

(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
2018年9月7日(07.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/159506 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 73/00 (2006.01) *C08G 59/40* (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) *H05K 1/05* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/006798

(22) 国際出願日: 2018年2月23日(23.02.2018)

(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 2017-035719 2017年2月28日(28.02.2017) JP

(71) 出願人: 日本発條株式会社(NHK SPRING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 水野 克美 (MIZUNO, Katsumi); 〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地 日本発條株式会社内 Kanagawa (JP). 池田 大記 (IKEDA, Daiki); 〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地 日本発條株式会社内 Kanagawa (JP). 奥野 彰史 (OKUNO, Akifumi); 〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地 日本発條株式会社内 Kanagawa (JP). 和田 陽子 (WADA, Yoko); 〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地 日本発條株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 蔵田 昌俊, 外 (KURATA, Masatoshi et al.); 〒1050014 東京都港区芝三丁目23番1号 セレスティン芝三井ビルディング11階 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (JP).

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, LAMINATE FOR CIRCUIT BOARDS, METAL-BASED CIRCUIT BOARD AND POWER MODULE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、回路基板用積層板、金属ベース回路基板及びパワーモジュール

(57) Abstract: Provided is a resin composition which contains a bisphenol type cyanate resin, a novolac type cyanate resin and a curing accelerator. The resin composition contains, as the curing accelerator, a benzoxazine compound and a compound that is derived from a benzoxazine compound and has a phenolic hydroxyl group, while having a crosslinked structure I wherein the bisphenol type cyanate resin and the novolac type cyanate resin are crosslinked with each other and a crosslinked structure II wherein at least one of the bisphenol type cyanate resin and the novolac type cyanate resin and the compound that is derived from a benzoxazine compound and has a phenolic hydroxyl group are crosslinked with each other.

(57) 要約: ビスフェノール型シアネート樹脂、ノボラック型シアネート樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂組成物が提供される。上記樹脂組成物は、上記硬化促進剤として、ベンゾオキサジン化合物と、フェノール性水酸基を有するベンゾオキサジン化合物由来の化合物を含有し、且つ、上記ビスフェノール型シアネート樹脂と上記ノボラック型シアネート樹脂とが架橋した架橋構造Iと、上記ビスフェノール型シアネート樹脂及び上記ノボラック型シアネート樹脂の少なくとも一方と、上記フェノール性水酸基を有するベンゾオキサジン化合物由来の化合物とが架橋した架橋構造IIとを有する。



WO 2018/159506 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、回路基板用積層板、金属ベース回路基板及びパワーモジュール

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、回路基板用積層板、この回路基板用積層板から製造される金属ベース回路基板、及び、この金属ベース回路基板を備えるパワーモジュールに関する。

背景技術

[0002] 近年のエレクトロニクス技術の発達は目覚しく、電気電子機器の高性能化及び小型化は急速に進行している。これに伴い、電気素子及び／又は電子素子を実装した部品の発熱量は益々大きくなっている。このような背景のもと、典型的にはM O S F E T (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) 及びI G B T (insulated-gate bipolar transistor) などの所謂パワーデバイスを搭載する金属ベース回路基板には、十分な耐熱性、優れた湿熱絶縁性が求められている。特に今後、デバイスにS i C (シリコンカーバイド) が使用されることで、従来のS i (シリコン) デバイスと比較して作動温度が顕著に増加し、さらに高い耐熱性が求められることが予想される。

[0003] 金属ベース回路基板に用いられる絶縁樹脂層としては、エポキシ樹脂を主剤とした樹脂組成物とガラス織布とを硬化したものが一般に用いられている。シアネート樹脂は耐熱性に優れることが知られているが、特開2004-182851号公報では、高耐熱性の絶縁樹脂層を得るために、エポキシ樹脂にシアネート樹脂を混合した樹脂成分を主材として含有する樹脂組成物を使用している。

[0004] また、特開2014-523783号公報では、金属ベース回路の絶縁樹脂層として、ビスフェノール型シアネート樹脂とノボラック型シアネート樹

脂を併用した樹脂組成物が使用されている。

発明の概要

[0005] 本発明は、耐熱性及び湿熱絶縁性に優れた回路基板用積層板、この回路基板用積層板から製造される金属ベース回路基板、及び、この金属ベース回路基板を備えるパワーモジュールを提供することを目的とする。

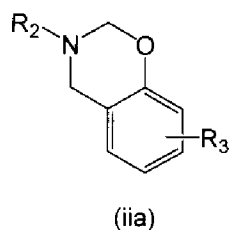
また、本発明は、耐熱性及び湿熱絶縁性に優れた金属ベース回路基板の絶縁層の形成に好適な樹脂組成物であって、ガラス転移温度（ T_g ）及び熱分解温度（ T_d ）が高く、低温硬化性に優れ、且つ低吸水性を満たす樹脂組成物を提供することを目的とする。

[0006] 本発明の一側面によると、ビスフェノール型シアネート樹脂、ノボラック型シアネート樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂組成物であって、上記硬化促進剤として、ベンゾオキサジン化合物と、上記ベンゾオキサジン化合物由来のフェノール性水酸基を有する化合物を含有する樹脂組成物であり、上記ビスフェノール型シアネート樹脂と上記ノボラック型シアネート樹脂とが架橋した架橋構造Ⅰと、上記ビスフェノール型シアネート樹脂及び上記ノボラック型シアネート樹脂の少なくとも一方と、上記ベンゾオキサジン化合物由来のフェノール性水酸基を有する化合物とが架橋した架橋構造Ⅱとを有する樹脂組成物が提供される。

[0007] 本発明の他の側面によれば、上記側面において、上記ベンゾオキサジン化合物に由来する上記フェノール性水酸基を有する化合物は、重量平均分子量5000以下の低分子樹脂である。

[0008] 更に他の側面によれば、上記側面のいずれかにおいて、上記ベンゾオキサジン化合物は、下記一般式（iia）で表される化合物である。

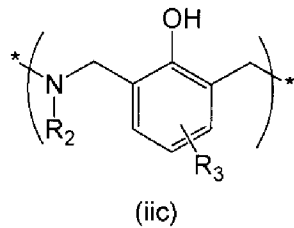
[0009] [化1]



[0010] ここで、 R_2 は有機基を表し、 R_3 は水素原子又は置換基を表す。

更に他の側面によれば、上記側面のいずれかにおいて、上記ベンゾオキサジン化合物に由来するフェノール性水酸基を有する化合物は、下記一般式 (i i c) で表される繰り返し単位を有する化合物である。

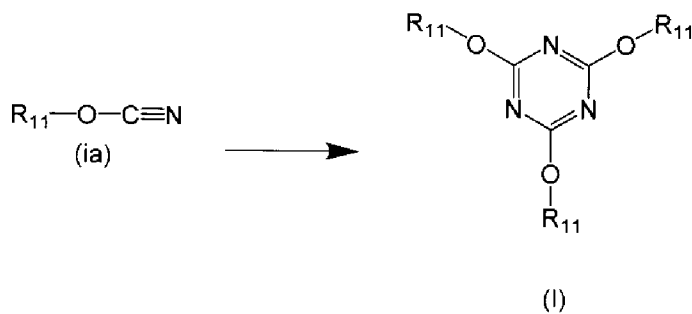
[0011] [化2]



ここで、 R_2 は有機基を表し、 R_3 は水素原子又は置換基を表す。

[0012] 更に他の側面によれば、上記実施形態のいずれかにおいて、上記架橋構造 I は下記一般式 (I) で表され、上記架橋構造 II は、下記一般式 (II) で表される。

[0013] [化3]



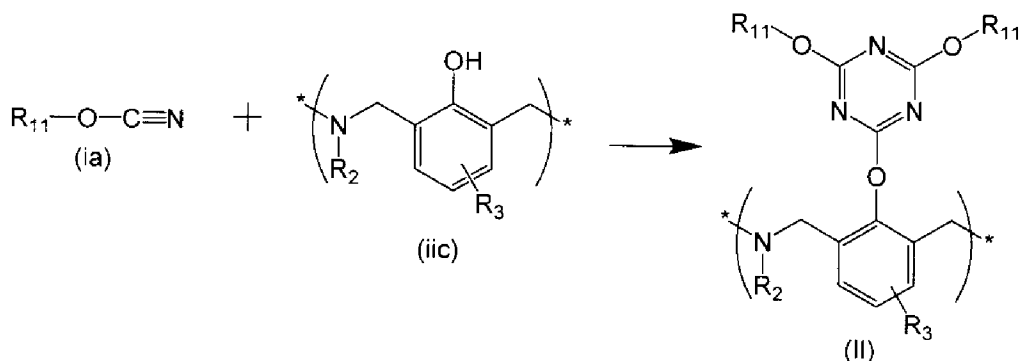
[0014] ここで、上記一般式 (I) で表される架橋構造 I は、上記一般式 (i a) で表されるシアネート化合物が環化三量化して形成される架橋構造である。

一般式 (i a) 及び一般式 (I) 中の R_{11} は、各々独立に有機基を表す。

但し、上記一般式 (i a) で表される3つのシアネート化合物のうち、少なくとも1つはビスフェノール型シアネート樹脂であり、且つ、少なくとも1つはノボラック型シアネート樹脂である。

[0015]

[化4]

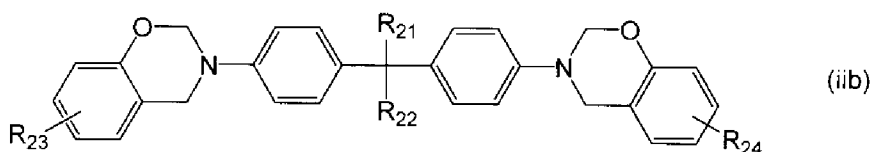


[0016] ここで、上記一般式 (I I) で表される架橋構造 I I は、上記一般式 (i a) で表されるシアネート化合物に、一般式 (i i c) で表される繰り返し単位を有するベンゾオキサジン化合物由来の化合物が架橋した構造である。

一般式 (i a) 及び一般式 (I I) 中の R_{11} は、各々独立に有機基を表し、一般式 (i i c) 及び一般式 (I I) 中の R_2 は、有機基を表し、 R_3 は水素原子又は置換基を表す。

[0017] 更に他の側面によれば、上記側面のいずれかにおいて、上記ベンゾオキサジン化合物は、下記一般式 (i i b) で表される化合物である。

[0018] [化5]



