: none)	
JP 2016-155946 A	01 Sep. 2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/18(2006.01)i; B32B 27/38(2006.01)i; C08G 59/40(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08K 3/01(2018.01)i FI: C08G59/40; C08L63/00 C; C08K3/01; B32B27/38; B32B27/18 Z		
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）） B32B27/18; B32B27/38; C08G59/40; C08L63/00; C08K3/01 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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020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	WO 2013/065758 A1（日立化成株式会社）10.05.2013（2013 - 05 - 10） 請求項1-19, [0015], [0046]-[0049], [0104]-[0105], 図1, 実施例1-7, 表1	1, 5, 7-14
X	JP 2005-171170 A（住友ベークライト株式会社）30.06.2005（2005 - 06 - 30） 請求項1, [0011], 実施例1-9, 表1	1, 3, 4, 6, 8, 11, 12
A	JP 2016-155946 A（三菱電機株式会社）01.09.2016（2016 - 09 - 01） 特許請求の範囲, 実施例	1-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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	24.08.2020	国際調査報告の発送日 08.09.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 今井 督 4J 5812 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/023728

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2013/065758 A1	10.05.2013	CN 104024332 A KR 10-2014-0087015 A	
JP 2005-171170 A	30.06.2005	(ファミリーなし)	
JP 2016-155946 A	01.09.2016	(ファミリーなし)	