

(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  
2024年10月17日(17.10.2024)



(10) 国際公開番号

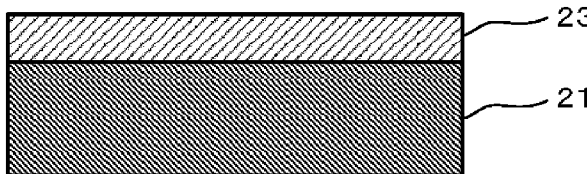
WO 2024/214487 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08G 59/40* (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)  
*B32B 15/08* (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/010424
- (22) 国際出願日: 2024年3月18日(18.03.2024)
- (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 2023-066101 2023年4月14日(14.04.2023) JP
- (71) 出願人: 株式会社有沢製作所 (ARISAWA MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9438610 新潟県上越市南本町1丁目5番5号 Niigata (JP).
- (72) 発明者: 矢野 雅枝 (YANO Masae); 〒9438610 新潟県上越市南本町1丁目5番5号 株式会社有沢製作所内 Niigata (JP). 阿部 佐紀 (ABE Saki); 〒9438610 新潟県上越市南本町1丁目5番5号 株式会社有沢製作所内 Niigata (JP). 外山 裕二 (TOYAMA Yuji); 〒9438610 新潟県上越市南本町1丁目5番5号 株式会社有沢製作所内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 木村 満, 外 (KIMURA Mitsuru et al.); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町二丁目7番地 協販ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION, RESIN SHEET, HEAT DISSIPATION PLATE, METHOD FOR MANUFACTURING RESIN SHEET, AND METHOD FOR MANUFACTURING HEAT DISSIPATION PLATE

(54) 発明の名称: 熱硬化性樹脂組成物、樹脂シート、放熱板、樹脂シートの製造方法、及び放熱板の製造方法

20



(57) Abstract: This thermosetting resin composition includes: an epoxy resin; a curing agent for curing the epoxy resin; an ethylene acrylic copolymer having a glass transition temperature of  $-30^{\circ}\text{C}$  or lower and having a carboxy group in a side chain; a first spherical filler having thermal conductivity of  $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$  or more and an average particle diameter (D50) of  $30\text{--}60\ \mu\text{m}$ ; and a second spherical filler having thermal conductivity of  $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$  or more and an average particle diameter (D50) of  $1\text{--}10\ \mu\text{m}$ . The weight ratio of the total of the first spherical filler and the second spherical filler is  $84\%\text{--}90\%$  by weight based on  $100\%$  by weight of the total solid content. The ratio between the first spherical filler and the second spherical filler is  $55:45$  to  $85:15$ . The content of the ethylene acrylic copolymer is  $700\text{--}1,000$  parts by weight

WO 2024/214487 A1

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

based on 100 parts by weight of the epoxy resin.

(57) 要約: 熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤と、ガラス転移温度が $-30^{\circ}\text{C}$ 以下であり、側鎖にカルボキシ基を有するエチレンアクリル系共重合体と、熱伝導率が $20\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であり、平均粒子径(D50)が $30\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下である第1の球状フィラーと、熱伝導率が $20\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であり、平均粒子径(D50)が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である第2の球状フィラーと、を含む。第1の球状フィラーと第2の球状フィラーとの合計重量割合は、全固形分100重量%に対して84重量%以上90重量%以下である。第1の球状フィラーと第2の球状フィラーとの比率は、55:45~85:15である。エチレンアクリル系共重合体の含有量は、エポキシ樹脂100重量部に対して、700重量部以上1000重量部以下である。

## 明 細 書

発明の名称：

熱硬化性樹脂組成物、樹脂シート、放熱板、樹脂シートの製造方法、及び放熱板の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性樹脂組成物、樹脂シート、放熱板、樹脂シートの製造方法、及び放熱板の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] ICチップ、トランジスタ等の電子部品が多数搭載された装置を駆動すると、電子部品から多くの熱が発生する。そして、この発生した熱を効率よく放熱できないと、熱の影響で電子部品の機能が低下し、装置が誤作動する。この誤作動を防ぐために、電子部品が設置されている基板は、電子部品が設置されている面とは反対の面に、絶縁性及び熱伝導性を有する樹脂シートを介して熱伝導率が高い金属板を備える。この金属板により、樹脂シートを介して電子部品から発生した熱を効率よく放熱することができる。

[0003] 例えば、特許文献1には、金属板と、その上に積層されている絶縁接着層と、更に絶縁接着層の上に積層されている銅箔と、から構成される金属ベース基板が開示されている。また、特許文献1には、絶縁接着層として使用できる、エポキシ樹脂と、硬化剤と、エポキシ樹脂と相溶し重量平均分子量が3万以上の高分子量樹脂と、ガラス転移温度が0℃以下であり反応性の官能基を有し重量平均分子量が10万以上の高分子量樹脂と、硬化促進剤と、粒径が小さい無機フィラーと、を含む接着剤組成物が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開平10-242606号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

- [0005] このような金属ベース基板は、ヒートサイクル特性に劣る可能性がある。具体的には、銅箔をエッチングして形成された回路の上に電子部品を設置した金属ベース基板についてヒートサイクル試験を行うと、温度変化により、金属ベース基板を構成する金属板が膨張と収縮を繰り返す。この膨張と収縮の繰り返しにより、金属板に積層されている絶縁接着層の内部で応力を生じる。しかし、この絶縁接着層はこの応力を緩和することができないため、金属板の膨張と収縮に合わせて回路が動く。回路が動くことで、電子部品と回路とを接続するはんだに応力が集中し、はんだにクラックが発生しやすい。このため、上述の金属ベース基板のヒートサイクル特性は劣る可能性がある。更に絶縁接着層に含まれる無機フィラーの粒径が小さいため、フィラーとフィラーとの間に樹脂が介在しやすく絶縁接着層の熱伝導性が低い。
- [0006] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、優れたヒートサイクル特性を有する放熱板、優れた熱伝導性を有する樹脂シート、放熱板の樹脂層及び樹脂シートを構成する熱硬化性樹脂組成物、樹脂シートの製造方法、及び放熱板の製造方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

- [0007] 本発明は以下のとおりである。
- [1] 本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、
- エポキシ樹脂と、
- 前記エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤と、
- ガラス転移温度が $-30^{\circ}\text{C}$ 以下であり、側鎖にカルボキシ基を有するエチレンアクリル系共重合体と、
- 熱伝導率が $20\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であり、平均粒子径(D50)が $30\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下である第1の球状フィラーと、
- 熱伝導率が $20\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であり、平均粒子径(D50)が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である第2の球状フィラーと、を含み、
- 前記第1の球状フィラーと前記第2の球状フィラーとの合計重量割合は、

全固形分 100 重量%に対して 84 重量%以上 90 重量%以下であり、

前記第 1 の球状フィラーと前記第 2 の球状フィラーとの比率は、55 : 45 ~ 85 : 15 であり、

前記エチレンアクリル系共重合体の含有量は、前記エポキシ樹脂 100 重量部に対して、700 重量部以上 1000 重量部以下である。

[0008] また、[2] 前記第 1 の球状フィラーは、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、及び窒化ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種から構成される、ようにしてもよい。

[0009] また、[3] 前記第 2 の球状フィラーは、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、及び窒化ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種から構成される、ようにしてもよい。

[0010] また、[4] 前記熱硬化性樹脂組成物は、  
イオンを捕捉するイオン捕捉剤を含み、  
前記イオン捕捉剤の含有量は、前記エポキシ樹脂 100 重量部に対して、  
40 重量部以上 60 重量部以下である、ようにしてもよい。