[0019] ここで、

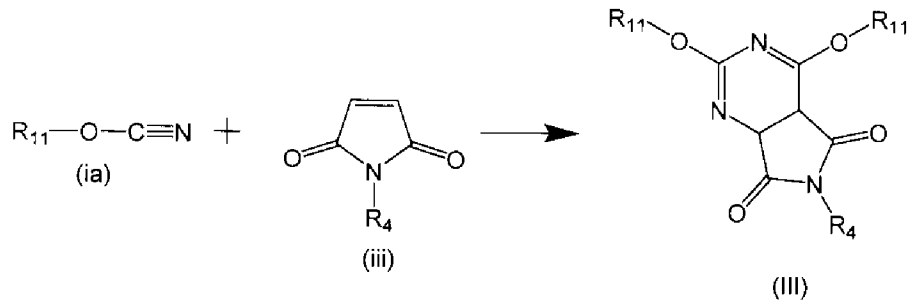
R_{21} 及び R_{22} は、各々独立に、水素原子又は有機基を表す。

R_{23} 及び R_{24} は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

[0020] 更に他の側面によれば、上記側面のいずれかにおいて、上記樹脂組成物は、更なる硬化促進剤としてマレイミド化合物を含有し、上記ビスフェノール型シアネート樹脂及び上記ノボラック型シアネート樹脂の少なくとも一方と上記マレイミド化合物とが架橋した架橋構造 I I I と、上記ベンゾオキサジン化合物に由来するフェノール性水酸基を有する化合物と上記マレイミド化合物とが架橋した架橋構造 I V とを更に有する。

[0021] 更に他の側面によれば、上記側面において、上記架橋構造ⅠⅠⅠは下記一般式（ⅠⅠⅠ）で表され、上記架橋構造ⅠⅤは、下記一般式（ⅠⅤ）で表される。

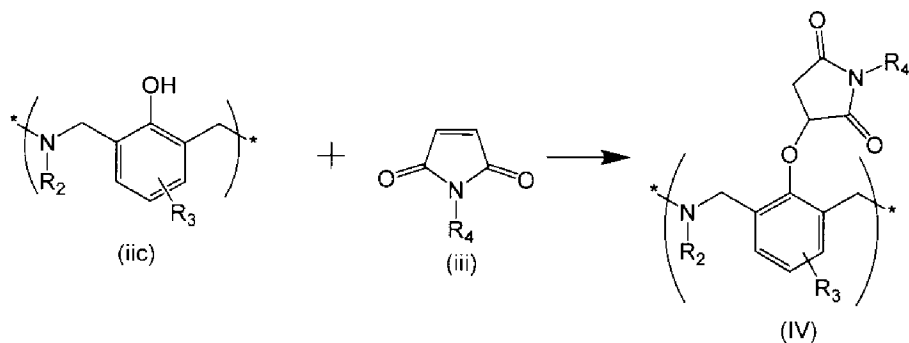
[0022] [化6]



[0023] ここで、上記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される架橋構造ⅠⅠⅠは、2つの上記一般式（i a）で表されるシアネート化合物と、上記一般式（i i i）で表されるマレイミド化合物が架橋したものである。

一般式（i a）及び一般式（ⅠⅠⅠ）中の R_{11} は、各々独立に、有機基を表し、一般式（i i i）及び一般式（ⅠⅠⅠ）中の R_4 は有機基を表す。上記2つのシアネート化合物は、上記ビスフェノール型シアネート樹脂及び/又は上記ノボラック型シアネート樹脂である。

[0024] [化7]



[0025] ここで、上記一般式（ⅠⅤ）で表される架橋構造ⅠⅤは、ベンゾオキサジン化合物に由来するフェノール性水酸基を有する化合物であって、上記一般式（i i c）で表される化合物と、上記一般式（i i i）で表されるマレイミド化合物が架橋したものである。

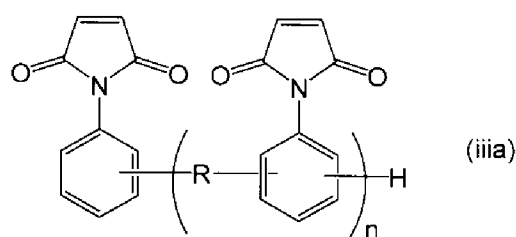
一般式（i i c）及び一般式（ⅠⅤ）中の R_2 は有機基を表し、 R_3 は水素

原子又は置換基を表し、一般式 (iii) 及び一般式 (IV) 中の R_4 は有機基を表す。

[0026] 更に他の側面によれば、上記側面のいずれかにおいて、上記マレイミド化合物はノボラック型マレイミド化合物である。

[0027] 更に他の側面によれば、上記側面のいずれかにおいて、上記マレイミド化合物は、下記一般式 (iiia) で表されるノボラック型マレイミド化合物である。

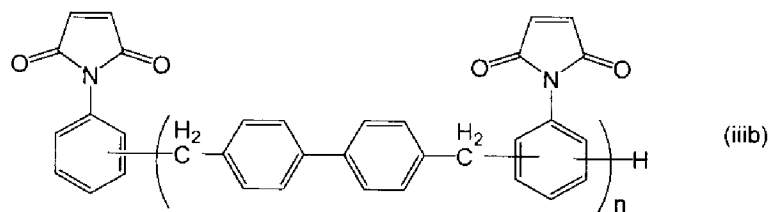
[0028] [化8]



ここで、Rは連結基を表し、nは1～10の整数を表す。

[0029] 更に他の側面によれば、上記側面のいずれかにおいて、上記マレイミド化合物は、下記一般式 (iiib) で表されるノボラック型マレイミド化合物である。

[0030] [化9]



ここで、nは1～10の整数を表す。

[0031] 更に他の側面によれば、上記側面のいずれかにおいて、上記ノボラック型マレイミド化合物の含有率は、上記ビスフェノール型シアネート樹脂及び上記ノボラック型シアネート樹脂の合計を基準として50質量%以下である。

[0032] 更に他の側面によれば、上記側面のいずれかにおいて、上記樹脂組成物は、エポキシ樹脂の含有率が、上記ビスフェノール型シアネート樹脂及び上記ノボラック型シアネート樹脂の合計を基準として0～10質量%である。

[0033] 更に他の側面によれば、上記側面のいずれかにおいて、上記樹脂組成物は、更に無機充填材を含有する。

[0034] 本発明の他の側面によると、金属基板と、この金属基板の少なくとも片面に設けられた絶縁層と、この絶縁層上に設けられた金属箔とを具備する回路基板用積層板であって、上記絶縁層が上記樹脂組成物を含む回路基板用積層板が提供される。

[0035] 本発明の他の側面によると、上記回路基板用積層板が具備する金属箔をパターンニングすることによって得られる金属ベース回路基板が提供される。

[0036] 本発明の他の側面によると、上記金属ベース回路基板を備えるパワーモジュールが提供される。

[0037] 本発明により、金属ベース回路基板の絶縁層の形成に好適な樹脂組成物であって、ガラス転移温度（ T_g ）及び熱分解温度（ T_d ）が高く、低温硬化性に優れ、且つ低吸水性を満たす樹脂組成物を提供することが可能となった。

また、本発明により、耐熱性及び湿潤耐熱性に優れた回路基板用積層板、この回路基板用積層板から製造される金属ベース回路基板、及び、この金属ベース回路基板を備えるパワーモジュールを提供することが可能となった。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]本発明の一態様に係る回路基板用積層板を概略的に示す斜視図。

[図2]図1に示す回路基板用積層板のⅠ-Ⅰ線に沿った断面図。

[図3]図1及び図2に示す回路基板用積層板から得られる金属ベース回路基板の一例を概略的に示す断面図。

[図4]本発明の一態様に係るパワーモジュールを概略的に示す断面図。

[図5]従来のパワーモジュールを概略的に示す断面図。

発明を実施するための形態

[0039] 以下に実施形態を説明する樹脂組成物は、ガラス転移温度（ T_g ）及び熱分解温度（ T_d ）が高く、低温硬化性に優れ、且つ低吸水性であることを特性とする。したがって、例えば、金属ベース回路基板の絶縁層として用いら

れた場合に、耐熱性及び湿熱絶縁性に優れた金属ベース回路基板を提供することができる。以下、樹脂組成物の実施形態について詳述する。

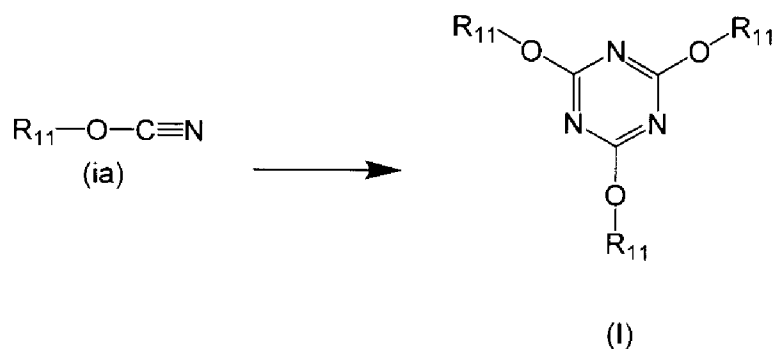
[0040] 一実施形態に係る樹脂組成物は、ビスフェノール型シアネート樹脂、ノボラック型シアネート樹脂及び硬化促進剤を含有する。硬化促進剤として、少なくともベンゾオキサジン化合物と、このベンゾオキサジン化合物由来のフェノール性水酸基を有する化合物（以下、双方を総称して「第一の硬化促進剤」ともいう。）を含有する。他の実施形態に係る樹脂組成物は、硬化促進剤として、更に、マレイミド化合物（以下、「第二の硬化促進剤」ともいう。）を含有する。

[0041] 樹脂組成物中のビスフェノール型シアネート樹脂とノボラック型シアネート樹脂は、互いに架橋し、架橋型共重合体を形成している。同じシアネート樹脂であっても、その分子構造のタイプによって特性が異なり、例えば、ビスフェノール型シアネート樹脂は吸水性に優れ、ノボラック型シアネート樹脂は耐熱性及び反応性に優れる。これら2種のシアネート樹脂を架橋型共重合させることで、樹脂の自由体積の増加を抑えながら未反応基を減らすことで吸水率の増加を抑えることができ、且つ、靱性の低下を抑えることで吸収した水分の蒸発による発泡に耐える架橋構造を形成できる。

[0042] ビスフェノール型シアネート樹脂とノボラック型シアネート樹脂の架橋型共重合体は、ビスフェノール型シアネート樹脂とノボラック型シアネート樹脂の環化三量化反応により形成される架橋構造（以下、「架橋構造Ⅰ」という。）を有する。

