

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年12月7日(07.12.2017)



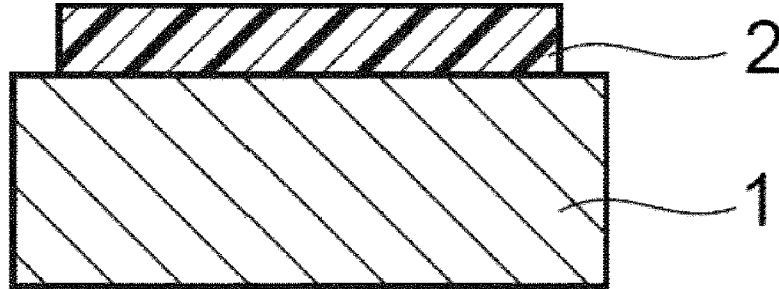
(10) 国際公開番号

WO 2017/209208 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 37/00 (2006.01) *B32B 27/38* (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/020341
- (22) 国際出願日: 2017年5月31日(31.05.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-111373 2016年6月2日(02.06.2016) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 西山 智雄 (NISHIYAMA, Tomoo); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 木口一也(KIGUCHI, Kazuya); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 竹澤 由高(TAKEZAWA, Yoshitaka); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体の製造方法



(57) Abstract: A production method for a laminate, fulfilling at least condition (1) or (2) and including: a resin layer formation step in which a resin layer is formed upon a first member; and a member arrangement step in which a second member is arranged upon the resin layer. (1) The surface roughness (Rz) of a first member surface that comes in contact with the resin layer is greater than the surface roughness (Rz) of a second member surface that comes in contact with the resin layer. (2) The surface roughness (Rz) of the second member surface that comes in contact with the resin layer is no more than 20 μm .

(57) 要約: 第一部材の上に樹脂層を形成する樹脂層形成工程と、前記樹脂層の上に第二部材を配置する部材配置工程と、を含み、下記条件(1)又は(2)の少なくとも一方を満たす、積層体の製造方法。(1) 第一部材の樹脂層と接する面の表面粗さ(Rz)が、第二部材の樹脂層と接する面の表面粗さ(Rz)よりも大きい。(2) 第二部材の樹脂層と接する面の表面粗さ(Rz)が20 μm 以下である。

WO 2017/209208 A1

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類 :

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電子機器及び電気機器の部品として、一对の部材の間に絶縁等を目的とする樹脂層が配置された積層体が種々の用途に用いられている（例えば、特許文献1参照）。このような積層体は、フィルム状の樹脂組成物を介して双方の部材を貼り付けることで製造されていた。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5431595号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、上記積層体を製造するに当たって、フィルム状の樹脂組成物に代えて液状の樹脂組成物を用いた方法が検討されている。この方法では、まず一方の部材の上に液状の樹脂組成物を塗布し、次いでその樹脂組成物上にもう一方の部材を配置することで製造される

上記に関連して、特許文献1では樹脂にフィラーと呼ばれる熱伝導性の高い無機充填材を複合した材料が種々検討されている。上記の方法では、金属箔やフィルムの上にBステージ化された樹脂層（特許文献1では樹脂シート）を形成し、これを接着剤としている。しかし、樹脂層を加熱乾燥してBステージのシート状態にすると、粘度の上昇が起こるために被着体の表面形状への追従性が低下する。このため、Bステージ化した後の樹脂層の上に配置される部材の表面の状態によっては十分な密着性と絶縁性が得られない場合がある。

本発明は上記事情に鑑み、一对の部材の間に樹脂層が配置された積層体の

新規な製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題を提供するための具体的な手段には、以下の実施態様が含まれる。

。

<1>第一部材の上に樹脂層を形成する樹脂層形成工程と、前記樹脂層の上に第二部材を配置する部材配置工程と、を含み、前記第一部材の前記樹脂層と接する面の表面粗さ (R_z) が前記第二部材の前記樹脂層と接する面の表面粗さ (R_z) よりも大きい、積層体の製造方法。

<2>第一部材の上に樹脂層を形成する樹脂層形成工程と、前記樹脂層の上に第二部材を配置する部材配置工程と、を含み、前記第二部材の前記樹脂層と接する面の表面粗さ (R_z) が $30\ \mu\text{m}$ 以下である、積層体の製造方法。

