

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7643338号  
(P7643338)

(45)発行日 令和7年3月11日(2025.3.11)

(24)登録日 令和7年3月3日(2025.3.3)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 8 L 63/00 (2006.01)	C 0 8 L 63/00	C
C 0 8 K 3/013(2018.01)	C 0 8 K 3/013	
C 0 8 K 3/38 (2006.01)	C 0 8 K 3/38	
C 0 8 G 59/00 (2006.01)	C 0 8 G 59/00	
C 0 8 G 59/40 (2006.01)	C 0 8 G 59/40	

請求項の数 14 (全25頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-553718(P2021-553718)	(73)特許権者	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(86)(22)出願日	令和2年10月30日(2020.10.30)	(74)代理人	100165179 弁理士 田 崎 聡
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/040787	(74)代理人	100152146 弁理士 伏見 俊介
(87)国際公開番号	WO2021/085593	(74)代理人	100140774 弁理士 大浪 一徳
(87)国際公開日	令和3年5月6日(2021.5.6)	(72)発明者	木村 章則 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
審査請求日	令和5年7月5日(2023.7.5)	(72)発明者	田中 俊行 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2019-197273(P2019-197273)		
(32)優先日	令和1年10月30日(2019.10.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物、硬化物、複合成形体、半導体デバイス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機フィラー、熱硬化性樹脂、熱硬化性触媒及び硬化剤を含有する樹脂組成物であって、前記無機フィラーは凝集無機フィラーを含み、前記熱硬化性樹脂はエポキシ樹脂を含み、前記エポキシ樹脂は、一分子あたりに3個以上のオキシラン環を有する多官能エポキシ樹脂を含み、融点が100以上の熱硬化性触媒を2種以上含み、前記熱硬化性触媒の2種以上が、イミダゾールから誘導される構造を有し、イミダゾールから誘導される構造を有する熱硬化性触媒の少なくとも1種が、トリアジンから誘導される構造を1分子中にさらに有し、ノボラック型フェノール樹脂、トリアジン骨格を有するフェノール樹脂及びアリル基を有するフェノール樹脂からなる群から選ばれる1種以上を前記硬化剤として含有する、樹脂組成物。

10

【請求項2】

無機フィラー、熱硬化性樹脂、熱硬化性触媒及び硬化剤を含有する樹脂組成物であって、前記無機フィラーは凝集無機フィラーを含み、前記熱硬化性樹脂はエポキシ樹脂を含み、前記エポキシ樹脂は、一分子あたりに3個以上のオキシラン環を有する多官能エポキシ樹脂を含み、

20

融点が100以上の熱硬化性触媒を2種以上含み、

前記熱硬化性触媒の25でのN,N-ジメチルホルムアミドへの溶解度が、10質量%以下であり、

前記熱硬化性触媒の少なくとも1種が、イミダゾールから誘導される構造を有し、

イミダゾールから誘導される構造を有する熱硬化性触媒の少なくとも1種が、トリアジンから誘導される構造を1分子中にさらに有し、

ノボラック型フェノール樹脂、トリアジン骨格を有するフェノール樹脂及びアリル基を有するフェノール樹脂からなる群から選ばれる1種以上を前記硬化剤として含有する、樹脂組成物。

【請求項3】

前記熱硬化性触媒の2種以上が、イミダゾールから誘導される構造を有する、請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】

前記エポキシ樹脂が、質量平均分子量が10,000以上のエポキシ樹脂を含有する、請求項1~3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項5】

前記トリアジンから誘導される構造が、1,3,5-トリアジンから誘導される構造である、請求項1~4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項6】

前記熱硬化性触媒の少なくとも1種の融点が、200以上である、請求項1~5のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項7】

前記樹脂組成物が溶剤を任意でさらに含有し、

前記無機フィラー及び前記任意に含まれる溶剤を除いた樹脂組成物100質量%に対して、前記熱硬化性触媒の含有量が0.1~10質量%である、請求項1~6のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項8】

前記凝集無機フィラーが、窒化ホウ素凝集粒子を含む、請求項1~7のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項9】

アルミナをさらに含有する、請求項1~8のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項10】

前記凝集無機フィラーが、カードハウス構造を有する窒化ホウ素凝集粒子である、請求項1~9のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項11】

前記樹脂組成物の主成分がエポキシ樹脂である、請求項1~10のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項12】

請求項1~11のいずれか一項に記載の樹脂組成物を用いた樹脂硬化物。

【請求項13】

請求項12に記載の樹脂硬化物と、金属とを有する複合成形体。

【請求項14】

請求項13に記載の複合成形体を有する半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物、硬化物、複合成形体、半導体デバイスに関する。

本願は、2019年10月30日に、日本に出願された特願2019-197273号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 2 】

鉄道、自動車、一般家電等の様々な分野でパワー半導体デバイスが使用されている。近年、パワー半導体デバイスにおいては、さらなる小型化、低コスト化、高効率化等のために、従来のSiを使用したパワー半導体からSiC、AlN、GaN等を使用したパワー半導体へ移行しつつある。

パワー半導体デバイスは、一般的には、複数の半導体デバイスを共通のヒートシンク上に配置してパッケージングしたパワー半導体モジュールとして利用される。

## 【 0 0 0 3 】

このようなパワー半導体デバイスの実用化に向けて、種々の課題が指摘されているが、その一つにデバイスから発する熱の放熱問題がある。一般的にパワー半導体デバイスにおいては、高温で作動させることにより高出力化及び高密度化が可能となるため、放熱が不十分であるとパワー半導体デバイスの信頼性に影響を与える。例えば、デバイスのスイッチングに伴う発熱等は、信頼性を低下させることが懸念されている。

特に近年の電気、電子分野では集積回路のさらなる高密度化が進んでおり、高密度化に伴う発熱をいかに放熱するかが緊急の課題である。

## 【 0 0 0 4 】

この課題を解決する一つの手法として、パワー半導体デバイスを実装する放熱基板に、アルミナ基板、窒化アルミニウム基板等の熱伝導性の高いセラミック基板が使用されている。しかし、セラミックス基板では、衝撃で割れやすい、薄膜化が困難で小型化が難しいといった欠点がある。

## 【 0 0 0 5 】

そこで、高熱伝導性のエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂と高熱伝導性無機フィラーを含有する無機フィラー含有樹脂組成物を用いた放熱樹脂シートが提案されている（例えば、特許文献1）。特許文献1には、樹脂及び窒化ホウ素フィラーを含有する放熱樹脂シートであって、窒化ホウ素フィラーの含有量が30vol%以上60vol%以下であり、かつ、樹脂のTgが60℃以下である、放熱樹脂シートが記載されている。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 6 】

【 文献 】特開2017-36415号公報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 7 】

しかしながら、従来の無機フィラー含有樹脂組成物を用いた放熱樹脂シートにおいては、パワー半導体デバイスに適用した場合、下記(1)～(3)の課題がある。

## 【 0 0 0 8 】

(1) 放熱樹脂シートをパワー半導体デバイスに組み込む際には、樹脂組成物に圧力をかけて、樹脂組成物を金属に密着させて硬化物とする成形加圧工程を行う。しかし、樹脂組成物を製造した後に保管し、保管期間の経過後に成形加圧工程を行う場合、保管期間が長くなるほど樹脂組成物中の熱硬化性樹脂の硬化反応が進行し、成形工程において本来の性能を発現できない場合がある。例えば、熱硬化性樹脂の硬化反応が進行し過ぎると、放熱樹脂シートの金属に対する密着度が低下する。

## 【 0 0 0 9 】

(2) 加えて、放熱樹脂シートの厚み方向の熱伝導率を向上させるための手法として、成形加圧工程で樹脂組成物に圧力をかけて樹脂組成物中の無機フィラー同士を密着させることがある。しかし、樹脂組成物の保管中に熱硬化性樹脂の硬化反応が進行し過ぎると、成形加圧工程で圧力をかけても無機フィラー同士が密着しにくくなる。その結果、放熱樹脂シートの熱伝導率が充分に向上しにくくなる。

高熱伝導を発現するために、例えば、成形加圧工程により形態が変形しやすい凝集無機フィラーを用いることもできる。しかし、樹脂組成物の保管中に熱硬化性樹脂の硬化反応

10

20

30

40

50

が進行し過ぎると凝集無機フィラーの変形も阻害されるため、無機フィラー同士の密着性の向上による熱伝導率の向上効果も阻害される。

【0010】

(3) さらに、放熱樹脂シートの絶縁性及び金属との密着性を向上させるための手法として、成形加圧工程で樹脂組成物に圧力をかけて樹脂組成物内及び樹脂組成物と金属界面のボイドを除去することがある。しかし、樹脂組成物の保管中に、熱硬化性樹脂の硬化反応が進行し過ぎると、成形加圧工程におけるボイドの除去も困難となる。ボイドの除去が不十分であると、パワー半導体モジュールの製造工程のうちリフロー炉による加熱の際に、硬化物と金属が界面剥離することがある。

【0011】

本発明は、熱伝導率、金属との密着性に優れ、金属と複合化した際に界面剥離しにくい硬化物が得られる樹脂組成物；熱伝導率、金属との密着性に優れ、金属と複合化した際に界面剥離しにくい樹脂硬化物；熱伝導率、樹脂硬化物と金属との密着性に優れ、界面剥離しにくい複合成形体；放熱性能、樹脂硬化物と金属との密着性に優れ、界面剥離しにくい半導体デバイスを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