[0011] また、[5] 前記熱硬化性樹脂組成物は、  
硬化後の熱伝導率が  $2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以上であり、硬化後の  $-30^\circ\text{C}$  における  
貯蔵弾性率が  $7000 \text{ MPa}$  以下であり、硬化後の  $25^\circ\text{C}$  における貯蔵弾性  
率が  $10 \text{ MPa}$  以上  $100 \text{ MPa}$  以下であり、硬化後の  $125^\circ\text{C}$  における貯  
蔵弾性率が  $1 \text{ MPa}$  以上  $100 \text{ MPa}$  以下である、ようにしてもよい。

[0012] また、[6] 本発明に係る樹脂シートは、[1] から [5] のいずれか 1 つに記載の熱硬化性樹脂組成物から構成されている。

[0013] また、[7] 前記樹脂シートの硬化状態が半硬化状態である、ようにしてもよい。

[0014] また、[8] 本発明に係る放熱板は、  
金属板と、  
[1] から [5] のいずれか 1 つに記載の熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂層と、を備え、

前記樹脂層は前記金属板の少なくとも一方の面に形成されている。

[0015] また、[9] 前記樹脂層の硬化状態は、半硬化状態である、ようにしてもよい。

[0016] また、[10] 本発明に係る樹脂シートの製造方法は、

[1] から [5] のいずれか1つに記載の熱硬化性樹脂組成物を調製する調製工程と、

前記熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂層をフィルムに形成する形成工程と、

前記樹脂層が形成された前記フィルムを加熱する加熱工程と、を含む。

[0017] また、[11] 本発明に係る放熱板の製造方法は、

[10] に記載の樹脂シートの製造方法により得られた樹脂シートの樹脂層を金属板に積層する積層工程と、

前記樹脂層が積層された金属板を加熱し加圧する加熱加圧工程と、を含む。

。

[0018] また、[12] 本発明に係る放熱板の製造方法は、

[1] から [5] のいずれか1つに記載の熱硬化性樹脂組成物を調製する調製工程と、

前記熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂層を金属板に形成する形成工程と、

前記樹脂層が形成された前記金属板を加熱する加熱工程と、を含む。

## 発明の効果

[0019] 本発明によれば、優れたヒートサイクル特性を有する放熱板、優れた熱伝導性を有する樹脂シート、放熱板の樹脂層及び樹脂シートを構成する熱硬化性樹脂組成物、樹脂シートの製造方法、及び放熱板の製造方法を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施形態である樹脂シートの概略断面図である。

[図2]実施形態である放熱板の概略断面図である。

[図3]電子部品が設置され、実施形態である放熱板を備える基板の概略断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明を実施するための形態（以下、実施形態という。）である、熱硬化性樹脂組成物、樹脂シート、放熱板、樹脂シートの製造方法、及び放熱板の製造方法について詳細に説明する。以下の実施形態は、本発明を説明するための例であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。実施形態で使用する重量部は、例えば、樹脂中に含まれる有機溶剤のような揮発成分を除いた樹脂のみの重さ、不揮発成分の重さを意味する。半硬化状態（Bステージ）とは、熱硬化性樹脂組成物の硬化反応が途中まで進んでいる状態を意味する。

[0022] [熱硬化性樹脂組成物]

実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、側鎖にカルボキシ基を有するエチレンアクリル系共重合体と、第1の球状フィラーと、第2の球状フィラーと、を含む。また、実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、樹脂シートを構成する樹脂組成物、及び放熱板を構成する樹脂層の樹脂組成物として好適に用いられる。

[0023] 以下、実施形態の熱硬化性樹脂組成物に含まれる成分について説明する。

[0024] (エポキシ樹脂)

エポキシ樹脂は、硬化剤と反応して熱硬化性樹脂組成物を硬化させることができればよく、例えば、一分子中にエポキシ基を2つ以上有し、100g/eq以上400g/eq以下のエポキシ当量を有する。

[0025] エポキシ樹脂としては、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S型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、アミン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン環含有エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等が挙げられる。上記エポキシ樹脂の中でも、絶縁破壊

電圧特性を高める観点から、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、及びビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。

[0026] エポキシ樹脂は、単独で使用してもよく、2種以上のエポキシ樹脂を併用してもよい。また、エポキシ樹脂は、熱硬化性樹脂組成物に含まれる他の材料との混合を容易にするために、予め有機溶剤で溶解されていてもよい。

[0027] (硬化剤)

硬化剤は、エポキシ樹脂を硬化させることができればよく、例えば、ジアミノジフェニルメタン (DDM)、ジアミノジフェニルスルホン (DDS)、ジアミノジフェニルエーテル (DDE)、ヘキサメチレンジアミン、ジシアンジアミド、フェノールノボラック型フェノール樹脂、フェノールノボラック型シアネートエステル樹脂等が挙げられる。硬化剤は、硬化反応の制御のし易さの観点から、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルスルホンが好ましい。また、硬化剤は、単独で使用してもよく、2種以上の硬化剤を併用してもよい。

[0028] 硬化剤の含有量は、熱硬化性樹脂組成物を硬化させることができればよく、例えば、エポキシ樹脂100重量部に対して、1重量部以上40重量部以下が好ましく、5重量部以上40重量部以下がより好ましい。これにより、熱硬化性樹脂組成物が硬化した後の絶縁破壊電圧特性及び耐熱性を向上させることができる。また、この樹脂組成物から構成される樹脂シート及び放熱板のヒートサイクル特性を向上させることができる。

[0029] 硬化剤の当量は、熱硬化性樹脂組成物を硬化させることができればよく、エポキシ樹脂に含まれるエポキシ基1当量に対して、0.1当量以上0.8当量以下が好ましく、0.1当量以上0.6当量以下がより好ましく、0.2当量以上0.4当量以下が更に好ましい。これにより、熱硬化性樹脂組成物が硬化した後の絶縁破壊電圧特性及び耐熱性を向上させることができる。また、この樹脂組成物を使用した放熱板のヒートサイクル特性を向上させることができる。

[0030] (側鎖にカルボキシ基を有するエチレンアクリル系共重合体)

側鎖にカルボキシ基を有するエチレンアクリル系共重合体としては、主鎖にエチレン構造を有し、側鎖にカルボキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体が挙げられる。側鎖にカルボキシ基を有するエチレンアクリル系共重合体のガラス転移温度は、ヒートサイクルの際に生じる応力を緩和する観点から、 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下であり、 $-35^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $-40^{\circ}\text{C}$ 以下が更に好ましい。ここで、(メタ)アクリル酸エステル共重合体とは、アクリル酸エステル共重合体又はメタアクリル酸エステル共重合体を意味する。また、ガラス転移温度は、示差走査熱量測定(DSC)法により測定することができる。

[0031] 側鎖にカルボキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、例えば2種以上の単量体から構成される。この共重合体を構成する単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル単量体、カルボキシ基含有単量体、カルボキシ基含有単量体の無水物等が挙げられる。ここで、(メタ)アクリル酸エステル単量体とは、アクリル酸エステル単量体又はメタアクリル酸エステル単量体を意味する。

[0032] 側鎖にカルボキシ基を有するエチレンアクリル系共重合体は、上述の単量体で重合することで、共重合体の主鎖中にエチレン構造を導入することができる。導入方法としては、例えば、Ziegler-Natta触媒重合法、メタロセン触媒重合法、Versipol触媒重合法、フリーラジカル重合法による導入方法が挙げられる。

[0033] (メタ)アクリル酸エステル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノメチル等の(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノアルキル；(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステルが挙げ

