

(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
2017年1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/010403 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/40 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070167
- (22) 国際出願日: 2016年7月7日(07.07.2016)
- (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 2015-138447 2015年7月10日(10.07.2015) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 賢治(TANAKA, Kenji); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 片木 秀行(KATAGI, Hideyuki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 竹澤 由高(TAKEZAWA, Yoshitaka); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: EPOXY RESIN MOLDING MATERIAL, MOLDED PRODUCT AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂成形材料、成形物及び硬化物

(57) Abstract: Provided is an epoxy resin molding material containing an epoxy resin, a curing agent and an inorganic filler, said curing agent including dibenzo[g,p]chrysene having at least two substituents that are independently a hydroxyl group or an amino group.

(57) 要約: エポキシ樹脂、硬化剤及び無機充填材を含有し、前記硬化剤が、それぞれ独立に水酸基又はアミノ基である少なくとも2つの置換基を有するジベンゾ [g, p] クリセンを含むエポキシ樹脂成形材料。



WO 2017/010403 A1

明 細 書

発明の名称：エポキシ樹脂成形材料、成形物及び硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂成形材料、成形物及び硬化物に関する。

背景技術

[0002] 産業用及び自動車用のモーター、インバーター等の装置に用いられる絶縁材料には、絶縁性能の高さ、成形の容易さ、耐熱性等の観点から、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が広く使用されている。近年、これらの装置の高出力化及び小型化が急速に進み、絶縁材料に求められる特性のレベルもかなり高くなっている。特に、小型化に伴い高密度化された導体から発生する発熱量が増大する傾向にあり、いかに熱を放散させるかが重要な課題となっている。そこで、熱硬化性樹脂の成形後の熱伝導性を向上させる方策が種々試みられている。

[0003] 熱硬化性樹脂の成形後の熱伝導性を向上させる手法のひとつとして、高熱伝導性の充填材を熱硬化性樹脂に混合することが挙げられる（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-13759号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 熱硬化性樹脂に無機充填材を混合する場合、その量が増加するに従って樹脂組成物の粘度が上昇し、作業性が悪化したり、無機充填材の分散性が低下したりする傾向にある。従って、熱硬化性樹脂に混合しうる無機充填材の量を増加させることができれば、成形後の熱伝導性の一層の向上が期待できる。さらには、耐熱性等の他の特性の向上も望まれている。

本発明はかかる状況に鑑みなされたもので、成形後の熱伝導性及び耐熱性

に優れるエポキシ樹脂成形材料並びにこれを用いた成形物及び硬化物を提供することを課題とする。

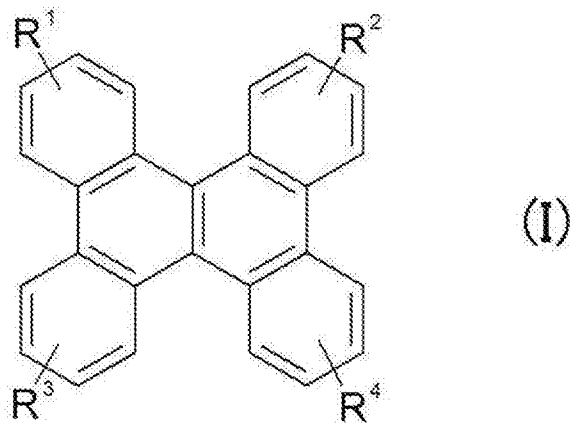
課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

<1>エポキシ樹脂、硬化剤及び無機充填材を含有し、前記硬化剤が、それぞれ独立に水酸基又はアミノ基である少なくとも2つの置換基を有するジベンゾ [g, p] クリセンを含むエポキシ樹脂成形材料。

<2>前記ジベンゾ [g, p] クリセンが、下記一般式 (I) で表わされる化合物である、<1>に記載のエポキシ樹脂成形材料。

[0007] [化1]



[0008] (式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子又は1価の基であり、 $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも2つは各々独立に水酸基又はアミノ基である。)

<3>一般式 (I) において、 $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも2つが水酸基である、<2>に記載のエポキシ樹脂成形材料。

<4>一般式 (I) において、 $R^1 \sim R^4$ の全てが水酸基である、<2>又は<3>に記載のエポキシ樹脂成形材料。

<5>一般式 (I) で表わされる化合物の前記硬化剤の全体における割合が20質量%以上である、<2>~<4>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂成形材料。

<6>前記エポキシ樹脂がメソゲン骨格を有するエポキシ樹脂を含む、<1>~<5>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂成形材料。

<7>前記メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂の前記エポキシ樹脂の全体における割合が50質量%以上である、<6>に記載のエポキシ樹脂成形材料。

<8>前記メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂の前記エポキシ樹脂の全体における割合が90質量%以上である、<6>又は<7>に記載のエポキシ樹脂成形材料。

<9>さらにシランカップリング剤を含む、<1>~<8>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂成形材料。

<10>前記シランカップリング剤がフェニル基を有するシランカップリング剤を含む、<9>に記載のエポキシ樹脂成形材料。

<11>前記フェニル基を有するシランカップリング剤が、フェニル基がケイ素原子に直接結合した構造を有する、<10>に記載のエポキシ樹脂成形材料。

<12>前記無機充填材の比表面積あたりの前記シランカップリング剤由来のケイ素原子の付着量が 5.0×10^{-6} モル/ m^2 ~ 10.0×10^{-6} モル/ m^2 である、<9>~<11>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂成形材料。

<13>前記無機充填材が、酸化マグネシウム及びアルミナからなる群より選択される少なくとも1種を含む、<1>~<12>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂成形材料。

<14>前記無機充填材の含有率が、前記無機充填材の固形分中において60体積%~90体積%である<1>~<13>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂成形材料。

<15>A-ステージ状態にある、<1>~<14>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂成形材料。

<16>180℃で1時間加熱後の質量減少率が0.1質量%以下である、<15>に記載のエポキシ樹脂成形材料。

<17><1>~<16>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂成形材料を

成形することによって作製される成形物。

<18><17>に記載の成形物を熱処理することによって作製される硬化物。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、成形後の熱伝導性及び耐熱性に優れるエポキシ樹脂成形材料並びにこれを用いた成形物及び硬化物が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

[0011] 本明細書において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本明細書において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本明細書において組成物中の各成分の含有率は、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率を意味する。

本明細書において組成物中の各成分の粒子径は、組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

本明細書において「層」との語には、当該層が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

[0012] <エポキシ樹脂成形材料>

本実施の形態のエポキシ樹脂成形材料は、エポキシ樹脂、硬化剤及び無機

充填材を含有し、前記硬化剤が、それぞれ独立に水酸基又はアミノ基である少なくとも2つの置換基を有するジベンゾ [g, p] クリセン（以下、特定硬化剤ともいう）を含む。

[0013] 本発明者らの検討により、硬化剤として特定硬化剤を用いた場合は、従来の硬化剤を用いた場合と比べてエポキシ樹脂成形材料の流動性を損なうことなく、無機充填材の量を増加できることがわかった。このことは、エポキシ樹脂成形材料の成形後の熱伝導性の向上を可能にすることを示している。

さらに本発明者らの検討により、硬化剤として特定硬化剤を用いた場合は、従来の硬化剤を用いた場合と比べて、成形後のガラス転移点（T_g）が高いことがわかった。このことは、成形後の耐熱性に優れることを示している。また、従来の硬化剤を用いた場合と比べて、エポキシ樹脂成形材料を成形後に金型から外した状態の成形物のガラス転移点と、成形物を熱処理して得た硬化物のガラス転移点との差が小さいことがわかった。このことは、成形後に金型から外した状態でも熱処理後の状態に近い耐熱性が達成されていること、ひいては成形後の熱処理工程の短縮又は省略が可能であることを示している。