[1] 無機フィラー、熱硬化性樹脂及び熱硬化性触媒を含有する樹脂組成物であって、前記無機フィラーは凝集無機フィラーを含み、前記熱硬化性樹脂はエポキシ樹脂を含み、融点が100以上の熱硬化性触媒を2種以上含む、樹脂組成物。

[2] 前記熱硬化性触媒の少なくとも1種が、イミダゾールから誘導される構造を有する、[1]の樹脂組成物。

[3] イミダゾールから誘導される構造を有する前記熱硬化性触媒が、トリアジンから誘導される構造を1分子中にさらに有する、[2]の樹脂組成物。

[4] 前記熱硬化性触媒の2種以上が、イミダゾールから誘導される構造を有する、[1]～[3]のいずれかの樹脂組成物。

[5] 前記熱硬化性触媒の少なくとも1種の融点が、200以上である、[1]～[4]のいずれかの樹脂組成物。

[6] 前記樹脂組成物が溶剤を任意でさらに含有し、前記無機フィラー及び前記任意で含まれる溶剤を除いた樹脂組成物100質量%に対して、前記熱硬化性触媒の含有量が0.1～10質量%である、[1]～[5]のいずれかの樹脂組成物。

[7] 前記熱硬化性触媒の25でのN,N-ジメチルホルムアミドへの溶解度が、10質量%以下である、[1]～[6]のいずれかの樹脂組成物。

[8] 前記凝集無機フィラーが、窒化ホウ素凝集粒子を含む、[1]～[7]のいずれかの樹脂組成物。

[9] アルミナをさらに含有する、[1]～[8]のいずれかの樹脂組成物。

[10] 前記凝集無機フィラーが、カードハウス構造を有する窒化ホウ素凝集粒子である、[1]～[9]のいずれかの樹脂組成物。

[11] 前記樹脂組成物の主成分がエポキシ樹脂である、[1]～[10]のいずれかの樹脂組成物。

[12] [1]～[11]のいずれかの樹脂組成物を用いた樹脂硬化物。

[13] [12]の樹脂硬化物と、金属とを有する複合成形体。

[14] [13]の複合成形体を有する半導体デバイス。

【発明の効果】

【0013】

本発明の樹脂組成物によれば、熱伝導率、金属との密着性に優れ、金属と複合化した際に界面剥離しにくい硬化物が得られる。

本発明の樹脂硬化物は、熱伝導率、金属との密着性に優れ、金属と複合化した際に界面剥離しにくい。

本発明の複合成形体は、；熱伝導率、樹脂硬化物と金属との密着性に優れ、界面剥離し

10

20

30

40

50

にくい。

本発明の半導体デバイスは、放熱性能、樹脂硬化物と金属との密着性に優れ、界面剥離しにくい。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変形して実施することができる。

【0015】

<樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物は、凝集無機フィラー、熱硬化性樹脂及び熱硬化性触媒を含む。本発明の樹脂組成物は、硬化前の状態の組成物である。例えば、後述する塗布工程に供するスラリー状の樹脂組成物、塗布工程を経たシート、塗布及び乾燥等の工程を経たシート等の硬化前の状態の組成物は、いずれも樹脂組成物として扱う。

一方、本発明の樹脂組成物を用いた樹脂硬化物は、DSC（示差走査熱量測定）で40から250まで10 / minで昇温した際に得られる発熱ピークが10 J / g以下であるものとする。

【0016】

本発明の樹脂組成物において、熱硬化性樹脂はエポキシ樹脂を含み、かつ、熱硬化性触媒は融点が100以上の熱硬化性触媒を2種以上含む。そのため、熱硬化性樹脂の反応速度を低下させることができ、硬化反応の過度な進行を抑制できる。

ここで、反応速度の低下、硬化反応の進行の抑制のために、硬化触媒の量を減らすことも考えられる。しかし、硬化触媒の量を減らすと、熱硬化性樹脂の硬化反応が途中で停止するか、又は硬化反応の進行が不十分となる。その結果、硬化物の弾性率が低下し、熱伝導率、硬化物強度、誘電特性、耐熱性等が低下してしまう。

そこで本発明では、融点が100以上の互いに異なる2種以上の熱硬化性触媒を組み合わせることで、保管時の熱硬化性樹脂の反応速度を低下させることができ、さらに、成形加圧工程等で硬化させる場合において硬化反応を十分に進行させることができる。このような樹脂組成物は、パワー半導体デバイス用の放熱シートの材料として好適に用いることができ、信頼性の高いパワー半導体モジュールを実現することができる。

【0017】

（無機フィラー）

本発明の樹脂組成物は、無機フィラーを含む。無機フィラーは凝集無機フィラーを含む。無機フィラーは凝集無機フィラーの他に凝集していない無機フィラーをさらに含んでもよい。ただし、本発明の樹脂硬化物の熱伝導性の向上と線膨張係数の制御のためには、無機フィラー中の凝集無機フィラーの割合を多くすることが好ましい。

本発明の樹脂組成物は無機フィラー中に凝集無機フィラーを含むため、成形加圧工程で凝集無機フィラーが互いに接触することで変形し、面接触しやすい。そのため熱伝導のパスがより多く形成され、硬化物の熱伝導率が高くなる傾向がある。凝集無機フィラーの凝集形態は走査型電子顕微鏡（SEM）により確認することができる。

本発明の樹脂組成物は、無機フィラーに加え、凝集していない無機フィラー、有機フィラーを併用してもよい。

【0018】

凝集無機フィラーとしては、電気絶縁性の無機化合物が好ましい。例えば、金属炭化物、金属酸化物及び金属窒化物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の粒子から構成されるフィラーが挙げられる。

金属炭化物としては、例えば、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化タングステン等が挙げられる。

金属酸化物としては、例えば、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化イッテルビウム、サイアロン（ケイ素、アルミニウム、酸素、窒素からなるセラミックス）

10

20

30

40

50

等が挙げられる。

金属窒化物としては、例えば、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等が挙げられる。

これらの中でも、樹脂硬化物が電気絶縁性に優れることから、金属酸化物、金属窒化物が好ましい。

【0019】

パワー半導体には絶縁性が要求されることから凝集無機フィラーとしては、絶縁性に優れた無機化合物からなるものが好ましい。具体的には、体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \cdot \text{cm}$ 以上の無機化合物が好ましく、体積抵抗率が $1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ 以上の無機化合物がより好ましい。

10

絶縁性に優れた無機化合物としては、例えば、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、体積抵抗率： $1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ )、窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$ 、体積抵抗率： $1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ )、窒化ホウ素 ( $\text{BN}$ 、体積抵抗率： $1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ )、窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、体積抵抗率 $1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ )、シリカ ( $\text{SiO}_2$ 、体積抵抗率 $1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ )等が挙げられる。

これらの中でも、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、シリカが好ましく、アルミナ、窒化ホウ素がより好ましい。

【0020】

凝集無機フィラーは、表面処理剤により表面処理が施されていてもよい。表面処理剤は、公知の表面処理剤を用いることができる。

20

【0021】

凝集無機フィラーは、一種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

【0022】

凝集無機フィラーの凝集の方法、程度は、特に制限されない。ただし、凝集無機フィラーとして、下記の窒化ホウ素凝集粒子を用いることが好ましい。また、窒化ホウ素凝集粒子と異なる形状、種類のフィラーとを併用してもよい。

【0023】

[窒化ホウ素凝集粒子]

窒化ホウ素は、熱伝導性が高いが鱗片状であり、面方向には熱伝導するが面に垂直な方向には熱抵抗が大きい。取扱い性をよくするために鱗片を集めて球状に凝集させた凝集粒子を用いることが好ましい。

30

【0024】

窒化ホウ素凝集粒子としては、カードハウス構造を有していることが好ましい。

「カードハウス構造」は、例えばセラミックス 43 No. 2 (2008年 日本セラミックス協会発行) に記載されており、板状粒子が配向せず複雑に積層した構造である。

より具体的には、カードハウス構造を有する窒化ホウ素凝集粒子とは、窒化ホウ素一次粒子の集合体であって、一次粒子の平面部と端面部が接触し、例えばT字型の会合体を形成する構造を有する窒化ホウ素凝集粒子である。

本発明で用いる窒化ホウ素凝集粒子としては、特に前記カードハウス構造を有する窒化ホウ素凝集粒子が好ましく、カードハウス構造を有する窒化ホウ素凝集粒子を用いることで、熱伝導率をよりいっそう高めることができる。

40

【0025】

窒化ホウ素凝集粒子の新モース硬度は、特に限定されないが、5以下が好ましい。新モース硬度が5以下であると、樹脂組成物中に分散した粒子同士の接触が面接触しやすく、粒子間の熱伝導パスが形成され、樹脂硬化物の熱伝導が向上する傾向にある。新モース硬度の下限値は特に制限されないが、例えば1以上である。

【0026】

窒化ホウ素凝集粒子の体積平均粒子径は特に限定されないが、 $10 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $15 \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。体積平均粒子径が前記下限値以上であると、樹脂組成物

50

及び樹脂組成物を用いた硬化物内において相対的に粒子数が少なくなるため、粒子間界面が少なくなるにより熱抵抗が小さくなり、複合樹脂シートが高熱伝導率になる場合がある。

また、窒化ホウ素凝集粒子の体積平均粒子径は、 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $90\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。体積平均粒子径が前記上限値以下であると、樹脂組成物を用いた硬化物の表面平滑性が得られる傾向にある。

#### 【0027】

ここで、窒化ホウ素凝集粒子の体積平均粒子径は、測定に供した粉体の体積を $100\%$ として累積曲線を描いた際に累積体積が $50\%$ となる時の粒子径を意味する。測定方法は、分散安定剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを含有する純水媒体中に凝集粒子を分散させた試料に対して、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置等を用いて測定する湿式測定法、Malvern社製「Morphologi」を用いて測定する乾式測定法が挙げられる。後述の球状フィラーについても同様である。