られる。なお、(メタ)アクリル酸メチルは、アクリル酸メチル又はメタアクリル酸メチルを意味する。また、(メタ)アクリル酸は、アクリル酸又はメタアクリル酸を意味する。以下、同じである。

[0034] カルボキシ基含有単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸が挙げられる。

[0035] カルボキシ基含有単量体の無水物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸等の無水物が挙げられる。

[0036] 側鎖にカルボキシ基を有するエチレンアクリル系共重合体の重量平均分子量は、放熱板の樹脂層で応力を生じさせないようにする観点から、例えば、10万以上40万以下であり、15万以上30万以下が好ましい。ここで、重量平均分子量は、平均分子量が約500以上約100万以下の標準ポリスチレンを用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography: GPC) により測定することができる。

[0037] 側鎖にカルボキシ基を有するエチレンアクリル系共重合体の含有量は、放熱板の樹脂層で応力を生じさせないようにする観点、及び熱伝導性の観点から、エポキシ樹脂100重量部に対して、700重量部以上1000重量部以下であり、700重量部以上900重量部以下が好ましい。

[0038] カルボキシ基の含有量は、放熱板の樹脂層で応力を生じさせないようにする観点から、例えば、3mg KOH/g以上30mg KOH/g以下が好ましく、10mg KOH/g以上30mg KOH/g以下がより好ましい。カルボキシ基の含有量は、0.1Nの水酸化カリウム水溶液による滴定法により測定することができる。

[0039] 側鎖にカルボキシ基を有するエチレンアクリル系共重合体の市販品としては、例えば、デュポン社製のVMX4017が挙げられる。

[0040] (第1の球状フィラー)

第1の球状フィラーの平均粒子径(D50)は、30 $\mu$ m以上60 $\mu$ m以下である。平均粒子径(D50)が30 $\mu$ m以上60 $\mu$ m以下であることに

より、樹脂層の表面から第1の球状フィラーが突出しにくい。これにより、樹脂層の表面の平滑性が向上する。また、上記粒径であることにより、第1の球状フィラー同士のネットワークが形成されやすく、樹脂層の熱伝導性が向上する。

[0041] 第1の球状フィラーの熱伝導率は、放熱板の樹脂層の熱伝導性を向上させる観点から、 $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である。第1の球状フィラーは、優れた絶縁性及び熱伝導性を有するフィラーであればよく、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、及び窒化ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも1種から構成され、アルミナがより好ましい。ここで、平均粒子径(D50)は、体積基準の粒度分布において、粒子径の小さい粒子からカウントし、その積算が全体積の50%になったときの粒子径をいう。粒子径は、動的光散乱法により測定することができる。

[0042] (第2の球状フィラー)

第2の球状フィラーの平均粒子径(D50)は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下である。このような平均粒子径(D50)を有する第2の球状フィラーは、一の第1の球状フィラーと他の第1の球状フィラーとの隙間を埋めるように充填される。これが、後述する樹脂層の熱伝導性の向上に寄与する。第2の球状フィラーの熱伝導率は、熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂層の熱伝導性を向上させる観点から、 $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である。第2の球状フィラーは、優れた絶縁性及び熱伝導性を有するフィラーであればよく、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、及び窒化ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも1種から構成され、アルミナがより好ましい。

[0043] 上述した第1の球状フィラーと第2の球状フィラーとの合計重量割合は、熱伝導性、ヒートサイクル特性、及び絶縁破壊電圧特性を向上させる観点から、熱硬化性樹脂組成物中に含まれる全固形分100重量%に対して84重量%以上90重量%以下であり、85重量%以上90重量%以下が好ましく、85重量%以上89重量%以下がより好ましい。また、第1の球状フィラ

一と第2の球状フィラーとの比率は、放熱板の樹脂層で応力を生じさせないようにする観点から、55：45～85：15であり、好ましくは55：45～65：35である。

[0044] 上述した材料を含み、上述した割合等の構成を有する熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂層は、次の作用効果を有する。上述した材料が均一に混ぜり合っている熱硬化性樹脂組成物から形成された樹脂層は、一の第1の球状フィラーと他の第1の球状フィラーとの隙間を埋めるように第2の球状フィラーが充填されて構成される。球状フィラーが隙間無く充填されることにより球状フィラーのネットワークが樹脂層内で緻密に形成される。この結果、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂層は、優れた熱伝導性を有する。

[0045] 更に、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、ガラス転移温度が $-30^{\circ}\text{C}$ 以下のエチレンアクリル系共重合体及び上述の球状フィラーを含むため、応力の発生を低減できる。即ち、このような熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂層を有する放熱板は、温度変化が生じても樹脂層で応力の発生を低減できるため、優れたヒートサイクル特性を有する。

[0046] なお、第1の球状フィラー及び第2の球状フィラーは、真球である必要はなく、樹脂層の内部で生じた応力を逃がすことができる程度に表面の凹凸が少ない形状を有するフィラーであればよい。また、球状フィラーには、例えば、12面体以上の多面体から構成されるフィラーも含まれる。また、第1の球状フィラー及び第2の球状フィラーの材質は、同じであってもよいし、異なってもよい。

[0047] (その他成分)

実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、この熱硬化性樹脂組成物内で発生するイオンを捕捉するイオン捕捉剤を含んでもよい。このイオン捕捉剤を含むことにより、樹脂組成物中に存在するイオンが減少し、絶縁破壊電圧特性が向上する。熱硬化性樹脂組成物に含まれるイオン捕捉剤の含有量は、エポキシ樹脂100重量部に対して、40重量部以上60重量部以下である。

[0048] 実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、他の添加剤を更に含有してもよい。他の添加剤としては、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-ベンジル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール系硬化促進剤；三フッ化ホウ素モノエチルアミン、三フッ化ホウ素ジエチルアミン等のルイス酸錯体系硬化促進剤；ポリアミン、メラミン樹脂等の硬化促進剤、分散剤、軟化剤、熱老化防止剤、シランカップリング剤等が挙げられる。

[0049] 以上、実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、上述した材料を混ぜ合わせることで得られる。

[0050] 熱硬化性樹脂組成物の硬化後の熱伝導率は、 $2\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であり、熱伝導性に優れる。また、この熱硬化性樹脂組成物は、硬化後の $-30^\circ\text{C}$ における貯蔵弾性率が $7000\text{ MPa}$ 以下であり、硬化後の $25^\circ\text{C}$ における貯蔵弾性率が $10\text{ MPa}$ 以上 $100\text{ MPa}$ 以下であり、硬化後の $125^\circ\text{C}$ における貯蔵弾性率が $1\text{ MPa}$ 以上 $100\text{ MPa}$ 以下である。このような熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂層と金属板とを備える放熱板は、 $-20^\circ\text{C}$ ～ $-40^\circ\text{C}$ の低温雰囲気、及び、 $100^\circ\text{C}$ ～ $175^\circ\text{C}$ の高温雰囲気の2つの温度雰囲気に交互かつ繰り返し晒されるヒートサイクル試験において、優れたヒートサイクル特性を有する。

[0051] なお、熱硬化性樹脂組成物を硬化させる条件は、例えば $160^\circ\text{C}$ 以上 $200^\circ\text{C}$ 以下で1時間以上である。熱硬化性樹脂組成物の熱伝導率は、LFA ( Laser Flash Analyzer ) 装置を用いてレーザーフラッシュ法により測定することができる。熱硬化性樹脂組成物の貯蔵弾性率は、動的粘弾性測定法により測定できる。

[0052] 次に、実施形態の樹脂シートについて説明する。

[樹脂シート]