[0014] 以下、本実施の形態のエポキシ樹脂成形材料に含有される各成分について詳細に説明する。

－エポキシ樹脂－

エポキシ樹脂成形材料に含まれるエポキシ樹脂の種類は特に制限されない。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、水素添加したビスフェノールA型エポキシ樹脂、水素添加したビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、及び反応性希釈剤とよばれるエポキシ基を1つだけ有しているエポキシ樹脂が挙げられる。エポキシ樹脂は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0015] 熱伝導性向上の観点からは、エポキシ樹脂成形材料は、エポキシ樹脂としてメソゲン骨格を有するエポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0016] 本明細書において「メソゲン骨格」とは、液晶性を発現する可能性のある分子構造を意味する。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、それらの誘導体等を含む分子構造が挙げられる。メソゲン骨格を有しているエポキシ樹脂は高次構造を形成し易く、成形物としたときの熱伝導率をより高くできる傾向にある。ここで、高次構造とは、その構成要素がミクロに配列している状態のことであり、例えば、結晶相及び液晶相が相当する。このような高次構造が存在しているか否かは、偏光顕微鏡での観察によって容易に判断することが可能である。すなわち、クロスニコル状態での観察において、偏光解消による干渉模様が見られる場合は高次構造が存在していると判断できる。高次構造は、通常は樹脂中に島状に存在しており、ドメイン構造を形成している。そして、ドメイン構造を形成している島のそれぞれを高次構造体という。高次構造体を構成する構造単位同士は、一般的には共有結合で結合されている。

[0017] メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂の具体例は、例えば、特許4 1 1 8 6 9 1号明細書に記載されている。以下に、メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂の具体例を示すが、本実施の形態はこれらに限定されない。

メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂としては、ビフェニル型エポキシ樹脂、1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-1-シクロヘキセン、1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-ベンゼン、trans-4-{4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル}シクロヘキシル=4-(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゾエート等が挙げられる。「=」はエステル形成部分を示す。

ビフェニル型エポキシ樹脂は、ビフェノール化合物にエピクロルヒドリンを公知の方法で反応させることによって得られる。このようなビフェニル型エポキシ樹脂としては、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ビフェニル等が挙げられ、YL-6121H(三菱化学株式会社製)等が市販品として入手可能である。

メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂のエポキシ当量は、 $130\text{ g/eq} \sim 500\text{ g/eq}$ が好ましく、 $135\text{ g/eq} \sim 400\text{ g/eq}$ がより好ましく、 $140\text{ g/eq} \sim 300\text{ g/eq}$ がさらに好ましい。

[0018] メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂は、一部を硬化剤等により部分的に反応させたプレポリマーの状態であってもよい。メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂は一般に結晶化し易く、溶媒への溶解度も低いものが多いが、メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂の一部を重合させると結晶化が抑制される傾向にある。このため、プレポリマーの状態とすることで成形材料の成形性が向上する場合がある。

[0019] 本実施の形態のエポキシ樹脂成形材料においてエポキシ樹脂がメソゲン骨格を有するエポキシ樹脂を含む場合、メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂のエポキシ樹脂の全体における割合は50質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。

[0020] ー硬化剤ー

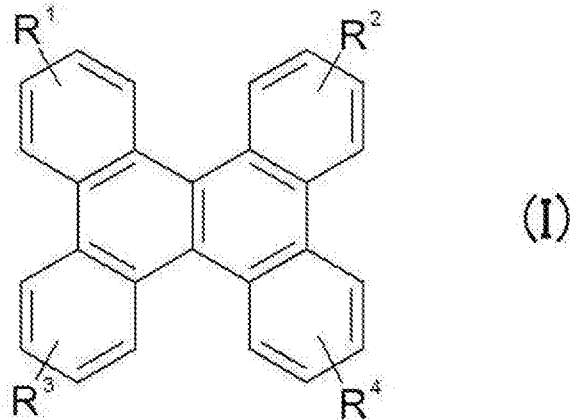
エポキシ樹脂成形材料に含まれる硬化剤は、それぞれ独立に水酸基又はアミノ基である少なくとも2つの置換基を有するジベンゾ [g, p] クリセン (以下、特定硬化剤ともいう) を含む。少なくとも2つの置換基は、ジベンゾ [g, p] クリセンの互いに異なる縮合芳香環にそれぞれ位置することが好ましい。また、少なくとも2つの置換基の数は、2~4であることが好ましく、4であることがより好ましい。

[0021] 成形後の耐熱性の観点からは、特定硬化剤は少なくとも2つの水酸基を有するジベンゾ [g, p] クリセンであることが好ましく、4つの水酸基を有するジベンゾ [g, p] クリセンであることがより好ましく、互いに異なる縮合芳香環にそれぞれ位置する4つの水酸基を有するジベンゾ [g, p] クリセンであることがさらに好ましい。特定硬化剤は、1種を単独で用いても

、2種以上を併用してもよい。

[0022] 特定硬化剤は、下記一般式(1)で表わされる化合物であることが好ましい。当該化合物の詳細については、例えば、特開2014-152164号公報を参照することができる。

[0023] [化2]



[0024] (式中、R¹~R⁴は各々独立に水素原子又は1価の基であり、R¹~R⁴のうちの少なくとも2つは各々独立に水酸基又はアミノ基である。)

[0025] 上記一般式(1)中、1価の基は特に制限されない。1価の基としては、例えば、水酸基、アミノ基、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が挙げられる。中でも水酸基、アミノ基及び脂肪族炭化水素基が好ましく、水酸基及びアミノ基がより好ましい。脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基の炭素数は、それぞれ独立に、例えば1~10であってよく、1~5であることが好ましく、1~3であることがより好ましい。

[0026] 成形後の耐熱性の観点からは、上記一般式(1)中、R¹~R⁴のうち少なくとも2つが水酸基であることが好ましく、R¹~R⁴の全てが水酸基であることがより好ましい。

[0027] 本実施の形態のエポキシ樹脂成形材料は、硬化剤として特定硬化剤以外の硬化剤を含有してもよい。その他の硬化剤としては、通常用いられるものを特に制限なく用いることができ、フェノール化合物、フェノール化合物をノボラック化したフェノール樹脂等を用いることができる。

[0028] 硬化剤が特定硬化剤と、特定硬化剤以外の硬化剤とを含む場合、特定硬化剤の硬化剤全体における割合は20質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。

[0029] エポキシ樹脂成形材料中の硬化剤の含有量は特に制限されない。例えば、硬化剤に含有される活性水素の当量数と、エポキシ樹脂に含有されるエポキシ基の当量数との比（活性水素／エポキシ基）が0.5～2となることが好ましく、0.8～1.2となることがより好ましい。

[0030] ー硬化促進剤ー

エポキシ樹脂成形材料は、硬化促進剤を含有してもよい。硬化剤と硬化促進剤とを併用することで、エポキシ樹脂成形材料の硬化が促進される。硬化促進剤の種類及び配合量は特に限定されず、反応速度、反応温度、保管性等の観点から、適切なものを選択することができる。