10

#### 【0028】

##### [凝集無機フィラーの含有量]

本発明の樹脂組成物における凝集無機フィラーの含有量は、樹脂組成物 $100\%$ に対して $20\%$ 以上が好ましく、 $30\%$ 以上がより好ましく、 $40\%$ 以上がより好ましく、 $50\%$ 以上が特に好ましい。また、本発明の樹脂組成物における凝集無機フィラーの含有量は、樹脂組成物 $100\%$ 中に対して $99\%$ 以下が好ましく、 $90\%$ 以下がより好ましく、 $80\%$ 以下が特に好ましい。

20

また、凝集無機フィラーの含有量の上限値、下限値の組み合わせは特に限定されないが、 $20\%$ 以上 $99\%$ 以下が好ましく、 $30\%$ 以上 $99\%$ 以下がより好ましく、 $40\%$ 以上 $90\%$ 以下がより好ましく、 $50\%$ 以上 $80\%$ 以下が特に好ましい。

凝集無機フィラーの含有量が前記下限値以上であると、凝集無機フィラーを含有することによる熱伝導性の向上効果、線膨張係数の制御効果を十分に得ることができる傾向にある。また、凝集無機フィラーの含有量が前記上限値以下であると、樹脂硬化物の成形性、複合成形体における界面接着性が向上する傾向にある。

#### 【0029】

凝集無機フィラーとは別に、その他の凝集していない無機フィラーを併用する場合、樹脂組成物中の凝集無機フィラーとその他の凝集していない無機フィラーとの含有量比は特に限定されないが、質量比で $90:10\sim 10:90$ であることが好ましく、 $80:20\sim 20:80$ であることがより好ましい。

30

#### 【0030】

##### [凝集無機フィラーの破壊強度]

凝集無機フィラーの破壊強度は特に限定されないが、 $300\text{MPa}$ 以下が好ましく、 $100\text{MPa}$ 以下がより好ましく、 $50\text{MPa}$ 以下がさらに好ましく、 $20\text{MPa}$ 以下がさらにいっそう好ましく、 $15\text{MPa}$ 以下が特に好ましく、 $10\text{MPa}$ 以下が最も好ましい。破壊強度が前記上限値以下であると、プレス処理したときに凝集無機フィラーの凝集構造が変形し、凝集無機フィラー同士が面接触しやすくなる。一方、破壊強度の下限値は特に限定されないが、取り扱いを容易とする点から、破壊強度は $2.5\text{MPa}$ 以上が好ましく、 $3\text{MPa}$ 以上がより好ましく、 $3.5\text{MPa}$ 以上がさらに好ましく、 $4\text{MPa}$ 以上が特に好ましい。

40

凝集無機フィラーの破壊強度が前記数値範囲内であると、凝集無機フィラー同士が接触している部分で変形し、面接触が容易になる傾向にある。凝集無機フィラー内部の高い熱伝導率を維持しながら、凝集無機フィラー界面及び後述する金属基板と放熱シートとの界面の接触熱抵抗を下げ、全体の熱伝導率を向上することができる。

#### 【0031】

##### [凝集無機フィラーの弾性率]

凝集無機フィラーの弾性率は特に限定されないが、 $10\text{MPa}$ 以上が好ましく、 $20\text{M}$

50

Pa以上がより好ましく、30MPa以上がさらに好ましく、50MPa以上が特に好ましく、55MPa以上が最も好ましい。弾性率が前記下限値以上であると、凝集無機フィラーがプレス圧力の方向に塑性変形し、凝集構造の崩れを抑制できる傾向にある。一方、弾性率の上限値は特に限定されないが、十分な変形が得られやすい点から、5GPa以下が好ましく、2GPa以下がより好ましく、1.5GPa以下がさらに好ましく、1GPa以下がさらに好ましく、500MPa以下がさらにいっそう好ましく、300MPa以下が特に好ましく、150MPa以下が最も好ましい。

凝集無機フィラーの弾性率が前記数値範囲内であると、プレス処理時に球状を維持しやすい傾向にある。

#### 【0032】

凝集無機フィラーの破壊強度及び弾性率は、凝集無機フィラーが放熱シート中にある場合には、該凝集無機フィラーが変質しないよう、放熱シートの樹脂を焼いて凝集無機フィラーを取り出してから、測定することができる。

#### 【0033】

##### [ その他の凝集していない無機フィラー ]

凝集無機フィラーとは別に、その他の凝集していない無機フィラーを併用してもよい。その他の凝集していない無機フィラーとしては、前記に記載のもの以外に例えば、球状フィラーが挙げられる。その他の凝集していないフィラーは球状フィラーに限定されない。例えば、他に、鱗片状の窒化ホウ素一次粒子等が挙げられ、球状フィラーに限定されない。

#### 【0034】

球状フィラーの熱伝導率は10W/m・K以上が好ましく、15W/m・K以上がより好ましく、20W/m・K以上がさらに好ましい。球状フィラーの熱伝導率は、例えば10~30W/m・Kが好ましい。球状フィラーの新モース硬度は3.1以上が好ましい。球状フィラーの新モース硬度は、例えば5~10が好ましい。このような球状フィラーを前述の凝集無機フィラーと併用することにより、得られる樹脂硬化物の金属に対する接着力及び放熱性を高めることができる。

#### 【0035】

ここで「球状」とは、一般的に球形であると認識されるものであればよく、例えば、平均円形度が0.4以上を球状としてもよく、0.6以上を球形としてもよい。通常平均円形度の上限は1である。円形度の測定はその投影画像を画像処理することによって測定することができる。例えばシスメックス社のFPIAシリーズ等で測定することができる。

#### 【0036】

球状フィラーは、アルミナ、合成マグネサイト、結晶性シリカ、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化亜鉛及び酸化マグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種以上が好ましい。これらの好ましい球状フィラーの使用により、得られる樹脂硬化物の放熱性をよりいっそう高めることができる。

#### 【0037】

球状フィラーの平均粒子径は、0.5µm以上40µm以下が好ましい。平均粒子径が0.5µm以上であると、加熱成形時に樹脂及びフィラーが容易に流動することが可能となり、本発明の複合成形体における界面接着力を高めることができると考えられる。また平均粒子径が40µm以下であると、樹脂硬化物の絶縁破壊特性を維持しやすくなる。

#### 【0038】

無機フィラーの形状について制限はなく、粒子状、ウイスキー状、繊維状、板状、又はそれらの凝集体であってもよい。

#### 【0039】

##### [ 有機フィラー ]

凝集無機フィラーとは別に、有機フィラーを併用してもよい。本発明において、有機フィラーは、エポキシ基を含まず、かつ、熱硬化性触媒に該当せず、有機成分で構成される室温で固体の成分である。有機フィラーとしては、例えば、木粉等の天然物、変性されていてもよいセルロース、デンプン、各種有機顔料、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が挙げ

10

20

30

40

50

られる。具体例としては、アクリル樹脂粒子、ナイロン樹脂粒子、ポリエステル樹脂粒子、ポリスチレン樹脂粒子、シリコン樹脂粒子等がある。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

有機フィラーが含まれていると、樹脂組成物に適度な伸び性を付与し、発生する応力を緩和し、温度サイクル試験でのクラックの発生を押さえることができる場合がある。

#### 【0040】

有機フィラーの平均粒径の上限は、100 μm以下が好ましく、50 μm以下がより好ましく、30 μm以下がさらに好ましい。有機フィラーの平均粒径が前記上限値以下であると、様々な厚さの放熱絶縁シートを作製する際に熱伝導率の低下の恐れを低減できる。有機フィラーの粒径も、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した体積平均での粒度分布測定結果から求められる平均粒子径である。

10

#### 【0041】

##### (熱硬化性樹脂)

本発明の樹脂組成物に含まれる熱硬化性樹脂としては、硬化剤、硬化触媒の存在下で硬化し、硬化物を得ることができるものであればよく、特に限定されない。

熱硬化性樹脂としては、具体的には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等が挙げられる。これらの中でも、粘度、耐熱性、吸湿性、取扱い性の観点から、エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ基含有ケイ素化合物、脂肪族型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、多官能型エポキシ樹脂、高分子型エポキシ樹脂等が挙げられる。

20

#### 【0042】

##### [エポキシ樹脂]

エポキシ樹脂とは、分子内に1個以上のオキシラン環(エポキシ基)を有する化合物の総称である。また、エポキシ樹脂に含まれるオキシラン環(エポキシ基)は脂環式エポキシ基、グリシジル基のどちらでも構わないが、反応速度、耐熱性の観点から、グリシジル基がより好ましい。

#### 【0043】

本発明で用いるエポキシ樹脂は、芳香族オキシラン環(エポキシ基)含有化合物であってもよい。その具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラフルオロビスフェノールA等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェニル型のエポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等の2価のフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールA、ノボラック、臭素化ビスフェノールAノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂；等が挙げられる。

30

40

#### 【0044】

本発明の樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂としては、特に制限はないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール類をグリシジル化した各種ビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェニル類をグリシジル化した各種ビフェニル型のエポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等の2つの水酸基を有する芳香族性を有する化合物類をグリシジル化したエポキシ樹脂；1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ

50

樹脂；フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、臭素化ビスフェノールAノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂；及びシリコン含有エポキシ樹脂；からなる群から選ばれる少なくとも1種又は2種以上が好ましい。