図1に示すように、実施形態の樹脂シート10は、実施形態の熱硬化性樹脂組成物から構成され、シート状の形状を有する。樹脂シート10の硬化状態は、半硬化状態である。

- [0053] 樹脂シート10の厚さは、接着性を有し、樹脂シート10を放熱板の樹脂層として用いた際に優れた熱伝導性及びヒートサイクル特性を有すればよく、例えば80 $\mu$ m以上500 $\mu$ m以下である。
- [0054] 樹脂シート10は、例えば、以下の手順で作製される。容器にエポキシ樹脂と硬化剤とエチレンアクリル系共重合体と第1の球状フィラーと第2の球状フィラーとを所定量加えて混合し熱硬化性樹脂組成物を調製する。その熱硬化性樹脂組成物を、例えば塗布装置を用いてセパレートフィルムに塗布し、加熱する。冷却した後、熱硬化性樹脂組成物から構成された樹脂層が形成されたセパレートフィルム、即ち樹脂シート10を得る。得られた樹脂シート10は、使用時にセパレートフィルムを剥がして使用する。樹脂シート10の硬化状態は、半硬化状態である。硬化条件は、例えば100 $^{\circ}$ C以上250 $^{\circ}$ C以下、5秒以上30分以下であり、樹脂シート10の厚さに応じて調整することができる。
- [0055] 樹脂シート10を作製する際に使用するセパレートフィルムの厚さは、取り扱いが容易であればよく、例えば25 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下である。セパレートフィルムの厚さは、樹脂層の厚さに応じて決定される。セパレートフィルムの材質としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレートが挙げられる。樹脂シート10からセパレートフィルムを剥がし易くする観点から、セパレートフィルムの表面に離型処理が施されていてもよい。離型処理の処理剤としては、例えば、シリコン系の処理剤、フッ素系の処理剤が挙げられる。
- [0056] なお、樹脂シート10は、別の構成を有していてもよい。別の構成を有する樹脂シート10として、剛性や電気絶縁信頼性を高める観点から、フィルムの両面に樹脂層が形成された両面樹脂シートが挙げられる。このフィルムの材質としては、耐熱性を高める観点、及び、樹脂シートの剛性を高める観点から、例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンナフタレートが挙げられる。

以上、実施形態の樹脂シートについて説明した。

[0057] 次に、実施形態の放熱板について説明する。

[放熱板]

図2に示すように、実施形態の放熱板20は、金属板21と、実施形態の熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂層23と、を備える。樹脂層23は金属板21の少なくとも一方の面に形成されている。樹脂層23の硬化状態は、半硬化状態である。図3に示すように、電子部品40は、基板30に形成された回路31を介して基板30に設置されている。基板30は、樹脂層23において金属板21が形成されている面とは反対側の面に設けられている。

[0058] 樹脂層23の厚さは、基板30と金属板21との間の絶縁を保つことができればよく、例えば80 $\mu$ m以上500 $\mu$ m以下であり、100 $\mu$ m以上200 $\mu$ m以下であることが好ましい。

[0059] 金属板21は、基板30に設置された電子部品40から発生する熱を効率よく放熱することができればよく、高い熱伝導率を有する金属から構成されていることが好ましい。高い熱伝導率を有する金属としては、例えば、銅、アルミニウム、ステンレス鋼等が挙げられる。これらの中でも、加工性に優れ、高い熱伝導率を有する銅及びアルミニウムが好ましい。

[0060] 金属板21の厚さは、加工が容易であればよく、例えば、9 $\mu$ m以上10mm以下であり、500 $\mu$ m以上2mm以下が好ましい。なお、金属板21には、金属箔も含まれる。

[0061] 図3に示すように、金属板21は、樹脂層23が形成されている面とは反対側の面に複数のフィン22が設けられていてもよい。複数のフィン22が設けられた金属板21は、ヒートシンクともいう。

[0062] 複数のフィン22が設けられている金属板21の厚さは、例えば0.3mm以上50mm以下である。フィン22は、例えば板や棒から構成される。フィン22の高さは、例えば1mm以上100mm以下である。板状のフィンの厚さは、例えば0.2mm以上9mm以下であり、金属板21の厚さよ

りも薄いことが好ましい。また、板状のフィン、金属板 21 より小さいことが好ましい。棒状のフィン、フィンの長手方向と直交する方向における断面の形が、例えば四角又は円である。

[0063] フィン 22 の表面全体が実施形態の熱硬化性樹脂組成物で覆われていてもよいし、フィン 22 の表面の一部だけ実施形態の熱硬化性樹脂組成物で覆われていてもよい。

[0064] 放熱板 20 は、例えば、以下の手順で作製される。金属板 21 と樹脂層 23 としての樹脂シート 10 とを準備する。金属板 21 の上に樹脂シート 10 を積層する前に樹脂シート 10 の樹脂面からセパレートフィルムを剥がす。次に樹脂シート 10 と金属板 21 とが接するように金属板 21 の上に樹脂シート 10 を積層する。その後、樹脂シート 10 が積層された金属板 21 を、例えば、0.3 MPa 以上 10 MPa 以下、100℃ 以上 250℃ 以下、5 秒以上 30 分以下の条件で加熱し加圧する。冷却後、放熱板 20 を得る。加熱し加圧する条件は、樹脂層 23 の厚さに応じて調整することができる。

[0065] 放熱板 20 を製造する別の方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。容器にエポキシ樹脂と硬化剤とエチレンアクリル系共重合体と第 1 の球状フィラーと第 2 の球状フィラーとを所定量加えて混合し熱硬化性樹脂組成物を調製する。また、金属板 21 を準備する。次に、例えば塗布装置を用いて金属板 21 にその熱硬化性樹脂組成物を塗布し、加熱する。冷却した後、樹脂層 23 が形成された金属板 21、即ち放熱板 20 を得る。加熱条件は、例えば 100℃ 以上 250℃ 以下、5 秒以上 30 分以下である。加熱条件は、樹脂層 23 の厚さに応じて調整することができる。

以上、実施形態の放熱板について説明した。

[0066] なお、実施形態の熱硬化性樹脂組成物を調製する際に有機溶剤を使用してもよい。有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールジメチルエ

ーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールジアルキルエーテル；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、アセト酢酸メチル等のアルキルエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類等が挙げられる。

[0067] また、実施形態の樹脂シート10及び放熱板20の樹脂層23を形成する際に使用する装置としては、例えば塗布装置が挙げられる。塗布装置としては、例えば公知のコータが挙げられ、例えば、ダイコータ、コンマコータ等が挙げられる。

## 実施例

[0068] 以下の実施例により本発明を更に詳しく説明する。本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

[0069] 実施例及び比較例における熱硬化性樹脂組成物に含まれる各成分として、以下のものを用いた。

(エポキシ樹脂)

(1) j E R (登録商標) 8 2 8 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量190g/e q、三菱ケミカル社製。

[0070] (硬化剤)

セイカキュア-S : 4, 4' -DDS (4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン)、アミン価62g/e q、和歌山精化工業社製。

[0071] (アクリル系共重合体)

(1) VMX4017 : 側鎖にカルボキシ基を有するエチレンアクリル系共重合体、ガラス転移温度-41℃、デュポン社製、

(2) GLS : 側鎖にカルボキシ基を有するエチレンアクリル系共重合体、ガラス転移温度-24℃、デュポン社製、

(3) 1HY-3006Y : 側鎖にカルボキシ基を有するアクリル系共重合体 (主鎖にエチレンを含まない)、重量平均分子量約28万、ガラス転移温度-53℃、大成ファインケミカル社製、

(4) 1HY-2002M : 側鎖にカルボキシ基を有するアクリル系共重合体 (主鎖にエチレンを含まない)、重量平均分子量約28万、ガラス転移温度-3℃、大成ファインケミカル社製。