<3>前記樹脂層形成工程は、前記第一部材の上に形成された樹脂層を加熱する工程を含む、<1>又は<2>に記載の積層体の製造方法。

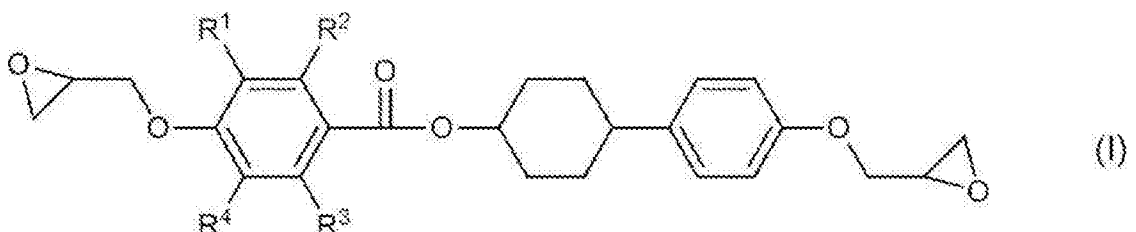
<4>前記樹脂層形成工程において、前記樹脂層は液状の樹脂組成物を用いて形成される、<1>~<3>のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。

<5>前記樹脂層がエポキシ基を含む、<1>~<4>のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。

<6>前記樹脂層がメソゲン骨格を有する2種以上のエポキシモノマーと、硬化剤と、を含有するエポキシ樹脂組成物を用いて形成される、<1>~<5>のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。

<7>前記メソゲン骨格を有する2種以上のエポキシモノマーは、下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種を含む、<6>に記載の積層体の製造方法。

[0006] [化1]



[0007] [一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。]

発明の効果

[0008] 本発明によれば、一对の部材の間に樹脂層が配置された積層体の新規な製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本実施形態の積層体の製造方法の工程の一例を示す図である。

[図2]本実施形態の積層体の製造方法の工程の一例を示す図である。

[図3]本実施形態の積層体の製造方法の工程の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素(要素ステップ等も含む)は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

本明細書において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

また本明細書において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本明細書において組成物中の各成分の含有率は、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当

該複数種の物質の合計の含有率を意味する。

本明細書において組成物中の各成分の粒子径は、組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

本明細書において「層」又は「膜」との語には、当該層又は膜が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

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

本明細書において「構造単位数」は、単一の分子については整数値を示すが、複数種の分子の集合体としては平均値である有理数を示す。

本明細書において「Bステージ」の定義については、JIS K6900 : 1994の規定を参照する。

本明細書において十点平均表面粗さ(Rz)の定義については、JIS B 0601-2001の(Rzjis)の規定を参照する。

[0011] <積層体の製造方法>

本実施形態の積層体の製造方法は、第一部材の上に樹脂層を形成する樹脂層形成工程と、前記樹脂層の上に第二部材を配置する部材配置工程と、を含み、下記条件(1)及び(2)の少なくとも一方を満たす。

(1) 第一部材の樹脂層と接する面の表面粗さ(Rz)が、第二部材の樹脂層と接する面の表面粗さ(Rz)よりも大きい。

(2) 第二部材の樹脂層と接する面の表面粗さ(Rz)が30 μ m以下である。

[0012] 本実施形態によれば、樹脂層が接する部材の表面形状への追従性が積層体の製造工程中に低下する場合であっても両部材に対する密着性に優れる積層体を製造することができる。すなわち、本実施形態の積層体の製造方法が条件(1)を満たす場合、第一部材上に形成された樹脂層の第二部材の表面形状への追従性が低下していても、追従性が低下する前の樹脂層は表面粗さが

大きい方の第一部材の上に形成され、表面粗さが小さい方の第二部材は追従性が低下した後の樹脂層の上に配置される。第一部材及び第二部材と、樹脂層とを接触させる順序を本実施形態の製造方法のようにすることで、各部材に対する樹脂層の密着性に優れる積層体を得ることができる。

[0013] 本実施形態の積層体の製造方法が条件(2)を満たす場合、第一部材の上に形成された樹脂層の第二部材の表面形状への追従性が低下していても、第二部材の樹脂層と接する面の表面粗さ(R_z)が $30\mu\text{m}$ 以下であることで、十分な密着性が得られる。

[0014] 本実施形態の積層体の製造方法において、第一部材と第二部材の材質は特に制限されず、金属、半導体、ガラス、樹脂、これらの複合体等が挙げられる。第一部材と第二部材の形状は特に制限されず、板、箔、フィルム等が挙げられる。第一部材と第二部材の材質及び形状は、同じであっても異なってもよい。

[0015] 第一部材と第二部材の表面粗さ(R_z)は、条件(1)及び(2)の少なくとも一方を満たすのであれば特に制限されず、樹脂層に含まれる樹脂の種類、積層体に求められる密着性の程度等に応じて選択できる。ここで、各部材の樹脂層と接する面内に2種類以上の素材からなる部分が存在していたり、同一素材からなっているにもかかわらず2箇所以上に電極が存在していたりするために、表面粗さの異なる部分が2箇所以上存在する場合には、表面粗さが最大となる部分の表面粗さをその部材の表面粗さとする。