【0045】

本発明で用いるエポキシ樹脂には多官能エポキシ樹脂を含有することがより好ましい。多官能エポキシ樹脂とは、一分子あたりに3個以上のオキシラン環（エポキシ基）を有するエポキシ樹脂である。

【0046】

本発明の樹脂硬化物の貯蔵弾性率を高くする、特に高温時の貯蔵弾性率を高くする観点からは、分子内に2個以上のオキシラン環（エポキシ基）を有するエポキシ樹脂が好ましく、分子内に3個以上のオキシラン環（エポキシ基）を有するエポキシ樹脂がより好ましく、分子内に4個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂がさらに好ましい。樹脂硬化物の高温時の貯蔵弾性率は、パワー半導体等の発熱量が多い場合に重要となる。

10

分子内に複数のオキシラン環（エポキシ基）、特にグリシジル基を有することで、硬化物の架橋密度が向上し、得られる樹脂硬化物がより高強度となる。そのため、吸湿リフロー試験において樹脂硬化物に内部応力が発生した際に、樹脂硬化物が変形したり、破壊したりせずに、形態を保持することで、樹脂硬化物内にボイド等の空隙が発生するのを抑制することができる。

また、樹脂硬化物の貯蔵弾性率を高くする観点から、多官能エポキシ樹脂の分子量は1,000以下が好ましく、800以下が好ましい。また、多官能エポキシ樹脂の分子量の下限値は特に限定されないが、例えば、100以上である。

20

【0047】

多官能エポキシ樹脂を添加することにより、極性の高いオキシラン環（エポキシ基）を高密度で導入することが可能である。そのため、ファンデルワールス力、水素結合といった物理的相互作用の効果が増し、複合成形体における金属と樹脂硬化物との密着性を向上させることができる。

加えて、多官能エポキシ樹脂を添加することにより、熱硬化後の樹脂硬化物の貯蔵弾性率を高くすることが可能である。そのため、被着体である金属の凹凸に樹脂組成物の硬化物が入り込んだ後、強固なアンカー効果を発現し、金属と樹脂硬化物との密着性を向上させることができる。

30

【0048】

一方で、多官能エポキシ樹脂を導入することにより、樹脂組成物の吸湿性が高くなる傾向にあるが、オキシラン環（エポキシ基）の反応性を向上させることで、反応途中の水酸基量を減らし、吸湿性の増加を抑制することができる。また、前述したエポキシ樹脂と多官能エポキシ樹脂を組み合わせることで樹脂組成物を製造することにより、樹脂硬化物の高弾性化と低吸湿化を両立することが可能となる。

【0049】

多官能エポキシ樹脂としては、具体的にはエポキシ基を3つ以上有するエポキシ樹脂が好ましく、例えばナガセケムテックス社製の、EX321L、DLC301、DLC402、昭和電工社製のBATG、PETG等を用いることができる。

40

これらの多官能エポキシ樹脂は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0050】

[熱硬化性樹脂の含有量]

本発明の樹脂組成物中の熱硬化性樹脂の含有量は、樹脂組成物が溶剤を任意でさらに含有する場合、無機フィラー及び溶剤を除いた樹脂組成物100質量%に対して5～90質量%が好ましく、10～60質量%がより好ましい。熱硬化性樹脂の含有量が前記下限値以上であると、成形性が良好となる。熱硬化性樹脂の含有量が前記上限値以下であると、他の成分の含有量を確保することができ、熱伝導性を高めることができる。

【0051】

50

また、本発明の樹脂組成物から、溶剤、無機フィラー及び熱硬化性触媒を除いたとき、その主成分はエポキシ樹脂であることが好ましい。ここで主成分とは、最も多い成分のことを指す。

無機フィラー及び熱硬化性触媒を除いた樹脂組成物中のエポキシ樹脂の割合は特に限定されないが、20質量%以上であることが好ましく、45質量%以上であることが好ましい。

また、エポキシ樹脂の割合の上限値は100質量%であり、すべてエポキシ樹脂であってもよい。エポキシ樹脂の割合が前記範囲にあることで、低吸湿性、高弾性率、高靱性、反応制御が容易となり、高リフロー耐性、サイクル試験における高信頼性、高熱伝導率の効果を発現する傾向にある。

#### 【0052】

本発明の樹脂組成物は、前述の好適なエポキシ樹脂である多官能エポキシ樹脂を、全エポキシ樹脂中に5質量%以上含有することが好ましく、10質量%以上含有することがより好ましい。また本発明の樹脂組成物は、多官能エポキシ樹脂を、全エポキシ樹脂中に、50質量%以下含有することが好ましく、40質量%以下含有することがより好ましい。多官能エポキシ樹脂の含有量が前記下限値以上であると、多官能エポキシ樹脂を含有することによる前述の効果を有効に得ることができる。一方、多官能エポキシ樹脂の含有量が前記上限値以下であると、硬化物の吸湿性を抑制し、かつ硬化物の強度性能が優れたものとなり、これらを両立することが可能となる。

#### 【0053】

製膜性、低吸湿、柔軟性の観点から、本発明で用いるエポキシ樹脂には高分子量のエポキシ樹脂を含有することがより好ましい。高分子量のエポキシ樹脂は、具体的には質量平均分子量が10,000以上のエポキシ樹脂であることが好ましく、また質量平均分子量が20,000以上のエポキシ樹脂であることがより好ましく、さらに質量平均分子量が30,000以上であることが特に好ましい。また、高分子量のエポキシ樹脂は、100,000以下のエポキシ樹脂であることが好ましく、80,000以下のエポキシ樹脂であることがよりいっそう好ましい。

高分子量のエポキシ樹脂はより疎水性であることが好ましい。具体的には、5,000g/当量以上が好ましく、7,000g/当量以上がより好ましい。また、20,000g/当量以下が好ましい。

#### 【0054】

ここで、エポキシ樹脂の質量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたポリスチレン換算の値である。また、エポキシ当量とは、「1当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の質量」と定義され、JIS K 7236に準じて測定することができる。

#### 【0055】

このような高分子量のエポキシ樹脂は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。高分子量ではないその他のエポキシ樹脂をさらに併用してもよい。

#### 【0056】

##### (熱硬化性触媒)

本発明の樹脂組成物は、熱硬化性触媒は融点が100以上の熱硬化性触媒を2種以上含む。これらの熱硬化性触媒を用いることで、保管時の熱硬化性樹脂の反応速度を低下させることができる。さらに、成形加圧工程等で硬化させる場合においては硬化反応が十分に進行させることができる。

樹脂組成物が単一の、すなわち1種類の熱硬化性触媒のみを含有する場合、本発明の効果をj得ることは困難である。例えば、反応速度を上げるために単一の熱硬化性触媒を増やし過ぎると、樹脂組成物の保存安定性が悪化する場合がある。そして、反応速度が上がることで加圧時の無機フィラーの変形、接触が阻害されるため、樹脂硬化物が高熱伝導率とならない傾向にある。一方で単一の熱硬化性触媒を減らし過ぎると、硬化速度が遅くなり、その結果、樹脂組成物が硬化不良となり、低弾性率かつ高吸湿な樹脂硬化物となる。そ

10

20

30

40

50

のため、吸湿リフロー試験において金属と樹脂硬化物の界面が剥離したり、樹脂硬化物内のボイドが拡張して絶縁性が低下したりする傾向にある。したがって、加圧時の硬化速度を制御しつつ、最終的な硬化物が硬化不良にならないように、融点が100以上の熱硬化性触媒を2種以上併用することが重要である。

【0057】

熱硬化性触媒は特に限定されず、融点が100以上の熱硬化性触媒を2種以上用いるものであれば特に限定されない。さらに、少なくとも1種以上の融点が200以上であることが好ましく、2種以上の融点が200以上であることがより好ましい。1種以上の融点が200以上であることで、保管時の熱硬化性樹脂の反応速度をより低下させることができ保管安定性の観点からより好ましい。

10

2種以上の熱硬化性触媒の融点の差(絶対値)は特に限定されないが、100以下であることが好ましく、80以下であることがより好ましい。また、5以上であることが好ましい。これらの範囲であることで、保管時の熱硬化性樹脂の反応速度を低下させることができ、さらに、成形加圧工程等で硬化させる場合においては硬化反応が十分に進行させることができる傾向にある。

【0058】

融点が100以上の熱硬化性触媒としては、例えば、イミダゾール系化合物；鎖状又は環状の3級アミン；有機リン系化合物；4級ホスホニウム塩類、有機酸塩等のジアザビシクロアルケン類等が挙げられる。また、有機金属化合物類、4級アンモニウム塩類、金属ハロゲン化物等を用いることもできる。前記有機金属化合物類としては、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、アルミニウムアセチルアセトン錯体等が挙げられる。

20

【0059】

本発明の樹脂硬化物と金属との密着性を向上させる作用効果を上げるという観点から、熱硬化性触媒の少なくとも1種が、イミダゾールから誘導される構造を有するものであることが好ましく、さらに2種以上が、イミダゾールから誘導される構造を有するものであることがより好ましい。

また、密着性を向上させて、リフロー後の剥離を抑制するために、熱硬化性触媒は、トリアジンから誘導される構造をさらに有することが好ましい。特に、イミダゾールから誘導される構造を有する熱硬化性触媒の少なくとも1種が、さらにトリアジンから誘導される構造を1分子中に有するものであることが密着性の観点から好ましい。2種以上の熱硬化性触媒が、イミダゾールから誘導される構造及びトリアジンから誘導される構造を1分子中に有していてもよい。これらの構造であることにより、トリアジンから誘導される構造が水素結合等で金属と作用して密着性を向上すると同時に、同一分子内のイミダゾールから誘導される構造からエポキシの重合が始まるため、樹脂硬化物と金属との密着性がさらに向上する傾向にある。