[0031] 硬化促進剤の具体例としては、イミダゾール化合物、有機リン化合物、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。硬化促進剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0032] 耐熱性の観点からは、有機リン化合物が好ましい。有機リン化合物としては、有機ホスフィン化合物、有機ホスフィン化合物に無水マレイン酸、1,4-ベンゾキノ、2,5-トルキノ、1,4-ナフトキノ、2,3-ジメチルベンゾキノ、2,6-ジメチルベンゾキノ、2,3-ジメトキシ-5-メチル-1,4-ベンゾキノ、2,3-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノ、フェニル-1,4-ベンゾキノ等のキノ化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂などの 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、及び有機ホスフィン化合物とテトラフェニルボレート、テトラ-p-トリルボレート、テトラ-n-ブチルボレート等の有機ボロン化合物との錯体からなる群より選択される少なくとも1つがより好ましい。

[0033] 有機ホスフィン化合物としては、具体的には、トリフェニルホスフィン、

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、ジアルキルアリーールホスフィン、アルキルジアリールホスフィン等が挙げられる。

[0034] エポキシ樹脂成形材料が硬化促進剤を含む場合、エポキシ樹脂成形材料中の硬化促進剤の含有率は特に制限されない。流動性及び成形性の観点からは、硬化促進剤の含有率は、エポキシ樹脂と硬化剤の合計質量の0.1質量%～1.5質量%であることが好ましく、0.2質量%～1質量%であることがより好ましい。

[0035] ー無機充填材ー

エポキシ樹脂成形材料は、無機充填材を含む。これにより、高熱伝導性を達成することができる。無機充填材は、絶縁性であることが好ましい。本明細書において無機充填材の「絶縁性」とは、数百ボルト～数千ボルト程度の電圧をかけても無機充填材自体が電流を流さない性質のことをいい、電子に占有された最もエネルギー準位の高い価電子帯からその上にある次のバンド（伝導帯）までが大きなエネルギーギャップで隔てられているために有する性質である。

[0036] 無機充填材として具体的には、窒化ホウ素、アルミナ、シリカ、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム等が挙げられる。中でも、流動性、熱伝導性及び電気絶縁性の観点から、酸化マグネシウム及びアルミナからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。また、流動性を妨げない範囲で、窒化ホウ素、シリカ、窒化アルミニウム等をさらに含有してもよい。

[0037] 無機充填材に占める、酸化マグネシウム及びアルミナからなる群より選択

される少なくとも1種の無機充填材の割合は、50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

[0038] 無機充填材は、横軸に粒子径を、縦軸に頻度をとった粒度分布曲線を描いた場合に単一のピークを有していてもよく、複数のピークを有していてもよい。粒度分布曲線が複数のピークを有する無機充填材を用いることで、無機充填材の充填性が向上し、エポキシ樹脂成形材料の硬化物としての熱伝導性が向上する傾向にある。

[0039] 無機充填材が粒度分布曲線を描いたときに単一のピークを有する場合、無機充填材の重量累積粒度分布の小粒径側からの累積50%に対応する平均粒子径(D50)は、熱伝導性の観点から、 $0.1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}\sim 70\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0040] 粒度分布曲線が複数のピークを有する無機充填材は、例えば、異なる平均粒子径を有する2種以上の無機充填材を組み合わせることで構成できる。

[0041] 本実施の形態において、無機充填材の平均粒子径は、レーザー回折法を用いて測定され、重量累積粒度分布曲線を小粒径側から描いた場合に、重量累積が50%となる粒子径に対応する。レーザー回折法を用いた粒度分布測定は、レーザー回折散乱粒度分布測定装置(例えば、ベックマン・コールター製、LS230)を用いて行うことができる。

[0042] 無機充填材の比表面積は特に制限されず、例えば $0.01\ \text{m}^2/\text{g}\sim 2\ \text{m}^2/\text{g}$ から選択することができ、 $0.1\ \text{m}^2/\text{g}\sim 1.5\ \text{m}^2/\text{g}$ から選択することが好ましい。

本実施の形態において、無機充填材の比表面積は、BET法により測定される値である。BET法とは、窒素(N_2)、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)等の不活性気体分子を固体粒子に吸着させ、吸着した気体分子の量から固体粒子の比表面積を測定する気体吸着法である。比表面積の測定は、比表面積細孔分布測定装置(例えば、ベックマン・コールター製、SA3100)を用いて行うことができる。

[0043] エポキシ樹脂成形材料中の無機充填材の含有率は、特に制限されない。熱伝導性及び成形性の観点からは、エポキシ樹脂成形材料の固形分の全体積を100体積%とした場合に、60体積%～90体積%であることが好ましく、70体積%～85体積%であることがより好ましい。無機充填材の含有率が60体積%以上であることで、より高い熱伝導性が達成される傾向にある。一方、無機充填材の含有率が90体積%以下であることで、エポキシ樹脂成形材料の成形性に優れる傾向にある。

[0044] 本実施の形態においてエポキシ樹脂成形材料の固形分とは、エポキシ樹脂成形材料から有機溶剤等の揮発性成分を除いた残りの成分を意味する。

[0045] 本実施の形態においてエポキシ樹脂成形材料中の無機充填材の含有率（体積%）は、次式により求めた値とする。

$$\text{無機充填材含有率（体積\%）} = \{ (C_w / C_d) / ((A_w / A_d) + (B_w / B_d) + (C_w / C_d) + (D_w / D_d)) \} \times 100$$

ここで、各変数は以下の通りである。

A_w : エポキシ樹脂の質量組成比（質量%）

B_w : 硬化剤の質量組成比（質量%）

C_w : 無機充填材の質量組成比（質量%）

D_w : その他の成分（任意成分）の質量組成比（質量%）

A_d : エポキシ樹脂の比重

B_d : 硬化剤の比重

C_d : 無機充填材の比重

D_d : その他の成分（任意成分）の比重

[0046] シランカップリング剤

エポキシ樹脂成形材料は、シランカップリング剤を含んでもよい。シランカップリング剤を含むことで、無機充填材の表面とその周りを取り囲むエポキシ樹脂との間で相互作用を生じさせ、流動性が向上し、高熱伝導化が達成され、さらには水分の浸入を妨げることにより絶縁信頼性が向上する傾向にある。

- [0047] シランカップリング剤の種類は特に制限されず、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。中でも、フェニル基を含有するシランカップリング剤が好ましい。フェニル基を含有するシランカップリング剤は、メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂と相互作用しやすい。このため、エポキシ樹脂成形材料がエポキシ樹脂としてメソゲン骨格を有するエポキシ樹脂を含む場合に、フェニル基を含有するシランカップリング剤を用いることで、より優れた熱伝導性が達成される傾向にある。
- [0048] フェニル基を含有するシランカップリング剤の種類は特に限定されない。具体例としては、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。フェニル基を含有するシランカップリング剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。
- [0049] シランカップリング剤に占めるフェニル基を有するシランカップリング剤の割合は、50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。
- [0050] 無機充填材の表面とその周りを取り囲むエポキシ樹脂とを接近させ、優れた熱伝導性を達成する観点からは、フェニル基を有するシランカップリング剤は、フェニル基がケイ素原子に直接結合しているシランカップリング剤を含むことがより好ましい。
- [0051] フェニル基を有するシランカップリング剤に占めるフェニル基がケイ素原子に直接結合しているシランカップリング剤の割合は、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。