[0072] (イオン捕捉剤)

KW-2200 : 酸化マグネシウム・酸化アルミニウム固溶体、協和化学工業社製。

[0073] (フィラー)

(1) DAM-45 : 球状アルミナ、平均粒子径 (D50) 45 μm、熱伝導率36W/m·K、デンカ社製、

(2) DAM-20 : 球状アルミナ、平均粒子径 (D50) 20 μm、熱伝導率36W/m·K、デンカ社製、

(3) DAM-10 : 球状アルミナ、平均粒子径 (D50) 10 μm、熱伝導率36W/m·K、デンカ社製、

(4) DAM-03 : 球状アルミナ、平均粒子径 (D50) 3 μm、熱伝導率36W/m·K、デンカ社製、

(5) AA18 : 非球状アルミナ、平均粒子径 (D50) 20 μm、熱伝導率36W/m·K、住友化学社製、

(6) AS-50 : 非球状アルミナ、平均粒子径 (D50) 10 μm、熱伝導率36W/m·K、昭和電工社製、

(7) LS-210 : 非球状アルミナ、平均粒子径 (D50) 2 μm、熱伝導率36W/m·K、日本軽金属社製、

(8) AO-502 : 球状アルミナ、平均粒子径 (D50) 0.25 μm、熱伝導率36W/m·K、アドマテックス社製、

(9) FAN-f50-A1 : 球状窒化アルミニウム、平均粒子径 (D50) 50 μm、熱伝導率170W/m·K、古河電子社製、

(10) FAN-f05 : 多面体形状、窒化アルミニウム、平均粒子径 (D50)  $5.0 \mu\text{m}$ 、熱伝導率  $170 \text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 、古河電子社製、

(11) FB-40R : 球状シリカ、平均粒子径 (D50)  $40 \mu\text{m}$ 、熱伝導率  $1 \text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 、デンカ社製、

(12) FB-5SDC : 球状シリカ、平均粒子径 (D50)  $3.0 \mu\text{m}$ 、熱伝導率  $1 \text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 、デンカ社製。

[0074] (実施例1)

まず、熱硬化性樹脂組成物を調製した。また、熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂シート10を作製した。次に、樹脂シート10を用いて、熱硬化性樹脂組成物の硬化後の貯蔵弾性率を測定した。また、樹脂シート10の熱伝導率を測定した。更に、樹脂シート10を用いた放熱板20についてヒートサイクル試験を行った。

[0075] (熱硬化性樹脂組成物の調製)

容器に、jER (登録商標) 828を100重量部、セイカキュア-Sを10重量部、VMX4017を800重量部、DAM-45を4006重量部、DAM-03を2670重量部、有機溶剤としてメチルエチルケトン500重量部加えた。その後、これらを室温で攪拌し熱硬化性樹脂組成物を得た。

[0076] (貯蔵弾性率の測定)

得られた熱硬化性樹脂組成物の貯蔵弾性率の測定を行うにあたり、測定用サンプルを作製した。まず、厚さ $50 \mu\text{m}$ の離型PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルム (リンテック社製PET5011) の離型処理面に、プレス後の厚さが $100 \mu\text{m}$ となるように熱硬化性樹脂組成物を塗布し、別の離型PETフィルムで覆った。その後、 $180^\circ\text{C}$ 、 $3 \text{MPa}$ 、60分間の条件で、離型PETフィルム、熱硬化性樹脂組成物、離型PETフィルムの順で積層された積層体を加熱し加圧した。冷却後、 $100 \mu\text{m}$ の厚さを有する、硬化後の樹脂シート10を得た。得られた硬化後の樹脂シート10を長さ $30 \text{mm}$ 、幅 $4 \text{mm}$ の矩形にカットし、貯蔵弾性率測定用のサンプルを得た。

[0077] 貯蔵弾性率は、RSA-G2（ティー・エイ・インスツルメント社製）を用いて動的粘弾性測定法により測定した。測定条件は、温度範囲 $-50^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、周波数 $1\text{Hz}$ 、チャック間距離 $20\text{mm}$ 、引張モード、とした。実施例1の硬化後の熱硬化性樹脂組成物の貯蔵弾性率は、 $-30^{\circ}\text{C}$ において $325\text{MPa}$ 、 $25^{\circ}\text{C}$ において $15\text{MPa}$ 、 $125^{\circ}\text{C}$ において $8\text{MPa}$ であった。

[0078] （樹脂シート10の作製）

厚さ $50\mu\text{m}$ の離型PETフィルム（リンテック社製PET5011）の離型処理面に、加熱後の厚さが $100\mu\text{m}$ となるように熱硬化性樹脂組成物を塗布した。その後、 $120^{\circ}\text{C}$ で10分間加熱し、冷却した後、離型PETフィルムが片面に付いた樹脂シート10を得た。樹脂シート10の硬化状態は、半硬化状態（Bステージ）である。

[0079] <熱伝導率>

熱伝導率測定用のサンプルの熱拡散係数（ $\alpha$ ）、比熱（ $C_p$ ）及び密度（ $\rho$ ）を測定し、下記式から熱伝導率を算出した。

$$\text{熱伝導率} [\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})] = \alpha [\text{mm}^2/\text{s}] \times C_p [\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}] \times \rho [\text{g}/\text{cm}^3]$$

$\alpha$  [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ] : 熱拡散係数、

$C_p$  [ $\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}$ ] : 比熱、

$\rho$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] : 密度。

評価基準は以下の通りとした。

Good :  $2\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  以上、

Poor :  $2\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  未満。

なお、評価結果がGoodとなった熱伝導率測定用のサンプルは、優れた熱伝導性を有する。

[0080] （熱伝導率測定用のサンプルの作製）

離型PETフィルムが片面に付いた樹脂シート10を2枚準備し、互いの樹脂面が接するように積層し、積層体を得た。その積層体を $185^{\circ}\text{C}$ 、 $5\text{M}$

P a、180分の条件で加熱し加圧した。その後、積層体から離型PETフィルムを剥がし、熱伝導率測定用のサンプルを得た。

[0081] (熱拡散係数 ( $\alpha$ ) の測定)

熱伝導率測定用のサンプルの一方の面にパルス光を照射したときの他方の面の温度変化を測定するレーザーフラッシュ法を採用した。また、得られた測定データをハーフタイム法で解析し、熱拡散係数 ( $\alpha$ ) を求めた。測定機器としてNETZSCH社製LFA447を使用し、25°Cの条件下で測定した。

[0082] (比熱 ( $C_p$ ) の測定)

JIS K7123に準じ、示差走査熱量測定法(DSC法)により熱伝導率測定用のサンプルの比熱 $C_p$  ( $J/g \cdot K$ ) を求めた。測定機器としてTAインスツルメント社製Q200を使用し、昇温速度10°C/min、温度範囲-30°C以上50°C以下の条件下で測定した。

[0083] (密度 ( $\rho$ ) の測定)

密度 ( $\rho$ ) の測定は、液浸法を採用した。測定機器として島津製作所社製AUX220及びSMK-401を使用した。

以上、それぞれ求めた熱拡散係数 ( $\alpha$ ) の数値、比熱 ( $C_p$ ) の数値、密度 ( $\rho$ ) の数値を熱伝導率の式に代入し熱伝導率を算出した。実施例1の樹脂シート10の熱伝導率は2.9W/(m·K)であり、評価はGoodであった。実施例1の樹脂シート10は、熱伝導性に優れることが分かった。