30

【0060】

融点が100以上の、好ましいイミダゾール系化合物、トリアジン系化合物としては、例えば、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(17')]-エチル-s-トリアジン、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。

40

【0061】

これらの中でも、特にイミダゾールから誘導される構造、トリアジンから誘導される構

50

造が好ましく、とりわけトリアジンから誘導される構造が好ましく、トリアジンとしては、1, 3, 5-トリアジンから誘導される構造が特に好ましい。また、これらの例示される構造部分を複数有する構造であっても構わない。これらの構造は、熱硬化性樹脂との相溶性が高く、かつ反応活性化温度が高いため、硬化速度、硬化後の物性を容易に調整することができる。そのため、樹脂組成物の保存安定性向上、加熱成形後の接着強度のさらなる向上を実現できる傾向にある。

#### 【0062】

##### [熱硬化性触媒の含有量]

熱硬化性触媒の含有量は、溶剤及び無機フィラーを除いた本発明の樹脂組成物100質量%に対して0.1~10質量%が好ましく、0.1~5質量%がより好ましく、0.5~4質量%がさらに好ましい。硬化触媒の含有量が前記下限値以上であると、硬化反応の進行を十分に促進して良好に硬化させることができる。硬化触媒の含有量が前記上限値以下であると、硬化速度が速すぎることがなくなる。したがって、熱硬化性触媒の含有量が前記数値範囲内であると、本発明の樹脂組成物の保存安定性を良好なものとし、硬化物の熱伝導率を向上し、硬化物内のポイドを効率的に除去することで絶縁性を向上することができる。

10

ここで、本発明の樹脂組成物において溶剤は必須成分ではない。すなわち、本発明の樹脂組成物は、溶剤を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

本発明の樹脂組成物が溶剤を含む場合、熱硬化性触媒の含有量は、樹脂組成物の総量から溶剤及び無機フィラーを除いた量に対する比率(質量%)で表す。

20

本発明の樹脂組成物が溶剤を含まない場合、熱硬化性触媒の含有量は、樹脂組成物の総量から無機フィラーを除いた量に対する比率(質量%)で表す。

#### 【0063】

また、トリアジンから誘導される構造の両方を1分子中に有する熱硬化性触媒の含有量は無機フィラー及び溶剤を除いた樹脂組成物100質量%に対して0.01~5質量%が好ましく、0.15~5質量%がより好ましく、0.2~4質量%がさらに好ましい。これらの範囲であることで、銅板等への密着性が向上する傾向にある。

さらに、イミダゾールから誘導される構造とトリアジンから誘導される構造の両方を1分子中に有する熱硬化性触媒の含有量は、無機フィラー及び溶剤を除いた樹脂組成物100質量%に対して0.1~5質量%が好ましく、0.5~4質量%がより好ましく、0.7~3質量%がさらに好ましい。これらの含有量が前記下限値以上であると、硬化反応の進行を十分に促進して良好に硬化させることができる。イミダゾールから誘導される構造とトリアジンから誘導される構造の両方を1分子中に有する熱硬化性触媒の含有量が前記上限値以下であると、硬化速度が速すぎることがなく、したがって、本発明の樹脂組成物の保存安定性を良好なものとし、硬化物の熱伝導率が向上し、硬化物内のポイドを効率的に除去することで絶縁性が向上する。

30

#### 【0064】

熱硬化性触媒の平均粒径は特に限定されないが、少なくとも1種以上の熱硬化性触媒の平均粒径が好ましくは15 $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは10 $\mu\text{m}$ 以下である。また、少なくとも1種以上の熱硬化性触媒の平均粒径は、好ましくは50nm以上であり、より好ましくは100nm以上であり、さらに好ましくは500nm以上であり、さらにいっそう好ましくは1000nm以上である。平均粒子径が前記上限値以下であると、樹脂成分への熱硬化性触媒の溶解性が向上し、反応率が向上する傾向にある。また、樹脂硬化物の弾性率をより高くすることができ、ガラス転移温度を上げることができる傾向にある。さらに、熱硬化性触媒の分散性が向上し、保管安定性が向上する傾向にある。

40

一方、平均粒子径が前記下限値以上であると、熱硬化性触媒自体の二次凝集を抑制し、熱硬化性触媒の分散性が向上し、樹脂組成物の保管安定性が向上する傾向にある。また、樹脂組成物の製造時のハンドリング性も良好となる傾向にある。

複数の熱硬化性触媒の平均粒径は特に限定されないが、複数の熱硬化性触媒の平均粒径が前記範囲であってもよい。

50

## 【0065】

本発明の熱硬化性触媒は、少なくとも1種が25においてN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)への溶解度が10質量%以下であることが好ましく、8質量%以下であることがより好ましい。DMFへの当該溶解度の下限値は特に限定されないが、例えば、0.01質量%以下でもよい。また、2種以上の熱硬化性触媒のDMFへの溶解度が10質量%以下であることが特に好ましい。DMFは極性の高い溶剤であることから、熱硬化性触媒がDMFに不溶であることで熱硬化性触媒の反応が抑制され、樹脂組成物の保管安定性が向上する傾向にある。

## 【0066】

(硬化剤)

本発明の樹脂組成物は硬化剤をさらに含有していてもよい。硬化剤は特に限定されないが、例えば、フェノール樹脂、芳香族骨格又は脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物、該酸無水物の変性物が好ましい。これらの好ましい硬化剤の使用により、耐熱性、耐湿性及び電気物性のバランスに優れた樹脂硬化物を得ることができる傾向にある。硬化剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0067】

硬化剤に用いる、フェノール樹脂は、特に限定されない。フェノール樹脂の具体例としては、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、p-クレゾールノボラック、t-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール、ポリパラビニルフェノール、ビスフェノールA型ノボラック、キシリレン変性ノボラック、デカリン変性ノボラック、ポリ(ジ-o-ヒドロキシフェニル)メタン、ポリ(ジ-m-ヒドロキシフェニル)メタン、ポリ(ジ-p-ヒドロキシフェニル)メタン等が挙げられる。なかでも、樹脂組成物の柔軟性及び難燃性のよりいっそうの向上、樹脂硬化物の力学物性及び耐熱性向上のためには、剛直な主鎖骨格を持つノボラック型フェノール樹脂；トリアジン骨格を有するフェノール樹脂；が好ましい。また、樹脂組成物の柔軟性及び樹脂硬化物の韌性向上のためには、アリル基を有するフェノール樹脂が好ましい。

## 【0068】

前記フェノール樹脂の市販品としては、明和化成社製のMEH-8005、MEH-8000H、NEH-8015；三菱ケミカル社製のYLH903；大日本インキ社製のLA-7052、LA-7054、LA-7751、LA-1356、LA-3018-50P；群栄化学工業社製のPSM6200、PS6313、PS6492等が挙げられる。

## 【0069】

硬化剤に用いる、芳香族骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物、該酸無水物の水添加物、該酸無水物の変性物は、特に限定されない。具体的な例としては、サートマー・ジャパン社製のSMAレジンEF30、SMAレジンEF60；マナック社製のODPA-M、PEPA；新日本理化社製のリカジットMTA-10、リカジットTMTA、リカジットTMEG-200、リカジットTMEG-500、リカジットTMEG-S、リカジットTH、リカジットMH-700、リカジットMT-500、リカジットDSDA、リカジットTDA-100；大日本インキ化学社製のEPICLON B4400、EPICLON B570等が挙げられる。

## 【0070】

脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物、該酸無水物の変性物は、多脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物、該酸無水物の変性物、テルペン系化合物と無水マレイン酸との付加反応により得られる脂環式骨格を有する酸無水物、該酸無水物の水添加物、該酸無水物の変性物であることが好ましい。具体的な例としては、新日本理化社製のリカジットHNA、リカジットHNA-100；三菱ケミカル社製のエピキュアYH306、エピキュアYH309等が挙げられる。

## 【0071】

硬化剤は、無機フィラー及び溶剤を除いた樹脂組成物100質量%に対して0~70質量%含まれることが好ましく、0~55質量%含まれることが特に好ましい。硬化剤の含

10

20

30

40

50

有量が前記下限値以上であると、十分な硬化性能を得ることができる。硬化剤の含有量が前記上限値以下であると、硬化反応が効果的に進行し、架橋密度を向上させ、強度を増すことができ、さらに製膜性が向上する。

#### 【0072】

熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合、硬化剤の反応基の含有量は、特に限定されないが、熱硬化性樹脂中のエポキシ基の量に対して、0当量であってもよく、好ましくは0.05当量以上、より好ましくは0.1当量以上、さらに好ましくは0.15当量以上、特に好ましくは0.2当量以上である。また、熱硬化性樹脂中のエポキシ基の量に対して、好ましくは2当量以下であり、より好ましくは0.9当量以下、さらに好ましくは0.6当量以下、特に好ましくは0.4当量以下である。

10

熱硬化性樹脂中のエポキシ基の量に対して、硬化剤の反応基の含有量が前記下限値以上であると、硬化速度の低減が抑制され、エポキシ基が残存し難くなり、樹脂硬化物の強度向上、吸湿性の抑制効果を得られる傾向にある。一方、前記上限値以下であると、樹脂硬化物の弾性率が高くなる傾向にある。

#### 【0073】

(その他の成分)

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を損なうことのない範囲において、無機フィラー、熱硬化性樹脂、熱硬化性触媒及び硬化剤以外のその他の成分をさらに含有してもよい。

