



(21) 申請案號：107133381

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 21 日

(51) Int. Cl. : C08L63/00 (2006.01)

C08K3/00 (2018.01)

C08G59/24 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

(30) 優先權：2017/09/22 日本

2017-182264

(71) 申請人：日商日立化成股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：山浦格 YAMAURA, MASASHI (JP)；姜東哲 KAN, DONCHORU (KR)；片木秀行 KATAGI, HIDEYUKI (JP)；高橋裕之 TAKAHASHI, HIROYUKI (JP)；戶川光生 TOGAWA, MITSUO (JP)；天沼真司 AMANUMA, SHINJI (JP)

(74) 代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：6 共 72 頁

(54) 名稱

帶保護材的厚銅電路

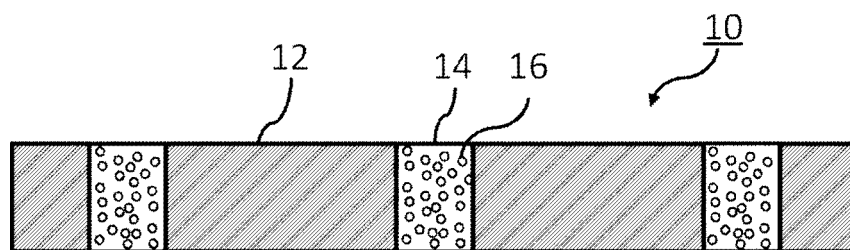
THICK COPPER CIRCUIT HAVING PROTECTIVE MATERIAL

(57) 摘要

帶保護材的厚銅電路具有：厚銅電路；以及保護材，配置於所述厚銅電路之間的空間，且含有 55 體積%~95 體積%的無機填充材。

A thick copper circuit having a protective material includes: a thick copper circuit; and a protective material placed in an inner space of the thick copper circuit and including 55% by volume to 95% by volume of a filler.

指定代表圖：



符號簡單說明：

10 . . . 帶保護材的厚銅電路

12 . . . 厚銅電路

14 . . . 保護材

16 . . . 無機填充材

【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】帶保護材的厚銅電路

【英文發明名稱】 THICK COPPER CIRCUIT HAVING
PROTECTIVE MATERIAL

【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種帶保護材的厚銅電路。

【先前技術】

【0002】 伴隨著電子機器的小型化及高功能化的進展，廣泛使用印刷基板作為能夠將電子零件高密度安裝於基板上的電路基板。

【0003】 另一方面，伴隨著電子機器的使用環境的多樣化，要求電路基板的電流容量的增大（大電流化）。作為對電路基板進行大電流化的方法，提出有一種使用預先加工為電路的狀態的金屬構件來製作大電流用電路（厚銅電路等）的方法（例如，參照專利文獻 1）。專利文獻 1 中，作為製作大電流用電路的方法，記載有將導電電路嵌入至衝壓成導電電路形狀的包含玻璃聚醯亞胺樹脂的絕緣材中，經由絕緣層而載置於金屬基板，並進行積層一體化的大電流用的電路基板的製作方法。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開平 6-169148 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

於大電流電路中，於安裝過程中，於高溫（例如約 285°C）下進行焊接（回焊處理）。此時，特別是於使用銅作為電路的厚銅電路中，有藉由銅的高的熱膨脹係數而電路發生變形之虞。因此，要求特別是於厚銅電路中抑制安裝過程中的電路的變形。但是，例如，如專利文獻 1 般於將電路嵌入至包含玻璃聚醯亞胺樹脂的絕緣材中的方法中，有可能無法充分地抑制電路的變形，且發生嵌入構件的剝離。

本揭示鑒於所述狀況，課題在於提供一種電路的變形得到抑制的帶保護材的厚銅電路。

[解決課題之手段]

【0006】 用以達成所述課題的具體手段如下所示。

【0007】 <1> 一種帶保護材的厚銅電路，具有：厚銅電路；以及保護材，配置於所述厚銅電路之間的空間，且含有 55 體積%~95 體積%的無機填充材。

<2> 如<1>所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述保護材為樹脂組成物或其硬化物。

<3> 如<2>所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述樹脂組成物為含有環氧樹脂、硬化劑、以及所述無機填充材的環氧樹脂組成物。

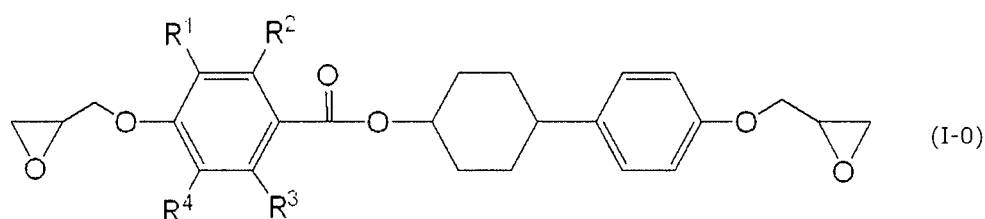
<4> 如<3>所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述環氧樹脂包含具有液晶原（mesogen）骨架的環氧樹脂。

< 5 > 如 < 4 > 所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述具有液晶原骨架的環氧樹脂中的自結晶相朝液晶相進行相轉移的相轉移溫度為 140°C 以下。

< 6 > 如 < 4 > 或 < 5 > 所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述具有液晶原骨架的環氧樹脂包含酚化合物與具有液晶原骨架的環氧化合物的反應物。

< 7 > 如 < 6 > 所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述具有液晶原骨架的環氧化合物包含下述通式 (I-0) 所表示的化合物。

【0008】 [化 1]



【0009】 (通式 (I-0) 中， $R^1 \sim R^4$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~3 的烷基)

【0010】 < 8 > 如 < 3 > ~ < 7 > 中任一項所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述硬化劑包含胺系硬化劑。

< 9 > 如 < 8 > 所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述胺系硬化劑包含 4,4'-二胺基二苯基砒。

< 10 > 如 < 2 > ~ < 9 > 中任一項所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述保護材為所述樹脂組成物的轉移成形體。

< 11 > 如 < 1 > ~ < 10 > 中任一項所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述保護材進而配置於所述厚銅電路的周圍。

< 12 > 如 < 1 > ~ < 11 > 中任一項所述的帶保護材的厚銅電路，其於所述厚銅電路的厚度方向上進而具有絕緣層。

[發明的效果]

【0011】 根據本揭示，可提供一種電路的變形得到抑制的帶保護材的厚銅電路。

【圖式簡單說明】

【0012】

圖 1 是帶保護材的厚銅電路的一例的概略剖面圖。

圖 2 是帶保護材的厚銅電路的一例的概略剖面圖。

圖 3 是帶保護材的厚銅電路的一例的概略剖面圖。

圖 4 是帶保護材的厚銅電路的一例的概略剖面圖。

圖 5 是表示具有液晶原骨架的環氧樹脂的藉由示差掃描熱量 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 測定而得的圖表的一例的圖。

圖 6 是用以說明「厚銅電路之間的空間整體的容積」的、帶保護材的厚銅電路的一例的概略平面圖。

【實施方式】

【0013】 以下，對用以實施本發明的形態進行詳細說明。但是，本發明並不限定於以下的實施形態。於以下的實施形態中，其構成要素 (亦包括要素步驟等) 除特別明示的情況以外，並非必需。

關於數值及其範圍亦同樣，並不限制本發明。

【0014】 於本揭示中，「步驟」的用語中，除了與其他步驟獨立的步驟以外，即便於無法與其他步驟明確區分的情況下，只要達成該步驟的目的，則亦包含該步驟。

於本揭示中，使用「～」來表示的數值範圍中包含「～」的前後所記載的數值分別作為最小值及最大值。

於本揭示中階段性記載的數值範圍中，一個數值範圍內記載的上限值或下限值亦可置換為其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。另外，於本揭示中記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值亦可置換為實施例中所示的值。

於本揭示中，各成分亦可包含多種相符的物質。於組成物中存在多種與各成分相符的物質的情況下，只要無特別說明，則各成分的含有率或含量是指組成物中所存在的該多種物質的合計含有率或含量。

於本揭示中，亦可包含多種與各成分相符的粒子。於組成物中存在多種與各成分相符的粒子的情況下，只要無特別說明，則各成分的粒徑是指關於組成物中所存在的該多種粒子的混合物的值。

於本揭示中，「層」或「膜」的用語中，當觀察該層或膜所存在的區域時，除了形成於該區域的整體的情況以外，亦包含僅形成於該區域的一部分的情況。

於本揭示中，「積層」的用語表示將層重疊，二層以上的層可

結合，二層以上的層亦可拆裝。

於本揭示中，於參照圖式來對實施形態進行說明的情況下，該實施形態的構成並不限定於圖式所示的構成。另外，各圖中的構件的大小為概念性，構件間的大小的相對關係並不限定於此。

【0015】 <帶保護材的厚銅電路>

本揭示的帶保護材的厚銅電路具有：厚銅電路；以及保護材，配置於所述厚銅電路之間的空間，且含有 55 體積%~95 體積%的無機填充材。本揭示的帶保護材的厚銅電路視需要亦可具有其他構成。

根據本揭示的帶保護材的厚銅電路，可抑制安裝過程中的電路的變形。其原因雖不明確，但認為如下。於本揭示的帶保護材的厚銅電路中，保護材含有 55 體積%~95 體積%的無機填充材，因此機械強度優異。另外，可使保護材的熱膨脹係數（coefficient of thermal expansion，CTE）接近厚銅電路的熱膨脹係數。因此認為，即便於使用熱膨脹係數高的厚銅電路的情況下，亦可抑制安裝過程中的電路的變形。

【0016】 圖 1~圖 4 中分別示出帶保護材的厚銅電路的一例的概略剖面圖。帶保護材的厚銅電路 10 具有：厚銅電路 12；以及配置於厚銅電路之間的空間的保護材 14。保護材 14 含有無機填充材 16。

於圖 1 及圖 2 所示的帶保護材的厚銅電路 10 中，於厚銅電路 12 的內側配置有保護材 14。此種帶保護材的厚銅電路 10 例如可

藉由將保護材配置於經加工成具有外框的形狀的厚銅電路的空間內而製作。

於圖 3 及圖 4 所示的帶保護材的厚銅電路 10 中，於厚銅電路 12 的內側與外側配置有保護材。此種厚銅電路 10 例如可藉由將保護材配置於經加工成不具有外框的形狀的厚銅電路的內側與外側而製作。若具有於厚銅電路的內側與外側配置有保護材的構成，則成為厚銅電路被保護材按壓的結構，因此有保護材與厚銅電路之間的接著性進一步提升，且剝離進一步得到抑制的傾向。

【0017】 熱膨脹係數可藉由使用熱機械分析裝置（例如，日本 TA 儀器（Japan TA Instruments）股份有限公司製造：TMAQ400），根據以一定速度升溫時的測定試樣與標準試樣的熱膨脹量之差對測定試樣的熱膨脹量進行測定而獲得。測定條件例如可設定如下。

負荷：20 g

測定溫度：30°C ~ 280°C

升溫溫度：5°C/min

【0018】 本揭示的帶保護材的厚銅電路可經由另行製作或獲取的絕緣層、或者與本揭示的帶保護材的厚銅電路一體成形的絕緣層而配置於金屬基板，從而製成電路基板。電路基板的用途並無特別限制，可於產業用機器等領域中較佳地使用。

【0019】 以下，對本揭示的帶保護材的厚銅電路的各構成要素進行說明。

【0020】 （厚銅電路）

於本揭示中，所謂厚銅電路，是指將銅板預先加工成電路的狀態者。厚銅電路可購買，亦可製作。厚銅電路的厚度並無特別限制，可根據使用其而製造的電路基板的用途等來適當選擇。就電路基板的大電流化的觀點而言，厚銅電路的厚度較佳為 350 μm 以上，更佳為 500 μm 以上，進而佳為 1000 μm 以上。就容積及重量的觀點而言，厚銅電路的厚度例如可為 5000 μm 以下。

於所述值因厚銅電路的位置而不同的情況下，將於任意選擇的 5 處獲得的測定值的算術平均值設為所述值。

所述電路的厚度是指電路本身的厚度，於鄰接的構件中埋入有電路的一部分的情況下，所埋入的部分的厚度亦包含於電路的厚度中。

【0021】 厚銅電路中的電路的寬度及長度並無特別限制，可根據使用其而製造的電路基板的用途等來選擇。例如，亦可自 350 μm ~ 70000 μm 的範圍內選擇。

【0022】 厚銅電路例如可藉由將銅板加工成所需形狀的電路的狀態而獲得。加工的方法並無特別限制，可自衝壓、切削等公知的方法中選擇。厚銅電路根據加工步驟的便利等，例如可設為經加工成於電路的周圍具有外框的形狀者，亦可設為經加工成無外框的形狀者。

【0023】 （保護材）

保護材配置於所述厚銅電路之間的空間，且含有 55 體積% ~ 95 體積%的無機填充材。

於本揭示中，所謂「厚銅電路之間的空間」，表示厚銅電路的一個或多個金屬構件所夾持的內側的空間。保護材視需要亦可配置於厚銅電路的外緣部。

【0024】 於厚銅電路中，配置於電路之間的空間的保護材的比例因厚銅電路的形狀、電路基板的製作條件等而不同，並無特別限制。保護材可配置於厚銅電路之間的空間的全部，亦可配置於空間的一部分。就進一步提升絕緣可靠性的觀點而言，保護材於厚銅電路之間的空間整體的容積中所佔的比例較佳為 70%以上，更佳為 80%以上，進而佳為 90%以上。

【0025】 於本揭示中，所謂「厚銅電路之間的空間整體的容積」，設為使厚銅電路的平面圖中的厚銅電路之間的空間的面積乘以厚銅電路的厚度而得的容積。例如，於圖 6 中例示性地示出的厚銅電路 12 的平面圖中，將使厚銅電路之間的空間 18 的面積乘以厚銅電路 12 的厚度而得的值稱為「厚銅電路之間的空間整體的容積」，所述厚銅電路之間的空間 18 的面積是自寬度 a 乘以長度 b 所得的面積中減去厚銅電路 12 所佔的面積而得。再者，圖 6 中，為了方便起見，虛線表示厚銅電路的寬度方向及長度方向的最外邊的延長線。

【0026】 保護材的厚度與厚銅電路的厚度可相同，亦可不同。較佳為厚銅電路的厚度的 80%以上～120%以下，更佳為 90%以上～110%以下，進而佳為 95%以上～105%以下。於所述值因保護材的位置而不同的情況下，將於任意選擇的 5 處獲得的測定值的算術

平均值設為所述值。

【0027】 保護材除了配置於厚銅電路之間的空間以外，進而亦可配置於厚銅電路的外側。該情況下，保護材較佳為除了配置於厚銅電路之間的空間，進而亦配置於厚銅電路的周圍。若保護材亦配置於厚銅電路的周圍，則有保護材與厚銅電路之間的接著性進一步提升，且剝離進一步得到抑制的傾向。

【0028】 就厚銅電路的操作性的觀點而言，保護材較佳為與厚銅電路一體化的狀態（可將帶保護材的厚銅電路作為一片片材來操作）。例如，帶保護材的厚銅電路中的保護材較佳為自厚銅電路之間的空間至外緣部為止連續設置的狀態。若帶保護材的厚銅電路中的厚銅電路與保護材為一體化的狀態，則有如下傾向：所獲得的厚銅電路的絕緣可靠性及耐濕可靠性優異，且沿面放電、部分放電、追蹤（tracking）、遷移（migration）等的發生得到抑制。

【0029】 保護材含有無機填充材。無機填充材的材質並無特別限制，較佳為絕緣性。於本揭示中，所謂無機填充材的「絕緣性」，是指即便施加數百伏～數千伏左右的電壓，無機填充材本身亦不會使電流流動的性質，且為由於自被電子佔據的能階最高的價電子帶至處於其上方的下一帶（傳導帶）為止以大的能隙間隔開而具有的性質。

【0030】 作為無機填充材的材質，具體而言可列舉：氮化硼、氧化鋁、二氧化矽、氮化鋁、氧化鎂、氧化矽、氫氧化鋁、硫酸鋇等。其中，就更佳地調整保護材的熱膨脹係數的觀點而言，較佳

為二氧化矽。就流動性、熱傳導性及電氣絕緣性的觀點而言，較佳為選自由氧化鎂及氧化鋁所組成的群組中的至少一種。另外，於不妨礙流動性的範圍內，亦可進而含有氮化硼、二氧化矽、氮化鋁等。

【0031】 選自由氧化鎂及氧化鋁所組成的群組中的至少一種無機填充材於無機填充材中所佔的合計比例較佳為 50 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。

【0032】 無機填充材的形狀並無特別限定，例如可列舉：粉狀、球狀、纖維狀等。就成形時的流動性及模具磨耗性的方面而言，較佳為球形。

【0033】 無機填充材可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。再者，所謂「併用兩種以上的無機填充材」，例如可列舉：使用兩種以上的成分相同、平均粒徑不同的無機填充材的情況；使用兩種以上的平均粒徑相同且成分不同的無機填充材的情況；以及使用兩種以上的平均粒徑及種類不同的無機填充材的情況。

【0034】 關於無機填充材，於繪製橫軸表示粒徑、縱軸表示頻率的粒度分佈曲線的情況下，可具有單一的峰值，亦可具有多個峰值。藉由使用粒度分佈曲線具有多個峰值的無機填充材，無機填充材的填充性提升，且硬化物的熱傳導性提升。

【0035】 於繪製粒度分佈曲線時無機填充材具有單一的峰值的情況下，就熱傳導性的觀點而言，無機填充材的重量累積粒度分佈的自小粒徑側起的累積 50%所對應的體積平均粒徑（D50）較佳

為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 70\ \mu\text{m}$ 。無機填充材的體積平均粒徑是使用雷射繞射法進行測定，且可使用雷射繞射散射粒度分佈測定裝置（例如，貝克曼-庫爾特（Beckman-Coulter）製造的 LS230）進行測定。

【0036】 另外，粒度分佈曲線具有多個峰值的無機填充材例如可藉由將具有不同體積平均粒徑的兩種以上的無機填充材組合而構成。

【0037】 保護材中的無機填充材的含有率相對於保護材的總體積而為 55 體積% \sim 95 體積%。就熱傳導性、成形性、機械強度等觀點而言，無機填充材的含有率較佳為 60 體積% \sim 95 體積%，更佳為 70 體積% \sim 85 體積%。若無機填充材的含有率為 55 體積%以上，則有可達成高的熱傳導性的傾向。另一方面，若無機填充材的含有率為 95 體積%以下，則有成形性良好的傾向。

【0038】 保護材中的無機填充材的體積基準的含有率是以如下方式測定。

於空氣中以 800°C 將保護材煅燒 5 小時，將樹脂成分分解·燃燒而去除後，測定 25°C 下的殘存的無機填充材的質量（ W_f ）。繼而，使用電子比重計或比重瓶求出 25°C 下的無機填充材的密度（ d_f ）。繼而，利用同樣的方法測定 25°C 下的保護材的密度（ d_p ）。繼而，求出保護材的體積（ V_c ）及殘存的無機填充材的體積（ V_f ），如（式 1）所示般，將殘存的無機填充材的體積除以保護材的體積，藉此求出為無機填充材的體積比率（ V_r ）。

【0039】 (式 1)

$$V_p = W_p / d_p$$

$$V_f = W_f / d_f$$

$$V_r = V_f / V_p$$

【0040】 V_p ：保護材的體積 (cm^3)

W_p ：保護材的質量 (g)

d_p ：保護材的密度 (g/cm^3)

V_f ：無機填充材的體積 (cm^3)

W_f ：無機填充材的質量 (g)

d_f ：無機填充材的密度 (g/cm^3)

V_r ：無機填充材的體積比率

【0041】 保護材中的無機填充材的質量基準的含有率並無特別限制，可藉由無機填充材的種類等來適當調整。例如，於無機填充材為氧化鋁的情況下，保護材中的無機填充材的含有率較佳為 80 質量%~99 質量%，更佳為 85 質量%~98 質量%，進而佳為 90 質量%~95 質量%。

【0042】 保護材較佳為樹脂組成物或其硬化物。於保護材為樹脂組成物或其硬化物的情況下，樹脂組成物只要為含有無機填充材的樹脂組成物，則無特別限制。特別是保護材較佳為樹脂組成物的轉移成形體。

【0043】 於保護材為樹脂組成物或其硬化物的情況下，用於樹脂部的樹脂並無特別限制。例如可列舉：環氧樹脂、酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、胺基甲酸酯樹脂、矽酮樹脂、不飽和聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、醯亞胺樹脂、醯胺醯亞胺樹脂等熱硬化性樹脂。用於樹脂部的樹脂可為一種，亦可為兩種以上。就電氣絕緣性與接著性的觀點而言，用於樹脂部的樹脂較佳為包含選自由環氧樹脂、矽酮樹脂、醯胺醯亞胺樹脂及胺基甲酸酯樹脂所組成的群組中的至少一種，就耐濕性的觀點而言，較佳為包含選自由環氧樹脂、丙烯酸樹脂及醯胺醯亞胺樹脂所組成的群組中的至少一種。用於樹脂部的樹脂可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0044】 其中，樹脂組成物較佳為包含環氧樹脂、硬化劑、以及無機填充材的環氧樹脂組成物（以下，於本揭示中亦簡稱為「環氧樹脂組成物」）。以下，對環氧樹脂組成物中可含有的各成分進行說明。

【0045】 -環氧樹脂-

環氧樹脂組成物中所含的環氧樹脂的種類並無特別限制。例如可列舉：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、經氫化的雙酚 A 型環氧樹脂、經氫化的雙酚 AD 型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、以及被稱為反應性稀釋劑的僅有一個環氧基的環氧樹脂。環氧樹脂可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0046】 其中，就熱傳導性提升的觀點而言，環氧樹脂較佳為包含具有液晶原骨架的環氧樹脂。具有液晶原骨架的環氧樹脂可單

獨使用一種，亦可併用兩種以上。環氧樹脂可為具有液晶原骨架的環氧樹脂與不具有液晶原骨架的環氧樹脂的組合，亦可為包含具有液晶原骨架的環氧樹脂的環氧樹脂。於環氧樹脂包含具有液晶原骨架的環氧樹脂的情況下，不具有液晶原骨架的環氧樹脂的含量相對於環氧樹脂的總量，可為 10 質量%以下，亦可為 5 質量%以下，亦可為 2 質量%，亦可為 0 質量%。

【0047】 於環氧樹脂組成物含有具有液晶原骨架的環氧樹脂與不具有液晶原骨架的環氧樹脂作為環氧樹脂的情況下，相對於環氧樹脂的總量而言的具有液晶原骨架的環氧樹脂的含量可藉由使用具備紫外（ultraviolet，UV）光譜檢測器及質譜檢測器的液相層析儀實施的液相層析法進行測定。

【0048】 於本揭示中，所謂「液晶原骨架」，表示有可能表現出液晶性的分子結構。具體而言可列舉：聯苯骨架、苯甲酸苯酯骨架、苯甲酸環己酯骨架、偶氮苯骨架、芪（stilbene）骨架、該些的衍生物等。具有液晶原骨架的環氧樹脂有如下傾向：於硬化時容易形成高級結構，且於使其硬化的情況下，可達成更高的熱傳導率。

【0049】 此處，所謂高級結構，是指其構成要素微觀地排列的狀態，例如結晶相及液晶相符合。關於是否存在此種高級結構，能夠藉由利用偏光顯微鏡的觀察而容易地判斷。即，於正交尼科耳（crossed nicols）狀態下的觀察中，於看到由偏光消除引起的干涉圖案的情況下，可判斷為存在高級結構。

高級結構通常呈島狀存在於樹脂中，並形成域（domain）結構。而且，將形成域結構的島的各者稱為高級結構體。構成高級結構體的結構單元彼此一般而言藉由共價鍵加以鍵結。

【0050】 源於液晶原骨架的規則性高的高級結構中有向列型結構（nematic structure）、層列型結構（smectic structure）等。向列型結構為分子長軸朝向相同方向且僅具有配相秩序的結晶結構。相對於此，層列型結構為除配相秩序以外亦具有一維的位置的秩序，且具有一定週期的層結構的液晶結構。另外，於層列型結構的同一週期的結構內部，層結構的週期的方向相同。即，關於分子的秩序性，層列型結構較向列型結構高。若秩序性高的高級結構形成於硬化物中，則可抑制作為熱傳導的介質的聲子（phonon）發生散射。因此，層列型結構較向列型結構的熱傳導性高。

即，關於分子的秩序性，層列型結構較向列型結構高，硬化物的熱傳導性亦於顯示出層列型結構的情況下變高。認為，具有液晶原骨架的環氧樹脂與硬化劑反應而形成層列型結構，藉此，於製成硬化物時，可發揮高的熱傳導性。

【0051】 關於是否使用環氧樹脂組成物形成了層列型結構，可藉由下述方法判斷。

使用 $\text{CuK}\alpha 1$ 射線，於管電壓 40 kV、管電流 20 mA、 2θ 為 $0.5^\circ \sim 30^\circ$ 的範圍內，使用 X 射線分析裝置（例如理學（Rigaku）股份有限公司製造）進行 X 射線繞射測定。於 2θ 為 $1^\circ \sim 10^\circ$ 的範圍內存在繞射峰值的情況下，判斷為週期結構包含層列型結構。再者，

於具有源於液晶原結構的規則性高的高級結構的情況下，於 2θ 為 $1^\circ \sim 30^\circ$ 的範圍內出現繞射峰值。

【0052】 就兼顧處理（handling）性及製成硬化物時的熱傳導性的觀點而言，具有液晶原骨架的環氧樹脂的環氧當量較佳為 150 g/eq \sim 500 g/eq，更佳為 150 g/eq \sim 450 g/eq，進而佳為 200 g/eq \sim 450 g/eq，特佳為 230 g/eq \sim 400 g/eq，極佳為 250 g/eq \sim 370 g/eq。若環氧當量為 150 g/eq 以上，則環氧樹脂的結晶性不會變得過高，因此，有處理性難以降低的傾向。另一方面，若環氧當量為 500 g/eq 以下，則環氧樹脂的交聯密度難以降低，因此，有製成硬化物時的熱傳導性變高的傾向。

環氧當量是依據日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）K7236：2009 並藉由過氯酸滴定法進行測定。

【0053】 另外，就兼顧處理性及製成硬化物時的熱傳導性的觀點而言，具有液晶原骨架的環氧樹脂的凝膠滲透層析（Gel Permeation Chromatography，GPC）測定中的數量平均分子量（Mn）較佳為 400 \sim 2500，更佳為 450 \sim 2000，進而佳為 500 \sim 1800。若環氧樹脂的 Mn 為 400 以上，則環氧樹脂的結晶性不會變得過高，因此，有處理性難以降低的傾向。若環氧樹脂的 Mn 為 2500 以下，則環氧樹脂的交聯密度難以降低，因此，有製成硬化物時的熱傳導性變高的傾向。

【0054】 關於本揭示中的 GPC 測定，使用東曹股份有限公司製造的「G2000HXL」及「3000HXL」作為分析用 GPC 管柱，移動

相使用四氫呋喃，將試樣濃度設為 0.2 質量%並將流速設為 1.0 ml/min 來進行測定。使用聚苯乙烯標準樣品製作校準曲線，並以聚苯乙烯換算值計算 Mn。

【0055】 具有液晶原骨架的環氧樹脂可包含具有液晶原骨架的環氧化合物，亦可包含使具有液晶原骨架的環氧化合物聚合所得的反應物。作為使具有液晶原骨架的環氧化合物聚合所得的反應物，可為具有液晶原骨架的環氧化合物彼此的反應物，亦可為藉由硬化劑等使具有液晶原骨架的環氧化合物的一部分部分地進行反應而成的預聚物的狀態。用於預聚物化的硬化劑可為與環氧樹脂組成物中所含有的硬化劑相同者，亦可為不同者。存在若使具有液晶原骨架的環氧化合物進行部分聚合，則成形性提升的情況。

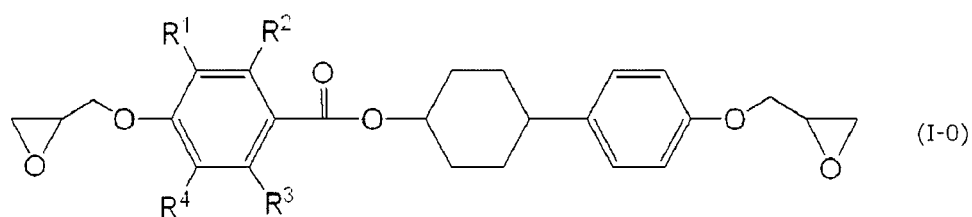
【0056】 具有液晶原骨架的環氧化合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。具有液晶原骨架的環氧化合物的具體例例如記載於日本專利第 4118691 號公報中。以下示出具有液晶原骨架的環氧化合物的具體例，但具有液晶原骨架的環氧化合物不限定於該些。

【0057】 作為具有液晶原骨架的環氧化合物，可列舉：1-(3-甲基-4-氧雜環丙基甲氧基苯基)-4-(4-氧雜環丙基甲氧基苯基)-1-環己烯、1-(3-甲基-4-氧雜環丙基甲氧基苯基)-4-(4-氧雜環丙基甲氧基苯基)-苯、4-{4-(2,3-環氧丙氧基)苯基}環己基=4-(2,3-環氧丙氧基)苯甲酸酯等。該些環氧化合物中，就提升熱傳導率的觀點而言，較佳為使用選自由 1-(3-甲基-4-氧雜環丙基甲氧基苯基)-4-(4-氧雜環丙基甲氧基苯基)-苯及 4-{4-(2,3-環氧丙氧基)苯基}環己基

=4-(2,3-環氧丙氧基)苯甲酸酯所組成的群組中的至少一種。

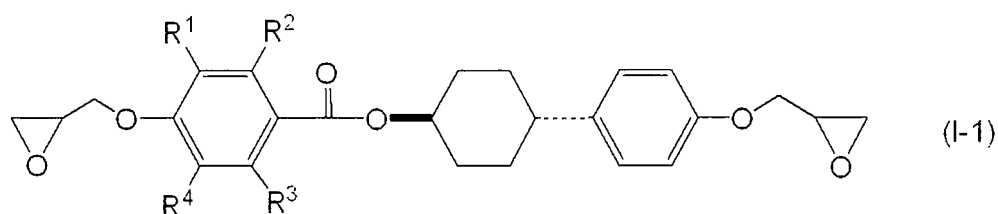
【0058】 進而就樹脂組成物的流動性提升的觀點而言，具有液晶原骨架的環氧化合物較佳為如下的環氧化合物：於自結晶相朝液晶相進行相轉移時，單獨地形成秩序性低的向列型結構，但若進行預聚物化，則形成秩序性更高的層列型結構。作為此種環氧化合物，具有液晶原骨架的環氧化合物較佳為包含下述通式 (I-0) 所表示的化合物。

【0059】 [化 2]



【0060】 於通式 (I-0) 所表示的化合物中，較佳為下述通式 (I-1) 所表示的化合物。

【0061】 [化 3]



【0062】 通式 (I-0) 及通式 (I-1) 中， $R^1 \sim R^4$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~3 的烷基。

【0063】 通式 (I-0) 及通式 (I-1) 中， $R^1 \sim R^4$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~3 的烷基，較佳為氫原子或碳數 1~2 的烷基，更佳為氫原子或甲基，進而佳為氫原子。

進而，較佳為 $R^1 \sim R^4$ 中的 2 個~4 個為氫原子，更佳為 3 個或 4 個為氫原子，進而佳為 4 個全部為氫原子。於 $R^1 \sim R^4$ 中的任一者為碳數 1~3 的烷基的情況下，較佳為 R^1 及 R^4 的至少一者為碳數 1~3 的烷基。

【0064】 具有液晶原骨架的環氧樹脂中的自結晶相朝液晶相進行相轉移的相轉移溫度較佳為 140°C 以下，更佳為 135°C 以下。若使用具有液晶原骨架且相轉移溫度為 140°C 以下的環氧樹脂作為環氧樹脂，則有進行硬化時發揮更高的熱傳導性的傾向。其原因雖不明確，但認為原因在於：於製作環氧樹脂組成物時環氧樹脂變得容易熔融，因此，藉由混合而環氧樹脂組成物變得容易均質化，結果，關於液晶相的生成而偏集得到抑制。

【0065】 相轉移溫度可使用示差掃描熱量 (DSC) 測定裝置 (例如，珀金埃爾默 (PerkinElmer) 製造的皮瑞斯 (Pyris) 1) 進行測定。具體而言，於升溫速度 20°C/min、測定溫度範圍 25°C~350°C、流量 20±5 ml/min 的氮氣環境下的條件下，進行密閉於鋁盤中的 3 mg~5 mg 的試樣的示差掃描熱量測定，並作為發生伴隨相轉移的能量變化 (吸熱反應) 的溫度進行測定。將所述測定中獲得的圖表的一例示於圖 5。將圖 5 中出現的吸熱反應峰值的溫度設為相轉移溫度。

【0066】 一般而言，具有液晶原骨架的環氧化合物有相轉移溫度高的傾向。特別是，具有秩序性高的層列型結構的環氧化合物有相轉移溫度高的傾向。此處，藉由硬化劑等使具有液晶原骨架的環氧化合物部分地進行反應並預聚物化，藉此能夠將具有液晶原骨架的環氧樹脂的相轉移溫度設為 140°C 以下。具有液晶原骨架的環氧化合物的相轉移溫度可為 140°C 以下，亦可超過 140°C。

【0067】 作為用於具有液晶原骨架的環氧化合物的預聚物化的硬化劑，可列舉酚化合物及胺化合物。即，具有液晶原骨架的環氧樹脂可包含酚化合物與具有液晶原骨架的環氧化合物的反應物，亦可包含胺化合物與具有液晶原骨架的環氧化合物的反應物。作為酚化合物，可列舉：於一個苯環上具有 2 個羥基作為取代基的 2 價酚化合物（以下，亦簡稱為 2 價酚化合物）、於一個苯環上具有 3 個羥基作為取代基的 3 價酚化合物（以下，亦簡稱為 3 價酚化合物）等。

【0068】 就環氧樹脂的分子量、熱傳導率、及玻璃轉移溫度（ T_g ）的控制的觀點而言，較佳為將 2 價酚化合物用於具有液晶原骨架的環氧化合物的預聚物化。

另外，若使具有液晶原骨架的環氧化合物與 2 價酚化合物部分地進行反應並預聚物化，則能夠降低相轉移溫度。因此，即便具有液晶原骨架的環氧化合物的相轉移溫度超過 140°C，亦容易熟練使用。一般而言，具有液晶原骨架的環氧樹脂的相轉移溫度高，因此，有利的是使用可降低相轉移溫度的化合物進行預聚物化的

手法。

【0069】 作為 2 價酚化合物，例如可列舉：兒茶酚、間苯二酚、對苯二酚、4,4'-雙酚、4,3'-雙酚、2,2'-雙酚及該些的衍生物。作為衍生物，可列舉於苯環上取代有碳數 1~8 的烷基等的化合物。該些 2 價酚化合物中，就提升熱傳導率的觀點而言，較佳為使用對苯二酚或 4,4'-雙酚。對苯二酚及 4,4'-雙酚為以成為對（para）位的位置關係的方式取代有兩個羥基的結構，因此，與具有液晶原骨架的環氧化合物反應而得的經預聚物化的環氧樹脂成為直線性結構。因此，認為分子的堆積（stacking）性高，從而容易形成高級結構。2 價酚化合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0070】 就可較佳地實現具有液晶原骨架的環氧化合物的低軟化點化與高級結構形成能力的保持、並且提高製成硬化物時的玻璃轉移溫度（T_g）的方面而言，較佳為將 3 價酚化合物用於具有液晶原骨架的環氧化合物的預聚物化。

作為 3 價酚化合物，較佳為選自由 1,2,3-三羥基苯、1,2,4-三羥基苯及 1,3,5-三羥基苯所組成的群組中的至少一者，就提升使用環氧聚合物的硬化物的熱傳導性的方面而言，更佳為選自由 1,2,4-三羥基苯及 1,3,5-三羥基苯所組成的群組中的至少一者。

【0071】 以下，對具有液晶原骨架的環氧樹脂為具有液晶原骨架的環氧化合物與酚化合物的反應物的情況下的、具有液晶原骨架的環氧樹脂的合成方法進行說明。

具有液晶原骨架的環氧樹脂例如可藉由使具有液晶原骨架的

環氧化合物、酚化合物及反應觸媒溶解於合成溶媒中，且一面加熱一面攪拌而合成。即便不使用合成溶媒而使具有液晶原骨架的環氧化合物與酚化合物熔融並反應，亦能夠合成具有液晶原骨架的環氧樹脂。該情況下，加熱為高溫直至環氧樹脂熔融的溫度為止並進行反應。就安全性的觀點而言，較佳為使用合成溶媒的合成法。

【0072】 例如，於合成具有液晶原骨架的環氧化合物與 2 價酚化合物的反應物的情況下，2 價酚化合物的酚性羥基的當量數與具有液晶原骨架的環氧化合物的環氧基的當量數之比（環氧基的當量數/酚性羥基的當量數）可為 100/1～100/100，較佳為 100/10～100/50，更佳為 100/10～100/40，進而佳為 100/10～100/30。

【0073】 另外，例如於合成具有液晶原骨架的環氧化合物與 3 價酚化合物的反應物的情況下，3 價酚化合物的酚性羥基的當量數與具有液晶原骨架的環氧化合物的環氧基的當量數之比（環氧基的當量數/酚性羥基的當量數）可為 100/1～100/100，就環氧樹脂組成物的流動性以及硬化物的耐熱性及熱傳導率的觀點而言，較佳為 100/10～100/50，更佳為 100/10～100/40，進而佳為 100/10～100/30。若將 3 價酚化合物的酚性羥基的當量數與具有液晶原骨架的環氧化合物的環氧基的當量數之比（環氧基的當量數/酚性羥基的當量數）設為 100/10 以下，則有可抑制所獲得的環氧聚合物的軟化點上升的傾向，若將 E_p/Ph 設為 100/40 以上，則有可抑制由交聯點密度的降低所致的硬化物的耐熱性惡化、且抑制硬化物的

熱傳導性降低的傾向。

【0074】 作為合成溶媒，只要為可加溫至為了進行具有液晶原骨架的環氧化合物與酚化合物的反應而需要的溫度的溶媒，則並無特別限制。作為具體例，可列舉：環己酮、環戊酮、乳酸乙酯、丙二醇單甲醚、N-甲基吡咯啉酮等。

【0075】 合成溶媒的量較佳為於反應溫度下，可將具有液晶原骨架的環氧化合物、酚化合物及反應觸媒全部溶解的量。溶解性因反應前的原料種類、溶媒種類等而不同，但較佳為將裝入固體成分濃度設為 20 質量%～60 質量%。若設為此種合成溶媒的量，則有合成後的樹脂溶液黏度成為較佳範圍的傾向。

【0076】 反應觸媒的種類並無特別限定，就反應速度、反應溫度、儲存穩定性等觀點而言，可選擇適當的反應觸媒。作為反應觸媒的具體例，可列舉：咪唑系化合物、有機磷系化合物、三級胺、四級銨鹽等。該些反應觸媒可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。其中，就耐熱性的觀點而言，較佳為選自由以下的化合物所組成的群組中的至少一者：有機磷化合物；對有機磷化合物加成馬來酸酐、醜化合物（1,4-苯醌、2,5-甲苯醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、苯基-1,4-苯醌等）、重氮苯基甲烷、酚樹脂等具有 π 鍵的化合物而成的具有分子內極化的化合物；以及有機磷化合物與有機硼化合物（四苯基硼酸鹽、四對甲苯基硼酸鹽、四正丁基硼酸鹽等）的錯合物。

【0077】 作為有機磷化合物，可列舉：三苯基磷、二苯基(對甲苯基)磷、三(烷基苯基)磷、三(烷氧基苯基)磷、三(烷基烷氧基苯基)磷、三(二烷基苯基)磷、三(三烷基苯基)磷、三(四烷基苯基)磷、三(二烷氧基苯基)磷、三(三烷氧基苯基)磷、三(四烷氧基苯基)磷、三烷基磷、二烷基芳基磷、烷基二芳基磷等。

【0078】 反應觸媒的量並無特別限制。就反應速度及儲存穩定性的觀點而言，相對於具有液晶原骨架的環氧化合物與酚化化合物的合計質量，較佳為 0.1 質量%~3.0 質量%，更佳為 0.5 質量%~2.0 質量%。

【0079】 具有液晶原骨架的環氧化合物與酚化化合物的反應物若為少量規模 (scale)，則可使用玻璃製的燒瓶進行合成，若為大量規模，則可使用不鏽鋼製的合成釜進行合成。具體的合成方法例如如下所述。首先，將具有液晶原骨架的環氧化合物投入至燒瓶或合成釜中，放入合成溶媒，並藉由油浴或熱媒來加溫至反應溫度為止，將具有液晶原骨架的環氧化合物溶解。向其中投入酚化合物，確認到於合成溶媒中充分溶解後投入反應觸媒，開始進行反應。若於反應時間之後取出反應溶液，則獲得具有液晶原骨架的環氧化合物與酚化化合物的反應物溶液。另外，若於燒瓶內或合成釜內，於加溫條件下並於減壓下將合成溶媒蒸餾去除，則於室溫 (例如 25℃) 下以固體形式獲得具有液晶原骨架的環氧化合物與酚化化合物的反應物。

【0080】 反應溫度若為於反應觸媒的存在下進行環氧基與酚性

經基的反應的溫度，則無限制，例如較佳為 100°C ~ 180°C 的範圍，更佳為 120°C ~ 170°C 的範圍。藉由將反應溫度設為 100°C 以上，有可進一步縮短直至反應完成為止的時間的傾向。另一方面，藉由將反應溫度設為 180°C 以下，有抑制凝膠化的傾向。

【0081】 具有液晶原骨架的環氧樹脂較佳為包含具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體作為經預聚物化的環氧樹脂。具有液晶原骨架的環氧樹脂除具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體以外，亦可進而包含選自由具有液晶原骨架的環氧化合物（單量體）及具有液晶原骨架的環氧化合物的多聚體所組成的群組中的至少一者。具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體及多聚體可為具有液晶原骨架的環氧樹脂彼此的反應物，亦可為藉由硬化劑等使具有液晶原骨架的環氧化合物進行反應而得的反應物。用於二聚體化及多聚體化的硬化劑可為與環氧樹脂組成物中所含有的硬化劑相同者，亦可為不同者。

【0082】 分子結構中具有液晶原骨架的環氧化合物一般而言有容易結晶化、且與通用的環氧化合物相比熔融溫度高的傾向。但是，藉由使此種環氧化合物進行部分聚合而製成二聚體，結晶化得到抑制。其結果為，有處理性提升的傾向。

【0083】 作為用於環氧化合物的二聚體化或多聚體化的硬化劑，例如可列舉作為用於具有液晶原骨架的環氧化合物的預聚物化的硬化劑而於上文中敘述的酚化合物及胺化合物，其具體例亦與所述者相同。

【0084】 於具有液晶原骨架的環氧樹脂包含具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體的情況下，具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體於具有液晶原骨架的環氧樹脂總量中所佔的比例較佳為 15 質量%～28 質量%，更佳為 20 質量%～27 質量%，進而佳為 22 質量%～25 質量%。

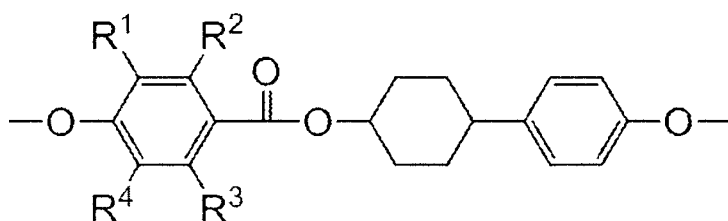
【0085】 若具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體的比例為 15 質量%以上，則有柔軟性等處理性優異的傾向。另外，若具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體的比例為 28 質量%以下，則有製成硬化物時交聯密度的降低得到抑制、且將所獲得的硬化物的熱傳導性及玻璃轉移溫度（ T_g ）維持得高的傾向。

【0086】 具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體於具有液晶原骨架的環氧樹脂總量中所佔的比例可藉由反相層析（**Reversed Phase Liquid Chromatography, RPLC**）測定而求出。

【0087】 本揭示中的 RPLC 測定是使用關東化學股份有限公司製造的「邁特希（**Mightysil**）RP-18」作為分析用 RPLC 管柱，並利用梯度（**gradient**）法使溶離液的混合比（體積基準）自乙腈/四氫呋喃/水=20/5/75 經過乙腈/四氫呋喃=80/20（自開始起 20 分鐘）而連續地變化為乙腈/四氫呋喃=50/50（自開始起 35 分鐘）來進行。另外，將流速設為 1.0 ml/min。於本揭示中，檢測 280 nm 的波長下的吸光度，將所檢測到的所有峰值的總面積設為 100，求出各個符合的峰值中的面積的比率，並將該值設為環氧樹脂中的各化合物的含有率[質量%]。

【0088】 其中，具有液晶原骨架的環氧樹脂較佳為包含所述通式 (I-0) 所表示的化合物的二聚體（以下，亦稱為「特定二聚體化合物」）作為具有液晶原骨架的環氧化化合物的二聚體。特定二聚體化合物為通式 (I-0) 所表示的化合物的二聚體，因此，於一個分子中具有兩個下述通式 (I) 所表示的結構單元。

【0089】 [化 4]



(I)

【0090】 通式 (I) 中，R¹~R⁴ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~3 的烷基。

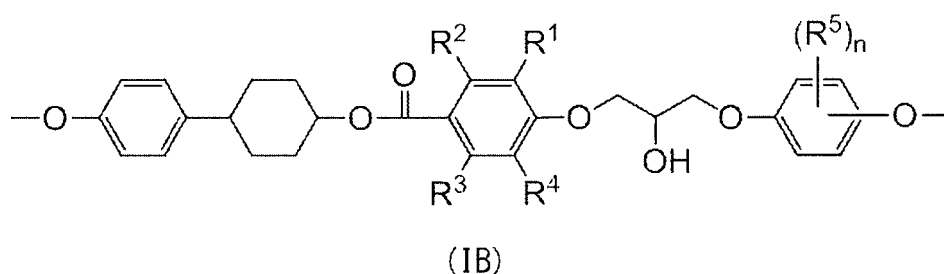
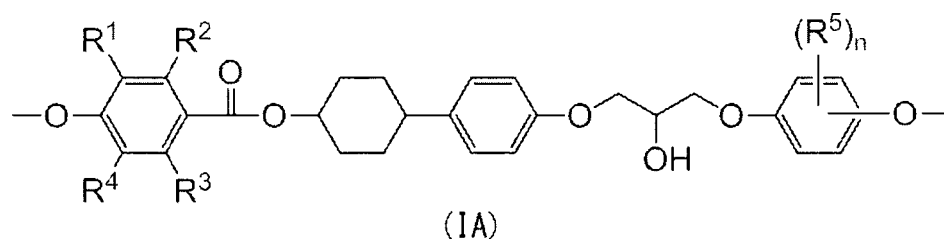
【0091】 通式 (I) 中，R¹~R⁴ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~3 的烷基，較佳為氫原子或碳數 1~2 的烷基，更佳為氫原子或甲基，進而佳為氫原子。

進而，較佳為 R¹~R⁴ 中的 2 個~4 個為氫原子，更佳為 3 個或 4 個為氫原子，進而佳為 4 個全部為氫原子。於 R¹~R⁴ 中的任一者為碳數 1~3 的烷基的情況下，較佳為 R¹ 及 R⁴ 的至少一者為碳數 1~3 的烷基。

【0092】 特定二聚體化合物較佳為具有選自由下述通式 (IA) 所

表示的結構單元及下述通式 (IB) 所表示的結構單元所組成的群組中的至少一個結構單元。

【0093】 [化 5]



【0094】 通式 (IA) 及通式 (IB) 中， $R^1 \sim R^4$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~3 的烷基， R^5 分別獨立地表示碳數 1~8 的烷基。 n 表示 0~4 的整數。

【0095】 通式 (IA) 及通式 (IB) 中的 $R^1 \sim R^4$ 的具體例與通式 (I) 中的 $R^1 \sim R^4$ 相同，其較佳範圍亦相同。

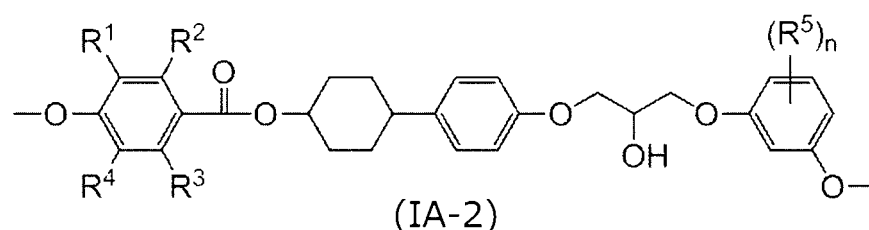
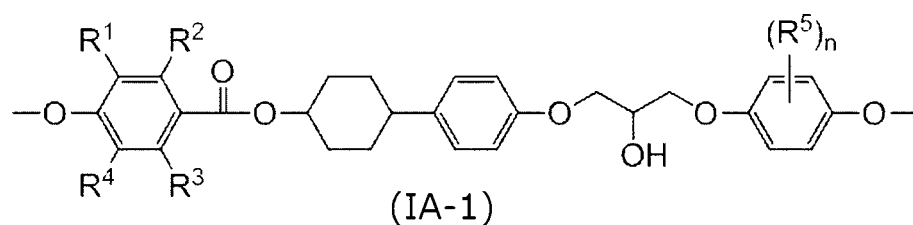
【0096】 通式 (IA) 及通式 (IB) 中， R^5 分別獨立地表示碳數 1~8 的烷基，較佳為碳數 1~3 的烷基，更佳為甲基。

通式 (IA) 及通式 (IB) 中， n 表示 0~4 的整數，較佳為 0~2 的整數，更佳為 0~1 的整數，進而佳為 0。即，通式 (IA) 及通式 (IB) 中，標有 R^5 的苯環較佳為具有 2 個~4 個氫原子，

更佳為具有 3 個或 4 個氫原子，進而佳為具有 4 個氫原子。

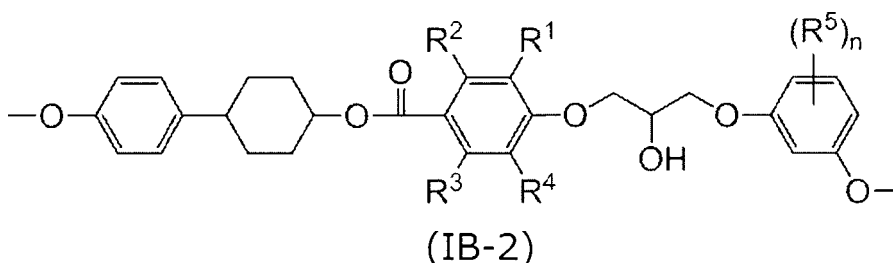
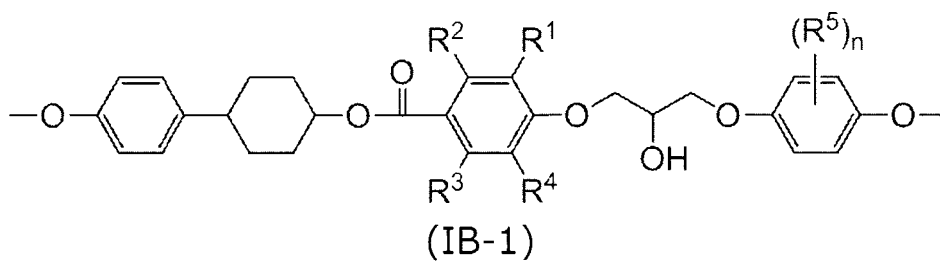
【0097】 通式 (IA) 所表示的結構單元較佳為包含選自由下述通式 (IA-1) 所表示的結構單元及下述通式 (IA-2) 所表示的結構單元所組成的群組中的至少一個結構單元，更佳為包含下述通式 (IA-1) 所表示的結構單元。

【0098】 [化 6]



【0099】 通式 (IB) 所表示的結構單元較佳為包含選自由下述通式 (IB-1) 所表示的結構單元及下述通式 (IB-2) 所表示的結構單元所組成的群組中的至少一個結構單元，更佳為包含下述通式 (IB-1) 所表示的結構單元。

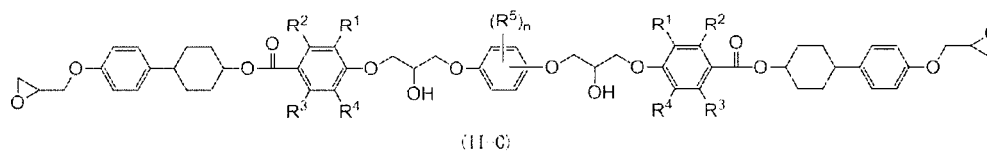
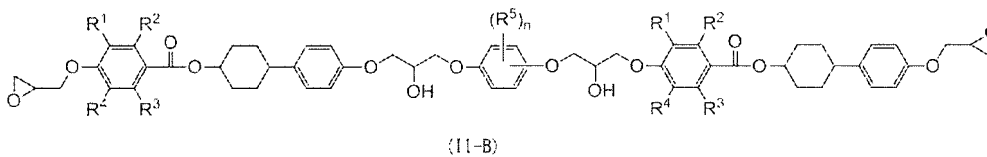
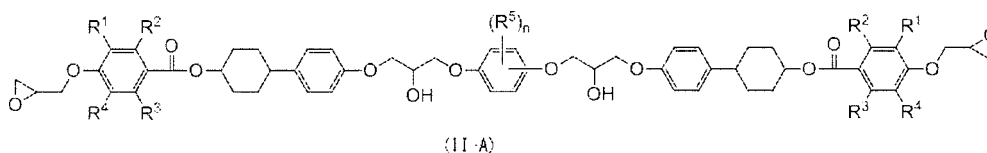
【0100】 [化 7]



【0101】 通式 (IA-1)、通式 (IA-2)、通式 (IB-1) 及通式 (IB-2) 中的 $R^1 \sim R^5$ 及 n 的具體例與通式 (IA) 及通式 (IB) 中的 $R^1 \sim R^5$ 及 n 相同，其較佳範圍亦相同。

【0102】 作為特定二聚體化合物的具體例，可列舉：下述通式 (II-A) 所表示的化合物、下述通式 (II-B) 所表示的化合物、下述通式 (II-C) 所表示的化合物等。特定二聚體化合物較佳為包含選自由下述通式 (II-A) 所表示的化合物、下述通式 (II-B) 所表示的化合物及下述通式 (II-C) 所表示的化合物所組成的群組中的至少一個化合物。

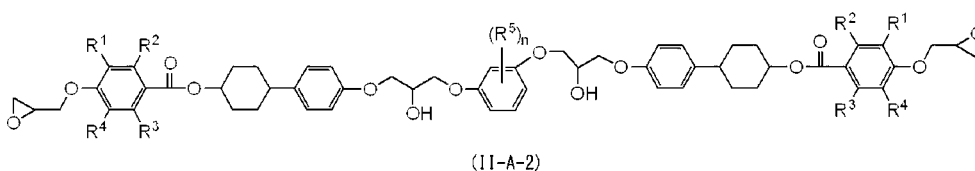
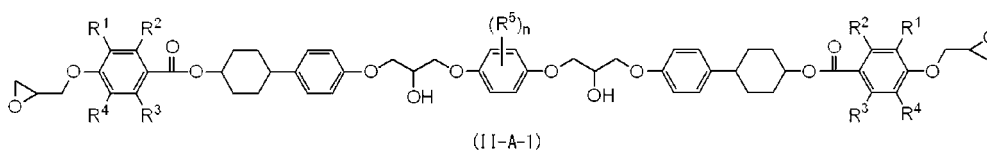
【0103】 [化 8]



【0104】 通式 (II-A)、通式 (II-B) 及通式 (II-C) 中的 $R^1 \sim R^5$ 及 n 的具體例與通式 (IA) 及通式 (IB) 中的 $R^1 \sim R^5$ 及 n 相同，其較佳範圍亦相同。

【0105】 通式 (II-A) 所表示的化合物較佳為包含下述通式 (II-A-1) 所表示的化合物及下述通式 (II-A-2) 所表示的化合物，更佳為包含下述通式 (II-A-1) 所表示的化合物。

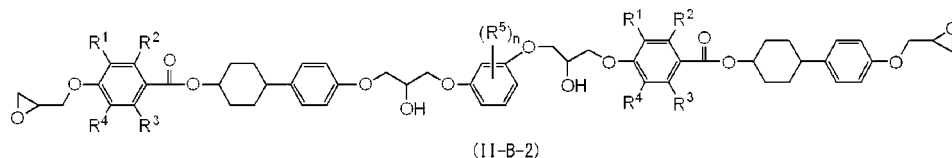
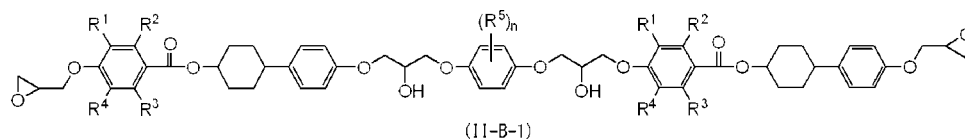
【0106】 [化 9]



【0107】 通式 (II-B) 所表示的化合物較佳為包含下述通式 (II-B-1) 所表示的化合物及下述通式 (II-B-2) 所表示的化合物，

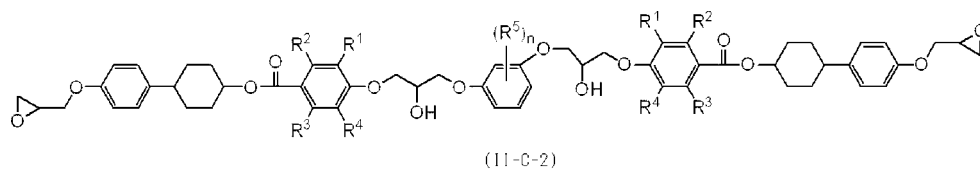
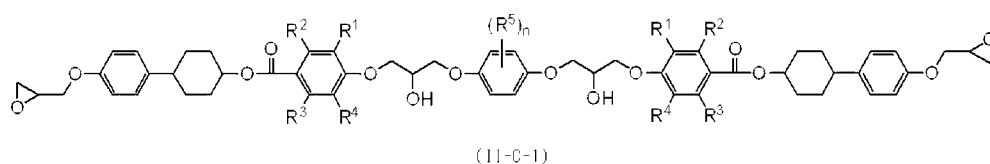
更佳為包含下述通式 (II-B-1) 所表示的化合物。

【0108】 [化 10]



【0109】 通式 (II-C) 所表示的化合物較佳為包含下述通式 (II-C-1) 所表示的化合物及下述通式 (II-C-2) 所表示的化合物，更佳為包含下述通式 (II-C-1) 所表示的化合物。

【0110】 [化 11]



【0111】 通式 (II-A-1)、通式 (II-A-2)、通式 (II-B-1)、通式 (II-B-2)、通式 (II-C-1) 及通式 (II-C-2) 中的 $R^1 \sim R^5$ 及 n 的具體例與通式 (IA) 及通式 (IB) 中的 $R^1 \sim R^5$ 及 n 相同，其較佳範圍亦相同。

【0112】 特定二聚體化合物較佳為包含選自由通式 (II-A-1) 所表示的化合物、通式 (II-B-1) 所表示的化合物及通式 (II-C-1) 所表示的化合物所組成的群組中的至少一個化合物。

【0113】 特定二聚體化合物的結構可藉由使如下結構的分子量與目標化合物的分子量對照來決定，所述結構推定為由合成環氧樹脂時所使用的所述通式 (I-0) 所表示的化合物、與酚化合物等硬化劑的反應而得，所述目標化合物的分子量是藉由使用具有 UV 光譜檢測器及質譜檢測器的液相層析儀實施的液相層析法而求出。

【0114】 於液相層析法中，例如使用日立製作所股份有限公司製造的「拉庫勒姆 (LaChrom) II C18」作為分析用管柱，使用四氫呋喃作為溶離液，以 1.0 ml/min 的流速進行測定。於 UV 光譜檢測器中檢測 280 nm 的波長中的吸光度。於質譜檢測器中，於 2700 V 的離子化電壓下進行檢測。

【0115】 具有液晶原骨架的環氧樹脂除具有液晶原骨架的環氧化化合物的二聚體以外，亦可進而包含具有液晶原骨架的環氧化化合物的多聚體。具有液晶原骨架的環氧化化合物的多聚體中的、具有液晶原骨架的環氧化化合物的結構單元的數量為 3 以上，作為平均值，較佳為 5 以下，更佳為 4 以下，進而佳為 3。

【0116】 作為具有液晶原骨架的環氧化化合物的多聚體，可列舉通式 (I-0) 所表示的化合物的多聚體（以下，亦稱為「特定多聚體化合物」）。特定多聚體化合物為通式 (I-0) 所表示的化合物的多

聚體，且於一個分子中具有 3 個以上的通式 (I) 所表示的結構單元。關於特定多聚體化合物中的通式 (I) 所表示的結構單元的數量，作為平均值，較佳為 5 以下，更佳為 4 以下，進而佳為 3。

【0117】 特定多聚體化合物較佳為具有選自由所述通式 (IA) 所表示的結構單元及通式 (IB) 所表示的結構單元所組成的群組中的至少一個結構單元的特定多聚體化合物。

特定多聚體化合物中的通式 (IA) 所表示的結構單元較佳為包含選自由通式 (IA-1) 所表示的結構單元及通式 (IA-2) 所表示的結構單元所組成的群組中的至少一個結構單元，更佳為包含通式 (IA-1) 所表示的結構單元。

特定多聚體化合物中的通式 (IB) 所表示的結構單元較佳為包含選自由通式 (IB-1) 所表示的結構單元及通式 (IB-2) 所表示的結構單元所組成的群組中的至少一個結構單元，更佳為包含通式 (IB-1) 所表示的結構單元。

【0118】 具有液晶原骨架的環氧樹脂除具有液晶原骨架的環氧化化合物的二聚體以外，亦可進而包含具有液晶原骨架的環氧化化合物 (單量體)。於具有液晶原骨架的環氧樹脂除具有液晶原骨架的環氧化化合物的二聚體以外亦包含具有液晶原骨架的環氧化化合物的情況下，具有液晶原骨架的環氧化化合物於具有液晶原骨架的環氧樹脂總量中所佔的比例較佳為 57 質量%~80 質量%，更佳為 59 質量%~74 質量%，進而佳為 62 質量%~70 質量%。若具有液晶原骨架的環氧化化合物的比例為 57 質量%以上，則有製成硬化物時

交聯密度不易降低、且熱傳導性及 T_g 優異的傾向。另一方面，若具有液晶原骨架的環氧化合物的比例為 80 質量%以下，則有柔軟性等處理性優異的傾向。

【0119】 作為具有液晶原骨架的環氧化合物，可列舉通式 (I-0) 所表示的化合物等作為具有液晶原骨架的環氧化合物而於上文中敘述的化合物。

【0120】 於具有液晶原骨架的環氧樹脂包含具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體的情況下，具有液晶原骨架的環氧樹脂例如可使具有液晶原骨架的環氧化合物、酚化合物及反應觸媒溶解於合成溶媒中，且一面加熱一面攪拌而合成。關於具體的合成方法的例子，如作為「具有液晶原骨架的環氧樹脂為具有液晶原骨架的環氧化合物與酚化合物的反應物的情況下的、具有液晶原骨架的環氧樹脂的合成方法」而於上文中所敘述般。

【0121】 -硬化劑-

環氧樹脂組成物含有硬化劑。作為硬化劑，可無特別限制地使用本領域中通常所使用者。作為硬化劑，可列舉酸酐系硬化劑、胺系硬化劑、酚系硬化劑、硫醇系硬化劑等加成聚合型硬化劑，此外可列舉咪唑等潛伏性硬化劑等。就耐熱性及密接性的觀點而言，較佳為胺系硬化劑或酚系硬化劑。就保存穩定性的觀點而言，較佳為酚系硬化劑。另外，就獲得高韌性的硬化物的觀點而言，較佳為胺系硬化劑。硬化劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0122】 作為酚系硬化劑，可無特別限制地使用通常所使用者。

例如可使用酚化合物、以及使酚化合物酚醛清漆化而成的酚樹脂。酚系硬化劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

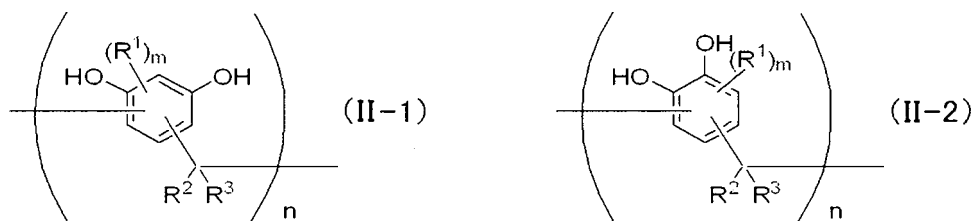
【0123】 作為酚化合物，可列舉：苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚等單官能的酚化合物；兒茶酚、間苯二酚、對苯二酚等二官能的酚化合物；1,2,3-三羥基苯、1,2,4-三羥基苯、1,3,5-三羥基苯等三官能的酚化合物；等。另外，作為酚樹脂，可列舉利用亞甲基鏈等將該些酚化合物連結且酚醛清漆化而成的苯酚酚醛清漆樹脂。

【0124】 作為酚系硬化劑，就熱傳導性的觀點而言，較佳為兒茶酚、間苯二酚、對苯二酚等二官能的酚化合物、或者利用亞甲基鏈將二官能的酚化合物連結而成的苯酚酚醛清漆樹脂，就耐熱性的觀點而言，更佳為利用亞甲基鏈將二官能的酚化合物連結而成的苯酚酚醛清漆樹脂。

【0125】 作為苯酚酚醛清漆樹脂，可列舉：甲酚酚醛清漆樹脂、兒茶酚酚醛清漆樹脂、間苯二酚酚醛清漆樹脂、對苯二酚酚醛清漆樹脂等的使一種酚化合物酚醛清漆化而成的樹脂；兒茶酚間苯二酚酚醛清漆樹脂、間苯二酚對苯二酚酚醛清漆樹脂等的使兩種以上的酚化合物酚醛清漆化而成的樹脂；等。

【0126】 於使用苯酚酚醛清漆樹脂作為酚系硬化劑的情況下，較佳為包含具有選自由下述通式（II-1）及下述通式（II-2）所組成的群組中的至少一者所表示的結構單元的化合物。

【0127】 [化 12]



【0128】 通式 (II-1) 及通式 (II-2) 中， R^1 分別獨立地表示烷基、芳基或芳烷基。 R^1 所表示的烷基、芳基及芳烷基亦可進而具有取代基。作為該取代基，可列舉：烷基（其中，將 R^1 為烷基的情況除外）、芳基、鹵素原子、羥基等。 m 分別獨立地表示 0~2 的整數，於 m 為 2 的情況下，兩個 R^1 可相同，亦可不同。 m 分別獨立地較佳為 0 或 1，更佳為 0。另外， n 分別獨立地表示 1~7 的整數。

【0129】 通式 (II-1) 及通式 (II-2) 中， R^2 及 R^3 分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或芳烷基。 R^2 及 R^3 所表示的烷基、芳基及芳烷基亦可進而具有取代基。作為該取代基，可列舉：烷基（其中，將 R^2 或 R^3 為烷基的情況除外）、芳基、鹵素原子、羥基等。

【0130】 作為通式 (II-1) 及通式 (II-2) 中的 R^2 及 R^3 ，就保存穩定性與熱傳導性的觀點而言，較佳為氫原子、烷基或芳基，更佳為氫原子、碳數 1~4 的烷基或碳數 6~12 的芳基，進而佳為氫原子。

【0131】 於具有通式 (II-1) 所表示的結構單元的化合物包含源於間苯二酚以外的酚化合物的部分結構的情況下，作為源於間苯二酚以外的酚化合物的部分結構，就熱傳導性及接著性的觀點而

言，較佳為源於選自由苯酚、甲酚、兒茶酚、對苯二酚、1,2,3-三羥基苯、1,2,4-三羥基苯及 1,3,5-三羥基苯所組成的群組中的至少一種的部分結構，更佳為源於選自兒茶酚及對苯二酚中的至少一種的部分結構。

【0132】 於具有通式 (II-2) 所表示的結構單元的化合物包含源於兒茶酚以外的酚化合物的部分結構的情況下，作為源於兒茶酚以外的酚化合物的部分結構，就熱傳導性及接著性的觀點而言，較佳為源於選自由苯酚、甲酚、間苯二酚、對苯二酚、1,2,3-三羥基苯、1,2,4-三羥基苯及 1,3,5-三羥基苯所組成的群組中的至少一種的部分結構，更佳為源於選自間苯二酚及對苯二酚中的至少一種的部分結構。

【0133】 此處，所謂源於酚化合物的部分結構，是指自酚化合物的苯環部分去除 1 個或 2 個氫原子而構成的 1 價或 2 價的基。再者，氫原子的去除位置並無特別限定。

【0134】 另外，於具有通式 (II-1) 所表示的結構單元的化合物中，關於源於間苯二酚的部分結構的含有比率，並無特別限制。就彈性係數的觀點而言，相對於具有通式 (II-1) 所表示的結構單元的化合物的總質量而言的源於間苯二酚的部分結構的含有比率較佳為 55 質量%以上，就硬化物的玻璃轉移溫度 (T_g) 及線膨脹係數的觀點而言，更佳為 60 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上，就熱傳導性的觀點而言，特佳為 90 質量%以上。

【0135】 另外，於具有通式 (II-2) 所表示的結構單元的化合物

中，關於源於兒茶酚的部分結構的含有比率，並無特別限制。就彈性係數的觀點而言，相對於具有通式 (II-2) 所表示的結構單元的化合物的總質量而言的源於兒茶酚的部分結構的含有比率較佳為 55 質量%以上，就硬化物的玻璃轉移溫度 (T_g) 及線膨脹係數的觀點而言，更佳為 60 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上，就熱傳導性的觀點而言，特佳為 90 質量%以上。

【0136】 具有選自由通式 (II-1) 及通式 (II-2) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構單元的化合物的分子量並無特別限制。就流動性的觀點而言，作為數量平均分子量 (M_n)，較佳為 2000 以下，更佳為 1500 以下，進而佳為 350~1500。另外，作為重量平均分子量 (M_w)，較佳為 2000 以下，更佳為 1500 以下，進而佳為 400~1500。所述 M_n 及 M_w 是藉由使用凝膠滲透層析法 (GPC) 的通常的方法進行測定。

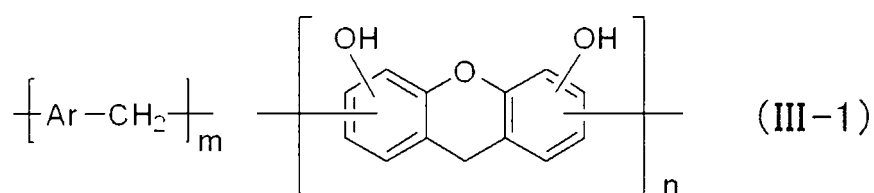
【0137】 具有選自由通式 (II-1) 及通式 (II-2) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構單元的化合物的羥基當量並無特別限制。就與耐熱性有關的交聯密度的觀點而言，羥基當量的平均值較佳為 50 g/eq~150 g/eq，更佳為 50 g/eq~120 g/eq，進而佳為 55 g/eq~120 g/eq。再者，羥基當量是指依據 JIS K0070:1992 測定所得的值。

【0138】 於使用具有選自由通式 (II-1) 及通式 (II-2) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構單元的化合物作為酚系硬化劑的情況下，具有選自由通式 (II-1) 及通式 (II-2) 所組成的群組中

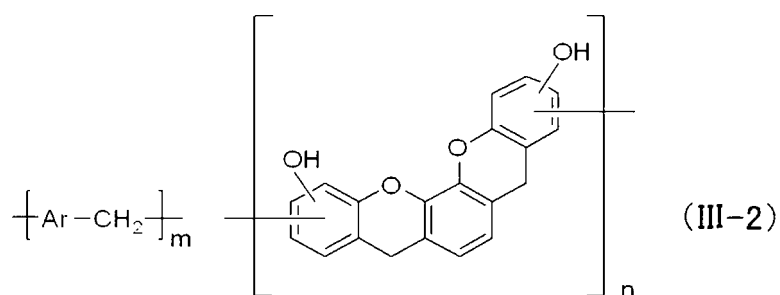
的至少一者所表示的結構單元的化合物於酚系硬化劑中所佔的比例較佳為 50 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。

【0139】 於使用苯酚酚醛清漆樹脂作為酚系硬化劑的情況下，亦較佳為苯酚酚醛清漆樹脂包含具有選自由下述通式 (III-1) ~ 下述通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物。

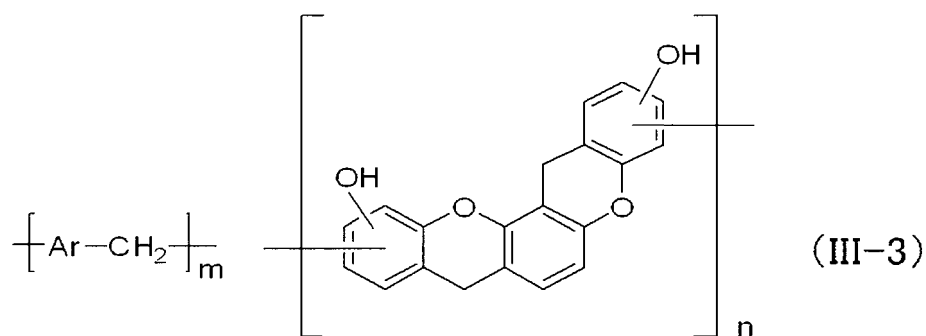
【0140】 [化 13]



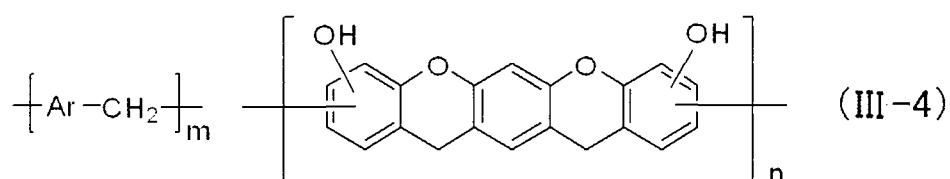
【0141】 [化 14]



【0142】 [化 15]

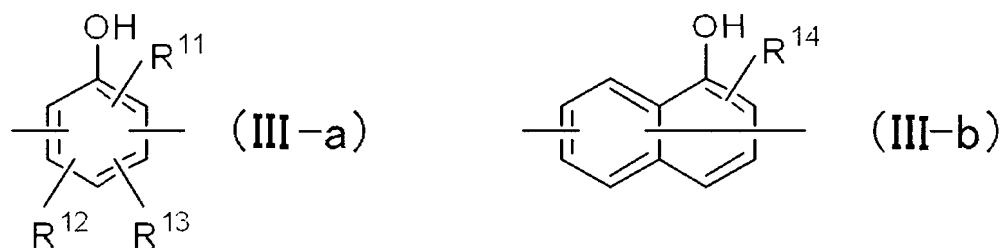


【0143】 [化 16]



【0144】 通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 中， m 及 n 分別獨立地表示正整數，且表示標有 m 或 n 的各個結構單元的數量。另外， Ar 分別獨立地表示下述通式 (III-a) 或下述通式 (III-b) 所表示的基。

【0145】 [化 17]



【0146】 通式 (III-a) 及通式 (III-b) 中， R^{11} 及 R^{14} 分別獨立地表示氫原子或羥基。 R^{12} 及 R^{13} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~8 的烷基。

【0147】 具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物能夠藉由使 2 價的酚化合物酚醛清漆化的製造方法作為副產物而生成。

【0148】 選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構可作為苯酚酚醛清漆樹脂的主鏈骨架而包含在內，或者亦可作為苯酚酚醛清漆樹脂的側鏈的一部分而包含在內。進而，構成通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 中的任一者所表示的部分結構的各個結構單元可無規地包含在內，亦可規則地包含在內，亦可呈嵌段 (block) 狀包含在內。

另外，通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 中，羥基的取代位置只要為芳香族環上，則無特別限制。

【0149】 關於通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 的各者，存在多個的 Ar 可全部為相同的原子團，亦可包含兩種以上的原子團。再者，Ar 分別獨立地表示通式 (III-a) 或通式 (III-b) 所表示的基。

【0150】 通式 (III-a) 及通式 (III-b) 中的 R^{11} 及 R^{14} 分別獨立地表示氫原子或羥基，就熱傳導性的觀點而言，較佳為羥基。另外， R^{11} 及 R^{14} 的取代位置並無特別限制。

【0151】 另外，通式 (III-a) 中的 R^{12} 及 R^{13} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~8 的烷基。作為 R^{12} 及 R^{13} 中的碳數 1~8 的烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基及辛基。另外，通式 (III-a) 中的 R^{12} 及 R^{13} 的取代位置並無特別限制。

【0152】 關於通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 中的 Ar，就達成更優異的熱傳導性的觀點而言，較佳為選自由源於二羥基苯的基（通式 (III-a) 中， R^{11} 為羥基、 R^{12} 及 R^{13} 為氫原子的基）、及源於二羥基萘的基（通式 (III-b) 中， R^{14} 為羥基的基）所組成的群組中的至少一種。

【0153】 此處，所謂「源於二羥基苯的基」，是指自二羥基苯的芳香環部分去除兩個氫原子而構成的 2 價的基，氫原子的去除位置並無特別限制。另外，關於「源於二羥基萘的基」，亦為同樣的含義。

【0154】 另外，就環氧樹脂組成物的生產性及流動性的觀點而言，Ar 更佳為源於二羥基苯的基，進而佳為選自由源於 1,2-二羥基苯（兒茶酚）的基及源於 1,3-二羥基苯（間苯二酚）的基所組成的群組中的至少一種。特別是就尤其提高熱傳導性的觀點而言，作為 Ar，較佳為包含源於間苯二酚的基。

【0155】 於具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物包含源於間苯二酚的結構單元的情況下，關於源於間苯二酚的結構單元的含有率，就彈性係數的觀點而言，較佳為於具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物的總重量中為 55 質量%以上，就硬化物的 Tg 與線膨脹係數的觀點而言，更佳為 60 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上，就熱傳導性的觀點而言，特佳為 90 質量%以上。

【0156】 關於通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 中的 m 及 n ，就流動性的觀點而言，較佳為 $m/n=20/1 \sim 1/5$ ，更佳為 $20/1 \sim 5/1$ ，進而佳為 $20/1 \sim 10/1$ 。另外，就流動性的觀點而言， $(m+n)$ 較佳為 20 以下，更佳為 15 以下，進而佳為 10 以下。再者， $(m+n)$ 的下限值並無特別限制。

【0157】 關於具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物，特別是於 Ar 為經取代或未經取代的源於二羥基苯的基及經取代或未經取代的源於二羥基萘的基中的至少任一種的情況下，與使該些單純地酚醛清漆化的酚樹脂等相比，有其合成容易，且可獲得軟化點低的硬化劑的傾向。因而，藉由包含此種酚樹脂作為硬化劑，有環氧樹脂組成物的製造及操作變得容易等優點。

【0158】 再者，關於苯酚酚醛清漆樹脂是否具有選自由所述通式 (III-1) ~ 所述通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的部分結構，可藉由電場脫附離子化質量分析法 (field desorption ionization-mass spectrometry, FD-MS) 並根據是否包含相當於所述通式 (III-1) ~ 所述通式 (III-4) 中的任一者所表示的部分結構的成分作為其片段成分來判斷。

【0159】 具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物的分子量並無特別限制。就流動性的觀點而言，作為數量平均分子量 (M_n)，較佳為 2000 以下，更佳為 1500 以下，進而佳為 350 ~ 1500。另外，作為重量平

均分子量 (M_w)，較佳為 2000 以下，更佳為 1500 以下，進而佳為 400~1500。所述 M_n 及 M_w 是藉由使用 GPC 的通常的方法進行測定。

【0160】 具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物的羥基當量並無特別限制。就與耐熱性有關的交聯密度的觀點而言，羥基當量的平均值較佳為 50 g/eq~150 g/eq，更佳為 50 g/eq~120 g/eq，進而佳為 55 g/eq~120 g/eq。

【0161】 於使用具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物作為酚系硬化劑的情況下，具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物於酚系硬化劑中所佔的比例較佳為 50 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。

【0162】 於使用具有選自由通式 (II-1) 及通式 (II-2) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構單元的化合物或者具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物作為酚系硬化劑的情況下，酚系硬化劑亦可包含作為構成具有選自由通式 (II-1) 及通式 (II-2) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構單元的化合物或者具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物的酚化合物的單體。作為酚化合物的單體的含有比率 (以下，

亦稱為「單體含有比率」) 並無特別限制。就熱傳導性及成形性的觀點而言，於酚系硬化劑中，較佳為 5 質量%~80 質量%，更佳為 15 質量%~60 質量%，進而佳為 20 質量%~50 質量%。

【0163】 藉由單體含有比率為 80 質量%以下，於硬化反應時無助於交聯的單體減少，且交聯的高分子量體變多，因此，有形成更高密度的交聯結構且熱傳導性提升的傾向。另外，藉由為 5 質量%以上，於成形時容易流動，因此，有與無機填充材的密接性進一步提升，且可達成更優異的熱傳導性與耐熱性的傾向。

【0164】 作為胺系硬化劑，可無特別限制地使用通常所使用者，亦可為市售者。胺系硬化劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。其中，就耐熱性的觀點而言，較佳為使用具有苯環或萘環的胺系硬化劑，更佳為使用於苯環上或萘環上具有胺基的胺系硬化劑。另外，就硬化性的觀點而言，較佳為使用具有 2 個以上的胺基的多官能的胺系硬化劑。

若使用胺系硬化劑來使具有液晶原骨架的環氧樹脂硬化，則有獲得具有高韌性的硬化物的傾向。

【0165】 作為胺系硬化劑，例如可列舉：3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、2,4,4'-三胺基二苯基醚、4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二甲氧基聯苯、4,4'-二胺基苯基苯甲酸酯、1,5-二胺基萘、1,3-二胺基萘、1,2-苯二胺、1,3-苯二胺、1,4-苯二胺、4,4'-二胺基苯甲

醯苯胺、3,3'-二胺基苯甲醯苯胺、三亞甲基-雙-4-胺基苯甲酸酯、1,4-二胺基萘、及 1,8-二胺基萘。就耐熱性、保存穩定性等觀點而言，較佳為 4,4'-二胺基二苯基砒。

【0166】 硬化劑的含量並無特別限制。

例如，於使用酚系硬化劑作為硬化劑的情況下，酚系硬化劑中含有的酚性羥基的活性氫的當量數（酚性羥基的當量數）與環氧樹脂中含有的環氧基的當量數之比（酚性羥基的當量數/環氧基的當量數）較佳為成為 0.5~2.0，更佳為成為 0.8~1.2。

另外，例如於使用胺系硬化劑作為硬化劑的情況下，就有效率地進行硬化反應的觀點而言，胺系硬化劑的活性氫的當量數與環氧樹脂的環氧基的當量數之比（活性氫的當量數/環氧基的當量數）較佳為 0.3~3.0，更佳為 0.5~2.0。

【0167】 -無機填充材-

環氧樹脂組成物包含無機填充材。所述無機填充材與作為保護材中含有的無機填充材而於上文中敘述者相同。

【0168】 關於環氧樹脂組成物中的無機填充材的含有率，就熱傳導性、成形性、機械強度等觀點而言，相對於環氧樹脂組成物的固體成分的總體積，較佳為 55 體積%~95 體積%，更佳為 60 體積%~95 體積%，進而佳為 70 體積%~85 體積%。若無機填充材的含有率為 55 體積%以上，則有可達成高的熱傳導性的傾向。另一方面，若無機填充材的含有率為 95 體積%以下，則有可獲得成形性優異的環氧樹脂組成物的傾向。

【0169】 再者，於本揭示中，所謂環氧樹脂組成物的固體成分，是指自環氧樹脂組成物中除去揮發性成分而剩餘的成分。

【0170】 環氧樹脂組成物中的無機填充材的含有率（體積%）設為利用下式而求出的值。

$$\text{無機填充材含有率(體積\%)} = \left[\frac{Cw/Cd}{(Aw/Ad) + (Bw/Bd) + (Cw/Cd) + (Dw/Dd) + (Ew/Ed) + (Fw/Fd)} \right] \times 100$$

【0171】 此處，各變量如下所述。

Aw：環氧樹脂的質量組成比（質量%）

Bw：硬化劑的質量組成比（質量%）

Cw：無機填充材的質量組成比（質量%）

Dw：視需要使用的硬化促進劑的質量組成比（質量%）

Ew：視需要使用的矽烷偶合劑的質量組成比（質量%）

Fw：視需要使用的其他成分的質量組成比（質量%）

Ad：環氧樹脂的比重

Bd：硬化劑的比重

Cd：無機填充材的比重

Dd：視需要使用的硬化促進劑的比重

Ed：視需要使用的矽烷偶合劑的比重

Fd：視需要使用的其他成分的重

【0172】 環氧樹脂組成物中的無機填充材的重量基準的含有率

可根據無機填充材的種類等來適當調整。例如，於無機填充材為氧化鋁的情況下，環氧樹脂組成物中的無機填充材的含有率相對於環氧樹脂組成物的固體成分，較佳為 80 質量%~99 質量%，更佳為 85 質量%~98 質量%，進而佳為 90 質量%~95 質量%。

【0173】 -硬化促進劑-

環氧樹脂組成物視需要亦可含有硬化促進劑。

藉由將硬化劑與硬化促進劑併用，可使環氧樹脂組成物更加充分地硬化。硬化促進劑的種類及調配量並無特別限定，就反應速度、反應溫度、保管性等觀點而言，可選擇適當的硬化促進劑。硬化促進劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0174】 作為硬化促進劑的具體例，可列舉：咪唑系化合物、有機磷系化合物、三級胺、四級銨鹽等。其中，就耐熱性的觀點而言，較佳為選自由以下的化合物所組成的群組中的至少一者：有機磷化合物；對有機磷化合物加成馬來酸酐、醜化合物（1,4-苯醌、2,5-甲苯醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、苯基-1,4-苯醌等）、重氮苯基甲烷、酚樹脂等具有 π 鍵的化合物而成的具有分子內極化的化合物；以及有機磷化合物與有機硼化合物（四苯基硼酸鹽、四對甲苯基硼酸鹽、四正丁基硼酸鹽等）的錯合物。

【0175】 作為有機磷化合物，具體而言可列舉：三苯基磷、二苯基（對甲苯基）磷、三（烷基苯基）磷、三（烷氧基苯基）磷、三（烷基烷氧基苯基）磷、三（二烷基苯基）磷、三（三烷基苯基）磷、三（四烷基

苯基)膦、三(二烷氧基苯基)膦、三(三烷氧基苯基)膦、三(四烷氧基苯基)膦、三烷基膦、二烷基芳基膦、烷基二芳基膦等。

【0176】 作為咪唑化合物，具體而言可列舉：2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-(1-氰基乙基)-2-十一烷基咪唑、1-氰基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑偏苯三酸酯、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎘偏苯三酸酯、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基均三嗪、2,4-二胺基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基均三嗪、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基均三嗪異氰脲酸加成物、2-苯基咪唑異氰脲酸加成物、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、環氧樹脂與咪唑類的加成物等。亦可使用將咪唑化合物微膠囊化並提高了潛伏性者。上文所例示的咪唑化合物於常溫（25℃）下為固體，且操作性優異。

【0177】 於環氧樹脂組成物包含硬化促進劑的情況下，環氧樹脂組成物中的硬化促進劑的含有率並無特別限制。就流動性及成形性的觀點而言，硬化促進劑的含有率相對於環氧樹脂與硬化劑的合計質量，較佳為 0.1 質量%～5.0 質量%，更佳為 0.5 質量%～3 質量%。

【0178】 -矽烷偶合劑-

環氧樹脂組成物視需要亦可含有矽烷偶合劑。若環氧樹脂組成物包含矽烷偶合劑，則有如下傾向：於無機填充材的表面與包

圍其周圍的環氧樹脂之間產生相互作用，流動性提升，且達成高熱傳導化，進而防止水分的浸入，藉此絕緣可靠性提升。

【0179】 矽烷偶合劑的種類並無特別限制，可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。其中，較佳為具有苯基的矽烷偶合劑。含有苯基的矽烷偶合劑容易與具有液晶原骨架的環氧樹脂發生相互作用。因此，藉由環氧樹脂組成物包含含有苯基的矽烷偶合劑，於製成硬化物時，有達成更優異的熱傳導性的傾向。

【0180】 含有苯基的矽烷偶合劑的種類並無特別限定。作為具有苯基的矽烷偶合劑的具體例，可列舉：3-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷、3-苯基胺基丙基三乙氧基矽烷、N-甲基苯胺基丙基三甲氧基矽烷、N-甲基苯胺基丙基三乙氧基矽烷、3-苯基亞胺基丙基三甲氧基矽烷、3-苯基亞胺基丙基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、三苯基甲氧基矽烷、三苯基乙氧基矽烷等。含有苯基的矽烷偶合劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。含有苯基的矽烷偶合劑亦可使用市售品。

【0181】 具有苯基的矽烷偶合劑於矽烷偶合劑整體中所佔的比例較佳為 50 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。

【0182】 就使無機填充材的表面與包圍其周圍的環氧樹脂靠近並達成優異的熱傳導率的觀點而言，亦可包含矽原子（Si）上直接鍵結有苯基的矽烷偶合劑。

【0183】 於矽烷偶合劑包含矽原子（Si）上直接鍵結有苯基的矽烷偶合劑的情況下，矽原子（Si）上直接鍵結有苯基的矽烷偶合劑於具有苯基的矽烷偶合劑中所佔的比例較佳為 30 質量%以上，更佳為 50 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上。

【0184】 於環氧樹脂組成物包含矽烷偶合劑的情況下，矽烷偶合劑可以附著於無機填充材表面的狀態存在，亦可以未附著於無機填充材表面的狀態存在，亦可以兩種狀態混合存在。

【0185】 於矽烷偶合劑的至少一部分附著於無機填充材表面的情況下，無機填充材的每單位比表面積的源於矽烷偶合劑的矽原子的附著量較佳為 5.0×10^{-6} 莫耳/ m^2 ~ 10.0×10^{-6} 莫耳/ m^2 ，更佳為 5.5×10^{-6} 莫耳/ m^2 ~ 9.5×10^{-6} 莫耳/ m^2 ，進而佳為 6.0×10^{-6} 莫耳/ m^2 ~ 9.0×10^{-6} 莫耳/ m^2 。

【0186】 無機填充材的每單位比表面積的源於矽烷偶合劑的矽原子的被覆量的測定方法如下所述。

首先，作為無機填充材的比表面積的測定法，主要應用布厄特（Brunauer-Emmett-Tellern, BET）法。所謂 BET 法，為使氮（N₂）、氬（Ar）、氙（Kr）等惰性氣體分子吸附於固體粒子，並根據所吸附的氣體分子的量來測定固體粒子的比表面積的氣體吸附法。比表面積的測定可使用比表面積細孔分佈測定裝置（例如，貝克曼-庫爾特（Beckman-Coulter）製造的 SA3100）進行。

【0187】 進而，對無機填充材的表面所存在的源於矽烷偶合劑的矽原子進行定量。作為定量方法，可列舉 ²⁹Si 交叉極化/魔角旋轉

(Cross-Polarization/Magic angle spinning , CP/MAS) 固體核磁共振 (nuclear magnetic resonance , NMR) 。核磁共振裝置 (例如 , 日本電子股份有限公司製造的 JNM-ECA700) 具有高的分解能力 , 因此 , 即便於環氧樹脂組成物包含二氧化矽作為無機填充材的情況下 , 亦能夠區分源於作為無機填充材的二氧化矽的矽原子與源於矽烷偶合劑的矽原子。

於環氧樹脂組成物不包含源於矽烷偶合劑的矽原子以外的矽原子的情況下 , 亦能夠藉由螢光 X 射線分析裝置 (例如 , 理學 (Rigaku) 股份有限公司製造的 Supermini200) 對源於矽烷偶合劑的矽原子進行定量。

【0188】 基於以所述方式獲得的無機填充材的比表面積與無機填充材的表面所存在的源於矽烷偶合劑的矽原子的量 , 算出無機填充材的每單位比表面積的源於矽烷偶合劑的矽原子的被覆量。

【0189】 當進行所述測定時 , 環氧樹脂組成物所包含的無機填充劑例如可藉由以下列舉的方法而自環氧樹脂組成物中取出。

(1) 將環氧樹脂組成物放入至瓷器製的坩堝中 , 利用蒙煇爐 (muffle furnace) 等進行加熱 (例如 600°C) 而使樹脂成分燃燒。

(2) 使環氧樹脂組成物的樹脂成分溶解於適當的溶媒中 , 藉由過濾來回收無機填充材並使其乾燥。

【0190】 於環氧樹脂組成物包含矽烷偶合劑的情況下 , 將矽烷偶合劑添加於環氧樹脂組成物中的添加方法並無特別限制。具體而言有 : 將環氧樹脂、無機填充材等其他材料混合時亦添加矽烷偶

合劑的整體 (integral) 法；將矽烷偶合劑混合於少量的樹脂中之後將其與無機填充材等其他材料混合的母料 (master batch) 法；於與環氧樹脂等其他材料混合之前將無機填充材與矽烷偶合劑混合並預先於無機填充材的表面對矽烷偶合劑進行處理的前處理法等。作為前處理法，可列舉：藉由高速攪拌而使矽烷偶合劑的原液或溶液與無機填充材一併分散來處理的乾式法；於矽烷偶合劑的稀薄溶液中使無機填充材漿料 (slurry) 化、或者將矽烷偶合劑浸漬於無機填充材中，藉此對無機填充材表面實施矽烷偶合劑處理的濕式法等。

【0191】 -其他成分-

環氧樹脂組成物中除所述成分以外，亦可包含其他成分。作為其他成分，可列舉：氧化型及非氧化型的聚烯烴、巴西棕櫚蠟 (carnauba wax)、褐煤酸酯、褐煤酸、硬脂酸等脫模劑；矽油、矽酮橡膠粉末、丙烯酸、醯亞胺等高分子彈性體等應力緩和劑；玻璃纖維等增強材；碳等著色材；磷系及氫氧化物系的阻燃劑；用於抑制空隙 (void) 的消泡材等。其他成分可分別單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0192】 -環氧樹脂組成物的製備方法-

環氧樹脂組成物的製備方法並無特別限制。作為一般的手法，可列舉：藉由混合機等將成分充分混合後，進行熔融混煉、冷卻、粉碎的方法。熔融混煉可藉由預先加熱為 70°C ~ 140°C 的捏合機、輥、擠出機等而進行。環氧樹脂組成物若以符合成形條件

的尺寸及質量進行片劑（tablet）化，則容易使用。

【0193】 帶保護材的厚銅電路亦可於厚銅電路的厚度方向上進而具有絕緣層。絕緣層的寬度及長度與帶保護材的厚銅電路可相同，亦可不同。

於厚銅電路的厚度方向上配置絕緣層的方法並無特別限制。例如可列舉：於帶保護材的厚銅電路的厚度方向上貼附片材狀的絕緣層，並視需要進行硬化處理的方法；以及將帶保護材的厚銅電路與絕緣層一體成型的方法。

【0194】 <帶保護材的厚銅電路的製作方法>

帶保護材的厚銅電路的製作方法並無特別限制。例如，可以如下方式製作。

首先，藉由衝壓、切削等將銅板切斷並加工成所需形狀的電路的狀態。繼而，將所製作的電路配置於黏著膜等臨時基材上。視需要亦可將電路形成時所產生的毛邊、殘渣等去除。然後，於電路之間的空間及視需要的電路的外緣部形成保護材，且視需要進行硬化處理等。然後，將臨時基材自電路剝離。繼而，視需要進行於樹脂部的形成時所產生的毛刺的去除、樹脂的後硬化處理等，獲得厚銅電路。

【0195】 於厚銅電路之間的空間配置保護材的方法並無特別限制。例如，作為使用粉末等固體狀的樹脂材料的方法，可列舉擠出成形法、壓縮成形法、轉移成形法、嵌入成形方法等，作為使用液狀的樹脂材料的方法，可列舉注模法、塗佈法、印刷法、埋

入法等。於厚銅電路之間的空間配置保護材時，亦可將厚銅電路配置於樹脂片材等臨時基材上。特別是若藉由轉移成形法將保護材配置於厚銅電路，則可無空隙地將保護材配置於電路間，因此，有與厚銅電路的密接性提升，且可抑制厚銅電路與保護材的界面中的空隙等的傾向。因此，有絕緣可靠性提升的傾向。

【0196】 成形時的模具的溫度並無特別限制，亦可設為 150°C ~ 200°C 。於使用含有具有液晶原骨架且自結晶相朝液晶相進行相轉移的相轉移溫度為 140°C 以下的環氧樹脂的環氧樹脂組成物作為保護材的情況下，較佳為設為該環氧樹脂的相轉移溫度以上且 150°C 以下，進而佳為設為 140°C 以下。若為環氧樹脂的相轉移溫度以上，則成形時環氧樹脂充分地熔融並容易成形，若為 150°C 以下，則有成形物的熱傳導率優異的傾向。

【0197】 關於成形物，較佳為於藉由使用 $\text{CuK}\alpha$ 射線的 X 射線繞射法所得的 X 射線繞射光譜中，於繞射角 2θ 為 3.0° ~ 3.5° 的範圍內具有繞射峰值。具有此種繞射峰值的成形物於高級結構中亦形成特別是秩序性高的層列型結構，且熱傳導性優異。

【0198】 再者，本揭示中的使用 $\text{CuK}\alpha$ 射線的 X 射線繞射測定的詳細情況如下所述。

[測定條件]

使用裝置：薄膜結構評價用 X 射線繞射裝置 ATX-G（理學（Rigaku）股份有限公司製造）

X 射線種類： $\text{CuK}\alpha$

掃描模式： $2\theta/\omega$

輸出：50 kV、300 mA

S1 狹縫：寬度 0.2 mm、高度：10 mm

S2 狹縫：寬度 0.2 mm、高度：10 mm

RS 狹縫：寬度 0.2 mm、高度：10 mm

測定範圍： $2\theta=2.0^\circ\sim 4.5^\circ$

採樣幅度： 0.01°

【0199】 保護材可直接使用成形後自模具拆下的狀態的成形物，亦可視需要藉由於烘箱等中對成形物加熱而進行後硬化之後使用。

【0200】 若藉由加熱而對成形物進行後硬化，則可獲得成形硬化物。成形物的加熱條件可根據保護材中所含有的成分の種類及量來適當選擇。例如，成形物的加熱溫度較佳為 $130^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ ，更佳為 $150^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ 。成形物的加熱時間較佳為 1 小時 \sim 10 小時，更佳為 2 小時 \sim 6 小時。

【0201】 於使用含有具有液晶原骨架的環氧樹脂的環氧樹脂組成物作為保護材的情況下，成形硬化物較佳為與後硬化前的成形物同樣地，於藉由使用 $\text{CuK}\alpha$ 射線的 X 射線繞射法所得的 X 射線繞射光譜中，於繞射角 2θ 為 $3.0^\circ\sim 3.5^\circ$ 的範圍內具有繞射峰值。該情況表示，成形物中所形成的秩序性高的層列型結構於利用加熱進行的後硬化後亦得到維持，且可獲得熱傳導性優異的成形硬化物。

[實施例]

【0202】 繼而，藉由實施例來對本發明進行更具體的說明，但本發明的範圍並不限定於該些實施例。再者，只要無特別說明，則「份」及「%」是質量基準。

【0203】 <環氧樹脂組成物的製備>

以下示出用於環氧樹脂的合成的材料及其略稱。

【0204】 ·環氧樹脂單體 1 (反式-4-{4-(2,3-環氧丙氧基)苯基}環己基=4-(2,3-環氧丙氧基)苯甲酸酯、參照日本專利第 5471975 號公報、環氧當量：212 g/eq)

【0205】 ·酚化合物 1

化合物名：對苯二酚 (羥基當量：55 g/eq)

·合成溶媒 1

環己酮 (沸點：156°C)

·反應觸媒 1

三苯基膦 (北興化學工業股份有限公司製造，分子量：262)

【0206】 [環氧樹脂 1 的合成]

於 500 mL 的三口燒瓶中秤取 50 g (0.118 mol) 的環氧樹脂單體 1，並向其中添加 80 g 的合成溶媒 1 (環己酮)。將冷卻管及氮氣導入管設置於三口燒瓶，以浸漬於溶媒中的方式安裝攪拌翼。將所述三口燒瓶浸漬於 160°C 的油浴中，開始進行攪拌。幾分鐘後，環氧樹脂單體 1 溶解，確認到成為透明的溶液之後，將 1.3 g (0.0118 mol) 的酚化合物 1 (對苯二酚) 添加於燒瓶中，進而添

加 0.5 g 的反應觸媒 1 (三苯基磷)，於 160°C 的油浴溫度下繼續進行加熱。繼續加熱 5 小時後，使自反應溶液中將環己酮減壓蒸餾去除所得的殘渣冷卻至室溫，藉此獲得環氧樹脂 1。再者，於所述環氧樹脂 1 中亦包含合成溶媒的一部分與未反應的環氧樹脂單體。

【0207】 藉由加熱減量法來測定環氧樹脂 1 的固體分量，結果為 96.3 質量%。再者，固體分量是基於秤取 1.0 g~1.1 g 的環氧樹脂 1 至鋁製的杯中並於設定為 180°C 的溫度的乾燥機內放置 30 分鐘後的測量量、與加熱前的測量量，並藉由下式而算出。

固體分量 (質量%) = (放置 30 分鐘後的測量量/加熱前的測量量) ×100

【0208】 藉由過氯酸滴定法測定環氧樹脂 1 的環氧當量，結果為 256 g/eq。另外，藉由環球法測定環氧樹脂 1 的軟化點，結果為 75 °C ~ 80°C。

【0209】 [環氧樹脂 2 的合成]

除了將酚化合物 1 (對苯二酚) 的添加量變更為 2.5 g (0.0227 mol) 以外，與實施例 1 同樣地操作，獲得環氧樹脂 2。再者，於所述環氧樹脂 2 中亦包含合成溶媒的一部分與未反應的環氧樹脂單體。

藉由加熱減量法來測定環氧樹脂 2 的固體分量，結果為 96.1 質量%。另外，藉由過氯酸滴定法來測定環氧樹脂 2 的環氧當

量，結果為 320 g/eq。

另外，藉由環球法來測定環氧樹脂 2 的軟化點，結果為 70°C ~ 80°C。

【0210】 [環氧樹脂組成物的製備]

以表 1 所示的調配比例（質量份）秤取下述所示的成分，藉由預先加熱為 70°C ~ 140°C 的捏合機進行混煉，並進行冷卻、粉碎，製備實施例與比較例的環氧樹脂組成物。

【0211】 ·環氧樹脂 1

·環氧樹脂 2

·環氧樹脂 3…聯苯型環氧樹脂、三菱化學股份有限公司、品名「YX-4000」

·環氧樹脂 4…雙酚 F 型環氧樹脂、新日鐵住金化學股份有限公司、品名「YSLV-70XY」

【0212】 ·硬化劑 1…芳香族二胺、和歌山精化工業股份有限公司、4,4'-二胺基二苯基砒

·硬化劑 2…芳香族二胺、和歌山精化工業股份有限公司、3,4'-二胺基二苯基醚

·硬化劑 3…多官能酚樹脂、愛沃特（Air Water）股份有限公司、品名「HE910」

【0213】 ·硬化促進劑 1…磷系硬化促進劑

·偶合劑…矽烷偶合劑、信越化學工業股份有限公司、品名「KBM-573」

【0214】 ·無機填充材 1…D50 體積平均粒徑 29.0 μm 的氧化鋁粒子

·無機填充材 2…D50 體積平均粒徑 21.0 μm 的氧化鋁粒子

·無機填充材 3…D50 體積平均粒徑 5.5 μm 的氧化鋁粒子

·無機填充材 4…D50 體積平均粒徑 14.9 μm 的氧化鋁粒子

·無機填充材 5…D50 體積平均粒徑 2.0 μm 的氧化鋁粒子

·無機填充材 6…D50 體積平均粒徑 0.4 μm 的氧化鋁粒子

【0215】 ·脫模劑…褐煤酸酯（力科蠟（Licowax）E、日本科萊恩（Clariant Japan）股份有限公司製造）

【0216】 實施例 1～實施例 5 中，無機填充材的含有率相對於保護材的總體積而為 55 體積%～95 體積%，比較例 1 中，無機填充材的含有率相對於保護材的總體積而未滿 55 體積%。

【0217】 [表 1]

組成		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1
環氧樹脂	環氧樹脂 1	100	100	-	40	-	100
	環氧樹脂 2	-	-	100	-	-	-
	環氧樹脂 3	-	-	-	20	60	-
	環氧樹脂 4	-	-	-	40	40	-
硬化劑	硬化劑 1	23.0	-	-	-	-	-
	硬化劑 2	-	18.2	15.6	-	-	18.2
	硬化劑 3	-	-	-	52.2	58.7	-
硬化促進劑	磷系硬化促進劑	2.5	2.5	2.5	3.3	3.6	3.0
偶合劑	KBM-573	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
脫模劑	褐煤酸酯	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
無機填充材含量 (體積%)		78	78	78	82	78	50
無機填充材	無機填充材 1	1052.6	1046.7	1112.0	-	-	-
	無機填充材 2	300.8	299.4	318.0	-	-	-
	無機填充材 3	300.8	299.4	318.0	-	-	-
	無機填充材 4	-	-	-	2271.0	1768.0	325.0
	無機填充材 5	-	-	-	192.0	150.0	93
	無機填充材 6	-	-	-	299.0	233.0	93

【0218】 (流動性的評價)

環氧樹脂組成物的流動性的評價是藉由螺旋流 (spiral flow) 試驗而進行。

具體而言，使用依據環氧樹脂成形材料協會 (Epoxy Molding Material Institute, EMMI) -1-66 的螺旋流測定用模具將環氧樹脂組成物成形，並測定環氧樹脂組成物的成形物的流動距離 (cm)。環氧樹脂組成物的成形是使用轉移成形機並於模具溫度 180°C、成形壓力 6.9 MPa、硬化時間 120 秒的條件下進行。另外，關於流動性，將 50 cm 以上設為 A，將未滿 50 cm 設為 B。

【0219】 (高溫接著性的評價)

環氧樹脂組成物的高溫接著性的評價是藉由下述而進行。於模具溫度 180°C 、成形壓力 7 MPa 、硬化時間 300 秒的條件下，於 Cu 基板上進行轉移成形，獲得厚度 0.4 mm 的硬化物。將其於加熱為 280°C 的加熱板上靜置 15 分鐘。冷卻後利用外觀及超音波影像裝置（掃描聲層析成像儀（Scanning Acoustic Tomograph, SAT））進行觀察，將無剝離者設為 A，將觀察到剝離者設為 B。

【0220】 （熱傳導率的評價）

環氧樹脂組成物的熱傳導率的評價是藉由下述而進行。具體而言，使用所製備的環氧樹脂組成物，於模具溫度 180°C 、成形壓力 7 MPa 、硬化時間 300 秒的條件下進行轉移成形，獲得模具形狀的硬化物。藉由阿基米德（Archimedes）法對所獲得的硬化物測定而得的比重為 3.00 。另外，使用熱擴散率測定裝置（耐馳（NETZSCH）公司製造的 LFA467）並藉由雷射閃光（laser flash）法來測定硬化物的熱擴散率。另外，關於熱傳導率，將 $7\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ 以上設為 A，將未滿 $7\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ 設為 B。

【0221】 （電路的變形的觀察）

藉由外觀觀察及雷射變移計來觀察電路的變形的有無。

【0222】 [表 2]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1
流動性	A	A	A	A	A	A
高溫接著性	A	A	A	A	B	B
熱傳導率	A	A	A	B	B	B
電路的變形	無	無	無	無	無	有

【0223】 如表 2 所示般，於保護材含有 55 體積%~95 體積%的無機填充材的情況下，厚銅電路的變形得到了抑制。另外，於使用具有液晶原骨架的環氧樹脂、及胺系硬化劑的實施例 1~實施例 3 中，流動性、高溫接著性、熱傳導率均獲得良好的評價。

【0224】 日本專利申請案第 2017-182264 號的揭示藉由參照而將其整體併入至本說明書中。

本說明書中所記載的所有的文獻、專利申請案及技術標準以與如下情況相同的程度引用而併入至本說明書中，所述情況為具體且個別地記載藉由參照而併入各個文獻、專利申請案及技術標準的情況。

【符號說明】

【0225】

10：帶保護材的厚銅電路

12：厚銅電路

14：保護材

16：無機填充材

18：厚銅電路之間的空間

a : 寬度

b : 長度



201922909

【發明摘要】

【中文發明名稱】帶保護材的厚銅電路

【英文發明名稱】 THICK COPPER CIRCUIT HAVING
PROTECTIVE MATERIAL

【中文】

帶保護材的厚銅電路具有：厚銅電路；以及保護材，配置於所述厚銅電路之間的空間，且含有 55 體積%~95 體積%的無機填充材。

【英文】

A thick copper circuit having a protective material includes: a thick copper circuit; and a protective material placed in an inner space of the thick copper circuit and including 55% by volume to 95% by volume of a filler.

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

10：帶保護材的厚銅電路

12：厚銅電路

14：保護材

16：無機填充材

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種帶保護材的厚銅電路，具有：厚銅電路；以及保護材，配置於所述厚銅電路之間的空間，且含有 55 體積%~95 體積%的無機填充材。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述保護材為樹脂組成物或其硬化物。

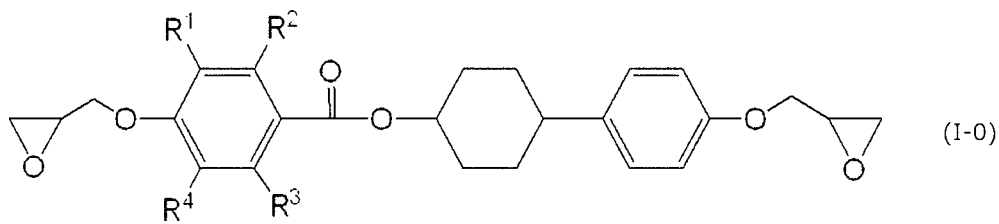
【第 3 項】如申請專利範圍第 2 項所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述樹脂組成物為含有環氧樹脂、硬化劑、以及所述無機填充材的環氧樹脂組成物。

【第 4 項】如申請專利範圍第 3 項所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述環氧樹脂包含具有液晶原骨架的環氧樹脂。

【第 5 項】如申請專利範圍第 4 項所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述具有液晶原骨架的環氧樹脂中的自結晶相朝液晶相進行相轉移的相轉移溫度為 140℃ 以下。

【第 6 項】如申請專利範圍第 4 項或第 5 項所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述具有液晶原骨架的環氧樹脂包含酚化合物與具有液晶原骨架的環氧化合物的反應物。

【第 7 項】如申請專利範圍第 6 項所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述具有液晶原骨架的環氧化合物包含下述通式 (I-0) 所表示的化合物，



通式 (I-0) 中， $R^1 \sim R^4$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~3 的烷基。

【第 8 項】如申請專利範圍第 3 項至第 7 項中任一項所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述硬化劑包含胺系硬化劑。

【第 9 項】如申請專利範圍第 8 項所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述胺系硬化劑包含 4,4'-二胺基二苯基砒。

【第 10 項】如申請專利範圍第 2 項至第 9 項中任一項所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述保護材為所述樹脂組成物的轉移成形體。

【第 11 項】如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述保護材進而配置於所述厚銅電路的周圍。

【第 12 項】如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項所述的帶保護材的厚銅電路，其於所述厚銅電路的厚度方向上進而具有絕緣層。

【發明說明書】

【中文發明名稱】帶保護材的厚銅電路

【英文發明名稱】 THICK COPPER CIRCUIT HAVING
PROTECTIVE MATERIAL

【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種帶保護材的厚銅電路。

【先前技術】

【0002】 伴隨著電子機器的小型化及高功能化的進展，廣泛使用印刷基板作為能夠將電子零件高密度安裝於基板上的電路基板。

【0003】 另一方面，伴隨著電子機器的使用環境的多樣化，要求電路基板的電流容量的增大（大電流化）。作為對電路基板進行大電流化的方法，提出有一種使用預先加工為電路的狀態的金屬構件來製作大電流用電路（厚銅電路等）的方法（例如，參照專利文獻 1）。專利文獻 1 中，作為製作大電流用電路的方法，記載有將導電電路嵌入至衝壓成導電電路形狀的包含玻璃聚醯亞胺樹脂的絕緣材中，經由絕緣層而載置於金屬基板，並進行積層一體化的大電流用的電路基板的製作方法。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開平 6-169148 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

於大電流電路中，於安裝過程中，於高溫（例如約 285°C）下進行焊接（回焊處理）。此時，特別是於使用銅作為電路的厚銅電路中，有藉由銅的高的熱膨脹係數而電路發生變形之虞。因此，要求特別是於厚銅電路中抑制安裝過程中的電路的變形。但是，例如，如專利文獻 1 般於將電路嵌入至包含玻璃聚醯亞胺樹脂的絕緣材中的方法中，有可能無法充分地抑制電路的變形，且發生嵌入構件的剝離。

本揭示鑒於所述狀況，課題在於提供一種電路的變形得到抑制的帶保護材的厚銅電路。

[解決課題之手段]

【0006】 用以達成所述課題的具體手段如下所示。

【0007】 <1> 一種帶保護材的厚銅電路，具有：厚銅電路；以及保護材，配置於所述厚銅電路之間的空間，且含有 55 體積%~95 體積%的無機填充材。

<2> 如<1>所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述保護材為樹脂組成物或其硬化物。

<3> 如<2>所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述樹脂組成物為含有環氧樹脂、硬化劑、以及所述無機填充材的環氧樹脂組成物。

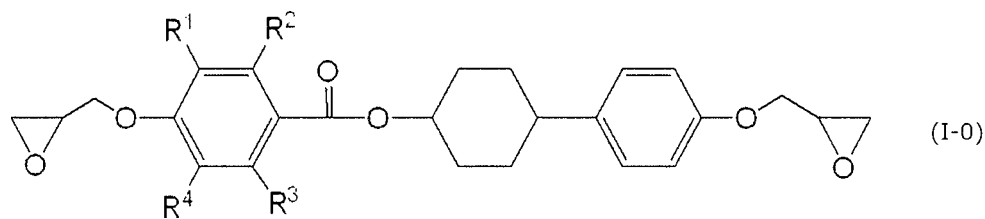
<4> 如<3>所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述環氧樹脂包含具有液晶原（mesogen）骨架的環氧樹脂。

< 5 > 如 < 4 > 所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述具有液晶原骨架的環氧樹脂中的自結晶相朝液晶相進行相轉移的相轉移溫度為 140°C 以下。

< 6 > 如 < 4 > 或 < 5 > 所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述具有液晶原骨架的環氧樹脂包含酚化合物與具有液晶原骨架的環氧化合物的反應物。

< 7 > 如 < 6 > 所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述具有液晶原骨架的環氧化合物包含下述通式 (I-0) 所表示的化合物。

【0008】 [化 1]



【0009】 (通式 (I-0) 中， $R^1 \sim R^4$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~3 的烷基)

【0010】 < 8 > 如 < 3 > ~ < 7 > 中任一項所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述硬化劑包含胺系硬化劑。

< 9 > 如 < 8 > 所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述胺系硬化劑包含 4,4'-二胺基二苯基砒。

< 10 > 如 < 2 > ~ < 9 > 中任一項所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述保護材為所述樹脂組成物的轉移成形體。

< 11 > 如 < 1 > ~ < 10 > 中任一項所述的帶保護材的厚銅電路，其中，所述保護材進而配置於所述厚銅電路的周圍。

< 12 > 如 < 1 > ~ < 11 > 中任一項所述的帶保護材的厚銅電路，其於所述厚銅電路的厚度方向上進而具有絕緣層。

[發明的效果]

【0011】 根據本揭示，可提供一種電路的變形得到抑制的帶保護材的厚銅電路。

【圖式簡單說明】

【0012】

圖 1 是帶保護材的厚銅電路的一例的概略剖面圖。

圖 2 是帶保護材的厚銅電路的一例的概略剖面圖。

圖 3 是帶保護材的厚銅電路的一例的概略剖面圖。

圖 4 是帶保護材的厚銅電路的一例的概略剖面圖。

圖 5 是表示具有液晶原骨架的環氧樹脂的藉由示差掃描熱量 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 測定而得的圖表的一例的圖。

圖 6 是用以說明「厚銅電路之間的空間整體的容積」的、帶保護材的厚銅電路的一例的概略平面圖。

【實施方式】

【0013】 以下，對用以實施本發明的形態進行詳細說明。但是，本發明並不限定於以下的實施形態。於以下的實施形態中，其構成要素 (亦包括要素步驟等) 除特別明示的情況以外，並非必需。

關於數值及其範圍亦同樣，並不限制本發明。

【0014】 於本揭示中，「步驟」的用語中，除了與其他步驟獨立的步驟以外，即便於無法與其他步驟明確區分的情況下，只要達成該步驟的目的，則亦包含該步驟。

於本揭示中，使用「～」來表示的數值範圍中包含「～」的前後所記載的數值分別作為最小值及最大值。

於本揭示中階段性記載的數值範圍中，一個數值範圍內記載的上限值或下限值亦可置換為其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。另外，於本揭示中記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值亦可置換為實施例中所示的值。

於本揭示中，亦可包含多種與各成分相符的物質。於組成物中存在多種與各成分相符的物質的情況下，只要無特別說明，則各成分的含有率或含量是指組成物中所存在的該多種物質的合計含有率或含量。

於本揭示中，亦可包含多種與各成分相符的粒子。於組成物中存在多種與各成分相符的粒子的情況下，只要無特別說明，則各成分的粒徑是指關於組成物中所存在的該多種粒子的混合物的值。

於本揭示中，「層」或「膜」的用語中，當觀察該層或膜所存在的區域時，除了形成於該區域的整體的情況以外，亦包含僅形成於該區域的一部分的情況。

於本揭示中，「積層」的用語表示將層重疊，二層以上的層可

結合，二層以上的層亦可拆裝。

於本揭示中，於參照圖式來對實施形態進行說明的情況下，該實施形態的構成並不限定於圖式所示的構成。另外，各圖中的構件的大小為概念性，構件間的大小的相對關係並不限定於此。

【0015】 <帶保護材的厚銅電路>

本揭示的帶保護材的厚銅電路具有：厚銅電路；以及保護材，配置於所述厚銅電路之間的空間，且含有 55 體積%~95 體積%的無機填充材。本揭示的帶保護材的厚銅電路視需要亦可具有其他構成。

根據本揭示的帶保護材的厚銅電路，可抑制安裝過程中的電路的變形。其原因雖不明確，但認為如下。於本揭示的帶保護材的厚銅電路中，保護材含有 55 體積%~95 體積%的無機填充材，因此機械強度優異。另外，可使保護材的熱膨脹係數（coefficient of thermal expansion，CTE）接近厚銅電路的熱膨脹係數。因此認為，即便於使用熱膨脹係數高的厚銅電路的情況下，亦可抑制安裝過程中的電路的變形。

【0016】 圖 1~圖 4 中分別示出帶保護材的厚銅電路的一例的概略剖面圖。帶保護材的厚銅電路 10 具有：厚銅電路 12；以及配置於厚銅電路之間的空間的保護材 14。保護材 14 含有無機填充材 16。

於圖 1 及圖 2 所示的帶保護材的厚銅電路 10 中，於厚銅電路 12 的內側配置有保護材 14。此種帶保護材的厚銅電路 10 例如可

藉由將保護材配置於經加工成具有外框的形狀的厚銅電路的空間內而製作。

於圖 3 及圖 4 所示的帶保護材的厚銅電路 10 中，於厚銅電路 12 的內側與外側配置有保護材。此種帶保護材的厚銅電路 10 例如可藉由將保護材配置於經加工成不具有外框的形狀的厚銅電路的內側與外側而製作。若具有於厚銅電路的內側與外側配置有保護材的構成，則成為厚銅電路被保護材按壓的結構，因此有保護材與厚銅電路之間的接著性進一步提升，且剝離進一步得到抑制的傾向。

【0017】 熱膨脹係數可藉由使用熱機械分析裝置（例如，日本 TA 儀器（Japan TA Instruments）股份有限公司製造：TMAQ400），根據以一定速度升溫時的測定試樣與標準試樣的熱膨脹量之差對測定試樣的熱膨脹量進行測定而獲得。測定條件例如可設定如下。

負荷：20 g

測定溫度：30°C ~ 280°C

升溫溫度：5°C/min

【0018】 本揭示的帶保護材的厚銅電路可經由另行製作或獲取的絕緣層、或者與本揭示的帶保護材的厚銅電路一體成形的絕緣層而配置於金屬基板，從而製成電路基板。電路基板的用途並無特別限制，可於產業用機器等領域中較佳地使用。

【0019】 以下，對本揭示的帶保護材的厚銅電路的各構成要素進行說明。

【0020】（厚銅電路）

於本揭示中，所謂厚銅電路，是指將銅板預先加工成電路的狀態者。厚銅電路可購買，亦可製作。厚銅電路的厚度並無特別限制，可根據使用其而製造的電路基板的用途等來適當選擇。就電路基板的大電流化的觀點而言，厚銅電路的厚度較佳為 350 μm 以上，更佳為 500 μm 以上，進而佳為 1000 μm 以上。就容積及重量的觀點而言，厚銅電路的厚度例如可為 5000 μm 以下。

於所述值因厚銅電路的位置而不同的情況下，將於任意選擇的 5 處獲得的測定值的算術平均值設為所述值。

所述電路的厚度是指電路本身的厚度，於鄰接的構件中埋入有電路的一部分的情況下，所埋入的部分的厚度亦包含於電路的厚度中。

【0021】 厚銅電路中的電路的寬度及長度並無特別限制，可根據使用其而製造的電路基板的用途等來選擇。例如，亦可自 350 μm ~ 70000 μm 的範圍內選擇。

【0022】 厚銅電路例如可藉由將銅板加工成所需形狀的電路的狀態而獲得。加工的方法並無特別限制，可自衝壓、切削等公知的方法中選擇。厚銅電路根據加工步驟的便利等，例如可設為經加工成於電路的周圍具有外框的形狀者，亦可設為經加工成無外框的形狀者。

【0023】（保護材）

保護材配置於所述厚銅電路之間的空間，且含有 55 體積%~

95 體積%的無機填充材。

於本揭示中，所謂「厚銅電路之間的空間」，表示厚銅電路的一個或多個金屬構件所夾持的內側的空間。保護材視需要亦可配置於厚銅電路的外緣部。

【0024】 於厚銅電路中，配置於電路之間的空間的保護材的比例因厚銅電路的形狀、電路基板的製作條件等而不同，並無特別限制。保護材可配置於厚銅電路之間的空間的全部，亦可配置於空間的一部分。就進一步提升絕緣可靠性的觀點而言，保護材於厚銅電路之間的空間整體的容積中所佔的比例較佳為 70%以上，更佳為 80%以上，進而佳為 90%以上。

【0025】 於本揭示中，所謂「厚銅電路之間的空間整體的容積」，設為使厚銅電路的平面圖中的厚銅電路之間的空間的面積乘以厚銅電路的厚度而得的容積。例如，於圖 6 中例示性地示出的厚銅電路 12 的平面圖中，將使厚銅電路之間的空間 18 的面積乘以厚銅電路 12 的厚度而得的值稱為「厚銅電路之間的空間整體的容積」，所述厚銅電路之間的空間 18 的面積是自寬度 a 乘以長度 b 所得的面積中減去厚銅電路 12 所佔的面積而得。再者，圖 6 中，為了方便起見，虛線表示厚銅電路的寬度方向及長度方向的最外邊的延長線。

【0026】 保護材的厚度與厚銅電路的厚度可相同，亦可不同。較佳為厚銅電路的厚度的 80%以上～120%以下，更佳為 90%以上～110%以下，進而佳為 95%以上～105%以下。於所述值因保護材的

位置而不同的情況下，將於任意選擇的 5 處獲得的測定值的算術平均值設為所述值。

【0027】 保護材除了配置於厚銅電路之間的空間以外，進而亦可配置於厚銅電路的外側。該情況下，保護材較佳為除了配置於厚銅電路之間的空間，進而亦配置於厚銅電路的周圍。若保護材亦配置於厚銅電路的周圍，則有保護材與厚銅電路之間的接著性進一步提升，且剝離進一步得到抑制的傾向。

【0028】 就厚銅電路的操作性的觀點而言，保護材較佳為與厚銅電路一體化的狀態（可將帶保護材的厚銅電路作為一片片材來操作）。例如，帶保護材的厚銅電路中的保護材較佳為自厚銅電路之間的空間至外緣部為止連續設置的狀態。若帶保護材的厚銅電路中的厚銅電路與保護材為一體化的狀態，則有如下傾向：所獲得的厚銅電路的絕緣可靠性及耐濕可靠性優異，且沿面放電、部分放電、追蹤（tracking）、遷移（migration）等的發生得到抑制。

【0029】 保護材含有無機填充材。無機填充材的材質並無特別限制，較佳為絕緣性。於本揭示中，所謂無機填充材的「絕緣性」，是指即便施加數百伏～數千伏左右的電壓，無機填充材本身亦不會使電流流動的性質，且為由於自被電子佔據的能階最高的價電子帶至處於其上方的下一帶（傳導帶）為止以大的能隙間隔開而具有的性質。

【0030】 作為無機填充材的材質，具體而言可列舉：氮化硼、氧化鋁、二氧化矽、氮化鋁、氧化鎂、氧化矽、氫氧化鋁、硫酸鋇

等。其中，就更佳地調整保護材的熱膨脹係數的觀點而言，較佳為二氧化矽。就流動性、熱傳導性及電氣絕緣性的觀點而言，較佳為選自由氧化鎂及氧化鋁所組成的群組中的至少一種。另外，於不妨礙流動性的範圍內，亦可進而含有氮化硼、二氧化矽、氮化鋁等。

【0031】 選自由氧化鎂及氧化鋁所組成的群組中的至少一種無機填充材於無機填充材中所佔的合計比例較佳為 50 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。

【0032】 無機填充材的形狀並無特別限定，例如可列舉：粉狀、球狀、纖維狀等。就成形時的流動性及模具磨耗性的方面而言，較佳為球形。

【0033】 無機填充材可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。再者，所謂「併用兩種以上的無機填充材」，例如可列舉：使用兩種以上的成分相同、平均粒徑不同的無機填充材的情況；使用兩種以上的平均粒徑相同且成分不同的無機填充材的情況；以及使用兩種以上的平均粒徑及種類不同的無機填充材的情況。

【0034】 關於無機填充材，於繪製橫軸表示粒徑、縱軸表示頻率的粒度分佈曲線的情況下，可具有單一的峰值，亦可具有多個峰值。藉由使用粒度分佈曲線具有多個峰值的無機填充材，無機填充材的填充性提升，且硬化物的熱傳導性提升。

【0035】 於繪製粒度分佈曲線時無機填充材具有單一的峰值的情況下，就熱傳導性的觀點而言，無機填充材的重量累積粒度分

佈的自小粒徑側起的累積 50%所對應的體積平均粒徑 (D50) 較佳為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 70\ \mu\text{m}$ 。無機填充材的體積平均粒徑是使用雷射繞射法進行測定，且可使用雷射繞射散射粒度分佈測定裝置（例如，貝克曼-庫爾特 (Beckman-Coulter) 製造的 LS230) 進行測定。

【0036】 另外，粒度分佈曲線具有多個峰值的無機填充材例如可藉由將具有不同體積平均粒徑的兩種以上的無機填充材組合而構成。

【0037】 保護材中的無機填充材的含有率相對於保護材的總體積而為 55 體積%~95 體積%。就熱傳導性、成形性、機械強度等觀點而言，無機填充材的含有率較佳為 60 體積%~95 體積%，更佳為 70 體積%~85 體積%。若無機填充材的含有率為 55 體積%以上，則有可達成高的熱傳導性的傾向。另一方面，若無機填充材的含有率為 95 體積%以下，則有成形性良好的傾向。

【0038】 保護材中的無機填充材的體積基準的含有率是以如下方式測定。

於空氣中以 800°C 將保護材煅燒 5 小時，將樹脂成分分解·燃燒而去除後，測定 25°C 下的殘存的無機填充材的質量 (Wf)。繼而，使用電子比重計或比重瓶求出 25°C 下的無機填充材的密度 (df)。繼而，利用同樣的方法測定 25°C 下的保護材的密度 (dp)。繼而，求出保護材的體積 (Vp) 及殘存的無機填充材的體積 (Vf)，如(式 1)所示般，將殘存的無機填充材的體積除以保護材的體積，

藉此求出為無機填充材的體積比率（ V_r ）。

【0039】（式 1）

$$V_p = W_p / d_p$$

$$V_f = W_f / d_f$$

$$V_r = V_f / V_p$$

【0040】 V_p ：保護材的體積（ cm^3 ）

W_p ：保護材的質量（ g ）

d_p ：保護材的密度（ g/cm^3 ）

V_f ：無機填充材的體積（ cm^3 ）

W_f ：無機填充材的質量（ g ）

d_f ：無機填充材的密度（ g/cm^3 ）

V_r ：無機填充材的體積比率

【0041】 保護材中的無機填充材的質量基準的含有率並無特別限制，可藉由無機填充材的種類等來適當調整。例如，於無機填充材為氧化鋁的情況下，保護材中的無機填充材的含有率較佳為 80 質量%～99 質量%，更佳為 85 質量%～98 質量%，進而佳為 90 質量%～95 質量%。

【0042】 保護材較佳為樹脂組成物或其硬化物。於保護材為樹脂組成物或其硬化物的情況下，樹脂組成物只要為含有無機填充材的樹脂組成物，則無特別限制。特別是保護材較佳為樹脂組成物

的轉移成形體。

【0043】 於保護材為樹脂組成物或其硬化物的情況下，用於樹脂部的樹脂並無特別限制。例如可列舉：環氧樹脂、酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、胺基甲酸酯樹脂、矽酮樹脂、不飽和聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、醯亞胺樹脂、醯胺醯亞胺樹脂等熱硬化性樹脂。用於樹脂部的樹脂可為一種，亦可為兩種以上。就電氣絕緣性與接著性的觀點而言，用於樹脂部的樹脂較佳為包含選自由環氧樹脂、矽酮樹脂、醯胺醯亞胺樹脂及胺基甲酸酯樹脂所組成的群組中的至少一種，就耐濕性的觀點而言，較佳為包含選自由環氧樹脂、丙烯酸樹脂及醯胺醯亞胺樹脂所組成的群組中的至少一種。用於樹脂部的樹脂可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0044】 其中，樹脂組成物較佳為包含環氧樹脂、硬化劑、以及無機填充材的環氧樹脂組成物（以下，於本揭示中亦簡稱為「環氧樹脂組成物」）。以下，對環氧樹脂組成物中可含有的各成分進行說明。

【0045】 -環氧樹脂-

環氧樹脂組成物中所含的環氧樹脂的種類並無特別限制。例如可列舉：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、經氫化的雙酚 A 型環氧樹脂、經氫化的雙酚 AD 型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、以及被稱為反應性稀釋劑的僅有一個環氧基的環氧樹脂。環氧樹脂可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0046】 其中，就熱傳導性提升的觀點而言，環氧樹脂較佳為包

含有液晶原骨架的環氧樹脂。具有液晶原骨架的環氧樹脂可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。環氧樹脂可為具有液晶原骨架的環氧樹脂與不具有液晶原骨架的環氧樹脂的組合，亦可為包含具有液晶原骨架的環氧樹脂的環氧樹脂。於環氧樹脂包含具有液晶原骨架的環氧樹脂的情況下，不具有液晶原骨架的環氧樹脂的含量相對於環氧樹脂的總量，可為 10 質量%以下，亦可為 5 質量%以下，亦可為 2 質量%以下，亦可為 0 質量%。

【0047】 於環氧樹脂組成物含有具有液晶原骨架的環氧樹脂與不具有液晶原骨架的環氧樹脂作為環氧樹脂的情況下，相對於環氧樹脂的總量而言的具有液晶原骨架的環氧樹脂的含量可藉由使用具備紫外（ultraviolet，UV）光譜檢測器及質譜檢測器的液相層析儀實施的液相層析法進行測定。

【0048】 於本揭示中，所謂「液晶原骨架」，表示有可能表現出液晶性的分子結構。具體而言可列舉：聯苯骨架、苯甲酸苯酯骨架、苯甲酸環己酯骨架、偶氮苯骨架、芪（stilbene）骨架、該些的衍生物等。具有液晶原骨架的環氧樹脂有如下傾向：於硬化時容易形成高級結構，且於使其硬化的情況下，可達成更高的熱傳導率。

【0049】 此處，所謂高級結構，是指其構成要素微觀地排列的狀態，例如結晶相及液晶相符合。關於是否存在此種高級結構，能夠藉由利用偏光顯微鏡的觀察而容易地判斷。即，於正交尼科耳（crossed nicols）狀態下的觀察中，於看到由偏光消除引起的干涉

圖案的情況下，可判斷為存在高級結構。

高級結構通常呈島狀存在於樹脂中，並形成域（domain）結構。而且，將形成域結構的島的各者稱為高級結構體。構成高級結構體的結構單元彼此一般而言藉由共價鍵加以鍵結。

【0050】 源於液晶原骨架的規則性高的高級結構中有向列型結構（nematic structure）、層列型結構（smectic structure）等。向列型結構為分子長軸朝向相同方向且僅具有配相秩序的結晶結構。相對於此，層列型結構為除配相秩序以外亦具有一維的位置的秩序，且具有一定週期的層結構的液晶結構。另外，於層列型結構的同一週期的結構內部，層結構的週期的方向相同。即，關於分子的秩序性，層列型結構較向列型結構高。若秩序性高的高級結構形成於硬化物中，則可抑制作為熱傳導的介質的聲子（phonon）發生散射。因此，層列型結構較向列型結構的熱傳導性高。

即，關於分子的秩序性，層列型結構較向列型結構高，硬化物的熱傳導性亦於顯示出層列型結構的情況下變高。認為，具有液晶原骨架的環氧樹脂與硬化劑反應而形成層列型結構，藉此，於製成硬化物時，可發揮高的熱傳導性。

【0051】 關於是否使用環氧樹脂組成物形成了層列型結構，可藉由下述方法判斷。

使用 $\text{CuK}\alpha 1$ 射線，於管電壓 40 kV、管電流 20 mA、 2θ 為 $0.5^\circ \sim 30^\circ$ 的範圍內，使用 X 射線分析裝置（例如理學（Rigaku）股份有限公司製造）進行 X 射線繞射測定。於 2θ 為 $1^\circ \sim 10^\circ$ 的範圍內

存在繞射峰值的情況下，判斷為週期結構包含層列型結構。再者，於具有源於液晶原骨架的規則性高的高級結構的情況下，於 2θ 為 $1^\circ \sim 30^\circ$ 的範圍內出現繞射峰值。

【0052】 就兼顧處理（handling）性及製成硬化物時的熱傳導性的觀點而言，具有液晶原骨架的環氧樹脂的環氧當量較佳為 150 g/eq \sim 500 g/eq，更佳為 150 g/eq \sim 450 g/eq，進而佳為 200 g/eq \sim 450 g/eq，特佳為 230 g/eq \sim 400 g/eq，極佳為 250 g/eq \sim 370 g/eq。若環氧當量為 150 g/eq 以上，則環氧樹脂的結晶性不會變得過高，因此，有處理性難以降低的傾向。另一方面，若環氧當量為 500 g/eq 以下，則環氧樹脂的交聯密度難以降低，因此，有製成硬化物時的熱傳導性變高的傾向。

環氧當量是依據日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）K7236：2009 並藉由過氯酸滴定法進行測定。

【0053】 另外，就兼顧處理性及製成硬化物時的熱傳導性的觀點而言，具有液晶原骨架的環氧樹脂的凝膠滲透層析（Gel Permeation Chromatography，GPC）測定中的數量平均分子量（Mn）較佳為 400 \sim 2500，更佳為 450 \sim 2000，進而佳為 500 \sim 1800。若環氧樹脂的 Mn 為 400 以上，則環氧樹脂的結晶性不會變得過高，因此，有處理性難以降低的傾向。若環氧樹脂的 Mn 為 2500 以下，則環氧樹脂的交聯密度難以降低，因此，有製成硬化物時的熱傳導性變高的傾向。

【0054】 關於本揭示中的 GPC 測定，使用東曹股份有限公司製

造的「G2000HXL」及「3000HXL」作為分析用 GPC 管柱，移動相使用四氫呋喃，將試樣濃度設為 0.2 質量%並將流速設為 1.0 ml/min 來進行測定。使用聚苯乙烯標準樣品製作校準曲線，並以聚苯乙烯換算值計算 M_n 。

【0055】 具有液晶原骨架的環氧樹脂可包含具有液晶原骨架的環氧化合物，亦可包含使具有液晶原骨架的環氧化合物聚合所得的反應物。作為使具有液晶原骨架的環氧化合物聚合所得的反應物，可為具有液晶原骨架的環氧化合物彼此的反應物，亦可為藉由硬化劑等使具有液晶原骨架的環氧化合物的一部分部分地進行反應而成的預聚物的狀態。用於預聚物化的硬化劑可為與環氧樹脂組成物中所含有的硬化劑相同者，亦可為不同者。存在若使具有液晶原骨架的環氧化合物進行部分聚合，則成形性提升的情況。

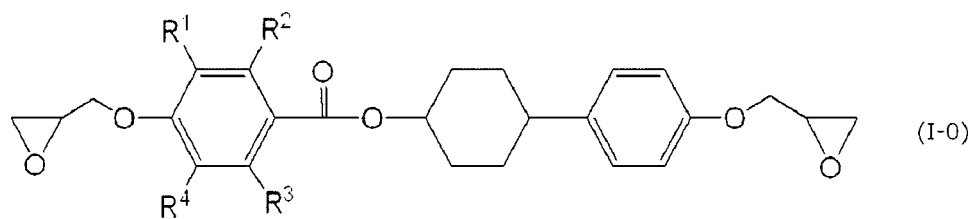
【0056】 具有液晶原骨架的環氧化合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。具有液晶原骨架的環氧化合物的具體例例如記載於日本專利第 4118691 號公報中。以下示出具有液晶原骨架的環氧化合物的具體例，但具有液晶原骨架的環氧化合物不限定於該些。

【0057】 作為具有液晶原骨架的環氧化合物，可列舉：1-(3-甲基-4-氧雜環丙基甲氧基苯基)-4-(4-氧雜環丙基甲氧基苯基)-1-環己烯、1-(3-甲基-4-氧雜環丙基甲氧基苯基)-4-(4-氧雜環丙基甲氧基苯基)-苯、4-{4-(2,3-環氧丙氧基)苯基}環己基=4-(2,3-環氧丙氧基)苯甲酸酯等。該些環氧化合物中，就提升熱傳導率的觀點而言，較佳為使用選自由 1-(3-甲基-4-氧雜環丙基甲氧基苯基)-4-(4-氧雜

環丙基甲氧基苯基)-苯及 4-{4-(2,3-環氧丙氧基)苯基}環己基 =4-(2,3-環氧丙氧基)苯甲酸酯所組成的群組中的至少一種。

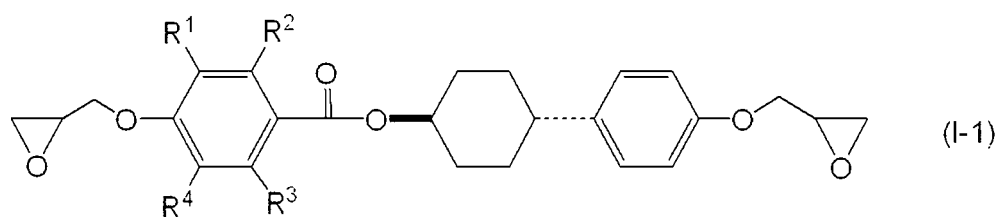
【0058】 進而就樹脂組成物的流動性提升的觀點而言，具有液晶原骨架的環氧化合物較佳為如下的環氧化合物：於自結晶相朝液晶相進行相轉移時，單獨地形成秩序性低的向列型結構，但若進行預聚物化，則形成秩序性更高的層列型結構。作為此種環氧化合物，具有液晶原骨架的環氧化合物較佳為包含下述通式 (I-0) 所表示的化合物。

【0059】 [化 2]



【0060】 於通式 (I-0) 所表示的化合物中，較佳為下述通式 (I-1) 所表示的化合物。

【0061】 [化 3]



【0062】 通式 (I-0) 及通式 (I-1) 中， $R^1 \sim R^4$ 分別獨立地表示

氫原子或碳數 1~3 的烷基。

【0063】 通式 (I-0) 及通式 (I-1) 中， $R^1 \sim R^4$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~3 的烷基，較佳為氫原子或碳數 1~2 的烷基，更佳為氫原子或甲基，進而佳為氫原子。

進而，較佳為 $R^1 \sim R^4$ 中的 2 個~4 個為氫原子，更佳為 3 個或 4 個為氫原子，進而佳為 4 個全部為氫原子。於 $R^1 \sim R^4$ 中的任一者為碳數 1~3 的烷基的情況下，較佳為 R^1 及 R^4 的至少一者為碳數 1~3 的烷基。

【0064】 具有液晶原骨架的環氧樹脂中的自結晶相朝液晶相進行相轉移的相轉移溫度較佳為 140°C 以下，更佳為 135°C 以下。若使用具有液晶原骨架且相轉移溫度為 140°C 以下的環氧樹脂作為環氧樹脂，則有進行硬化時發揮更高的熱傳導性的傾向。其原因雖不明確，但認為原因在於：於製作環氧樹脂組成物時環氧樹脂變得容易熔融，因此，藉由混合而環氧樹脂組成物變得容易均質化，結果，關於液晶相的生成而偏集得到抑制。

【0065】 相轉移溫度可使用示差掃描熱量 (DSC) 測定裝置 (例如，珀金埃爾默 (PerkinElmer) 製造的皮瑞斯 (Pyris) 1) 進行測定。具體而言，於升溫速度 20°C/min、測定溫度範圍 25°C~350°C、流量 20±5 ml/min 的氮氣環境下的條件下，進行密閉於鋁盤中的 3 mg~5 mg 的試樣的示差掃描熱量測定，並作為發生伴隨相轉移的能量變化 (吸熱反應) 的溫度進行測定。將所述測定中獲得的圖表的一例示於圖 5。將圖 5 中出現的吸熱反應峰值的溫度設為

相轉移溫度。

【0066】 一般而言，具有液晶原骨架的環氧化合物有相轉移溫度高的傾向。特別是，具有秩序性高的層列型結構的環氧化合物有相轉移溫度高的傾向。此處，藉由硬化劑等使具有液晶原骨架的環氧化合物部分地進行反應並預聚物化，藉此能夠將具有液晶原骨架的環氧樹脂的相轉移溫度設為 140°C 以下。具有液晶原骨架的環氧化合物的相轉移溫度可為 140°C 以下，亦可超過 140°C。

【0067】 作為用於具有液晶原骨架的環氧化合物的預聚物化的硬化劑，可列舉酚化合物及胺化合物。即，具有液晶原骨架的環氧樹脂可包含酚化合物與具有液晶原骨架的環氧化合物的反應物，亦可包含胺化合物與具有液晶原骨架的環氧化合物的反應物。作為酚化合物，可列舉：於一個苯環上具有 2 個羥基作為取代基的 2 價酚化合物（以下，亦簡稱為 2 價酚化合物）、於一個苯環上具有 3 個羥基作為取代基的 3 價酚化合物（以下，亦簡稱為 3 價酚化合物）等。

【0068】 就環氧樹脂的分子量、熱傳導率、及玻璃轉移溫度（T_g）的控制的觀點而言，較佳為將 2 價酚化合物用於具有液晶原骨架的環氧化合物的預聚物化。

另外，若使具有液晶原骨架的環氧化合物與 2 價酚化合物部分地進行反應並預聚物化，則能夠降低相轉移溫度。因此，即便具有液晶原骨架的環氧化合物的相轉移溫度超過 140°C，亦容易熟練使用。一般而言，具有液晶原骨架的環氧樹脂的相轉移溫度高，

因此，有利的是使用可降低相轉移溫度的化合物進行預聚物化的手法。

【0069】 作為 2 價酚化合物，例如可列舉：兒茶酚、間苯二酚、對苯二酚、4,4'-雙酚、4,3'-雙酚、2,2'-雙酚及該些的衍生物。作為衍生物，可列舉於苯環上取代有碳數 1~8 的烷基等的化合物。該些 2 價酚化合物中，就提升熱傳導率的觀點而言，較佳為使用對苯二酚或 4,4'-雙酚。對苯二酚及 4,4'-雙酚為以成為對（para）位的位置關係的方式取代有兩個羥基的結構，因此，與具有液晶原骨架的環氧化合物反應而得的經預聚物化的環氧樹脂成為直線性結構。因此，認為分子的堆積（stacking）性高，從而容易形成高級結構。2 價酚化合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0070】 就可較佳地實現具有液晶原骨架的環氧化合物的低軟化點化與高級結構形成能力的保持、並且提高製成硬化物時的玻璃轉移溫度（T_g）的方面而言，較佳為將 3 價酚化合物用於具有液晶原骨架的環氧化合物的預聚物化。

作為 3 價酚化合物，較佳為選自由 1,2,3-三羥基苯、1,2,4-三羥基苯及 1,3,5-三羥基苯所組成的群組中的至少一者，就提升使用環氧聚合物的硬化物的熱傳導性的方面而言，更佳為選自由 1,2,4-三羥基苯及 1,3,5-三羥基苯所組成的群組中的至少一者。

【0071】 以下，對具有液晶原骨架的環氧樹脂為具有液晶原骨架的環氧化合物與酚化合物的反應物的情況下的、具有液晶原骨架的環氧樹脂的合成方法進行說明。

具有液晶原骨架的環氧樹脂例如可藉由使具有液晶原骨架的環氧化合物、酚化合物及反應觸媒溶解於合成溶媒中，且一面加熱一面攪拌而合成。即便不使用合成溶媒而使具有液晶原骨架的環氧化合物與酚化合物熔融並反應，亦能夠合成具有液晶原骨架的環氧樹脂。該情況下，加熱為高溫直至環氧樹脂熔融的溫度為止並進行反應。就安全性的觀點而言，較佳為使用合成溶媒的合成法。

【0072】 例如，於合成具有液晶原骨架的環氧化合物與 2 價酚化合物的反應物的情況下，2 價酚化合物的酚性羥基的當量數與具有液晶原骨架的環氧化合物的環氧基的當量數之比（環氧基的當量數/酚性羥基的當量數）可為 100/1～100/100，較佳為 100/10～100/50，更佳為 100/10～100/40，進而佳為 100/10～100/30。

【0073】 另外，例如於合成具有液晶原骨架的環氧化合物與 3 價酚化合物的反應物的情況下，3 價酚化合物的酚性羥基的當量數與具有液晶原骨架的環氧化合物的環氧基的當量數之比（環氧基的當量數/酚性羥基的當量數）可為 100/1～100/100，就環氧樹脂組成物的流動性以及硬化物的耐熱性及熱傳導率的觀點而言，較佳為 100/10～100/50，更佳為 100/10～100/40，進而佳為 100/10～100/30。若將 3 價酚化合物的酚性羥基的當量數與具有液晶原骨架的環氧化合物的環氧基的當量數之比（環氧基的當量數/酚性羥基的當量數）設為 100/10 以下，則有可抑制所獲得的環氧聚合物的軟化點上升的傾向，若將 E_p/Ph 設為 100/40 以上，則有可抑制由

交聯密度的降低所致的硬化物的耐熱性惡化、且抑制硬化物的熱傳導性降低的傾向。

【0074】 作為合成溶媒，只要為可加溫至為了進行具有液晶原骨架的環氧化合物與酚化合物的反應而需要的溫度的溶媒，則並無特別限制。作為具體例，可列舉：環己酮、環戊酮、乳酸乙酯、丙二醇單甲醚、N-甲基吡咯啉酮等。

【0075】 合成溶媒的量較佳為於反應溫度下，可將具有液晶原骨架的環氧化合物、酚化合物及反應觸媒全部溶解的量。溶解性因反應前的原料種類、溶媒種類等而不同，但較佳為將裝入固體成分濃度設為 20 質量%～60 質量%。若設為此種合成溶媒的量，則有合成後的樹脂溶液黏度成為較佳範圍的傾向。

【0076】 反應觸媒的種類並無特別限定，就反應速度、反應溫度、儲存穩定性等觀點而言，可選擇適當的反應觸媒。作為反應觸媒的具體例，可列舉：咪唑系化合物、有機磷系化合物、三級胺、四級銨鹽等。該些反應觸媒可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。其中，就耐熱性的觀點而言，較佳為選自由以下的化合物所組成的群組中的至少一者：有機磷化合物；對有機磷化合物加成馬來酸酐、醜化合物（1,4-苯醌、2,5-甲苯醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、苯基-1,4-苯醌等）、重氮苯基甲烷、酚樹脂等具有 π 鍵的化合物而成的具有分子內極化的化合物；以及有機磷化合物與有機硼化合物（四苯基硼酸鹽、四對甲苯基硼酸鹽、四

正丁基硼酸鹽等)的錯合物。

【0077】 作為有機磷化合物，可列舉：三苯基磷、二苯基(對甲苯基)磷、三(烷基苯基)磷、三(烷氧基苯基)磷、三(烷基烷氧基苯基)磷、三(二烷基苯基)磷、三(三烷基苯基)磷、三(四烷基苯基)磷、三(二烷氧基苯基)磷、三(三烷氧基苯基)磷、三(四烷氧基苯基)磷、三烷基磷、二烷基芳基磷、烷基二芳基磷等。

【0078】 反應觸媒的量並無特別限制。就反應速度及儲存穩定性的觀點而言，相對於具有液晶原骨架的環氧化合物與酚化化合物的合計質量，較佳為 0.1 質量%~3.0 質量%，更佳為 0.5 質量%~2.0 質量%。

【0079】 具有液晶原骨架的環氧化合物與酚化化合物的反應物若為少量規模 (scale)，則可使用玻璃製的燒瓶進行合成，若為大量規模，則可使用不鏽鋼製的合成釜進行合成。具體的合成方法例如如下所述。首先，將具有液晶原骨架的環氧化合物投入至燒瓶或合成釜中，放入合成溶媒，並藉由油浴或熱媒來加溫至反應溫度為止，將具有液晶原骨架的環氧化合物溶解。向其中投入酚化合物，確認到於合成溶媒中充分溶解後投入反應觸媒，開始進行反應。若於反應時間之後取出反應溶液，則獲得具有液晶原骨架的環氧化合物與酚化化合物的反應物溶液。另外，若於燒瓶內或合成釜內，於加溫條件下並於減壓下將合成溶媒蒸餾去除，則於室溫 (例如 25℃) 下以固體形式獲得具有液晶原骨架的環氧化合物與酚化化合物的反應物。

【0080】 反應溫度若為於反應觸媒的存在下進行環氧基與酚性羥基的反應的溫度，則無限制，例如較佳為 100°C ~ 180°C 的範圍，更佳為 120°C ~ 170°C 的範圍。藉由將反應溫度設為 100°C 以上，有可進一步縮短直至反應完成為止的時間的傾向。另一方面，藉由將反應溫度設為 180°C 以下，有抑制凝膠化的傾向。

【0081】 具有液晶原骨架的環氧樹脂較佳為包含具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體作為經預聚物化的環氧樹脂。具有液晶原骨架的環氧樹脂除具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體以外，亦可進而包含選自由具有液晶原骨架的環氧化合物（單量體）及具有液晶原骨架的環氧化合物的多聚體所組成的群組中的至少一者。具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體及多聚體可為具有液晶原骨架的環氧樹脂彼此的反應物，亦可為藉由硬化劑等使具有液晶原骨架的環氧化合物進行反應而得的反應物。用於二聚體化及多聚體化的硬化劑可為與環氧樹脂組成物中所含有的硬化劑相同者，亦可為不同者。

【0082】 分子結構中具有液晶原骨架的環氧化合物一般而言有容易結晶化、且與通用的環氧化合物相比熔融溫度高的傾向。但是，藉由使此種環氧化合物進行部分聚合而製成二聚體，結晶化得到抑制。其結果為，有處理性提升的傾向。

【0083】 作為用於環氧化合物的二聚體化或多聚體化的硬化劑，例如可列舉作為用於具有液晶原骨架的環氧化合物的預聚物化的硬化劑而於上文中敘述的酚化合物及胺化合物，其具體例亦

與所述者相同。

【0084】 於具有液晶原骨架的環氧樹脂包含具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體的情況下，具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體於具有液晶原骨架的環氧樹脂總量中所佔的比例較佳為 15 質量%~28 質量%，更佳為 20 質量%~27 質量%，進而佳為 22 質量%~25 質量%。

【0085】 若具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體的比例為 15 質量%以上，則有柔軟性等處理性優異的傾向。另外，若具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體的比例為 28 質量%以下，則有製成硬化物時交聯密度的降低得到抑制、且將所獲得的硬化物的熱傳導性及玻璃轉移溫度（ T_g ）維持得高的傾向。

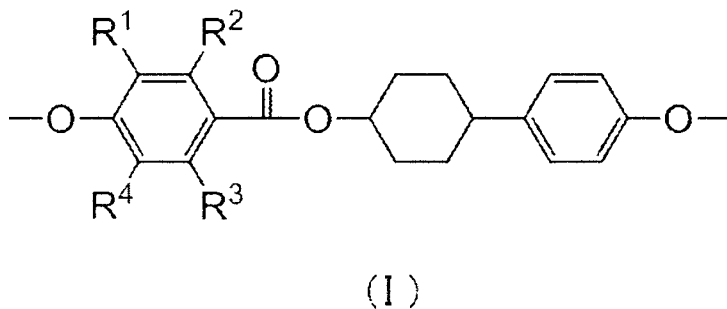
【0086】 具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體於具有液晶原骨架的環氧樹脂總量中所佔的比例可藉由反相液相層析（**Reversed Phase Liquid Chromatography, RPLC**）測定而求出。

【0087】 本揭示中的 RPLC 測定是使用關東化學股份有限公司製造的「邁特希（**Mightysil**）RP-18」作為分析用 RPLC 管柱，並利用梯度（**gradient**）法使溶離液的混合比（體積基準）自乙腈/四氫呋喃/水=20/5/75 經過乙腈/四氫呋喃=80/20（自開始起 20 分鐘）而連續地變化為乙腈/四氫呋喃=50/50（自開始起 35 分鐘）來進行。另外，將流速設為 1.0 ml/min。於本揭示中，檢測 280 nm 的波長下的吸光度，將所檢測到的所有峰值的總面積設為 100，求出各個符合的峰值中的面積的比率，並將該值設為環氧樹脂中的各

化合物的含有率[質量%]。

【0088】 其中，具有液晶原骨架的環氧樹脂較佳為包含所述通式 (I-0) 所表示的化合物的二聚體（以下，亦稱為「特定二聚體化合物」）作為具有液晶原骨架的環氧化化合物的二聚體。特定二聚體化合物為通式 (I-0) 所表示的化合物的二聚體，因此，於一個分子中具有兩個下述通式 (I) 所表示的結構單元。

【0089】 [化 4]



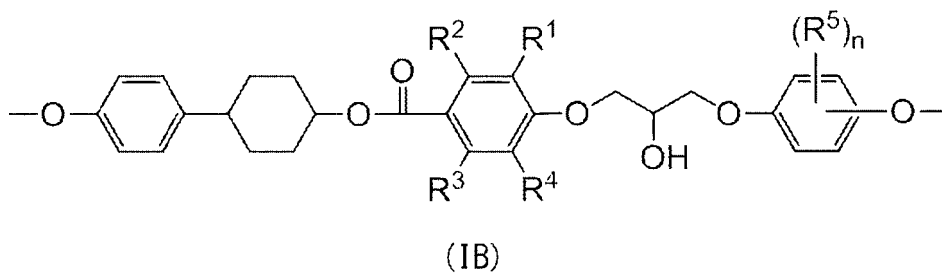
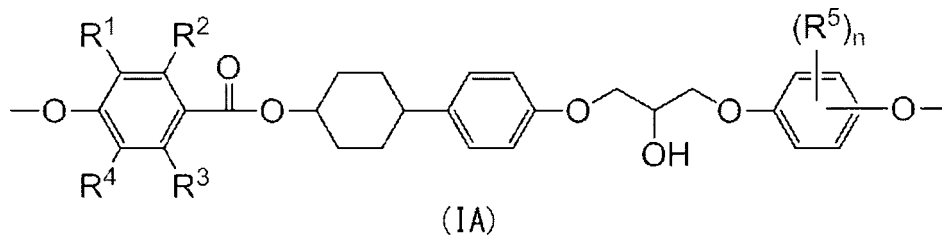
【0090】 通式 (I) 中， $R^1 \sim R^4$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1 ~ 3 的烷基。

【0091】 通式 (I) 中， $R^1 \sim R^4$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1 ~ 3 的烷基，較佳為氫原子或碳數 1 ~ 2 的烷基，更佳為氫原子或甲基，進而佳為氫原子。

進而，較佳為 $R^1 \sim R^4$ 中的 2 個 ~ 4 個為氫原子，更佳為 3 個或 4 個為氫原子，進而佳為 4 個全部為氫原子。於 $R^1 \sim R^4$ 中的任一者為碳數 1 ~ 3 的烷基的情況下，較佳為 R^1 及 R^4 的至少一者為碳數 1 ~ 3 的烷基。

【0092】 特定二聚體化合物較佳為具有選自由下述通式 (IA) 所表示的結構單元及下述通式 (IB) 所表示的結構單元所組成的群組中的至少一個結構單元。

【0093】 [化 5]



【0094】 通式 (IA) 及通式 (IB) 中， $R^1 \sim R^4$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~3 的烷基， R^5 分別獨立地表示碳數 1~8 的烷基。 n 表示 0~4 的整數。

【0095】 通式 (IA) 及通式 (IB) 中的 $R^1 \sim R^4$ 的具體例與通式 (I) 中的 $R^1 \sim R^4$ 相同，其較佳範圍亦相同。

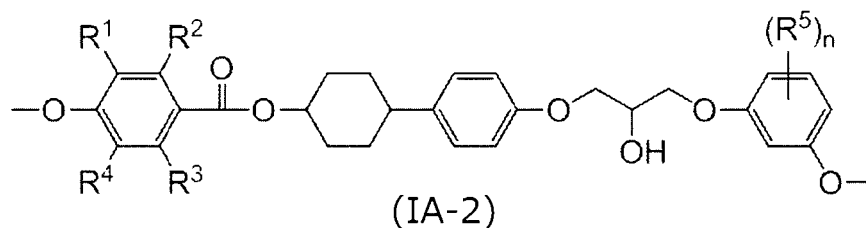
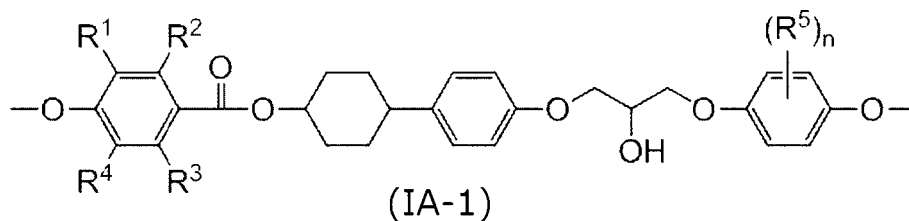
【0096】 通式 (IA) 及通式 (IB) 中， R^5 分別獨立地表示碳數 1~8 的烷基，較佳為碳數 1~3 的烷基，更佳為甲基。

通式 (IA) 及通式 (IB) 中， n 表示 0~4 的整數，較佳為 0~2 的整數，更佳為 0~1 的整數，進而佳為 0。即，通式 (IA)

及通式 (IB) 中，標有 R^5 的苯環較佳為具有 2 個～4 個氫原子，更佳為具有 3 個或 4 個氫原子，進而佳為具有 4 個氫原子。

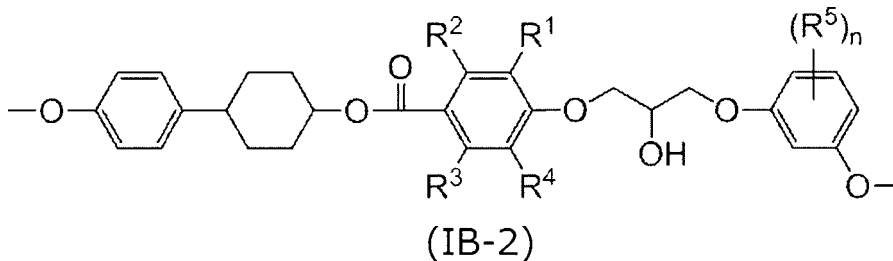
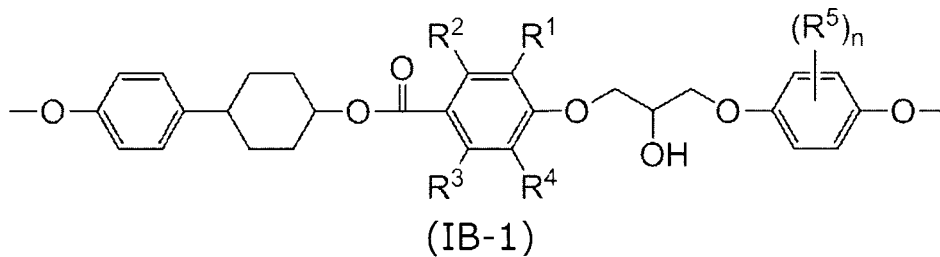
【0097】 通式 (IA) 所表示的結構單元較佳為包含選自由下述通式 (IA-1) 所表示的結構單元及下述通式 (IA-2) 所表示的結構單元所組成的群組中的至少一個結構單元，更佳為包含下述通式 (IA-1) 所表示的結構單元。

【0098】 [化 6]



【0099】 通式 (IB) 所表示的結構單元較佳為包含選自由下述通式 (IB-1) 所表示的結構單元及下述通式 (IB-2) 所表示的結構單元所組成的群組中的至少一個結構單元，更佳為包含下述通式 (IB-1) 所表示的結構單元。

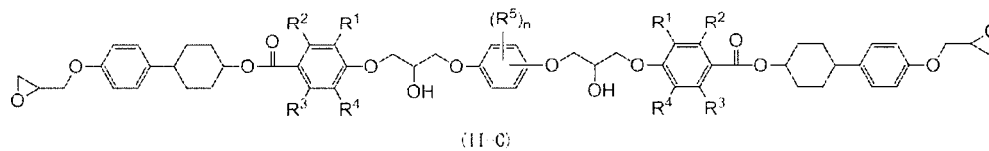
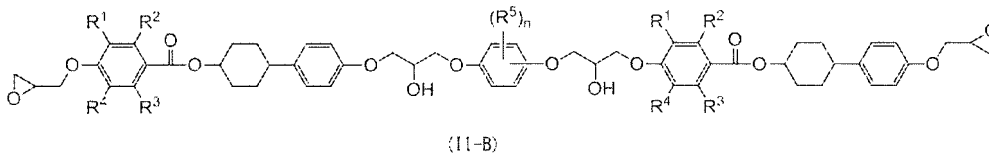
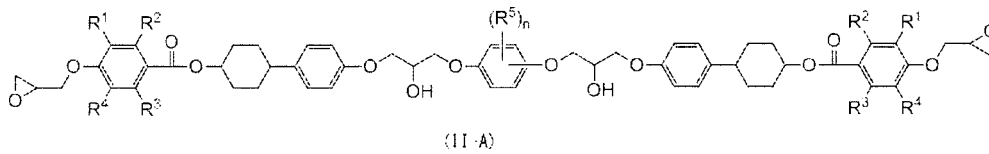
【0100】 [化 7]



【0101】 通式 (IA-1)、通式 (IA-2)、通式 (IB-1) 及通式 (IB-2) 中的 $R^1 \sim R^5$ 及 n 的具體例與通式 (IA) 及通式 (IB) 中的 $R^1 \sim R^5$ 及 n 相同，其較佳範圍亦相同。

【0102】 作為特定二聚體化合物的具體例，可列舉：下述通式 (II-A) 所表示的化合物、下述通式 (II-B) 所表示的化合物、下述通式 (II-C) 所表示的化合物等。特定二聚體化合物較佳為包含選自由下述通式 (II-A) 所表示的化合物、下述通式 (II-B) 所表示的化合物及下述通式 (II-C) 所表示的化合物所組成的群組中的至少一個化合物。

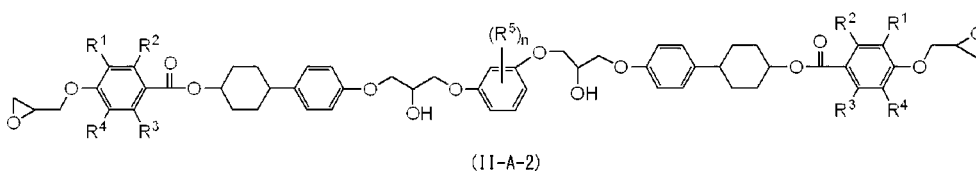
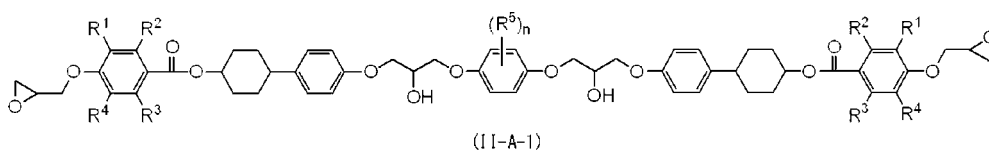
【0103】 [化 8]



【0104】 通式 (II-A)、通式 (II-B) 及通式 (II-C) 中的 $R^1 \sim R^5$ 及 n 的具體例與通式 (IA) 及通式 (IB) 中的 $R^1 \sim R^5$ 及 n 相同，其較佳範圍亦相同。

【0105】 通式 (II-A) 所表示的化合物較佳為包含下述通式 (II-A-1) 所表示的化合物及下述通式 (II-A-2) 所表示的化合物，更佳為包含下述通式 (II-A-1) 所表示的化合物。

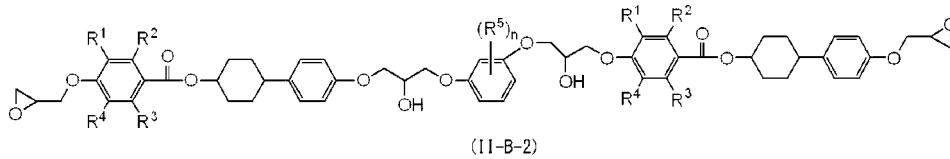
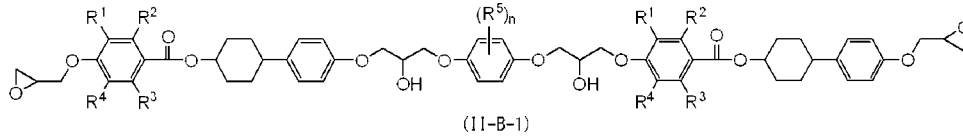
【0106】 [化 9]



【0107】 通式 (II-B) 所表示的化合物較佳為包含下述通式 (II-B-1) 所表示的化合物及下述通式 (II-B-2) 所表示的化合物，

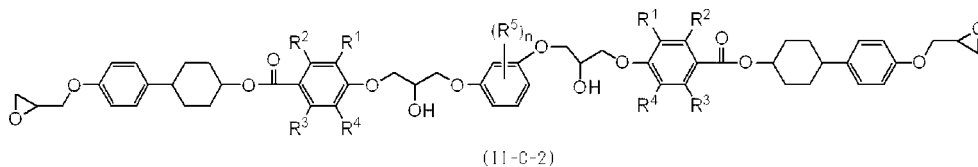
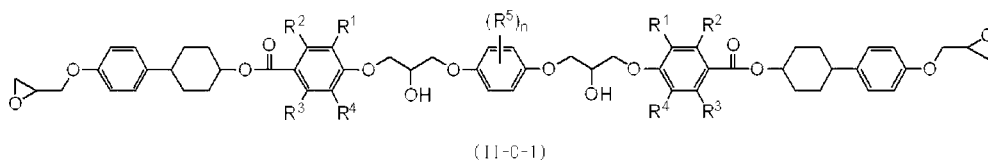
更佳為包含下述通式 (II-B-1) 所表示的化合物。

【0108】 [化 10]



【0109】 通式 (II-C) 所表示的化合物較佳為包含下述通式 (II-C-1) 所表示的化合物及下述通式 (II-C-2) 所表示的化合物，更佳為包含下述通式 (II-C-1) 所表示的化合物。

【0110】 [化 11]



【0111】 通式 (II-A-1)、通式 (II-A-2)、通式 (II-B-1)、通式 (II-B-2)、通式 (II-C-1) 及通式 (II-C-2) 中的 $R^1 \sim R^5$ 及 n 的具體例與通式 (IA) 及通式 (IB) 中的 $R^1 \sim R^5$ 及 n 相同，其較佳範圍亦相同。

【0112】 特定二聚體化合物較佳為包含選自由通式 (II-A-1) 所表示的化合物、通式 (II-B-1) 所表示的化合物及通式 (II-C-1) 所表示的化合物所組成的群組中的至少一個化合物。

【0113】 特定二聚體化合物的結構可藉由使如下結構的分子量與目標化合物的分子量對照來決定，所述結構推定為由合成環氧樹脂時所使用的所述通式 (I-0) 所表示的化合物、與酚化合物等硬化劑的反應而得，所述目標化合物的分子量是藉由使用具有 UV 光譜檢測器及質譜檢測器的液相層析儀實施的液相層析法而求出。

【0114】 於液相層析法中，例如使用日立製作所股份有限公司製造的「拉庫勒姆 (LaChrom) II C18」作為分析用管柱，使用四氫呋喃作為溶離液，以 1.0 ml/min 的流速進行測定。於 UV 光譜檢測器中檢測 280 nm 的波長中的吸光度。於質譜檢測器中，於 2700 V 的離子化電壓下進行檢測。

【0115】 具有液晶原骨架的環氧樹脂除具有液晶原骨架的環氧化化合物的二聚體以外，亦可進而包含具有液晶原骨架的環氧化化合物的多聚體。具有液晶原骨架的環氧化化合物的多聚體中的、具有液晶原骨架的環氧化化合物的結構單元的數量為 3 以上，作為平均值，較佳為 5 以下，更佳為 4 以下，進而佳為 3。

【0116】 作為具有液晶原骨架的環氧化化合物的多聚體，可列舉通式 (I-0) 所表示的化合物的多聚體（以下，亦稱為「特定多聚體化合物」）。特定多聚體化合物為通式 (I-0) 所表示的化合物的多

聚體，且於一個分子中具有 3 個以上的通式 (I) 所表示的結構單元。關於特定多聚體化合物中的通式 (I) 所表示的結構單元的數量，作為平均值，較佳為 5 以下，更佳為 4 以下，進而佳為 3。

【0117】 特定多聚體化合物較佳為具有選自由所述通式 (IA) 所表示的結構單元及通式 (IB) 所表示的結構單元所組成的群組中的至少一個結構單元的特定多聚體化合物。

特定多聚體化合物中的通式 (IA) 所表示的結構單元較佳為包含選自由通式 (IA-1) 所表示的結構單元及通式 (IA-2) 所表示的結構單元所組成的群組中的至少一個結構單元，更佳為包含通式 (IA-1) 所表示的結構單元。

特定多聚體化合物中的通式 (IB) 所表示的結構單元較佳為包含選自由通式 (IB-1) 所表示的結構單元及通式 (IB-2) 所表示的結構單元所組成的群組中的至少一個結構單元，更佳為包含通式 (IB-1) 所表示的結構單元。

【0118】 具有液晶原骨架的環氧樹脂除具有液晶原骨架的環氧化化合物的二聚體以外，亦可進而包含具有液晶原骨架的環氧化化合物 (單量體)。於具有液晶原骨架的環氧樹脂除具有液晶原骨架的環氧化化合物的二聚體以外亦包含具有液晶原骨架的環氧化化合物的情況下，具有液晶原骨架的環氧化化合物於具有液晶原骨架的環氧樹脂總量中所佔的比例較佳為 57 質量%~80 質量%，更佳為 59 質量%~74 質量%，進而佳為 62 質量%~70 質量%。若具有液晶原骨架的環氧化化合物的比例為 57 質量%以上，則有製成硬化物時

交聯密度不易降低、且熱傳導性及 T_g 優異的傾向。另一方面，若具有液晶原骨架的環氧化合物的比例為 80 質量%以下，則有柔軟性等處理性優異的傾向。

【0119】 作為具有液晶原骨架的環氧化合物，可列舉通式 (I-0) 所表示的化合物等作為具有液晶原骨架的環氧化合物而於上文中敘述的化合物。

【0120】 於具有液晶原骨架的環氧樹脂包含具有液晶原骨架的環氧化合物的二聚體的情況下，具有液晶原骨架的環氧樹脂例如可使具有液晶原骨架的環氧化合物、酚化合物及反應觸媒溶解於合成溶媒中，且一面加熱一面攪拌而合成。關於具體的合成方法的例子，如作為「具有液晶原骨架的環氧樹脂為具有液晶原骨架的環氧化合物與酚化合物的反應物的情況下的、具有液晶原骨架的環氧樹脂的合成方法」而於上文中所敘述般。

【0121】 -硬化劑-

環氧樹脂組成物含有硬化劑。作為硬化劑，可無特別限制地使用本領域中通常所使用者。作為硬化劑，可列舉酸酐系硬化劑、胺系硬化劑、酚系硬化劑、硫醇系硬化劑等加成聚合型硬化劑，此外可列舉咪唑等潛伏性硬化劑等。就耐熱性及密接性的觀點而言，較佳為胺系硬化劑或酚系硬化劑。就保存穩定性的觀點而言，較佳為酚系硬化劑。另外，就獲得高韌性的硬化物的觀點而言，較佳為胺系硬化劑。硬化劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0122】 作為酚系硬化劑，可無特別限制地使用通常所使用者。

例如可使用酚化合物、以及使酚化合物酚醛清漆化而成的酚樹脂。酚系硬化劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

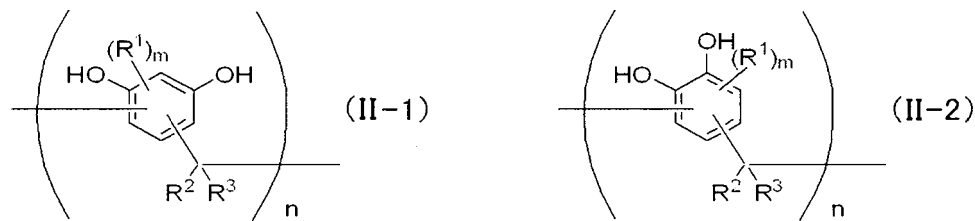
【0123】 作為酚化合物，可列舉：苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚等單官能的酚化合物；兒茶酚、間苯二酚、對苯二酚等二官能的酚化合物；1,2,3-三羥基苯、1,2,4-三羥基苯、1,3,5-三羥基苯等三官能的酚化合物；等。另外，作為酚樹脂，可列舉利用亞甲基鏈等將該些酚化合物連結且酚醛清漆化而成的苯酚酚醛清漆樹脂。

【0124】 作為酚系硬化劑，就熱傳導性的觀點而言，較佳為兒茶酚、間苯二酚、對苯二酚等二官能的酚化合物、或者利用亞甲基鏈將二官能的酚化合物連結而成的苯酚酚醛清漆樹脂，就耐熱性的觀點而言，更佳為利用亞甲基鏈將二官能的酚化合物連結而成的苯酚酚醛清漆樹脂。

【0125】 作為苯酚酚醛清漆樹脂，可列舉：甲酚酚醛清漆樹脂、兒茶酚酚醛清漆樹脂、間苯二酚酚醛清漆樹脂、對苯二酚酚醛清漆樹脂等的使一種酚化合物酚醛清漆化而成的樹脂；兒茶酚間苯二酚酚醛清漆樹脂、間苯二酚對苯二酚酚醛清漆樹脂等的使兩種以上的酚化合物酚醛清漆化而成的樹脂；等。

【0126】 於使用苯酚酚醛清漆樹脂作為酚系硬化劑的情況下，較佳為包含具有選自由下述通式（II-1）及下述通式（II-2）所組成的群組中的至少一者所表示的結構單元的化合物。

【0127】 [化 12]



【0128】 通式 (II-1) 及通式 (II-2) 中， R^1 分別獨立地表示烷基、芳基或芳烷基。 R^1 所表示的烷基、芳基及芳烷基亦可進而具有取代基。作為該取代基，可列舉：烷基（其中，將 R^1 為烷基的情況除外）、芳基、鹵素原子、羥基等。 m 分別獨立地表示 0~2 的整數，於 m 為 2 的情況下，兩個 R^1 可相同，亦可不同。 m 分別獨立地較佳為 0 或 1，更佳為 0。另外， n 分別獨立地表示 1~7 的整數。

【0129】 通式 (II-1) 及通式 (II-2) 中， R^2 及 R^3 分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或芳烷基。 R^2 及 R^3 所表示的烷基、芳基及芳烷基亦可進而具有取代基。作為該取代基，可列舉：烷基（其中，將 R^2 或 R^3 為烷基的情況除外）、芳基、鹵素原子、羥基等。

【0130】 作為通式 (II-1) 及通式 (II-2) 中的 R^2 及 R^3 ，就保存穩定性與熱傳導性的觀點而言，較佳為氫原子、烷基或芳基，更佳為氫原子、碳數 1~4 的烷基或碳數 6~12 的芳基，進而佳為氫原子。

【0131】 於具有通式 (II-1) 所表示的結構單元的化合物包含源於間苯二酚以外的酚化合物的部分結構的情況下，作為源於間苯二酚以外的酚化合物的部分結構，就熱傳導性及接著性的觀點而

言，較佳為源於選自由苯酚、甲酚、兒茶酚、對苯二酚、1,2,3-三羥基苯、1,2,4-三羥基苯及 1,3,5-三羥基苯所組成的群組中的至少一種的部分結構，更佳為源於選自兒茶酚及對苯二酚中的至少一種的部分結構。

【0132】 於具有通式 (II-2) 所表示的結構單元的化合物包含源於兒茶酚以外的酚化合物的部分結構的情況下，作為源於兒茶酚以外的酚化合物的部分結構，就熱傳導性及接著性的觀點而言，較佳為源於選自由苯酚、甲酚、間苯二酚、對苯二酚、1,2,3-三羥基苯、1,2,4-三羥基苯及 1,3,5-三羥基苯所組成的群組中的至少一種的部分結構，更佳為源於選自間苯二酚及對苯二酚中的至少一種的部分結構。

【0133】 此處，所謂源於酚化合物的部分結構，是指自酚化合物的苯環部分去除 1 個或 2 個氫原子而構成的 1 價或 2 價的基。再者，氫原子的去除位置並無特別限定。

【0134】 另外，於具有通式 (II-1) 所表示的結構單元的化合物中，關於源於間苯二酚的部分結構的含有比率，並無特別限制。就彈性係數的觀點而言，相對於具有通式 (II-1) 所表示的結構單元的化合物的總質量而言的源於間苯二酚的部分結構的含有比率較佳為 55 質量%以上，就硬化物的玻璃轉移溫度 (T_g) 及線膨脹係數的觀點而言，更佳為 60 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上，就熱傳導性的觀點而言，特佳為 90 質量%以上。

【0135】 另外，於具有通式 (II-2) 所表示的結構單元的化合物

中，關於源於兒茶酚的部分結構的含有比率，並無特別限制。就彈性係數的觀點而言，相對於具有通式 (II-2) 所表示的結構單元的化合物的總質量而言的源於兒茶酚的部分結構的含有比率較佳為 55 質量%以上，就硬化物的玻璃轉移溫度 (T_g) 及線膨脹係數的觀點而言，更佳為 60 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上，就熱傳導性的觀點而言，特佳為 90 質量%以上。

【0136】 具有選自由通式 (II-1) 及通式 (II-2) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構單元的化合物的分子量並無特別限制。就流動性的觀點而言，作為數量平均分子量 (M_n)，較佳為 2000 以下，更佳為 1500 以下，進而佳為 350~1500。另外，作為重量平均分子量 (M_w)，較佳為 2000 以下，更佳為 1500 以下，進而佳為 400~1500。所述 M_n 及 M_w 是藉由使用凝膠滲透層析法 (GPC) 的通常的方法進行測定。

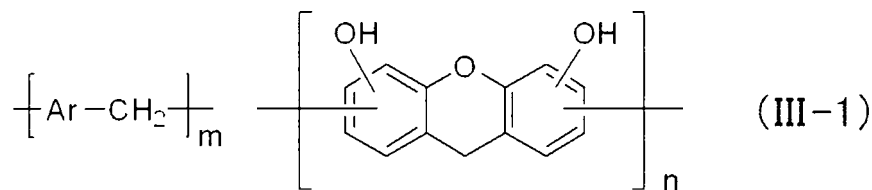
【0137】 具有選自由通式 (II-1) 及通式 (II-2) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構單元的化合物的羥基當量並無特別限制。就與耐熱性有關的交聯密度的觀點而言，羥基當量的平均值較佳為 50 g/eq~150 g/eq，更佳為 50 g/eq~120 g/eq，進而佳為 55 g/eq~120 g/eq。再者，羥基當量是指依據 JIS K0070：1992 測定所得的值。

【0138】 於使用具有選自由通式 (II-1) 及通式 (II-2) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構單元的化合物作為酚系硬化劑的情況下，具有選自由通式 (II-1) 及通式 (II-2) 所組成的群組中

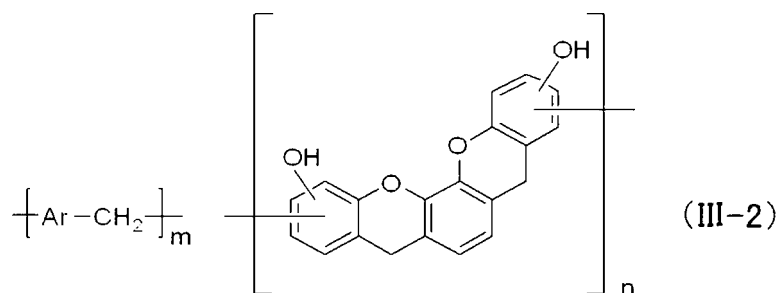
的至少一者所表示的結構單元的化合物於酚系硬化劑中所佔的比例較佳為 50 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。

【0139】 於使用苯酚酚醛清漆樹脂作為酚系硬化劑的情況下，亦較佳為苯酚酚醛清漆樹脂包含具有選自由下述通式 (III-1) ~ 下述通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物。

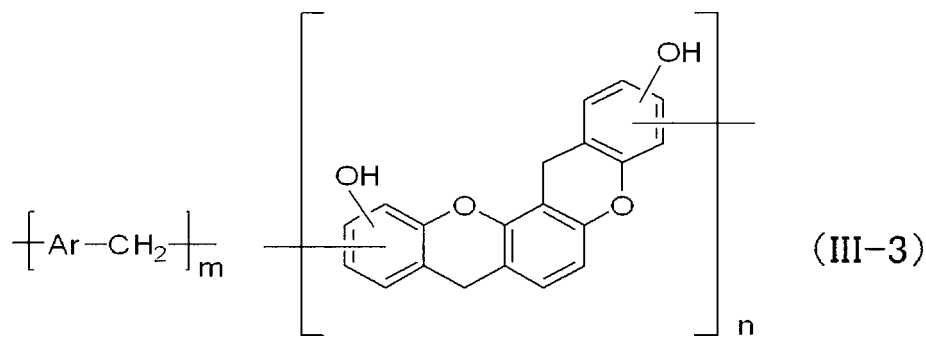
【0140】 [化 13]



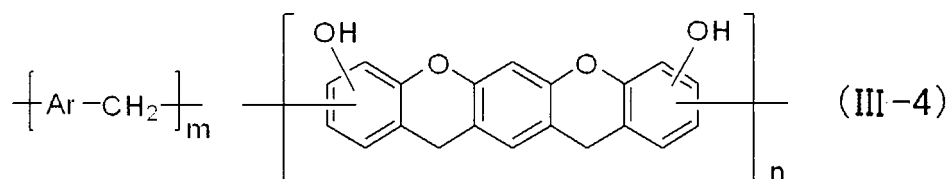
【0141】 [化 14]



【0142】 [化 15]

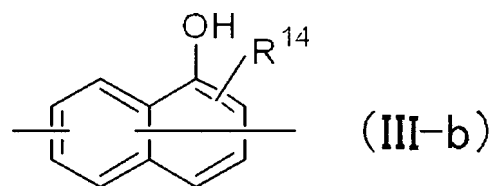
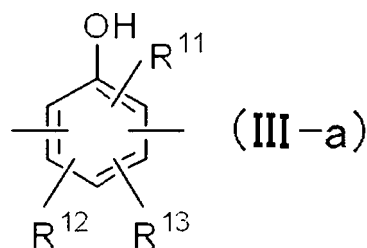


【0143】 [化 16]



【0144】 通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 中， m 及 n 分別獨立地表示正整數，且表示標有 m 或 n 的各個結構單元的數量。另外， Ar 分別獨立地表示下述通式 (III-a) 或下述通式 (III-b) 所表示的基。

【0145】 [化 17]



【0146】 通式 (III-a) 及通式 (III-b) 中， R^{11} 及 R^{14} 分別獨立地表示氫原子或羥基。 R^{12} 及 R^{13} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~8 的烷基。

【0147】 具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物能夠藉由使 2 價的酚化合物酚醛清漆化的製造方法作為副產物而生成。

【0148】 選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構可作為苯酚酚醛清漆樹脂的主鏈骨架而包含在內，或者亦可作為苯酚酚醛清漆樹脂的側鏈的一部分而包含在內。進而，構成通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 中的任一者所表示的部分結構的各個結構單元可無規地包含在內，亦可規則地包含在內，亦可呈嵌段 (block) 狀包含在內。

另外，通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 中，羥基的取代位置只要為芳香族環上，則無特別限制。

【0149】 關於通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 的各者，存在多個的 Ar 可全部為相同的原子團，亦可包含兩種以上的原子團。再者，Ar 分別獨立地表示通式 (III-a) 或通式 (III-b) 所表示的基。

【0150】 通式 (III-a) 及通式 (III-b) 中的 R^{11} 及 R^{14} 分別獨立地表示氫原子或羥基，就熱傳導性的觀點而言，較佳為羥基。另外， R^{11} 及 R^{14} 的取代位置並無特別限制。

【0151】 另外，通式 (III-a) 中的 R^{12} 及 R^{13} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~8 的烷基。作為 R^{12} 及 R^{13} 中的碳數 1~8 的烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基及辛基。另外，通式 (III-a) 中的 R^{12} 及 R^{13} 的取代位置並無特別限制。

【0152】 關於通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 中的 Ar，就達成更優異的熱傳導性的觀點而言，較佳為選自由源於二羥基苯的基（通式 (III-a) 中， R^{11} 為羥基、 R^{12} 及 R^{13} 為氫原子的基）、及源於二羥基萘的基（通式 (III-b) 中， R^{14} 為羥基的基）所組成的群組中的至少一種。

【0153】 此處，所謂「源於二羥基苯的基」，是指自二羥基苯的芳香環部分去除兩個氫原子而構成的 2 價的基，氫原子的去除位置並無特別限制。另外，關於「源於二羥基萘的基」，亦為同樣的含義。

【0154】 另外，就環氧樹脂組成物的生產性及流動性的觀點而言，Ar 更佳為源於二羥基苯的基，進而佳為選自由源於 1,2-二羥基苯（兒茶酚）的基及源於 1,3-二羥基苯（間苯二酚）的基所組成的群組中的至少一種。特別是就尤其提高熱傳導性的觀點而言，作為 Ar，較佳為包含源於間苯二酚的基。

【0155】 於具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物包含源於間苯二酚的結構單元的情況下，關於源於間苯二酚的結構單元的含有率，就彈性係數的觀點而言，較佳為於具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物的總重量中為 55 質量%以上，就硬化物的 T_g 與線膨脹係數的觀點而言，更佳為 60 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上，就熱傳導性的觀點而言，特佳為 90 質量%以上。

【0156】 關於通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 中的 m 及 n ，就流動性的觀點而言，較佳為 $m/n=20/1 \sim 1/5$ ，更佳為 $20/1 \sim 5/1$ ，進而佳為 $20/1 \sim 10/1$ 。另外，就流動性的觀點而言， $(m+n)$ 較佳為 20 以下，更佳為 15 以下，進而佳為 10 以下。再者， $(m+n)$ 的下限值並無特別限制。

【0157】 關於具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物，特別是於 Ar 為經取代或未經取代的源於二羥基苯的基及經取代或未經取代的源於二羥基萘的基中的至少任一種的情況下，與使該些單純地酚醛清漆化的酚樹脂等相比，有其合成容易，且可獲得軟化點低的硬化劑的傾向。因而，藉由包含此種酚樹脂作為硬化劑，有環氧樹脂組成物的製造及操作變得容易等優點。

【0158】 再者，關於苯酚酚醛清漆樹脂是否具有選自由所述通式 (III-1) ~ 所述通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的部分結構，可藉由電場脫附離子化質量分析法 (field desorption ionization-mass spectrometry, FD-MS) 並根據是否包含相當於所述通式 (III-1) ~ 所述通式 (III-4) 中的任一者所表示的部分結構的成分作為其片段成分來判斷。

【0159】 具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物的分子量並無特別限制。就流動性的觀點而言，作為數量平均分子量 (M_n)，較佳為 2000 以下，更佳為 1500 以下，進而佳為 350 ~ 1500。另外，作為重量平

均分子量 (M_w)，較佳為 2000 以下，更佳為 1500 以下，進而佳為 400~1500。所述 M_n 及 M_w 是藉由使用 GPC 的通常的方法進行測定。

【0160】 具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物的羥基當量並無特別限制。就與耐熱性有關的交聯密度的觀點而言，羥基當量的平均值較佳為 50 g/eq~150 g/eq，更佳為 50 g/eq~120 g/eq，進而佳為 55 g/eq~120 g/eq。

【0161】 於使用具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物作為酚系硬化劑的情況下，具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物於酚系硬化劑中所佔的比例較佳為 50 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。

【0162】 於使用具有選自由通式 (II-1) 及通式 (II-2) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構單元的化合物或者具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物作為酚系硬化劑的情況下，酚系硬化劑亦可包含作為構成具有選自由通式 (II-1) 及通式 (II-2) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構單元的化合物或者具有選自由通式 (III-1) ~ 通式 (III-4) 所組成的群組中的至少一者所表示的結構的化合物的酚化合物的單體。作為酚化合物的單體的含有比率（以下，

亦稱為「單體含有比率」) 並無特別限制。就熱傳導性及成形性的觀點而言，於酚系硬化劑中，較佳為 5 質量%~80 質量%，更佳為 15 質量%~60 質量%，進而佳為 20 質量%~50 質量%。

【0163】 藉由單體含有比率為 80 質量%以下，於硬化反應時無助於交聯的單體減少，且交聯的高分子量體變多，因此，有形成更高密度的交聯結構且熱傳導性提升的傾向。另外，藉由為 5 質量%以上，於成形時容易流動，因此，有與無機填充材的密接性進一步提升，且可達成更優異的熱傳導性與耐熱性的傾向。

【0164】 作為胺系硬化劑，可無特別限制地使用通常所使用者，亦可為市售者。胺系硬化劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。其中，就耐熱性的觀點而言，較佳為使用具有苯環或萘環的胺系硬化劑，更佳為使用於苯環上或萘環上具有胺基的胺系硬化劑。另外，就硬化性的觀點而言，較佳為使用具有 2 個以上的胺基的多官能的胺系硬化劑。

若使用胺系硬化劑來使具有液晶原骨架的環氧樹脂硬化，則有獲得具有高韌性的硬化物的傾向。

【0165】 作為胺系硬化劑，例如可列舉：3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、2,4,4'-三胺基二苯基醚、4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二甲氧基聯苯、4,4'-二胺基苯基苯甲酸酯、1,5-二胺基萘、1,3-二胺基萘、1,2-苯二胺、1,3-苯二胺、1,4-苯二胺、4,4'-二胺基苯甲

醯苯胺、3,3'-二胺基苯甲醯苯胺、三亞甲基-雙-4-胺基苯甲酸酯、1,4-二胺基萘、及 1,8-二胺基萘。就耐熱性、保存穩定性等觀點而言，較佳為 4,4'-二胺基二苯基砒。

【0166】 硬化劑的含量並無特別限制。

例如，於使用酚系硬化劑作為硬化劑的情況下，酚系硬化劑中含有的酚性羥基的活性氫的當量數（酚性羥基的當量數）與環氧樹脂中含有的環氧基的當量數之比（酚性羥基的當量數/環氧基的當量數）較佳為成為 0.5~2.0，更佳為成為 0.8~1.2。

另外，例如於使用胺系硬化劑作為硬化劑的情況下，就有效率地進行硬化反應的觀點而言，胺系硬化劑的活性氫的當量數與環氧樹脂的環氧基的當量數之比（活性氫的當量數/環氧基的當量數）較佳為 0.3~3.0，更佳為 0.5~2.0。

【0167】 -無機填充材-

環氧樹脂組成物包含無機填充材。所述無機填充材與作為保護材中含有的無機填充材而於上文中敘述者相同。

【0168】 關於環氧樹脂組成物中的無機填充材的含有率，就熱傳導性、成形性、機械強度等觀點而言，相對於環氧樹脂組成物的固體成分的總體積，較佳為 55 體積%~95 體積%，更佳為 60 體積%~95 體積%，進而佳為 70 體積%~85 體積%。若無機填充材的含有率為 55 體積%以上，則有可達成高的熱傳導性的傾向。另一方面，若無機填充材的含有率為 95 體積%以下，則有可獲得成形性優異的環氧樹脂組成物的傾向。

【0169】 再者，於本揭示中，所謂環氧樹脂組成物的固體成分，是指自環氧樹脂組成物中除去揮發性成分而剩餘的成分。

【0170】 環氧樹脂組成物中的無機填充材的含有率（體積%）設為利用下式而求出的值。

$$\text{無機填充材含有率(體積\%)} = \left[\frac{Cw/Cd}{(Aw/Ad) + (Bw/Bd) + (Cw/Cd) + (Dw/Dd) + (Ew/Ed) + (Fw/Fd)} \right] \times 100$$

【0171】 此處，各變量如下所述。

Aw：環氧樹脂的質量組成比（質量%）

Bw：硬化劑的質量組成比（質量%）

Cw：無機填充材的質量組成比（質量%）

Dw：視需要使用的硬化促進劑的質量組成比（質量%）

Ew：視需要使用的矽烷偶合劑的質量組成比（質量%）

Fw：視需要使用的其他成分的質量組成比（質量%）

Ad：環氧樹脂的比重

Bd：硬化劑的比重

Cd：無機填充材的比重

Dd：視需要使用的硬化促進劑的比重

Ed：視需要使用的矽烷偶合劑的比重

Fd：視需要使用的其他成分的重

【0172】 環氧樹脂組成物中的無機填充材的重量基準的含有率

可根據無機填充材的種類等來適當調整。例如，於無機填充材為氧化鋁的情況下，環氧樹脂組成物中的無機填充材的含有率相對於環氧樹脂組成物的固體成分，較佳為 80 質量%~99 質量%，更佳為 85 質量%~98 質量%，進而佳為 90 質量%~95 質量%。

【0173】 -硬化促進劑-

環氧樹脂組成物視需要亦可含有硬化促進劑。

藉由將硬化劑與硬化促進劑併用，可使環氧樹脂組成物更加充分地硬化。硬化促進劑的種類及調配量並無特別限定，就反應速度、反應溫度、保管性等觀點而言，可選擇適當的硬化促進劑。硬化促進劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0174】 作為硬化促進劑的具體例，可列舉：咪唑系化合物、有機磷系化合物、三級胺、四級銨鹽等。其中，就耐熱性的觀點而言，較佳為選自由以下的化合物所組成的群組中的至少一者：有機磷化合物；對有機磷化合物加成馬來酸酐、醜化合物（1,4-苯醌、2,5-甲苯醌、1,4-萘醌、2,3-二甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-1,4-苯醌、苯基-1,4-苯醌等）、重氮苯基甲烷、酚樹脂等具有 π 鍵的化合物而成的具有分子內極化的化合物；以及有機磷化合物與有機硼化合物（四苯基硼酸鹽、四對甲苯基硼酸鹽、四正丁基硼酸鹽等）的錯合物。

【0175】 作為有機磷化合物，具體而言可列舉：三苯基磷、二苯基(對甲苯基)磷、三(烷基苯基)磷、三(烷氧基苯基)磷、三(烷基烷氧基苯基)磷、三(二烷基苯基)磷、三(三烷基苯基)磷、三(四烷基

苯基)膦、三(二烷氧基苯基)膦、三(三烷氧基苯基)膦、三(四烷氧基苯基)膦、三烷基膦、二烷基芳基膦、烷基二芳基膦等。

【0176】 作為咪唑化合物，具體而言可列舉：2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-(1-氰基乙基)-2-十一烷基咪唑、1-氰基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑偏苯三酸酯、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎊偏苯三酸酯、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基均三嗪、2,4-二胺基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基均三嗪、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基均三嗪異氰脲酸加成物、2-苯基咪唑異氰脲酸加成物、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、環氧樹脂與咪唑類的加成物等。亦可使用將咪唑化合物微膠囊化並提高了潛伏性者。上文所例示的咪唑化合物於常溫（25℃）下為固體，且操作性優異。

【0177】 於環氧樹脂組成物包含硬化促進劑的情況下，環氧樹脂組成物中的硬化促進劑的含有率並無特別限制。就流動性及成形性的觀點而言，硬化促進劑的含有率相對於環氧樹脂與硬化劑的合計質量，較佳為 0.1 質量%～5.0 質量%，更佳為 0.5 質量%～3 質量%。

【0178】 -矽烷偶合劑-

環氧樹脂組成物視需要亦可含有矽烷偶合劑。若環氧樹脂組成物包含矽烷偶合劑，則有如下傾向：於無機填充材的表面與包

圍其周圍的環氧樹脂之間產生相互作用，流動性提升，且達成高熱傳導化，進而防止水分的浸入，藉此絕緣可靠性提升。

【0179】 矽烷偶合劑的種類並無特別限制，可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。其中，較佳為具有苯基的矽烷偶合劑。含有苯基的矽烷偶合劑容易與具有液晶原骨架的環氧樹脂發生相互作用。因此，藉由環氧樹脂組成物包含含有苯基的矽烷偶合劑，於製成硬化物時，有達成更優異的熱傳導性的傾向。

【0180】 含有苯基的矽烷偶合劑的種類並無特別限定。作為具有苯基的矽烷偶合劑的具體例，可列舉：3-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷、3-苯基胺基丙基三乙氧基矽烷、N-甲基苯胺基丙基三甲氧基矽烷、N-甲基苯胺基丙基三乙氧基矽烷、3-苯基亞胺基丙基三甲氧基矽烷、3-苯基亞胺基丙基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、三苯基甲氧基矽烷、三苯基乙氧基矽烷等。含有苯基的矽烷偶合劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。含有苯基的矽烷偶合劑亦可使用市售品。

【0181】 具有苯基的矽烷偶合劑於矽烷偶合劑整體中所佔的比例較佳為 50 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。

【0182】 就使無機填充材的表面與包圍其周圍的環氧樹脂靠近並達成優異的熱傳導率的觀點而言，亦可包含矽原子（Si）上直接鍵結有苯基的矽烷偶合劑。

【0183】 於矽烷偶合劑包含矽原子（Si）上直接鍵結有苯基的矽烷偶合劑的情況下，矽原子（Si）上直接鍵結有苯基的矽烷偶合劑於具有苯基的矽烷偶合劑中所佔的比例較佳為 30 質量%以上，更佳為 50 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上。

【0184】 於環氧樹脂組成物包含矽烷偶合劑的情況下，矽烷偶合劑可以附著於無機填充材表面的狀態存在，亦可以未附著於無機填充材表面的狀態存在，亦可以兩種狀態混合存在。

【0185】 於矽烷偶合劑的至少一部分附著於無機填充材表面的情況下，無機填充材的每單位比表面積的源於矽烷偶合劑的矽原子的附著量較佳為 5.0×10^{-6} 莫耳/ m^2 ~ 10.0×10^{-6} 莫耳/ m^2 ，更佳為 5.5×10^{-6} 莫耳/ m^2 ~ 9.5×10^{-6} 莫耳/ m^2 ，進而佳為 6.0×10^{-6} 莫耳/ m^2 ~ 9.0×10^{-6} 莫耳/ m^2 。

【0186】 無機填充材的每單位比表面積的源於矽烷偶合劑的矽原子的被覆量的測定方法如下所述。

首先，作為無機填充材的比表面積的測定法，主要應用布厄特(Brunauer-Emmett-Tellern, BET)法。所謂 BET 法，為使氮(N_2)、氬(Ar)、氙(Kr)等惰性氣體分子吸附於固體粒子，並根據所吸附的氣體分子的量來測定固體粒子的比表面積的氣體吸附法。比表面積的測定可使用比表面積細孔分佈測定裝置(例如，貝克曼-庫爾特(Beckman-Coulter)製造的 SA3100)進行。

【0187】 進而，對無機填充材的表面所存在的源於矽烷偶合劑的矽原子進行定量。作為定量方法，可列舉 ^{29}Si 交叉極化/魔角旋轉

(Cross-Polarization/Magic angle spinning , CP/MAS) 固體核磁共振 (nuclear magnetic resonance , NMR) 。核磁共振裝置 (例如 , 日本電子股份有限公司製造的 JNM-ECA700) 具有高的分解能力 , 因此 , 即便於環氧樹脂組成物包含二氧化矽作為無機填充材的情況下 , 亦能夠區分源於作為無機填充材的二氧化矽的矽原子與源於矽烷偶合劑的矽原子。

於環氧樹脂組成物不包含源於矽烷偶合劑的矽原子以外的矽原子的情況下 , 亦能夠藉由螢光 X 射線分析裝置 (例如 , 理學 (Rigaku) 股份有限公司製造的 Supermini200) 對源於矽烷偶合劑的矽原子進行定量。

【0188】 基於以所述方式獲得的無機填充材的比表面積與無機填充材的表面所存在的源於矽烷偶合劑的矽原子的量 , 算出無機填充材的每單位比表面積的源於矽烷偶合劑的矽原子的被覆量。

【0189】 當進行所述測定時 , 環氧樹脂組成物所包含的無機填充劑例如可藉由以下列舉的方法而自環氧樹脂組成物中取出。

(1) 將環氧樹脂組成物放入至瓷器製的坩堝中 , 利用蒙煇爐 (muffle furnace) 等進行加熱 (例如 600°C) 而使樹脂成分燃燒。

(2) 使環氧樹脂組成物的樹脂成分溶解於適當的溶媒中 , 藉由過濾來回收無機填充材並使其乾燥。

【0190】 於環氧樹脂組成物包含矽烷偶合劑的情況下 , 將矽烷偶合劑添加於環氧樹脂組成物中的添加方法並無特別限制。具體而言有 : 將環氧樹脂、無機填充材等其他材料混合時亦添加矽烷偶

合劑的整體（integral）法；將矽烷偶合劑混合於少量的樹脂中之後將其與無機填充材等其他材料混合的母料（master batch）法；於與環氧樹脂等其他材料混合之前將無機填充材與矽烷偶合劑混合並預先對無機填充材的表面進行矽烷偶合劑處理的前處理法等。作為前處理法，可列舉：藉由高速攪拌而使矽烷偶合劑的原液或溶液與無機填充材一併分散來處理的乾式法；於矽烷偶合劑的稀薄溶液中使無機填充材漿料（slurry）化、或者將矽烷偶合劑浸漬於無機填充材中，藉此對無機填充材表面實施矽烷偶合劑處理的濕式法等。

【0191】 -其他成分-

環氧樹脂組成物中除所述成分以外，亦可包含其他成分。作為其他成分，可列舉：氧化型及非氧化型的聚烯烴、巴西棕櫚蠟（carnauba wax）、褐煤酸酯、褐煤酸、硬脂酸等脫模劑；矽油、矽酮橡膠粉末、丙烯酸、醯亞胺等高分子彈性體等應力緩和劑；玻璃纖維等增強材；碳等著色材；磷系及氫氧化物系的阻燃劑；用於抑制空隙（void）的消泡材等。其他成分可分別單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0192】 -環氧樹脂組成物的製備方法-

環氧樹脂組成物的製備方法並無特別限制。作為一般的手法，可列舉：藉由混合機等將成分充分混合後，進行熔融混煉、冷卻、粉碎的方法。熔融混煉可藉由預先加熱為 70°C ~ 140°C 的捏合機、輥、擠出機等而進行。環氧樹脂組成物若以符合成形條件

的尺寸及質量進行片劑（tablet）化，則容易使用。

【0193】 帶保護材的厚銅電路亦可於厚銅電路的厚度方向上進而具有絕緣層。絕緣層的寬度及長度與帶保護材的厚銅電路可相同，亦可不同。

於厚銅電路的厚度方向上配置絕緣層的方法並無特別限制。例如可列舉：於帶保護材的厚銅電路的厚度方向上貼附片材狀的絕緣層，並視需要進行硬化處理的方法；以及將帶保護材的厚銅電路與絕緣層一體成型的方法。

【0194】 <帶保護材的厚銅電路的製作方法>

帶保護材的厚銅電路的製作方法並無特別限制。例如，可以如下方式製作。

首先，藉由衝壓、切削等將銅板切斷並加工成所需形狀的電路的狀態。繼而，將所製作的電路配置於黏著膜等臨時基材上。視需要亦可將電路形成時所產生的毛邊、殘渣等去除。然後，於電路之間的空間及視需要的電路的外緣部形成保護材，且視需要進行硬化處理等。然後，將臨時基材自電路剝離。繼而，視需要進行於樹脂部的形成時所產生的毛刺的去除、樹脂的後硬化處理等，獲得厚銅電路。

【0195】 於厚銅電路之間的空間配置保護材的方法並無特別限制。例如，作為使用粉末等固體狀的樹脂材料的方法，可列舉擠出成形法、壓縮成形法、轉移成形法、嵌入成形方法等，作為使用液狀的樹脂材料的方法，可列舉注模法、塗佈法、印刷法、埋

入法等。於厚銅電路之間的空間配置保護材時，亦可將厚銅電路配置於樹脂片材等臨時基材上。特別是若藉由轉移成形法將保護材配置於厚銅電路，則可無空隙地將保護材配置於電路間，因此，有與厚銅電路的密接性提升，且可抑制厚銅電路與保護材的界面中的空隙等的傾向。因此，有絕緣可靠性提升的傾向。

【0196】 成形時的模具的溫度並無特別限制，亦可設為 150°C ~ 200°C。於使用含有具有液晶原骨架且自結晶相朝液晶相進行相轉移的相轉移溫度為 140°C 以下的環氧樹脂的環氧樹脂組成物作為保護材的情況下，較佳為設為該環氧樹脂的相轉移溫度以上且 150°C 以下，進而佳為設為 140°C 以下。若為環氧樹脂的相轉移溫度以上，則成形時環氧樹脂充分地熔融並容易成形，若為 150°C 以下，則有成形物的熱傳導率優異的傾向。

【0197】 關於成形物，較佳為於藉由使用 CuK α 射線的 X 射線繞射法所得的 X 射線繞射光譜中，於繞射角 2θ 為 3.0°~3.5°的範圍內具有繞射峰值。具有此種繞射峰值的成形物於高級結構中亦形成特別是秩序性高的層列型結構，且熱傳導性優異。

【0198】 再者，本揭示中的使用 CuK α 射線的 X 射線繞射測定的詳細情況如下所述。

[測定條件]

使用裝置：薄膜結構評價用 X 射線繞射裝置 ATX-G（理學（Rigaku）股份有限公司製造）

X 射線種類：CuK α

掃描模式： $2\theta/\omega$

輸出：50 kV、300 mA

S1 狹縫：寬度 0.2 mm、高度：10 mm

S2 狹縫：寬度 0.2 mm、高度：10 mm

RS 狹縫：寬度 0.2 mm、高度：10 mm

測定範圍： $2\theta=2.0^\circ\sim 4.5^\circ$

採樣幅度： 0.01°

【0199】 保護材可直接使用成形後自模具拆下的狀態的成形物，亦可視需要藉由於烘箱等中對成形物加熱而進行後硬化之後使用。

【0200】 若藉由加熱而對成形物進行後硬化，則可獲得成形硬化物。成形物的加熱條件可根據保護材中所含有的成分的种类及量來適當選擇。例如，成形物的加熱溫度較佳為 $130^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ ，更佳為 $150^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ 。成形物的加熱時間較佳為 1 小時 \sim 10 小時，更佳為 2 小時 \sim 6 小時。

【0201】 於使用含有具有液晶原骨架的環氧樹脂的環氧樹脂組成物作為保護材的情況下，成形硬化物較佳為與後硬化前的成形物同樣地，於藉由使用 $\text{CuK}\alpha$ 射線的 X 射線繞射法所得的 X 射線繞射光譜中，於繞射角 2θ 為 $3.0^\circ\sim 3.5^\circ$ 的範圍內具有繞射峰值。該情況表示，成形物中所形成的秩序性高的層列型結構於利用加熱進行的後硬化後亦得到維持，且可獲得熱傳導性優異的成形硬化物。

[實施例]

【0202】 繼而，藉由實施例來對本發明進行更具體的說明，但本發明的範圍並不限定於該些實施例。再者，只要無特別說明，則「份」及「%」是質量基準。

【0203】 <環氧樹脂組成物的製備>

以下示出用於環氧樹脂的合成的材料及其略稱。

【0204】 ·環氧樹脂單體 1 (反式-4-{4-(2,3-環氧丙氧基)苯基}環己基=4-(2,3-環氧丙氧基)苯甲酸酯、參照日本專利第 5471975 號公報、環氧當量：212 g/eq)

【0205】 ·酚化合物 1

化合物名：對苯二酚 (羥基當量：55 g/eq)

·合成溶媒 1

環己酮 (沸點：156°C)

·反應觸媒 1

三苯基膦 (北興化學工業股份有限公司製造，分子量：262)

【0206】 [環氧樹脂 1 的合成]

於 500 mL 的三口燒瓶中秤取 50 g (0.118 mol) 的環氧樹脂單體 1，並向其中添加 80 g 的合成溶媒 1 (環己酮)。將冷卻管及氮氣導入管設置於三口燒瓶，以浸漬於溶媒中的方式安裝攪拌翼。將所述三口燒瓶浸漬於 160°C 的油浴中，開始進行攪拌。幾分鐘後，環氧樹脂單體 1 溶解，確認到成為透明的溶液之後，將 1.3 g (0.0118 mol) 的酚化合物 1 (對苯二酚) 添加於燒瓶中，進而添

加 0.5 g 的反應觸媒 1 (三苯基磷)，於 160°C 的油浴溫度下繼續進行加熱。繼續加熱 5 小時後，使自反應溶液中將環己酮減壓蒸餾去除所得的殘渣冷卻至室溫，藉此獲得環氧樹脂 1。再者，於所述環氧樹脂 1 中亦包含合成溶媒的一部分與未反應的環氧樹脂單體。

【0207】 藉由加熱減量法來測定環氧樹脂 1 的固體分量，結果為 96.3 質量%。再者，固體分量是基於秤取 1.0 g~1.1 g 的環氧樹脂 1 至鋁製的杯中並於設定為 180°C 的溫度的乾燥機內放置 30 分鐘後的測量量、與加熱前的測量量，並藉由下式而算出。

固體分量 (質量%) = (放置 30 分鐘後的測量量/加熱前的測量量) ×100

【0208】 藉由過氯酸滴定法測定環氧樹脂 1 的環氧當量，結果為 256 g/eq。另外，藉由環球法測定環氧樹脂 1 的軟化點，結果為 75 °C ~ 80°C。

【0209】 [環氧樹脂 2 的合成]

除了將酚化合物 1 (對苯二酚) 的添加量變更為 2.5 g (0.0227 mol) 以外，與實施例 1 同樣地操作，獲得環氧樹脂 2。再者，於所述環氧樹脂 2 中亦包含合成溶媒的一部分與未反應的環氧樹脂單體。

藉由加熱減量法來測定環氧樹脂 2 的固體分量，結果為 96.1 質量%。另外，藉由過氯酸滴定法來測定環氧樹脂 2 的環氧當

量，結果為 320 g/eq。

另外，藉由環球法來測定環氧樹脂 2 的軟化點，結果為 70°C ~ 80°C。

【0210】 [環氧樹脂組成物的製備]

以表 1 所示的調配比例（質量份）秤取下述所示的成分，藉由預先加熱為 70°C ~ 140°C 的捏合機進行混煉，並進行冷卻、粉碎，製備實施例與比較例的環氧樹脂組成物。

【0211】 ·環氧樹脂 1

·環氧樹脂 2

·環氧樹脂 3…聯苯型環氧樹脂、三菱化學股份有限公司、品名「YX-4000」

·環氧樹脂 4…雙酚 F 型環氧樹脂、新日鐵住金化學股份有限公司、品名「YSLV-70XY」

【0212】 ·硬化劑 1…芳香族二胺、和歌山精化工業股份有限公司、4,4'-二胺基二苯基砒

·硬化劑 2…芳香族二胺、和歌山精化工業股份有限公司、3,4'-二胺基二苯基醚

·硬化劑 3…多官能酚樹脂、愛沃特（Air Water）股份有限公司、品名「HE910」

【0213】 ·硬化促進劑 1…磷系硬化促進劑

·偶合劑…矽烷偶合劑、信越化學工業股份有限公司、品名「KBM-573」

【0214】 ·無機填充材 1…D50 體積平均粒徑 29.0 μm 的氧化鋁粒子

·無機填充材 2…D50 體積平均粒徑 21.0 μm 的氧化鋁粒子

·無機填充材 3…D50 體積平均粒徑 5.5 μm 的氧化鋁粒子

·無機填充材 4…D50 體積平均粒徑 14.9 μm 的氧化鋁粒子

·無機填充材 5…D50 體積平均粒徑 2.0 μm 的氧化鋁粒子

·無機填充材 6…D50 體積平均粒徑 0.4 μm 的氧化鋁粒子

【0215】 ·脫模劑…褐煤酸酯（力科蠟（Licowax）E、日本科萊恩（Clariant Japan）股份有限公司製造）

【0216】 實施例 1～實施例 5 中，無機填充材的含有率相對於保護材的總體積而為 55 體積%～95 體積%，比較例 1 中，無機填充材的含有率相對於保護材的總體積而未滿 55 體積%。

【0217】 [表 1]

組成		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1
環氧樹脂	環氧樹脂 1	100	100	-	40	-	100
	環氧樹脂 2	-	-	100	-	-	-
	環氧樹脂 3	-	-	-	20	60	-
	環氧樹脂 4	-	-	-	40	40	-
硬化劑	硬化劑 1	23.0	-	-	-	-	-
	硬化劑 2	-	18.2	15.6	-	-	18.2
	硬化劑 3	-	-	-	52.2	58.7	-
硬化促進劑	磷系硬化促進劑	2.5	2.5	2.5	3.3	3.6	3.0
偶合劑	KBM-573	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
脫模劑	褐煤酸酯	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
無機填充材含量 (體積%)		78	78	78	82	78	50
無機填充材	無機填充材 1	1052.6	1046.7	1112.0	-	-	-
	無機填充材 2	300.8	299.4	318.0	-	-	-
	無機填充材 3	300.8	299.4	318.0	-	-	-
	無機填充材 4	-	-	-	2271.0	1768.0	325.0
	無機填充材 5	-	-	-	192.0	150.0	93
	無機填充材 6	-	-	-	299.0	233.0	93

【0218】 (流動性的評價)

環氧樹脂組成物的流動性的評價是藉由螺旋流 (spiral flow) 試驗而進行。

具體而言，使用依據環氧樹脂成形材料協會 (Epoxy Molding Material Institute, EMMI) -1-66 的螺旋流測定用模具將環氧樹脂組成物成形，並測定環氧樹脂組成物的成形物的流動距離 (cm)。環氧樹脂組成物的成形是使用轉移成形機並於模具溫度 180°C、成形壓力 6.9 MPa、硬化時間 120 秒的條件下進行。另外，關於流動性，將 50 cm 以上設為 A，將未滿 50 cm 設為 B。

【0219】 (高溫接著性的評價)

環氧樹脂組成物的高溫接著性的評價是藉由下述而進行。於模具溫度 180°C、成形壓力 7 MPa、硬化時間 300 秒的條件下，於 Cu 基板上進行轉移成形，獲得厚度 0.4 mm 的硬化物。將其於加熱為 280°C 的加熱板上靜置 15 分鐘。冷卻後利用外觀及超音波影像裝置(掃描聲層析成像儀(Scanning Acoustic Tomograph, SAT))進行觀察，將無剝離者設為 A，將觀察到剝離者設為 B。

【0220】 (熱傳導率的評價)

環氧樹脂組成物的熱傳導率的評價是藉由下述而進行。具體而言，使用所製備的環氧樹脂組成物，於模具溫度 180°C、成形壓力 7 MPa、硬化時間 300 秒的條件下進行轉移成形，獲得模具形狀的硬化物。藉由阿基米德(Archimedes)法對所獲得的硬化物測定而得的比重為 3.00。另外，使用熱擴散率測定裝置(耐馳(NETZSCH)公司製造的 LFA467)並藉由雷射閃光(laser flash)法來測定硬化物的熱擴散率。另外，關於熱傳導率，將 7 W/(m·k)以上設為 A，將未滿 7 W/(m·k)設為 B。

【0221】 (電路的變形的觀察)

藉由外觀觀察及雷射位移計來觀察電路的變形的有無。

【0222】 [表 2]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1
流動性	A	A	A	A	A	A
高溫接著性	A	A	A	A	B	B
熱傳導率	A	A	A	B	B	B
電路的變形	無	無	無	無	無	有

【0223】 如表 2 所示般，於保護材含有 55 體積%~95 體積%的無機填充材的情況下，厚銅電路的變形得到了抑制。另外，於使用具有液晶原骨架的環氧樹脂、及胺系硬化劑的實施例 1~實施例 3 中，流動性、高溫接著性、熱傳導率均獲得良好的評價。

【0224】 日本專利申請案第 2017-182264 號的揭示藉由參照而將其整體併入至本說明書中。

本說明書中所記載的所有的文獻、專利申請案及技術標準以與如下情況相同的程度引用而併入至本說明書中，所述情況為具體且個別地記載藉由參照而併入各個文獻、專利申請案及技術標準的情況。

【符號說明】

【0225】

10：帶保護材的厚銅電路

12：厚銅電路

14：保護材

16：無機填充材

18：厚銅電路之間的空間

a：寬度

b：長度