一実施形態において、架橋構造Ⅰは、下記一般式（Ⅰ）で表される。

[0043] [化10]



[0044] ここで、上記一般式 (I) で表される架橋構造 I は、上記一般式 (i a) で表されるシアネート化合物が環化三量化して形成される架橋構造である。一般式 (i a) 及び一般式 (I) 中の R_{11} は、各々独立に有機基を表す。

本明細書において「有機基」とは、少なくとも 1 つの炭素原子を含む基を意味する。 R_{11} により表される有機基は、シアネート化合物の残部を表す。

但し、上記一般式 (i a) で表される 3 つのシアネート化合物のうち、少なくとも 1 つはビスフェノール型シアネート樹脂であり、且つ、少なくとも 1 つはノボラック型シアネート樹脂である。

但し、上記一般式 (I) で表される架橋構造 I は一例であり、これに限定されるものではない。

[0045] 実施形態に係る樹脂組成物は、硬化後において、ビスフェノール型シアネート樹脂及びノボラック型シアネート樹脂の合計の 90% 以上が環化三量化反応に寄与し、架橋構造 I を形成していることが好ましい。架橋構造 I の形成（樹脂組成物の硬化）により、FTIR による 2275 cm^{-1} のシアネート基由来のピークが消失し、 1367 cm^{-1} と 1566 cm^{-1} の環化三量化体のピークが現れる。上記反応率は、硬化反応に寄与しない 1505 cm^{-1} のフェニル基由来のピークを基準とし、硬化前後におけるシアネート基由来のピーク強度比の変化から算出できる。

[0046] 本発明で用いられるビスフェノール型シアネート樹脂としては、例えば、ビスフェノール A 型シアネート樹脂、ビスフェノール E 型フェノール樹脂、テトラメチルビスフェノール F 型シアネート樹脂等を挙げることができる。ビスフェノール型シアネート樹脂の重量平均分子量は特に限定されるものではなく、オリゴマーやモノマーであってもよい。

[0047] ビスフェノール型シアネート樹脂として、例えば、耐熱性の観点からはテトラメチルビスフェノール F 型シアネート樹脂、ビスフェノール A 型シアネート樹脂、ビスフェノール E 型シアネート樹脂の順に優れており、反応性の観点からはビスフェノール A 型シアネート樹脂が優れている。

[0048] 本発明で用いられるノボラック型シアネート樹脂としては、フェノールノ

ボラック型シアネート樹脂、クレゾールノボラック型シアネート樹脂等が挙げられる。ノボラック型シアネート樹脂の重量平均分子量は特に限定されるものではなく、オリゴマーやモノマーであってもよい。

[0049] ノボラック型シアネート樹脂として、例えば、反応性の観点からはフェノールノボラック型シアネート樹脂が優れている。

[0050] 本発明の実施形態に係る樹脂組成物に含有されるビスフェノール型シアネート樹脂とノボラック型シアネート樹脂との配合比（質量比）は、例えば、 $12 : 1 \sim 1 : 1$ が好ましく、 $12 : 1 \sim 2 : 1$ がより好ましく、 $12 : 1 \sim 3 : 1$ が更に好ましい。ノボラック型シアネート樹脂の比率が大きくなるにつれ、未反応の官能基が増え、あるいは架橋構造の自由体積が増える。これらは吸水率の上昇をもたらす得るため、上記範囲が好ましい。

[0051] 次に、第一の硬化促進剤について説明する。

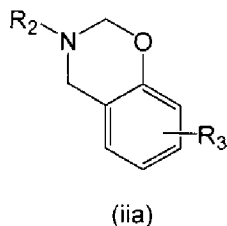
実施形態に係る樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物を含有し、更に、このベンゾオキサジン化合物に由来する化合物を含有する。

[0052] ベンゾオキサジン化合物は、分子内に少なくとも一つのベンゾオキサジン環を有するものである。ベンゾオキサジン化合物としては、モノマーを用いてもよいし、数分子が重合してオリゴマー状態となっているものを用いてもよい。一実施形態において、ベンゾオキサジン化合物としては、分子内に2個以上のベンゾオキサジン環を有するモノマーが好ましい。また、異なる構造を有する複数種のベンゾオキサジン化合物を同時に用いてもよい。

[0053] ベンゾオキサジン化合物としては、例えば、P-d型ベンゾオキサジン、ビスフェノールF型ベンゾオキサジン、F-a型ベンゾオキサジンなどが挙げられるが、中でもP-d型ベンゾオキサジンが好ましい。P-d型ベンゾオキサジンはジフェニルメチレン骨格等の剛直な骨格を有するため、その由来化合物は、例えばB-a型ベンゾオキサジンに由来する化合物と比較してより良好な熱特性を有する架橋構造を形成することができる。

[0054] 一実施形態において、ベンゾオキサジン化合物は、下記一般式（i i a）で表される化合物である。

[0055] [化11]

[0056] ここで、 R_2 は、有機基を表し、 R_3 は水素原子又は置換基を表す。 R_2 により表される有機基は、ベンゾオキサジン化合物の残部である。

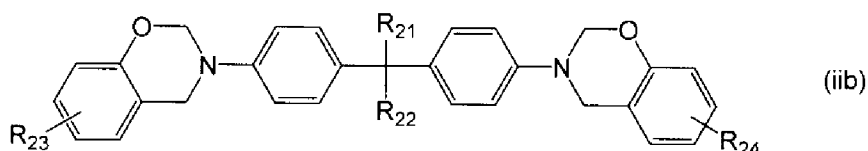
ベンゾオキサジン化合物が1つのベンゾオキサジン環を有する化合物である場合には、 R_2 により表される有機基としては、例えば、炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数3～8の環状アルキル基、置換又は無置換のフェニル基等が挙げられる。フェニル基が有してもよい置換基としては、例えば、炭素数1～12の鎖状アルキル基又はハロゲン原子等が挙げられる。

[0057] また、ベンゾオキサジン化合物が2つ以上のベンゾオキサジン環を有する化合物である場合には、 R_2 により表される有機基は、1つ以上のベンゾオキサジン環を含むベンゾオキサジン化合物の残部を表す。

R_3 により表される置換基としては、例えば、ハロゲン原子、又は炭素数1～6の鎖状アルキル基が挙げられる。

[0058] 一実施形態において、ベンゾオキサジン化合物は、ベンゾオキサジン環を2つ有する化合物であることが好ましく、例えば、下記一般式 (i i b) で表されるP-d型ベンゾオキサジン化合物であることが好ましい。

[0059] [化12]



[0060] ここで、

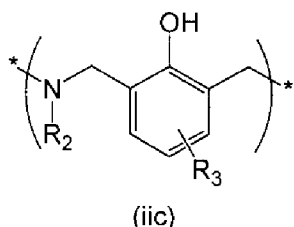
R_{21} 及び R_{22} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～6の鎖状アルキル基を表す。あるいは、 R_{21} 及び R_{22} は、互いに結合し、シクロアルキル基を形成していてもよい。

R_{23} 及び R_{24} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ～ 6 の鎖状アルキル基を表す。

[0061] ベンゾオキサジン化合物に由来する化合物とは、ベンゾオキサジン化合物が有する少なくとも 1 つのベンゾオキサジン環が開環して生じるフェノール性水酸基を有する化合物である。ベンゾオキサジン化合物に由来する化合物は、複数のベンゾオキサジン化合物が開環重合して生じるフェノール性水酸基を有する樹脂であってもよい。

[0062] 一実施形態において、樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物に由来するフェノール性水酸基を有する化合物として、下記一般式 (i i c) で表される繰り返し単位を有する化合物を含有する。

[0063] [化13]



[0064] ここで、 R_2 は有機基を表し、 R_3 は水素原子又は置換基を表す。 R_2 及び R_3 は、一般式 (i i a) 中の R_2 及び R_3 と同義である。

[0065] 一実施形態において、ベンゾオキサジン化合物に由来する化合物が、ベンゾオキサジン環が開環重合して生じるフェノール性水酸基を有する樹脂である場合、低分子樹脂であることが好ましい。ベンゾオキサジン化合物の分子量が大きすぎると、反応性が低くなることや、粘度が増加するためシアネート樹脂と均一に混合することが困難になる場合がある。

[0066] 例えば、ベンゾオキサジン環が開環重合して生じるベンゾオキサジン化合物由来のフェノール性水酸基を有する樹脂の重量平均分子量は、5000以下であることが好ましく、3000以下であることがより好ましく、2000以下であることが更に好ましい。下限値は特に制限されるものではないが、例えば、この樹脂の重量平均分子量は300以上であればよい。

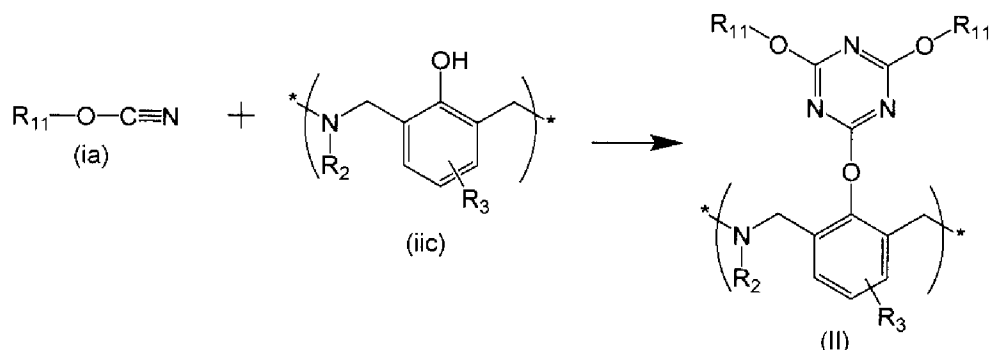
[0067] ここで、重量平均分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラ

フィー）法により測定されたポリスチレン換算値である。

[0068] 実施形態において、樹脂組成物は、上述したビスフェノール型シアネート樹脂及びノボラック型シアネート樹脂の少なくとも一方と、ベンゾオキサジン化合物由来のフェノール性水酸基を有する化合物とが架橋した架橋構造ⅠⅠを有する。上記シアネート樹脂がベンゾオキサジン化合物由来の化合物と架橋することで、架橋構造の自由体積が低減される。また、上記シアネート樹脂が硬化する途中で環化三量体同士の反応が立体障害により進みにくくなった時に、体積的に小さいベンゾオキサジン化合物由来の化合物が反応することで、未反応のシアネート樹脂が最終的に少なくなると考えられる。