その他の成分としては、樹脂組成物を用いて樹脂硬化物を製造する際に、場合により使用する無機フィラーと樹脂組成物との界面接着強度を改善するシランカップリング剤等の表面処理剤；還元剤等の絶縁性炭素成分；粘度調整剤；分散剤；チキソ性付与剤；難燃剤；着色剤；有機溶剤；熱可塑性樹脂が挙げられる。

20

これらのうち、樹脂組成物が分散剤をさらに含有する場合、均一な樹脂硬化物を形成することが可能となり、得られる樹脂硬化物の熱伝導性及び絶縁破壊特性を向上させることができる場合がある。また、樹脂組成物が熱可塑性樹脂をさらに含有する場合、樹脂組成物に適度な伸び性を付与し、発生する応力を緩和し、温度サイクル試験でのクラックの発生を押さえることができる場合がある。

#### 【0074】

分散剤は、水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有することが好ましい。分散剤が水素結合性を有する水素原子を含む官能基を有することで、樹脂硬化物の熱伝導性及び絶縁破壊特性をよりいっそう高めることができる。前記水素結合性を有する水素原子を含む官能基としては、例えば、カルボキシル基 ( $pK_a = 4$ )、リン酸基 ( $pK_a = 7$ )、フェノール基 ( $pK_a = 10$ ) 等が挙げられる。

30

#### 【0075】

水素結合性を有する水素原子を含む官能基の  $pK_a$  は、2 ~ 10 が好ましく、3 ~ 9 がより好ましい。 $pK_a$  が2以上であると、分散剤の酸性度が適当な範囲となり、熱硬化性樹脂成分中のエポキシ樹脂の反応が抑制されやすくなる場合がある。したがって、未硬化状態の成形物が貯蔵された場合に、貯蔵安定性が向上する傾向にある。 $pK_a$  が10以下であることで、分散剤としての機能が十分に果たされ、樹脂硬化物の熱伝導性及び絶縁破壊特性が十分に高められる傾向にある。

40

#### 【0076】

水素結合性を有する水素原子を含む官能基としては、カルボキシル基、リン酸基が好ましい。この場合には、樹脂硬化物の熱伝導性及び絶縁破壊特性をさらにいっそう高めることができる。

#### 【0077】

分散剤としては、具体的には、ポリエステル系カルボン酸、ポリエーテル系カルボン酸、ポリアクリル系カルボン酸、脂肪族系カルボン酸、ポリシロキサン系カルボン酸、ポリエステル系リン酸、ポリエーテル系リン酸、ポリアクリル系リン酸、脂肪族系リン酸、ポリシロキサン系リン酸、ポリエステル系フェノール、ポリエーテル系フェノール、ポリアクリル系フェノール、ポリシロキサン系フェノール等が挙げられる。分散剤は、一種を単

50

独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【0078】

熱可塑性樹脂としては、一般的に知られる如何なる熱可塑性樹脂も使用することが可能である。具体的には例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、(メタ)アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体等のビニル系ポリマー；ポリ乳酸樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ナイロン、ポリアミドアミン等のポリアミド；ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルベンザール、ポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール樹脂；アイオノマー樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアセタール、ABS樹脂、LCP(液晶ポリマー)、フッ素樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、各種エラストマーが挙げられる。熱可塑性樹脂は、これらの例示した樹脂の変性品等であって構わない。

10

【0079】

これらの熱可塑性樹脂としては、樹脂硬化物の樹脂相中で、均一になるものであってもよいし、相分離してその形状が認識されるものであっても構わない。相分離する場合、樹脂硬化物における熱可塑性樹脂の形状は、粒子状であっても構わないし、繊維状であっても構わない。また、熱可塑性樹脂は上述した有機フィラーとして含まれていてもよい。

熱可塑性樹脂が含まれていることで、樹脂組成物に適度な伸び性を付与し、発生する応力を緩和し、温度サイクル試験でのクラックの発生を押さえることができる場合がある。

20

【0080】

熱可塑性樹脂及び前述の有機フィラーが熱硬化性樹脂に不溶である場合、前記樹脂組成物の粘度が上がることを防ぎ、例えば後述のようにシート状に成形する場合に、シート表面の平滑性を向上させることができる。この場合、熱硬化性樹脂に不溶な熱可塑性樹脂、有機フィラーを、大量の無機フィラーと同時に混合することで、熱可塑性で伸びのよくなる成分相を効率よく樹脂硬化物中に分散させることができ、応力を緩和しやすい。したがって、樹脂硬化物の弾性率を下げることなく、樹脂硬化物にクラックが発生することを抑制することができる。これらの理由から、熱可塑性樹脂として、ナイロン等のポリアミド樹脂、セルロース樹脂等が好ましく、特にナイロン等のポリアミド樹脂が好ましい。

30

【0081】

本発明の樹脂組成物は、例えば、塗布工程を経てシート状の樹脂硬化物を成形する際の塗布性の向上のために、有機溶剤を任意でさらに含有していてもよい。

【0082】

本発明の樹脂組成物が含有し得る有機溶剤の例としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。有機溶剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【0083】

本発明の樹脂組成物が有機溶剤を任意でさらに含有する場合、有機溶剤の含有量は、樹脂硬化物の作製時の樹脂組成物の取り扱い性、硬化前の形状、乾燥条件等に応じて適宜決定される。本発明の樹脂組成物が、後述する塗布工程に供するスラリー状である場合、有機溶剤は本発明の樹脂組成物又は後述の無機フィラー添加後の本発明の樹脂組成物中の固形分(溶剤以外の成分の合計)濃度が10~90質量%、特に40~80質量%となるように用いることが好ましい。

40

また、本発明の樹脂組成物が、塗布及び乾燥等の工程を経たシート状の場合、有機溶剤は、本発明の樹脂組成物又は後述の無機フィラー添加後の本発明の樹脂組成物中の固形分(溶剤以外の成分の合計)濃度が95質量%以上となるように用いることが好ましく、98質量%以上となるように用いることがより好ましい。

【0084】

50

## 〔樹脂組成物及び樹脂硬化物の製造〕

前述の本発明の樹脂組成物及び本発明の樹脂硬化物を製造する方法を、以下に、本発明の樹脂硬化物よりなるシート状の樹脂硬化物の製造方法を例示して説明する。

## 【0085】

シート状の樹脂硬化物は通常用いられる方法により製造することができる。例えば、本発明の樹脂組成物を調製し、この樹脂組成物をシート状に成形して硬化させることにより得ることができる。

## 【0086】

樹脂組成物は、無機フィラー、熱硬化性樹脂、熱硬化性触媒及び必要に応じて添加されるその他の成分を攪拌、混練によって均一に混合することによって得ることができる。

混合には、例えば、ミキサー、ニーダー、単軸混練機、二軸混練機等の一般的な混練装置を用いることができ、混合に際しては、必要に応じて加熱してもよい。

## 【0087】

各配合成分の混合順序も、反応、沈殿物が発生する等特段の問題がない限り任意である。例えば熱硬化性樹脂成分を有機溶剤（例えば、メチルエチルケトン）に混合、溶解させて樹脂液を調製し、得られた樹脂液に、無機フィラー、その他の成分を十分混合したものを加えて混合し、その後、粘度調整のためにさらに有機溶剤を加えて混合した後に、さらに、硬化剤、硬化促進剤、分散剤等の添加剤を加えて混合する方法が挙げられる。

## 【0088】

調製した樹脂組成物を、シート状に成形及び硬化する方法は一般に用いられる方法を用いることができる。

スラリー状の樹脂組成物をシート状に成形する方法としては、ドクターブレード法、溶剤キャスト法、押し出し成膜法等の方法でシート状に樹脂組成物に成形することにより得ることもできる。

樹脂組成物中の溶剤は、ホットプレート、熱風炉、IR加熱炉、真空乾燥機、高周波加熱機等の公知の加熱方法で除去することができる。

## 【0089】

以下、スラリー状の樹脂組成物を用いて樹脂硬化物を製造する方法の一例について説明する。

## 【0090】

## 〔塗布工程〕

まず基材の表面に、スラリー状の樹脂組成物を塗布して塗膜（シート状の樹脂組成物）を形成する。具体的には、スラリー状の樹脂組成物を用いて、ディップ法、スピンコート法、スプレーコート法、ブレード法、その他の任意の方法で基材上に塗膜を形成する。スラリー状の樹脂組成物の塗布には、スピンコーター、スリットコーター、ダイコーター、ブレードコーター等の塗布装置を用いることができる。塗布装置の使用により基材上に任意の膜厚の塗膜を均一に形成することが可能である。

基材としては、後述の銅箔、PETフィルムが一般的に用いられるが、特に限定されない。

## 【0091】

## 〔乾燥工程〕

スラリー状の樹脂組成物を塗布することにより形成された塗膜を、溶剤、低分子成分の除去のために、通常10～150℃、好ましくは25～120℃、より好ましくは30～110℃の温度で乾燥する。乾燥温度が前記上限値以下であると、スラリー状の樹脂組成物中の熱硬化性樹脂の硬化が抑制され、その後の加圧工程でシート状の樹脂組成物中の樹脂が流動し、ポイドを除去しやすくなる傾向にある。また、乾燥温度が前記下限値以上であると、効果的に溶剤を取り除くことができ生産性が向上する傾向にある。

