



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0170803
(43) 공개일자 2024년12월04일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08J 5/18</i> (2006.01) <i>B32B 15/08</i> (2006.01)
 <i>C08K 3/22</i> (2006.01) <i>C08K 3/38</i> (2006.01)
 <i>C08L 101/00</i> (2006.01) <i>C08L 101/02</i> (2006.01)
 <i>C08L 79/08</i> (2006.01) <i>H05K 1/03</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08J 5/18</i> (2021.05)
 <i>B32B 15/08</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7026106
 (22) 출원일자(국제) 2023년03월30일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2024년08월02일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/013169
 (87) 국제공개번호 WO 2023/190863
 국제공개일자 2023년10월05일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2022-056573 2022년03월30일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 세키스이가가쿠 고교가부시킴가이샤
 일본 오사카후 오사카시 기타구 니시템마 2조메 4-4</p> <p>(72) 발명자
 가네시마 유키
 일본국 오사카후 미시마군 시마모토초 하쿠야마 2-1 세키스이가가쿠 고교가부시킴가이샤 내
 아시바 교우지
 일본국 사이타마켄 사이타마시 사쿠라쿠 다지마 8쵸메 10반 1고 세키수이 폴리머텍 가부시킴가이샤 내
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 (유)한양특허법인</p> |
|--|---|

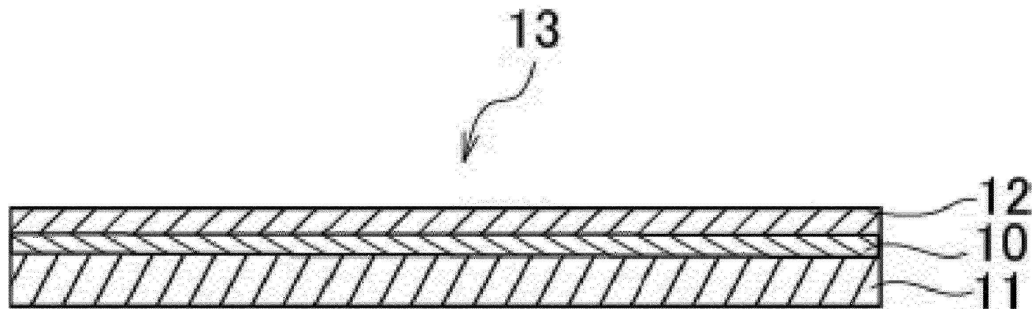
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **절연성 시트, 적층체, 및 반도체 장치**

(57) 요약

본 발명의 절연성 시트는, 열경화성 수지와, 무기 충전재를 포함하는 절연성 시트로서, 상기 무기 충전재는, 질화 붕소 응집 입자를 포함하고, 상기 질화 붕소 응집 입자의 함유량은, 절연성 시트 100질량%에 대해, 50질량% 이상이며, 시차열 열중량 동시 측정 장치를 이용하여, 건조 질소 기류 하, 승온 속도 10℃/분의 조건에 의해, 상기 절연성 시트를, 50℃에서 200℃까지 승온시켰을 때의 중량 감소율이 0.10% 이상 1.00% 이하이다. 본 발명에 의하면, 질화 붕소 응집 입자가 고충전이면서도, 열처리되어도 절연성이 저하되는 것이 억제되며, 또한 금속 판과의 밀착성이 양호해져, 회로 박리 등도 억제되는 절연성 시트를 제공할 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

C08K 3/22 (2013.01)
C08K 3/38 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
C08L 101/025 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)
H05K 1/0353 (2013.01)
B32B 2379/08 (2013.01)
B32B 2457/08 (2013.01)
C08J 2379/08 (2013.01)

(72) 발명자

교에다 가논

일본국 시가켄 이누카미군 다카쵸 오아자시테 아자
스와 510-5 세키스이가가쿠 교교가부시킴이샤 내

니시무라 다카시

일본국 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마
2-1 세키스이가가쿠 교교가부시킴이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

열경화성 수지와, 무기 충전재를 포함하는 절연성 시트로서,
상기 무기 충전재는, 질화 붕소 응집 입자를 포함하고,
상기 질화 붕소 응집 입자의 함유량은, 절연성 시트 100질량%에 대해, 50질량% 이상이며,
시차열 열중량 동시 측정 장치를 이용하여, 건조 질소 기류 하, 승온 속도 10℃ / 분의 조건에 의해, 상기 절연성 시트를 50℃에서 200℃까지 승온시켰을 때의 중량 감소율이 0.10% 이상 1.00% 이하인, 절연성 시트.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 무기 충전재는, 절연성 중실(中實) 필러를 포함하는, 절연성 시트.

청구항 3

청구항 2에 있어서,
절연성 중실 필러는, 다면체 알루미나를 포함하는, 절연성 시트.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,
상기 절연성 시트가 경화제를 포함하고,
상기 경화제는, 나프탈렌 골격을 갖는 시아네이트 수지 또는 이미드올리고머를 포함하는, 절연성 시트.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,
분산제를 더 포함하는, 절연성 시트.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,
상기 열경화성 수지는, 중량 평균 분자량 10000 이상의 열경화성 수지와, 중량 평균 분자량 10000 미만의 열경화성 수지를 포함하는, 절연성 시트.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,
한쪽 면에 알루미늄판, 다른 쪽 면에 동박을 겹쳐 절연성 시트를 경화시켜 얻은 적층체에 있어서, 상기 동박을 JIS C648에 준거하여 절연성 시트의 경화물로부터 벗겨낼 때의 벗겨냄 강도로 나타내어지는 필 강도가 1.0N/cm 이상인, 절연성 시트.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 절연성 시트의 경화물.

청구항 9

청구항 8에 기재된 절연성 시트의 경화물과, 금속 베이스판과, 금속판을 구비하고, 상기 금속 베이스판 상에,

상기 절연성 시트의 경화물과 상기 금속판을 이 순서로 구비하는, 적층체.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 적층체가 회로 기판인, 적층체.

청구항 11

청구항 9 또는 청구항 10에 있어서,

상기 금속판이 회로 패턴을 갖는, 적층체.

청구항 12

청구항 9 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 기재된 적층체와, 상기 금속판 위에 설치되는 반도체 소자를 구비하는, 반도체 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 절연성 시트, 당해 절연성 시트의 경화물을 구비하는 적층체, 및 당해 적층체를 구비하는 반도체 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 산업용 기기, 가정용 전기 기기, 정보 단말 등의 폭넓은 분야에 있어서, 파워 모듈이 이용되고 있다. 파워 모듈에서는, 기판으로서 수지 시트를 사용하는 시도가 이루어지고 있으며, 수지 시트를 이용한 파워 모듈은, 예를 들면 고전압 용도로의 전개가 기대되고 있다. 수지 시트는, 절연성을 갖는 절연성 시트로 할 필요가 있으며, 또, 열전도성을 높게 하여 우수한 방열성을 갖게 하는 것도 요구되고 있다.

[0003] 열전도성을 높게 하는 기술로서는, 열전도성 시트 등의 분야에 있어서, 질화 붕소를 고충전시키는 것이 알려져 있다. 질화 붕소로서는, 일차 입자를 응집하여 구성되는 응집 입자가 널리 사용되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에는, 에폭시 화합물과, 페놀 화합물과, 무기물을 포함하고, 무기물로서 질화 붕소 응집 입자를 87질량%까지 고충전으로 한 열전도 재료 형성용 조성물이 개시되어 있다. 여기서, 열전도 재료 형성용 조성물은, 예를 들면, 가열 건조한 다음, 이른바 B 스테이지 상태로 반경화하고, 그 후, 전경화시켜 열전도성 시트로 하는 것이 나타나 있다. 또한, 특허문헌 1에서는, 반경화할 때에는, 12MPa로 프레스한 상태에서, 65℃에서 1분간 가열하는 것이 나타나 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제 공개 2020/067364호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 특허문헌 1에 나타내는 바와 같이, 질화 붕소 응집 입자를 고충전으로 하면, 방열성을 향상시킬 수 있는 한편, 수지와 블렌드된 질화 붕소 응집 입자 내부의 공극부, 세공부에, 조성물에 배합된 용제 등의 저분자량 성분이 일정량 잔존해 버리는 경우가 있다.

[0006] 그러나, 기판에 사용되는 절연성 시트는, 저분자량 성분이 잔존하면, 전극 등을 구성하는 금속판과 합착할 때의 열프레스에 의해, 일정량 외부로 배출되지만, 금속 기판에 합착된 후에도 일부 절연성 시트 내부에 잔존하고, 그 후의 리플로 등의 열처리 등에 의해 발포하여, 절연성이 저하되는 원인이 된다. 또한, 기판에 사용되는 절

연성 시트는, 회로 패턴을 형성하기 위한 금속판에 대해 밀착성이 우수한 것도 필요해지고 있다.

[0007] 그래서, 본 발명은, 질화 붕소 응집 입자가 고충전으로 되어도, 열처리했을 때의 절연성의 저하가 억제되며, 또한 금속판과의 밀착성이 양호해져, 회로 박리 등도 억제되는 절연성 시트를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 상기 과제를 달성하기 위해 예의 연구를 거듭했다. 그 결과, 질화 붕소 응집 입자를 고충전으로 한 절연성 시트에 있어서는, 50℃에서 200℃까지 승온시켰을 때의 중량 감소율을 일정 범위 내로 함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 이하의 본 발명을 완성시켰다. 즉, 본 발명은, 이하의 [1]~[12]를 제공한다.

- [0009] [1] 열경화성 수지와, 무기 충전재를 포함하는 절연성 시트로서,
- [0010] 상기 무기 충전재는, 질화 붕소 응집 입자를 포함하고,
- [0011] 상기 질화 붕소 응집 입자의 함유량은, 절연성 시트 100질량%에 대해, 50질량% 이상이며,
- [0012] 시차열 열중량 동시 측정 장치를 이용하여, 건조 질소 기류 하, 승온 속도 10℃/분의 조건에 의해, 상기 절연성 시트를, 50℃에서 200℃까지 승온시켰을 때의 중량 감소율이 0.10% 이상 1.00% 이하인, 절연성 시트.
- [0013] [2] 상기 무기 충전재는, 절연성 충실(中實) 필러를 포함하는, 상기 [1]에 기재된 절연성 시트.
- [0014] [3] 절연성 충실 필러는, 다면체 알루미늄을 포함하는, 상기 [2]에 기재된 절연성 시트.
- [0015] [4] 상기 절연성 시트가 경화제를 포함하고,
- [0016] 상기 경화제는, 나프탈렌 골격을 갖는 시아네이트 수지 또는 이미드올리고머를 포함하는, 상기 [1]~[3] 중 어느 한 항에 기재된 절연성 시트.
- [0017] [5] 분산제를 더 포함하는, 상기 [1]~[4] 중 어느 한 항에 기재된 절연성 시트.
- [0018] [6] 상기 열경화성 수지는, 중량 평균 분자량 10000 이상의 열경화성 수지와, 중량 평균 분자량 10000 미만의 열경화성 수지를 포함하는, 상기 [1]~[5] 중 어느 한 항에 기재된 절연성 시트.
- [0019] [7] 한쪽 면에 알루미늄판, 다른 쪽 면에 동박을 겹쳐 절연성 시트를 경화시켜 얻은 적층체에 있어서, 상기 동박을 JIS C648에 준거하여 절연성 시트의 경화물로부터 벗겨낼 때의 벗겨냄 강도로 나타내어지는 필 강도가 1.0N/cm 이상인, 상기 [1]~[6] 중 어느 한 항에 기재된 절연성 시트.
- [0020] [8] 상기 [1]~[7] 중 어느 한 항에 기재된 절연성 시트의 경화물.
- [0021] [9] 상기 [8]에 기재된 절연성 시트의 경화물과, 금속 베이스판과, 금속판을 구비하고, 상기 금속 베이스판 상에, 상기 절연성 시트의 경화물과 상기 금속판을 이 순서로 구비하는, 적층체.
- [0022] [10] 상기 적층체가 회로 기판인, 상기 [9]에 기재된 적층체.
- [0023] [11] 상기 금속판이 회로 패턴을 갖는, 상기 [9] 또는 [10]에 기재된 적층체.
- [0024] [12] 상기 [9]~[11] 중 어느 한 항에 기재된 적층체와, 상기 금속판 위에 설치되는 반도체 소자를 구비하는, 반도체 장치.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 의하면, 질화 붕소 응집 입자가 고충전이면서도, 열처리되어도 절연성이 저하되는 것이 억제되며, 또한 금속판과의 밀착성이 양호해져, 회로 박리 등도 억제되는 절연성 시트를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체를 나타내는 모식적인 단면도이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 반도체 장치를 나타내는 모식적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] <절연성 시트>
- [0028] 본 발명의 절연성 시트는, 열경화성 수지와 무기 충전재를 포함하고, 무기 충전재가 적어도 질화 붕소 응집 입자를 포함한다.
- [0029] [중량 감소율]
- [0030] 본 발명의 절연성 시트는, 시차열 열중량 동시 측정 장치를 이용하여, 건조 질소 기류 하, 승온 속도 10℃/분의 조건에 의해, 50℃에서 200℃까지 승온시켰을 때의 중량 감소율이 0.10% 이상 1.00% 이하가 되는 것이다. 본 발명에서는, 중량 감소율을 상기 범위 내로 함으로써, 질화 붕소 응집 입자를 고충전으로 해도, 경화 후에 리플로 등에 의해 열처리해도 절연성이 저하되는 것이 억제된다. 또, 경화시켜 금속판과 합착할 때의 금속판에 대한 밀착성도 양호해져, 회로 박리 등도 억제할 수 있다.
- [0031] 한편, 상기 중량 감소율이 0.10% 미만이면, 용제 등의 저분자량 성분의 함유량이 적어져, 절연성 시트의 유동성이 저하되고, 금속판과의 밀착성이 저하되어, 회로 박리가 발생하거나 할 우려가 있다. 또, 중량 감소율이 1.00%를 넘으면, 열전도성 시트에 있어서의 용제 등의 저분자량 성분의 함유량이 너무 많아져, 질화 붕소 응집 입자 내부의 공극부, 세공부 등에 저분자량 성분이 잔존한다. 그 때문에, 리플로 등에 의한 열처리에 의해 발포하여, 절연성이 저하되는 경우가 있다. 여기서, 저분자량 성분으로서는, 용제 이외에, 중량 평균 분자량이 10000 미만인 저분자 수지나, 경화제, 분산제 등이 해당된다.
- [0032] 상기 중량 감소율은, 절연성을 향상시키는 관점에서, 0.80% 이하 바람직하고, 0.60% 이하가 보다 바람직하며, 0.50% 이하가 더 바람직하고, 또, 금속판과의 밀착성의 관점에서, 0.12% 이상이 바람직하며, 0.15% 이상이 보다 바람직하고, 0.20% 이상이 더 바람직하다.
- [0033] 또한, 중량 감소율은, 후술하는 제조 방법에서 상세히 설명하는 바와 같이, 제조 조건, 보다 구체적으로는, 건조 공정의 건조 시간 및 건조 온도, 예비 성형의 온도, 압력, 및 시간, 나아가서는, 경화성 수지 조성물에 배합하는 용제의 종류 및 양 등에 따라 조절할 수 있다. 또, 절연성 시트의 원료에 따라서도 조절할 수 있으며, 예를 들면, 질화 붕소 응집 입자에 있어서의 공극부(또는 기공부)의 비율, 및 질화 붕소 응집 입자의 함유량 등에 따라서도 조절할 수 있다. 예를 들면, 건조 시간, 예비 성형의 시간을 길게 하거나, 건조 온도나 예비 성형의 온도를 높게 하거나, 예비 성형의 압력을 높게 하면, 중량 감소율이 낮아지는 경향이 있다. 또, 용제로서 비점이 낮은 것을 사용하거나, 용제의 배합량을 적게 해도 중량 감소율이 낮아지는 경향이 있다. 또한, 질화 붕소 응집 입자에 있어서의 공극부(또는 기공부)의 비율이나 질화 붕소 응집 입자의 함유량을 적게 해도, 중량 감소율이 낮아지는 경향이 있다.
- [0034] [열경화성 수지]
- [0035] 본 발명의 절연성 시트에 포함되는 열경화성 수지는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 요소 수지 및 멜라민 수지 등의 아미노 수지, 페놀 수지, 열경화성 우레탄 수지, 에폭시 수지, 열경화성 폴리이미드 수지 및 아미노 알키드 수지 등을 들 수 있다. 절연성 시트에 사용하는 열경화성 수지는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 열경화성 수지로서는, 상기한 것 중에서도, 에폭시 수지가 바람직하다.
- [0036] 열경화성 수지로서는, 중량 평균 분자량 10000 이상의 열경화성 수지(이하, 「고분자량 수지」라고도 한다)와, 중량 평균 분자량 10000 미만의 열경화성 수지(이하, 「저분자량 수지」라고도 한다)를 병용하는 것도 바람직하다. 열경화성 수지로서, 고분자량 수지와 저분자량 수지를 병용하면, 열경화성 수지에 일정한 유동성을 부여하여, 질화 붕소 응집 입자 내부의 공극부, 기공부를 열경화성 수지로 메우기 쉬워짐과 더불어, 일정한 내열성도 부여하기 쉬워진다. 그 때문에, 초기 절연성을 양호하게 하면서도, 내열성도 향상되어, 경화 후에 리플로 등에 의해 열처리된 후에도 양호한 절연성을 유지하기 쉬워진다.
- [0037] 저분자량 수지의 중량 평균 분자량은, 10000 미만이면 되는데, 바람직하게는 5000 이하, 보다 바람직하게는 3000 이하이다. 또, 저분자량 수지의 중량 평균 분자량은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 200 이상이면 되고, 바람직하게는 250 이상이다.
- [0038] 또, 고분자량 수지의 중량 평균 분자량은, 10000 이상이면 되는데, 바람직하게는 20000 이상, 보다 바람직하게는 30000 이상이며, 또, 바람직하게는 100000 이하, 보다 바람직하게는 250000 이하이다.
- [0039] 또한, 중량 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산으로의 중량 평균 분자량이다. 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 측정에서는, 용리액으로서, 테트라히드로푸란을 이용하면 된다. 단, 분자량이 1000 미만인 저분자량 수지에서는, 중량 평균 분자량은, 구조식으로부터 산출하면 된다. 또, 절연성