一実施形態において、架橋構造ⅠⅠは、下記一般式（ⅠⅠ）で表される。

[0069] [化14]



[0070] ここで、上記一般式（ⅠⅠ）で表される架橋構造ⅠⅠは、上述した一般式（Ⅰa）で表されるシアネート化合物に、一般式（Ⅰic）で表される繰り返し単位を有するベンゾオキサジン化合物由来の化合物が架橋した構造である。

但し、上記一般式（ⅠⅠ）で表される架橋構造ⅠⅠは一例であり、これに限定されるものではない。

[0071] 実施形態に係る樹脂組成物は、硬化後において、添加したベンゾオキサジン化合物の90%以上が、フェノール性水酸基を有する化合物を経て架橋構造ⅠⅠを形成していることが好ましい。架橋構造ⅠⅠの形成（樹脂組成物の硬化）により、FTIRによる 945 cm^{-1} のベンゾオキサジン由来のピークが消失する。上記反応率は、硬化前後におけるベンゾオキサジン由来の

ピーク強度比の変化から算出できる。

[0072] 次に、第二の硬化促進剤について説明する。

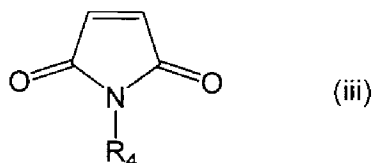
一実施形態に係る樹脂組成物は、硬化促進剤として、更に、マレイミド化合物を含有することが好ましい。このマレイミド化合物は、樹脂組成物中で、上述したビスフェノール型シアネート樹脂及びノボラック型シアネート樹脂の少なくとも一方と架橋して架橋構造ⅠⅠを形成し、また、上述したベンゾオキサジン化合物に由来するフェノール性水酸基を有する化合物と架橋して架橋構造ⅠⅤを形成する。

[0073] マレイミド基は上記シアネート樹脂及びベンゾオキサジン化合物由来の化合物の双方と反応性を有する。すなわち、マレイミド基は、樹脂組成物の硬化後にわずかに残ってしまう反応性残基、具体的には、シアネート樹脂分子末端のシアネート基や、架橋構造に閉じ込められる上記ベンゾオキサジン化合物由来の化合物が有する水酸基と反応する。このため、マレイミド化合物が添加されることにより、更に未反応基の少ない硬化物となる。また、マレイミド化合物の主鎖が架橋構造の自由体積の低下を抑えることから、樹脂の吸水率を低減できる効果があると推測される。

[0074] マレイミド化合物は、特に限定されるものではなく、少なくとも1つのマレイミド基を有する化合物であればよい。成膜性の観点からは、反応性が高くなり過ぎたり、粘度が高くなり過ぎない方が好ましいため、1～11個のマレイミド基を有するマレイミド化合物が好ましい。

[0075] 一実施形態において、マレイミド化合物は、下記一般式（iii）で表される化合物である。

[0076] [化15]



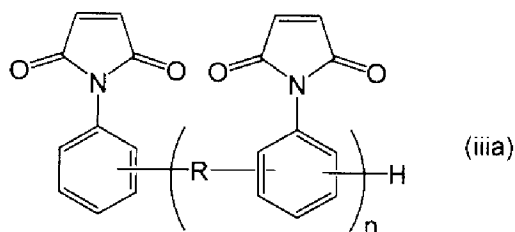
[0077] ここで、 R_4 は有機基を表す。

R_4 により表される有機基は、マレイミド化合物の残部である。マレイミド

化合物が1つのマレイミド基を有する化合物である場合には、 R_4 により表される有機基としては、例えば、鎖状又は環状アルキル基、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、フェナントレイン、インダセン、ターフェニル、アセナフチレン、フェナレン等が挙げられる。また、マレイミド化合物が2つ以上のマレイミド基を有する化合物である場合には、 R_4 により表される有機基は、1つ以上のマレイミド基を含むマレイミド化合物の残部を表す。

[0078] 一実施形態において、マレイミド化合物は、ノボラック型マレイミド化合物であることが好ましい。例えば、マレイミド化合物は、下記一般式 (iii a) で表されるノボラック型マレイミド化合物であることが好ましい。

[0079] [化16]



[0080] ここで、 R は連結基を表す。

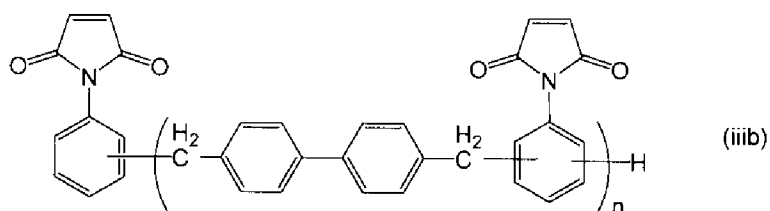
R により表される連結基としては、例えば、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらの基の2以上の組み合わせ等が挙げられる。アルキレン基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。直鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デカニレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、 $-C(CH_3)_2-$ (イソプロピレン基)、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2CH_2-$ 等が挙

げられる。一実施形態において、Rとしてのアルキレン基の炭素数は、1～10であることが好ましく、1～7であることがより好ましく、1～3（メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基）であることが特に好ましい。

溶剤への溶解性の観点から、nは1～10の整数が好ましく、1～7の整数がより好ましく、1～5の整数が更に好ましい。

[0081] 一般式（iii a）で表されるノボラック型マレイミド化合物は、一実施形態において、下記一般式（iii b）で表されるノボラック型マレイミド化合物であることが好ましい。連結基としてビフェニルアルキル構造を有するため、溶剤への溶解性が高く、長期耐熱性や低吸湿性に優れている。

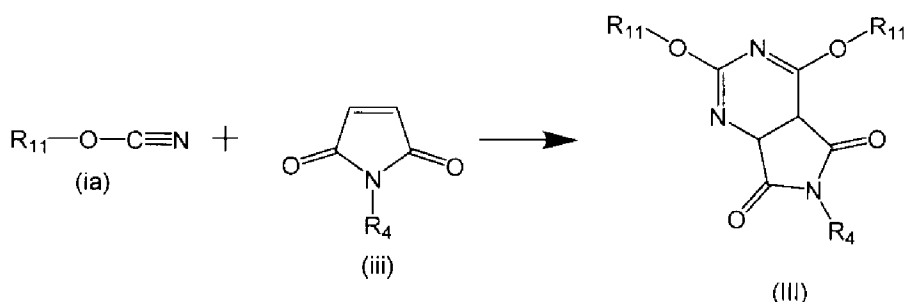
[0082] [化17]



[0083] ここで、nは1～10の整数が好ましく、1～7の整数がより好ましく、1～5の整数が更に好ましい。

[0084] 一実施形態において、ビスフェノール型シアネート樹脂及びノボラック型シアネート樹脂の少なくとも一方とマレイミド化合物とが架橋して形成する架橋構造Ⅲは、下記一般式（Ⅲ）で表される。

[0085] [化18]



[0086] ここで、上記一般式（Ⅲ）で表される架橋構造Ⅲは、2つの上述した一般式（i a）で表されるシアネート化合物と、上述した一般式（i i

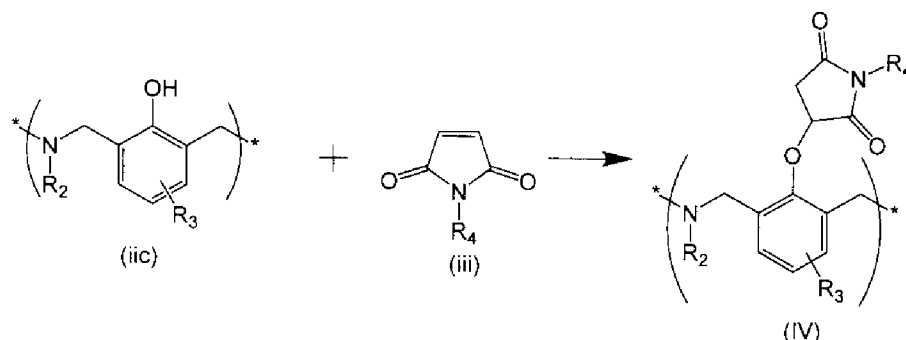
i) で表されるマレイミド化合物とが架橋したものである。

2つの一般式 (i a) で表されるシアネート化合物は、ビスフェノール型シアネート樹脂であってもよいし、ノボラック型シアネート樹脂であってもよいし、双方であってもよい。

但し、上記一般式 (I I I) で表される架橋構造 I I I は一例であり、これに限定されるものではない。

[0087] 一実施形態において、上述したベンゾオキサジン化合物に由来するフェノール性水酸基を有する化合物とマレイミド化合物とが架橋して形成する架橋構造 I V は、下記一般式 (I V) で表される。

[0088] [化19]



[0089] ここで、上記一般式 (I V) で表される架橋構造 I V は、上述した一般式 (i i c) で表される繰り返し単位を有するベンゾオキサジン化合物由来の化合物と、上述した一般式 (i i i) で表されるマレイミド化合物とが架橋したものである。

但し、上記一般式 (I V) で表される架橋構造 I V は一例であり、これに限定されるものではない。

[0090] 一実施形態に係る樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲内で、上述した第一の硬化促進剤及び第二の硬化促進剤とは異なる硬化促進剤を更に含有していてもよい。そのような硬化促進剤としては、例えば、ホスフィン化合物、ホスホニウム塩を有する化合物、芳香族アミン化合物等が挙げられる。

[0091] 一実施形態において、樹脂組成物は、無機充填材を含有してもよい。この

無機充填材としては、例えば、アルミナ、窒化アルミ、窒化ホウ素、窒化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化ケイ素等が挙げられ、これらの中から選ばれる１種又は２種以上を用いることが好ましい。

[0092] 無機充填材を含有する系においては、硬化に伴う発熱反応が無機充填材の存在によって抑制される傾向があり、本発明のようにビスフェノール型シアネート樹脂とノボラック型シアネート樹脂とが架橋型共重合体を形成する系においては、単独の樹脂を用いた系では起こらない問題が生じ得る。具体的には、無機充填材に反応熱が吸収されるため硬化反応が遅くなることや、無機充填材の表面官能基によってはシアネート基の硬化反応を阻害する等の問題が考えられる。このため、表面処理された無機充填材を使用してもよいし、後述する効果促進剤との適切な組み合わせにおいて無機充填材を使用することが好ましい。無機充填材の表面処理としては、例えば、無機充填材の表面をシアネート樹脂と反応を伴って化学結合できる官能基で修飾してもよいし、もしくはシアネート樹脂と相溶性が高い官能基で修飾してもよく（例えば、シアネート基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、ビニル基、スチリル基、メタクリル基、アクリル基、ウレイド基、メルカプト基、スルフィド基、イソシアネート基等）、例えば、シランカップリング処理やプラズマ処理などが用いられる。

[0093] 本発明の実施形態において、ビスフェノール型シアネート樹脂とノボラック型シアネート樹脂の合計の含有率は、樹脂組成物の全体積を基準として、例えば、１０～５０体積％が好ましく、１５～４５体積％がより好ましく、２０～４０体積％が更に好ましい。

[0094] 本発明の実施形態において、ベンゾオキサジン化合物の含有率は、上記ビスフェノール型シアネート樹脂及び上記ノボラック型シアネート樹脂の合計質量を基準として、例えば、１～３０質量％が好ましく、３～２０質量％がより好ましく、５～１５質量％が更に好ましい。

[0095] 本発明の実施形態に係る樹脂組成物がマレイミド化合物を含有する場合において、マレイミド化合物の含有率は、上記ビスフェノール型シアネート樹脂

脂及び上記ノボラック型シアネート樹脂の合計質量を基準として、例えば、1～50質量%が好ましい。マレイミド化合物の含有率が高すぎると、ガラス転移温度（ T_g ）や熱分解温度（ T_d ）が低下する傾向がある。マレイミド化合物の含有率は、3～30質量%がより好ましく、5～25質量%が更に好ましい。

[0096] 本発明の実施形態に係る樹脂組成物が無機充填材を含有する場合、その含有率は、ノボラック型シアネート樹脂とビスフェノール型シアネート樹脂の合計体積を基準として50～90体積%であることが好ましい。無機充填材の含有率は、より好ましくは60～80体積%である。充填率が低すぎると無機充填材が沈殿する傾向にあり、一方、充填率が高すぎると粘度が高くなり過ぎて均一な塗膜が得られず、気孔欠陥が増える原因となり得る。

[0097] 一実施形態において、樹脂組成物は、エポキシ樹脂を含有しないか、含有する場合には、その含有率は低い方が好ましい。エポキシ樹脂を含む場合、加熱処理時にノボラック型シアネート樹脂とビスフェノール型シアネート樹脂との架橋構造Ⅰと、エポキシ樹脂のエポキシ基との反応が進み、架橋構造Ⅰが減少する結果、硬化物における耐熱性が低下する。詳細は、Lin, C. H.; Yang, K. Z.; Leu, T. S.; Lin, C. H.; Sie, J.W. J. Polym Sci Part A: Polym Chem 2006, 44, 3487-3502. のscheme 5（特に、path (4)及びpath (5)）を参照することができる。

[0098] エポキシ樹脂の含有率は、上記ビスフェノール型シアネート樹脂及び上記ノボラック型シアネート樹脂の合計質量を基準として、例えば、0～10質量%が好ましく、0～7質量%がより好ましく、0～5質量%が更に好ましい。

[0099] 実施形態に係る樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲において、上述した成分以外の他の成分を更に含有していてもよく、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤などのカップリング剤、イオン吸着剤、沈降防止剤、加水分解防止剤、レベリング剤、酸化防止剤等などを含有していてもよい。

[0100] 一実施形態において、樹脂組成物は、溶剤を含有していてもよい。含有していてもよい溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、テトラフルオロイソプロパノール、メチルエチルケトン、エチレンジグリコールアセテート、プロピレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルイソブチルケトン、エチレンジグリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、クロロホルム、トルエン、キシレン、アセトン、ジオキサン、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

[0101] 本発明の樹脂組成物からなる硬化物を形成する場合の温度条件としては、いきなり高温（例えば、200℃～300℃）で熱処理して急激に反応を進めるよりも、例えば、100℃～220℃の範囲の低温で段階的に昇温する工程を含めることにより、十分に反応を進めることが好ましい。例えば、100～140℃、140℃～180℃及び180℃～220℃において段階的に220℃まで昇温し、更に、220℃で所定時間加熱する。

[0102] 以下、実施形態に係る回路基板用積層板、金属ベース回路基板及びパワーモジュールについて図面を参照しながら詳細に説明する。

図1及び図2に示す回路基板用積層板1は、金属基板2の片面に絶縁層3が形成され、絶縁層3の上に金属箔4が形成された3層構造をしている。本発明の他の形態において、金属基板2の両面に絶縁層3が形成され、更に各絶縁層3の上に金属箔4が形成された5層構造をしていてもよい。なお、図1及び図2において、X及びY方向は金属基板2の主面に平行であり且つ互いに直交する方向であり、Z方向はX及びY方向に対して垂直な厚さ方向である。図1には、一例として矩形上の回路基板用積層板1を示しているが、回路基板用積層板1は他の形状を有していてもよい。

[0103] 金属基板2は、例えば、単体金属又は合金からなる。金属基板2の材料としては、例えば、アルミニウム、鉄、銅、アルミニウム合金、又はステンレスを使用することができる。金属基板2は、炭素などの非金属を更に含んでもよい。例えば、金属基板2は、炭素と複合化したアルミニウムを含んでもよい。また、金属基板2は、単層構造を有していてもよく、多層構

造を有していてもよい。

[0104] 金属基板 2 は、高い熱伝導率を有している。典型的には、金属基板 2 は、 $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上の熱伝導率を有している。

金属基板 2 は、可撓性を有していてもよく、可撓性を有していなくてもよい。金属基板 2 の厚さは、例えば、 $0.2 \sim 5 \text{ mm}$ の範囲内にある。

[0105] 金属箔 4 は、絶縁層 3 上に設けられている。金属箔 4 は、絶縁層 3 を間に挟んで金属基板 2 と向き合っている。

金属箔 4 は、例えば、単体金属又は合金からなる。金属箔 4 の材料としては、例えば、銅又はアルミニウムを使用することができる。金属箔 4 の厚さは、例えば、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲である。

[0106] この回路基板用積層板 1 は、例えば、以下の方法により製造することができる。

まず、上述したビスフェノール型シアネート樹脂及びノボラック型シアネート樹脂と硬化促進剤を加熱混合し、その後溶剤に溶解させて溶液を得る。次に、無機充填材を添加する場合は、上述した無機充填材を溶液中に分散させて分散液を得る。無機充填材は、例えば、ボールミル、三本ロール、遠心攪拌機又はビーズミルを用いて、粉砕しつつ上記溶液中に分散させてもよい。また、上記溶液に無機充填材を加えるのに先立って、この溶液にシランカップリング剤、イオン吸着剤などの添加剤を加えてもよい。

[0107] 次に、この分散液を、金属基板 2 及び金属箔 4 の少なくとも一方に塗布する。分散液の塗布には、例えば、ロールコート法、バーコート法又はスクリーン印刷法を利用することができる。連続式で行ってもよく、単板式で行ってもよい。

[0108] 必要に応じて塗膜を乾燥させた後、金属基板 2 と金属箔 4 とが塗膜を挟んで向き合うように重ね合わせる。さらに、それらを熱プレスする。その際の温度条件としては、上述した通り、所定の低温（例えば、 $100^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ ）で段階的に昇温する工程を含めることが好ましい。以上のようにして、回路基板用積層板 1 を得る。

[0109] この方法では、本発明の組成物である分散液を金属板 2 及び金属箔 4 の少なくとも一方に塗布することにより塗膜を形成するが、他の態様において、分散液を P E T フィルム等の基材に塗布し乾燥することにより予め塗膜を形成し、これを金属基板 2 及び金属箔 4 の一方に熱転写してもよい。

[0110] 次に、上述した回路基板用積層板 1 から得られる金属ベース回路基板 1' について説明する。

図 3 に示す金属ベース回路基板 1' は、図 1 及び図 2 に示す回路基板用積層板から得られるものであり、金属基板 2 と、絶縁層 3 と、回路パターン 4' とを含んでいる。回路パターン 4' は、図 1 及び図 2 を参照しながら説明した回路基板用積層板の金属箔 4 をパターニングすることにより得られる。このパターニングは、例えば、金属箔 4 の上にマスクパターンを形成し、金属箔 4 の露出部をエッチングによって除去することにより得られる。金属ベース回路基板 1' は、例えば、先の回路基板用積層板 1 の金属箔 4 に対して上記のパターニングを行い、必要に応じて、切断及び穴あけ加工などの加工を行うことにより得ることができる。

[0111] この金属ベース回路基板 1' は、上述した回路基板用積層板 1 から得られるので、耐熱性、強靱性及びはんだ接続信頼性に優れている。

[0112] 図 4 にパワーモジュールの一実施形態を示す。このパワーモジュール 100 は、金属基板 13c と、絶縁層 13b と、回路パターン 13a を含む本発明の金属ベース回路基板 13 を備えるため、耐熱性、耐久性及びはんだ接続信頼性に優れ、長期信頼性を有する。したがって、パワーデバイスの高性能化に伴い発熱温度が増加傾向にある現状において、従来のパワーモジュールでは対応できなかった温度領域にも本発明のモジュールは好適に用いることができる。

[0113] 更に、パワーモジュール 100 は、図 5 に一例を示した従来のパワーモジュール 200 と比較し、金属ベース回路基板 13 を備えることで構成部材（層）が少なくなり、全体としての厚みが薄くなることから、より低熱抵抗でコンパクト設計が可能となる。また、穴あけ、切断等の加工が容易なため組

立てが容易であるなどのメリットも有している。

実施例

[0114] 以下に、本発明の例を記載する。本発明はこれらに限定されるものでない。

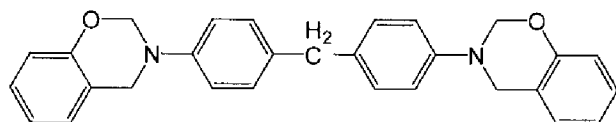
なお、性能評価のために調製された下記樹脂組成物は、以下の理由から溶剤を含有していない。すなわち、樹脂組成物の性能評価においては、測定精度の観点からある程度厚みのある硬化物が必要となる。しかしながら、溶剤を添加した樹脂組成物を使用して厚みのある硬化物を作製すると、溶剤由来の気孔などの欠陥が残存してしまい、均一な試料が得られない。このため、以下に示す樹脂組成物の調製において、溶剤は用いてない。