## 【0092】

乾燥時間は、特に限定されず、スラリー状の樹脂組成物の状態、乾燥環境等によって適宜調整することができる。乾燥時間は、1分以上が好ましく、2分以上がより好ましく、

10

20

30

40

50

5分以上がさらに好ましく、10分以上がさらにいっそう好ましく、20分以上が特に好ましく、30分以上が最も好ましい。一方、乾燥時間は4時間以下が好ましく、2時間以下がより好ましい。

乾燥時間が前記下限値以上であると、十分に溶剤を除去でき、残留溶剤が樹脂硬化物内のポイドとなることを抑制できる傾向にある。乾燥時間が前記上限値以下であると、生産性が向上し、製造コストを抑制できる傾向にある。

#### 【0093】

##### [加圧工程]

乾燥工程の後には、無機フィラー同士を接合させヒートパスを形成する目的、シート内のポイド、空隙をなくす目的、基材との密着性を向上させる目的等から、得られたシート状の樹脂組成物に加圧工程を行うことが望ましい。

10

#### 【0094】

加圧工程では、基板上のシート状の樹脂組成物の加熱温度は特に限定されない。加熱温度は、10以上が好ましく、20以上がより好ましく、30以上がさらに好ましい。加熱温度は300以下が好ましく、250以下がより好ましい。この加熱温度が前記数値範囲内であると、塗膜中の樹脂の熔融粘度を低下させることができ、樹脂硬化物内のポイド、空隙をなくすことができる。また、前記上限値以下で加熱すると、シート状の樹脂組成物及び樹脂硬化物中の有機成分の分解、残留溶剤により発生するポイドを抑制できる傾向にある。

#### 【0095】

加圧工程の時間は、特に限定されない。加圧工程の時間は、30秒以上が好ましく、1分以上がより好ましく、3分以上がさらに好ましく、5分以上が特に好ましい。また、加圧工程の時間は、1時間以下が好ましく、30分以下がより好ましく、20分以下がさらに好ましい。

20

加圧時間が前記上限値以下であると、樹脂硬化物の製造時間を抑制でき、生産コストを短縮できる傾向にある。一方、前記下限値以上であると、樹脂硬化物内の空隙、ポイドを十分に取り除くことができ、熱伝達性能、耐電圧特性を向上できる傾向にある。

#### 【0096】

##### [硬化工程]

本発明の樹脂組成物を完全に硬化反応を行わせる硬化工程は、加圧下で行ってもよく、無加圧で行ってもよい。また、加圧工程と硬化工程を同時に行ってもよい。

30

加圧工程と硬化工程を同時に行う場合の荷重は特に限定されない。基材上のシート状の樹脂組成物に2MPa以上の荷重をかけて実施することが好ましく、5MPa以上がいっそう好ましく、9MPa以上がより好ましい。また、荷重は、2000MPa以下が好ましく、1500MPa以下がより好ましい。荷重が前記上限値以下であると、無機フィラーの二次粒子が破壊することなく、シート状の樹脂硬化物中に空隙等がない高い熱伝導性を有するシートを得ることができる。また、荷重が前記下限値以上であると、無機フィラー間の接触が良好となり、熱伝導パスを形成しやすくなるため、高い熱伝導性を有する樹脂硬化物を得ることができる。

#### 【0097】

加圧工程と硬化工程を同時に行う場合、加圧時間は特に限定されない。この場合の加圧時間は、30秒以上が好ましく、1分以上がより好ましく、3分以上がさらに好ましく、5分以上が特に好ましい。また、この場合の加圧時間は、4時間以下が好ましく、3時間以下がより好ましい。加圧時間が前記上限値以下であると、シート状の樹脂硬化物の製造時間が抑制でき、生産コストを短縮できる傾向にある。一方、加圧時間が前記下限値以上であると、シート状の樹脂硬化物内の空隙、ポイドを十分に取り除くことができ、熱伝達性能、耐電圧特性を向上できる傾向にある。

40

#### 【0098】

加圧工程と硬化工程を同時に行う場合の基板上のシート状の樹脂組成物の加熱温度は特に限定されない。加熱温度は10以上が好ましく、20以上がより好ましく、30

50

以上がさらに好ましい。また、加熱温度は300以下が好ましく、250以下がより好ましい。加熱温度が前記数値範囲内であると、塗膜中の樹脂の熔融粘度を低下させることができ、樹脂硬化物内のポイド、空隙をなくすることができる。また、加熱温度が前記上限値以下であると、シート状の樹脂組成物及びシート状の樹脂硬化物中の有機成分の分解、残留溶剤により発生するポイドを抑制できる傾向にある。

#### 【0099】

硬化工程のみを行う場合の基板上的シート状の樹脂組成物の加熱温度は特に限定されない。この場合の加熱温度は10以上が好ましく、50以上がより好ましく、100以上がさらに好ましい。この場合の加熱温度は500以下が好ましく、300以下がより好ましく、200以下がさらに好ましい。加熱温度が前記数値範囲内であると、樹脂の硬化反応を効果的に進行させる。また加熱温度が前記数値範囲内であると樹脂の熱劣化を防止できる。また加熱温度が前記下限値以上であると、樹脂の硬化反応をより効果的に進行する。

10

#### 【0100】

樹脂硬化物の厚さは特に限定されないが、好ましくは50 $\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは80 $\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは100 $\mu\text{m}$ 以上である。また、樹脂硬化物の厚さは、好ましくは400 $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは300 $\mu\text{m}$ 以下である。樹脂硬化物の厚さが前記下限値以上であると、耐電圧特性が得られ、絶縁破壊電圧が向上する傾向にある。また、樹脂硬化物の厚さが前記上限値以下であると、デバイスの小型化、薄型化を達成でき、得られる樹脂硬化物（放熱シート）の熱抵抗を抑制できる傾向にある。

20

#### 【0101】

##### <複合成形体>

本発明の複合成形体は、本発明の樹脂硬化物と金属とを有する。例えば、本発明の樹脂硬化物からなる硬化物部と金属からなる金属部が積層されたものである。金属部は、本発明の樹脂硬化物よりなる硬化物部の一つの面にのみ設けられていてもよく、2以上の面に設けられてもよい。例えば、樹脂硬化物の一方の面にのみ金属部を有するものであってもよく、両面に金属部を有するものであってもよい。また、金属部は、パターンニングされていてもよい。

#### 【0102】

このような本発明の複合成形体は、金属部を前記基材として用い、この基材上に、前記の方法にしたがって、本発明の樹脂硬化物を形成することで製造することができる。また、金属部とは別の基材上に形成したシート状の樹脂組成物又は樹脂硬化物を基材から剥した後、金属部となる金属部材上に加熱圧着することにより製造することもできる。

30

#### 【0103】

この場合は、剥離剤により処理されていてもよいPET等の基材上に塗布すること以外は前記と同様にして本発明のシート状の樹脂組成物又は樹脂硬化物を形成した後、基材から剥し取り、このシート状の樹脂組成物又は樹脂硬化物を別の金属板上に載置し、又は2枚の金属板間に挟んだ状態で、加圧することにより一体化すればよい。

#### 【0104】

この場合、金属板としては、銅、アルミニウム、ニッケルメッキされた金属等よりなる厚さ10 $\mu\text{m}$ ~10cm程度の金属板を用いることができる。また金属板の表面は物理的に粗化処理がなされていてもよいし、化学的に表面処理剤等で処理されていてもよく、樹脂組成物と金属板の密着の観点から、これらの処理がなされていることがより好ましい。

40

#### 【0105】

##### <半導体デバイス>

本発明の半導体デバイスは、本発明の複合成形体を有する。本発明の複合成形体は半導体デバイスとして用いることができる。特に、高温で作動させることにより高出力化、高密度化が可能なパワー半導体デバイスにおいて有用に用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0106】

50

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。下記の実施例における各種の条件、評価結果の値は、本発明の実施態様における好ましい範囲と同様に、本発明の好ましい範囲を示すものであり、本発明の好ましい範囲は前記した実施態様における好ましい範囲と下記実施例の値又は実施例同士の値の組合せにより示される範囲を勘案して決めることができる。

【0107】

<原材料>

実施例及び比較例で用いた原材料は以下の通りである。

【0108】

(熱硬化性樹脂)

・樹脂成分1：特開2006-176658号公報の実施例1に開示される二官能エポキシ樹脂

・樹脂成分2：三菱ケミカル社製のビスフェノールF型固形エポキシ樹脂

ポリスチレン換算の質量平均分子量：60,000

・樹脂成分3：三菱ケミカル社製のビスフェノールA型液状エポキシ樹脂

・樹脂成分4：ナガセテムテックス社製の一分子当たりグリシジル基を4個以上有する構造を含む多官能エポキシ樹脂

・樹脂成分5：三菱ケミカル社製の水添ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂

・樹脂成分6：三菱ケミカル社製のp-アミノフェノール型液状エポキシ樹脂

・樹脂成分7：三菱ケミカル社製のピフェニル型固体エポキシ樹脂

・樹脂成分8：ナガセテムテックス社製の一分子当たりグリシジル基を3個以上有する構造を含む多官能エポキシ樹脂

【0109】

(凝集無機フィラー)

・無機フィラー1：国際公開第2015/119198号の実施例に開示される窒化ホウ素凝集粒子の製造方法に準拠して製造した、カードハウス構造を有する窒化ホウ素凝集粒子。

【0110】

(その他のフィラー)

・無機フィラー2：アドマテックス社製、球状アルミナ粒子

新モース硬度：9

体積平均粒子径：6.5 μm

熱伝導率：20~30 W/m・K

【0111】

(硬化剤)

・硬化剤1：明和化成社製のMEH-8000H。MEH-8000Hはフェノール樹脂系硬化剤に該当する。

【0112】

(熱硬化性触媒)