- [0052] エポキシ樹脂成形材料がシランカップリング剤を含む場合、シランカップリング剤は、無機充填材の表面に付着した状態で存在していても、無機充填材の表面に付着しない状態で存在していても、双方が混在していてもよい。成形性の観点からは、シランカップリング剤の少なくとも一部が無機充填材の表面に付着していることが好ましく、シランカップリング剤の少なくとも一部が分子中のケイ素原子を介して無機充填材の表面に付着していることがより好ましい。シランカップリング剤の少なくとも一部が無機充填材の表面に付着しているか否かは、後述する「無機充填材の比表面積あたりのシランカップリング剤由来のケイ素原子の付着量の測定方法」によって調べることができる。
- [0053] シランカップリング剤の少なくとも一部が無機充填材の表面に付着している場合、無機充填材の比表面積あたりのシランカップリング剤由来のケイ素原子の付着量は、 5.0×10^{-6} モル/ m^2 ～ 10.0×10^{-6} モル/ m^2 が好ましく、 5.5×10^{-6} モル/ m^2 ～ 9.5×10^{-6} モル/ m^2 がより好ましく、 6.0×10^{-6} モル/ m^2 ～ 9.0×10^{-6} モル/ m^2 がさらに好ましい。
- [0054] 本明細書において「無機充填材の比表面積あたりのシランカップリング剤由来のケイ素原子の付着量」とは、無機充填材 1 g に含まれるシランカップリング剤由来のケイ素原子の量 A (モル) を無機充填材 1 g あたりの表面積 B (m^2) で除した値 (A/B) を意味する。
- [0055] 無機充填材の比表面積あたりのシランカップリング剤由来のケイ素原子の付着量の測定方法は、以下の通りである。
- まず、無機充填材の比表面積の測定法としては、主に BET 法が適用される。BET 法とは、窒素 (N_2)、アルゴン (Ar)、クリプトン (Kr) 等の不活性気体分子を固体粒子に吸着させ、吸着した気体分子の量から固体粒子の比表面積を測定する気体吸着法である。比表面積の測定は、比表面積細孔分布測定装置 (例えば、ベックマン・コールター製、SA3100) を用いて行うことができる。

[0056] さらに、無機充填材の表面に存在するシランカップリング剤由来のケイ素原子を定量する。定量方法としては、 ^{29}Si CP/MAS 固体 NMR（核磁気共鳴）、蛍光 X 線分析等が用いられる。

核磁気共鳴装置（例えば、日本電子株式会社製、JNM-ECA700）は高い分解能を有するため、エポキシ樹脂成形材料が無機充填材としてシリカを含む場合でも、無機充填材としてのシリカ由来のケイ素原子と、シランカップリング剤由来のケイ素原子とを区別することが可能である。

エポキシ樹脂成形材料がシランカップリング剤由来のケイ素原子以外のケイ素原子を含まない場合は、蛍光 X 線分析装置（例えば、株式会社リガク製、Supermini200）によってもシランカップリング剤由来のケイ素原子を定量することができる。

[0057] 上述のようにして得られた無機充填材の比表面積と、無機充填材の表面に存在するシランカップリング剤由来のケイ素原子の量とに基づき、無機充填材の比表面積あたりのシランカップリング剤由来のケイ素原子の付着量が算出される。

[0058] 上記測定を行うにあたり、エポキシ樹脂成形材料に含まれている無機充填材は、例えば、以下に挙げる方法によってエポキシ樹脂成形材料から取り出すことができる。

(1) エポキシ樹脂成形材料を磁気製のるつぼに入れ、マッフル炉等で加熱（例えば 600°C ）して樹脂成分を燃焼させる。

(2) エポキシ樹脂成形材料の樹脂成分を適当な溶媒に溶解させて無機充填材をろ過により回収し、乾燥させる。

[0059] エポキシ樹脂成形材料がシランカップリング剤を含む場合、シランカップリング剤のエポキシ樹脂成形材料への添加方法は、特に制限されない。具体的には、エポキシ樹脂、無機充填材等の他の材料を混合する際にシランカップリング剤も添加するインテグラル法、少量の樹脂に一定量のシランカップリング剤を混合した後、これを無機充填材等の他の材料と混合するマスターバッチ法、エポキシ樹脂等の他の材料と混合する前に、無機充填材とシラン

カップリング剤とを混合してあらかじめ無機充填材の表面にシランカップリング剤を処理する前処理法などが挙げられる。前処理法としては、シランカップリング剤の原液又は溶液を無機充填材とともに高速攪拌により分散させて処理する乾式法と、シランカップリング剤の希薄溶液で無機充填材をスラリー化したり、無機充填材にシランカップリング剤を浸漬したりすることで無機充填材表面にシランカップリング剤処理を施す湿式法とが挙げられる。

[0060] −その他の成分−

エポキシ樹脂成形材料には、上述した成分に加え、その他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、酸化型又は非酸化型のポリオレフィン、カルナバワックス、モンタン酸エステル、モンタン酸、ステアリン酸等の離型剤、シリコンオイル、シリコンゴム粉末等の応力緩和剤、グラスファイバー等の補強材などが挙げられる。

[0061] −エポキシ樹脂成形材料の調製方法−

エポキシ樹脂成形材料の調製方法は、特に制限されない。一般的な手法としては、所定の配合量の成分をミキサー等によって十分混合した後、混合物を溶融混練し、冷却し、粉碎する方法が挙げられる。溶融混練は、例えば、予め70℃〜140℃に加熱してあるニーダー、ミキシングロール、エクストルーダー等で行うことができる。エポキシ樹脂成形材料は、成形条件に合うような寸法及び質量でタブレット化してもよい。

[0062] −エポキシ樹脂成形材料の状態−

エポキシ樹脂成形材料は、A−ステージ状態にあることが好ましい。エポキシ樹脂成形材料がA−ステージ状態にあると、エポキシ樹脂成形材料を熱処理して硬化する際に、エポキシ樹脂成形材料がB−ステージ状態にある場合に比較してエポキシ樹脂と硬化剤との間の硬化反応の際に生ずる反応熱量が多くなり、硬化反応が進行しやすくなる。本明細書において、A−ステージ及びB−ステージなる用語の定義は、JIS K 6800:1985による。

[0063] エポキシ樹脂成形材料がA−ステージ状態にあるか否かは、下記基準によ

り判断される。一定量のエポキシ樹脂成形材料を、当該エポキシ樹脂成形材料に含まれるエポキシ樹脂が可溶性有機溶媒（テトラヒドロフラン、アセトン等）に投入し、一定時間経過後に残存する無機充填材等をろ過によりろ別する。ろ別により得られた残渣の乾燥後の質量と、高温処理後の灰分の質量と、の差が±0.5質量%以内であれば、エポキシ樹脂成形材料がA-ステージ状態であったと判断される。灰分の質量は、JIS K 7250-1:2006の規定に準じて測定し算出される。

または、予めA-ステージ状態と判明したエポキシ樹脂成形材料の一定質量あたりの反応熱をDSC（例えば、パーキンエルマー社製、Pyris 1）により測定し、基準値とする。その後調製したエポキシ樹脂成形材料の一定質量あたりの反応熱の測定値と、前記基準値との差が±5%以内であれば、A-ステージ状態であったと判断される。

[0064] エポキシ樹脂成形材料がA-ステージ状態にある場合、A-ステージ状態のエポキシ樹脂成形材料を180℃で1時間加熱した後の質量減少率が0.1質量%以下であることが好ましい。A-ステージ状態のエポキシ樹脂成形材料を180℃で1時間加熱した後の質量減少率が0.1質量%以下であるということは、A-ステージ状態のエポキシ樹脂成形材料が、所謂「無溶剤型」のエポキシ樹脂成形材料であることを意味する。エポキシ樹脂成形材料が無溶剤型であると、乾燥工程を経ることなくエポキシ樹脂成形材料の成形物を得ることが可能となり、成形物又は硬化物を得るための工程を簡略化できる。