[0115] <実施例 1 A～10 A、比較例 1 A～2 A>

実施例 1 A：樹脂組成物 1 の製造

ビスフェノール型シアネート樹脂（以下、「B 型シアネート樹脂」ともいう。）（商品名「BA200」；ロンザジャパン株式会社製）と、ノボラック型シアネート樹脂（以下、「N 型シアネート樹脂」ともいう。）（商品名「PT30」；ロンザジャパン株式会社製）を、質量比で 9：1 になるように混合した。得られたシアネート樹脂の混合物 100 質量部に対し、硬化促進剤として、下式で表される Pd 型ベンゾオキサジン化合物（商品名「Pd 型ベンゾオキサジン」；四国化成工業株式会社製）を 10 質量部添加し、100℃において混合物が均一になるまで攪拌した。得られた樹脂組成物を金型に流し込み、熱処理して硬化させ、縦 70 mm×横 70 mm×厚み 10.5 mm の樹脂組成物 1 の硬化物を作製した。加熱条件としては、100℃、150℃、180℃の 3 段階の温度を経て徐々に昇温し（各温度での加熱時間は 180 分）、最後に 220℃で 60 分加熱した。得られた硬化物から切り出した縦 50×横 10×厚み 2 mm の試料を試験片として用いた。

[0116] [化20]



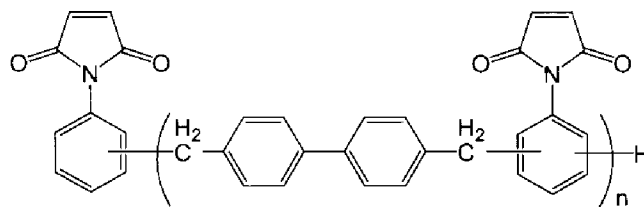
[0117] 実施例 2 A : 樹脂組成物 2 の製造

樹脂組成物 1 に対し、硬化促進剤として更に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（商品名「E X A - 8 5 0」；D I C 株式会社製）を、シアネート樹脂の混合物 1 0 0 質量部に対して 1 0 質量部添加したこと以外は実施例 1 A と同様の方法で、樹脂組成物 2 の硬化物を作製し、試験片を得た。

[0118] 実施例 3 A : 樹脂組成物 3 の製造

樹脂組成物 1 に対し、硬化促進剤として更に、下式で表されるノボラック型マレイミド（以下、「N 型マレイミド」ともいう。）（式中、 $n = 1 \sim 10$ の整数）（商品名「M I R 3 0 0 0」；日本化薬株式会社製）を、シアネート樹脂の混合物 1 0 0 質量部に対して 1 0 質量部添加したこと以外は、実施例 1 A と同様の方法で樹脂組成物 3 の硬化物を作製し、試験片を得た。

[0119] [化21]



[0120] 実施例 4 A : 樹脂組成物 4 の製造

樹脂組成物 1 に対し、硬化促進剤として更にビスマレイミドを、シアネート樹脂の混合物 1 0 0 質量部に対して 1 0 質量部添加したこと以外は、実施例 1 A と同様の方法で樹脂組成物 4 の硬化物を作製し、試験片を得た。

[0121] 実施例 5 A : 樹脂組成物 5 の製造

樹脂組成物 1 に対し、上記 P d 型ベンゾオキサジン化合物の添加量を、シアネート樹脂の混合物 1 0 0 質量部に対して 1 0 質量部から 1 5 質量部に増加したこと以外は、実施例 1 A と同様の方法で樹脂組成物 5 の硬化物を作製し、試験片を得た。

[0122] 実施例 6 A : 樹脂組成物 6 の製造

樹脂組成物 1 に対し、上記 P d 型ベンゾオキサジン化合物に替えて、硬化促進剤として上記 P d 型ベンゾオキサジン化合物を予めオイルバスにて 1 0

0℃ 1時間の加熱によりプレポリマー化されたP d型ベンゾオキサジンを用いたこと以外は、実施例1 Aと同様の方法で樹脂組成物6の硬化物を作製し、試験片を得た。プレポリマー化された上記P d型ベンゾオキサジンは、重量平均分子量が、GPC法により測定されたポリスチレン換算値において7000であった。

[0123] 実施例7 A：樹脂組成物7の製造

樹脂組成物3に対し、上記N型マレイミドの添加量を、シアネート樹脂の混合物100質量部に対して10質量部から25質量部に増加したこと以外は、実施例3 Aと同様の方法で樹脂組成物7の硬化物を作製し、試験片を得た。

[0124] 実施例8 A：樹脂組成物8の製造

樹脂組成物3に対し、上記N型マレイミドの添加量を、シアネート樹脂の混合物100質量部に対して10質量部から50質量部に増加したこと以外は、実施例3 Aと同様の方法で樹脂組成物8の硬化物を作製し、試験片を得た。

[0125] 実施例9 A：樹脂組成物9の製造

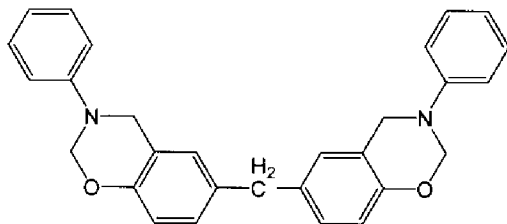
樹脂組成物2に対し、上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂の添加量を、シアネート樹脂の混合物100質量部に対して10質量部から50質量部に増加したこと以外は、実施例2 Aと同様の方法で樹脂組成物9の硬化物を作製し、試験片を得た。

[0126] 実施例10 A：樹脂組成物10の製造

樹脂組成物1に対し、上記P d型ベンゾオキサジン化合物に替えて、硬化促進剤として下式で表されるF a型ベンゾオキサジン（商品名「F a型ベンゾオキサジン」、四国化成株式会社製）を用いた以外は、実施例1 Aと同様の方法で樹脂組成物10の硬化物を作製し、試験片を得た。

[0127]

[化22]



[0128] 比較例 1 A : 樹脂組成物 R 1 の調製

樹脂組成物 1 に対し、10 質量部の上記 Pd 型ベンゾオキサジン化合物に替えて、硬化促進剤として 1 質量部のテトラフェニルホスホニウムトリルボレート（商品名「TPP-MK」、北興化学製）を用いた以外は、実施例 1 A と同様の方法で樹脂組成物 R 1 の硬化物を作製し、試験片を得た。

[0129] 比較例 2 A : 樹脂組成物 R 2 の調製

樹脂組成物 1 に対し、上記 Pd 型ベンゾオキサジン化合物に替えて、硬化促進剤として実施例 3 A で使用した N 型マレイミドを用いたこと以外は、実施例 1 A と同様の方法で樹脂組成物 R 2 の硬化物を作製し、試験片を得た。

[0130] <評価 1 : 樹脂組成物の性能評価>

上記で得られた各樹脂組成物の試験片について、ガラス転移温度、硬化状態、熱分解温度、吸水率を、以下の方法により評価した。評価結果を表 2 に示す。

[ガラス転移温度 (T_g / °C) 及び硬化状態]

DMA (Dynamic Mechanical Analysis) で測定し、 $\tan \delta$ のピーク温度をガラス転移温度 (T_g / °C) とした。

また、以下の基準に基づき、硬化状態を判定した。

[0131] ・ A : $\tan \delta$ のピークがシングルであり、且つ、ガラス転移温度 (T_g) 以上のゴム状領域の貯蔵弾性率が増加していない場合。なお、DMA 測定で得られる貯蔵弾性率の温度依存性により、硬化状態を判断することができ、貯蔵弾性率が増加していない場合、増加している場合に比べて硬化状態がよいことを示す。

・ B : $\tan \delta$ のピークがシングルであり、且つ、ガラス転移温度 (T_g) 以

上のゴム状領域で貯蔵弾性率が増加している場合。

・ C : $\tan \delta$ のピークがダブルの場合。

[0132] [熱分解温度 ($T_d / ^\circ\text{C}$)]

TG-DTAにて測定し、初期質量に対して5質量%減少したときの温度を熱分解温度 ($T_d / ^\circ\text{C}$) とした。

[吸水率]

100℃で24時間乾燥したときの質量を初期質量とし、85℃85%の恒温恒湿槽に24時間放置した後の質量増加率を吸水率とした。

[0133] <実施例1B～10B、比較例1B～2B>>

上記で得られた各樹脂組成物に溶剤を添加して溶液化し、窒化アルミと窒化ホウ素の1:1 (質量比) の混合物を、B型シアネート樹脂とN型シアネート樹脂の混合物の体積に対し、合計で65体積%になるように分散した。その分散液を加熱加圧後の厚みが100 μm になるように回路用銅箔に塗工し、ベースとなる銅板と貼り合せ加熱加圧成形し積層板を作製した。

[0134] <評価2: 基板性能評価>

[リフロー試験]

2つサンプルを準備し、一方を下記条件1で試験し、他方を下記条件2で試験した。

[0135] 条件1: 温度30℃、湿度70%の環境に24時間静置した後、280℃に加熱したはんだ浴に5分浮かべる。

条件2: 温度40℃、湿度95%の環境に24時間静置した後、280℃に加熱したはんだ浴に5分浮かべる。

[0136] 条件1のみ合格したものをB、条件1と条件2の両方に合格したものをA、両方に不合格の場合をCとした。評価結果を表2に示す。

[0137] ここで、合格とは下記状態を意味する。すなわち、条件1又は2による試験後において、絶縁層や回路銅箔で膨れや剥離が起こらないことを目視で確認することができ、更に、回路銅に電圧を印加する耐電圧測定にて4kV以上ある状態を合格とした。

[0138] リフロー試験結果がよいことは、実際のリフロー炉を利用した電子部品のはんだ付け工程において、絶縁層が吸湿状態にあっても実装後に外観不良がなく、金属ベース回路基板として必要な絶縁性が保持されることを意味する。

[0139] [バイアス試験]

積層板を30×30mmに切り出し、エッチングにより基板中央にランドサイズφ20mmを配置した。85℃85%の恒温恒湿槽に入れた状態でランドにDC1kVを印加し絶縁が保たれなくなるまでの時間を測定した。

[0140] 絶縁が保たれなくなるまでの時間が500時間未満をC、500～800時間をB、800時間超をAとした。評価結果を表2に示す。

[0141] バイアス試験結果がよいことは、実際に電子部品が実装された金属基板の使用環境が、高温吸湿状態でかつ長期間電圧が印加されるような環境であっても、金属ベース回路基板として必要な絶縁性を保持できる耐久性を有することを意味する。

[0142]

[表1]

表1

樹脂組成物	硬化促進剤1	硬化促進剤2
1	Pd型ベンゾオキサジン化合物 (10質量部)	-
2	Pd型ベンゾオキサジン化合物 (10質量部)	BA型エポキシ樹脂 (10質量部)
3	Pd型ベンゾオキサジン化合物 (10質量部)	N型マレイミド (10質量部)
4	Pd型ベンゾオキサジン化合物 (10質量部)	ビスマレイミド (10質量部)
5	Pd型ベンゾオキサジン化合物 (15質量部)	-
6	プレポリマー化したPd型ベンゾオキサジン化合物 (10質量部)	-
7	Pd型ベンゾオキサジン化合物 (10質量部)	N型マレイミド (25質量部)
8	Pd型ベンゾオキサジン化合物 (10質量部)	N型マレイミド (50質量部)
9	Pd型ベンゾオキサジン化合物 (10質量部)	BA型エポキシ樹脂 (50質量部)
10	Fa型ベンゾオキサジン化合物 (10質量部)	-
1R	テトラフェニルホスホニウムトリボレート (10質量部)	-
2R	-	N型マレイミド (10質量部)

[0143]

[表2]

樹脂組成物	Tg (°C)	樹脂組成物の性能評価			基板の性能評価	
		硬化状態	Td (°C)	吸水率 (%)	リフロー試験	バイアス試験
1 実施例1A	297	A	397	1.1	実施例1B	A
2 実施例2A	238	B	348	1.3	実施例2B	B
3 実施例3A	283	A	422	1.1	実施例3B	A
4 実施例4A	285	B	415	1.3	実施例4B	B
5 実施例5A	283	A	392	1.4	実施例5B	A
6 実施例6A	270	B	388	1.3	実施例6B	A
7 実施例7A	271	A	403	1.1	実施例7B	A
8 実施例8A	266	A	395	1.1	実施例8B	A
9 実施例9A	210	B	330	1.3	実施例9B	B
10 実施例10A	274	B	378	1.3	実施例10B	B
1R 比較例1A	321	B	394	1.6	比較例1B	C
2R 比較例2A	295	B	396	1.5	比較例2B	C

[0144] ・ 架橋構造ⅠⅠの形成について

実施例1 A及び5 Aは、硬化状態の評価がAであるのに対し、Pd型ベンゾオキサジン化合物を使用していない比較例1 Aは、硬化状態の評価がBである。この差は、比較例1 Aでは、架橋構造Ⅰを形成しない未反応のシアネート基が存在しているのに対し、実施例1 A及び5 Aでは、架橋構造Ⅰを形成しない未反応のシアネート基は、Pd型ベンゾオキサジン化合物に由来するフェノール性水酸基を有する化合物と反応し、架橋構造ⅠⅠを形成したこ

とによるものと考えられる。実施例 1 A 及び 5 A では、架橋構造 I I が形成されることで、比較例 1 A に対し、ガラス転移温度 (T_g) は低下し、一方、シアネート残基が消失したため吸水率は低減した。また、実施例 1 A と 5 A の対比から、ベンゾオキサジン化合物の添加量を最適化することで、吸水率を更に低減させることが可能なことがわかる。

[0145] ・架橋構造 I I I 及び I V について

マレイミド化合物を使用した実施例 3 A、4 A、7 A 及び 8 A の評価結果から、架橋構造 I I I 及び I V が形成されることにより、高いガラス転移温度 (T_g) 及び低い吸水率を維持しつつ、熱分解温度 (T_d) を更に高くすることができることがわかる。また、実施例 3 A と 4 A の評価結果の対比から、使用するマレイミド化合物としては、ビスマレイミド化合物よりも N 型マレイミド化合物の方が性能的に有利であることがわかる。

[0146] なお、本願発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で種々に変形することが可能である。また、各実施形態は可能な限り適宜組み合わせて実施してもよく、その場合組み合わせた効果が得られる。更に、上記実施形態には種々の段階の発明が含まれており、開示される複数の構成要件における適当な組み合わせにより種々の発明が抽出され得る。

符号の説明

- [0147] 1 回路基板用積層板
1' 金属ベース回路基板
2 金属基板
3 絶縁層
4 金属箔
4' 回路パターン
100 パワーモジュール
11 パワーデバイス
12 はんだ層

- 1 3 金属ベース回路基板
- 1 3 a 回路パターン
- 1 3 b 絶縁層
- 1 3 c 金属基板
- 1 4 放熱シート
- 1 5 ヒートシンク
- 2 0 0 従来のパワーモジュール
- 2 1 パワーデバイス
- 2 2 第一はんだ層
- 2 3 回路パターン
- 2 4 セラミック基板
- 2 5 メタライズ層
- 2 6 第二はんだ層
- 2 7 金属基板
- 2 8 放熱シート
- 2 9 ヒートシンク

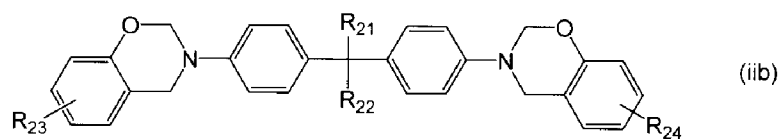
請求の範囲

〔請求項1〕 ビスフェノール型シアネート樹脂、ノボラック型シアネート樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂組成物であって、前記硬化促進剤として、ベンゾオキサジン化合物と、前記ベンゾオキサジン化合物由来のフェノール性水酸基を有する化合物を含有する樹脂組成物であり、前記ビスフェノール型シアネート樹脂と前記ノボラック型シアネート樹脂とが架橋した架橋構造Ⅰと、前記ビスフェノール型シアネート樹脂及び前記ノボラック型シアネート樹脂の少なくとも一方と、前記ベンゾオキサジン化合物由来のフェノール性水酸基を有する化合物とが架橋した架橋構造Ⅱとを有する樹脂組成物。

〔請求項2〕 前記ベンゾオキサジン化合物由来のフェノール性水酸基を有する化合物が、重量平均分子量5000以下の低分子樹脂である、請求項1に記載の樹脂組成物。

〔請求項3〕 前記ベンゾオキサジン化合物が下記一般式（ii b）で表される化合物である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

〔化1〕



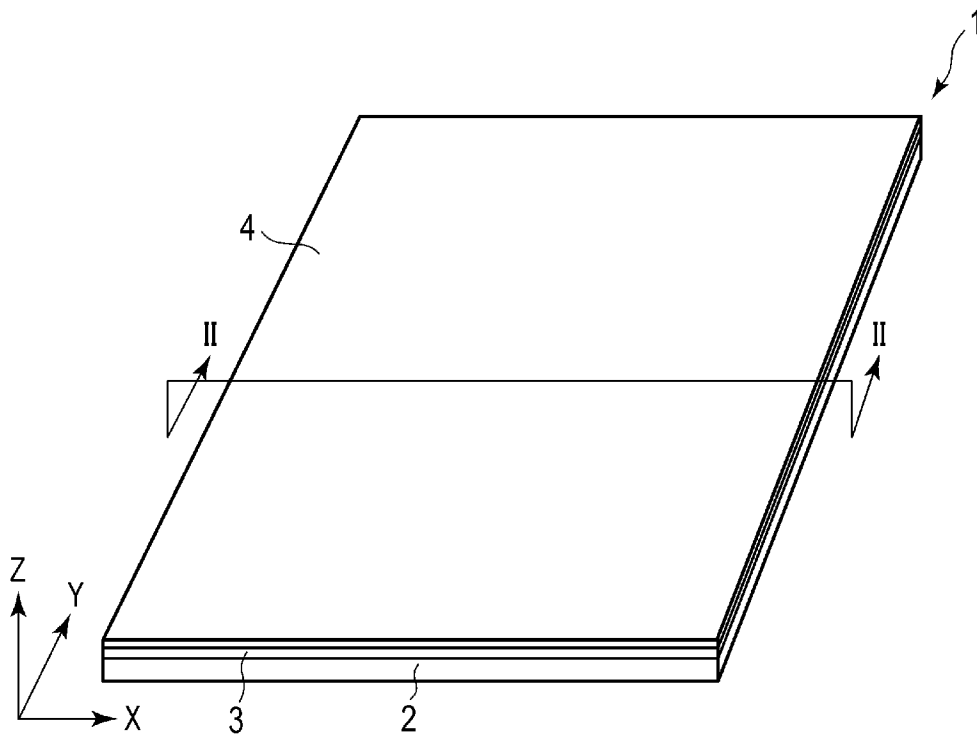
式中、 R_{21} 及び R_{22} は、各々独立に、水素原子又は有機基を表す。

R_{23} 及び R_{24} は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

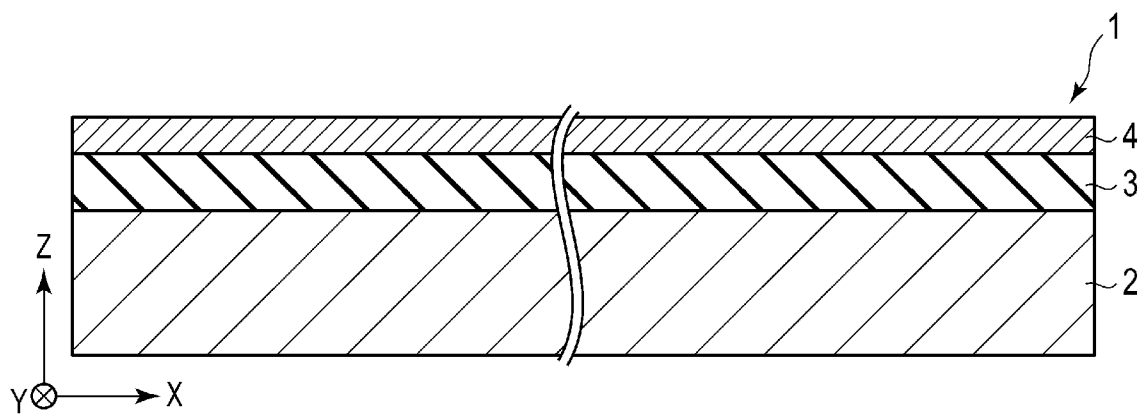
〔請求項4〕 硬化促進剤として更にマレイミド化合物を含有し、前記ビスフェノール型シアネート樹脂及び前記ノボラック型シアネート樹脂の少なくとも一方と前記マレイミド化合物とが架橋した架橋構造Ⅲと、前記ベンゾオキサジン化合物由来のフェノール性水酸基を有する化合物と前記マレイミド化合物とが架橋した架橋構造Ⅳとを更に有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

- [請求項5] 前記マレイミド化合物がノボラック型マレイミド化合物である、請求項4に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記ノボラック型マレイミド化合物の含有率が、前記ビスフェノール型シアネート樹脂及び前記ノボラック型シアネート樹脂の合計を基準として50質量%以下である、請求項5に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] エポキシ樹脂の含有率が、前記ビスフェノール型シアネート樹脂及び前記ノボラック型シアネート樹脂の合計を基準として0～10質量%である、請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 更に、無機充填材を含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 金属基板と、該金属基板の少なくとも片面に設けられた絶縁層と、該絶縁層上に設けられた金属箔とを具備する回路基板用積層板であって、前記絶縁層が請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物を含む回路基板用積層板。
- [請求項10] 請求項9に記載の回路基板用積層板が具備する金属箔をパターンニングすることによって得られる金属ベース回路基板。
- [請求項11] 請求項10に記載の金属ベース回路基板を備えるパワーモジュール。

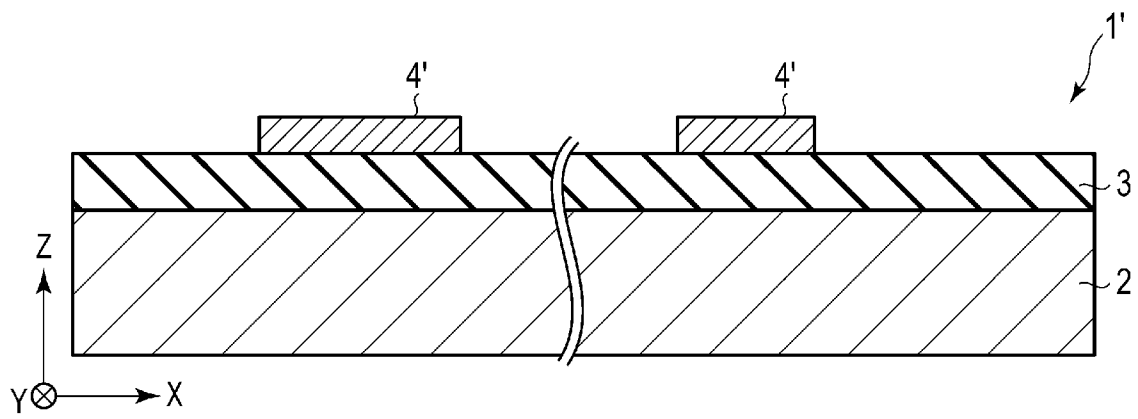
[図1]



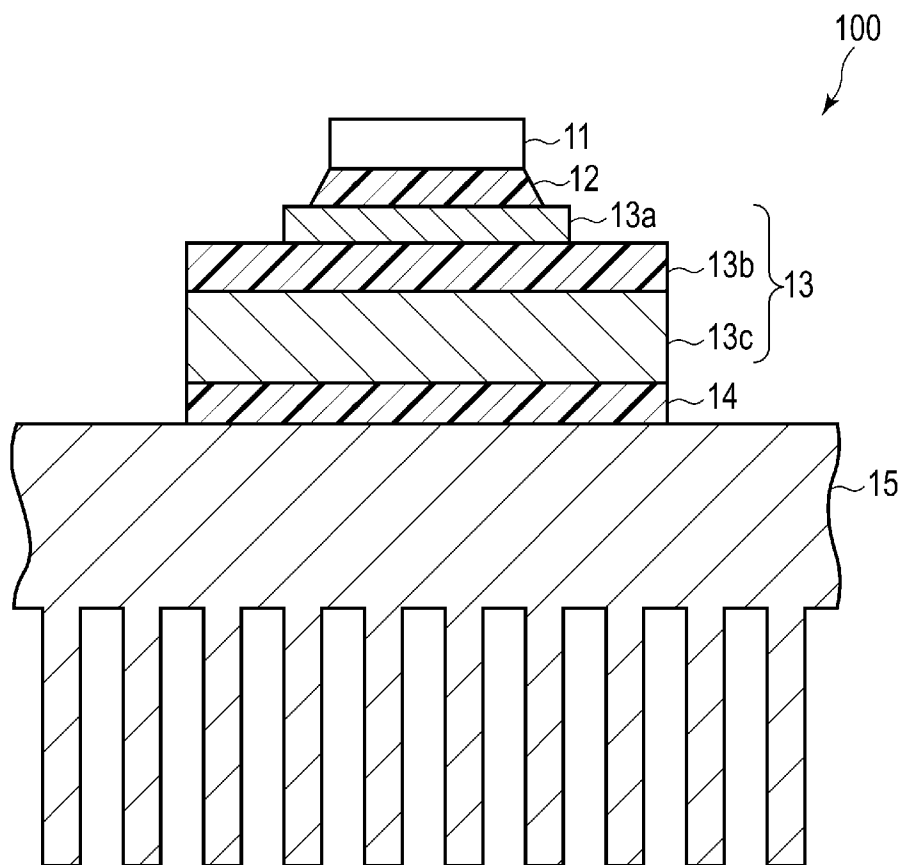
[図2]



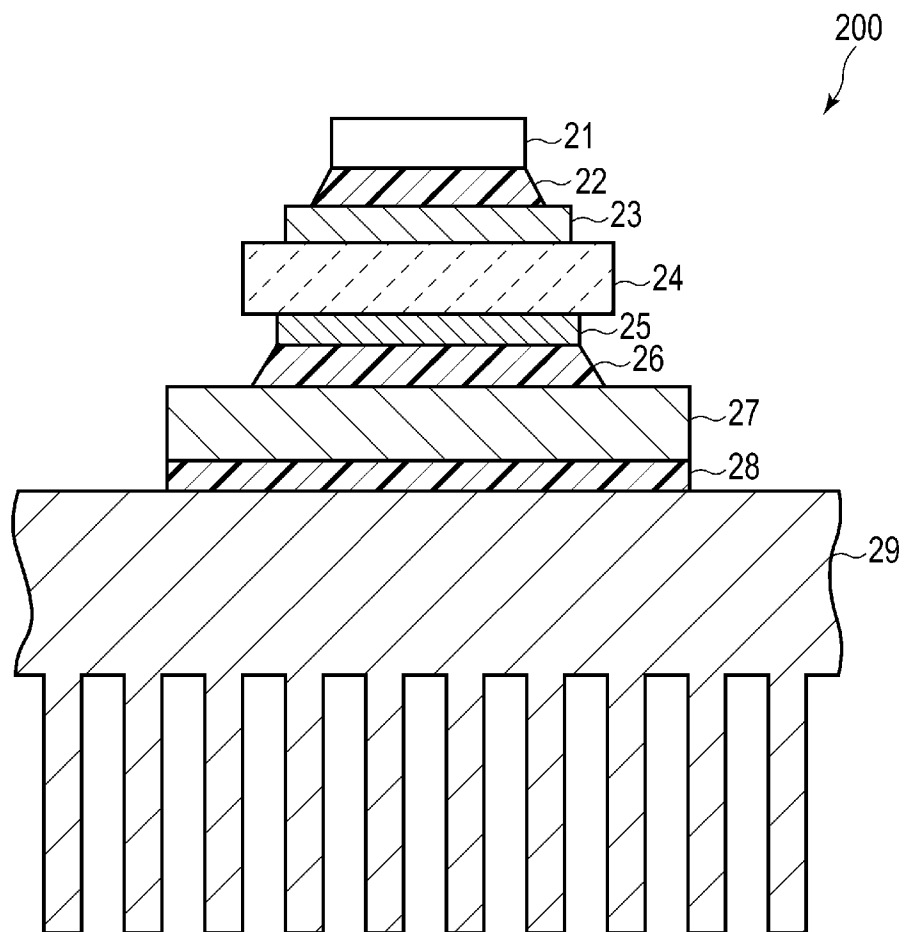
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G73/00 (2006.01) i, B32B15/08 (2006.01) i, C08G59/40 (2006.01) i,
H05K1/05 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08G73/00, B32B15/08, C08G59/40, C08J5/24, H05K1/05

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2014/057973 A1 (YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 17 April 2014, claims, paragraphs [0028]-[0031], [0035]-[0048], [0053], [0054], [0057], [0062], [0079], [0084]-[0087] (Family: none)	1-8 3-11
X Y A	CN 102134375 A (GUANGDONG SHENGYI SCI. TECH CO., LTD.) 27 July 2011, claims, paragraphs [0016], [0032]-[0035], [0046]-[0048], [0050]-[0091] & US 2013/0273796 A1 & WO 2012/083727 A1 & EP 2657295 A1, claims 1-10, paragraphs [0018], [0023], [0030]-[0045] & KR 10-2013-0125384 A	1, 2, 4-6, 8-11 3-6, 8-11 7
X Y A	JP 2009-096874 A (JAPAN AEROSPACE EXPLORATION AGENCY, SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION) 07 May 2009, claims, paragraphs [0016], [0030], [0032], [0036], [0037], [0045], [0046], [0060], [0062], [0067] (Family: none)	1, 2, 7-11 3, 7-11 4-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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

"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
07 May 2018 (07.05.2018)

Date of mailing of the international search report
22 May 2018 (22.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G73/00(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, H05K1/05(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. C08G73/00, B32B15/08, C08G59/40, C08J5/24, H05K1/05

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2014/057973 A1（国立大学法人横浜国立大学）2014.04.17, 請求 の範囲, [0028]-[0031], [0035]-[0048], [0053], [0054], [0057], [0062], [0079], [0084]-[0087]（ファミリーなし）	1-8 3-11

☒ 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

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
「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

07.05.2018

国際調査報告の発送日

22.05.2018

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）

内田 靖恵

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
X Y A	CN 102134375 A (GUANGDONG SHENGYI SCI. TECH CO., LTD.) 2011.07.27, 特許請求の範囲, [0016], [0032]-[0035], [0046]-[0048], [0050]-[0091] & US 2013/0273796 A1 & WO 2012/083727 A1 & EP 2657295 A1, Claims1-10, [0018], [0023], [0030]-[0045] & KR 10-2013-0125384 A	1, 2, 4-6, 8-11 3-6, 8-11 7
X Y A	JP 2009-096874 A (独立行政法人 宇宙航空研究開発機構, 四国化成工業株式会社) 2009.05.07, 特許請求の範囲, [0016], [0030], [0032], [0036], [0037], [0045], [0046], [0060], [0062], [0067] (ファミリーなし)	1, 2, 7-11 3, 7-11 4-6