・熱硬化性硬化触媒1：四国化成社製の2E4MZ-A。

2E4MZ-Aは、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(17')]-エチル-s-トリアジンに該当し、イミダゾールから誘導される構造とトリアジンから誘導される構造の両方を1分子中に有する。

2E4MZ-Aの分子量：247

2E4MZ-Aの性状：固体

2E4MZ-Aの融点：215~225

2E4MZ-AのDMFへの溶解度：10質量%以下

【0113】

・熱硬化性硬化触媒2：四国化成社製の2PHZ-PW。

2PHZ-PWは、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾールである。

10

20

30

40

50

2 P H Z - P Wの分子量：2 0 4  
 2 P H Z - P Wの性状：固体  
 2 P H Z - P Wの融点：2 3 0 以上（2 3 0 分解）  
 2 P H Z - P Wの平均粒子径：約 3 μ m  
 2 P H Z - P Wの D M F への溶解度：1 0 質量%以下

## 【0 1 1 4】

・熱硬化性硬化触媒 3：四国化成社製の C 1 1 Z - C N。  
 C 1 1 Z - C Nは、1 - シアノエチル - 2 - ウンデシルイミダゾールである。  
 C 1 1 Z - C Nの分子量：2 7 5  
 C 1 1 Z - C Nの性状：固体  
 C 1 1 Z - C Nの融点：4 7 - 5 2  
 C 1 1 Z - C Nの D M F への溶解度：1 0 質量%より大きい

10

## 【0 1 1 5】

・熱硬化性触媒 4：四国化成社製の 2 M A O K - P W  
 2 M A O K - P Wは、2、4ジアミノ - 6 - [ 2 ' - メチルイミダゾリル - ( 1 ' ) ] - エチル - s - トリアジンイソシアヌル酸付加物である。  
 2 M A O K - P Wの分子量：3 8 4  
 2 M A O K - P Wの性状：固体  
 2 M A O K - P Wの融点：2 6 0 以上（2 6 0 分解）  
 2 M A O K - P Wの平均粒子径：約 2 μ m  
 2 M A O K - P Wの D M F への溶解度：1 0 質量%以下

20

## 【0 1 1 6】

## &lt; 実施例 1 &gt;

自転公転式攪拌装置を用いて、樹脂成分 1、樹脂成分 4、樹脂成分 7、硬化剤 1、硬化触媒 1、硬化触媒 2、無機フィラー 1、無機フィラー 2 を下記の表 1 に記載の通りの組成となるように混合物を調製した。また前記混合物を調製する際、前記混合物が塗布スラリーのうち 6 2 . 8 質量%（固形分濃度）となるように、メチルエチルケトンとシクロヘキサノンを各 1 8 . 6 質量%ずつ溶剤として用いた。

## 【0 1 1 7】

得られたスラリー状の樹脂組成物をドクターブレード法で P E T 製基材に塗布し、6 0 で 1 2 0 分間加熱乾燥を行った後に、加圧を行い、厚さ 1 5 0 μ m のシート状の樹脂組成物を得た。シート状の樹脂組成物中のメチルエチルケトン及びシクロヘキサノンの合計の含有量は 1 質量%以下であった。

30

## 【0 1 1 8】

（熱伝導率の測定用の樹脂硬化物の作製）

シート状の樹脂組成物を P E T で挟み、1 2 0 、9 M P a で 2 0 分間加圧を行い、熱伝導率の測定用の樹脂硬化物を得た。また同様の方法で、シート状の樹脂組成物を 2 枚、3 枚、4 枚それぞれ重ねた状態で加圧することで、厚みの異なる 4 種類の樹脂硬化物を得た。これら厚みの異なる 4 種類の樹脂硬化物を熱伝導率の測定用の樹脂硬化物とした。

## 【0 1 1 9】

（ピール強度比測定用の複合成形体の作製）

シート状の樹脂組成物を厚み 1 0 5 μ m の銅板 2 枚で挟み、1 2 0 、9 M P a で 3 0 分間加圧を行い、続いて昇温し、1 7 5 、9 M P a で 3 0 分間加圧を行い、ピール強度比測定用の複合成形体を得た。ピール試験の際に引っ張る部分を確保するために片側の銅板はシートより長軸方向に長い寸法にした。

40

## 【0 1 2 0】

（リフロー試験用の複合成形体の作製）

事前に # 1 2 0 ヤスリにより 1 0 0 回ずつ表面を粗化处理した厚さ 5 0 0 、2 , 0 0 0 μ m の銅板各 1 枚ずつシート状の樹脂組成物を挟み、1 2 0 、9 M P a で 3 0 分間加圧を行い、続いて昇温し、1 7 5 、9 M P a で 3 0 分間加圧を行い、リフロー試験用の複

50

合成形体を得た。

前記で得られた複合成形体を所定の手法にてエッチング処理することで、500 μmの銅板をパターンングした。パターンは25 mmの円状パターンが2カ所残存するようにした。

#### 【0121】

(熱伝導率の測定)

熱伝導率の測定用の樹脂硬化物を、それぞれMentor Graphics社製「T3ster DynTIM Tester」を用いて熱抵抗を測定した。熱伝導率は、4種類の樹脂硬化物のそれぞれの膜厚と測定した熱抵抗値の関係より算出した。測定時のプローブサイズは12.8 mm、固定圧力は3400 kPa、測定時間は300 secとした。サンプルとプローブの密着性を上げるために信越化学工業社製「OIL COMPOUN D (品名: G-747)」を用いた。

10

#### 【0122】

(ピール強度比の測定、評価)

複合成形体の片面を治具に固定し、シートより長軸方向に長い寸法の銅板を固定したサンプルと垂直の方向に50 mm/分で引っ張った。その結果得られたデータの内、安定した領域の平均荷重を計算することで、ピール強度aを算出した。さらに同一のシート状成形体を加圧前に常温で1日放置後、同様の方法で複合成形体を作製、測定してピール強度bを算出し、それらのピール強度比 = b / aを算出した。以下の基準でピール強度を評価した。

20

A : ピール強度比が0.9以上である。

B : ピール強度比が0.9未満である。

#### 【0123】

(リフロー試験による評価)

リフロー試験用の複合成形体を恒温恒湿機SH-221(エスペック社製)を用いて85、85%RHの環境に3日保管した後、30分以内に窒素雰囲気下において室温から290℃まで12分で昇温し、290℃で10分保持した後、室温まで冷却した(吸湿リフロー試験)。その後、超音波映像装置FineSAT(FS300III)(日立パワーソリューションズ製)により、銅板と樹脂硬化物の界面を観察した。測定には周波数50 MHzのプローブを用い、ゲイン30 dB、ピッチ0.2 mmとし、試料を水中に置いて実施した。以下の基準で評価した。

30

A : 界面剥離が認められない。

B : 界面に剥離が認められた。

#### 【0124】

<実施例2、3、比較例1~4>

表1に示す組成となるように各成分を使用した以外は実施例1と同様にしてシート状の樹脂組成物を得た後、熱伝導率の測定用の樹脂硬化物、ピール強度比測定用の複合成形体、リフロー試験用の複合成形体を作製し、評価を行った。

#### 【0125】

各例の結果を表1に示す。

40

#### 【0126】

50

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
無機フイバー [質量%]	無機フイバー-1	217	416	217	93	108	93
	無機フイバー-2	81	157	81	473	41	473
熱硬化性樹脂 [質量%]	樹脂成分1	25	48	25	-	13	-
	樹脂成分2	-	-	-	31	-	31
	樹脂成分3	-	-	-	-	20	-
	樹脂成分4	20	39	20	-	19	-
	樹脂成分5	-	-	-	18	-	18
	樹脂成分6	-	-	-	9	-	9
	樹脂成分7	41	78	41	-	-	20
	樹脂成分8	-	-	-	18	-	-
硬化剤 [質量%]	硬化剤1	14	27	14	23	7	23
	熱硬化性触媒1	1	1	1	-	-	1
	熱硬化性触媒2	1	3	-	-	1	-
	熱硬化性触媒3	-	-	-	1	-	1
評価	熱硬化性触媒4	-	-	1	-	-	-
	熱伝導率	16	15	15	8	14	-
	ピール強度比	A	A	A	B	B	B
	リフロー試験	A	A	A	A	B	-

## 【0127】

実施例の結果から、本発明の樹脂組成物は、熱硬化性触媒を複数含有することにより、得られた樹脂硬化物が高熱伝導率となることが示された。また、樹脂組成物の保管安定性が向上し、さらにリフロー試験においての金属とその硬化物との密着性を向上させることが示された。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0128】

本発明の樹脂組成物によれば、熱伝導率、金属との密着性に優れ、金属と複合化した際に界面剥離しにくい硬化物が得られる。

本発明の樹脂硬化物は、熱伝導率、金属との密着性に優れ、金属と複合化した際に界面剥離しにくい。

本発明の複合成形体は、熱伝導率、樹脂硬化物と金属との密着性に優れ、界面剥離しにくい。

10

20

30

40

50

本発明の半導体デバイスは、放熱性能、樹脂硬化物と金属との密着性に優れ、界面剥離しにくい。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I  
H 0 1 L 23/373 (2006.01) H 0 1 L 23/36 M  
C 0 8 K 3/22 (2006.01) C 0 8 K 3/22

(72)発明者 ダオ ティ キム フォン  
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内

(72)発明者 加藤 知希  
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内

審査官 尾立 信広

(56)参考文献 国際公開第2018/235918 (WO, A1)  
特開2019-119883 (JP, A)  
特開平01-115940 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )