

(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
2015年9月24日(24.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/141797 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/38 (2006.01) C08K 3/38 (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) H01L 23/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/058334
- (22) 国際出願日: 2015年3月19日(19.03.2015)
- (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 2014-058833 2014年3月20日(20.03.2014) 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: 西山 智雄(NISHIYAMA, Tomoo); 〒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). 原 直樹(HARA, Naoki); 〒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). 吉江重充(YOSHIE, Shigemitsu); 〒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). 桑野 敦司(KUWANO, Atsushi); 〒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 特許業務法人太陽国際特許事務所 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), ユーロパ (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).

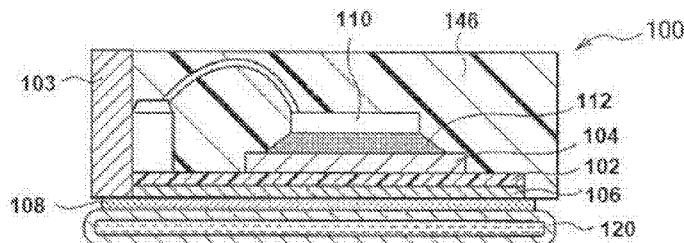
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, RESIN SHEET, RESIN SHEET CURED PRODUCT, RESIN SHEET LAMINATE, RESIN SHEET LAMINATE CURED PRODUCT AND METHOD FOR PRODUCING SAME, SEMICONDUCTOR DEVICE, AND LED DEVICE.

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、樹脂シート、樹脂シート硬化物、樹脂シート積層体、樹脂シート積層体硬化物及びその製造方法、半導体装置並びにLED装置

[図1]



(57) Abstract: A resin composition includes: a tri- or higher functional first epoxy resin having, in a molecule thereof, a structure which includes two naphthalene rings and in which the two naphthalene rings are linked by an alkylene chain; a bifunctional second epoxy resin having a mesogenic structure in a molecule thereof; and a curing agent.

(57) 要約: ナフタレン環を2つ含む前記2つのナフタレン環がアルキレン鎖で連結されている構造を分子中に有する3官能以上の第1のエポキシ樹脂と、メソゲン構造を分子中に有する2官能の第2のエポキシ樹脂と、硬化剤と、を含有する樹脂組成物。



WO 2015/141797 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、樹脂シート、樹脂シート硬化物、樹脂シート積層体、樹脂シート積層体硬化物及びその製造方法、半導体装置並びにLED装置

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、樹脂シート、樹脂シート硬化物、樹脂シート積層体、樹脂シート積層体硬化物及びその製造方法、半導体装置並びにLED装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体を用いた電子機器の小型化、大容量化、高性能化等の進行に伴い、高密度に実装された半導体からの発熱量は益々大きくなっている。例えば、パソコンの中央演算装置、電気自動車のモーターの制御に用いられる半導体装置等の安定動作には、放熱のためにヒートシンク、放熱フィン等が不可欠になっている。そのため、半導体装置とヒートシンク等を結合する部材として絶縁性と熱伝導性を両立し、且つ、高温の動作環境でも信頼性が高い素材が求められている。

[0003] また一般に、半導体装置等が実装されるプリント基板などの絶縁材料には有機材料が広く用いられている。これらの有機材料は、絶縁性は高いものの熱伝導性が低く、半導体装置等の放熱への寄与は大きくなかった。一方、半導体装置等の放熱のために、無機セラミックス等の無機材料が用いられる場合がある。これらの無機材料は、熱伝導性は高いものの、半導体装置等はグリースを介して無機セラミックス等の無機材料と結合されるため、有機材料と比較して接続信頼性が十分とは言い難かった。

[0004] 上記に関連して、樹脂にフィラーと呼ばれる熱伝導性の高い無機充填剤を複合した材料が種々検討されている。例えば、特開2001-055425号公報には、熔融粘度が低く高フィラー充填が可能であるエポキシ樹脂組成物が開示されている。また、特開2008-013759号公報には一般的

なビスフェノールA型エポキシ樹脂とアルミナフィラーとの複合系からなる硬化物が開示されており、キセノンフラッシュ法では3.8 W/mK、温度波熱分析法では4.5 W/mKの熱伝導率が達成可能とされている。同様に、国際公開第2011/040416号には特殊なエポキシ樹脂とノボラック樹脂硬化剤とアルミナフィラーとの複合系からなる硬化物が開示されており、最大9.8 W/mKの熱伝導率が達成可能とされている。また、国際公開第2012/133587号では、熱伝導性、接着強度及び絶縁性の全てに優れる樹脂シート硬化物、並びに該樹脂シート硬化物を形成し得る樹脂シート及び樹脂組成物を得ることができるとされている。特に、高温高湿下での絶縁性に優れた樹脂シートを提供することができるとされている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 特開2001-055425号公報に記載の樹脂硬化物は、反応点が密になる高架橋のエポキシ樹脂とジヒドロキシベンゼン由来のフェノール樹脂を用い、高ガラス転移温度を有していることが特徴である。しかし、反応点が多くなっており、副生成物であるエポキシ基由来の水酸基により、硬化物中の吸水率が非常に高くなり、絶縁性及び接着性に悪影響を及ぼす可能性があると考えられる。
- [0006] 特開2008-013759号公報に記載の樹脂硬化物では、熱伝導性及び被着体との接着強度を高いレベルで両立することが困難である場合があると考えられる。特に硬化剤としてフェノール化合物を用いると、樹脂組成物の粘度が高くなる傾向があり、被着体との十分な接着強度を得る際に硬化時のプレス圧力及び温度を高くする必要がある。また、熱伝導率も酸化アルミニウムを用いているため、高くないと考えられる。
- [0007] 国際公開第2011/040416号では、メソゲン構造を有する特殊なエポキシ樹脂モノマーを用いている。これは樹脂を熔融させ、流動時及び硬化時にメソゲン構造を自己配列させることで、樹脂自体の熱伝導率が高いことが特徴である。このような樹脂は、流動状態、硬化温度、並びに成形時の

形態及び場所により配向度合いが異なるため、熱伝導率が変化しやすい。また、樹脂骨格中のメソゲン部位の割合を大きくする必要があり、モノマーは高融点であるが、低架橋密度になるため、ガラス転移温度を高くできず、高温での接着強度の低下が懸念される。

[0008] また、国際公開第2012/133587号に記載の樹脂硬化物は熱伝導性及び室温付近でのせん断接着強度に優れているとされている。しかし、強度として弱い窒化ホウ素が樹脂組成物中に多く含有されていること、Bステージ化するために液状エポキシ樹脂を添加する必要があること、ガラス転移温度に関する記載がないこと等から、実使用温度である100℃以上での接着強度の低下が懸念される。

[0009] 特開2001-055425号公報、特開2008-013759号公報、国際公開第2011/040416号及び国際公開第2012/133587号に示される技術の課題として、メソゲン構造含有のエポキシ樹脂、ノボラック樹脂等を用いると、硬化前では粘度が高いことから、ハンドリング性に難があり、十分な接着強度が得られ難く、被着体に対して濡れにくいことがあると考えられる。また、硬化温度により配向性が変動しやすいことから、熱伝導率が一定になりにくいことがある。硬化後では、ガラス転移温度が低いため、高温での接着強度及び熱伝導率の低下が課題となる場合がある。また、架橋密度を高くできるエポキシ樹脂を用いると、ガラス転移温度が高くなり、硬化後の特性は低下し難いが、吸水率が高くなること、熱伝導率がメソゲン構造を含有するエポキシ樹脂程には向上しないことが課題である。

[0010] 本発明の一実施形態は、硬化前では柔軟であり扱いやすく、硬化後では高温での接着性及び熱伝導性に優れる樹脂組成物並びにそれを用いた樹脂シート、樹脂シート硬化物、樹脂シート積層体、樹脂シート積層体硬化物及びその製造方法、半導体装置並びにLED (Light Emitting Diode) 装置を提供することを目的とする。

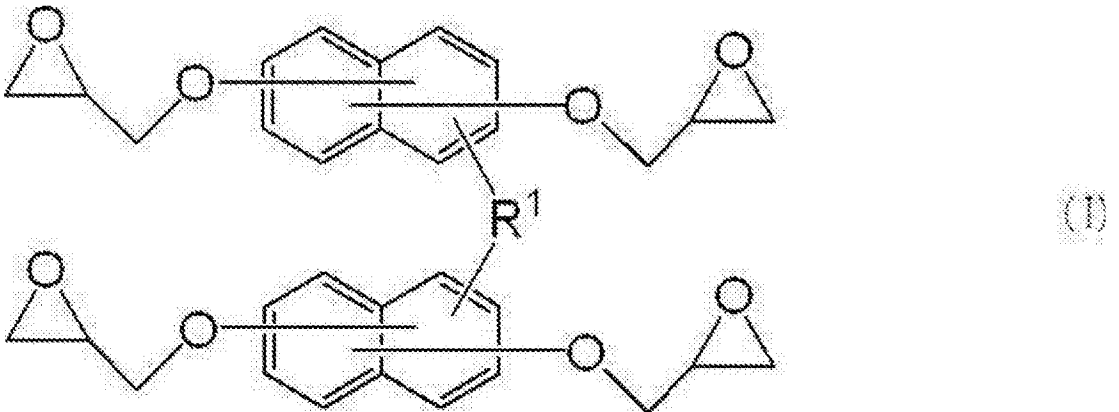
課題を解決するための手段

[0011] 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> ナフタレン環を2つ含み前記2つのナフタレン環がアルキレン鎖で連結されている構造を分子中に有する3官能以上の第1のエポキシ樹脂と、メソゲン構造を分子中に有する2官能の第2のエポキシ樹脂と、硬化剤と、を含有する樹脂組成物。

[0012] <2> 前記第1のエポキシ樹脂が、下記一般式(1)で表される化合物を含む<1>に記載の樹脂組成物。

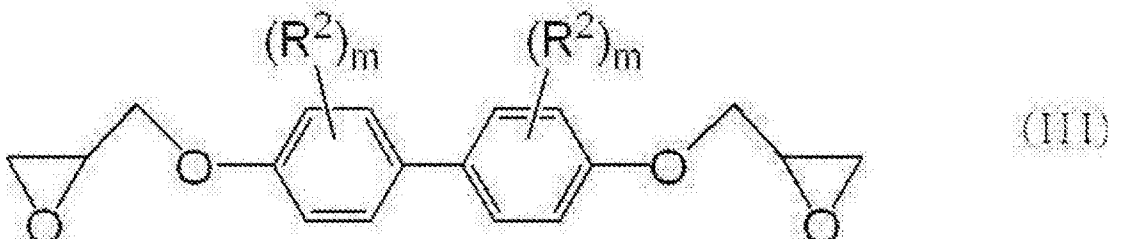
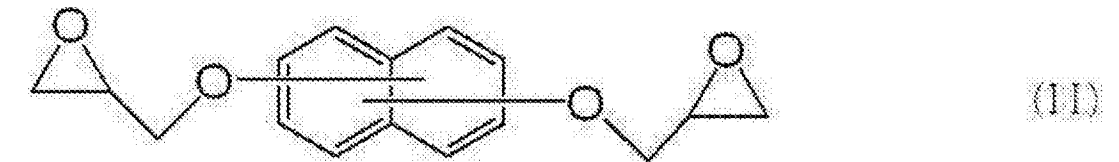
[0013] [化1]



[0014] (一般式(1)において、R¹は、炭素数が1~7のアルキレン基を表す。)

[0015] <3> 前記第2のエポキシ樹脂が、下記一般式(II)で表される化合物及び下記一般式(III)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む<1>又は<2>に記載の樹脂組成物。

[0016] [化2]

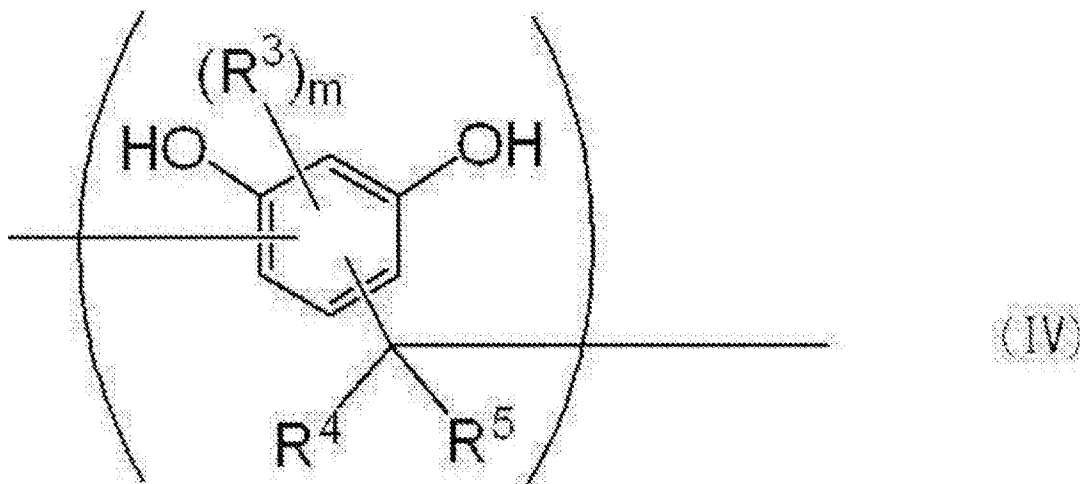


[0017] (一般式 (I I I) において、 R^2 は、各々独立して、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 m は、各々独立して、0~2の整数を表す。)

[0018] <4> 前記第1のエポキシ樹脂と前記第2のエポキシ樹脂との質量基準の含有比(第1のエポキシ樹脂:第2のエポキシ樹脂)が、25:75~85:15である<1>~<3>のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[0019] <5> 前記硬化剤が、下記一般式 (I V) で表される構造単位を有するノボラック樹脂を含む<1>~<4>のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[0020] [化3]



[0021] (一般式 (I V) において、 R^3 は、各々独立して、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 R^4 及び R^5 は、各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 m は0~2の整数を表す。)

[0022] <6> 体積平均粒子径が $20\mu\text{m}$ ~ $80\mu\text{m}$ の窒化ホウ素粒子と、体積平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の無機粒子とをフィラーとして更に含有する<1>~<5>のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[0023] <7> <1>~<6>のいずれか1項に記載の樹脂組成物を含み、平均厚さが $40\mu\text{m}$ ~ $250\mu\text{m}$ である樹脂シート。

[0024] <8> Bステージ状態において、直径 10mm の円柱の外周面に沿うように折り曲げが可能で<7>に記載の樹脂シート。

[0025] <9> <1>~<6>のいずれか1項に記載の樹脂組成物を含む第1の樹脂層と、前記第1の樹脂層上に積層される<1>~<6>のいずれか1項に

記載の樹脂組成物を含む第2の樹脂層と、を有する<7>又は<8>に記載の樹脂シート。

[0026] <10> 一方の面上に金属箔を有し、前記金属箔を有する面とは反対の面上にプラスチックフィルムを有する<7>~<9>のいずれか1項に記載の樹脂シート。

[0027] <11> <7>~<10>のいずれか1項に記載の樹脂シートの熱処理物である樹脂シート硬化物。

[0028] <12> <7>~<9>のいずれか1項に記載の樹脂シートと、前記樹脂シートの少なくとも一方の面上に配置される金属板又は放熱板と、を有する樹脂シート積層体。

[0029] <13> 前記樹脂シートの前記金属板又は放熱板の配置される面とは反対の面に被着体を更に有する<12>に記載の樹脂シート積層体。

[0030] <14> <12>又は<13>に記載の樹脂シート積層体の熱処理物である樹脂シート積層体硬化物。

[0031] <15> <7>~<9>のいずれか1項に記載の樹脂シートの少なくとも一方の面上に、金属板又は放熱板を配置する工程と、
前記樹脂シートに熱を与えて前記樹脂シートを硬化させる工程と、を有する樹脂シート積層体硬化物の製造方法。

[0032] <16> 半導体素子と、
前記半導体素子上に配置される<11>に記載の樹脂シート硬化物と、を備える半導体装置。

[0033] <17> LED素子と、<11>に記載の樹脂シート硬化物と、基板と、がこの順に積層されるLED装置。

発明の効果

[0034] 本発明の一実施形態によれば、硬化前では柔軟であり扱いやすく、硬化後では高温での接着性及び熱伝導性に優れる樹脂組成物並びにそれを用いた樹脂シート、樹脂シート硬化物、樹脂シート積層体、樹脂シート積層体硬化物及びその製造方法、半導体装置並びにLED装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]樹脂シート硬化物を用いて構成されるパワー半導体装置の構成の一例を示す模式断面図である。

[図2]樹脂シート硬化物を用いて構成されるパワー半導体装置の構成の一例を示す模式断面図である。

[図3]樹脂シート硬化物を用いて構成されるパワー半導体装置の構成の一例を示す模式断面図である。

[図4]樹脂シート硬化物を用いて構成されるパワー半導体装置の構成の一例を示す模式断面図である。

[図5]樹脂シート硬化物を用いて構成されるパワー半導体装置の構成の一例を示す模式断面図である。

[図6]樹脂シート硬化物を用いて構成されるパワー半導体装置の構成の一例を示す模式断面図である。

[図7]樹脂シート硬化物を用いて構成されるLEDライトバーの構成の一例を示す模式断面図である。

[図8]樹脂シート硬化物を用いて構成されるLED電球の構成の一例を示す模式断面図である。

[図9]樹脂シート硬化物を用いて構成されるLED電球の構成の一例を示す模式断面図である。

[図10]樹脂シート硬化物を用いて構成されるLED基板の構成の一例を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0036] 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、原理的に明らかに必須であると考えられる場合等を除き、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。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、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所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。また「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。更に組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

本明細書において「層」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構成に加え、一部に形成されている形状の構成も包含される。

本明細書において「積層」との語は、層を積み重ねることを示し、二以上の層が結合されていてもよく、二以上の層が着脱可能であってもよい。

[0037] <樹脂組成物>

樹脂組成物は、ナフタレン環を2つ含み前記2つのナフタレン環がアルキレン鎖で連結されている構造を分子中に有する3官能以上の第1のエポキシ樹脂と、メソゲン構造を分子中に有する2官能の第2のエポキシ樹脂と、硬化剤と、を含有する。樹脂組成物は、必要に応じてその他の成分を更に含んでいてもよい。

[0038] かかる構成の樹脂組成物は、硬化前での柔軟性に優れ扱いやすい。また、かかる樹脂組成物を熱処理して熱硬化することで、熱伝導性及び高温での接着性に優れる硬化物を得ることができる。

[0039] 樹脂組成物は、特定の構造を有するエポキシ樹脂と硬化剤とを組み合わせることで、硬化後において優れた高温での接着性及び熱伝導性を有すると考えることができる。その理由は次の様に考えられる。

硬化後において熱伝導性が向上するのは、硬化した樹脂の規則性が従来の樹脂と比較して高まるためである。これには硬化による架橋密度の増加及びエポキシ樹脂の主鎖に含まれるメソゲン構造の結晶性骨格が分子間力によりスタッキングしていることが寄与している。また、このスタッキングと架橋密度の増加はそれぞれが独立して起こる現象ではなく、並列して起こる現象

である。これは、特定の第1のエポキシ樹脂及び硬化剤を硬化した硬化物又は特定の第2のエポキシ樹脂と硬化剤とを硬化した硬化物と、第1のエポキシ樹脂、第2のエポキシ樹脂及び硬化剤を含む樹脂組成物を硬化した硬化物とを比較すると明らかであり、特定の第1のエポキシ樹脂及び特定の第2のエポキシ樹脂を混合して用いた樹脂組成物の方が熱伝導性に優れる。一般的にセラミックス、金属の結晶等は異物のない単一な物質の方が結晶の規則性が高まるため、熱伝導率は高くなる。樹脂も同様であり、単一のエポキシ樹脂を用いた場合の方が高い熱伝導率を示すのが通常である。しかし、実際は特定のエポキシ樹脂を混合した方が熱伝導率については高い値を示すと考えられる。

高温での接着性については、本樹脂系では高い架橋密度を狙ったものではなく、一方で、ガラス転移温度は高いので、樹脂組成物の使用温度としてやや高い180℃まで良好なピール強度を示すと考えられる。

[0040] 一方、樹脂組成物を硬化する前では、この特定の構造を有するエポキシ樹脂の組み合わせであると、当該エポキシ樹脂のいずれも常温よりも高い融点を有しているにも関わらず、常温においても柔軟で扱いやすい樹脂組成物及びこれを用いた樹脂シートを作製することができる。一般的に、硬化後に分子鎖がスタッキングするメソゲン構造のような硬い骨格を有する樹脂は硬化前でも固く、このような樹脂を含むと扱い難い樹脂組成物になってしまう。これは樹脂の融点が常温より高いためであり、無機フィラーが入るとほぼ同様に硬いか、又は更に硬さが悪化するのが通常である。しかし、第1のエポキシ樹脂及び第2のエポキシ樹脂の組み合わせであると、分子鎖間のメソゲン構造中に他分子鎖が挿入されることで、エポキシ樹脂の結晶化が遅くなることがある。第1のエポキシ樹脂及び第2のエポキシ樹脂を含有する樹脂組成物では、結晶化が遅くなる効果を用い樹脂組成物の軟化点を低下させているので、常温においても柔軟で扱いやすい樹脂組成物が得られると考えられる。

[0041] 以下、樹脂組成物を構成する各成分について詳細に説明する。

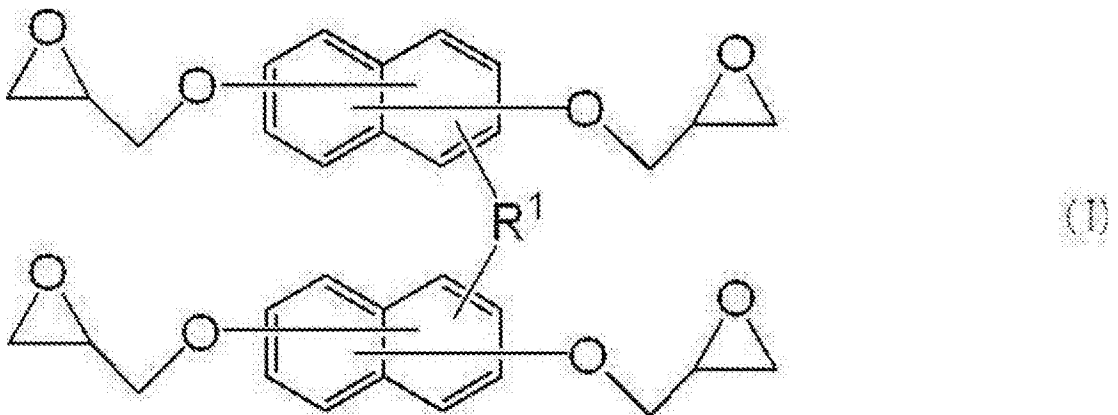
[0042] (エポキシ樹脂)

樹脂組成物は、エポキシ樹脂として、ナフタレン環を2つ含み前記2つのナフタレン環がアルキレン鎖で連結されている構造を分子中に有する3官能以上の第1のエポキシ樹脂と、メソゲン構造を分子中に有する2官能の第2のエポキシ樹脂と、を含有する。樹脂組成物は、必要に応じて、エポキシ樹脂として、第1のエポキシ樹脂及び第2のエポキシ樹脂以外のその他のエポキシ樹脂を含有してもよい。

[0043] 第1のエポキシ樹脂は、ナフタレン環を2つ含み前記2つのナフタレン環がアルキレン鎖で連結されている構造を分子中に有する3官能以上のものであれば、特に限定はない。第1のエポキシ樹脂は、3官能以上であればよく、4官能であることが好ましい。

[0044] 第1のエポキシ樹脂は、下記一般式(1)で表される化合物であることが好ましい。

[0045] [化4]

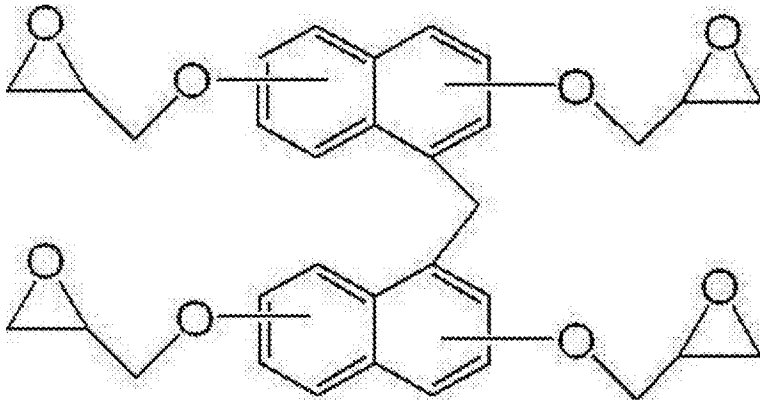


[0046] 一般式(1)において、R¹は、炭素数が1~7のアルキレン基を表す。R¹は、炭素数が1~5のアルキレン基であることが好ましく、1~3のアルキレン基であることがより好ましく、メチレン基であることが更に好ましい。R¹で表されるアルキレン基は、必要に応じて置換基を更に有していてもよい。該置換基としては、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、水酸基等を挙げることができる。

ナフタレン環におけるR¹の結合する位置は特に限定されるものではなく、1位の位置であっても2位の位置であってもよく、1位の位置が好ましい。R¹の結合する位置は、各ナフタレン環において同じ位置であってもよいし、異なる位置であってもよい。

[0047] 一般式(1)で表される化合物としては、下記一般式(1A)で表される化合物であることがより好ましい。

[0048] [化5]



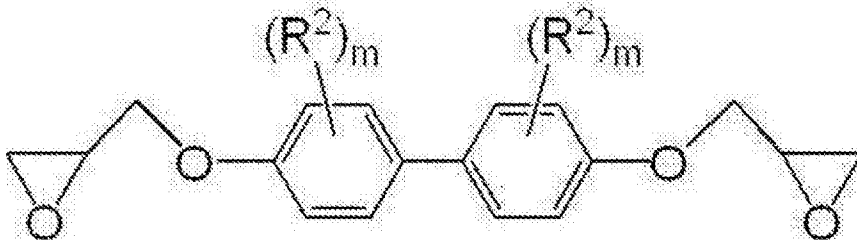
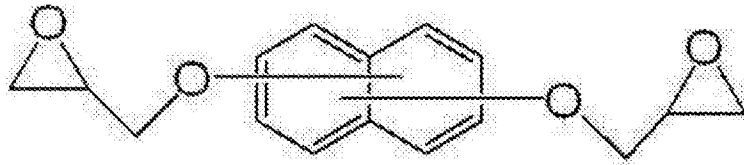
[0049] 第2のエポキシ樹脂は、メソゲン構造を分子中に有する2官能のものであれば、特に限定はない。

メソゲン構造を有するエポキシ樹脂が特定の温度で硬化した後に良好な熱伝導性を得られることが知られている。なお、メソゲン構造を有するエポキシ樹脂を用いることで、エポキシ樹脂が特定の温度で硬化剤と反応し樹脂硬化物を形成した場合に、樹脂硬化物中にメソゲン構造に由来する規則性のある高次構造を形成することがある。また、高次構造は、樹脂組成物の硬化後にメソゲン構造により分子が配列している状態を意味する。

[0050] 第2のエポキシ樹脂は、下記一般式(11)で表される化合物及び下記一般式(111)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0051]

[化6]



[0052] 一般式 (111) において、 R^2 は、各々独立して、アルキル基、アリアル基又はアラルキル基を表す。 m は、各々独立して、0~2の整数を表す。 R^2 としては、アルキル基が好ましい。

R^2 として表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基等が挙げられる。

R^2 として表されるアリアル基としては、フェニル基等が挙げられる。

R^2 として表されるアラルキル基としては、ベンジル基等が挙げられる。

R^2 で表されるアルキル基、アリアル基及びアラルキル基は、必要に応じて置換基を更に有していてもよい。該置換基としては、アルキル基、アリアル基、ハロゲン原子、水酸基等を挙げることができる。

R^2 としては、メチル基、及びエチル基が好ましい。

[0053] 特性を大きく損なわない限りは上述した第1のエポキシ樹脂及び第2のエポキシ樹脂以外のその他の一般的なエポキシ樹脂を更に含んでもよい。

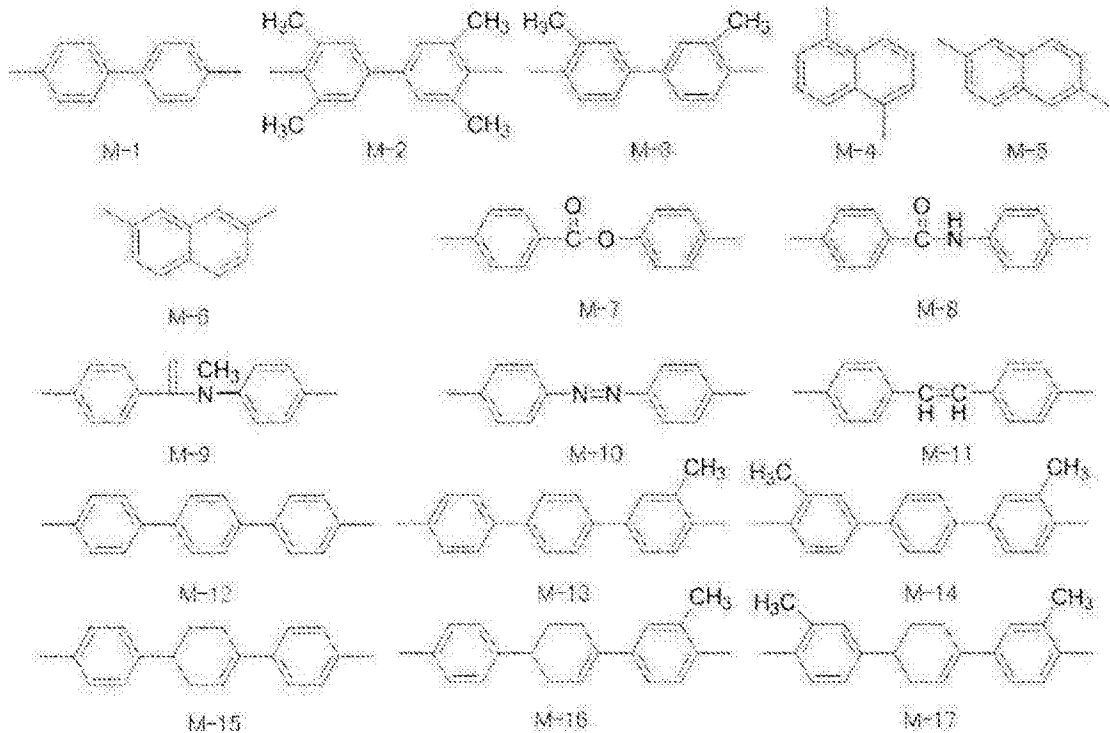
[0054] メソゲン構造とは、分子構造として剛直な構造を有する官能基由来の構造であって、分子間力及び配向性が強い官能基由来の構造を意味する。このメソゲン構造により硬化後に樹脂中に高次構造を形成可能になる。具体的には、芳香族環及び脂肪族環から選択される2以上の環構造が、単結合、エステル結合、アミド結合、アゾ結合、不飽和結合を含む鎖状又は環状連結基等で

連結された構造、多環系芳香族を含む構造などを挙げることができる。

エポキシ樹脂は、1種のメソゲン構造を含んでいるものであっても、2種のメソゲン構造を含んでいるものであってもよい。

以下に、好適に用いられるメソゲン構造の具体例を示す。なお、メソゲン構造はこれら具体例に限定されるものではない。

[0055] [化7]



[0056] 一般的なエポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールA、F、S、A D等のグリシジルエーテルであるビスフェノール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、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂等；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型エポキシ樹脂等；フェノールノボラック型のグリシジルエーテル（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のグリシジルエーテル（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、ビスフェノールAノボラック型のグリシジルエーテル等；ジヒドロキシペンタジエン型のグリシジルエーテル（ジヒドロキシペンタジエン型エポキシ樹脂）；トリフェニルメタン型エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0057] 第1のエポキシ樹脂と第2のエポキシ樹脂との組合せについては、特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂として、一般式(1)で表される化合物と、一般式(11)で表される化合物及び一般式(111)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種と、を用いることが好ましい。

エポキシ樹脂として、一般式(1)で表される化合物と、一般式(11)で表される化合物及び一般式(111)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種と、を用いると、樹脂組成物中の分子鎖の配向性をより高めることができる傾向にある。その結果、硬化物の熱伝導性及び耐熱性が向上する傾向にある。また、エポキシ樹脂として一般式(1)で表される化合物と、一般式(11)で表される化合物及び一般式(111)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種とを用い、後述する一般式(1V)で表される構造単位を有するノボラック樹脂を硬化剤として用いることで、特定のエポキシ樹脂との硬化反応による共有結合の形成が密になり、分子鎖の配向性を更に高めることができる。その結果、硬化物の熱伝導性が更に向上する傾向にある。

[0058] 樹脂組成物においては、樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂中に占める第1のエポキシ樹脂及び第2のエポキシ樹脂の合計の割合が、10質量%~100質量%であることが好ましく、20質量%~100質量%であることがより好ましく、20質量%~90質量%であることが更に好ましく、30質量%~90質量%であることが更により好ましく、30質量%~80質量%であることが特に好ましく、40質量%~80質量%であることが極めて好ましい。第1のエポキシ樹脂及び第2のエポキシ樹脂の合計を10質量%~100質量%とすることで、熱伝導率が高くなる傾向となる。

また、第1のエポキシ樹脂と第2のエポキシ樹脂とを併用することで、メソゲン構造の分子間力とエポキシ樹脂の架橋反応による共有結合形成の相乗効果を働かせることができる。これはどちらの効果に対しても、希釈効果があるためである。つまり、第2のエポキシ樹脂を用いずに第1のエポキシ樹脂

のみをエポキシ樹脂として用いると、高架橋密度を達成できる設計になる。しかし、反応途中でエポキシ樹脂の分子鎖が動けなくなり反応停止が起きてしまうことがあり、末端の官能基が余ってしまうことから耐熱特性及び電気特性が低下する恐れがある。逆に、第1のエポキシ樹脂を用いずにメソゲン構造を有する第2のエポキシ樹脂のみをエポキシ樹脂として用いると、エポキシ樹脂の融点が高まり、溶融し難くなる。また、溶融させるために高温にすると、反応が早く起きてしまい、流動不十分な状態で硬化してしまうことから、良好な成形体が得られ難いことがある。また、このようなエポキシ樹脂は粘度が低すぎて、エポキシ樹脂がフィラーと分離することも多い。そのため、エポキシ樹脂が十分に硬化剤と混ざり合わないまま反応が進み、混合が反応が終了してしまうこと、及び、分子間力も十分に働かないまになることがある。また、硬化剤と樹脂の分離も起き易いことから、単体では非常に取り扱い難い。

被着体に十分に濡れないまま硬化反応が進んでしまうと、接着強度も低いものになってしまうことがある。しかし、第1のエポキシ樹脂と第2のエポキシ樹脂とを併用することで、第1のエポキシ樹脂が第2のエポキシ樹脂を希釈する効果及び、第2のエポキシ樹脂が第1のエポキシ樹脂を希釈する効果が相互に働き、樹脂組成物の硬化後における優れた高温での接着性及び熱伝導性を実現可能となる傾向にある。

樹脂組成物においては、第1のエポキシ樹脂と第2のエポキシ樹脂との質量基準の含有比（第1のエポキシ樹脂：第2のエポキシ樹脂）が、25：75～85：15であることが好ましく、30：70～80：20であることがより好ましく、35：65～75：25であることが更に好ましい。

[0059] なお、第1のエポキシ樹脂として一般式(1)で表される化合物を用い、第2のエポキシ樹脂として一般式(11)で表される化合物を用いた場合の第1のエポキシ樹脂と第2のエポキシ樹脂との質量基準の含有比（第1のエポキシ樹脂：第2のエポキシ樹脂）は、25：75～85：15であってもよく、30：70～80：20であってもよく、35：65～75：25で

あってもよい。

また、第1のエポキシ樹脂として一般式(1)で表される化合物を用い、第2のエポキシ樹脂として一般式(111)で表される化合物を用いた場合の第1のエポキシ樹脂と第2のエポキシ樹脂との質量基準の含有比(第1のエポキシ樹脂：第2のエポキシ樹脂)は、25：75～85：15であってもよく、35：65～75：25であってもよく、40：60～65：35であってもよい。

[0060] 樹脂組成物の硬化前の柔軟性を発現する一般的な手法としては、常温で液状のエポキシ樹脂を加えて、樹脂組成物の軟化点を低下させることが知られている。しかし、液状のエポキシ樹脂は、硬化後に第1のエポキシ樹脂及び第2のエポキシ樹脂の硬化により生ずる樹脂骨格のパッキング性及び架橋密度を低くし、硬化後の熱伝導性、ガラス転移温度、接着性等の特性を低下させてしまうことがある。しかし、樹脂組成物は、第1のエポキシ樹脂と第2のエポキシ樹脂との質量基準の含有比(第1のエポキシ樹脂：第2のエポキシ樹脂)を25：75～85：15とすることで、液状エポキシ樹脂を含まずに、樹脂組成物の硬化前では柔軟である。そのため、特性の低下を防ぐことなく硬化前における柔軟性の付与が可能になる。また、目的の形状及び状況により、更に柔軟性が要求される場合においては、樹脂組成物に液状エポキシ樹脂を添加してもよく、この場合においても、より少量添加で済むと考えている。

[0061] 樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の含有率には特に制限はない。熱伝導性と接着性の観点から、エポキシ樹脂の含有率は、樹脂組成物を構成する全固形分質量中に3質量%～30質量%であることが好ましく、熱伝導性の観点から、4質量%～25質量%であることがより好ましく、5質量%～20質量%であることが更に好ましい。なお、樹脂組成物の全固形分質量とは、樹脂組成物を構成する成分のうち非揮発性成分の総質量を意味する。

[0062] (硬化剤)

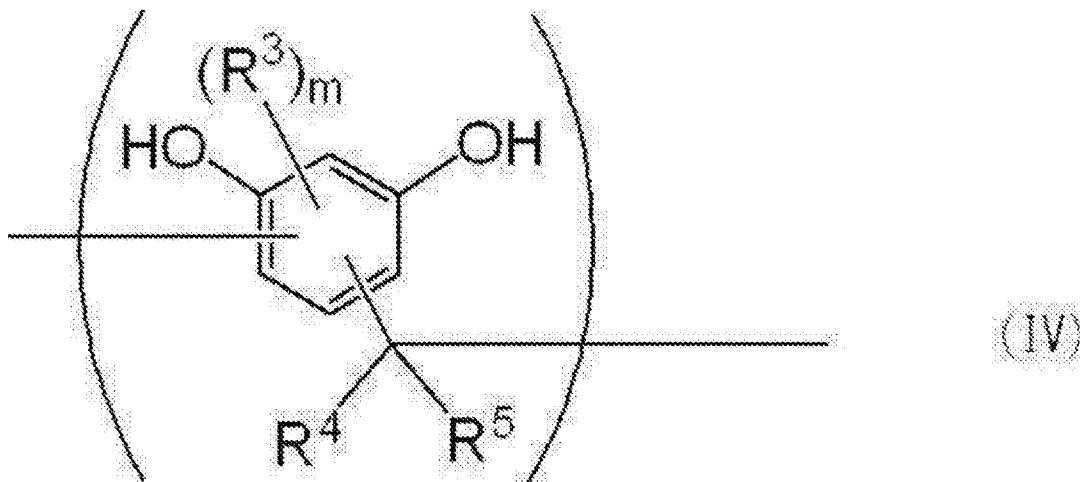
樹脂組成物は、硬化剤を含有する。使用可能な硬化剤は、エポキシ樹脂と

硬化反応が可能な化合物であれば特に制限されるものではない。硬化剤の具体例としては、ノボラック樹脂、芳香族アミン硬化剤、脂肪族アミン硬化剤、メルカプタン硬化剤、酸無水物硬化剤等の重付加型硬化剤などを挙げることができる。また、これらの硬化剤に加えて、イミダゾール、トリフェニルホスフィン、これらの化合物に側鎖を導入した誘導体等の硬化促進剤を併用してもよい。

これらの中でも、ノボラック樹脂が好ましく、下記一般式（IV）で表される構造単位を有するノボラック樹脂（以下、特定ノボラック樹脂と称することがある）がより好ましい。

特定ノボラック樹脂は、硬化剤として作用し、上述のエポキシ樹脂と反応して樹脂硬化物を形成し、絶縁性、接着性及び熱伝導性を発現する。上述の特定のエポキシ樹脂と特定ノボラック樹脂とを含むことで、硬化前にはより優れた柔軟性を示し、硬化後にはより優れた熱伝導性及び高温接着性を示すことができる。

[0063] [化8]



[0064] 一般式（IV）において、 R^3 は、各々独立して、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 R^4 及び R^5 は、各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 m は0～2の整数を表す。

[0065] m は0～2の数を表し、 m が2の場合、2つの R^3 は同一であっても異なっ

てもよい。mは、接着性と熱伝導性の観点から、0又は1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

[0066] 特定ノボラック樹脂は、上記一般式(IV)で表される構造単位を有する化合物の少なくとも1種を含むものであればよく、上記一般式(IV)で表される構造単位を有する化合物の2種以上を含むものであってもよい。

[0067] 特定ノボラック樹脂は、一般式(IV)で表される構造単位を有する化合物を含むことから、フェノール化合物としてレゾルシノールに由来する部分構造を少なくとも含む。特定ノボラック樹脂は、レゾルシノール以外のフェノール化合物に由来する部分構造の少なくとも1種を更に含んでもよい。レゾルシノール以外のフェノール化合物としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ヒドロキノン、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン等を挙げることができる。特定ノボラック樹脂は、これらに由来する部分構造を1種単独でも、2種以上組み合わせて含んでもよい。ここでフェノール化合物に由来する部分構造とは、フェノール化合物のベンゼン環部分から水素原子を1個又は2個取り除いて構成される1価又は2価の基を意味する。水素原子が取り除かれる位置は特に限定されない。

[0068] 特定ノボラック樹脂におけるレゾルシノール以外のフェノール化合物に由来する部分構造としては、熱伝導性、接着性及び保存安定性の観点から、フェノール、クレゾール、カテコール、ヒドロキノン、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、及び1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種に由来する部分構造であることが好ましく、ヒドロキノン、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、及び1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種に由来する部分構造であることがより好ましい。

[0069] 特定ノボラック樹脂におけるレゾルシノールに由来する部分構造の含有率については特に制限はない。熱伝導性の観点から、特定ノボラック樹脂の全質量中において、レゾルシノールに由来する部分構造の含有率が20質量%

以上であることが好ましく、更なる高い熱伝導性の観点から、50質量%以上であることがより好ましい。特定ノボラック樹脂の全質量中におけるレゾルシノールに由来する部分構造の含有率の上限値は特に制限されず、例えば95質量%以下であることが好ましい。

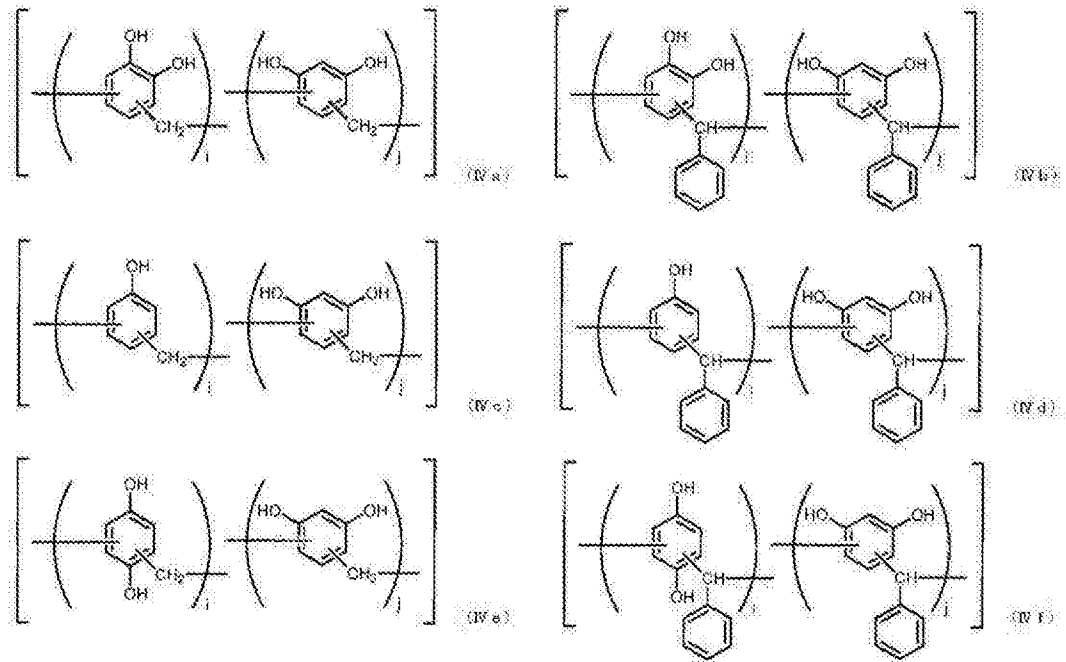
[0070] 一般式(IV)において、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 R^4 及び R^5 で表されるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、必要に応じて置換基を更に有していてもよい。該置換基としては、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、水酸基等を挙げることができる。

[0071] R^4 及び R^5 としては、保存安定性と熱伝導性の観点から、水素原子、アルキル基、又はアリール基であることが好ましく、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、又は炭素数6~10のアリール基であることがより好ましく、水素原子又はフェニル基であることが更に好ましく、水素原子であることが特に好ましい。更に耐熱性の観点からは、 R^4 及び R^5 の少なくとも一方が炭素数6~10のアリール基(より好ましくは、フェニル基)であることもまた好ましい。

[0072] 特定ノボラック樹脂は具体的には、以下に示す一般式(IVa)~一般式(IVf)のいずれかで表される構造単位を有する化合物を含むノボラック樹脂であることが好ましい。

[0073]

[化9]



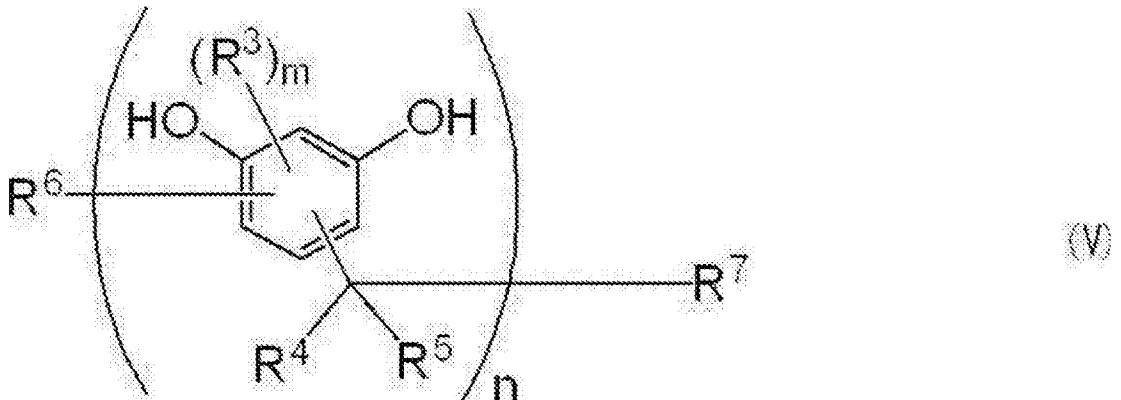
[0074] 一般式 (IV a) ~ 一般式 (IV f) において、i 及び j は、それぞれのフェノール化合物に由来する構造単位の含有比率 (質量%) を表す。i は 2 質量% 以上 30 質量% 以下、j は 70 質量% 以上 98 質量% 以下であり、i と j の合計は 100 質量% である。

[0075] 特定ノボラック樹脂は、熱伝導性の観点から、一般式 (IV a) 及び一般式 (IV f) からなる群より選択される少なくとも 1 つで表される構造単位を含み、i が 2 質量% ~ 20 質量% であって、j が 80 質量% ~ 98 質量% であることが好ましく、弾性率と線膨張率の観点から、一般式 (IV a) で表される構造単位を含み、i が 5 質量% ~ 10 質量% であって、j が 90 質量% ~ 95 質量% であることがより好ましい。

[0076] 特定ノボラック樹脂は、上記一般式 (IV) で表される構造単位を有する化合物を含み、好ましくは、下記一般式 (V) で表される化合物の少なくとも 1 種を含むものである。

[0077]

[化10]

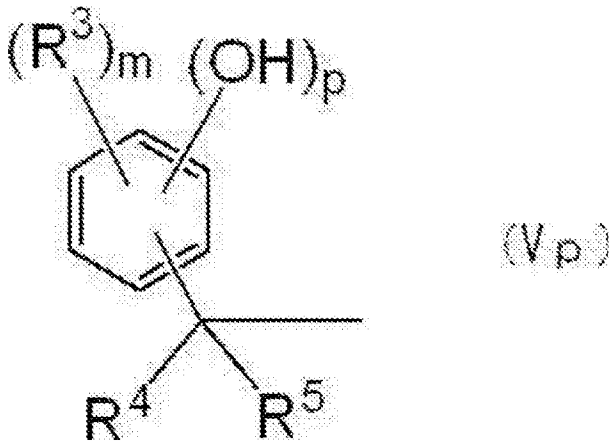


[0078] 一般式 (V) 中、 R^6 は、水素原子又は下記一般式 (Vp) で表されるフェノール化合物に由来する1価の基を表し、 R^7 はフェノール化合物に由来する1価の基を表す。また、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び m は、一般式 (IV) における R^3 、 R^4 、 R^5 及び m とそれぞれ同義である。 R^7 で表されるフェノール化合物に由来する1価の基は、フェノール化合物のベンゼン環部分から水素原子を1個取り除いて構成される1価の基であり、水素原子が取り除かれる位置は特に限定されない。

n は1～7の数であり、一般式 (IV) で表される構造単位の繰り返し数である。特定ノボラック樹脂が単一の化合物である場合、 n は整数である。特定ノボラック樹脂が複数の分子種から構成される場合、 n は一般式 (IV) で表される構造単位の含有数の平均値であり、有理数となる。特定ノボラック樹脂が一般式 (IV) で表される構造単位を有する複数種の化合物を含む場合、 n は、接着性と熱伝導性の観点から、その平均値が1.7～6.5であることが好ましく、2.4～6.1であることがより好ましい。

[0079]

[化11]



[0080] 一般式 (V_p) 中、 p は 1 ~ 3 の数を表す。また、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び m は、一般式 (IV) における R^3 、 R^4 、 R^5 及び m とそれぞれ同義である。

[0081] R^6 及び R^7 におけるフェノール化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物であれば特に限定されない。フェノール化合物として具体的には、フェノール、クレゾール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン等を挙げることができる。中でも熱伝導性と保存安定性の観点から、クレゾール、カテコール、及びレゾルシノールからなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

[0082] 特定ノボラック樹脂の数平均分子量は、熱伝導性及び成形性の観点から、800 以下であることが好ましく、また弾性率と線膨張率の観点から、300 以上 750 以下であることがより好ましく、更に成形性と接着強度の観点から、350 以上 550 以下であることが更に好ましい。

特定ノボラック樹脂の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC) を用いて定法に従い測定する。

[0083] また、特定ノボラック樹脂は、柔軟性の観点から、ノボラック樹脂を構成するフェノール化合物であるモノマーを更に含むことが好ましい。一般にノボラック樹脂はフェノール化合物とアルデヒド化合物とを縮重合することで合成される。従ってノボラック樹脂を構成するフェノール化合物とは、ノボラック樹脂の合成に用いられるフェノール化合物を意味する。特定ノボラッ

ク樹脂に含まれるフェノール化合物は、ノボラック樹脂の合成の際に残存したフェノール化合物であってもよく、ノボラック樹脂の合成後に添加したフェノール化合物であってもよい。

特定ノボラック樹脂に含まれるフェノール化合物の含有率としては、5質量%～60質量%が好ましく、10質量%～55質量%がより好ましく、15質量%～50質量%が更に好ましい。

[0084] 特定ノボラック樹脂にモノマーとして含まれるフェノール化合物は、特定ノボラック樹脂の構造に応じて選択される。中でもフェノール化合物は、レゾルシノール、カテコール、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン及び1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼンからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、レゾルシノール及びカテコールからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0085] 樹脂組成物中の特定ノボラック樹脂の含有率は特に制限されない。特定ノボラック樹脂の含有率は、熱伝導性と接着性の観点から、樹脂組成物の全固形分質量中に0.3質量%～10質量%であることが好ましく、熱伝導性の観点から、0.5質量%～9質量%であることがより好ましく、0.7質量%～8質量%であることが更に好ましい。

[0086] 樹脂組成物は、絶縁性と耐熱性の観点から、特定ノボラック樹脂に加えて、一般式(IV)で表される構造単位を有さないその他のノボラック樹脂の少なくとも1種を含むことが好ましい。前記その他のノボラック樹脂としては、一般式(IV)で表される構造単位を有さないノボラック樹脂であれば特に制限はなく、エポキシ樹脂の硬化剤として通常用いられるノボラック樹脂から適宜選択することができる。

[0087] 樹脂組成物が特定ノボラック樹脂以外のその他の硬化剤を更に含む場合、その他の硬化剤の含有率は特に制限されない。熱伝導性の観点から、特定ノボラック樹脂に対して30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましい。

[0088] また樹脂組成物中の特定ノボラック樹脂、並びに必要に応じて含まれるその他のノボラック樹脂及びその他の硬化剤（以下、単に「硬化剤」と総称することがある）の総含有率としては特に制限されない。熱伝導性と接着性の観点から、硬化剤の総含有率は、樹脂組成物の全固形分質量中に、1質量%～10質量%であることが好ましく、1.2質量%～8質量%であることがより好ましく、1.4質量%～7質量%であることが更に好ましい。また樹脂組成物中の硬化剤の含有量は、エポキシ樹脂に対して当量基準で、0.8～1.2であることが好ましく、0.9～1.1であることがより好ましい。ここで、当量とは反応当量であり、例えば、ノボラック樹脂の当量は、エポキシ基1個に対しフェノール性水酸基1個が反応するものとして計算され、アミンの当量は、エポキシ基1個に対しアミノ基の活性水素1個が反応するものとして計算され、酸無水物の無水酸当量は、エポキシ基1個に対し酸無水物基1個が反応するものとして計算される。

[0089] (フィラー)

樹脂組成物は、必要に応じてフィラーを含有してもよい。フィラーの材質としては、絶縁性を有する無機化合物粒子であれば特に制限はなく、高い熱伝導性と体積抵抗率を有するものであることが好ましい。具体例としては、酸化アルミニウム、酸化アルミニウムの水和物、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、タルク、マイカ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム等の無機化合物粒子を挙げることができる。中でも、熱伝導性と絶縁性の観点から、酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム及び水酸化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の無機化合物粒子であることが好ましい。フィラーは、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0090] 樹脂組成物がフィラーを含有する場合には、フィラーとして、体積平均粒子径が $20\mu\text{m}$ ～ $80\mu\text{m}$ の窒化ホウ素粒子と、体積平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の無機粒子とを併用することが好ましい。フィラーとして、体積平均粒子径が $20\mu\text{m}$ ～ $80\mu\text{m}$ の窒化ホウ素粒子と、体積平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下

の無機粒子とを含有することで、熱伝導性に優れた樹脂組成物及び樹脂組成物の硬化物が得られる傾向にある。

[0091] 窒化ホウ素のモース硬度は2であり、酸化アルミニウム（アルミナ）、窒化アルミニウム等の他の絶縁性セラミックス（例えば、硬度8）と比較して、モース硬度が低くて柔らかい。更に球形又は丸み状といった粒子形状の窒化ホウ素は1次粒子が凝集した形になっており、凝集粒子内部に空洞が存在し、熔融した樹脂よりは硬いながら、凝集粒子自体も変形しやすいものになっている。

[0092] このため、加熱加圧工程、ラミネート工程、又はプレス工程の際に、樹脂シート中の比較的大きな粒子径を有する窒化ホウ素粒子の変形が可能であり、その変形の際にフィラー間に存在する樹脂を押し除けることで、フィラー同士が容易に接近することができる。例えば、体積平均粒子径が $20\mu\text{m}$ ～ $80\mu\text{m}$ である窒化ホウ素粒子を含むフィラー及び他のフィラーが存在すると、他の硬いフィラー粒子間に窒化ホウ素粒子が変形しつつ充填することができる。これにより、樹脂シート及び樹脂シート硬化物の厚さ方向にフィラーが連続して接触している構造（「熱伝導パス」ともいう）が形成しやすくなり、熱伝導率が向上すると考えることができる。

[0093] なお、窒化ホウ素粒子よりも熱伝導性が高いフィラーとして窒化アルミニウム粒子が知られているが、粒子として硬くて変形し難いため、熱伝導パスが生じ難い。そのため、窒化アルミニウム粒子は、窒化ホウ素粒子より熱伝導性の向上効果が小さいと考えられる。

[0094] 樹脂組成物が体積平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の無機粒子を含有することで、樹脂組成物の流動性が抑制され、樹脂組成物を接着剤として使用する場合には、樹脂組成物の染み出しを抑制できる傾向にある。体積平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の無機粒子としては、アルミナ、水酸化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化ケイ素等が好ましく、アルミナ又は水酸化アルミニウムがより好ましい。

[0095] なお、前記フィラーは粒子径分布において単一のピークを有するものでも、複数のピークを有するものであってもよい。また、これを組み合わせて構

成することができる。

- [0096] フィラーの粒子形状としては特に制限はなく、球形、丸み状、破碎状、りん片状、凝集粒子状等が挙げられる。フィラーの粒子形状は、充填性と熱伝導性の観点から、丸み状、球形又は凝集粒子状が好ましい。
- [0097] なお、前記フィラーの体積平均粒子径は、レーザー回折散乱法、3D CT法又は走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope、SEM) を用いる方法で測定することができる。また、フィラーの粒度分布が広く分析装置によって得意な粒径が異なるため、複数の手法を組み合わせた方がより精度良く測定できることが知られている。
- [0098] レーザー回折散乱法を用いる場合、まず、樹脂組成物、樹脂シート、樹脂シート硬化物等からフィラーを抽出し、レーザー回折散乱粒度分布測定装置 (例えば、ベックマン・コールター社製、LS230) を用いることで測定可能である。具体的には、まず、水及び0.01質量%~0.1質量%の分散剤であるヘキサメタリン酸ナトリウムとともに、フィラーを1質量%~5質量%の範囲内で添加し試料液を調製する。この試料液を超音波振動機 (シャープマニュファクチャリングシステム (株) 製、型番 UT-106、出力100W) で温度23℃下において、3分~5分振動して分散する。分散した試料液の約2mL程度をセルに注入し、25℃で、レーザー回折散乱粒度分布測定装置にて、例えば、アルミナの屈折率を1.77、窒化ホウ素の屈折率を2.17、として粒子径分布を測定する。積算した体積が50%の場合における粒子径 (D50%) を体積平均粒子径とする。
- [0099] また、樹脂組成物、樹脂シート、樹脂シート硬化物等に含まれるフィラーは、有機溶剤、硝酸、王水等を用いて抽出し、超音波分散機等で十分に分散して分散液を調製し、この分散液の粒子径分布を測定することで、体積平均粒子径を測定することができる。また、樹脂を加熱除去して、抽出したフィラーから上記の手法にて分散液を調製し、粒度分布径を測定してもよい。
- [0100] 3D CT法を用いる場合、(株) 島津製作所製のSMX-160CTSを用いることでフィラーの体積平均粒子径を測定可能である。具体的には、

樹脂組成物、樹脂シート又はその硬化物を10mm角に切り出して試料台に配置し、そこにX線を照射することで測定可能である。測定条件としては、X線管電圧を40kVとし、X線管電流を100mAとして撮影した三次元像から、樹脂、フィラー及びボイドの割合を画像解析により分析して、各成分の割合に基づいてフィラーの体積平均粒子径を算出することができる。なお、樹脂とフィラー種の組み合わせによりフィラーの判別が難しいことがある。その場合は他の手法と組み合わせて粒径を計算することがより好ましい。

[0101] SEMを用いる方法によりフィラーの体積平均粒子径を求める場合、SEM FIB (Focused Ion Beam) を用いることが可能であり、FIB光学系とSEM光学系の両者を備えている(株)日立ハイテクノロジーズ製、nano DUE' T NB5000型を用いることで測定可能である。具体的には、樹脂組成物、樹脂シート又はその硬化物に対して垂直にGaイオンビームを入射して断面加工を行いながら、傾けて設置したSEMで観察を行うことができる。加工ピッチは1nm~100nmで撮影を行うことがよいが、撮影したいフィラーのサイズに合わせてピッチを調整することがよい。

撮影した三次元像から、フィラー組織を二値化により抽出して、粒子が球であると仮定して、体積平均粒子径を算出可能である。

[0102] フィラーに含まれる窒化ホウ素粒子の含有率は熱伝導性の観点から、フィラーの総体積を100体積%とした場合、10体積%~100体積%であることが好ましく、15体積%~97体積%であることがより好ましく、接着性の観点から、20体積%~95体積%であることが更に好ましい。

また、フィラーに含まれる体積平均粒子径が1 μ m以下の無機粒子の含有率は、熱伝導性の観点から、フィラーの総体積を100体積%とした場合、0.1体積%~30体積%であることが好ましく、接着性の観点から1体積%~20体積%であることがより好ましい。

樹脂組成物中のフィラーの含有率は、熱伝導性と接着性の観点から、樹脂

組成物の全固形分体積中30体積%~90体積%であることが好ましく、熱伝導性の観点から、40体積%~80体積%であることがより好ましい。なお、樹脂組成物の全固形分体積とは、樹脂組成物を構成する成分のうち非揮発性成分の総体積を意味する。

[0103] (その他の成分)

樹脂組成物は、上記成分に加えて必要に応じてその他の成分を含むことができる。その他の成分としては、有機溶剤、硬化促進剤、分散剤等を挙げることができる。

[0104] (樹脂組成物の製造方法)

樹脂組成物の製造方法としては、通常行なわれる樹脂組成物の製造方法を特に制限なく用いることができる。エポキシ樹脂及び硬化剤並びに必要なに応じて用いられるフィラー、硬化促進剤等を混合する方法としては、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル等の分散機を適宜組み合わせて行うことができる。また、適当な有機溶剤を添加して、分散又は溶解を行うことができる。

[0105] 具体的には例えば、エポキシ樹脂及び硬化剤並びに必要なに応じて用いられるフィラー等を適当な有機溶剤に溶解又は分散したものに、必要なに応じて硬化促進剤等のその他の成分を混合することで、樹脂組成物を得ることができる。

[0106] 前記有機溶剤は後述する樹脂シートの製造方法における乾燥工程にて、少なくともその一部が乾燥処理により除去されるものであることから、沸点が低いか又は蒸気圧が高いものが望ましい。有機溶剤が樹脂シート中に大量に残留していると、熱伝導性又は絶縁性能に影響を及ぼす場合がある。一方、有機溶剤が除去されると、シートが硬くなりすぎて接着性能が失われてしまう場合がある。したがって有機溶剤の選択は、乾燥方法及び乾燥条件との適合が必要である。また有機溶剤は、用いる樹脂の種類、フィラーの種類、シート作製時の乾燥のしやすさ等により適宜選択することができる。有機溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール

、1-ブタノール、2-ブタノール、シクロヘキサノール等のアルコール溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等のケトン溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の含窒素溶剤などを挙げることができる。また有機溶剤は1種単独でも2種以上を組み合わせることもできる。

[0107] 樹脂組成物は、全ての構成材料が渾然一体に混合された単一組成物の状態で構成されてもよいし、第1のエポキシ樹脂、第2のエポキシ樹脂及び硬化剤を含む第1組成物と、必要に応じて用いられる硬化促進剤を含む第2組成物と、を含む組成物セットとして構成されてもよい。樹脂組成物を単一組成物として用いることで、樹脂組成物を使用する際に混合の手間を省くことができる。一方、樹脂組成物を組成物セットとして用いることで、エポキシ樹脂と硬化剤との反応が抑制されることで樹脂組成物の保存性が向上する。

なお、樹脂組成物を組成物セットとして用いる場合、第1組成物にはエポキシ樹脂及び硬化剤が含まれ必要に応じて用いられる硬化促進剤が含まれていないことが好ましく、第2組成物には必要に応じて用いられる硬化促進剤が含まれエポキシ樹脂及び硬化剤が含まれていないことが好ましい。また、必要に応じて用いられるフィラー等の成分は、第1組成物及び第2組成物のいずれか一方に含有されていてもよいし、第1組成物及び第2組成物の両方に含有されていてもよい。

[0108] <樹脂シート>

樹脂シートは、樹脂組成物を含み、平均厚さが $40\mu\text{m}$ ～ $250\mu\text{m}$ とされたものである。樹脂シートが樹脂組成物から形成されることで、硬化前の保存安定性と硬化後の熱伝導性に優れる。樹脂組成物の詳細については既述の通りである。

[0109] 樹脂シートの平均厚さは $40\mu\text{m}$ ～ $250\mu\text{m}$ であり、熱伝導性と絶縁性との両立の観点から、 $50\mu\text{m}$ ～ $240\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $60\mu\text{m}$ ～ $230\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $70\mu\text{m}$ ～ $220\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。樹脂シートの平均厚さは、絶縁する電圧値、電流値等の

電気特性、及び発熱体と樹脂シート間の熱抵抗値との兼ね合いで適宜選択することができる。要求される熱抵抗値が満足可能であれば、絶縁性の観点から樹脂シートの平均厚さは厚い方が好ましい。なお、樹脂シートの平均厚さは、マイクロメータ（例えば、（株）ミットヨ、マイクロメータ I P 6 5）を用いて、9点の厚さを測定し、その算術平均値として与えられる。

[0110] 樹脂シートは、少なくとも一方の面上に支持体を有することが好ましく、両方の面上に支持体を有することがより好ましい。これにより外的環境からの樹脂シートの接着面への異物の付着を防止すること及び衝撃から樹脂シートを保護することができる。すなわち、支持体は、保護フィルムとして機能する。また前記支持体は、使用時には適宜剥離して用いることが好ましい。

[0111] 前記支持体としては、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリイミドフィルム等のプラスチックフィルムなどが挙げられる。これらのプラスチックフィルムに対しては、必要に応じてプライマー塗布、UV処理、コロナ放電処理、研磨処理、エッチング処理、離型処理等の表面処理を行ってもよい。また前記支持体として、銅箔、アルミニウム箔等の金属箔、アルミニウム板等の金属板などを用いることもできる。

[0112] 前記支持体がプラスチックフィルムである場合、その平均厚さは特に制限されない。平均厚さは、形成する樹脂シートの平均厚さ及び樹脂シートの用途に応じて、当業者の知識に基づいて適宜定められる。プラスチックフィルムの平均厚さは、経済性がよく、取り扱い性が良好な点で、 $10\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $25\mu\text{m}\sim 110\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0113] また前記支持体が金属箔である場合、その平均厚さは特に制限されず、樹脂シートの用途等に応じて適宜選択することができる。例えば、金属箔の平均厚さは、 $10\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ とすることができ、ロール箔としての取り扱い性の観点から、好ましくは $18\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ である。

[0114] 樹脂シートは、樹脂組成物を含む第1の樹脂層と、第1の樹脂層上に積層される樹脂組成物を含む第2の樹脂層とを含有することが好ましい。例えば、樹脂シートは、樹脂組成物から形成される第1の樹脂層と、樹脂組成物から形成される第2の樹脂層との積層体であることが好ましい。これにより絶縁耐圧をより向上させることができる。前記第1の樹脂層及び第2の樹脂層を形成する樹脂組成物は、同一の組成であっても互いに異なる組成を有していてもよい。前記第1の樹脂層及び第2の樹脂層を形成する樹脂組成物は、熱伝導性の観点から、同一の組成であることが好ましい。

[0115] 樹脂シートは、一方の面上に金属箔を有し、前記金属箔を有する面とは反対の面上にプラスチックフィルムを有する構成であってもよい。

また、樹脂シートは、樹脂組成物を含む第1の樹脂層と、第1の樹脂層上に積層される樹脂組成物を含む第2の樹脂層とを有する積層体であり、前記積層体の一方の面上に金属箔を更に有し、他方の面上にプラスチックフィルム等の保護フィルムを更に有することが好ましい。すなわち樹脂シートは更に金属箔及びプラスチックフィルム等の保護フィルムを有し、金属箔、第1の樹脂層、第2の樹脂層及びプラスチックフィルム等の保護フィルムの順に設けられてなることが好ましい。これによりボイドの穴埋め効果が得られ、絶縁耐圧がより向上する傾向がある。

[0116] (樹脂シートの製造方法)

樹脂シートの製造方法は、樹脂組成物を用いて、平均厚さが $40\mu\text{m}$ ~ $250\mu\text{m}$ のシート状の樹脂層を形成可能な方法であれば特に制限されず、通常用いられるシート製造方法から適宜選択することができる。樹脂シートの製造方法として具体的には、有機溶剤を含む樹脂組成物を、支持体上に、所望の平均厚さとなるように付与して樹脂組成物層を形成し、形成された樹脂組成物層を乾燥処理して有機溶剤の少なくとも一部を除去して樹脂層を形成する方法等を挙げることができる。

[0117] 樹脂組成物の付与方法、及び乾燥方法については特に制限なく、通常用いられる方法から適宜選択することができる。付与方法としては、コンマコー

タ法、ダイコータ法、ディップ塗工法等が挙げられる。また乾燥方法としては、常圧下又は減圧下での加熱乾燥、自然乾燥、凍結乾燥等が挙げられる。

[0118] 樹脂組成物層の厚さは、乾燥処理後の樹脂層が所望の平均厚さとなるように適宜選択することができる。乾燥後の樹脂層の平均厚さは $40\ \mu\text{m}$ ～ $250\ \mu\text{m}$ であり、 $50\ \mu\text{m}$ ～ $250\ \mu\text{m}$ となるように樹脂組成物層の厚さを調整することが好ましい。乾燥後の樹脂層の平均厚さが $40\ \mu\text{m}$ 以上であると樹脂層内に空洞が形成されにくくなり、作製尤度が大きくなる傾向がある。また、乾燥後の樹脂層の平均厚さが $250\ \mu\text{m}$ 以下であると樹脂ロールを形成する場合でも、樹脂の粉末が飛散することを抑制できる傾向がある。

[0119] 樹脂シートが積層体である場合、樹脂組成物から形成される第1の樹脂層と第2の樹脂層とを重ね合わせて製造されることが好ましい。かかる構成であることにより、絶縁耐圧がより向上する。

[0120] これは例えば以下のように考えることができる。すなわち、2つの樹脂層を重ねることで、一方の樹脂層中に存在しうる厚さの薄くなる箇所（ピンホール又はボイド）がもう一方の樹脂層により補填されることになる。これにより、最小絶縁厚さを大きくすることができ、絶縁耐圧がより向上すると考えることができる。樹脂シートの製造方法におけるピンホール又はボイドの発生確率は高くはないが、2つの樹脂層を重ねることで薄い部分の重なり合う確率はその2乗になり、ピンホール又はボイドの個数はゼロに近づくことになる。絶縁破壊は最も絶縁的に弱い箇所で起こることから、2つの樹脂層を重ねることにより絶縁耐圧がより向上する効果が得られると考えることができる。更に、2つの樹脂層を重ねることにより、フィラー同士の接触確率も向上し、熱伝導性の向上効果も生じると考えることができる。

[0121] 樹脂シートの製造方法は、樹脂組成物から形成される第1の樹脂層上に、樹脂組成物から形成される第二の樹脂層を重ねて積層体を得る工程と、得られた積層体を加熱加圧処理する工程とを含むことが好ましい。かかる製造方法であることにより、絶縁耐圧がより向上する。

[0122] また、樹脂シートは、前記積層体の一方の面上に金属箔を更に有し、他方

の面上にプラスチックフィルム等の保護フィルムを更に有することが好ましい。このような構成の樹脂シートの製造方法は、金属箔上に設けられ、樹脂組成物から形成された第一の樹脂層と、プラスチックフィルム等の保護フィルム上に設けられ、樹脂組成物から形成された第二の樹脂層とを互いに接するように重ねる工程を有することが好ましい。これにより穴埋め効果がより効果的に得られる。

[0123] 前記第1の樹脂層は例えば、金属箔上に、有機溶剤を含む樹脂組成物を付与して樹脂組成物層を形成し、形成された樹脂組成物層を乾燥処理して有機溶剤の少なくとも一部を除去することで形成することができる。また前記第2の樹脂層は、例えば、プラスチックフィルム上に、有機溶剤を含む樹脂組成物を付与して樹脂組成物層を形成し、形成された樹脂組成物層を乾燥処理して有機溶剤の少なくとも一部を除去することで形成することができる。

[0124] 前記第1の樹脂層及び第2の樹脂層の平均厚さは、積層体を構成した場合に積層体の平均厚さが $40\ \mu\text{m}$ ～ $250\ \mu\text{m}$ となるように適宜選択することができる。前記第1の樹脂層及び第2の樹脂層の平均厚さは、例えば、それぞれ $10\ \mu\text{m}$ ～ $240\ \mu\text{m}$ とすることができ、 $20\ \mu\text{m}$ ～ $230\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。前記平均厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以上であると樹脂層内に空洞（ボイド）が形成されにくくなり、作製尤度が大きくなる傾向がある。前記平均厚さが $240\ \mu\text{m}$ 以下であるとシートに割れ目が入りにくい傾向がある。前記第1の樹脂層及び第2の樹脂層の平均厚さは、互いに同一であっても異なってもよい。

[0125] 更に前記第1の樹脂層と第2の樹脂層とを重ねた積層体は、加熱加圧処理されることが好ましい。これにより熱伝導性がより向上した樹脂シートを製造することができる。加熱加圧処理する方法としては、所定の圧力及び熱を加えることができる方法であれば特に制限されず、通常用いられる加熱加圧処理方法から適宜選択することができる。具体的には、ラミネート処理、プレス処理、金属ロール処理等が挙げられる。また加熱加圧処理には、常圧で処理を行う手法と、減圧下で処理を行う真空処理とがある。真空処理の方が

好ましいが、その限りではない。

[0126] 樹脂組成物により樹脂層を形成する場合、加熱加圧処理前の積層体の表面はフィラー等により凸凹が生じており、平滑ではない場合がある。このような積層体を加熱加圧処理して得られる樹脂シートの厚さは、樹脂層の厚みの和には一致せず小さくなる場合がある。これは、例えば、加熱加圧処理の前後で、フィラー充填性が変化すること、表面の凸と凹が重ね合わされること、シートの均一性が向上すること及びボイドが埋まることに拠るものと考えることができる。

[0127] 樹脂シートは、前記樹脂組成物層から有機溶剤の少なくとも一部を除去して得られる樹脂層からなることが好ましい。更に、樹脂シートは、有機溶剤の少なくとも一部が除去された樹脂層を更に加熱加圧処理することによって、樹脂層を構成する樹脂組成物を半硬化状態（Bステージ）としたものであることがより好ましい。なお、本明細書においては、樹脂組成物から形成された樹脂組成物層を乾燥して得られる樹脂シートをAステージシート、Aステージシートを更に加熱加圧処理して得られる樹脂シートをBステージシートと称する場合がある。なお、Aステージ、Bステージ、及び後述するCステージについては、JIS K6900：1994に規定を参照するものとする。

[0128] 前記Bステージシートは樹脂組成物が半硬化した状態であることが好ましい。ここでBステージシートとは、樹脂シートの粘度が、常温（25℃）においては $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、100℃においては $10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、常温（25℃）から100℃への温度変化により、粘度が0.001%～50%低下するものである。また、後述する硬化後の樹脂シート硬化物は加温によっても溶融することはない。なお、上記粘度は、動的粘弾性測定（周波数1ヘルツ、荷重40g、昇温速度3℃/分）によって測定されうる。

[0129] 樹脂シートがBステージシートであることで、取り扱い性が向上する。これはAステージシートと比較して硬化が進行していることで弾性率が上昇し

、強度が向上しているためである。一方で、樹脂シートの硬化度は、樹脂シートを柔軟に取り扱える程度に抑えることが好ましい。また、前記樹脂層を半硬化状態にしてBステージシートを得る方法としては、例えば、加熱加圧処理する方法を挙げることができる。

[0130] 樹脂層を加熱加圧処理する方法は、前記樹脂層を半硬化状態にできれば特に制限はない。例えば、熱プレス及びラミネータを用いて樹脂層を加熱加圧処理することができる。また樹脂層を半硬化状態とする加熱加圧条件は、樹脂組成物の構成に応じて適宜選択でき、例えば、加熱温度40℃～200℃、圧力0.1MPa～100MPa及び0.3分間～30分間の条件を挙げることができる。

[0131] 樹脂シートは、Bステージ状態において、直径10mmの円柱の外周面に沿うように折り曲げが可能なが好ましい。これにより、実用時の熱伝導率向上及び絶縁性向上の効果が得られる傾向にある。ここで、Bステージ状態の樹脂シートが、直径10mmの円柱の外周面に沿うように折り曲げ可能か否かの評価方法は、具体的には、以下の通りである。

50mm×10mmに切断したBステージシートを直径10mmの円柱に押し付けた際のシートの割れの有無を目視で判定する。試験温度を20℃±3℃とし、試験は一つのサンプルに対して場所を変えながら、5箇所を測定する。5箇所のうち、割れが確認されないのが2箇所以上の場合、直径10mmの円柱の外周面に沿うように折り曲げが可能と判断する。

[0132] <樹脂シート硬化物>

樹脂シート硬化物は、樹脂シートの熱処理物である。すなわち樹脂シート硬化物は、樹脂シートを熱処理することで樹脂シートを構成する樹脂組成物を硬化させて形成される。従って、樹脂シート硬化物は、第1のエポキシ樹脂、第2のエポキシ樹脂及び硬化剤に由来する構造単位を含有する樹脂硬化物と必要に応じてフィラー等のその他の成分とを含有する。

[0133] また樹脂シート硬化物は、一般式(Ⅰ)で表される化合物、一般式(ⅠⅠ)で表される化合物及び一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物からなる群より

選択される少なくとも1種並びに硬化剤に由来する樹脂硬化物を含有することが好ましい。

[0134] 樹脂シート硬化物においては、フィラー同士が互いに接触すると高い熱伝導性を発揮する。樹脂とフィラーとでは熱伝導性が大きく異なるため、樹脂とフィラーとの混合物では、高熱伝導性であるフィラー同士をなるべく接近させ、フィラー間の距離を短くすることが好ましい。例えば、樹脂と比較して熱伝導率が高いフィラーが樹脂を間に介さずに接触すると、熱伝導パスが形成し、熱伝導しやすい経路が形成できるため、高熱伝導性になりやすい。

[0135] 樹脂シート硬化物を製造する際の熱処理条件は、樹脂組成物の構成に応じて適宜選択することができる。例えば、樹脂シートを、120℃～250℃、1分間～300分間の条件で加熱処理することができる。またエポキシ樹脂のガラス転移温度、熱伝導性、及び接着性の観点から、加熱処理条件は、三次元架橋構造を形成しやすくするため、徐々に温度を上昇させる工程を含むことが好ましい。例えば、樹脂シートに対して、100℃～160℃及び160℃～250℃の少なくとも2段階の加熱を行うことがより好ましく、上記の温度範囲にて、3段階以上の多段階の加熱処理を行うことが更に好ましい。これはエポキシ樹脂と硬化剤との未反応箇所を少なくすることで、架橋密度の上昇による特性の向上の他に、未反応箇所の熱分解を防ぎ、反応熱による樹脂中央部の過熱を防ぐ効果もある。

[0136] エポキシ樹脂としてメソゲン構造を有するエポキシ樹脂を用い、硬化剤と特定温度で反応させ樹脂硬化物を構成することで、高い熱伝導性を達成することができることが知られている。これは例えば、以下のように考えることができる。

すなわち、分子中にメソゲン構造を有するエポキシ樹脂と特定ノボラック樹脂とを用いて樹脂硬化物を形成することで、樹脂硬化物中に規則性の高い高次構造を形成することができる。しかし、特定の温度範囲でなければ、規則性の高い構造が得られない場合があることから、所望の熱伝導率が得られないことがある。上述の樹脂シート硬化物を製造する際の熱処理条件によれ

ば、分子中にメソゲン構造を有するエポキシ樹脂と特定ノボラック樹脂とを用いて樹脂硬化物を形成する場合に、規則性の高い構造の硬化物が得られやすく、熱伝導率を向上させやすい傾向にある。

[0137] <樹脂シート積層体>

樹脂シート積層体は、樹脂シートと、前記樹脂シートの少なくとも一方の面上に配置される金属板又は放熱板とを有する。樹脂シート積層体を構成する樹脂シートの詳細については既述の通りである。また金属板又は放熱板としては、銅板、アルミ板、セラミックス板等が挙げられる。なお、金属板又は放熱板の厚さは特に限定されず、目的等に応じて適宜選択することができる。また、金属板又は放熱板として、銅箔、アルミニウム箔等の金属箔を使用してもよい。

[0138] 樹脂シート積層体においては、樹脂シートの少なくとも一方の面上に金属板又は放熱板が配置され、好ましくは両方の面上に配置される。

[0139] 樹脂シート積層体は、樹脂シートの少なくとも一方の面上に、金属板又は放熱板を配置して積層体を得る工程を含む製造方法で製造することができる。

[0140] 樹脂シート上に、金属板又は放熱板を配置する方法としては、通常用いられる方法を特に制限なく用いることができる。例えば、樹脂シートの少なくとも一方の面上に、金属板又は放熱板を貼り合わせる方法を挙げることができる。貼り合わせ方法としては、樹脂シートに含まれる樹脂成分による接着による方法であっても、樹脂シート表面に塗布したグリースの粘着による方法であってもよい。これらの方法は、必要な物性、樹脂シート積層体を用いて構成される半導体装置の形態等に応じて適宜使い分けることができる。具体的な貼り合わせ方法としては、プレス法、ラミネート法等が挙げられる。プレス法及びラミネート法の条件は樹脂シートの構成に応じて適宜選択することができる。プレス工程における加熱加圧方法は、特に制限されない。例えば、プレス装置、ラミネート装置、金属ロールプレス装置及び真空プレス装置を用いて加熱加圧する方法を挙げることができる。

[0141] 加熱加圧する条件は、例えば、温度を60℃～250℃とし、圧力を0.5MPa～100MPaとして、時間を0.1分間～360分間とすることができ、温度を70℃～240℃とし、圧力を1MPa～80MPaとして、時間を0.5分間～300分間とすることが好ましい。また加熱加圧処理は、大気圧（常圧下）でも行うことが可能であるが、減圧下にて行うことが好ましい。減圧条件としては30000Pa以下であることが好ましく、10000Pa以下であることがより好ましい。

[0142] また樹脂シート積層体は、前記樹脂シートの一方の面上に金属板又は放熱板を有し、前記金属板又は放熱板の配置される面とは反対の面に被着体を有していてもよい。樹脂シート積層体を熱処理して、樹脂シート積層体に含まれる樹脂シートを硬化することで、被着体と金属板又は放熱板との間の熱伝導性に優れる樹脂シート積層体硬化物を形成することができる。

[0143] 前記被着体としては特に制限されない。被着体の材質としては、金属、樹脂、セラミックス、それらの混合物である樹脂／セラミックス、樹脂／金属といった複合材料等を挙げることができる。被着体の形状としては、薄膜状、板状、箱状等、様々な形態が挙げられる。

樹脂シート積層体は、前記樹脂シートの一方の面上に金属板又は放熱板を有し、前記金属板又は放熱板の配置される面とは反対の面に金属箔を有していてもよい。

[0144] <樹脂シート積層体硬化物及びその製造方法>

樹脂シート積層体硬化物は、前記樹脂シート積層体の熱処理物である。樹脂シート積層体硬化物の製造方法は、前記樹脂シートの少なくとも一方の面上に、金属板又は放熱板を配置する工程と、前記樹脂シートに熱を与えて前記樹脂シートを硬化させる工程とを有し、必要に応じてその他の工程を含んで構成される。

[0145] 樹脂シート上に、金属板又は放熱板を配置する方法としては、樹脂シート積層体の項で開示した方法及び条件を適用できる。

[0146] 樹脂シート積層体硬化物の製造方法においては、前記金属板又は放熱板を

配置する工程後に加熱処理して、樹脂シートを硬化させる。樹脂シート積層体の加熱処理を行うことで熱伝導性がより向上する。樹脂シート積層体の加熱処理は、例えば、 $120^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、 10 分間 ~ 300 分間で行うことができる。また、樹脂シート積層体の加熱処理条件は、熱伝導性の観点から、硬化物が高次構造を形成しやすい温度を含むことが好ましい。例えば、樹脂シート積層体の加熱処理では、 $100^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ と $160^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ の少なくとも2段階の加熱を行うことがより好ましく、更に、上記の温度範囲にて、3段階以上の多段階の加熱を行うことが更に好ましい。

[0147] <半導体装置>

半導体装置は、半導体素子と、前記半導体素子上に配置される樹脂シート硬化物とを備える。前記半導体装置は必要に応じてその他の部材を更に有していてもよい。前記半導体素子としては、通常用いられる半導体素子を特に制限なく用いることができる。半導体素子として具体的には、IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor)、サイリスタ等のパワー半導体素子、LED素子などを挙げることができる。以下、図面を参照しながら半導体装置の構成例について説明する。

[0148] 図1～図6には、樹脂シート硬化物を用いて構成されるパワー半導体装置の構成例を示す。各図において、同じ符号については説明を省略する場合がある。

図1は、ハウジング103内に、パワー半導体素子110が、はんだ層112を介して配置される銅板104と、樹脂シート硬化物102と、グリース層108を介して水冷ジャケット120上に配置される放熱ベース106とで構成されたパワー半導体装置100の構成例を示す模式断面図である。パワー半導体素子110の周囲は、封止樹脂146で封止されている。パワー半導体素子110を含む発熱体が、樹脂シート硬化物102を介して放熱部材と接触していることで、効率よく放熱が行なわれる。なお、放熱ベース106は、熱伝導性を有する銅、アルミニウム等を用いて構成することができる。またパワー半導体素子110としては、IGBT、サイリスタ等を挙

げることができる。

[0149] 図2は、パワー半導体素子110の両面に、冷却部材を配置して構成されたパワー半導体装置150の構成例を示す模式断面図である。パワー半導体装置150においては、パワー半導体素子110の上面に配置される冷却部材が、はんだ層112を介して設けられた2層の銅板104を含んで構成されている。かかる構成であることにより、チップ割れ及びはんだ割れの発生を、より効果的に抑制することができる。図2では、半導体素子110から遠い側に配置される銅板104は、樹脂シート硬化物102及びグリース層108を介して水冷ジャケット120に接続している。一方、半導体素子110の下面に配置される冷却部材では、1層の銅板104が樹脂シート硬化物102及びグリース層108を介して水冷ジャケット120に接続している。また、樹脂シート硬化物102のグリース層108側の面に、銅箔、アルミ箔等が接着されていてもよい。図2では、樹脂シート硬化物102と水冷ジャケット120とがグリース層108を介して配置されているが、樹脂シート硬化物102と水冷ジャケット120とが直接接触するように配置されていてもよい。

[0150] 図3は、パワー半導体素子110の両面に、冷却部材を配置して構成されたパワー半導体装置200の構成例を示す模式断面図である。パワー半導体装置200においては、パワー半導体素子110の両面に配置される冷却部材が、それぞれ1層の銅板104を含んで構成されている。また、樹脂シート硬化物102のグリース層108側の面に、銅箔、アルミ箔等が接着されていてもよい。図3では樹脂シート硬化物102と水冷ジャケット120とがグリース層108を介して配置されているが、樹脂シート硬化物102と水冷ジャケット120とが直接接触するように配置されていてもよい。

[0151] 図4は、パワー半導体素子110の両面に、冷却部材を配置して構成されたパワー半導体装置250の構成例を示す模式断面図である。パワー半導体装置250においては、パワー半導体素子110の上面に配置される冷却部材が、はんだ層112を介して設けられた銅板104を含んで構成されてい

る。かかる構成であることにより、チップ割れ及びはんだ割れの発生を、より効果的に抑制することができる。また、モジュール内に樹脂シート硬化物102を含有することで、シート割れ、外界の振動等による影響を防ぐことができ、信頼性が高まる。図4では、上面及び下面に配置される銅板104は、それぞれ、樹脂シート硬化物102、放熱ベース106及びグリース層108を介して水冷ジャケット120に接続している。放熱ベース106としては、銅箔、アルミ箔等が挙げられる。またパワー半導体素子110は、配線部材114を介して外部端子116と接続されている。図4では、樹脂シート硬化物102と水冷ジャケット120とが、樹脂シート硬化物102上に配置される放熱ベース106とグリース層108とを介して配置されているが、樹脂シート硬化物102と水冷ジャケット120とが直接接触するように配置されていてもよい。

[0152] 図5は、パワー半導体素子110の両面に、冷却部材を配置して構成されたパワー半導体装置300の構成例を示す模式断面図である。パワー半導体装置300においては、パワー半導体素子110の両面に配置される冷却部材が、それぞれ1層の銅板104を含んで構成されている。なお、パワー半導体素子110の一方の面には、スペーサ101を介して銅板104が配置される。また、モジュール内に樹脂シート硬化物102を含有することで、シート割れ、外界の振動等による影響を防ぐことができ、信頼性が高まる。図5では、銅板104は、樹脂シート硬化物102、放熱ベース106及びグリース層108を介して水冷ジャケット120に接続している。また前記パワー半導体素子110は、配線部材114を介して外部端子116と接続されている。図5では樹脂シート硬化物102と水冷ジャケット120とが、樹脂シート硬化物102上に配置される放熱ベース106とグリース層108とを介して配置されているが、樹脂シート硬化物102と水冷ジャケット120とが直接接触するように配置されていてもよい。

[0153] 図6は、パワー半導体素子110が、はんだ層112を介して配置される銅板104と、樹脂シート硬化物102と、グリース層108を介して水冷

ジャケット120上に配置される放熱ベース106とで構成されたパワー半導体装置350の構成例を示す模式断面図である。パワー半導体素子110を含む発熱体が樹脂シート硬化物102を介して放熱部材と接触していることで、効率よく放熱が行なわれる。なお、前記放熱ベース106は、熱伝導性を有する銅、アルミニウム等を用いて構成することができる。

[0154] <LED装置>

LED装置は、LED素子と、樹脂シート硬化物と、基板とがこの順に積層されて構成される。LED装置は、必要に応じてその他の部材を更に有していてもよい。前記基板としては、アルミニウム基板を挙げることができる。

[0155] 図7～図10には、樹脂シート硬化物を用いて構成されるLED装置の構成例を示す。

図7は、樹脂シート硬化物を用いて構成されるLEDライトバー400の構成の一例を示す模式断面図である。LEDライトバー400は、ハウジング138と、グリース層136と、アルミニウム基板134と、樹脂シート硬化物132と、LEDチップ130とがこの順に配置され、ビス140で固定されて構成される。発熱体であるLEDチップ130が樹脂シート硬化物132を介してアルミニウム基板134上に配置されることで、効率よく放熱することができる。

[0156] 図8は、LED電球の発光部450の構成例を示す模式断面図である。LED電球の発光部450は、ハウジング138と、グリース層136と、アルミニウム基板134と、樹脂シート硬化物132と、回路層142と、LEDチップ130とがこの順に配置され、ビス140で固定されて構成される。また図9は、LED電球500の全体の構成の一例を示す模式断面図である。LED電球の発光部を構成するハウジング138は、電源部材148を内包する封止樹脂146上に配置されている。

[0157] 図10は、LED基板550の構成の一例を示す模式断面図である。LED基板550は、アルミニウム基板134と、樹脂シート硬化物132と、

回路層 142 と、LEDチップ 130 とがこの順に配置されて構成される。発熱体である LEDチップ 130 が回路層 142 と樹脂シート硬化物 132 とを介してアルミニウム基板 134 上に配置されることで、効率よく放熱することができる。

実施例

[0158] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

[0159] 以下に樹脂シートの作製に用いた材料とその略号を示す。

(フィラー)

・ AA-18 : 酸化アルミニウム粒子、製品名 : AA-18、住友化学 (株) 製、体積平均粒子径 $18 \mu\text{m}$

・ AA-3 : 酸化アルミニウム粒子、製品名 : AA-3、住友化学 (株) 製、体積平均粒子径 $3 \mu\text{m}$

・ AA-04 : 酸化アルミニウム粒子、製品名 : AA-04、住友化学 (株) 製、体積平均粒子径 $0.4 \mu\text{m}$

・ HP : 窒化ホウ素粒子、製品名 : HP40、水島合金鉄 (株) 製、体積平均粒子径 $45 \mu\text{m}$

[0160] (硬化剤 (ノボラック樹脂を含む))

・ CRN : カテコールレゾルシノールノボラック樹脂、日立化成 (株) 製、数平均分子量 425、フェノール化合物の含有率 35%

[0161] (エポキシ樹脂)

・ TN : 2, 2', 7, 7' -テトラ (2, 3-エポキシプロポキシ) -1, 1'-メチレンビスナフタレン型エポキシ樹脂、製品名 : HP4710、DIC (株) 製

・ DN : 1, 6-ビス (2, 3-エポキシプロポキシ) ナフタレン型エポキシ樹脂、製品名 : HP-4032D、DIC (株) 製

・ BP : ビフェニル型エポキシ樹脂、型番 YL6121H、三菱化学 (株)

) 製

・ B I S - A / F : ビスフェノール A / F 混合型エポキシ樹脂、型番 Z X - 1 0 5 9、新日鉄住金化学 (株) 製

・ T P M : トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、製品名 : E P P N - 5 0 2 H、日本化薬 (株) 製

・ M M : 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、合成品尚、M M は、特開 2 0 0 5 - 2 0 6 8 1 4 号公報を参考にして調製した。

[0162] (添加剤)

・ T P P : トリフェニルホスフィン (硬化促進剤、和光純薬工業 (株) 製)

[0163] (有機溶剤)

・ C H N : シクロヘキサノン (和光純薬工業 (株) 製、1 級)

[0164] (支持体)

・ P E T フィルム : 製品名 A 3 1、帝人デュポンフィルム (株) 製

・ 銅箔 : 製品名 C F - T 9 D - S V、福田金属箔粉工業 (株) 製、厚さ 3 5 μ m

[0165] <合成例>

(ノボラック樹脂の合成)

窒素雰囲気下でセパラブルフラスコに、フェノール化合物のモノマーとしてレゾルシノール 1 0 5 g 及びカテコール 5 g、触媒としてシュウ酸 0. 1 1 g (対モノマー比 0. 1%)、並びに溶剤としてメタノール 1 5 g をそれぞれ量り取った後、内容物を攪拌し、4 0 °C 以下になるように油浴で冷却しながらホルマリン 3 0 g を加えた。2 時間攪拌した後、油浴の温度を 1 0 0 °C にして、加温しながら水及びメタノールを減圧留去した。水及びメタノールが留出しなくなったことを確認した後、C H N をノボラック樹脂の含有率が 3 5 % となるように加えて、カテコールレゾルシノールノボラック樹脂 (C R N) 溶液を得た。

[0166] 得られた生成物のGPCによる分子量測定で数平均分子量及びモノマー含有比率を定量した。また得られた生成物のNMRスペクトルを測定し、カテコールレゾルシノールノボラック樹脂(CRN)が一般式(IV)で表される構造単位を有していることを確認した。なお、GPC測定及びNMR測定の条件については、後述する。

[0167] <実施例1>

酸化アルミニウム粒子の混合物(AA-18:AA-3:AA-04;体積基準混合比2.6:2.4:1.0)57.32部と、HP21.12部(AA-04に対する体積基準混合比4.0)と、エポキシ樹脂の硬化剤としてCRN7.38部と、CHN29.01部とを混合した。均一になったことを確認した後に、エポキシ樹脂としてTN2.16部及びDN6.49部と、TPP0.06部とを更に加えて混合した後、20時間~40時間ボールミル粉碎を行って、樹脂組成物として樹脂層形成用塗工液を得た。

[0168] 片面が離型処理されたPETフィルム(厚さ50 μ m、帝人デュポンフィルム(株)製A31)を支持体とし、その離型処理面上に厚さが約100 μ mになるように、樹脂層形成用塗工液をテーブルコータ(テスター産業(株)製)を用いて塗布して塗布層を形成した。100 $^{\circ}$ Cのボックス型オーブンで5分乾燥し、PETフィルム上にAステージ状態の樹脂層が形成された樹脂シート(Aステージシートともいう)を形成した。

[0169] 上記で得られたAステージシートを2枚用い、樹脂層同士が対向するように重ねた。熱プレス装置(熱板100 $^{\circ}$ C、圧力10MPa、処理時間1分)を用いて、加熱加圧処理して貼り合わせ、平均厚さが177 μ mであるBステージ状態の樹脂シート(Bステージシートともいう)を得た。

[0170] [樹脂シート積層体硬化物の作製]

上記で得られたBステージシートの両面からPETフィルムを剥離し、その両面に35 μ m厚の銅箔(福田金属箔粉工業(株)製、CF-T9D-SV)をそれぞれ重ねた後、プレス処理を行った。プレス処理条件は熱板温度150 $^{\circ}$ C、真空度10kPa以下、圧力10MPa、処理時間3分とした。

更にボックス型オープン中、140℃で2時間、165℃で2時間、190℃で2時間、順次加熱処理することにより、両面に銅箔が設けられたCステージ状態の樹脂シート積層体硬化物1を得た。

[0171] <実施例2>

実施例1において、硬化剤であるCRNを7.13部、エポキシ樹脂であるTNを4.39部、DNを4.39部、用いたこと以外は実施例1と同様にして、Aステージ状態の樹脂シート、Bステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられたCステージ状態の樹脂シート積層体硬化物2をそれぞれ得た。

[0172] <実施例3>

実施例1において、硬化剤であるCRNを6.87部、エポキシ樹脂であるTNを6.68部、DNを2.22部、用いたこと以外は実施例1と同様にして、Aステージ状態の樹脂シート、Bステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられたCステージ状態の樹脂シート積層体硬化物3をそれぞれ得た。

[0173] <実施例4>

実施例1において、硬化剤であるCRNを6.77部、エポキシ樹脂であるTNを7.62部、DNを1.34部、用いたこと以外は実施例1と同様にして、Aステージ状態の樹脂シート、Bステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられたCステージ状態の樹脂シート積層体硬化物4をそれぞれ得た。

[0174] <実施例5>

実施例1において、硬化剤であるCRNを6.52部、エポキシ樹脂であるTNを2.27部、BPを6.81部、用いたこと以外は実施例1と同様にして、Aステージ状態の樹脂シート、Bステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられたCステージ状態の樹脂シート積層体硬化物5をそれぞれ得た。

[0175] <実施例6>

実施例 1 において、硬化剤である CRN を 6.55 部、エポキシ樹脂である TN を 4.54 部、BP を 4.53 部、用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、A ステージ状態の樹脂シート、B ステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられた C ステージ状態の樹脂シート積層体硬化物 6 をそれぞれ得た。

[0176] <実施例 7>

実施例 1 において、硬化剤である CRN を 6.58 部、エポキシ樹脂である TN を 6.79 部、BP を 2.27 部、用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、A ステージ状態の樹脂シート、B ステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられた C ステージ状態の樹脂シート積層体硬化物 7 をそれぞれ得た。

[0177] <実施例 8>

実施例 1 において、硬化剤である CRN を 6.74 部、エポキシ樹脂である TN を 5.72 部、BP を 1.91 部、DN を 1.34 部、CHN を 25.92 部、用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、A ステージ状態の樹脂シート、B ステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられた C ステージ状態の樹脂シート積層体硬化物 8 をそれぞれ得た。

[0178] <実施例 9>

実施例 1 において、硬化剤である CRN を 6.59 部、エポキシ樹脂である TN を 5.77 部、BIS-A/F を 1.35 部、BP を 1.93 部、CHN を 25.92 部、用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、A ステージ状態の樹脂シート、B ステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられた C ステージ状態の樹脂シート積層体硬化物 9 をそれぞれ得た。

[0179] <実施例 10>

酸化アルミニウム粒子の混合物 (AA-18 : AA-3 : AA-04 ; 体積基準混合比 0.84 : 0.61 : 1) 30.84 部と、HP66.41 部 (AA-04 に対する体積基準混合比 9.5) と、エポキシ樹脂の硬化剤として CRN 16.81 部と、CHN 29.28 部とを混合した。均一になっ

たことを確認した後に、エポキシ樹脂としてBP 2.40部と、BIS-A/F 7.60部と、TN 13.00部と、TPP 0.08部とを更に加えて混合した後に、20時間～40時間ボールミル粉砕を行って、樹脂組成物として樹脂層形成用塗工液を得た。この塗工液を用いた以外は実施例1と同様に、Aステージ状態の樹脂シート、Bステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられたCステージ状態の樹脂シート積層体硬化物10をそれぞれ得た。

[0180] <実施例11>

酸化アルミニウム粒子の混合物（AA-18：AA-3：AA-04；体積基準混合比0.84：0.61：1）23.97部と、HP 51.60部（AA-04に対する体積基準混合比9.5）と、エポキシ樹脂の硬化剤としてCRN 15.10部と、CHN 31.56部とを混合した。均一になったことを確認した後に、エポキシ樹脂としてBP 2.10部と、BIS-A/F 6.80部と、TN 11.70部と、TPP 0.08部とを更に加えて混合した後に、20時間～40時間ボールミル粉砕を行って、樹脂組成物として樹脂層形成用塗工液を得た。この塗工液を用いた以外は実施例1と同様に、Aステージ状態の樹脂シート、Bステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられたCステージ状態の樹脂シート積層体硬化物11をそれぞれ得た。

[0181] <比較例1>

酸化アルミニウム粒子の混合物（AA-18：AA-3：AA-04；体積基準混合比0.84：0.61：1.0）57.32部と、HP 21.12部（AA-04に対する体積基準混合比4.0）と、エポキシ樹脂の硬化剤としてCRN 6.50部と、CHN 34.6部とを混合した。均一になったことを確認した後に、エポキシ樹脂としてBP 9.09部と、TPP 0.06部とを更に加えて混合した後、20時間～40時間ボールミル粉砕を行って、樹脂組成物として樹脂層形成用塗工液を得た。

[0182] 片面が離型処理されたPETフィルム（厚さ50μm、帝人デュポンフィ

ルム（株）製 A31）を支持体とし、その離型処理面上に厚さが約100 μm になるように、樹脂層形成用塗工液をテーブルコータ（テスター産業（株）製）にて、塗布して塗布層を形成した。100°Cのボックス型オーブンで5分乾燥し、PETフィルム上にAステージ状態の樹脂層が形成された樹脂シートを形成した。

[0183] 上記で得られたAステージシートを2枚用い、樹脂層同士が対向するように重ねた。熱プレス装置（熱板100°C、圧力10MPa、処理時間1分）を用いて、加熱加圧処理して貼り合わせ、平均厚さが171 μm であるBステージ状態の樹脂シート（Bステージシートともいう）を得た。

[0184] [樹脂シート積層体硬化物の作製]

上記で得られたBステージシートの両面からPETフィルムを剥離し、その両面に35 μm 厚の銅箔（福田金属箔粉工業（株）製、CF-T9D-SV）をそれぞれ重ねた後、プレス処理を行った。プレス処理条件は熱板温度150°C、真空度10kPa以下、圧力10MPa、処理時間3分とした。更にボックス型オーブン中、140°Cで2時間、165°Cで2時間、190°Cで2時間、順次加熱処理することにより、両面に銅箔が設けられたCステージ状態の樹脂シート積層体硬化物C1を得た。

[0185] <比較例2>

比較例1において、硬化剤であるCRNを6.61部、エポキシ樹脂であるTNを9.04部用いたこと以外は比較例1と同様にして、Aステージ状態の樹脂シート、Bステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられたCステージ状態の樹脂シート積層体硬化物C2をそれぞれ得た。

[0186] <比較例3>

比較例1において、硬化剤であるCRNを5.83部、エポキシ樹脂であるMMを9.43部用いたこと以外は比較例1と同様にして、Aステージ状態の樹脂シート、Bステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられたCステージ状態の樹脂シート積層体硬化物C3をそれぞれ得た。

[0187] <比較例4>

比較例 1 において、硬化剤である CRN を 6.69 部、CHN を 29.01 部、エポキシ樹脂である TPM を 9.00 部用いたこと以外は比較例 1 と同様にして、A ステージ状態の樹脂シート、B ステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられた C ステージ状態の樹脂シート積層体硬化物 C 4 をそれぞれ得た。

[0188] <比較例 5>

比較例 1 において、硬化剤である CRN を 6.67 部、CHN を 29.01 部、エポキシ樹脂である TPM を 4.50 部、BIS-A/F を 4.50 部用いたこと以外は比較例 1 と同様にして、A ステージ状態の樹脂シート、B ステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられた C ステージ状態の樹脂シート積層体硬化物 C 5 をそれぞれ得た。

[0189] <比較例 6>

比較例 1 において、硬化剤である CRN を 6.52 部、CHN を 29.01 部、エポキシ樹脂である TN を 6.81 部、BIS-A/F を 2.27 部用いたこと以外は比較例 1 と同様にして、A ステージ状態の樹脂シート、B ステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられた C ステージ状態の樹脂シート積層体硬化物 C 6 をそれぞれ得た。

[0190] <比較例 7>

比較例 1 において、硬化剤である CRN を 6.55 部、CHN を 29.01 部、エポキシ樹脂である TN を 4.53 部、BIS-A/F を 4.53 部用いたこと以外は比較例 1 と同様にして、A ステージ状態の樹脂シート、B ステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられた C ステージ状態の樹脂シート積層体硬化物 C 7 をそれぞれ得た。

[0191] <比較例 8>

比較例 1 において、硬化剤である CRN を 6.58 部、CHN を 29.01 部、エポキシ樹脂である TN を 2.27 部、BIS-A/F を 6.79 部用いたこと以外は比較例 1 と同様にして、A ステージ状態の樹脂シート、B ステージ状態の樹脂シート及び両面に銅箔が設けられた C ステージ状態の樹

脂シート積層体硬化物C8をそれぞれ得た。

[0192] [評価]

上記で得られたCRN、Aステージ状態の樹脂シート、Bステージ状態の樹脂シート及びCステージ状態の樹脂シート積層体硬化物について、以下の評価を行った。評価結果を表1～表2に示す。なお、表1～表2の樹脂組成物における数値の単位は質量部である。

[0193] (GPC測定)

上記合成例で得られたCRNをテトラヒドロフラン（液体クロマトグラフ用）に溶解し、PTFE製フィルタ（クラボウ社製、HPLC前処理用、クロマトディスク、型番：13N、孔径：0.45 μ m）を通して不溶分を除去した。GPC〔ポンプ：L6200 Pump（株）日立製作所製）、検出器：示差屈折率検出器L3300 RI Monitor（株）日立製作所製）、カラム：TSK gel-G5000HXLとTSK gel-G2000HXL（計2本）（共に東ソー（株）製）を直列に繋いだ、カラム温度：30 $^{\circ}$ C、溶離液：テトラヒドロフラン、流速：1.0ml/分、標準物質：ポリスチレン〕を用い、数平均分子量を測定した。

[0194] (NMR測定)

上記の合成例で得られたCRNを重ジメチルスルホキシド（DMSO-d₆）に溶解し、プロトン核磁気共鳴法（¹H-NMR）（BRUKER社、AV-300（300MHz））を用いて、¹H-NMRスペクトルを測定した。化学シフトの基準は、内部基準物質であるテトラメチルシランを0ppmとした。

[0195] (樹脂シート積層体硬化物の熱伝導率)

上記の実験で得られたCステージ状態の樹脂シート積層体硬化物から、過硫酸ナトリウム溶液を用いて銅箔をエッチング除去した。これを10mm角に切断し、グラファイトスプレーにより黒化处理し、熱拡散率をNETZSCH社製NanoFlash LFA447型を用いて測定した。

測定条件は、測定温度25 \pm 1 $^{\circ}$ C、測定電圧270V、Amplitude

e 5000 及びパルス幅 0.06 ms とした。

上記で測定された熱拡散率と、アルキメデス法で測定した密度、DSC（示差熱量計）により測定した比熱の積から熱伝導率を算出した。

[0196]（ガラス転移温度）

上記の実験で得られたCステージ状態の樹脂シート積層体硬化物から、過硫酸ナトリウム溶液を用いて銅箔をエッチング除去した。これを30 mm × 5 mmに切断し、（株）ユービーエム製、RHEO SPECTOLERを用いて貯蔵弾性率及び損失弾性率の温度依存性を測定した。損失弾性率にて、貯蔵弾性率を除いた値で $\tan \delta$ を定義し、このピークに達した時の温度をガラス転移温度とした。測定条件は昇温速度 3°C/分、測定温度 30°C ~ 300°C、周波数 10 Hz、スパン間距離 20 mm、歪み 1 μ m、大気中とした。

[0197]（ピール強度）

100 mm × 100 mm × 0.2 mm のBステージシートの両面からPETフィルムを剥がした後、その両面に100 mm × 100 mm × 0.035 mmの銅箔を重ねてプレスにて貼り合わせ、硬化処理してCステージ化した。これを100 mm × 25 mmに切断し、片面をテープで保護し、エッチング処理にて反対側の銅箔を除去し、100 mm × 10 mmの銅パターンを作製した。この銅パターンを試験速度 50 mm/分、測定温度 23°C（ピール強度）、150°C（150°Cピール強度）及び180°C（180°Cピール強度）の条件にて、（株）島津製作所製、AGC-100型で引っ張ることで、銅箔の引き剥がし強度を測定した。一つのサンプルにつき、3回測定を行い、平均値をピール強度とした。

なお、貼り合わせ及び硬化処理は以下のようにして行った。真空熱プレス（熱板温度 120°C、真空度 1 kPa 以下、圧力 10 MPa、処理時間 3分）を行って銅板を接着した後、ボックス型オーブン中で、140°Cで2時間、165°Cで2時間、190°Cで2時間のステップキュアにより硬化処理を行った。

[0198] (Bステージシートの平均厚さ)

Bステージシートの平均厚さを以下のようにして測定した。Bステージシートを支持体がついたまま100mm角に切り出し、(株)ミットヨ製、マイクロメータIP65にて9点の厚さを測定した。支持体であるPETフィルム及びアルミ箔の厚さは、Bステージ化しても変わらないとして差し引いて、樹脂層の厚さをそれぞれ求め、その算術平均値をBステージシートのそれぞれの平均厚さとした。

[0199] (樹脂シート硬化物の平均厚さ)

上記で得られたCステージ状態の樹脂シート積層体硬化物から、過硫酸ナトリウム溶液を用いて銅箔をエッチング除去した。以上により、樹脂シート硬化物を得た。樹脂シート硬化物を100mm角に切り出し、これを(株)ミットヨ製、マイクロメータIP65にて、9点厚さを測定し、その算術平均値を樹脂シート硬化物の平均厚さとした

[0200] (Bステージシートの柔軟性)

50mm×10mmに切断したBステージシートを直径10mmの円柱に押し付けた際のシートの割れの有無を目視で判定し、柔軟性とした。試験温度を20℃±3℃とし、試験数は場所を変えながら5回行うこととした。評価基準は以下の通りである。

A：割れが確認されないのが2箇所以上。

B：割れが確認されないのが1箇所以下。

[0201]

[表1]

項目		実施例											
No		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Aスチロール	AA-04	9.55	9.55	9.55	9.55	9.55	9.55	9.55	9.55	9.55	9.55	9.55	
	AA-3	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	
	AA-18	24.84	24.84	24.84	24.84	24.84	24.84	24.84	24.84	24.84	24.84	24.84	
	RP	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	
	TN	2.36	4.39	6.66	7.62	2.27	4.54	6.79	5.72	5.77	13.00	11.70	
	DN	6.49	4.39	2.22	1.34	-	-	-	1.34	-	-	-	
	BP	-	-	-	-	6.81	4.53	2.27	1.91	1.93	1.93	2.40	2.10
	BIS-A/F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.35	7.60	6.80
	TPM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
重量比	硬化剤	7.58	7.13	6.87	6.77	6.52	6.55	6.58	6.74	6.59	16.81	15.10	
	触媒	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.08	0.08	
	溶剤	29.01	29.01	29.01	29.01	29.01	29.01	29.01	29.01	25.92	29.28	31.56	
	塗工基材種	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	
Bスチロール	厚さ	177	181	180	182	156	164	159	178	174	175	168	
	柔軟性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	厚さ	161	165	161	166	142	146	145	164	159	164	161	
	熱伝導率	13.1	12.5	12.2	11.7	13.5	11.5	11.2	9.5	10.2	11.2	10.9	
	ビール強度	0.62	0.70	0.71	0.65	0.63	0.67	0.66	0.69	0.71	0.61	0.59	
Cスチロール	150℃ビール強度	0.44	0.50	0.54	0.49	0.50	0.52	0.55	0.57	0.54	0.49	0.47	
	180℃ビール強度	0.40	0.40	0.39	0.38	0.36	0.41	0.40	0.54	0.51	0.42	0.39	
	ガラス転移温度	205	218	224	235	191	226	255	240	223	219	215	

[0202]

[表2]

項目		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
質量比	No	AA-04	9.55	9.55	9.55	9.55	9.55	9.55	9.55	9.55
	フィラー	AA-3	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93
		AA-18	24.84	24.84	24.84	24.84	24.84	24.84	24.84	24.84
		HP	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12
		TN	-	9.04	-	-	-	6.81	4.53	2.27
	DN	-	-	-	-	-	-	-	-	
	BP	9.09	-	-	-	-	-	-	-	
	BIS-A/F	-	-	-	-	4.50	2.27	4.53	6.79	
	TPM	-	-	-	9.00	4.50	-	-	-	
	MM	-	-	9.43	-	-	-	-	-	
	硬化剤	CRN	6.50	6.61	5.83	6.69	6.67	6.52	6.55	
	硬化促進剤	TPP	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	
	溶剤	CHN	34.6	34.6	34.6	29.01	29.01	29.01	29.01	
Aステージ	塗工基材種	-	PET	PET	PET	PET	PET	PET		
Bステージ	厚さ	171	165	172	168	166	168	177		
	柔軟性	B	B	B	B	A	B	A		
	厚さ	161	160	168	157	155	164	165		
Cステージ	熱伝導率	W/mK	7.1	8.6	11.2	8.4	7.8	7.2		
	ピール強度	kN/m	0.60	0.48	0.61	0.35	0.41	0.65		
	150°Cピール強度	kN/m	0.38	0.39	0.28	0.17	0.21	0.50		
	180°Cピール強度	kN/m	0.32	0.32	0.15	0.12	0.14	0.43		
	ガラス転移温度	°C	168	248	175	240	160	206		

[0203] 表1及び表2において、「-」は、該当する成分を含有しないことを意味

する。

表1及び表2から、一般式(1)に示すエポキシ樹脂と一般式(11)に示すエポキシ樹脂及び一般式(111)に示すエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも一種と特定ノボラック樹脂とを含有する樹脂組成物並びにこの樹脂組成物から形成されたBステージ状態の樹脂シート及びその硬化物であるCステージ状態の樹脂シート硬化物は、それぞれ優れた熱伝導性と接着性を併せ持つことがわかる。

尚、日本出願2014-058833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。また、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、本明細書中に参照により取り込まれる。

符号の説明

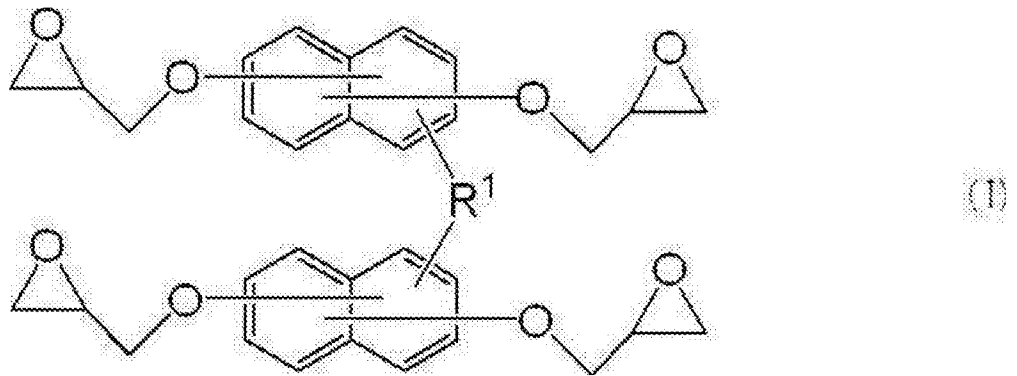
[0204] 100：パワー半導体装置、102：樹脂シート硬化物、103：ハウジング、104：銅板、106：放熱ベース、108：グリース層、110：パワー半導体素子、120：水冷ジャケット、150：パワー半導体装置、200：パワー半導体装置、250：パワー半導体装置、300：パワー半導体装置、350：パワー半導体装置、130：LEDチップ、132：樹脂シート硬化物、134：アルミニウム基板、136：グリース層、138：ハウジング、140：ビス、142：回路層、146：封止樹脂、148：電源部材

請求の範囲

[請求項1] ナフタレン環を2つ含む前記2つのナフタレン環がアルキレン鎖で連結されている構造を分子中に有する3官能以上の第1のエポキシ樹脂と、メソゲン構造を分子中に有する2官能の第2のエポキシ樹脂と、硬化剤と、を含有する樹脂組成物。

[請求項2] 前記第1のエポキシ樹脂が、下記一般式(1)で表される化合物を含む請求項1に記載の樹脂組成物。

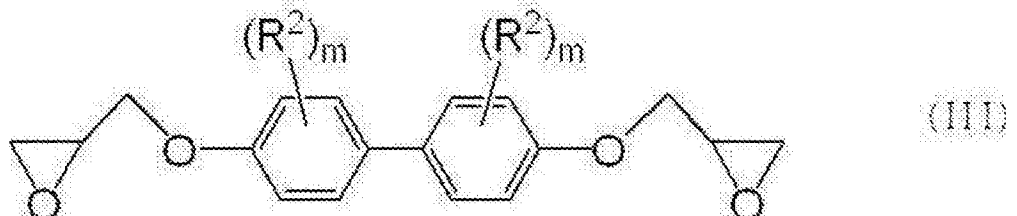
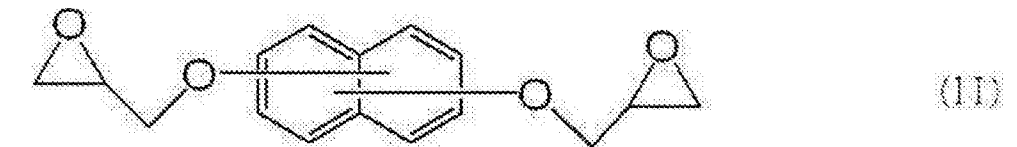
[化1]



(一般式(1)において、 R^1 は、炭素数が1~7のアルキレン基を表す。)

[請求項3] 前記第2のエポキシ樹脂が、下記一般式(II)で表される化合物及び下記一般式(III)で表される化合物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又は請求項2に記載の樹脂組成物。

[化2]

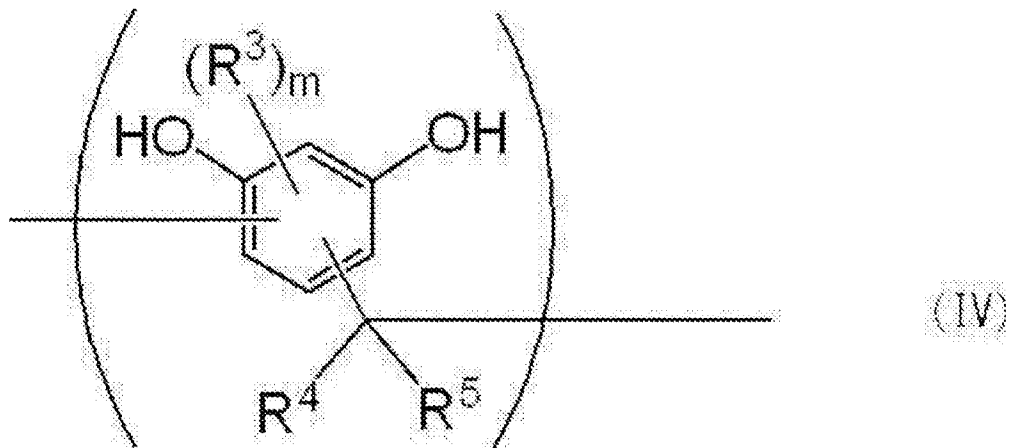


(一般式 (I I I) において、 R^2 は、各々独立して、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 m は、各々独立して、0～2の整数を表す。)

[請求項4] 前記第1のエポキシ樹脂と前記第2のエポキシ樹脂との質量基準の含有比(第1のエポキシ樹脂:第2のエポキシ樹脂)が、25:75～85:15である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 前記硬化剤が、下記一般式 (I V) で表される構造単位を有するノボラック樹脂を含む請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[化3]



(一般式 (I V) において、 R^3 は、各々独立して、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 R^4 及び R^5 は、各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 m は0～2の整数を表す。)

[請求項6] 体積平均粒子径が20 μ m～80 μ mの窒化ホウ素粒子と、体積平均粒子径が1 μ m以下の無機粒子とをフィラーとして更に含有する請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の樹脂組成物を含み、平均厚さが40 μ m～250 μ mである樹脂シート。

[請求項8] Bステージ状態において、直径10mmの円柱の外周面に沿うよう

に折り曲げが可能な請求項 7 に記載の樹脂シート。

[請求項9] 請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含む第 1 の樹脂層と、前記第 1 の樹脂層上に積層される請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含む第 2 の樹脂層と、を有する請求項 7 又は請求項 8 に記載の樹脂シート。

[請求項10] 一方の面上に金属箔を有し、前記金属箔を有する面とは反対の面上にプラスチックフィルムを有する請求項 7 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂シート。

[請求項11] 請求項 7 ～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の樹脂シートの熱処理物である樹脂シート硬化物。

[請求項12] 請求項 7 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂シートと、前記樹脂シートの少なくとも一方の面上に配置される金属板又は放熱板と、を有する樹脂シート積層体。

[請求項13] 前記樹脂シートの前記金属板又は放熱板の配置される面とは反対の面に被着体を更に有する請求項 12 に記載の樹脂シート積層体。

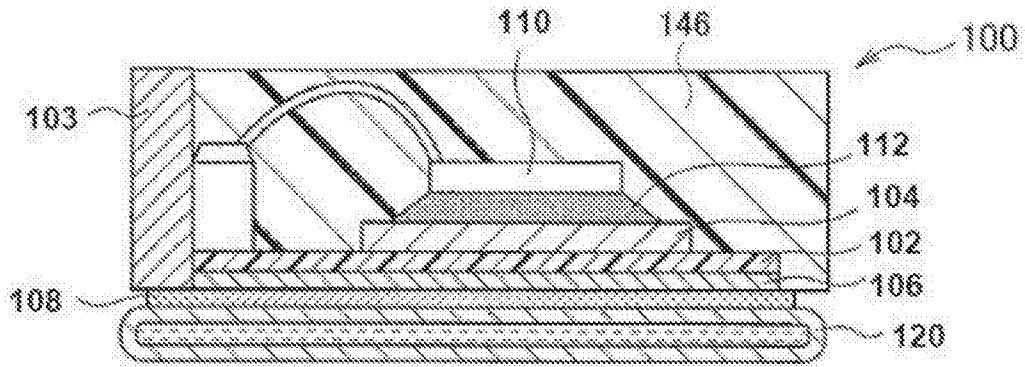
[請求項14] 請求項 12 又は請求項 13 に記載の樹脂シート積層体の熱処理物である樹脂シート積層体硬化物。

[請求項15] 請求項 7 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂シートの少なくとも一方の面上に、金属板又は放熱板を配置する工程と、
前記樹脂シートに熱を与えて前記樹脂シートを硬化させる工程と、
を有する樹脂シート積層体硬化物の製造方法。

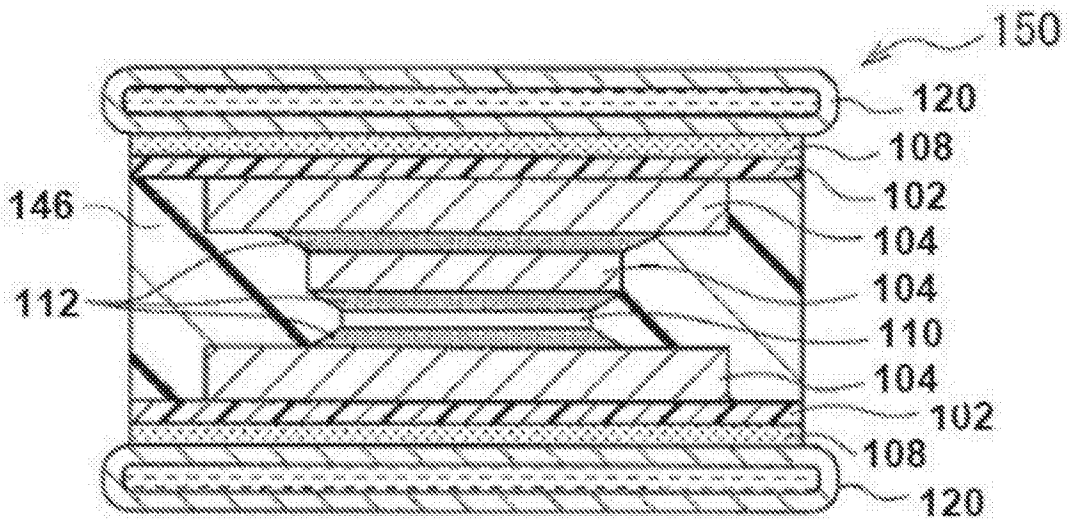
[請求項16] 半導体素子と、
前記半導体素子上に配置される請求項 11 に記載の樹脂シート硬化物と、を備える半導体装置。

[請求項17] LED素子と、請求項 11 に記載の樹脂シート硬化物と、基板と、がこの順に積層されるLED装置。

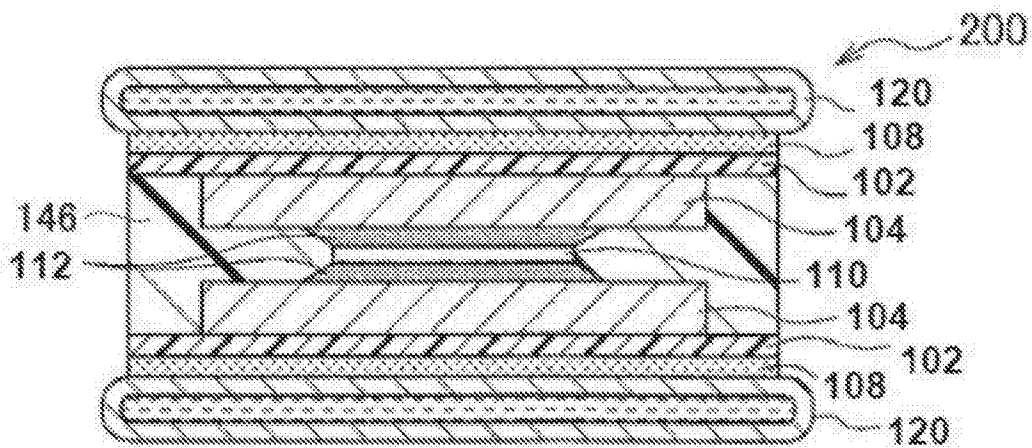
[図1]



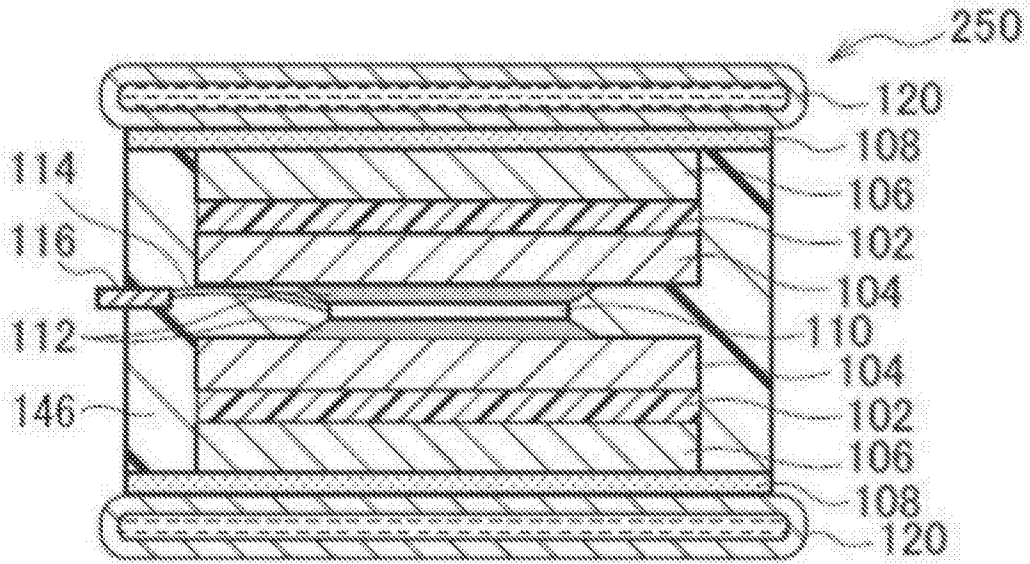
[図2]



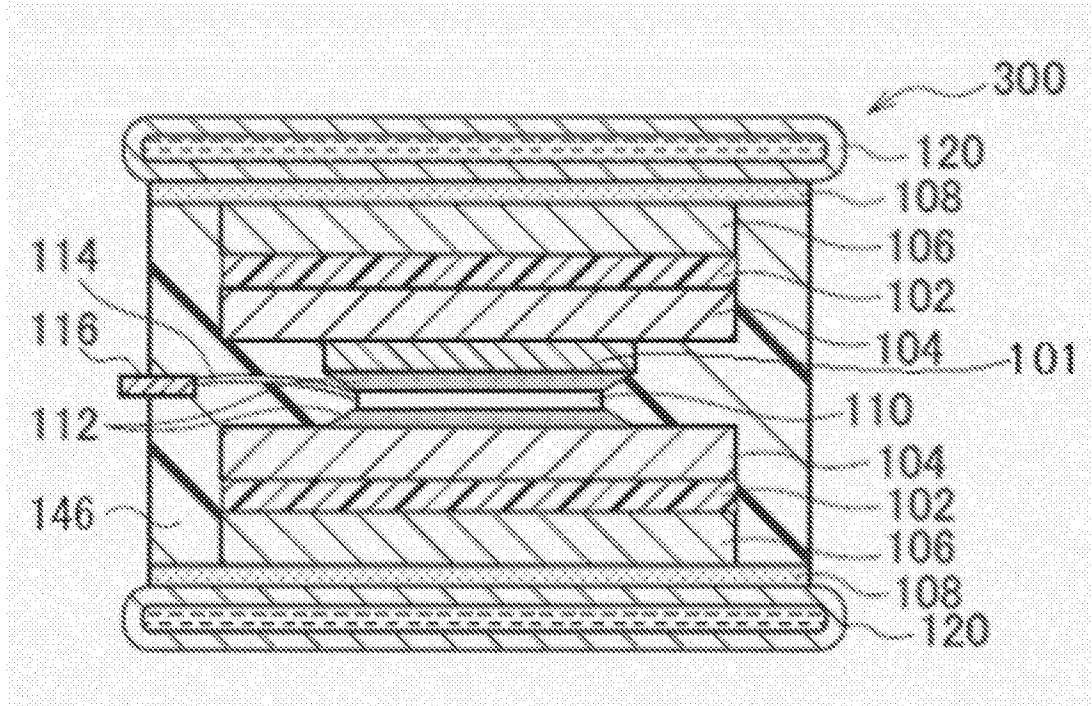
[図3]



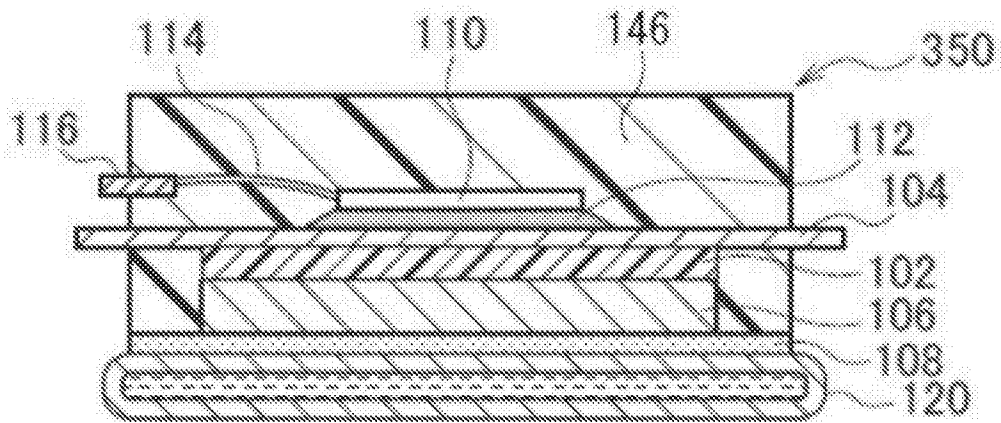
[図4]



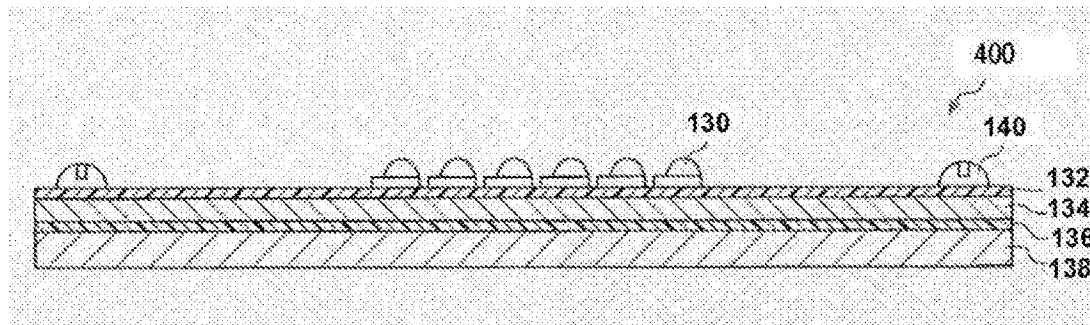
[図5]



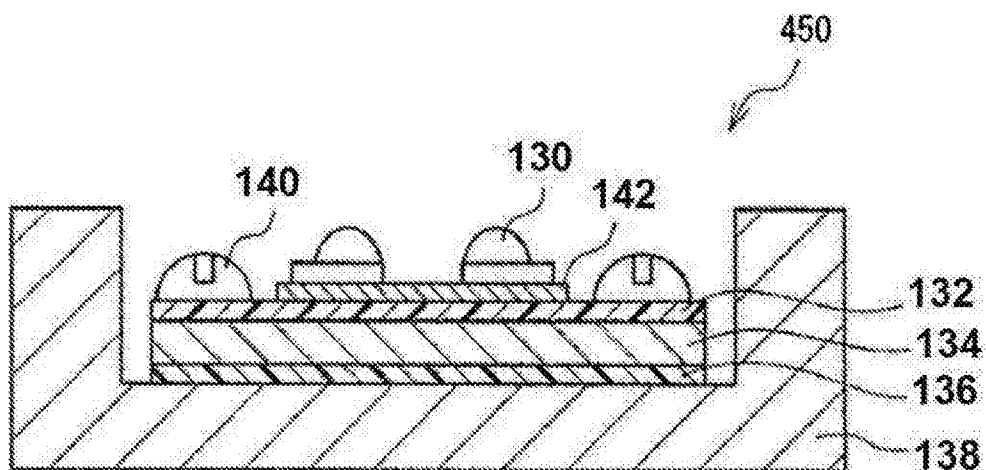
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G59/38(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i</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) <i>C08G59/38, B32B27/38, C08J5/18, C08K3/38, C08L63/00, H01L23/36</i>														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2015</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2015</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2015</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015											
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.												
X Y	JP 2014-12763 A (Ajinomoto Co., Inc.), 23 January 2014 (23.01.2014), claims; paragraphs [0010] to [0015], [0030]; example 4 & KR 10-2014-0005100 A	1-4, 6-17 5												
Y	WO 2012/133587 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), claims & US 2014/0015000 A1 & WO 2012/133587 A1 & EP 2692759 A1 & CN 103429634 A & KR 10-2014-0007894 A & TW 201249921 A	5												
A	JP 2007-23273 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 01 February 2007 (01.02.2007), the entire specification (Family: none)	1-17												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* 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	
* 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 06 April 2015 (06.04.15)		Date of mailing of the international search report 14 April 2015 (14.04.15)												
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/JP2015/058334

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	JP 2014-145017 A (Toray Industries, Inc.), 14 August 2014 (14.08.2014), claims; examples (Family: none)	1-4, 7, 8-15 5, 6, 16, 17
P,A	WO 2014/208694 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 31 December 2014 (31.12.2014), the entire description (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08G59/38(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, H01L23/36(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. C08G59/38, B32B27/38, C08J5/18, C08K3/38, C08L63/00, H01L23/36

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 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015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
X Y	JP 2014-12763 A（味の素株式会社）2014.01.23, 特許請求の範囲、[0010]-[0015]、[0030]、実施例4 & KR 10-2014-0005100 A	1-4, 6-17 5
Y	WO 2012/133587 A1（日立化成株式会社）2012.10.04, 特許請求の範囲 & US 2014/0015000 A1 & WO 2012/133587 A1 & EP 2692759 A1 & CN 103429634 A & KR 10-2014-0007894 A & TW 201249921 A	5

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 06.04.2015	国際調査報告の発送日 14.04.2015
--------------------------	--------------------------

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） 繁田 えい子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	9 3 4 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
A	JP 2007-23273 A (日立化成工業株式会社) 2007. 02. 01, 明細書全体 ファミリーなし	1-17
PX PA	JP 2014-145017 A (東レ株式会社) 2014. 08. 14, 特許請求の範囲、実施例 ファミリーなし	1-4, 7, 8-15 5, 6, 16, 17
PA	WO 2014/208694 A1 (日立化成株式会社) 2014. 12. 31, 明細書全体 ファミリーなし	1-17