시트에 있어서, 열경화성 수지는, 부분적으로 경화되는 경우가 있는데, 중량 평균 분자량이란, 경화 전의 상태의 열경화성 수지의 중량 평균 분자량을 의미한다.

- [0040] 고분자량 수지와 저분자량 수지를 병용하는 경우, 고분자량 수지의 저분자량 수지에 대한 함유량의 비(고분자량 수지/저분자량 수지)는, 질량 기준으로, 0.2 이상 3 이하가 바람직하고, 0.2 이상 2 이하가 보다 바람직하며, 0.3 이상 1 이하가 더 바람직하다. 고분자량 수지의 저분자량 수지에 대한 함유량의 비가 상기 하한값 이상 및 상기 상한값 이하이면, 절연성을 보다 양호하게 향상시킬 수 있다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 저분자량 수지 및 고분자량 수지로서는, 모두 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 단, 열경화성 수지로서 에폭시 수지를 사용하는 경우, 에폭시 수지로서는, 저분자량 수지 및 고분자량 수지 중 어느 한쪽만을 사용해도 된다.
- [0042] 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 상기한 저분자량 수지로서, 스티렌 골격 함유 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 비페놀형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 플루오렌형 에폭시 수지, 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 아다만탄 골격을 갖는 에폭시 수지, 트리시클로데칸 골격을 갖는 에폭시 수지, 트리아진핵을 골격에 갖는 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지를 들 수 있다.
- [0043] 이들 중에서도, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 플루오렌형 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 비스페놀 A형 에폭시 수지나 글리시딜아민형 에폭시 수지는, 일반적으로 상온에서 액체이기 때문에, 절연성 시트의 유연성이 향상되며, 또한 예비 성형 시에 유동성이 부여되어, 절연성 시트 내부의 공극부, 기공부를 열경화성 수지에 의해 메우기 쉬워지므로, 경화 후의 열처리에 의해 절연성이 저하되는 것을 방지하기 쉬워진다. 또, 플루오렌형 에폭시 수지를 사용하면 내열성이 향상되기 때문에, 가열해도 절연성이 저하되지 어려워져, 경화 후에 열처리되어도 절연성을 양호하게 유지하기 쉬워진다.
- [0044] 또한, 글리시딜아민형 에폭시 수지는, 예를 들면 관능기 수가 3 이상인 것을 사용하면 되고, 그러한 경우에는, 경화 후의 가교도가 향상되어, 열전도성을 향상시키기 쉬워진다.
- [0045] 이들 저분자량 수지로서의 에폭시 수지는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 2종 이상 병용하는 경우에는, 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지 및 글리시딜아민형 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종과, 플루오렌형 에폭시 수지를 병용하는 것이 바람직하다.
- [0046] 또, 상기 저분자량 수지인 에폭시 수지의 에폭시 당량은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 70g/eq 이상 500g/eq 이하이다. 에폭시 수지의 에폭시 당량은, 바람직하게는 80g/eq 이상이며, 그리고 바람직하게는 400g/eq 이하, 보다 바람직하게는 350g/eq 이하이다. 또한, 에폭시 당량은, 예를 들면, JIS K 7236에 규정된 방법에 따라 측정할 수 있다.
- [0047] 또, 에폭시 수지로서는, 페녹시 수지여도 된다. 페녹시 수지는, 일반적으로 중량 평균 분자량이 10000 이상이며, 상기한 고분자량 수지로서 사용할 수 있다. 페녹시 수지는, 예를 들면 에피할로히드린과 2가의 페놀 화합물을 반응시켜 얻어지는 수지, 또는 2가의 에폭시 화합물과 2가의 페놀 화합물을 반응시켜 얻어지는 수지이다. 상기 페녹시 수지로서는, 비스페놀 A형 골격, 비스페놀 F형 골격, 나프탈렌 골격, 플루오렌 골격, 비페닐 골격, 안트라센 골격, 피렌 골격, 크산텐 골격, 비스페놀 TMC 골격, 아다만탄 골격 또는 디시클로펜타디엔 골격을 갖는 것을 들 수 있다. 이들 중에서는, 비스페놀 A형 골격, 비스페놀 F형 골격, 나프탈렌 골격, 비스페놀 TMC 골격, 플루오렌 골격 또는 비페닐 골격을 갖는 것이 바람직하고, 그 중에서도 비페닐 골격, 또는 비스페놀 TMC 골격 중 적어도 어느 하나를 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0048] 페녹시 수지는, 상기 각 골격을 1분자 중에 1종 가져도 되고, 2종 이상의 골격을 가져도 된다. 예를 들면, 2종 이상의 골격을 갖는 것으로서는 비스페놀 TMC 골격과 비페닐 골격을 갖는 것을 들 수 있다.
- [0049] 상기한 열경화성 수지의 배합량은, 절연성 시트 100질량%에 대해, 예를 들면 2질량% 이상 45질량% 이상이면 된다. 2질량% 이상으로 함으로써, 질화 붕소 응집 입자 등의 무기 충전재를 충분히 결착시켜, 일정 이상의 기계 강도를 갖는 절연성 시트를 얻을 수 있다. 또, 절연성 시트의 금속판에 대한 밀착성도 양호하게 할 수 있다. 한편, 45질량% 이하로 함으로써, 질화 붕소 응집 입자 등의 무기 충전재를 일정량 이상 함유시킬 수 있으므로, 절연성을 양호하게 하면서, 열전도성을 우수한 것으로 할 수 있다. 이들 관점에서 열경화성 수지의 배합량은, 4질량% 이상이 바람직하고, 5질량% 이상이 보다 바람직하며, 7질량% 이상이 더 바람직하고, 또, 35질량% 이하가

바람직하며, 25질량% 이하가 보다 바람직하고, 18질량% 이상이 더 바람직하다.

[0050] [경화제]

[0051] 상기한 절연성 시트는, 경화제를 더 포함하는 것이 바람직하다. 경화제는, 열경화성 수지를 경화시키기 위한 성분이다. 경화제로서는, 예를 들면, 이미드올리고머, 시아네이트 수지, 아민 화합물(아민 경화제), 티올 화합물(티올 경화제), 포스핀 화합물, 디시안디아미드, 이미다졸 화합물, 페놀 화합물(페놀 경화제), 산 무수물, 활성 에스테르 화합물, 카르보디이미드 화합물(카르보디이미드 경화제), 및 벤조옥사진 화합물(벤조옥사진 경화제) 등을 들 수 있다. 경화제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0052] 경화제로서는, 상기한 것 중에서는, 시아네이트 수지가 바람직하다. 시아네이트 수지로서는, 비스페놀 A 디시아네이트, 테트라메틸렌비스페놀 F 디시아네이트, 폴리페놀시아네이트(올리고(3-메틸렌-1,5-페닐렌시아네이트), 헥사플루오로비스페놀 A 디시아네이트, 2,2-비스(4-시아네이트)페닐프로판, 1,1-비스(4-시아네이트페닐메탄), 비스(4-시아네이트-3,5-디메틸페닐)메탄, 1,3-비스(4-시아네이트페닐-1-(메틸에틸리렌))벤젠, 비스(4-시아네이트페닐)티오에테르, 비스(4-시아네이트페닐)에테르로 대표되는, 비스페놀형 등의 벤젠 골격을 갖는 2관능 시아네이트 수지, 2관능 시아네이트 수지의 1종 또는 2종 이상이 다량화된 시아네이트 수지, 페놀노볼락, 크레졸노볼락, 디시클로펜타디엔 구조를 함유하는 페놀 수지 등으로부터 유도되는 다관능 시아네이트 수지, 나프탈렌 골격을 갖는 시아네이트 수지, 상기 예시한 시아네이트 수지의 일부가 트리아진화한 프리폴리머 등을 들 수 있다.

[0053] 시아네이트 수지로서는, 상기한 것 중에서도 나프탈렌 골격을 갖는 시아네이트 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 나프탈렌 골격을 갖는 시아네이트 수지를 사용하면, 내열성이 양호해져, 예를 들면, 경화 후에 리플로 등에 의해 열처리해도 절연성이 저하되는 것을 억제하기 쉬워진다.

[0054] 시아네이트 수지의 시판품으로서, 페놀노볼락 구조를 갖는 시아네이트 수지(론자 재팬사 제조 「PT-30」 및 「PT-60」), 비스페놀형 시아네이트 수지(론자 재팬사 제조 「BA-230S」, 「BA-3000S」, 「BTP-1000S」 및 「BTP-6020S」), 나프탈렌 골격을 갖는 시아네이트 수지(미츠비시 가스 화학사 제조의 「NCN」) 등을 들 수 있다.

[0055] 시아네이트 수지는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또, 경화제로서, 시아네이트 수지를 다른 경화제와 병용해도 된다.

[0056] 또, 경화제로서는, 상기한 것 중에서는, 이미드올리고머도 바람직하다. 경화제가 이미드올리고머인 것으로 인해, 내열성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 이미드올리고머는, 주쇄에 이미드 골격을 갖는 화합물이며, 바람직하게는 골격에 방향족환을 갖는 화합물이다. 골격에 방향족환을 갖는 것으로 인해, 절연성 시트의 열분해가 발생하기 어려워져, 내열성이 향상되기 쉬워진다. 또, 내열성 향상의 관점에서, 이미드올리고머는, 골격에 탄소수 16 이상의 직쇄 포화 탄화수소쇄를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0057] 상기 이미드올리고머는, 분자의 양 말단 또는 한쪽 말단에 상기 열경화성 수지와 반응할 수 있는 반응성 관능기를 갖고, 당해 반응성 관능기가 산 무수물기, 아민기, 또는 수산기인 것이 바람직하다. 상기 아민기는, 특별히 한정되지 않고, 제1급 아미노기, 제2급 아미노기, 및 제3급 아미노기 중 어느 것이어도 된다. 상기 수산기는, 페놀성 수산기여도 되고, 페놀성 수산기 이외의 수산기여도 된다. 이러한 반응성 관능기를 갖는 이미드올리고머를 사용함으로써, 절연성 시트의 내열성이 향상되기 쉬워진다. 이미드올리고머가 갖는 반응성 관능기로서는, 내열성의 관점에서 산 무수물기 또는 페놀성 수산기인 것이 보다 바람직하다.

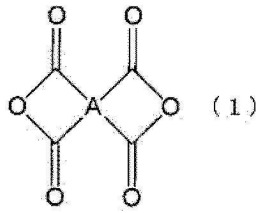
[0058] 이미드올리고머의 분자량은, 바람직하게는 500~10000이다. 분자량이 이러한 범위이면, 절연성 시트의 내열성이 향상되기 쉬워진다. 이미드올리고머의 분자량은, 보다 바람직하게는 700~7000이며, 더 바람직하게는 900~5000이다. 상기 이미드올리고머의 분자량은, 바람직하게는 500 이상이고, 보다 바람직하게는 700 이상이며, 더 바람직하게는 900 이상이고, 바람직하게는 10000 이하이며, 보다 바람직하게는 7000 이하이고, 더 바람직하게는 5000 이하이다.

[0059] 또한 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정을 행하여, 폴리스티렌 환산에 의해 구해지는 수평균 분자량이다. GPC에 의해 폴리스티렌 환산에 의한 수평균 분자량을 측정할 때에 이용하는 컬럼으로서, 예를 들면, JAIGEL-2H-A(일본 분석 공업사 제조) 등을 들 수 있다.

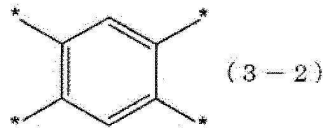
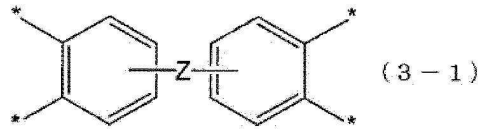
[0060] 구체적으로는, 용매로서 테트라히드로푸란을 이용하여, 실온에서, 유속 1mL/min의 조건으로 측정할 수 있다. 또한, 용매는 측정하는 샘플이 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않고, 유속은 컬럼이나 장치에 맞추어 선택할 수 있다.

[0061] 상기 이미드올리고머는, 예를 들면, 하기 식 (1)로 표시되는 산 이무수물에서 유래하는 세그먼트와, 폴리아민

화합물에서 유래하는 세그먼트를 갖는 이미드올리고머 등을 들 수 있다. 이 경우, 식 (1)로 표시되는 산 이무수물에서 유래하는 세그먼트를 주쇄의 말단에 갖는 것이 바람직하고, 주쇄의 양 말단에 갖는 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 폴리아민 화합물로서는, 방향족 디아민 화합물, 지방족 디아민 화합물, 지방족 트리아민 화합물 등을 들 수 있다.



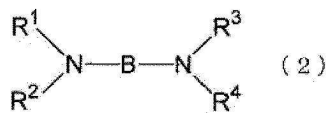
식 (1) 중, A는, 하기 식 (3-1) 또는 하기 식 (3-2)로 표시되는 4가의 기이다.



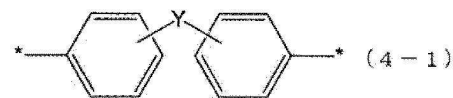
식 (3-1) 및 식 (3-2) 중, *는, 결합 위치이며, 식 (3-1) 중, Z는, 결합손, 산소 원자, 카르보닐기, 황 원자, 술폰기, 결합 위치에 산소 원자를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기 쇠상의 2가의 탄화수소기, 또는, 결합 위치에 산소 원자를 갖고 있어도 되는 방향환을 갖는 2가의 기이다. 식 (3-1) 및 식 (3-2) 중에 있어서의 방향환의 수소 원자는 치환되어 있어도 된다.

상기 폴리아민 화합물로서는, 방향족 폴리아민 화합물, 지방족 폴리아민 화합물을 들 수 있으며, 그 중에서도 방향족 폴리아민 화합물이 바람직하다. 방향족 폴리아민 화합물에서 유래하는 세그먼트를 갖는 이미드올리고머를 이용함으로써, 내열성이 우수한 절연성 시트를 얻기 쉬워진다.

방향족 폴리아민 화합물로서는, 하기 식 (2)로 나타내는 방향족 디아민 화합물이 바람직하다.



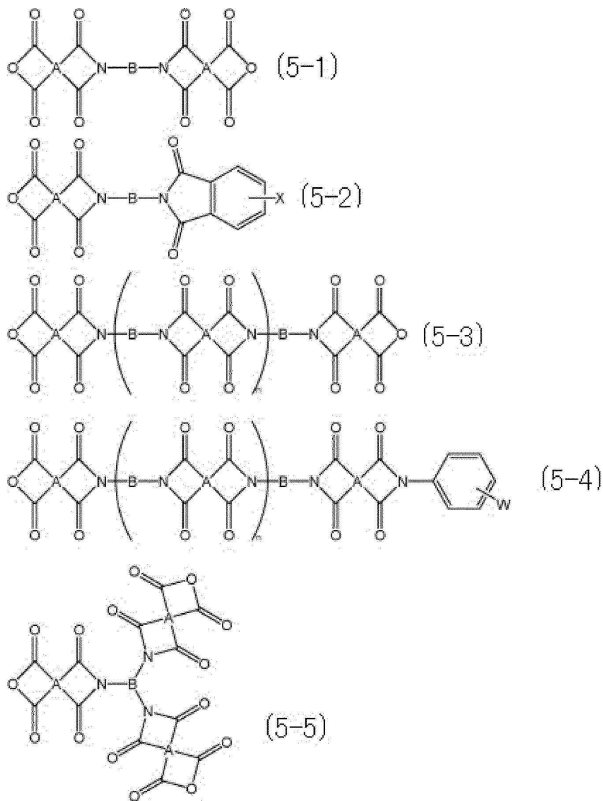
식 (2) 중, B는, 하기 식 (4-1) 또는 하기 식 (4-2)로 표시되는 2가의 기이며, R¹~R⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 탄화수소기이다.



식 (4-1) 및 식 (4-2) 중, *는, 결합 위치이며, 식 (4-1) 중, Y는, 결합손, 산소 원자, 카르보닐기, 황 원자, 술폰기, 결합 위치에 산소 원자를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기 쇠상의 2가의 탄화수소기, 또는, 결합 위치에 산소 원자를 갖고 있어도 되는 방향환을 갖는 2가의 기이다. 식 (4-1) 및 식 (4-2) 중의 페닐렌기는, 일부 또는 전부의 수소 원자가 수산기 또는 1가의 탄화수소기로 치환되어 있어도 된다.

지방족 폴리아민 화합물로서는, 지방족 디아민 화합물, 지방족 트리아민 화합물 등을 들 수 있다. 지방족 디아민 화합물 및 지방족 트리아민 화합물의 시판품으로서, 예를 들면, BASF사 제조의 버사민 551, 버사민 552 등, 크로다사 제조의 프리아민 1071, 프리아민 1073, 프리아민 1074, 프리아민 1075 등을 들 수 있다.

[0073] 이미드올리고머는, 구체적으로는, 하기 식 (5-1), 하기 식 (5-2), 하기 식 (5-3), 하기 식 (5-4), 혹은, 하기 식 (5-5)로 표시되는 이미드올리고머인 것이 바람직하다.



[0074]

[0075] 식 (5-1)~(5-5) 중, A는, 산 이무수물 잔기이며, 상기 식 (1)과 동일한 것이어도 된다. 식 (5-1)~(5-5) 중, A는, 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다. 식 (5-1)~(5-5) 중, B는, 지방족 디아민 잔기 혹은 방향족 디아민 잔기, 또는, 지방족 트리아민 잔기 혹은 방향족 트리아민 잔기이며, 식 (5-3) 및 식 (5-4) 중, B는, 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다. 식 (5-2) 중, X는, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는, 치환되어 있어도 되는 1가의 탄화수소기이며, 식 (5-4) 중, W는, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는, 치환되어 있어도 되는 1가의 탄화수소기이다. 식 (5-3) 및 식 (5-4) 중, n은, 반복수이다.

[0076] 반응성 관능기로서 산 무수물기를 갖는 이미드올리고머를 제조하는 방법으로서, 예를 들면, 상기 식 (1)로 표시되는 산 이무수물과, 상기한 방향족 디아민 화합물, 지방족 디아민 화합물, 지방족 트리아민 화합물 등의 폴리아민 화합물을 반응시키는 방법을 들 수 있다.

[0077] 상기 식 (1)로 표시되는 산 이무수물과 폴리아민 화합물을 반응시키는 방법의 구체예를 이하에 나타낸다.

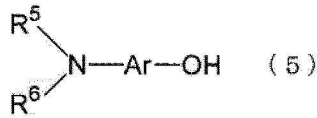
[0078] 우선, 미리 폴리아민 화합물을, 반응에 의해 얻어지는 아믹산올리고머가 가용(可溶)인 용매(예를 들면, N-메틸 피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등)에 용해시키고, 얻어진 용액에 상기 식 (1)로 표시되는 산 이무수물을 첨가하고 반응시켜 아믹산올리고머 용액을 얻는다. 그 다음에, 얻어진 아믹산올리고머 용액으로부터 가열이나 감압 등에 의해 용매를 제거, 또는, 물, 메탄올, 헥산 등의 비용매 중에 투입하여 재침전시킴으로써 아믹산올리고머를 회수하고, 추가로, 약 200℃ 이상에서 1시간 이상 가열하여 이미드화 반응을 진행시킨다. 상기 식 (1)로 표시되는 산 이무수물과 폴리아민의 물비, 및, 이미드화 조건을 조정함으로써, 원하는 수평균 분자량을 갖고, 양 말단에 반응성 관능기로서 산 무수물기를 갖는 이미드올리고머를 얻을 수 있다.

[0079] 상기 이미드올리고머는, 상기 식 (1)로 표시되는 산 이무수물에서 유래하는 세그먼트와, 하기 식 (5)로 표시되는 페놀성 수산기 함유 모노아민에서 유래하는 세그먼트를 갖는 이미드올리고머여도 된다.

[0080] 또한, 상기 이미드올리고머는, 상기 식 (1)로 표시되는 산 이무수물에서 유래하는 세그먼트와, 상기한 폴리아민 화합물에서 유래하는 세그먼트와, 하기 식 (5)로 표시되는 페놀성 수산기 함유 모노아민에서 유래하는 세그먼트를 갖는 이미드올리고머여도 된다.

[0081] 이 경우, 하기 식 (5)로 표시되는 페놀성 수산기 함유 모노아민에서 유래하는 세그먼트를 주쇄의 말단에 갖는

것이 바람직하고, 주쇄의 양 말단에 갖는 것이 보다 바람직하다.



[0082]

[0083]

식 (5) 중, Ar은, 치환되어 있어도 되는 2가의 방향족기이며, R^5 및 R^6 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 탄화수소기이다.

[0084]

반응성 관능기로서 수산기를 갖는 이미드올리고머를 제조하는 방법으로서는, 예를 들면, 이하의 방법 등을 들 수 있다.

[0085]

즉, 상기 식 (1)로 표시되는 산 이무수물과 상기 식 (5)로 표시되는 페놀성 수산기 함유 모노아민을 반응시키는 방법이나, 상기 식 (1)로 표시되는 산 이무수물과 상기한 폴리아민 화합물을 반응시킨 후, 추가로 상기 식 (5)로 표시되는 페놀성 수산기 함유 모노아민을 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0086]

상기 식 (1)로 표시되는 산 이무수물과 상기 식 (5)로 표시되는 페놀성 수산기 함유 모노아민을 반응시키는 방법의 구체예를 이하에 나타낸다.

[0087]

우선, 미리 상기 식 (5)로 표시되는 페놀성 수산기 함유 모노아민을, 반응에 의해 얻어지는 아믹산올리고머가 가용인 용매(예를 들면, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등)에 용해시키고, 얻어진 용액에 상기 식 (1)로 표시되는 산 이무수물을 첨가하고 반응시켜 아믹산올리고머 용액을 얻는다. 그 다음에, 얻어진 아믹산올리고머 용액으로부터 가열이나 감압 등에 의해 용매를 제거, 또는, 물, 메탄올, 헥산 등의 비용매 중에 투입하여 재침전시킴으로써 아믹산올리고머를 회수하고, 추가로, 약 200℃ 이상에서 1시간 이상 가열하여 이미드화 반응을 진행시킨다. 상기 식 (1)로 표시되는 산 이무수물과 상기 식 (5)로 표시되는 페놀성 수산기 함유 모노아민의 몰비, 및, 이미드화 조건을 조정함으로써, 원하는 수평균 분자량을 갖고, 양 말단에 반응성 관능기로서 페놀성 수산기를 갖는 이미드올리고머를 얻을 수 있다.

[0088]

상기 식 (1)로 표시되는 산 이무수물과 폴리아민 화합물을 반응시킨 후, 추가로 상기 식 (5)로 표시되는 페놀성 수산기 함유 모노아민을 반응시키는 방법의 구체예를 이하에 나타낸다.

[0089]

우선, 미리 폴리아민 화합물을, 반응에 의해 얻어지는 아믹산올리고머가 가용인 용매(예를 들면, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등)에 용해시키고, 얻어진 용액에 상기 식 (1)로 표시되는 산 이무수물을 첨가하고 반응시켜, 양 말단에 산 무수물기를 갖는 아믹산올리고머 (A)의 용액을 얻는다. 그 다음에, 얻어진 아믹산올리고머 (A)의 용액으로부터 가열이나 감압 등에 의해 용매를 제거, 또는, 물, 메탄올, 헥산 등의 비용매 중에 투입하여 재침전시킴으로써 아믹산올리고머 (A)를 회수하고, 추가로, 약 200℃ 이상에서 1시간 이상 가열하여 이미드화 반응을 진행시킨다.

[0090]

이와 같이 하여 얻어진, 양 말단에 반응성 관능기로서 산 무수물기를 갖는 이미드올리고머를, 다시 한 번 용매(예를 들면, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등)에 용해시키고, 상기 식 (5)로 표시되는 페놀성 수산기 함유 모노아민을 첨가하고 반응시켜 아믹산올리고머 (B)의 용액을 얻는다. 얻어진 아믹산올리고머 (B)의 용액으로부터 가열이나 감압 등에 의해 용매를 제거, 또는, 물, 메탄올, 헥산 등의 비용매 중에 투입하여 재침전시킴으로써 아믹산올리고머 (B)를 회수하고, 추가로, 약 200℃ 이상에서 1시간 이상 가열하여 이미드화 반응을 진행시킨다. 상기 식 (1)로 표시되는 산 이무수물과 폴리아민 화합물과 상기 식 (5)로 표시되는 페놀성 수산기 함유 모노아민의 몰비, 및, 이미드화 조건을 조정함으로써, 원하는 수평균 분자량을 갖고, 양 말단에 반응성 관능기로서 수산기를 갖는 이미드올리고머를 얻을 수 있다.

[0091]

또한, 반응성 관능기로서 아민기를 갖는 이미드올리고머를 제조하는 방법으로서는, 특별히 제한되지 않는데, 예를 들면, 말단에 산 무수물기를 갖는 이미드올리고머를 상기한 방법에 의해 얻고, 당해 이미드올리고머와, 폴리아민 화합물(예를 들면, 방향족 디아민 화합물 등)을 반응시키는 방법을 들 수 있다. 또, 다른 방법으로서, 상기에 의한 방법으로 이미드올리고머를 제조할 때, 산 무수물과 폴리아민 화합물을 적절한 몰비로 조정하는 방법 등을 들 수 있다.

[0092]

경화제를 사용하는 경우, 열경화성 수지의 배합량에 대한 경화제의 배합량의 비(경화제/열경화성 수지)는, 열경화성 수지를 적절하게 경화 가능한 한 특별히 한정되지 않지만, 질량 기준으로 예를 들면 0.1 이상 0.9 이하이다. 열경화성 수지에 대한 경화제의 배합량의 비는, 질량 기준으로 바람직하게는 0.2 이상, 보다 바람직하게는

0.3 이상이며, 그리고 바람직하게는 0.7 이하, 보다 바람직하게는 0.65 이하이다.

[0093] [질화 붕소 응집 입자]

[0094] 본 발명의 절연성 시트는, 무기 충전제로서 질화 붕소 응집 입자를 함유한다. 절연성 시트는, 질화 붕소 응집 입자를 함유함으로써, 절연성 시트의 열전도성 및 절연성이 향상된다. 또, 질화 붕소 응집 입자는, 내부에 공극부, 세공부가 형성되는데, 상기와 같이, 중량 감소율을 낮게 함으로써, 공극부, 세공부에 잔존하는 저분자량 성분도 적어져, 저분자량 성분이 요인이 되어, 경화 후의 열처리에 의해 절연성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

[0095] 절연성 시트에 있어서의 질화 붕소 응집 입자의 함유량은, 절연성 시트 100질량%에 대해, 50질량% 이상이다. 질화 붕소 응집 입자의 함유량이 50질량% 미만이면, 질화 붕소 응집 입자에 의해 열전도성이 충분히 향상되지 않아, 절연성 시트의 방열성도 불충분해진다. 열전도성을 향상시켜, 절연성 시트의 방열성도 양호하게 하는 관점에서, 상기 질화 붕소 응집 입자의 함유량은, 53질량% 이상이 바람직하고, 57질량% 이상이 보다 바람직하며, 60질량% 이상이 더 바람직하다.

[0096] 질화 붕소 응집 입자의 함유량은, 예를 들면 90질량% 이하이면 되는데, 87질량% 이하가 바람직하고, 75질량% 이하가 보다 바람직하며, 70질량% 이하가 더 바람직하다. 질화 붕소 응집 입자의 함유량을 일정량 이하로 함으로써, 열경화성 수지나, 질화 붕소 응집 입자 이외의 무기 충전제를 일정량 이상 함유시키기 쉬워진다.

[0097] 질화 붕소 응집 입자는, 일차 입자를 응집하여 구성되는 응집 입자이다. 질화 붕소 응집 입자는, 일반적으로, 예를 들면 SEM에 의한 단면 관찰에 의해, 응집 입자인지 여부를 판별할 수 있다. 또한, 질화 붕소 응집 입자는, 프레스 성형 등의 여러 가지 공정을 거침으로써, 응집 입자의 형태를 유지하는 경우도 있고, 변형, 붕괴, 해쇄(解碎) 등 하는 경우가 있다. 단, 질화 붕소 응집 입자는, 열경화성 수지와 혼합 후에, 프레스 성형 등의 공정을 거침으로써, 가령 변형, 붕괴, 해쇄 등 되어도 대체로 배향하지 않고, 또, 어느 정도의 덩어리가 되어 존재하기 때문에, 예를 들면 상기한 단면을 관찰함으로써, 질화 붕소 응집 입자인 것이 시사되고, 그로 인해 응집 입자인지 여부를 판별할 수 있다.

[0098] 질화 붕소 응집 입자의 일차 입자의 평균 장경은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 이상, 보다 바람직하게는 $1.5\mu\text{m}$ 이상, 더 바람직하게는 $2.0\mu\text{m}$ 이상이고, 그리고 바람직하게는 $20\mu\text{m}$ 이하이며, 보다 바람직하게는 $15\mu\text{m}$ 이하이고, 더 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 이하이다.

[0099] 질화 붕소 응집 입자의 일차 입자의 장경과 단경에 의해 구해지는 평균 애스펙트비는, 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 2 이상이며, 그리고 바람직하게는 7 이하, 보다 바람직하게는 6 이하이다. 질화 붕소 응집 입자의 일차 입자의 형상은, 특별히 한정되지 않고, 인편상(鱗片狀) 등의 형상을 갖고 있어도 되는데, 다른 형상을 갖고 있어도 된다.

[0100] 상기 평균 애스펙트비 및 평균 장경은, 크로스 섹션 폴리서에 의해 표출시킨 단면에 있어서 측정된, 질화 붕소 응집 입자의 일차 입자경의 장경과 단경에 의해 구한다. 구체적으로는 이하와 같다.

[0101] 우선, 크로스 섹션 폴리서에 의해, 절연성 시트 또는 그 경화물의 단면을 표출시키고, 그 표출한 단면을 주사전자 현미경(SEM)으로 400~1200배로 관찰하여, 관찰 화상을 얻는다. 그 관찰 화상에 있어서, 화상 해석 소프트웨어를 이용하여, 무작위로 200개의 질화 붕소 응집 입자의 일차 입자에 대해서 장경 및 단경을 측정하고, 장경/단경에 의해 각 입자의 애스펙트비를 산출하여, 그 200개의 평균값을 평균 애스펙트로 한다. 또, 측정된 200개의 일차 입자의 장경의 평균값을 평균 장경으로 한다. 또한, 장경이란, 관찰 화상에 있어서, 관찰되는 질화 붕소 응집 입자의 일차 입자의 가장 긴 부분의 길이이다. 또, 단경이란, 관찰 화상에 있어서, 장경 방향에 대해 수직인 방향에 있어서의 길이이다.

[0102] 절연성 시트에 배합되는 질화 붕소 응집 입자는, 절연성과 열전도성을 효과적으로 높이는 관점에서, 평균 입자경이 $5\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, $10\mu\text{m}$ 이상인 것이 보다 바람직하며, $20\mu\text{m}$ 이상인 것이 더 바람직하고, 또, $200\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하며, $150\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $100\mu\text{m}$ 이하인 것이 더 바람직하다.

[0103] 응집 입자의 평균 입자경은, 레이저 회절·산란법으로 측정할 수 있다. 평균 입자경의 산출 방법에 대해서는, 누적 체적이 50%일 때의 응집 입자의 입자경(d_{50})을 평균 입자경으로서 채용한다.

[0104] 질화 붕소 응집 입자의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않고, 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 미리 준비한 일차 입자를 응집(조립(造粒))시켜 얻을 수 있으며, 구체적으로는, 분무 건조 방법 및 유동층 조립 방법 등을 들 수 있다. 분무 건조 방법(스프레이 드라이라고도 불린다)은, 스프레이 방식에 의해, 이류체 노즐

방식, 디스크 방식 (로터리 방식이라고도 불린다), 및 초음파 노즐 방식 등으로 분류할 수 있으며, 이들 중 어느 방식으로든 적용할 수 있다.

- [0105] 또, 질화 붕소 응집 입자의 제조 방법으로서, 반드시 조립 공정이 필요하지는 않다. 예를 들면, 공지의 방법으로 결정화시킨 질화 붕소의 결정의 성장에 따라, 질화 붕소의 일차 입자가 자연스럽게 집결함으로써 응집 입자를 형성시켜도 된다.
- [0106] 또, 질화 붕소 응집 입자로서는, 예를 들면, 쇼와 덴코 주식회사 제조의 「UHP-G1H」, 미즈시마 합금철 주식회사 제조의 「HP-40」 시리즈 등을 들 수 있다.
- [0107] [질화 붕소 응집 입자 이외의 무기 충전재]
- [0108] 본 발명의 절연성 시트는, 상기한 질화 붕소 응집 입자에 더하여, 질화 붕소 응집 입자 이외의 무기 충전재를 함유해도 된다. 질화 붕소 응집 입자 이외의 무기 충전재로서는, 절연성 필러가 바람직하고, 그 중에서도 절연성 충실 필러가 바람직하다. 절연성 충실 필러는, 그 내부에 공극부, 세공부가 없다. 그 때문에, 공극부, 세공부 안에 잔존하는 저분자량 성분을 줄일 수 있으므로, 경화 후의 열처리에 의한 절연성의 저하가 억제되어, 열처리 후의 절연성을 보다 양호하게 유지하기 쉬워진다. 또한, 절연성 필러란, 전기 절연성을 갖는 필리이며, 전기 저항률이 예를 들면 $10^8[\Omega \cdot m]$ 이상인 필리이다.
- [0109] 절연성 충실 필러로서는, 열전도성 필러를 사용하는 것이 바람직하다. 열전도성 필러는, 예를 들면 열전도율이 $10W/(m \cdot K)$ 이상이며, 바람직하게는 $15W/(m \cdot K)$ 이상, 보다 바람직하게는 $20W/(m \cdot K)$ 이상이다. 또, 열전도성 필러의 열전도율의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, $300W/(m \cdot K)$ 이하여도 되고, $200W/(m \cdot K)$ 이하여도 된다. 질화 붕소 응집 입자 이외의 무기 충전재로서 열전도성 필러를 사용하면, 열전도성 필러가 질화 붕소 응집 입자 사이의 간극에 들어가, 열전도성 및 방열성을 높일 수 있다.
- [0110] 또한, 무기 충전재의 열전도율은, 예를 들면, 크로스 섹션 폴리서로 절삭 가공한 필러 단면에 대해, 주식회사 베텔 제조의 서멀 마이크로스코프를 이용하여, 주기 가열 서모 리플렉트스법에 의해 측정할 수 있다.
- [0111] 또한, 충실 필러란, 내부에 공극이 없는 필리이다. 여기서, 내부의 공극이란, 1차 입자가 응집 등 하여 2차 입자를 구성하는 경우에는, 2차 입자의 내부에 공극이 없는 것을 의미한다. 절연성 충실 필러는, 1차 입자가 응집하지 않는 비응집 입자인 것이 바람직하다.
- [0112] 절연성 충실 필러의 1차 입자의 형상은, 특별히 한정되지 않지만, 어떠한 형상의 필러를 사용해도 되고, 인편상, 구상(球狀), 파쇄형상, 부정형상, 다면체 형상, 섬유상 등 중 어느 것이어도 되는데, 이들 중에서는 구상, 다면체 형상인 것이 바람직하고, 그 중에서도 다면체 형상이 보다 바람직하다. 절연성 충실 필러로서, 다면체 형상의 필러를 사용함으로써, 절연성 충실 필러끼리, 또는 절연성 충실 필러가 질화 붕소 응집 입자에 대해 면접촉함으로써, 절연성 시트의 열전도성을 보다 한층 향상시킬 수 있다. 또한, 다면체 형상의 필러는, 복수의 평면을 갖는 한, 부분적으로 곡면을 가져도 된다. 또, 다면체 형상의 필러를 사용함으로써, 경화 후에 리플로 등에 의한 열처리를 한 후에도 절연성도 양호하게 유지하기 쉬워진다.
- [0113] 절연성 충실 필러는, 특별히 한정되지 않지만, 1차 입자의 평균 애스펙트비가 3 이하인 것이 바람직하고, 그러한 필러로서, 구상 필러, 다면체 형상의 필러 등을 들 수 있다. 상기 평균 애스펙트비는, 보다 바람직하게는 2 이하이며, 또, 절연성 충실 필러의 애스펙트비는, 1 이상이면 된다. 평균 애스펙트비가 낮은 절연성 충실 필러를 사용함으로써, 절연성 시트에 있어서의 절연성 충실 필러의 함유량을 높이기 쉬워진다. 또, 질화 붕소 응집 입자 사이에 들어가, 질화 붕소 응집 입자들 사이에 열 경로를 형성하여, 열전도성을 보다 높이기 쉬워진다. 또한, 금속판에 대한 밀착성도 높이기 쉬워진다. 또한, 일차 입자의 평균 애스펙트비는, 질화 붕소 응집 입자에서 서술한 바와 같이 단면 관찰에 의해 측정할 수 있다.
- [0114] 절연성 충실 필러의 바람직한 구체예로서는, 알루미늄, 산화 마그네슘 등의 산화물, 질화 알루미늄, 질화 붕소 등의 질화물, 탄화 규소 등의 탄화물, 다이아몬드 등을 들 수 있다. 이들 절연성 충실 필러는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다. 이들 절연성 충실 필러는, 열전도성 필러로서 사용할 수 있으며, 열전도성을 양호하게 유지하면서, 절연성이 저하되는 것을 방지하며, 또한 금속판에 대한 밀착성도 향상시키기 쉬워진다.
- [0115] 또, 이들 중에서는, 열전도성 및 금속판에 대한 밀착성을 높은 수준으로 하면서, 열처리에 의한 절연성의 저하를 방지하는 관점에서, 상기한 것 중에서는 알루미늄이나 바람직하고, 그 중에서도, 열전도성을 보다 한층 높이는 관점에서, 구상 알루미늄, 다면체 알루미늄이 보다 바람직하며, 열전도성 및 열처리 후의 절연성을 양호하게 하

는 관점에서, 다면체 알루미늄이 더 바람직하다.

- [0116] 절연성 중실 필러의 평균 입자경은, 절연성 및 열전도성을 높이기 쉬운 관점에서, 예를 들면 $0.1\mu\text{m}$ 이상이면 되는데, $1\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, $10\mu\text{m}$ 이상인 것이 보다 바람직하며, $25\mu\text{m}$ 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0117] 또, 절연성 중실 필러의 평균 입자경은, 절연성 중실 필러를 절연성 시트에 고충전으로 배합하기 쉬워지는 관점에서, $100\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $80\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하며, $70\mu\text{m}$ 이하인 것이 더 바람직하다. 또한, 절연성 중실 필러의 평균 입자경은, 예를 들면 100개 이상의 일차 입자를 SEM 등의 현미경에 의해 관찰하여 각 입자의 입자경을 구하고, 누적수가 50%일 때의 응집 입자의 입자경(d_{50})을 평균 입자경으로서 채용하면 된다.
- [0118] 절연성 중실 필러는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0119] 절연성 시트에 있어서의 절연성 중실 필러의 함유량은, 절연성 시트 100질량%에 대해, 예를 들면 2질량% 이상 45질량% 이하이다. 이러한 함유량으로 조정함으로써, 예를 들면, 열전도성이나 금속판에 대한 밀착성을 높이기 쉬워져, 절연성, 열전도성도 양호하게 하기 쉬워진다. 또한, 리플로 등의 열처리에 의한 절연성의 저하도 억제하기 쉬워진다. 절연성 시트에 있어서의 절연성 중실 필러의 함유량은, 바람직하게는 10질량% 이상, 보다 바람직하게는 15질량% 이상, 더 바람직하게는 20질량% 이상이다. 또, 절연성 중실 필러의 무기 충전재의 함유량은, 바람직하게는 40질량% 이하, 보다 바람직하게는 35질량% 이하, 더 바람직하게는 30질량% 이하이다.
- [0120] 무기 충전재로서 절연성 중실 필러를 포함하는 경우, 질화 붕소 응집 입자에 대한, 절연성 중실 필러의 질량 기준으로 비율(절연성 중실 필러/질화 붕소 응집 입자)은, 예를 들면 0.02 이상 0.9 이하이다. 상기 범위 내로 함으로써, 열전도성이나 금속판에 대한 밀착성을 높이면서, 절연성, 열전도성도 양호하게 하기 쉬워진다. 또한, 리플로 등의 열처리에 의한 절연성의 저하도 억제하기 쉬워진다. 이상의 관점에서, 상기 비율은, 바람직하게 0.01 이상, 보다 바람직하게는 0.1 이상, 더 바람직하게는 0.3 이상이며, 또, 바람직하게는 0.8 이하, 보다 바람직하게는 0.7 이하, 더 바람직하게는 0.6 이하이다.
- [0121] 또한, 무기 충전재는, 질화 붕소 응집 입자 이외의 무기 충전재로서 절연성 중실 필러 이외를 포함해도 된다.
- [0122] 절연성 시트에 있어서는, 무기 충전재로서, 이온 포착제를 함유해도 된다. 이온 포착제는, 이온 교환체인 것이 바람직하다. 이온 교환체로서는, 음이온 교환체, 양이온 교환체, 양(兩) 이온 교환체를 들 수 있다. 상기 이온 교환체로서는, 예를 들면, 지르코늄계 화합물, 안티몬계 화합물, 마그네슘 알루미늄계 화합물, 안티몬 비스머스계 화합물, 지르코늄 비스머스계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0123] 상기 이온 포착제는, 단독으로 이용되어도 되고, 2종류 이상이 조합되어 이용되어도 된다. 이온 교환체는, 절연성 시트에 함유되는 이온을 포착하여, 절연성 시트에 절연 신뢰성을 부여하기 쉬워진다.
- [0124] 이온 포착제의 평균 입자경은 예를 들면 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $1.5\mu\text{m}$ 이하이다. 이온 포착제의 평균 입자경은 동적 광산란(DLS) 입도 분포 측정 장치[예를 들면, NICOMP 380ZLS(PARTICLE SIZING SYSTEMS사 제조)]를 이용하여, 입자를 용매(물, 유기 용매 등)에 분산시켜 측정할 수 있다.
- [0125] 이온 포착제의 함유량은, 절연성 시트 100질량%에 대해, 바람직하게는 0.05질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상이며, 그리고, 바람직하게는 3질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 2질량% 이하이다.
- [0126] 이온 포착제는 시판품도 사용 가능하고, 예를 들면 토아고세이사 제조의 「IXEPLAS-B1」, 「IXEPLAS-A1」, 「IXEPLAS-A2」 등을 사용할 수 있다.
- [0127] 절연성 시트에 있어서의 무기 충전재의 합계 함유량은, 절연성 시트 100질량%에 대해, 예를 들면 95질량% 이하이지만, 92질량% 이하가 바람직하고, 90질량% 이하가 보다 바람직하며, 87질량% 이하가 더 바람직하다. 질화 붕소 응집 입자의 함유량을 일정량 이하로 함으로써, 경화성 수지를 일정량 이상 함유시킬 수 있고, 절연성 시트의 금속판에 대한 밀착성을 양호하게 할 수 있다. 또, 절연성 시트에 일정한 기계 강도를 부여할 수 있다. 또, 절연성 시트에 있어서의 무기 충전재의 함유량은, 50질량% 이상이면 되는데, 방열성을 양호하게 하는 관점에서, 60질량% 이상이 바람직하고, 70질량% 이상이 보다 바람직하며, 75질량% 이상이 더 바람직하다.
- [0128] 또한, 절연성 시트에 있어서의 각 무기 충전재의 함유량은, 예를 들면, 무기 충전재가 단일한 필러(즉, 질화 붕소 응집 입자 단독)만으로 이루어지는 경우, 회분 측정에 의해 측정 가능하다. 한편, 무기 충전재가 복수 종의 필러를 조합하고 있는 경우, SEM(주사 전자 현미경)에 의한 화상 해석으로 체적%를 산출하고, 각 필러 및 수지의 비중으로부터 각 무기 충전재의 질량%를 산출할 수 있다.

- [0129] [분산제]
- [0130] 본 발명의 절연성 시트는, 분산제를 함유하는 것이 바람직하다. 절연성 시트는, 분산제를 함유함으로써, 질화 붕소 응집 입자 등의 무기 충전재를 절연성 시트 중에 균일하게 분산시키기 쉬워지고, 그로 인해, 방열성, 초기 절연성, 열처리 후의 절연성, 및 금속판에 대한 밀착성 등의 각종 성능을 향상시키기 쉬워진다.
- [0131] 분산제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 폴리에스테르계 카복실산, 폴리에테르계 카복실산, 폴리아크릴계 카복실산, 지방족계 카복실산, 폴리실록산계 카복실산, 폴리에스테르계 인산, 폴리에테르계 인산, 폴리아크릴계 인산, 지방족계 인산, 폴리실록산계 인산, 폴리에스테르계 페놀, 폴리에테르계 페놀, 폴리아크릴계 페놀, 지방족계 페놀, 및 폴리실록산계 페놀 등을 들 수 있다. 분산제는, 1종만이 이용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.
- [0132] 절연성 시트에 있어서의 분산제의 함유량은, 절연성 시트 100질량%에 대해, 바람직하게는 0.01질량% 이상 4질량% 이하이다. 분산제의 함유량을 0.01질량% 이상으로 함으로써, 분산제에 의해 질화 붕소 응집 입자 등의 무기 충전재를 절연성 시트 중에 분산시키기 쉬워진다. 또, 4질량% 이하로 함으로써, 함유량에 알맞은 효과를 발휘하기 쉬워진다. 절연성 시트에 있어서의 분산제의 함유량은, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상 2질량% 이하이며, 더 바람직하게는 0.2질량% 이상 1.5질량% 이하이다.
- [0133] [그 외의 성분]
- [0134] 본 발명에 따른 절연성 시트는, 상기 성분 이외에도, 경화 촉진제, 실란 커플링제 등의 커플링제, 난연제, 산화 방지제, 점착성 부여제, 가소제, 칩소성 부여제, 및 착색제 등의 그 외의 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 또, 절연성 시트는, 그 제조 방법에 있어서 용제가 배합되는데, 배합된 용제는, 절연성 시트에 있어서는 일부 잔존해 있으면 된다.
- [0135] [두께]
- [0136] 본 발명의 절연성 시트의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 50 μm 이상 500 μm 이하이다. 두께가 50 μm 이상이면, 일정한 절연성, 방열성을 확보할 수 있고, 두께가 500 μm 이하이면, 후술하는 회로 기판이나 반도체 장치 등을 박막화하기 쉬워진다. 또, 후술하는 건조 공정이나, 예비 성형 공정에 있어서, 절연성 시트로부터 용제 등을 휘발시키기 쉬워져, 상기한 중량 감소율을 낮게 하기 쉬워진다. 절연 절연성 시트의 두께는, 바람직하게는 80 μm 이상, 보다 바람직하게는 100 μm 이상이며, 그리고 바람직하게는 400 μm 이하이고, 보다 바람직하게는 260 μm 이하이다.
- [0137] 본 발명의 절연성 시트는, 후술하는 제조 방법에서 서술하는 바와 같이, 예비 성형에 의해 반경화되어, B 스테이지 상태인 것이 바람직하다. 절연성 시트는, B 스테이지 상태인 것으로 인해, 회로 패턴 등을 구성하는 금속판 등에 대한 밀착성을 높이기 쉬워진다.
- [0138] 또한, B-스테이지 상태인 것은, 예를 들면, DSC법(시차 주사 열량 측정법, 승온 10℃/분, 시험 온도 25~300℃)으로 검출되는 에폭시 수지와 경화제의 반응에 의거한 발열 피크의 관찰에 의해 확인 가능하다.
- [0139] 구체적으로는, 미경화의 절연성 시트의 발열 피크 면적을 100으로 했을 때에, 절연성 시트의 발열 피크 면적이 30~99 정도의 범위이면 B 스테이지 상태라고 판단한다.
- [0140] [필 강도]
- [0141] 절연성 시트의 금속판에 대한 밀착성은, 필 강도에 의해 나타낼 수 있다. 여기서 말하는 필 강도는, 한쪽 면에 알루미늄판, 다른 쪽 면에 동박을 겹쳐, 절연성 시트를 경화시켜 얻은 적층체에 있어서, 동박을 절연성 시트의 경화물로부터 벗겨낼 때의 벗겨냄 강도이다. 절연성 시트의 동박에 대한 필 강도는, 금속판에 대한 밀착성을 높이는 관점에서, 예를 들면 1.0N/cm 이상인데, 1.5N/cm 이상인 것이 바람직하고, 2.0N/cm 이상인 것이 보다 바람직하며, 2.5N/cm 이상인 것이 더 바람직하고, 3.0N/cm 이상인 것이 보다 더 바람직하다. 필 강도의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 20N/cm이다.
- [0142] 또한, 필 강도는, 이하와 같이 측정하면 된다. 절연성 시트를 두께 1mm의 알루미늄판과, 두께 35 μm 의 동박 사이에 끼워 넣어, 절연성 시트가 전경화되도록 프레스 성형하여, 알루미늄판/절연성 시트의 경화물/동박으로 이루어지는 적층체를 얻는다. 프레스 성형은, 실시예에 기재된 조건으로 행하면 된다. 그 다음에, 적층체를 50mm×120mm의 크기로 잘라내고, 또한 적층체의 폭 방향의 중앙에 10mm 폭의 동박이 남도록 동박을 벗겨 측정 샘플을 얻는다. 측정 샘플에 있어서의 10mm 폭의 동박을 JIS C648에 준거하여, 벗겨냈을 때의 동박의 벗겨냄

강도를 측정하여, 필 강도로 한다.

[0143] [열전도율]

[0144] 절연성 시트를 경화했을 때의 열전도율은, 예를 들면 $7W/(m \cdot K)$ 이상이다. 열전도율은, 상기한 바와 같이 일정 이상으로 함으로써, 방열성이 양호해진다. 또, 방열성의 관점에서, 상기 열전도율은, 바람직하게는 $9W/(m \cdot K)$ 이상, 보다 바람직하게는 $12W/(m \cdot K)$ 이상, 더 바람직하게는 $15W/(m \cdot K)$ 이상, 보다 더 바람직하게는 $18W/(m \cdot K)$ 이상이다. 이상과 같이, 열전도율을 높게 하면, 방열성이 우수한 것이 되어, 회로 기판으로서 사용한 경우에, 회로 기판 상에 실장되는 소자에서 발생한 열을 효율적으로 외부에 방출할 수 있다. 그 때문에, 예를 들면, 파워 모듈에서 사용되는 파워 소자 등, 방열량이 많은 소자를 실장해도 소자의 온도가 너무 높아지는 것을 방지할 수 있다. 또, 절연성 시트를 경화했을 때의 열전도율의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 실용적으로는 예를 들면 $30W/(m \cdot K)$ 정도이다.

[0145] 또한, 절연성 시트를 경화했을 때의 열전도율은, 후술하는 실시예에 기재되는 바와 같이, 절연성 시트로부터, 두께가 상이한, 경화된 3장의 측정용 시트를 준비하고, 3장의 측정용 시트의 열저항값과 두께로부터 1차 함수를 제작하여, 그 기울기로부터 구할 수 있다.

[0146] [절연 파괴 전압]

[0147] 본 발명의 절연성 시트는, 한쪽 면에 두께 0.5mm의 동판을 겹치고, 다른 쪽 면에 두께 2.0mm의 동판을 겹쳐, 경화시켜 얻은 적층체 샘플에 있어서의 절연 파괴 전압(초기 절연 파괴 전압 (A1)이라고도 한다)이, $30kV/mm$ 이상인 것이 바람직하다. 초기 절연 파괴 전압 (A1)이 $30kV/mm$ 이상이면, 절연성 시트는 절연성이 우수하여, 회로 기판 등으로서 적합하게 사용할 수 있다. 절연 파괴 전압은, $40kV/mm$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $50kV/mm$ 이상인 것이 더 바람직하며, $60kV/mm$ 이상인 것이 바람직하다. 또, 초기 절연 파괴 전압 (A1)은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 $200kV/mm$ 이하이다.

[0148] 본 발명의 절연성 시트는, $300^{\circ}C$ 에서 열처리했을 때의 절연 변화율이 낮은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 초기 절연 파괴 전압 (A1)과, 상기 적층체 샘플을 $300^{\circ}C$ 에서 5분간 열처리한 후의 절연 파괴 전압($300^{\circ}C$ 처리 후의 절연 파괴 전압 (A2)라고도 한다)을 측정하고, 초기 절연 파괴 전압 (A1)과, $300^{\circ}C$ 처리 후의 절연 파괴 전압 (A2)로부터 이하의 식에 의해 산출되는 절연 변화율이, 30% 이하인 것이 바람직하다. 절연 변화율이 30% 이하인 것으로 인해, 절연성 시트의 경화물이 리플로 등에 의해 가열 처리되어도, 절연성이 저하되는 것을 억제할 수 있다. 절연 변화율은, 보다 바람직하게는 25% 이하, 더 바람직하게는 20% 이하, 보다 더 바람직하게는 15% 이하이다. 절연 변화율은, 낮으면 낮을수록 좋고, 그 하한은, 통상 0%이다.

[0149] 절연 변화율(%)=(A1-A2)/A1×100

[0150] <절연성 시트의 제조 방법>

[0151] 본 발명의 절연성 시트는, 예를 들면, 이하의 공정 (A)~(C)를 포함하는 방법에 의해 제조되면 된다.

[0152] 공정 (A) : 적어도 열경화성 수지, 질화 붕소 응집 입자, 및 용제를 포함하는, 경화성 수지 조성물을 얻는다.

[0153] 공정 (B) : 경화성 수지 조성물을 박막 형상으로 성형한다.

[0154] 공정 (C) : 박막 형상으로 성형한 경화성 수지 조성물을, 중량 감소율이 0.10% 이상 1.00% 이하가 되도록 처리한다.

[0155] 이하, 각 공정에 대해서 보다 상세하게 설명한다.

[0156] [공정 (A)]

[0157] 공정 (A)에서는, 열경화성 수지, 질화 붕소 응집 입자, 용제, 그리고 필요에 따라 배합되는 질화 붕소 응집 입자 이외의 무기 충전제, 경화제, 분산제, 및 그 외의 첨가제를 혼합하여, 경화성 수지 조성물을 얻으면 된다.

[0158] 여기서, 분산제를 사용하는 경우에는, 질화 붕소 응집 입자를 포함하는 무기 충전제와 분산제를 용제에 첨가하여 혼합하고, 무기 충전제 분산액을 제작하여, 무기 충전제 분산액을 열경화성 수지, 그리고 필요에 따라 배합되는 경화제 및 그 외의 첨가제에 혼합해도 된다. 무기 충전제 분산액을 미리 제작해 둬으로써, 질화 붕소 응집 입자 등의 무기 충전제를 절연성 시트 중에 보다 적절하게 분산시키기 쉬워진다.

[0159] 각 성분을 혼합하는 방법은, 디스퍼, 호모지나이저, 플래너터리 믹서, 유성 교반기, 3롤 등의 롤 밀, 니더 등의 각종 혼합기를 사용하면 된다. 이들을 사용함으로써, 각 성분을 적절하게 혼합할 수 있고, 질화 붕소 응집 입

자 등의 무기 충전재를 절연성 시트 중에 적절하게 분산시킬 수 있다.

- [0160] 상기 혼합기는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 조합해도 된다. 또, 혼합기로서는, 상기한 것 중에서도, 디스퍼, 호모지나이저, 플래너터리 믹서, 및 유성 교반기를 적어도 사용하는 것이 바람직하고, 이들 중 어느 1개로 각 성분을 혼합한 후, 3롤 등의 다른 혼합기로 추가로 혼합하는 것도 바람직하다. 2종 이상의 혼합기를 사용하여, 각 성분을 혼합함으로써, 질화 붕소 응집 입자 등의 무기 충전재를 경화성 수지 조성물 중에 보다 적절하게 분산시킬 수 있고, 예를 들면, 방열성, 초기 절연성, 열처리 후의 절연성 등을 향상시키기 쉬워진다.
- [0161] 경화성 수지 조성물에 배합되는 용제로서는, 후술하는 건조 공정, 및 예비 성형에 있어서, 적절하게 휘발될 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 비점이 70℃ 이상 200℃ 이하인 것을 사용할 수 있다. 비점이 상기 범위 내인 것으로 인해 이하에서 설명하는 공정 (C)에 의해, 중량 감소율을 소정의 범위 내로 조정하기 쉬워진다. 상기 비점은, 바람직하게는 100℃ 이상, 보다 바람직하게는 130℃ 이상이며, 또, 바람직하게는 185℃ 이하, 보다 바람직하게는 170℃ 이하이다.
- [0162] 용제의 구체예로서는, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸이소부틸케톤, 디에틸케톤 등의 케톤계 용제, n-헵탄, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용제, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소계 용제, 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 부티르산에틸 등의 에스테르계 용제, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 글리콜에스테르계 용제, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르 등의 에테르계 용제 등의 각종 유기 용제를 들 수 있다.
- [0163] 이들 용제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용하여 혼합 용제로 해도 된다. 이들 중에서는, 질화 붕소 응집 입자의 분산성을 높일 수 있는 관점에서, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸이소부틸케톤 등이 바람직하고, 시클로헥사논이 가장 바람직하다.
- [0164] 경화성 수지 조성물에 있어서의 용제의 배합량은, 특별히 한정되지 않지만, 경화성 수지 조성물 100질량%에 대해, 25질량% 이상 44질량% 이하가 바람직하다. 용제의 배합량을 25질량% 이상으로 함으로써, 경화성 수지 조성물에 유동성을 부여하기 쉬워져, 각 성분을 혼합할 때의 분산성이 양호해지고, 또한 공정 (B)에 있어서 박막 형상으로 성형하기 쉬워진다. 또, 용제의 배합량을 44질량% 이하로 함으로써, 후술하는 공정 (C)에 있어서, 필요 이상으로 가열하지 않아도, 중량 감소율을 소정의 범위 내로 조정하기 쉬워진다.
- [0165] 경화성 수지 조성물에 있어서의 용제의 배합량은, 32질량% 이상 41질량% 이하가 보다 바람직하고, 36질량% 이상 39질량% 이하가 더 바람직하다.
- [0166] [공정 (B)]
- [0167] 공정 (B)에서는, 공정 (A)에서 얻어진 경화성 수지 조성물을 박막 형상으로 성형한다. 박막 형상으로 성형하는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 경화성 수지 조성물을 박리 시트 등의 지지체 상에 도포하여 박막 형상으로 하면 된다. 박막의 두께는, 후술하는 공정 (C)를 거침으로써 얻어지는 절연성 시트의 두께가, 원하는 두께가 되도록 적절히 조정되면 된다. 또, 경화성 수지 조성물을 도포하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 닥터블레이드법, 다이 코트법, 나이프 코트법 등을 들 수 있다.
- [0168] [공정 (C)]
- [0169] 공정 (C)에서는, 공정 (B)에서 박막 형상으로 성형한 경화성 수지 조성물을, 건조, 예비 성형 등에 의해, 중량 감소율이 0.10% 이상 1.00% 이하가 되도록 처리하여 절연성 시트를 얻으면 되는데, 건조 공정을 거친 후에 예비 성형을 행하는 것이 바람직하다. 경화성 수지 조성물을 건조시킨 후에, 예비 성형을 행함으로써, 중량 감소율을 상기한 소정의 범위 내로 조정하기 쉬워진다. 또, 예비 성형함으로써, 얻어지는 절연성 시트는, 전형적으로는, 반경화된 이른바 B 스테이지 상태가 되어, 상기한 동박에 대한 필 강도 등도 높이기 쉬워진다.
- [0170] 건조 공정은, 중량 감소율을 소정의 범위 내로 조정하기 위해, 경화성 수지 조성물을 가열하여 건조시키는 것이 바람직하다. 이 때, 일정한 온도 이하로 가열함으로써, 경화성 수지 조성물에 함유되는 열경화성 수지의 경화가 진행되는 것을 방지하여, 절연성 시트를 경화시켜 금속판에 합착할 때의 금속판에 대한 밀착성이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 한편, 일정한 온도 이상으로 가열함으로써, 용제 등의 저분자량 성분의 휘발을 적절하게 진행시킬 수 있다. 단, 급격한 휘발에 의해 절연성 시트의 내부에서 저분자량 성분의 휘발 자국이 보이드가 되

는 것을 방지하는 관점에서 건조 공정에 있어서, 경화성 수지 조성물은 저온으로 가열하는 것이 바람직하다. 이상의 관점에서, 건조 온도는, 구체적으로는, 60℃ 이상 130℃ 이하가 바람직하고, 70℃ 이상 120℃ 이하가 보다 바람직하며, 70℃ 이상 100℃ 이하가 더 바람직하다.

[0171] 또, 건조 시간은, 경화성 수지 조성물 중의 용제 등의 저분자량 성분을 적당히 휘발시키도록 조정하면 되는데, 예를 들면 5분간 이상 30분간 이하, 바람직하게는 8분간 이상 25분간 이하이다.

[0172] 건조 조건은, 얻어지는 절연성 시트의 두께에 따라 적합한 조건이 상이하고, 예를 들면, 예비 성형 후의 절연성 시트의 두께가 100 μm 이상 130 μm 미만인 것을 제작하는 경우에는, 건조 온도 60℃ 이상 130℃ 이하에서, 5분간 이상 15분간 이하 건조하는 것이 바람직하고, 건조 온도 75℃ 이상 85℃ 이하에서, 8분간 이상 12분간 이하 건조하는 것이 더 바람직하다.

[0173] 또, 예비 성형 후의 절연성 시트의 두께가 130 μm 이상 180 μm 미만인 것을 제작할 때에는, 건조 온도 70℃ 이상 130℃ 이하에서 5분간 이상 20분간 이하 건조하는 것이 바람직하고, 건조 온도 75℃ 이상 85℃ 이하에서, 12분간 이상 18분간 이하 건조하는 것이 더 바람직하다.

[0174] 또, 예비 성형 후의 절연성 시트의 두께가 180 μm 이상 260 μm 이하인 것을 제작할 때에는, 건조 온도 80℃ 이상 130℃ 이하에서 10분간 이상 25분간 이하 건조하는 것이 바람직하고, 건조 온도 85℃ 이상 95℃ 이하에서, 12분간 이상 18분간 이하 건조하는 것이 더 바람직하다.

[0175] 공정 (C)에 있어서, 박막 형상의 열경화성 수지 조성물은, 상기와 같이 건조한 후에, 예비 성형을 하는 것이 바람직하다. 예비 성형을 함으로써, 열경화성 수지 조성물에 함유되는 질화 붕소 응집 입자가 압축되어, 절연성 시트의 절연성, 방열성이 담보된다. 또, 절연성 시트 내부, 특히 질화 붕소 응집 입자의 공극부, 세공부 내부의 용제 등의 저분자량 성분을 적절하게 제거할 수 있다.

[0176] 여기서, 예비 성형은, 용제 등의 저분자량 성분을 적절하게 휘발시켜, 중량 감소율을 적절한 범위 내로 조정하기 쉽게 하는 관점에서, 가열 및 가압하여 행하는 것이 바람직하다. 이 때, 일정한 온도 이하로 가열하고, 일정한 압력 이하로 가압함으로써, 경화성 수지 조성물에 함유되는 열경화성 수지의 경화가 필요 이상으로 진행되지 않고, 금속판에 경화시켜 합착할 때의 절연성 시트의 금속판에 대한 밀착성이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 한편, 일정한 온도 이상으로 가열하며, 또한 일정한 압력 이상으로 가압함으로써, 질화 붕소 응집 입자 내부로부터 용제 등의 저분자량 성분의 휘발을 적절하게 진행시킬 수 있다. 이상의 관점에서, 예비 성형 시에 있어서의 가열 온도는, 90℃ 이상 140℃ 이하가 바람직하고, 100℃ 이상 130℃ 이하가 보다 바람직하다. 또, 예비 성형시에 있어서의 압력은, 10MPa 이상 30MPa 이하가 바람직하고, 15MPa 이상 25MPa 이하가 보다 바람직하다.

[0177] 또, 예비 성형의 시간은, 경화성 수지 조성물의 경화를 필요 이상으로 진행해 버려, 밀착성이 실활(失活)되는 것을 방지하는 관점에서 너무 길게 하지 않는 편이 좋은 한편, 질화 붕소 응집 입자의 공극부, 세공부 내부의 용제 등의 저분자량 성분을 충분히 제거하는 관점에서는 너무 짧게 하지 않는 편이 좋다. 이상의 관점에서, 예비 성형의 시간은, 10분간 이상 100분간 이하가 바람직하고, 15분간 이상 90분간 이하가 보다 바람직하다.

[0178] 예비 성형의 조건은, 얻어지는 절연성 시트의 두께에 따라 적합한 조건이 상이하고, 예를 들면, 예비 성형 후의 절연성 시트의 두께가 100 μm 이상 130 μm 미만인 것을 제작하는 경우에는, 예비 성형 조건은 100℃ 이상 130℃ 이하의 온도, 15MPa 이상 25MPa 이하의 압력으로, 15분간 이상 45분간 이하 행하는 것이 바람직하고, 115℃ 이상 125℃ 이하의 온도, 17MPa 이상 23MPa 이하의 압력으로, 25분간 이상 35분간 이하 행하는 것이 보다 바람직하다.

[0179] 또, 예비 성형 후의 절연성 시트의 두께가 130 μm 이상 180 μm 미만인 것을 제작할 때에는, 예비 성형 조건은 100℃ 이상 130℃ 이하의 온도, 15MPa 이상 25MPa 이하의 압력으로 30분간 이상 60분간 이하 행하는 것이 바람직하고, 115℃ 이상 125℃ 이하의 온도, 17MPa 이상 23MPa 이하의 압력으로, 40분간 이상 50분간 이하 행하는 것이 보다 바람직하다.

[0180] 또, 예비 성형 후의 절연성 시트의 두께가 180 μm 이상 260 μm 이하인 것을 제작할 때에는, 예비 성형 조건은 온도 100℃ 이상 130℃ 이하의 온도, 15MPa 이상 25MPa 이하의 압력으로 45분간 이상 90분간 이하 행하는 것이 바람직하고, 115℃ 이상 125℃ 이하의 온도, 17MPa 이상 23MPa 이하의 압력으로, 55분간 이상 65분간 이하 행하는 것이 보다 바람직하다.

[0181] 예비 성형은, 프레스 성형에 의해 행하면 된다. 프레스 성형은, 한 쌍의 프레스 정반(定盤) 사이에 박막 형상

의 경화성 수지 조성물을 끼워 넣어 행하면 된다. 여기서, 박막 형상의 경화성 수지 조성물은, 지지체 상에 형성되어 있는 경우에는, 지지체 상에 형성된 채로 프레스 성형해도 되고, 지지체로부터 박리하여 프레스 성형해도 된다.

[0182] 또, 예비 성형 시, 예비 성형기 내를 진공 흡인하는 것도 바람직하다. 진공 흡인에 의해 절연성 시트 내부의 저분자량 성분을 보다 한층 배출시키기 쉬워진다. 진공도는, 예비 성형 시의 온도, 시트 두께, 및 성형압에 관계없이, 예를 들면 10kPa 이하이면 되는데, 0.5kPa 이상 2.0kPa 이하인 것이 바람직하고, 1.0kPa 정도인 것이 보다 바람직하다.

[0183] 또, 프레스 성형은, 특별히 한정되지 않지만, 이하의 방법으로 행해도 된다. 즉, 먼저, 박리 시트 등의 지지체 상에 형성된, 박막 형상의 경화성 수지 조성물을 2개 준비하고, 이들을 경화성 수지 조성물끼리 접촉하도록 적층한 적층물을 준비한다. 그리고, 당해 적층물의 양면을 2장의 프레스 정반 사이에 끼워 열프레스를 한다. 이러한 방법에 의해 제조된 절연성 시트는, 2층 구조가 되기 때문에, 편축이 형성된 절연성 시트가 제조되는 빈도를 저감할 수 있어, 제조상의 수율이 향상된다. 또, 프레스 정반과의 접촉 위치에 용이하게 박리 시트를 배치시킬 수 있으므로, 작업성이 향상된다.

[0184] [절연성 시트의 경화물]

[0185] 본 발명에 있어서의 절연성 시트는, 열경화성 수지의 경화 온도 이상의 온도로 가열함으로써 경화시켜, 절연성 시트의 경화물로 할 수 있다. 경화는, 가압 하에서 가열하여 행하는 것이 바람직하다. 절연성 시트의 경화물은, 이하에서 나타내는 적층체의 일부를 구성할 수 있다.

[0186] [적층체]

[0187] 본 발명의 적층체는, 도 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 절연성 시트의 경화물(10)에 더하여, 금속 베이스판(11) 및 금속판(12)을 구비하고, 금속 베이스판(11) 상에, 절연성 시트의 경화물(10) 및 금속판(12)을 이 순서로 구비하는 적층체(13)이다.

[0188] 본 발명의 적층체는, 프레스 성형에 의해 제조하면 된다. 구체적으로는, 금속 베이스판, 절연성 시트, 및 금속판을 이 순서로 겹쳐 프레스 성형함으로써 적층체를 얻으면 된다. 프레스 성형에 의해, 절연성 시트가 전경화되어, 절연성 시트의 경화물이, 금속 베이스판 및 금속판의 일정 이상의 접촉력으로 접촉할 수 있다.

[0189] 프레스 성형은, 예를 들면, 150℃ 이상 250℃ 이하, 바람직하게는 180℃ 이상 210℃ 이하에 있어서, 예를 들면 8MPa 이상 25MPa 이하의 압력에 있어서 행하면 된다.

[0190] 또, 프레스 시간은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 10분간 이상 240분간 이하, 바람직하게는 30분간 이상 200분간 이하 정도이다.

[0191] 프레스 처리는, 상압 하에서 행해져도 되는데, 진공 프레스로 행해져도 된다. 금속 베이스판, 절연성 시트, 및 금속판의 적층체는, 감압 환경 하에서 프레스 처리되면 되고, 구체적으로는, 예를 들면, 10kPa 이하, 바람직하게는 3kPa 이하, 보다 바람직하게는 1.5kPa 이하의 환경 하에서 프레스 처리된다.

[0192] 금속 베이스판(11) 및 금속판(12)은, 각각 열전도체로서의 기능을 발휘하기 위해, 그 열전도율은, 10W/m·K 이상인 것이 바람직하다. 이들에 이용하는 재료로서는, 알루미늄, 구리, 금, 은 등의 금속, 및 그래파이트 시트 등을 들 수 있다. 열전도성을 보다 한층 효과적으로 높이는 관점에서는, 알루미늄, 구리, 또는 금인 것이 바람직하고, 알루미늄 또는 구리인 것이 보다 바람직하다.

[0193] 금속 베이스판(11)의 두께는, 0.1mm 이상 5mm 이하인 것이 바람직하고, 금속판(12)의 두께는, 10μm 이상 2000μm 이하인 것이 바람직하며, 10μm 이상 900μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 금속판으로서, 동판과 같은 판이나 동박과 같은 박의 경우도 포함한다.

[0194] 적층체(13)는, 회로 기관으로서 사용되는 것이 바람직하다. 회로 기관으로서 사용되는 경우, 적층체(13)에 있어서의 금속판(12)은, 회로 패턴을 가지면 된다. 회로 패턴은, 회로 기관 상에 실장되는 소자 등에 따라, 적절히 패턴닝하면 된다. 회로 패턴은, 특별히 한정되지 않지만, 에칭 등에 의해 형성되면 된다. 또, 회로 기관에 있어서, 금속 베이스판(11)은, 방열판 등으로서 사용된다.

[0195] [반도체 장치]

[0196] 본 발명은, 상기 적층체를 갖는 반도체 장치도 제공한다. 구체적으로는, 도 2에 나타내는 바와 같이, 반도체

장치(15)는, 절연성 시트의 경화물(10), 금속 베이스판(11) 및 금속판(12)을 갖는 적층체(13)와, 적층체(13)의 금속판(12) 위에 설치되는 반도체 소자(14)를 구비한다. 금속판(12)은, 에칭 등에 의해 패터닝되어, 회로 패턴을 가지면 된다.

[0197] 또한, 반도체 소자(14)는, 도 2에서는 2개 나타나는데, 반도체 소자(14)의 수는 한정되지 않고, 1개 이상이면 몇 개여도 된다. 또, 금속판(12) 위에는, 반도체 소자(14) 이외에도, 트랜지스터 등의 다른 전자 부품(도시하지 않음)이 탑재되어 있어도 된다. 각 반도체 소자(14)는, 금속판(12) 위에 형성된 접속 도전부(16)를 개재하여 금속판(12)에 접속된다. 접속 도전부(16)는, 땀납에 의해 형성되면 된다. 또, 적층체(13)의 금속판(12) 측의 표면에는 봉지(封止) 수지(19)가 설치된다. 그리고, 적어도 반도체 소자(14)가 봉지 수지(19)에 의해 봉지되고, 필요에 따라, 금속판(12)도 반도체 소자(14)와 함께 봉지 수지(19)에 의해 봉지되면 된다.

[0198] 반도체 소자(14)는, 특별히 한정되지 않지만, 적어도 1개가 파워 소자(즉, 전력용 반도체 소자)인 것이 바람직하고, 그로 인해, 반도체 장치(15)가 파워 모듈인 것이 바람직하다. 파워 모듈은, 예를 들면, 인버터 등에 사용된다.

[0199] 또, 파워 모듈은, 예를 들면, 엘리베이터, 무정전 전원 장치(UPS) 등의 산업용 기기에 있어서 사용되는데, 그 용도는 특별히 한정되지 않는다.

[0200] 금속판(12)에는, 리드(20)가 접속되어 있다. 리드(20)는, 예를 들면 봉지 수지(19)로부터 외부로 연장되어, 금속판(12)을 외부 기기 등에 접속한다. 또, 반도체 소자(14)에는 와이어(17)가 접속되어도 된다. 와이어(17)는, 도 2에 나타내는 바와 같이 반도체 소자(14)를 다른 반도체 소자(14), 금속판(12), 리드(20) 등에 접속하면 된다.

[0201] 반도체 소자(14)는, 리드(20) 등을 통해 전력이 공급되어 구동하면 발열하는데, 반도체 소자(14)에서 발생한 열은, 절연성 시트의 경화물(10)을 통해 금속 베이스판(11)에 전파되어, 금속 베이스판(11)으로부터 방열된다. 금속 베이스판(11)은, 필요에 따라 방열 핀 등으로 이루어지는 히트 싱크에 접속되면 된다.

[0202] 반도체 장치(15)는, 그 제조 공정에 있어서, 리플로 공정을 거쳐 제조되면 된다. 구체적으로는, 반도체 장치(15)의 제조 방법에 있어서는, 우선, 적층체(13)를 준비하고, 적층체(13)의 금속판(12) 위에 땀납 인쇄 등에 의해 접속 도전부(16)를 형성하고, 그 접속 도전부(16) 위에 반도체 소자(14)를 탑재한다. 그 후, 반도체 소자(14)를 탑재한 적층체(13)를 리플로 로(爐)의 내부를 통과시켜, 리플로 로의 내부에서 가열하여, 접속 도전부(16)에 의해 반도체 소자(14)를 금속판(12) 위에 접속시킨다. 또한, 리플로 로 내의 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 200~300℃ 정도이다. 반도체 장치(15)의 제조 방법에 있어서는, 리플로 공정 후에 봉지 수지(19)를 적층체(13) 상에 적층하여 반도체 소자(14)는 봉지되면 된다. 또, 봉지 수지(19)로 봉지하기 전에, 적절히, 와이어(17), 리드(20) 등을 장착하면 된다.

[0203] 또한, 이상에서는, 리플로 공정에 의해 반도체 소자(14)를 금속판(12)에 접속시키는 양태를 나타냈는데, 이러한 양태로 한정되지 않고, 예를 들면, 리플로 공정에 의해, 적층체(13)(즉, 회로 기판)를 다른 기판(도시하지 않음)에 접속해도 된다.

[0204] 실시예

[0205] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0206] 또한, 각 물성의 측정 방법 및 평가 방법은 이하와 같다.

[0207] [중량 감소율]

[0208] 시차열 열중량 동시 측정 장치(장치명 「TG/DTA7300」, 히타치 하이테크 사이언스사 제조)를 이용하여, 건조 질소 기류 하, 승온 속도 10℃/분의 조건에 의해, 실시예 및 비교예에서 얻어진 절연성 시트를, 50℃에서 200℃까지 승온시켰을 때의 중량 감소율을 구했다. 또한, 절연성 시트는, 예비 성형 공정에서 얻어진 것을 알루미늄 팩에 보관하고, 예비 성형 공정 후 24시간 이내에 측정했다. 단, 예비 성형 공정을 행하지 않은 비교예에 있어서는, 건조 공정에서 얻어진 시트를 알루미늄 팩에 보관하고, 건조 공정 후 24시간 이내에 측정했다.

[0209] 표 1~3에는, 중량 감소율의 값에 이하의 기준에 따라서 A~D도 부기(附記)했다.

[0210] A : 0.10% 이상 0.50% 이하

- [0211] B : 0.50% 초과 1.00% 이하
- [0212] C : 1.00% 초과
- [0213] D : 0.10% 미만
- [0214] [방열성]
- [0215] 각 실시예, 비교예에서 얻어진 1장의 절연성 시트의 양면에 테플론(등록상표) 시트를 적층하여, 온도 195℃, 압력 20MPa의 조건으로 진공 프레스 함으로써 측정용 시트 1을 제작했다. 또, 3장의 절연성 시트를 겹친 것, 및 5장의 절연성 시트를 겹친 것을, 상기와 동일한 조건으로 진공 프레스 함으로써 측정용 시트 2, 3을 제작했다.
- [0216] 측정용 시트 1~3의 열저항값을 측정하고, 시트 두께에 대한 열저항값으로 나타내어지는 기율기로부터, 이하의 식에 의해 정상법(定常法)으로의 열전도율을 측정했다(ASTMD5470 준거). 측정 장치로서는, Mentor Graphics사 제조의 「T3Ster-DynTIM」을 사용했다.
- [0217] 식 : 열전도율(W/m · K)=1/((기율기(열저항값/시트 두께) : K/(W · μm))×(측정 면적 : cm²))×10⁻²
- [0218] 또한, 기율기를 구할 때의 시트 두께는, 3400kPa로 프레스 했을 때의 두께(μm)이고, 열저항값은 3400kPa로 프레스 했을 때에 구한 열저항값(K/W)이며, 기율기는, 최소 제곱법에 의해 구한 1차 함수의 기율기이다. 측정 면적은, 열을 전달하는 부분의 면적(cm²)이다.
- [0219] 방열성은 측정된 열전도율로부터 이하의 평가 기준으로 평가했다. 또한, 방열성은, 알파벳 순으로 먼저인 쪽이 우수한 것을 의미한다.
- [0220] A : 18W/(m · K) 이상
- [0221] B : 15W/(m · K) 이상 18W/(m · K) 미만
- [0222] C : 12W/(m · K) 이상 15W/(m · K) 미만
- [0223] D : 9W/(m · K) 이상 12W/(m · K) 미만
- [0224] E : 7W/(m · K) 이상 9W/(m · K) 미만
- [0225] F : 7W/(m · K) 미만
- [0226] [초기 절연성]
- [0227] 각 실시예, 비교예에서 얻은 절연성 시트의 한쪽 면에 두께 0.5mm의 동판을 겹치고, 다른 쪽 면에 두께 2.0mm의 동판을 겹쳐, 이들을 온도 195℃, 압력 20MPa의 조건으로 80분간 진공 프레스(진공도 : 1.0kPa) 함으로써 적층체를 제작했다. 얻어진 적층체에 있어서, 5mm 두께의 동판을 에칭함으로써, 직경 2cm의 원형으로 패터닝하고, 패터닝된 동박을 중심으로 4cm²으로 잘라내어 적층체 샘플을 얻었다.
- [0228] 내전압 시험기(ETECH Electronics사 제조 「MODEL7473」)를 이용하여, 플로리너트 중에서 적층체 샘플 간에 200V를 인가하고, 5초 유지한 후, 200V씩 승압하여 똑같이 5초 유지하는 단계 승압법을 이용하여 전압이 상승하도록, 교류 전압을 인가했다. 적층체 샘플에 10mA의 전류가 흐른 전압을 절연 파괴 전압으로 했다.
- [0229] (절연성의 평가 기준)
- [0230] 측정된 절연 파괴 전압에 의해, 이하의 평가 기준으로 평가했다. 또한, 절연성은, 알파벳 순으로 먼저인 쪽이 우수한 것을 의미한다.
- [0231] A : 60kV/mm 이상
- [0232] B : 50kV/mm 이상 60kV/mm 미만
- [0233] C : 40kV/mm 이상 50kV/mm 미만
- [0234] D : 30kV/mm 이상 40kV/mm 미만
- [0235] E : 30kV/mm 미만
- [0236] [300℃ 처리 후의 절연성]

- [0237] 초기 절연성 평가와 동일하게 하여, 4cm^2 의 적층체 샘플을 얻었다. 얻어진 적층체 샘플을 2mm 동판 측을 핫 플레이트면에 설치하고, 적층체 샘플의 절연성 시트의 경화물의 표면 온도가 300°C 가 되도록 핫 플레이트의 설정 온도를 조정하고, 그 상태에서 적층체 샘플을 5분간 가열 처리했다. 가열 처리 후의 적층체 샘플에 대해, 초기 절연성 평가와 마찬가지로, 절연 파괴 전압을 측정했다. 측정된 절연 파괴 전압으로부터, 상기 평가 기준에 의해 300°C 처리 후의 절연성을 평가했다.
- [0238] [절연 변화율]
- [0239] 초기의 절연 파괴 전압 (A1)과, 300°C 처리 후의 절연 파괴 전압 (A2)로부터 절연 변화율을 구하고, 이하의 평가 기준에 의해 평가했다. 또한, 절연 변화율은, 알파벳 순으로 먼저인 쪽이 우수한 것을 의미한다.
- [0240] 절연 변화율(%)=(A1-A2)/A1 $\times$ 100
- [0241] A : 15% 이하
- [0242] B : 15% 초과 20% 이하
- [0243] C : 20% 초과 25% 이하
- [0244] D : 25% 초과 30% 이하
- [0245] E : 30% 초과
- [0246] [필 강도(밀착성)]
- [0247] 각 실시예, 비교예에서 얻어진 절연성 시트의 한쪽 면에 두께 $35\mu\text{m}$ 의 동박을 겹치고, 다른 쪽 면에 두께 1mm의 알루미늄판을 겹쳐, 온도 195°C , 압력 20MPa의 조건으로 80분간 진공 프레스(진공도 : 1.0kPa) 함으로써 적층체를 얻었다. 얻어진 적층체를 $50\text{mm}\times 120\text{mm}$ 의 크기로 잘라내고, 또한 적층체의 폭 방향의 중앙에 10mm의 동박이 남도록 동박을 벗겨, 측정 샘플을 얻었다. 측정 샘플에 있어서의 10mm 폭의 동박을, JIS C 6481에 준거하여, 벗겨냈을 때의 동박의 벗겨냄 강도를 측정하여, 필 강도로 했다. 필 강도의 측정 장치로서는, 텐실론 만능 시험기를 이용했다.
- [0248] 측정한 필 강도에 의해, 금속판에 대한 밀착성을 이하의 평가 기준에 의해 평가했다. 또한, 필 강도는, 알파벳 순으로 먼저인 쪽이 우수한 것을 의미한다.
- [0249] A : 3.0N/cm 이상
- [0250] B : 2.5N/cm 이상 3.0N/cm 미만
- [0251] C : 2.0N/cm 이상 2.5N/cm 미만
- [0252] D : 1.5N/cm 이상 2.0N/cm 미만
- [0253] E : 1.0N/cm 이상 1.5N/cm 미만
- [0254] F : 1.0N/cm 미만
- [0255] 실시예 및 비교예에서 사용한 각 성분은 이하와 같다.
- [0256] (열경화성 수지)
- [0257] 에폭시 수지 1 : 「YX7200TY」, 미즈비시 케미컬사 제조, 페녹시 수지, 중량 평균 분자량 10000 이상, 비스페놀 TMC 골격 및 비페닐 골격을 함유
- [0258] 에폭시 수지 2 : 「JER630」, 미즈비시 케미컬사 제조, 저분자량 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지
- [0259] 에폭시 수지 3 : 「YD127」, 닛테츠 케미컬&머티리얼사 제조, 저분자량 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지
- [0260] 에폭시 수지 4 : 「CG-500」, 오사카 가스 케미컬 주식회사 제조, 플루오렌형 에폭시 수지
- [0261] (경화제)
- [0262] 경화제 1 : 「NCN」, 미즈비시 가스 화학사 제조, 나프탈렌 골격 함유 시아네이트 수지
- [0263] 경화제 2 : 「BA3000S」, 론자 재팬사 제조, 비스페놀 A형 시아네이트 수지

- [0264] 경화제 3 : IMO-1
- [0265] IMO-1은 이하와 같이 제작했다.
- [0266] 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)디프탈산 무수물(도쿄 화성 공업사 제조) 104중량부를 N-메틸피롤리돈(후지 필름 와코 준야쿠사 제조, 「NMP」) 300중량부에 용해시켰다. 얻어진 용액에 다이머디아민인 프리아민 1074(크 로다사 제조) 28중량부를 N-메틸피롤리돈 100중량부로 희석한 용액을 첨가하여, 25℃에서 2시간 교반하고 반응 시켜 아믹산올리고머 용액을 얻었다. 얻어진 아믹산올리고머 용액으로부터 N-메틸피롤리돈을 감압 제거한 후, 300℃에서 2시간 가열함으로써, 이미드올리고머 조성물 B(이미드화율 93%)를 얻었다.
- [0267] 얻어진 이미드올리고머 조성물 B에 대해서, ¹H-NMR, GPC, 및, FT-IR 분석을 행했다. 그 결과, 이미드올리고머 조성물 B는, 상기 식 (5-1) 또는 (5-3)으로 표시되는 구조를 갖는 이미드올리고머(A는 4,4'-(4,4'-이소프로필리 덴디페녹시)디프탈산 무수물 잔기, B는 다이머디아민 잔기)를 포함하는 것을 확인했다. 또, 당해 이미드올리고 머 조성물 B의 수평균 분자량은 2200이었다.
- [0268] 경화제 4 : 「2P4MHZ-PW」, 시코쿠 화성사 제조, 이미다졸 화합물
- [0269] (질화 붕소)
- [0270] 충전재 1 : 「HP40 MF100」, 미즈시마 합금철 주식회사 제조, 질화 붕소 응집 입자, 응집 입자의 평균 입자경 40 μm
- [0271] (알루미나)
- [0272] 충전재 1 : 「AH40-S」, DIC사 제조, 다면체 알루미나, 평균 입자경 32 μm
- [0273] 충전재 2 : 「AA18」, 스미토모 화학사 제조, 다면체 알루미나, 평균 입자경 18 μm
- [0274] 충전재 3 : 「AL35-75 R」, 신닛테츠 머티리얼즈 주식회사, 평균 입자경 35 μm
- [0275] (분산제)
- [0276] 분산제 1 : 「HIPLAAD ED-216」, 쿠스모토 화성사 제조, 폴리에스테르계 카복실산
- [0277] [실시에 1]
- [0278] (열경화성 수지 조성물의 조제)
- [0279] 표 1의 배합으로 무기 충전재와 분산제를 배합 컵에 혼합하고, 또한 용제로서 열경화성 수지 조성물에 있어서 38질량%가 되도록 시클로헥사논(비점 155.6℃)을 더하여, 유성 교반기로 2000rpm의 조건으로 3분간 교반했다. 그 후, 열경화성 수지 및 경화제를 표 1의 배합에 따라 배합 컵에 순차적으로 추가 혼합하고, 유성식 교반기를 이용하여 2000rpm의 조건으로 3분간 교반함으로써, 열경화성 수지 조성물을 얻었다.
- [0280] 또한, 각 표에 있어서의 배합은, 용제를 제외한 고형분 기준의 배합 비율로 나타낸다. 고형분 기준의 배합 비 율은, 실질적으로 절연성 시트에 있어서의 배합 비율과 일치한다.
- [0281] (도포 공정)
- [0282] 얻어진 열경화성 수지 조성물을 두께 50 μm의 이형 PET 시트 상에, 350mm 폭의 닥터블레이드를 이용하여 임의의 두께가 되도록 도포하여, 이형 PET 시트 상에 박막 형태의 열경화성 수지 조성물을 형성한 시트를 얻었다.
- [0283] (건조 공정)
- [0284] 도공 공정에서 얻어진 시트를 300mm×500mm의 사이즈로 커팅하여, 금속제의 랙에 두고, 오븐 내에 있어서 건조 처리를 행했다. 오븐은 야마토 과학사 제조의 「DKM600」을 사용했다. 오븐의 설정 온도는 표 1의 조건에 따 라 실시했다.
- [0285] (예비 성형 공정)
- [0286] 건조한 시트를 2장 준비하고, 이형 PET 시트가 붙은 채로 열경화성 수지 조성물이 겹치도록 적층하여, 표 1의 조건에 따라 예비 성형함으로써 B 스테이지 상태의 절연성 시트를 얻었다. 얻어진 절연성 시트로부터 이형 PET 시트를 벗기고, 각 평가 시험을 실시했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0287] 또한, 예비 성형은, 성형기로서 키타가와 세이키 제조의 PCB 성형용 핫 콜드 프레스(제품번호 : VH2-2014)를 이

용하여, 프레스 성형에 의해 행했다.

[0288] [실시예 2~34, 비교예 1~20]

[0289] 배합, 및 제조 조건을 표 1~4에 기재한 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시했다. 단, 분산제를 배합하지 않는 실시예에서는, 유성식 교반기에 있어서의 혼합은, 배합 컵에 모든 성분을 투입하고, 유성식 교반기를 이용하여 2000rpm의 조건으로 3분간 교반함으로써 행하여 열경화성 수지 조성물을 얻었다.

[0290] 또, 각 표에 있어서, 3롤 처리 「있음」으로 기재되는 실시예, 비교예는, 유성식 교반기를 이용하여 얻은 열경화성 수지 조성물에 대해 추가로 이하의 처리를 행하고, 3롤 처리를 행한 열경화성 수지 조성물에 대해, 다음 공정 (건조 공정)을 행했다. 또, 진공 설정 「있음」으로 기재되는 실시예, 비교예는, 예비 성형에 있어서 성형기 내를 1.0kPa로 진공 흡인했다. 또한, 예비 성형 조건이 공란인 비교예는, 예비 성형을 생략했음을 나타낸다.

[0291] (3롤 처리)

[0292] 유성식 교반기를 이용하여 얻은 열경화성 수지 조성물을 세라믹 롤 3롤 밀로 롤간 갭 150 μ m의 조건으로, 2회 장치에 투입함으로써, 추가로 혼련했다.

표 1

배합	단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15
		5.2 3.4 — 3.4 7.2 — — —	5.2 3.4 — 3.4 7.2 — — —	5.2 3.4 — 3.4 7.2 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	2.8 — 3.9 — 3.9 — — —	3.5 2.3 — 2.3 — 4.3 — —	3.5 2.4 — 2.4 — — — —	13.2 8.9 — 8.9 12.9 — — —	9.2 6.1 — 6.1 5.3 — — —	3.8 2.5 — 2.5 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —
배합	수지 조성물	wt%														
	경화제 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	경화제 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	경화제 3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	경화제 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	광과 불소 충전제 1	80.0	80.0	80.0	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	50.0	65.0	85.0	60.7	60.7	60.7	60.7
	알루미나 충전제 1	—	—	—	26.0	—	—	26.0	26.0	—	—	—	26.0	26.0	26.0	26.0
	알루미나 충전제 2	—	—	—	—	26.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	알루미나 충전제 3	—	—	—	—	—	26.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	불산제	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	—	0.5	0.7	0.9	0.9	0.9	0.9
성질	3축 처리	없음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
	건조	°C	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	70	130
	시간	분	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	5	20
	시트 예비 성형	°C	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	100
	— 온도	MPa	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	15
	— 압력	분	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	30
	전용 필링	—	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
	예비 성형 후의 두께	μm	151	149	141	136	138	137	139	136	135	141	155	141	142	139
	본성형 후의 두께	μm	124	125	122	121	124	125	123	124	125	126	124	124	124	126
	예비 성형 후 시트의 중량 감소율 TG-DTA법 50~200°C (예비 성형 미완료 시의 경우 건조 후 시트의 중량 감소율)	%	0.30	0.28	0.32	0.30	0.34	0.32	0.36	0.34	0.15	0.26	0.40	0.78	0.22	0.68
적층체 물성	방열성	W/mK	C	C	A	B	B	A	A	B	E	D	A	A	A	B
	—	13.2	12.8	13.0	17.8	17.4	17.4	18.2	18.7	17.8	7.6	11.6	18.7	18.8	17.8	17.8
	초기 열전성	kV/mm	B	B	A	A	B	A	A	A	A	A	B	A	A	A
	—	56.5	57.6	62.3	62.8	62.9	54.4	60.2	61.9	51.6	84.8	73.0	53.2	61.3	62.9	60.3
	300°C 처리 후의 열전성	kV/mm	B	B	B	B	C	B	B	C	A	A	C	B	B	C
	—	50.0	51.2	55.7	56.2	54.8	46.4	52.0	50.4	45.2	78.4	66.7	45.2	51.6	56.5	47.6
	초기 →300°C 처리 후 열전 변화율	%	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	C
	—	11.4	11.1	10.5	10.5	12.8	14.7	13.5	18.4	12.5	7.5	8.7	15.2	15.8	10.3	21.1
	열 강도(열적성)	N/cm	B	B	A	A	A	A	A	B	A	A	D	A	A	A
	—	2.8	2.8	2.6	3.2	3.3	3.6	3.0	3.2	2.9	5.6	4.2	1.9	3.4	2.2	3.2

[0293]

표 2

배합	수지 조성물	wt%	단위	시험에 16 시험에 17 시험에 18 시험에 19 시험에 20 시험에 21 시험에 22 시험에 23 시험에 24 시험에 25 시험에 26 시험에 27 시험에 28 비교예 1 비교예 2														
				예복시 수치 1 예복시 수치 2 예복시 수치 3 예복시 수치 4 경화제 1 경화제 2 경화제 3 경화제 4	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —	3.3 2.2 — 2.2 4.7 — — —
분산제	무기 충전제	분산제 1	분산제 2	분산제 3	분산제 4	분산제 5	분산제 6	분산제 7	분산제 8	분산제 9	분산제 10	분산제 11	분산제 12	분산제 13	분산제 14	분산제 15		
																	분산제 16	분산제 17
성막	시트 예비 성형	온도	시간	MPa	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분		
																	분	분
성형	예비 성형 후 시트의 두께	분	분	분	분	분	분	분	분	분	분							

표 3

			단위	실시에 29	실시에 30	실시에 31	실시에 32	실시에 33	실시에 34	
배합	수지 조성물	에폭시 수지 1	wt%	3.6	2.3	9.2	6.4	2.3	2.3	
		에폭시 수지 2		-	-	-	-	-	-	
		에폭시 수지 3		4.8	3.1	12.3	8.5	3.1	3.1	
		에폭시 수지 4		2.4	1.5	6.2	4.3	1.5	1.5	
		경화제 1		-	-	21.3	14.8	-	-	
		경화제 2		-	-	-	-	-	-	
		경화제 3		8.2	5.4	-	-	5.4	5.4	
		경화제 4		0.2	0.1	0.5	0.3	0.1	0.1	
	무기 충전재	질화 붕소 충전재 1		80.0	60.7	50.0	65.0	60.7	60.7	
		알루미나 충전재 1		-	26.0	-	-	26.0	26.0	
		알루미나 충전재 2		-	-	-	-	-	-	
		알루미나 충전재 3		-	-	-	-	-	-	
	분산제	분산제 1		0.8	0.9	0.5	0.7	0.9	0.9	
분산	3롤 처리		-	있음	있음	있음	있음	있음	있음	
건조	건조	온도	℃	80	80	80	80	70	130	
		시간	분	15	15	15	15	5	20	
성막	시트 예비 성형		- 온도	℃	120	120	120	120	100	130
			- 압력	MPa	20	20	20	20	15	25
			- 시간	분	45	45	45	45	30	60
			진공 설정		있음	있음	있음	있음	있음	있음
	예비 성형 후의 두께			μm	143	138	136	129	139	138
성형	본성형 후의 두께			μm	120	120	124	122	125	124
	예비 성형 후 시트의 중량 감소율 TG-DTA법 50→200℃ (예비 성형 미실시의 경우, 건조 후 시트의 중량 감소율)		%	A	A	A	A	B	A	
				0.32	0.29	0.11	0.31	0.71	0.15	
적층체 물성	방열성		W/mK	C	A	E	D	B	A	
				12.1	18.6	7.1	10.8	17.1	18.1	
	초기 절연성		kV/mm	A	A	A	A	B	A	
				62.5	62.5	79.0	72.1	57.6	62.9	
	300℃ 처리 후의 절연성		kV/mm	B	B	A	A	C	B	
				57.5	57.5	75.8	67.2	48.0	58.1	
	초기 →300℃ 처리 후 절연 변화율		%	A	A	A	A	B	A	
				8.0	8.0	4.1	6.8	16.7	7.7	
	필 강도(밀착성)		N/cm	B	A	A	A	A	D	
				2.6	3.0	6.1	3.9	3.1	1.9	

[0295]

표 4

배관	단위	비교예 1 ~ 비교예 20																			
		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	비교예 11	비교예 12	비교예 13	비교예 14	비교예 15	비교예 16	비교예 17	비교예 18	비교예 19	비교예 20
수지 조성물	예비시 수지 1	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	예비시 수지 2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
	예비시 수지 3	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
	예비시 수지 4	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
wfs	경화제 1	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
	경화제 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	경화제 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	경화제 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
부가 충전제	질화 붕소 충전제 1	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7
	알루미나 충전제 1	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0
	알루미나 충전제 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	알루미나 충전제 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
분산제	분산제 1	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	-	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용
	- 온도	50	150	80	80	80	150	80	80	80	80	50	150	90	80	80	50	150	90	80	150
	- 시간	3	25	15	10	3	20	10	10	10	15	3	30	15	15	15	3	30	15	15	3
성막	시트 예비 경화	120	120	70	150	-	120	120	70	150	-	120	120	70	150	-	120	120	70	150	-
	- 온도	20	20	15	20	-	20	20	15	20	-	20	20	15	20	-	20	20	15	20	-
	- 시간	45	45	45	45	-	30	30	30	30	-	60	60	60	60	-	45	45	45	45	-
	전공 물질	인용	인용	인용	인용	-	인용	인용	인용	인용	-	인용	인용	인용	인용	-	인용	인용	인용	인용	-
성형	예비 경화 후의 두께	131	132	132	134	-	104	102	100	101	-	248	259	254	254	-	136	135	-	-	-
	분산제 충전제	123	125	124	123	96	96	96	95	94	223	221	225	220	221	121	126	123	121	121	-
	예비 경화 후 시트의 용량 감소율 TG-DTA로 90~200℃	1.06	0.08	1.22	0.05	1.90	1.04	0.06	1.10	0.04	2.90	1.22	0.09	1.34	0.08	1.60	1.90	1.01	0.05	-	-
	(예비 성형 마찰시의 용량, 건조 후 시트의 용량 감소율)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
적층제	발열성	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6
	초기 절연성	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2
	300℃ 처리 후의 절연성	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
	-	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용	인용
특성	300℃ 처리 후의 절연성	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5
	-	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
	초기 -300℃ 처리 후의 절연성	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9
	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
필 강도(절연성)	필 강도(절연성)	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	필 강도(절연성)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0296]

[0297]

※표 1~4에 있어서, 본성형 후의 두께단, 초기 절연성 시험에서 사용하는 적층체에 있어서의, 절연성 시트의 경화물의 두께이다.

[0298]

이상의 실시예에 나타내는 바와 같이, 각 실시예에서는, 50℃에서 200℃까지 승온시켰을 때의 중량 감소율이 0.10~1.00%의 범위 내이므로, 질화 붕소 응집 입자의 함유량이 50질량% 이상으로 고충전이지만, 경화 후에 300℃에서 열처리해도 절연성이 저하되는 것을 억제할 수 있었다. 또, 금속판, 금속 베이스판을 겹친 다음 경화하여 제작된 적층체에 있어서, 절연성 시트의 경화물의 금속판에 대한 필 강도를 높게 할 수 있었다.

[0299]

한편, 비교예 1~3, 5, 7, 8, 10, 12, 13, 15, 18, 19에서는, 50℃에서 200℃까지 승온시켰을 때의 중량 감소율이 1.0%를 넘었기 때문에, 경화 후에 300℃에서 열처리하면 절연성이 크게 저하되었다.

[0300]

또, 비교예 4, 6, 9, 11, 14, 16, 20에서는, 중량 감소율이 0.10% 미만이었기 때문에, 절연성 시트의 금속판에 대한 필 강도가 불충분해져, 적층체에 있어서, 금속판(회로)이 절연성 시트의 경화물로부터 박리되어, 각 평가를 실시할 수 없었다.

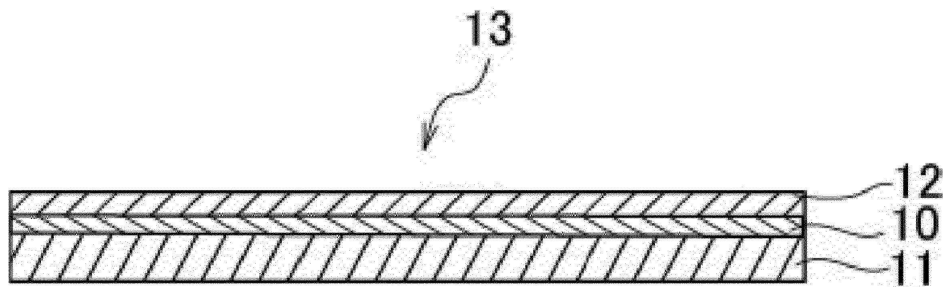
[0301] 또한, 비교예 17에서는, 질화 붕소 응집 입자의 함유량이 50질량% 미만이었기 때문에, 방열성을 충분히 높게 할 수 없었다.

부호의 설명

[0302]	10: 절연성 시트의 경화물	11: 금속 베이스판
	12: 금속판	13: 적층체
	14: 반도체 소자	15: 반도체 장치
	16: 접속 도전부	17: 와이어
	19: 봉지 수지	20: 리드

도면

도면1



도면2