[0065] <成形物及び硬化物>

本実施の形態の成形物は、本実施の形態のエポキシ樹脂成形材料を成形することによって作製される。本実施の形態の硬化物は、本実施の形態の成形物を熱処理（後硬化）することによって作製される。

[0066] エポキシ樹脂成形材料を成形する方法は特に制限されず、プレス成形法等の公知の方法から用途に応じて選択できる。エポキシ樹脂成形材料を成形する方法としてはトランスファー成形法が最も一般的であるが、圧縮成形法等

を用いてもよい。エポキシ樹脂成形材料は、成形後、金型から外した状態でそのまま使用することもできる。本実施の形態の成形物は、従来の成形物に比べ、熱処理を行わない状態でもガラス転移点が十分に高く、耐熱性に優れる傾向にある。

[0067] 成形物を熱処理する方法は特に制限されない。例えば、所望の温度に設定したオープン等を用いて行うことができる。熱処理の条件は、エポキシ樹脂成形材料に含まれるエポキシ樹脂、硬化剤等の成分の種類及び量に応じて選択できる。例えば、熱処理の温度は130℃～200℃が好ましく、150℃～180℃がより好ましい。熱処理の時間は1時間～10時間が好ましく、2時間～6時間がより好ましい。

[0068] 本実施の形態の成形物及び硬化物は、産業用及び自動車用のモーター、インバーター等の装置の他、プリント配線板、半導体素子用封止材等の分野などでも使用できる。

本実施の形態の成形物及び硬化物を半導体素子用封止材として用いる場合、封止された素子を備える電子部品装置としては、例えば、支持体（リードフレーム、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス、シリコンウエハ等の支持部材、実装基板など）の所望の位置に、素子（半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子など）を搭載し、必要な部分を本実施形態の樹脂組成物で封止した電子部品装置が挙げられる。

実施例

[0069] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0070] <エポキシ樹脂成形材料の調製>

エポキシ樹脂成形材料の成分をそれぞれ下記表1～表5に示す質量部で配合し、混練温度80℃、混練時間10分の条件でロール混練を行い、実施例1～実施例11及び比較例1～比較例11のエポキシ樹脂成形材料を作製した。表中の空欄は「配合なし」を表す。

[0071] 実施例 1～5 と比較例 1～5 とではエポキシ樹脂 1 と酸化マグネシウムが、実施例 6～7 と比較例 6～7 とではエポキシ樹脂 1 とアルミナが、実施例 8～9 と比較例 8～9 とではエポキシ樹脂 2 プレポリマーとアルミナが、実施例 10 と比較例 10 とではエポキシ樹脂 1 とエポキシ樹脂 3（併用）とアルミナが、実施例 11 と比較例 11 とではエポキシ樹脂 3 とアルミナが、それぞれ共通の成分となっている。

[0072] 実施例 1～実施例 11 及び比較例 1～比較例 11 のエポキシ樹脂成形材料は、いずれも A－ステージ状態にあった。

また、実施例 1～実施例 11 及び比較例 1～比較例 11 のエポキシ樹脂成形材料を 180℃で 1 時間加熱したところ、質量減少率はいずれも 0.1 質量%以下であった。

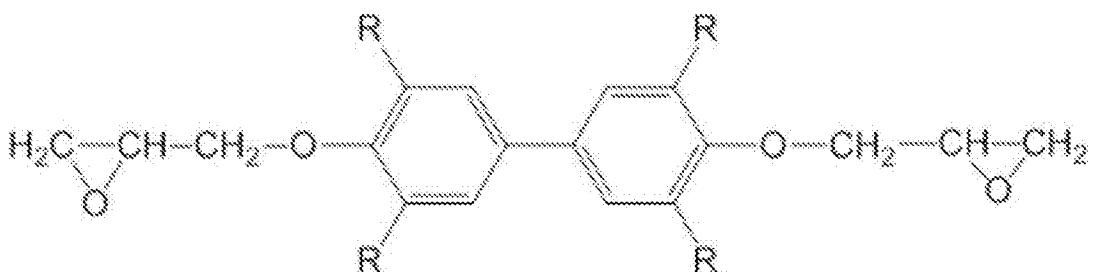
[0073] 以下に用いた原材料とその略号を示す。

[エポキシ樹脂]

・エポキシ樹脂 1

YL6121H（三菱化学株式会社製、下記式中において R が H である化合物と、下記式中において R が CH₃ である化合物とを約 1：1 の割合で含む混合物、エポキシ当量：172 g / eq）

[0074] [化3]

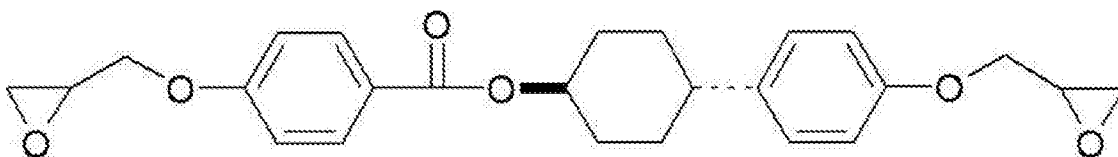


[0075] ・エポキシ樹脂 2

trans-4- {4- (2, 3-エポキシプロポキシ) フェニル} シクロヘキシル = 4- (2, 3-エポキシプロポキシ) ベンゾエート（下記構造で表される化合物、特許第 5471975 号公報参照、エポキシ当量：21

2 g / e q)

[0076] [化4]



[0077] ・エポキシ樹脂3（メソゲン骨格を有しないビスフェノールF型エポキシ樹脂）

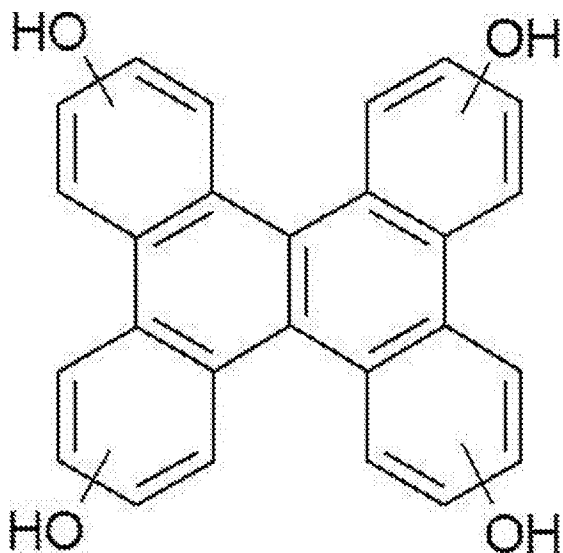
YSLV-80XY（新日鉄住金化学株式会社製、エポキシ当量：195 g / e q）

[0078] [硬化剤]

・硬化剤1

テトラヒドロキシジベンゾ [g, p] クリセン（下記構造で表される化合物、特開2014-152164号公報参照、水酸基当量：98 g / e q）

[0079] [化5]



[0080] ・硬化剤2

H-100（明和化成株式会社製、水酸基当量106 g / e q）フェノールノボラック樹脂

[0081] [無機充填材]

- ・パイロキスマ 3350 (酸化マグネシウム、協和化学工業株式会社製、平均粒子径 $50 \mu\text{m}$ 、比表面積 $0.1 \text{m}^2/\text{g}$)
- ・パイロキスマ 3320 (酸化マグネシウム、協和化学工業株式会社製、平均粒子径 $20 \mu\text{m}$ 、比表面積 $0.2 \text{m}^2/\text{g}$)
- ・スターマグ SL (酸化マグネシウム、神島化学工業株式会社製、平均粒子径 $8 \mu\text{m}$ 、比表面積 $1 \text{m}^2/\text{g}$)
- ・AL 35-63 (アルミナ、新日鉄住金マテリアルズ株式会社製、平均粒子径 $50 \mu\text{m}$ 、比表面積 $0.1 \text{m}^2/\text{g}$)
- ・AL 35-45 (アルミナ、新日鉄住金マテリアルズ株式会社製、平均粒子径 $20 \mu\text{m}$ 、比表面積 $0.2 \text{m}^2/\text{g}$)
- ・AX 3-32 (アルミナ、新日鉄住金マテリアルズ株式会社製、平均粒子径 $4 \mu\text{m}$ 、比表面積 $1 \text{m}^2/\text{g}$)

[0082] [シランカップリング剤]

- ・KBM-202SS (ジフェニルジメトキシシラン、信越化学工業株式会社製、分子量 244)
- ・KBM-573 (3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業株式会社製、分子量 255)
- ・KBM-403 (3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業株式会社製、分子量 236)

[0083] [硬化促進剤]

- ・TPP (トリフェニルホスフィン、北興化学株式会社製)

[0084] [離型剤]

- ・モンタン酸エステル (リコワックス E、クラリアントジャパン社製)

[0085] (エポキシ樹脂 2 プレポリマーの合成)

実施例 8、9 及び比較例 8、9 で使用したエポキシ樹脂 2 プレポリマーは、以下の方法により合成した。

500 mL の三口フラスコに、エポキシ樹脂 2 を 50 g (0.118mol)

1) 量り取り、そこに溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを80 g 添加した。三口フラスコに冷却管及び窒素導入管を設置し、溶媒に漬かるように攪拌羽を取り付けた。この三口フラスコを120℃のオイルバスに浸漬し、攪拌を開始した。数分後にエポキシ樹脂2が溶解し、透明な溶液になったことを確認した後に、ヒドロキノン1.70 g (0.0153 mol) フラスコに添加し、さらにトリフェニルホスフィン0.5 g 添加し、120℃のオイルバス温度で加熱を継続した。5時間加熱を継続した後に、反応溶液からプロピレングリコールモノメチルエーテルを減圧留去し、残渣を室温まで冷却することにより、エポキシ樹脂2プレポリマーを得た。なお、このエポキシ樹脂2プレポリマーには、一部のプロピレングリコールモノメチルエーテルと、プレポリマーになっていない未反応のエポキシ樹脂2とが含まれている。

[0086] エポキシ樹脂2プレポリマーの固形分量を加熱減量法により測定したところ、99.6質量%であった。なお、固形分量は、エポキシ樹脂2プレポリマーをアルミ製のカップに1.0 g ~ 1.1 g 量り取り、180℃の温度に設定した乾燥機内に30分間放置した後の計測量と、加熱前の計測量とに基づき、次式により算出した。

$$\text{固形分量 (\%)} = (\text{30分間放置した後の計測量 (g)} / \text{加熱前の計測量 (g)}) \times 100$$

[0087] エポキシ樹脂2プレポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定したところ、合成により新たに生成したポリマー成分の数平均分子量は1520、未反応のエポキシ樹脂モノマーを含む範囲の数平均分子量は607であった。

エポキシ樹脂2プレポリマーのエポキシ当量を過塩素酸滴定法により測定したところ、275 g / eq であった。

エポキシ樹脂2プレポリマーの軟化点を環球法により測定したところ、95℃ ~ 105℃であった。

[0088] (シランカップリング剤由来のケイ素原子の付着量の測定)

実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 11 のエポキシ樹脂成形材料について、以下の方法で無機充填材の比表面積あたりのシランカップリング剤由来のケイ素原子の付着量を測定した。

まず、無機充填材の比表面積を BET 法により、比表面積細孔分布測定装置（例えば、ベックマン・コールター製、SA3100）を用いて行った。次いで、無機充填材の表面に存在するシランカップリング剤由来のケイ素原子の定量を、核磁気共鳴装置（日本電子株式会社製、JNM-ECA700）を用いて ^{29}Si CP/MAS 固体 NMR により行った。得られた値から、無機充填材の比表面積あたりのシランカップリング剤由来のケイ素原子の付着量を算出した。無機充填材は、エポキシ樹脂成形材料を磁気製のるつぼに入れ、マッフル炉で 600°C に加熱して樹脂成分を燃焼させることにより取り出した。

[0089]（成形物の作製）

実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 11 のエポキシ樹脂成形材料を、トランスファー成形機により、成形圧力 20MPa とし、 180°C で 300 秒又は 140°C で 900 秒の条件で成形して成形物を作製した。表中の「成形温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）」の欄の数値は、成形温度を示す。

[0090]（流動距離の測定）

成形時のエポキシ樹脂成形材料の流動性を示す指標として、スパイラルフローを測定した。測定方法は、EMMI-1-66 に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて、エポキシ樹脂成形材料を上記条件で成形し、流動距離（cm）を求めた。また、表 1 ~ 表 5 の「成形可否」とは、エポキシ樹脂成形材料が流動して金型に充填された場合を「可」、未充填部分が残る場合を「否」とした。

[0091]（硬化物の作製）

作製した成形物に対し、 180°C で 5 時間の熱処理（後硬化）を行って硬化物を作製した。表中の「後硬化有無」の欄が「有」であるものは評価対象が硬化物であることを、「無」であるものは評価対象が成形物である（後硬

化を行っていない) ことを、「-」は「成形可否」が「否」であり以降の評価を行わなかったことをそれぞれ示す。

[0092] (ガラス転移点 (T_g) の測定)

成形物又は硬化物を切断して5 mm×50 mm×3 mmの直方体を作製し、動的粘弾性測定装置 (TAインストルメント製のRSA-G2を使用) にて三点曲げ振動試験治具を用い、周波数: 1 Hz、昇温速度: 5 °C/分の条件で、40~300 °Cの温度範囲で動的粘弾性を測定した。ガラス転移温度 (T_g) は、上記方法で得られた貯蔵弾性率と損失弾性率の比より求められる $\tan \delta$ において、ピークトップ部分の温度とした。

[0093] (密度の測定)

成形物又は硬化物を切断して10 mm角の立方体を作製し、アルキメデス法により密度 (g/cm³) を測定した。

[0094] (熱伝導率の測定)

成形物又は硬化物を切断して10 mm角の立方体を作製し、グラファイトスプレーにて黒化処理した。その後、キセノンフラッシュ法 (NETZSCH社製のLFA447 nanoflashを使用) にて熱拡散率を評価した。この値と、アルキメデス法で測定した密度と、DSC (パーキンエルマー製のPyris 1を使用) にて測定した比熱との積から、成形物又は硬化物の熱伝導率 (W/(m·K)) を求めた。

[0095]

[表1]

項目(原材料の単位は質量部)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
エポキシ樹脂	エポキシ樹脂1	4.59	4.59	4.70	4.70	4.13
硬化剤	硬化剤1	0.57	0.57	2.73	2.73	2.40
	硬化剤2	2.27	2.27			
硬化促進剤	TPP	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
シランカップリング剤	KBM-202SS	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
離型剤	モノ酸エステル	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
酸化マグネシウム	パイオクス3350	64.06	64.06	64.06	64.06	64.69
	パイオクス3320	18.30	18.30	18.30	18.30	18.48
	スターマグSL	9.15	9.15	9.15	9.15	9.24
充填材含有率(体積%)		78	78	78	78	80
シランカップリング剤由来のケイ素原子の付着量($\times 10^{-2}$ モル/m ²)		6.2	6.2	6.2	6.2	6.2
成形温度(°C)		180	180	180	180	180
流動距離(cm)		78	78	85	85	70
成形可否		可	可	可	可	可
後硬化(180°C/5時間)有無		無	有	無	有	有
成形物又は成形硬化物の特性	Tg (°C)	180	184	267	268	265
	密度(g/cm ³)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.05
	熱伝導率(W/(m·K))	9.6	9.6	10.3	10.3	12.2

[0096]

[表2]

項目(原材料の単位は質量部)		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	エポキシ樹脂1	4.56	4.56	4.01	4.01	4.01
硬化剤	硬化剤1					
	硬化剤2	2.87	2.87	2.52	2.52	2.52
硬化促進剤	TPP	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
シランカップリング剤	KBM-202SS	0.03	0.03	0.03		
	KBM-573				0.03	
	KBM-403					0.03
離型剤	モンタン酸エステル	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
酸化マグネシア	パイロシマ3350	64.06	64.06	64.69	64.69	64.69
	パイロシマ3320	18.30	18.30	18.48	18.48	18.48
	スターマクSL	9.15	9.15	9.24	9.24	9.24
充填材含有率(体積%)		78	78	80	80	80
シランカップリング剤由来の ケイ素原子の付着量($\times 10^{-4}$ モル/m ²)		6.2	6.2	6.2	5.9	6.4
成形温度(°C)		180	180	180	180	180
流動距離(cm)		63	63	40	34	29
成形可否		可	可	否	否	否
後硬化(180°C/5時間)有無		無	有	-	-	-
成形物又は成形 硬化物の特性	Tg (°C)	140	160	-	-	-
	密度(g/cm ³)	3.00	3.00	-	-	-
	熱伝導率 (W/(m·K))	8.5	8.8	-	-	-

[0097]

[表3]

項目(原材料の単位は質量部)		実施例 6	実施例 7	比較例 6	比較例 7
エポキシ樹脂	エポキシ樹脂1	3.75	3.25	3.64	3.15
硬化剤	硬化剤1	2.18	1.89		
	硬化剤2			2.29	1.98
硬化促進剤	TPP	0.02	0.02	0.02	0.02
シランカップリング剤	KBM-202SS	0.04	0.04	0.04	0.04
離型剤	モノリン酸エステル	1.00	1.00	1.00	1.00
充填材	AL35-63	59.19	59.69	59.19	59.69
	AL35-45	16.91	17.06	16.91	17.06
	AX3-32	16.91	17.06	16.91	17.06
充填材含有率(体積%)		80	82	80	82
シランカップリング剤由来のケイ素原子の付着量($\times 10^{-4}$ モル/ m^2)		6.2	6.2	6.2	6.2
成形温度($^{\circ}C$)		180	180	180	180
流動距離(cm)		90	80	66	48
成形可否		可	可	可	否
後硬化(180 $^{\circ}C$ /5時間)有無		有	有	有	-
成形物又は成形硬化物の特性	T _g ($^{\circ}C$)	261	263	160	-
	密度(g/cm^3)	3.32	3.37	3.31	-
	熱伝導率($W/(m \cdot K)$)	9.5	11.8	8.2	-

[0098]

[表4]

項目(原材料の単位は質量部)		実施例 8	実施例 9	比較例 8	比較例 9
球形樹脂	球形樹脂2	4.34	4.34	4.25	4.84
	アクリル				
硬化剤	硬化剤1	1.58	1.58		
	硬化剤2			1.67	1.90
硬化促進剤	TPP	0.02	0.02	0.02	0.02
シランカップリング剤	KBM-202SS	0.04		0.04	0.04
	KBM-573		0.04		
離型剤	モノ酸エステル	1.00	1.00	1.00	1.00
充填	AL35-63	59.19	59.19	59.19	58.67
	AL35-45	16.91	16.91	16.91	16.76
	AX3-32	16.91	16.91	16.91	16.76
充填材含有率(体積%)		80	80	80	78
シランカップリング剤由来の ケイ素原子の付着量($\times 10^{-4}$ モル/m ²)		6.2	5.9	6.2	6.2
成形温度(°C)		140	140	140	140
流動距離(cm)		74	70	44	64
成形可否		可	可	否	可
後硬化(180°C/5時間)有無		有	有	-	有
成形物又は成形 硬化物の特性	Tg (°C)	286	286	-	178
	密度(g/cm ³)	3.32	3.32	-	3.26
	熱伝導率 (W/(m·K))	12.5	12.5	-	9.1

[0099]

[表5]

項目 (原材料の単位は質量部)		実施例 10	比較例 10	実施例1 1	比較例 11
エポキシ樹脂	エポキシ樹脂1	1.92	1.86		
	エポキシ樹脂3	1.92	1.86	3.92	3.81
硬化剤	硬化剤1	2.09		2.01	
	硬化剤2		2.20		2.11
硬化促進剤	TPP	0.02	0.02	0.02	0.02
シランカップリング剤	KBM-573	0.04	0.04		
	KBM-403			0.04	0.04
離型剤	モンタン酸エステル	1.00	1.00	1.00	1.00
フィラー	AL35-63	59.19	59.19	59.19	59.19
	AL35-45	16.91	16.91	16.91	16.91
	AX3-32	16.91	16.91	16.91	16.91
充填材含有率(体積%)		80	80	80	80
シランカップリング剤由来の ケイ素原子の付着量($\times 10^{-4}$ at/m ²)		5.9	5.9	6.4	6.4
成形温度(°C)		180	180	180	180
流動距離 (cm)		90	84	94	87
成形可否		可	可	可	可
後硬化(180°C/5時間)の有無		有	有	有	有
成形物又は成形 硬化物の特性	Tg (°C)	276	154	265	147
	密度(g/cm ³)	3.32	3.32	3.32	3.32
熱伝導率 (W/(m·K))		9.1	8.0	7.2	7.2

[0100] <評価結果の考察>

(1) 硬化剤が特定硬化剤を含む実施例1～11は、硬化剤が特定硬化剤を含まない比較例1～11に比較して、スパイラルフローの流動距離が高い値を示した。中でも比較例3～5、7、8は成形そのものができず、流動距離は50cm未満であった。これらの成形が出来なかった比較例と無機充填材の充填率が等しい実施例5、7～9は、成形可能であった。このことから、

本実施の形態ではエポキシ樹脂成形材料の流動性を損なうことなく、無機充填材の量を増加させることができることがわかった。

[0101] (2) 硬化剤が特定硬化剤を含む実施例 3～11 は、成形物又は硬化物のガラス転移点 (T_g) が 260°C を超えるのに対し、硬化剤が特定硬化剤を含まない比較例 1、2、6、9～11 は成形物又は硬化物のガラス転移点 (T_g) が 180°C 未満であった。このことから、本実施の形態ではガラス転移点 (T_g) が高く、耐熱性に優れる成形物又は硬化物が得られることがわかった。

[0102] (3) 後硬化の有無以外は条件を同じくした場合のガラス転移点 (T_g) の差を比較すると、実施例 1 (後硬化無) と実施例 2 (後硬化有)、および実施例 3 (後硬化無) と実施例 4 (後硬化有) は 5°C 未満であったのに対し、比較例 1 (後硬化無) と比較例 2 (後硬化有) は 20°C であった。このことから、本実施の形態では熱処理を行わない状態でも熱処理を行った状態に近い耐熱性が得られることがわかった。

[0103] (4) エポキシ樹脂がメソゲン骨格を有するエポキシ樹脂 (エポキシ樹脂 1) を含む実施例 10 は、硬化物の熱伝導率が $9.1\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり、エポキシ樹脂がメソゲン骨格を有するエポキシ樹脂を含まない実施例 11 の $7.2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ よりも高かった。このことから、本実施の形態では特定硬化剤と、メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂とを併用することで、成形後の熱伝導率がより向上することがわかった。

[0104] (5) 硬化剤が特定硬化剤を含まず、エポキシ樹脂がメソゲン骨格を有するエポキシ樹脂を含む比較例 10 では硬化物の熱伝導率が $8.0\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり、硬化剤が特定硬化剤を含まず、エポキシ樹脂がメソゲン骨格を有するエポキシ樹脂を含まない比較例 11 では硬化物の熱伝導率が $7.2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり、その差は $0.8\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であった。このことと、実施例 10 及び実施例 11 の熱伝導率の差 ($1.9\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) との比較から、エポキシ樹脂としてメソゲン骨格を有するエポキシ樹脂を用いることによる成形後の熱伝導率の向上効果が特定硬化剤を併用することで増幅す

ることがわかった。

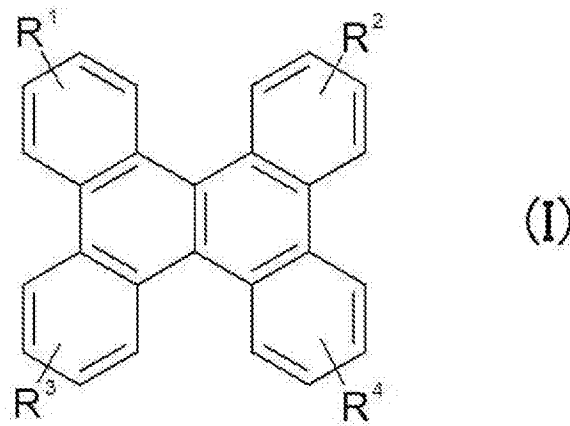
- [0105] 日本国特許出願第2015-138447号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] エポキシ樹脂、硬化剤及び無機充填材を含有し、前記硬化剤が、それぞれ独立に水酸基又はアミノ基である少なくとも2つの置換基を有するジベンゾ [g, p] クリセンを含むエポキシ樹脂成形材料。

[請求項2] 前記ジベンゾ [g, p] クリセンが、下記一般式 (I) で表わされる化合物である、請求項1に記載のエポキシ樹脂成形材料。

[化1]



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子又は1価の基であり、 $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも2つは各々独立に水酸基又はアミノ基である。)

[請求項3] 一般式 (I) において、 $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも2つが水酸基である、請求項2に記載のエポキシ樹脂成形材料。

[請求項4] 一般式 (I) において、 $R^1 \sim R^4$ の全てが水酸基である、請求項2又は請求項3に記載のエポキシ樹脂成形材料。

[請求項5] 一般式 (I) で表わされる化合物の前記硬化剤の全体における割合が20質量%以上である、請求項2～請求項4のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂成形材料。

[請求項6] 前記エポキシ樹脂がメソゲン骨格を有するエポキシ樹脂を含む、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂成形材料。

[請求項7] 前記メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂の前記エポキシ樹脂の全体における割合が50質量%以上である、請求項6に記載のエポキシ樹脂

脂成形材料。

- [請求項8] 前記メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂の前記エポキシ樹脂の全体における割合が90質量%以上である、請求項6又は請求項7に記載のエポキシ樹脂成形材料。
- [請求項9] さらにシランカップリング剤を含む、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂成形材料。
- [請求項10] 前記シランカップリング剤がフェニル基を有するシランカップリング剤を含む、請求項9に記載のエポキシ樹脂成形材料。
- [請求項11] 前記フェニル基を有するシランカップリング剤が、フェニル基がケイ素原子に直接結合した構造を有する、請求項10に記載のエポキシ樹脂成形材料。
- [請求項12] 前記無機充填材の比表面積あたりの前記シランカップリング剤由来のケイ素原子の付着量が 5.0×10^{-6} モル/ m^2 ～ 10.0×10^{-6} モル/ m^2 である、請求項9～請求項11のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂成形材料。
- [請求項13] 前記無機充填材が、酸化マグネシウム及びアルミナからなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1～請求項12のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂成形材料。
- [請求項14] 前記無機充填材の含有率が、前記無機充填材の固形分中において60体積%～90体積%である請求項1～請求項13のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂成形材料。
- [請求項15] Aステージ状態にある、請求項1～請求項14のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂成形材料。
- [請求項16] 180℃で1時間加熱後の質量減少率が0.1質量%以下である、請求項15に記載のエポキシ樹脂成形材料。
- [請求項17] 請求項1～請求項16のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂成形材料を成形することによって作製される成形物。
- [請求項18] 請求項17に記載の成形物を熱処理することによって作製される硬

化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/070167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/40(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G59/40, C08K3/22, C08L63/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-227307 A (Kurogane Kasei Co., Ltd.), 07 November 2013 (07.11.2013), claims; paragraphs [0050] to [0057] <example 9-4> (Family: none)	1-18
Y	WO 2013/065159 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 May 2013 (10.05.2013), claims; paragraphs [0006] to [0015], [0071], [0171] to [0173]; examples & KR 10-2014-0087012 A & CN 103917605 A	1-18

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"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 20 September 2016 (20.09.16)	Date of mailing of the international search report 11 October 2016 (11.10.16)
---	--

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

International application No.

PCT/JP2016/070167

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/065758 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 May 2013 (10.05.2013), claims; paragraphs [0008] to [0015], [0071], [0084], [0198] to [0200]; examples & TW 201333089 A & KR 10-2014-0087015 A & CN 104024332 A	1-18
Y	WO 2013/065759 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 May 2013 (10.05.2013), claims; paragraphs [0007] to [0010], [0192] to [0194]; examples & TW 201333064 A & KR 10-2014-0099870 A & CN 103906785 A	1-18
Y A	JP 2012-214743 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 November 2012 (08.11.2012), claims; paragraph [0124] (Family: none)	10 1-9,11-18
Y A	JP 2000-273286 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 October 2000 (03.10.2000), claims; paragraph [0021] (Family: none)	10 1-9,11-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08G59/40(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08G59/40, C08K3/22, C08L63/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）
 CAplus/REGISTRY (STN)

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
Y	JP 2013-227307 A（黒金化成株式会社）2013.11.07, [特許請求の範囲], [0050]-[0057], <実施例 9-4>（ファミリーなし）	1-18
Y	WO 2013/065159 A1（日立化成株式会社）2013.05.10, 請求の範囲, [0006]-[0015], [0071], [0171]-[0173], 実施例 & KR 10-2014-0087012 A & CN 103917605 A	1-18

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 20.09.2016	国際調査報告の発送日 11.10.2016
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 今井 督 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	5 8 1 2
--	--	-----	---------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2013/065758 A1 (日立化成株式会社) 2013.05.10, 請求の範囲, [0008]-[0015], [0071], [0084], [0198]-[0200], 実施例 & TW 201333089 A & KR 10-2014-0087015 A & CN 104024332 A	1-18
Y	WO 2013/065759 A1 (日立化成株式会社) 2013.05.10, 請求の範囲, [0007]-[0010], [0192]-[0194], 実施例 & TW 201333064 A & KR 10-2014-0099870 A & CN 103906785 A	1-18
Y A	JP 2012-214743 A (日立化成工業株式会社) 2012.11.08, [特許請求の範囲], [0124] (ファミリーなし)	10 1-9, 11-18
Y A	JP 2000-273286 A (日立化成工業株式会社) 2000.10.03, [特許請求の範囲], [0021] (ファミリーなし)	10 1-9, 11-18