[0084] <ヒートサイクル試験>

次に、実施例1の樹脂シート10についてヒートサイクル試験を行った。ヒートサイクル試験測定用のサンプルを以下のように作製した。

[0085] (ヒートサイクル試験測定用のサンプルの作製)

基板30及び回路31を想定した厚さ35 $\mu$ mの圧延銅箔(JX日鉱日石金属社製BHY)を準備した。この圧延銅箔の粗面と樹脂シート10の樹脂面とが接するように、圧延銅箔と樹脂シート10とを積層した。次に、金属板21に相当する厚さ50 $\mu$ mのアルミ箔(東洋アルミ製軟質片面アルミ箔)

の粗面が、圧延銅箔が積層されている樹脂面と反対の樹脂面と接するように、アルミ箔と樹脂シート10とを積層し、積層体を得た。得られた積層体は、圧延銅箔、樹脂シート10、アルミ箔の順に積層された構成を有する。次に、この積層体を180℃、5MPa、60分の条件で加熱し加圧した。冷却後、積層体を10mm×50mmの矩形にカットした。なお、樹脂シート10は、離型PETフィルムを剥がしてから使用した。

[0086] 次に、積層体の表面を保護する樹脂層を形成するために、容器に積層体を入れ、積層体の表面全体が樹脂で覆われるように、樹脂を入れ、100℃で24時間加熱して樹脂を固めた。冷却後、樹脂に覆われた積層体を容器から取り出し、積層体の端面（断面）が露出するまで、樹脂に覆われた積層体を研磨した。研磨後の積層体の端面（断面）には、圧延銅箔、樹脂シート、アルミ箔の順で積層されている構成を確認することができた。これをヒートサイクル試験測定用のサンプルとした。なお、使用した樹脂は、2液型エポキシ接着剤（ナガセケムテックス社製デナタイト）を使用した。具体的には、積層体を入れた容器に、主剤（XNR5021）、硬化剤（XNH5021）を混ぜ合わせて得られた樹脂を入れた。

[0087] ヒートサイクル試験測定用のサンプルを冷熱衝撃試験機（エスベック社製 TSA-72EL-A）に投入した。投入後、試験機内の温度を-40℃まで冷却し、その温度で30分間保ち、その後150℃まで昇温し、その温度で30分間保持した。これを1サイクルとし、3000サイクル行った。

（評価）

3000サイクル行った後の研磨後の積層体の端面（断面）を光学顕微鏡（キーエンス社製VHX-8000）にて観察し、以下の基準で評価した。

Good：積層体の端面（断面）を確認したところ銅箔層にクラックの発生は確認されなかった、

Poor：積層体の端面（断面）を確認したところ銅箔層にクラックの発生が確認された。

ヒートサイクル試験後の実施例1のヒートサイクル試験測定用のサンプル



[0091] [表2]

比較例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
樹脂組成物	エポキシ樹脂	ER828	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	硬化剤	セイカキュア-S	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	アクリル系共重合体	VMIX4017	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	1500	800			
		GLS													800		
		THY-300BY THY-2002M														800	800
	イオン補強剤	KW-2200	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	フィラー	DAM-45					4269			3558	8027	2814	7306	3346	4269	4269	4269
		DAM-20		4269													
		DAM-10			4269												
		DAM-0S			2846	2846	7115			3558	4418	1876	4870	2280	2846	2846	2846
		AA18						4269									
		AS-20							4269								
		LS-210						2846	2846								
		AC-502					2846										
		FAN-150-A1															
		FAN-10B															
	FB-40R		4269														
	FB-5SDC		2846														
	フィラーの合計重量割合 (重量%)		58	58	66	68	68	68	68	68	92	83	88	68	68	68	68
	第1の球状フィラー-第2の球状フィラー		-	-	-	-	-	-	-	50:50	60:40	60:40	60:40	80:40	60:40	60:40	80:40
貯蔵強性率 (MPa)	-30℃	500	2000	8000	9500	4000	7800	12000	7500	8000	300	600	13000	20000	10000	38000	
	25℃	30	50	200	300	30	200	200	22	50	20	25	100	400	300	500	
	125℃	20	20	100	100	15	50	60	17	20	20	30	80	40	50	100	
熱伝導率 (W/m・K)	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Good	Good	Good	Good	Good	Poor	Poor	Good	Good	Good	Good	
ヒートサイクル特性	Good	Good	Poor	Poor	Good	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Good	Good	Poor	Poor	Poor	Poor	

[0092] 表1に示すように実施例2から実施例15までの樹脂シート10は優れた熱伝導性を有することが分かった。また、実施例2から実施例15までの樹脂シート10を用いた放熱板は優れた熱伝導性を有する。更に、実施例2から実施例15までの放熱板は優れたヒートサイクル特性を有することが分かった。

[0093] 更に、実施例1から実施例15までの樹脂シート10について、ピール強度、絶縁破壊電圧、及び長期湿熱試験後の絶縁破壊電圧を測定し、接着性及び絶縁破壊電圧特性について評価した。以下、実施例1を例に説明する。

[0094] <絶縁破壊電圧>

(絶縁破壊電圧測定用のサンプル)

実施例1の絶縁破壊電圧測定用のサンプルは、以下のように作製した。まず、実施例1で作製した樹脂シート10、基板30及び回路31を想定した厚さ35µmの圧延銅箔(JX日鉱日石金属社製BHY)、及び、金属板21に相当する厚さ1mmのアルミ板(昭和電工社製A1100)をそれぞれ準備した。次に、圧延銅箔の粗面が樹脂シート10の樹脂面と接するように、圧延銅箔と樹脂シート10を積層した。次に、アルミ板の片面が、圧延銅箔が積層されている樹脂面と反対の面である樹脂面と接するように、アルミ板

と樹脂シート10とを積層し積層体を得た。得られた積層体は、圧延銅箔、樹脂シート10、アルミ板の順に積層された構成を有する。次に、この積層体を185℃、5MPa、180分の条件で加熱し加圧した。更に、この積層体を160℃のオーブンで更に5時間加熱し、その後冷却した。得られた積層体について、直径20mmの円形状となるように圧延銅箔をエッチングした。その後、水洗し、乾燥させて、絶縁破壊電圧測定用のサンプルを得た。なお、樹脂シート10は、離型PETフィルムを剥がしてから使用した。

[0095] (絶縁破壊電圧の測定及び評価)

絶縁破壊試験機として、日本テクナート社製B-5120AT-2を使用した。絶縁破壊電圧測定用のサンプルを25℃の油中に浸漬した状態で、円形状にエッチングされた圧延銅箔とアルミ板との間に電圧をかけた。電圧は、1kV/0.5secのペースで上げていき、絶縁破壊が生じたときの電圧を測定した。この試験は5回行い、その平均値を算出し、以下の基準で評価した。なお、この絶縁破壊電圧を長期湿熱試験前の絶縁破壊電圧ともいう。

Good : 電圧が2kV以上、

Poor : 電圧が2kV未満。

実施例1の絶縁破壊電圧は3.5kVであり、評価はGoodであった。実施例1の樹脂シート10は、優れた絶縁性を有することが分かった。

[0096] <ピール強度>

(ピール強度測定用のサンプル)

絶縁破壊電圧測定用のサンプルの作製過程で得られた積層体を別に準備した。この積層体を幅10mm×長さ100mmとなるように圧延銅箔をエッチングした。エッチングの後の積層体を、水洗し、乾燥させ、実施例1のピール強度測定用のサンプルを得た。

[0097] (ピール強度の測定及び評価)

測定機器として、島津製作所社製オートグラフAGS-500を使用した。圧延銅箔を90°方向(サンプルの主面に対して垂直な方向)に引き剥が

し、圧延銅箔と樹脂シート10との境界面におけるピール強度を測定した。テストスピードは、50mm/minとした。試験は2回行い、その平均値を算出した。

評価基準は以下の通りとした。

Good : ピール強度が2N/cm以上、

Poor : ピール強度が2N/cm未満。

実施例1のピール強度は10N/cmであり、評価はGoodであった。

[0098] <長期湿熱試験後の絶縁破壊電圧>

長期湿熱試験後における樹脂シート10の絶縁性を、樹脂シート10の絶縁破壊電圧を測定することで評価した。

(長期湿熱試験後の絶縁破壊電圧測定用のサンプル)

この評価で使用するサンプルを上述した絶縁破壊電圧測定用のサンプルの作製方法と同じ方法で作製した。

(長期湿熱試験後の絶縁破壊電圧の測定及び評価)

長期湿熱試験後の絶縁破壊電圧測定用のサンプルを、85℃×85%RH×1000時間の雰囲気下に保管した後、このサンプルの表面に付着した水分を拭き取り、上述した絶縁破壊電圧と同じ測定条件で測定した。

評価基準は以下の通りとした。

Good : 電圧が1kV以上、

Poor : 電圧が1kV未満。

実施例1の長期湿熱試験後の絶縁破壊電圧は0.5kVであり、評価はPoorであった。

[0099] 以上の通り、実施例1の熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂シート10は、長期湿熱試験後の絶縁破壊電圧は低いものの、長期湿熱試験前の絶縁破壊電圧が高く、金属との接着性に優れることが分かった。また、実施例2から実施例15までの熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂シート10についても、実施例1と同じように絶縁破壊電圧、ピール強度、及び長期湿熱試験後の絶縁破壊電圧を測定し、絶縁破壊電圧特性及び接着性を評価した。

その結果を表3に示す。

[0100] [表3]

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
長期湿熱試験前の 絶縁破壊電圧 (kV)	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Poor	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Poor
ピール強度 (N/cm)	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
長期湿熱試験後の 絶縁破壊電圧 (kV)	Poor	Good	Good	Good	Good	Good	Poor	Good	Good	Good	Good	Poor	Good	Good	Poor

[0101] 表3から、例えば、イオン捕捉剤を含む熱硬化性樹脂組成物から構成される実施例2の樹脂シート10の長期湿熱試験前の絶縁破壊電圧、長期湿熱試験後の絶縁破壊電圧、及びピール強度は、高かった。このことから、実施例2の樹脂シート10は、優れた絶縁破壊電圧特性及び接着性を有することが分かった。

[0102] また、実施例3から6、実施例8から11、実施例13、及び実施例14の樹脂シート10も、絶縁破壊電圧特性及び接着性に優れることが分かった。

[0103] 以上の結果から、実施例1から実施例15までの樹脂シート10は、優れた熱伝導性及び接着性を有することが分かった。また、実施例1から実施例15までの樹脂シート10を用いた放熱板は、優れた熱伝導性を有する。また、実施例1から実施例15までの放熱板20は優れたヒートサイクル特性を有することが分かった。更に、実施例2から実施例6、実施例8から実施例11、実施例13、及び実施例14の樹脂シート10は、優れた絶縁破壊電圧特性を有することが分かった。

[0104] 本発明は、本発明の広義の精神と範囲を逸脱することなく、様々な実施形態及び変形が可能とされるものである。また、上述した実施形態は、この発明を説明するためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。すなわち、本発明の範囲は、実施形態ではなく、請求の範囲によって示される。そして、請求の範囲内及びそれと同等の発明の意義の範囲内で施される様々な変形が、この発明の範囲内とみなされる。

[0105] 本出願は、2023年4月14日に出願された、日本国特許出願、特願2023-066101号に基づく。本明細書中に日本国特許出願、特願2023-066101号の明細書、特許請求の範囲を参照して取り込むものとする。

[0106] (付記)

(付記1)

エポキシ樹脂と、

前記エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤と、

ガラス転移温度が $-30^{\circ}\text{C}$ 以下であり、側鎖にカルボキシ基を有するエチレンアクリル系共重合体と、

熱伝導率が $20\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であり、平均粒子径(D50)が $30\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下である第1の球状フィラーと、

熱伝導率が $20\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であり、平均粒子径(D50)が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である第2の球状フィラーと、を含み、

前記第1の球状フィラーと前記第2の球状フィラーとの合計重量割合は、全固形分100重量%に対して84重量%以上90重量%以下であり、

前記第1の球状フィラーと前記第2の球状フィラーとの比率は、55:45~85:15であり、

前記エチレンアクリル系共重合体の含有量は、前記エポキシ樹脂100重量部に対して、700重量部以上1000重量部以下である、熱硬化性樹脂組成物。

[0107] (付記2)

前記第1の球状フィラーは、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、及び窒化ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも1種から構成される、付記1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0108] (付記3)

前記第2の球状フィラーは、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、及び窒化ケイ素からなる群から選ばれる少な

くとも1種から構成される、付記1又は付記2に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0109] (付記4)

イオンを捕捉するイオン捕捉剤を含み、  
前記イオン捕捉剤の含有量は、前記エポキシ樹脂100重量部に対して、  
40重量部以上60重量部以下である、付記1から付記3のいずれかに記載  
の熱硬化性樹脂組成物。

[0110] (付記5)

硬化後の熱伝導率が $2\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であり、硬化後の $-30^\circ\text{C}$ における  
貯蔵弾性率が $7000\text{ MPa}$ 以下であり、硬化後の $25^\circ\text{C}$ における貯蔵弾性  
率が $10\text{ MPa}$ 以上 $100\text{ MPa}$ 以下であり、硬化後の $125^\circ\text{C}$ における貯  
蔵弾性率が $1\text{ MPa}$ 以上 $100\text{ MPa}$ 以下である、付記1から付記4のい  
ずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0111] (付記6)

付記1から付記5のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物から構成されて  
いる、樹脂シート。

[0112] (付記7)

硬化状態が半硬化状態である、付記6に記載の樹脂シート。

[0113] (付記8)

金属板と、  
付記1から付記5のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物から構成される  
樹脂層と、を備え、  
前記樹脂層は前記金属板の少なくとも一方の面に形成されている、放熱板  
。

[0114] (付記9)

前記樹脂層の硬化状態は、半硬化状態である、付記8に記載の放熱板。

[0115] (付記10)

付記1から付記5のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を調製する調製

工程と、

前記熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂層をフィルムに形成する形成工程と、

前記樹脂層が形成された前記フィルムを加熱する加熱工程と、を含む、樹脂シートの製造方法。

[0116] (付記 1 1)

付記 1 0 に記載の樹脂シートの製造方法により得られた樹脂シートの樹脂層を金属板に積層する積層工程と、

前記樹脂層が積層された金属板を加熱し加圧する加熱加圧工程と、を含む、放熱板の製造方法。

[0117] (付記 1 2)

付記 1 から付記 5 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を調製する調製工程と、

前記熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂層を金属板に形成する形成工程と、

前記樹脂層が形成された前記金属板を加熱する加熱工程と、を含む、放熱板の製造方法。

## 符号の説明

[0118] 1 0 樹脂シート、 2 0 放熱板、 2 1 金属板、 2 2 フィン、 2 3 樹脂層、 3 0 基板、 3 1 回路、 4 0 電子部品。

## 請求の範囲

- [請求項1] エポキシ樹脂と、  
前記エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤と、  
ガラス転移温度が $-30^{\circ}\text{C}$ 以下であり、側鎖にカルボキシ基を有するエチレンアクリル系共重合体と、  
熱伝導率が $20\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であり、平均粒子径（ $D50$ ）が $30\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下である第1の球状フィラーと、  
熱伝導率が $20\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であり、平均粒子径（ $D50$ ）が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である第2の球状フィラーと、を含み、  
前記第1の球状フィラーと前記第2の球状フィラーとの合計重量割合は、全固形分 $100$ 重量%に対して $84$ 重量%以上 $90$ 重量%以下であり、  
前記第1の球状フィラーと前記第2の球状フィラーとの比率は、 $55:45\sim85:15$ であり、  
前記エチレンアクリル系共重合体の含有量は、前記エポキシ樹脂 $100$ 重量部に対して、 $700$ 重量部以上 $1000$ 重量部以下である、熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記第1の球状フィラーは、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、及び窒化ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも1種から構成される、請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記第2の球状フィラーは、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、及び窒化ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも1種から構成される、請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] イオンを捕捉するイオン捕捉剤を含み、  
前記イオン捕捉剤の含有量は、前記エポキシ樹脂 $100$ 重量部に対して、 $40$ 重量部以上 $60$ 重量部以下である、請求項1に記載の熱硬

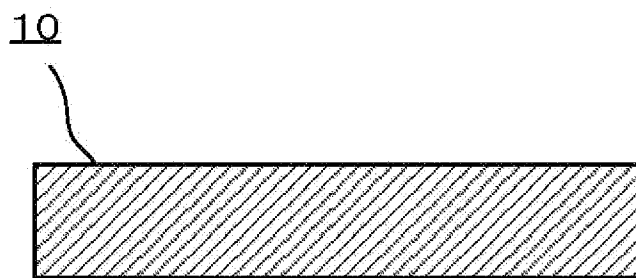
化性樹脂組成物。

- [請求項5] 硬化後の熱伝導率が  $2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以上であり、硬化後の  $-30^\circ\text{C}$  における貯蔵弾性率が  $7000 \text{ MPa}$  以下であり、硬化後の  $25^\circ\text{C}$  における貯蔵弾性率が  $10 \text{ MPa}$  以上  $100 \text{ MPa}$  以下であり、硬化後の  $125^\circ\text{C}$  における貯蔵弾性率が  $1 \text{ MPa}$  以上  $100 \text{ MPa}$  以下である、請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1から5のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物から構成されている、樹脂シート。
- [請求項7] 硬化状態が半硬化状態である、請求項6に記載の樹脂シート。
- [請求項8] 金属板と、  
請求項1から5のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂層と、を備え、  
前記樹脂層は前記金属板の少なくとも一方の面に形成されている、放熱板。
- [請求項9] 前記樹脂層の硬化状態は、半硬化状態である、請求項8に記載の放熱板。
- [請求項10] 請求項1から5のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物を調製する調製工程と、  
前記熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂層をフィルムに形成する形成工程と、  
前記樹脂層が形成された前記フィルムを加熱する加熱工程と、を含む、樹脂シートの製造方法。
- [請求項11] 請求項10に記載の樹脂シートの製造方法により得られた樹脂シートの樹脂層を金属板に積層する積層工程と、  
前記樹脂層が積層された金属板を加熱し加圧する加熱加圧工程と、を含む、放熱板の製造方法。
- [請求項12] 請求項1から5のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物を調製する調製工程と、

前記熱硬化性樹脂組成物から構成される樹脂層を金属板に形成する形成工程と、

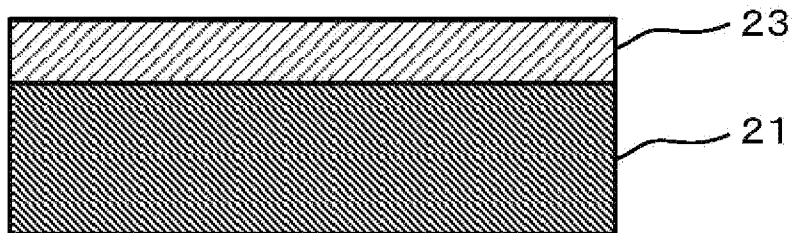
前記樹脂層が形成された前記金属板を加熱する加熱工程と、を含む、放熱板の製造方法。

[図1]

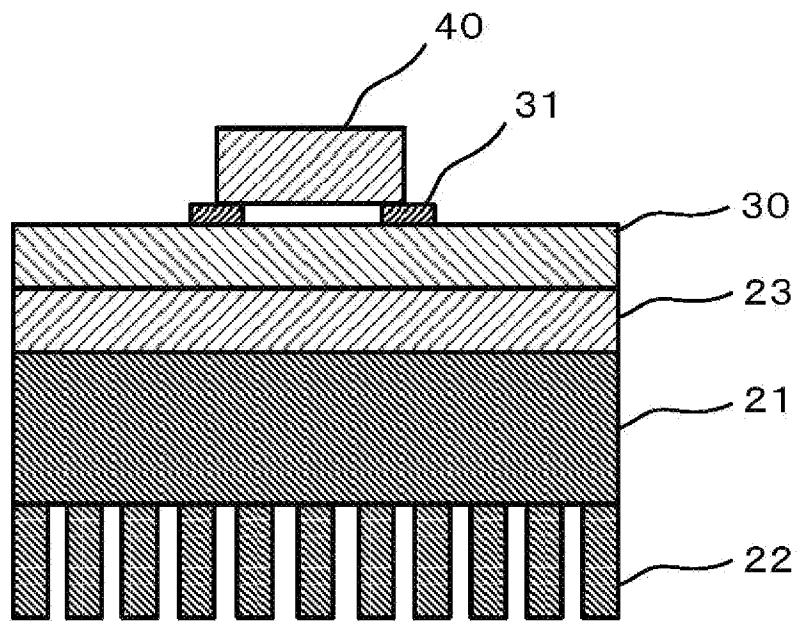


[図2]

20



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2024/010424**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 59/40</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/08</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/22</i> (2006.01)i; <i>C08L 63/00</i> (2006.01)i FI: C08G59/40; C08K3/22; B32B15/08 U; C08L63/00 A		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G59/40; B32B15/08; C08K3/22; C08L63/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-000784 A (NITTO DENKO CORP.) 07 January 2016 (2016-01-07) claims, examples	1-12
A	JP 2008-106231 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 08 May 2008 (2008-05-08) claims, examples	1-12
P, A	WO 2023/068024 A1 (ARISAWA MFG. CO., LTD.) 27 April 2023 (2023-04-27) claims, examples	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>01 May 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>21 May 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/010424**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-000784 A	07 January 2016	WO 2015/190388 A1 CN 106459445 A	
JP 2008-106231 A	08 May 2008	(Family: none)	
WO 2023/068024 A1	27 April 2023	TW 202319433 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/40(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i FI: C08G59/40; C08K3/22; B32B15/08 U; C08L63/00 A		
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）） C08G59/40; B32B15/08; 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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査でを使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-000784 A（日東電工株式会社）07.01.2016（2016 - 01 - 07） 特許請求の範囲，実施例	1-12
A	JP 2008-106231 A（東レ株式会社）08.05.2008（2008 - 05 - 08） 特許請求の範囲，実施例	1-12
P, A	WO 2023/068024 A1（株式会社有沢製作所）27.04.2023（2023 - 04 - 27） 請求の範囲，実施例	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	01.05.2024	国際調査報告の発送日 21.05.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  佐藤 貴浩 4W 5811  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/010424

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-000784 A	07.01.2016	WO 2015/190388 A1 CN 106459445 A	
JP 2008-106231 A	08.05.2008	(ファミリーなし)	
WO 2023/068024 A1	27.04.2023	TW 202319433 A	