第一部材の樹脂層と接する面の表面粗さ(R_z)は、例えば、 $5\mu\text{m}$ 以上であってよく、 $10\mu\text{m}$ であってよく、 $20\mu\text{m}$ 以上であってよい。第一部材の樹脂層と接する面の表面粗さ(R_z)は、例えば $80\mu\text{m}$ 以下であってよい。

第二部材の樹脂層と接する面の表面粗さ(R_z)は、例えば、 $30\mu\text{m}$ 以下であってよく、 $10\mu\text{m}$ 以下であってよく、 $5\mu\text{m}$ 以下であってよい。第二部材の樹脂層と接する面の表面粗さ(R_z)は、例えば、 $3\mu\text{m}$ 以上であってよい。

[0016] 第一部材及び第二部材は、表面粗化処理がされていてもよい。一般に、部材が樹脂層と接する面の表面粗さが大きいほど、樹脂層が部材の表面の凹凸に入り込むことで発現するアンカー効果がより大きくなり、接着強度が高くなる傾向にある。その結果、樹脂層の主に平面方向に掛かる接着力を評価するせん断強度、樹脂層の主に垂直方向に掛かる接着力を評価する引き剥がしピール強度等の向上が期待できる。なお、部材と樹脂層とを接合する際にボイドの発生が少ないことが好ましく、ボイドの発生無しに密着出来ることがより好ましい。部材と樹脂層とを接合する際のボイドの発生が少ないと、絶縁性が向上する傾向にある。

[0017] 表面粗化処理がされた部材は、もともと表面が粗い素材を用いて得ても、平滑な表面を有する素材を粗化して得てもよい。表面粗化処理の方法は特に制限されず、物理的手法により行っても、化学的手法により行ってもよい。物理的手法としては、フライス処理、サンドブラスト処理、ディスクサンダー、ウォータージェット、やすりがけ、レーザー照射等が挙げられる。化学的処理としては、素材が銅である場合はマグダミット処理、C Z処理、黒化処理、エッチング処理、シランカップリング剤処理等が代表的である。素材がアルミニウムである場合は、アルマイト処理や塩酸処理、シランカップリング処理等が挙げられる。表面処理の手法はこれらに限定されず、物理的処理又は化学的な処理を単独で行っても、物理的処理と化学的な処理を組み合わせで行っても、2種以上の化学処理を組み合わせで行っても、2種以上の物理的処理を組み合わせで行ってもよい。

[0018] 第一部材及び第二部材の樹脂層と接する面は、表面処理剤が付与されていてもよい。表面処理剤としては、樹脂の濡れ性向上を目的とする固形又は液状の熱硬化性樹脂のモノマー塗布剤及び熱可塑性樹脂の溶剤混合物、シラノールカップリング剤、チタネート性カップリング剤、アルミノシリケート剤、レベリング剤等の表面保護剤などが挙げられる。

[0019] 樹脂層に含まれる樹脂の種類は、特に制限されない。例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、シリコー

ン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。樹脂層に含まれる樹脂は、1種であっても2種以上であってもよい。接着性及び絶縁性の観点からは、樹脂層はエポキシ樹脂を含むことが好ましい。樹脂層は、必要に応じてフィラー等の樹脂以外の成分を含んでもよい。

[0020] 樹脂層の厚みは、特に制限されない。樹脂層を設けることによる効果（絶縁性等）を十分に得る観点からは厚みが大きいほど好ましく、製造コスト、熱伝導性等の観点からは厚みが小さいほど好ましい。例えば、 $80\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の範囲であってよい。本明細書において樹脂層の厚みは公知の方法により測定でき、5点で測定した値の算術平均値とする。

[0021] 樹脂層形成工程では、第一部材の上に樹脂層を形成する。樹脂層を形成する方法は特に制限されず、ディスペンス法、印刷法、転写法、スプレー法、静電塗布法等の方法を用途に応じて適用できる。第一部材に対する密着性を高める観点からは、樹脂と溶媒とを含む液状の組成物（ワニス）の状態で第一部材の上に付与し、乾燥して溶媒を除去する方法が好ましい。

[0022] 第一部材の上に樹脂層を形成した後の工程における作業性の観点からは、樹脂層形成工程は、樹脂層を加熱する工程を含むことが好ましい。樹脂層を加熱することにより、樹脂層に含まれる溶剤等の揮発成分が効率的に除去される。加熱を行うと樹脂層中の樹脂成分が反応して粘度が上昇し、第二部材への追従性がある程度低下するが、表面粗さが小さい第二部材を樹脂層に接触させることにより、良好な密着性を確保することができる。

[0023] 樹脂層を加熱する方法は特に制限されないが、樹脂層をBステージの状態にする方法が好ましい。樹脂層をBステージの状態にする方法及び条件は、特に制限されない。表面が平滑で厚みムラが抑えられた樹脂層を形成する観点からは、第一部材とその上に形成された樹脂層とを一对の熱板で挟み、加圧しながら加熱する方法が好ましい。

[0024] 第一部材に対する樹脂層の密着性を十分に得る観点からは、樹脂層は、液状の樹脂組成物を用いて形成されることが好ましい。樹脂層が液状の樹脂組成物を用いて形成されることで、第一部材の表面の凹凸に対する樹脂組成物

の追従性が向上し、第一部材に対する樹脂層の密着性が高まる傾向にある。本明細書において「液状の樹脂組成物」は、少なくとも第一部材に付与する時点において液状である樹脂組成物を意味する。液状の程度は特に制限されず、第一部材の表面の状態、樹脂組成物を付与する方法等に応じて選択できる。例えば、樹脂組成物を第一部材に付与する際の粘度が $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。樹脂組成物の粘度は、樹脂組成物を第一部材に付与する際の温度において、E型粘度計（東機産業株式会社、TV-33）を用いて $5 \text{ min}^{-1} (\text{rpm})$ で測定される値とする。

[0025] 樹脂層を液状の樹脂組成物を用いて形成する場合、その組成は特に制限されず、樹脂のみであっても溶媒等の粘度を調整する成分を含んでいてもよい。樹脂組成物が溶媒を含む場合は、樹脂組成物を第一部材の上に付与した後に溶媒を乾燥等により除去してもよい。

[0026] 部材配置工程では、第一部材の上に形成された樹脂層の上に第二部材を配置する。第二部材を配置する方法は、特に制限されない。

[0027] 第一部材の上に形成された樹脂層の上に第二部材を配置した後、樹脂層を硬化させて積層体を得る。樹脂層を硬化させる方法は、特に制限されない。例えば、樹脂層の上に第二部材が配置された状態で一对の熱板で挟み、加圧しながら加熱することで行ってもよい。

[0028] 本実施形態の積層体の製造方法の工程の一例について、図面を参照して説明する。ただし、各図における部材の大きさは概念的なものであり、部材間の大きさの相対的な関係はこれに限定されない。

[0029] まず、図1に示すように、第一部材1の上に樹脂を含む組成物を付与し、樹脂層2を形成する。次いで、図2に示すように、樹脂層2が形成された第一部材1を一对の熱板3、4で挟み、加圧しながら加熱して樹脂層2をBステージの状態にする。次いで、図3に示すように、樹脂層2の上に第二部材5を配置し、この状態で一对の熱板6、7で挟み、加圧しながら加熱して樹脂層2を硬化させて、積層体を得る。

[0030] 本実施形態の方法で製造される積層体は、そのままの状態で使用しても、

所望の形状に切断して個片化された状態であってもよい。個片化された積層体を得る方法としては、（１）樹脂層を形成する前の第一部材と樹脂層の上に配置する前の第二部材を、あらかじめ個片化する方法、（２）第一部材の上に樹脂層を形成した後に、第一部材と樹脂層の積層体を個片化し、個片化された第二部材を樹脂層の上に配置する方法、（３）樹脂層の上に第二部材を配置し、樹脂層を硬化させて得られた積層体を個片化する方法、等が挙げられる。

[0031] 個片化する際に樹脂層の破損、樹脂層への異物の混入等が生じて樹脂層の性能（絶縁性等）が損なわれるのを防ぐ観点からは、樹脂層の切断を伴わない（１）樹脂層を形成する前の第一部材と樹脂層の上に配置する前の第二部材を、あらかじめ個片化する方法が好ましい。

[0032] 本明細書において「個片化」とは、樹脂層を形成する前の各部材の大きさ及び形状を、最終的に得られる積層体における各部材の大きさ及び形状にすることを意味する。

[0033] 本実施形態の方法において（１）樹脂層を形成する前の第一部材と樹脂層の上に配置する前の第二部材を、あらかじめ個片化する方法を採用する場合、個片化された状態の第一部材の形状にあわせて樹脂層を形成する観点からは、第一部材に付与する樹脂組成物の状態を制御することが好ましい。例えば、第一部材に付与する際の温度においてE型粘度計（東機産業株式会社、TV-33）、を用いて 5 min^{-1} （rpm）で測定される樹脂組成物の粘度が $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることが好ましい。または、第一部材に付与する際の温度における樹脂組成物のチクソトロピック指数が1～10であることが好ましい。

[0034] 本明細書において樹脂組成物のチクソトロピック指数は、樹脂組成物を第一部材に付与する際の温度において、E型粘度計（東機産業（株）、TV-33）を用いて 5 min^{-1} （rpm）で測定される粘度A（ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）に対する 0.5 min^{-1} （rpm）で測定される粘度B（ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）の比（粘度B／粘度A）である。

[0035] 本実施形態の製造方法により製造される積層体の用途は、特に制限されない。例えば、半導体装置が挙げられる。半導体装置の中でも、特に発熱密度が高い部品に好適に用いられる。

[0036] <エポキシ樹脂組成物>

本実施形態の製造方法で得られる積層体の樹脂層は、エポキシモノマーと、硬化剤と、を含むエポキシ樹脂組成物を用いて形成してもよい。

[0037] [エポキシモノマー]

エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシモノマーは、1種単独でも、2種以上であってもよい。また、エポキシモノマーがオリゴマー又はプレポリマーの状態になったものを含んでいてもよい。

[0038] エポキシモノマーの種類は特に制限されず、積層体の用途等に応じて選択できる。樹脂層に高い熱伝導性が求められる場合は、メソゲン骨格を有し、且つ、1分子内に2個のグリシジル基を有するエポキシモノマー（以下、特定エポキシモノマーともいう）を用いてもよい。特定エポキシモノマーを含むエポキシ樹脂組成物を用いて形成される樹脂層は、高い熱伝導率を示す傾向にある。

[0039] 本明細書において「メソゲン骨格」とは、液晶性を発現する可能性のある分子構造を示す。具体的には、ビフェニル骨格、フェニルベンゾエート骨格、アゾベンゼン骨格、スチルベン骨格、これらの誘導体等が挙げられる。メソゲン骨格を有するエポキシモノマーを含むエポキシ樹脂組成物は、硬化時に高次構造を形成し易く、硬化物を作製した場合に、より高い熱伝導率を達成できる傾向にある。

[0040] 特定エポキシモノマーとしては、例えば、ビフェニル型エポキシモノマー及び3環型エポキシモノマーが挙げられる。

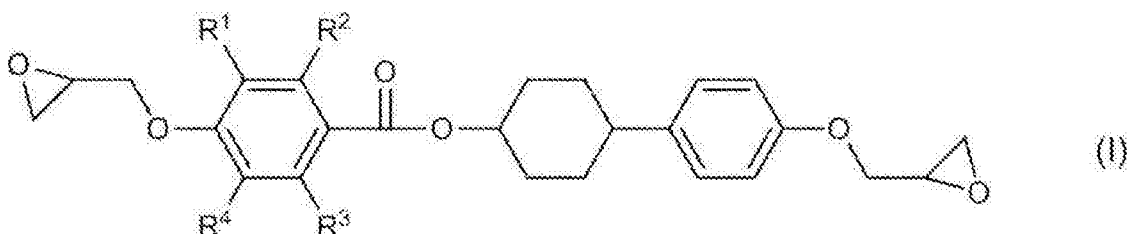
[0041] ビフェニル型エポキシモノマーとしては、4, 4' -ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)ビフェニル、4, 4' -ビス(2, 3-エポキシプロポキシ) - 3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェニル、エピクロルヒドリンと4, 4' -ビフェノール又は4, 4' - (3, 3', 5, 5' -テトラメ

チル) ビフェノールとを反応させて得られるエポキシモノマー、 α -ヒドロキシフェニル- ω -ヒドロポリ (ビフェニルジメチレン-ヒドロキシフェニレン) 等が挙げられる。ビフェニル型エポキシ樹脂としては、「YX4000」、「YL6121H」(以上、三菱化学株式会社製)、「NC-3000」、「NC-3100」(以上、日本化薬株式会社製)等の製品名により市販されているものが挙げられる。

[0042] 3環型エポキシモノマーとしては、ターフェニル骨格を有するエポキシモノマー、1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-1-シクロヘキセン、1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-ベンゼン、下記一般式(1)で表される化合物等が挙げられる。

[0043] より高い熱伝導率を達成する観点から、特定エポキシモノマーは、エポキシモノマーとして1種単独で用いて硬化したときに、高次構造を形成可能であることが好ましく、スメクチック構造を形成可能であることがより好ましい。このようなエポキシモノマーとしては、下記一般式(1)で表される化合物を挙げることができる。エポキシ樹脂組成物が下記一般式(1)で表される化合物を含むことにより、より高い熱伝導率を達成することが可能となる。

[0044] [化2]



[0045] 一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を示す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1又は2のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であること

がより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。また、 $R^1 \sim R^4$ のうちの2個～4個が水素原子であることが好ましく、3個又は4個が水素原子であることがより好ましく、4個すべてが水素原子であることが更に好ましい。 $R^1 \sim R^4$ のいずれかが炭素数1～3のアルキル基である場合、 R^1 及び R^4 の少なくとも一方が炭素数1～3のアルキル基であることが好ましい。

[0046] なお、一般式(1)で表される化合物の好ましい例は、例えば、特開2011-74366号公報に記載されている。具体的に、一般式(1)で表される化合物としては、4-{4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル}シクロヘキシル=4-(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゾエート及び4-{4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル}シクロヘキシル=4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3-メチルベンゾエートからなる群より選択される少なくとも1種の化合物が好ましい。

[0047] ここで、高次構造とは、その構成要素がミクロに配列している状態のことであり、例えば、結晶相及び液晶相が相当する。このような高次構造が存在しているか否かは、偏光顕微鏡での観察によって容易に判断することが可能である。すなわち、クロスニコル状態での観察において、偏光解消による干渉模様が見られる場合は高次構造が存在していると判断できる。高次構造は、通常では樹脂中に島状に存在しており、ドメイン構造を形成している。そして、ドメイン構造を形成している島のそれぞれを高次構造体という。高次構造体を構成する構造単位同士は、一般的には共有結合で結合されている。

[0048] メソゲン骨格に由来する規則性の高い高次構造には、ネマチック構造、スメクチック構造等がある。ネマチック構造は分子長軸が一様な方向に向いており、配向秩序のみを持つ液晶構造である。これに対して、スメクチック構造は配向秩序に加えて一次元の位置の秩序を持ち、一定周期の層構造を有する液晶構造である。また、スメクチック構造の同一の周期の構造内部では、層構造の周期の方向が一様である。すなわち、分子の秩序性は、ネマチック構造よりもスメクチック構造の方が高い。秩序性の高い高次構造が半硬化物又は硬化物中に形成されると、熱伝導の媒体であるフォノンが散乱するのを

抑制することができる。このため、ネマチック構造よりもスメクチック構造の方が、熱伝導率が高くなる。

すなわち、分子の秩序性はネマチック構造よりもスメクチック構造の方が高く、硬化物の熱伝導性もスメクチック構造を示す場合の方が高くなる。一般式(1)で表される化合物を含むエポキシ樹脂組成物は、硬化剤と反応して、スメクチック構造を形成できるので、高い熱伝導率を発揮できると考えられる。

[0049] エポキシ樹脂組成物を用いてスメクチック構造の形成が可能であるか否かは、下記の方法により判断することができる。

CuK α 1線を用い、管電圧40kV、管電流20mA、2 θ が0.5°～30°の範囲で、X線解析装置（例えば、株式会社リガク製）を用いてX線回折測定を行う。2 θ が1°～10°の範囲に回折ピークが存在する場合には、周期構造がスメクチック構造を含んでいると判断される。なお、メソゲン構造に由来する規則性の高い高次構造を有する場合には、2 θ が1°～30°の範囲に回折ピークが現れる。

[0050] エポキシ樹脂組成物は、2種以上の特定エポキシモノマーと、硬化剤と、含有し、前記2種以上の特定エポキシモノマーは、互いに相容可能であり、前記硬化剤と反応することによりスメクチック構造を形成可能である、エポキシ樹脂組成物（以下、「特定エポキシ樹脂組成物」とも称する）であってもよい。特定エポキシ樹脂組成物は、融点が低く、かつ硬化後の熱伝導性に優れている。

[0051] 本明細書において「2種以上のエポキシモノマー」とは、分子構造が異なる2種以上のエポキシモノマーを意味する。ただし、立体異性体（光学異性体、幾何異性体等）の関係にあるエポキシモノマーは「2種以上のエポキシモノマー」に該当せず、同一種類のエポキシモノマーとみなす。

[0052] 特定エポキシ樹脂組成物が、融点が低く、硬化後の熱伝導性に優れている理由は明らかではないが、2種以上の特定エポキシモノマーが互いに相溶し、スメクチック構造を形成することで、硬化前の特定エポキシ樹脂組成物の

融点を低下させ、硬化後に高い熱伝導性を発揮することができると考えられる。

[0053] 特定エポキシ樹脂組成物は2種以上の特定エポキシモノマーを含み、特定エポキシモノマーは互いに相溶可能である。互いに相溶可能な2種以上の特定エポキシモノマーを混合した混合物（以下、「エポキシモノマー混合物」ともいう。）の融点は、エポキシモノマー混合物を構成する特定エポキシモノマーのうち、最も融点が高い特定エポキシモノマーの融点よりも低くなる現象が見られる。したがって、特定エポキシ樹脂組成物の低融点化を発揮することが可能となる。

また、特定エポキシ樹脂組成物を半硬化物又は硬化物にしたときの熱伝導率は、エポキシモノマー混合物を構成する特定エポキシモノマー単体を半硬化物又は硬化物にしたときの熱伝導率よりも高くすることが可能となる。

エポキシモノマー混合物が3種以上の特定エポキシモノマーを含む場合、エポキシモノマー混合物を構成する全ての特定エポキシモノマーからなるエポキシモノマー混合物の全体として相溶可能であればよく、3種以上の特定エポキシモノマーから選択される任意の2種の特定エポキシモノマーが互いに相溶可能でなくともよい。

[0054] 本明細書において「相溶可能」とは、エポキシモノマー混合物を溶融させて、自然冷却した後に、特定エポキシ樹脂組成物を半硬化物又は硬化物とした場合に、特定エポキシモノマーに由来する相分離状態が観察されないことを意味する。また、半硬化物又は硬化物とする前のエポキシモノマー混合物において、各特定エポキシモノマーが相分離していても、半硬化物又は硬化物としたときに、相分離状態が観察されなければ、エポキシモノマー混合物に含まれる特定エポキシモノマーは互いに相溶可能であると判断する。

[0055] 本明細書における「特定エポキシモノマーが互いに相溶可能である」とは、特定エポキシ樹脂組成物の硬化温度において、エポキシモノマー混合物を構成する各特定エポキシモノマーが相分離していない状態になることが可能であることを意味する。

[0056] 特定エポキシモノマーが互いに相溶可能であるか否かは、特定エポキシ樹脂組成物を半硬化物又は硬化物にしたときの相分離状態の有無によって判断することができる。例えば、光学顕微鏡を用いて後述する硬化温度における特定エポキシ樹脂組成物の半硬化物又は硬化物を観察することで判断できる。より詳細には、以下の方法により判断することができる。エポキシモノマー混合物を、エポキシモノマー混合物が等方相に転移する温度以上に熱して溶融させ、次いで、溶融したエポキシモノマー混合物を自然冷却させる。この過程において、特定エポキシ樹脂組成物を用いて半硬化物又は硬化物を形成する際の温度、即ち、硬化温度における、特定エポキシ樹脂組成物の半硬化物又は硬化物の光学顕微鏡像（倍率：100倍）を観察し、エポキシモノマー混合物に含まれる各特定エポキシモノマーが相分離しているか否かを観察することで判断する。

[0057] 硬化温度は、特定エポキシ樹脂組成物に応じて適宜選択することができる。硬化温度としては、100℃以上であることが好ましく、100℃～250℃であることがより好ましく、120℃～210℃であることが更に好ましい。

[0058] 上記方法の他に、特定エポキシモノマーが互いに相溶可能であるか否かは、エポキシモノマー混合物に由来する半硬化物又は硬化物を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察することによって調べることができる。エポキシモノマー混合物に由来する半硬化物又は硬化物の断面を、例えば、ダイヤモンドカッターで切り出した後、研磨紙及びスラリーを用いて研磨し、その断面の状態を、SEMを用いて例えば、2000倍の倍率で観察する。相分離する組み合わせのエポキシモノマーからなるエポキシモノマー混合物に由来する半硬化物又は硬化物である場合、相分離している様子が観察できる。

[0059] また、相溶可能な組み合わせの特定エポキシモノマーからなるエポキシモノマー混合物の融点は、エポキシモノマー混合物を構成する特定エポキシモノマーの中で、最も融点が高い特定エポキシモノマーの融点よりも低くなる現象が見られる。ここでいう融点とは、液晶相を有するエポキシモノマーで

は、エポキシモノマーが液晶相から等方相へと相転移するときの温度を指す。また、液晶相を有さないエポキシモノマーでは、物質が固体（結晶相）から液体（等方相）へと状態変化するときの温度を指す。

液晶相とは、結晶状態（結晶相）と液体状態（等方相）との中間に位置する相のひとつであり、分子の配向方向は何らかの秩序は保っているものの、3次元的な位置の秩序を失った状態を指す。

[0060] 液晶相の有無は、室温（例えば、25℃）から昇温させていく過程における物質の状態変化を、偏光顕微鏡を用いて観察する方法によって判別できる。クロスニコル状態での観察において、結晶相及び液晶相は、偏光解消による干渉縞が見られ、等方相は暗視野に見える。また、結晶相から液晶相への転移は、流動性の有無により確認できる。つまり、液晶相を発現するとは、流動性を有し、かつ偏光解消による干渉縞が観察される温度領域を有していることである。

すなわち、クロスニコル状態での観察において、特定エポキシモノマー又はエポキシモノマー混合物が流動性を有し、且つ偏光解消による干渉縞が観察される温度領域を持っていることが確認されれば、特定エポキシモノマー又はエポキシモノマー混合物は液晶相を有すると判断する。

[0061] エポキシモノマー混合物が液晶相を有する場合、その温度領域の幅は、10℃以上であることが好ましく、20℃以上であることがより好ましく、40℃以上であることが更に好ましい。温度領域が10℃以上であると、高い熱伝導率を達成できる傾向にある。更に、温度領域の幅は広ければ広いほど、より高熱伝導率が得られ易く好ましい。

[0062] また、特定エポキシモノマー又はエポキシモノマー混合物の融点は、示差走査熱量測定装置（DSC）を用いて、25℃～350℃までの温度範囲を、10℃/分の昇温速度の条件で示差走査熱量測定を行い、相転移に伴うエネルギー変化（吸熱反応）が起こる温度として測定される。特定エポキシモノマー又はエポキシモノマー混合物の融点が120℃以上であると、作業性及び反応性の観点から好ましくない。

- [0063] 特定エポキシモノマーが互いに相溶可能であること、即ち、エポキシモノマー混合物に由来する半硬化物又は硬化物において、特定エポキシモノマーが互いに相分離していない状態であると、特定エポキシモノマーに硬化剤、必要に応じて含まれる無機充填材等を加えて特定エポキシ樹脂組成物を構成した場合でも、特定エポキシ樹脂組成物の半硬化物又は硬化物において、特定エポキシモノマーが互いに相分離していない状態となる。
- [0064] 特定エポキシ樹脂組成物に含まれる2種以上の特定エポキシモノマーは、互いに相溶可能であり、後述する硬化剤と反応することによりスメクチック構造を形成可能であれば特に制限はなく、通常用いられるメソゲン骨格を有するエポキシモノマーから選択することができる。例えば、特定エポキシモノマーとして上に例示したものから選択することができる。
- [0065] 特定エポキシ樹脂組成物は、2種以上の特定エポキシモノマーとして、一般式(1)で表される化合物と、一般式(1)で表される化合物と異なり、かつ、一般式(1)で表される化合物と相溶可能な特定エポキシモノマー(以下、「一般式(1)で表される化合物と異なる特定エポキシモノマー」という。)と、を含むことが好ましい。エポキシ樹脂組成物は一般式(1)で表される化合物と、一般式(1)で表される化合物と異なる特定エポキシモノマーと、を含むことで、効果的に低融点化及び熱伝導率性の向上の両立を図ることが可能になる。
- [0066] 一般式(1)で表される化合物と、一般式(1)で表される化合物と異なる特定エポキシモノマーと、の混合比率としては、低融点化及び熱伝導率性の向上の両立を図る観点から、エポキシ当量数比で、5:5~9.5:0.5(一般式(1)で表される化合物:一般式(1)で表される化合物と異なる特定エポキシモノマー)の範囲であることが好ましく、6:4~9:1の範囲であることがより好ましく、7:3~9:1の範囲であることが更に好ましい。
- [0067] エポキシモノマー混合物中の特定エポキシモノマーの含有率は、エポキシモノマー混合物と後述の硬化剤とが反応して、スメクチック構造を形成可能

であれば特に制限はなく、適宜選択することができる。低融点化の観点より、特定エポキシモノマーの含有率は、エポキシモノマー混合物の全質量に対して5質量%以上であることが好ましく、10質量%~90質量%であることがより好ましく、100質量%であることが更に好ましい。

[0068] エポキシ樹脂組成物中の特定エポキシモノマーの総含有率は、特に制限はない。熱硬化性及び熱伝導率の観点から、特定エポキシモノマーの総含有率は、エポキシ樹脂組成物の全質量に対して3質量%~10質量%であることが好ましく、3質量%~8質量%であることがより好ましい。

[0069] [硬化剤]

エポキシ樹脂組成物は、硬化剤を含有する。硬化剤は、特定エポキシモノマーと硬化反応が可能な化合物であれば特に制限されず、通常用いられる硬化剤を適宜選択して用いることができる。硬化剤の具体例としては、酸無水物系硬化剤、アミン系硬化剤、フェノール系硬化剤、メルカプタン系硬化剤等の重付加型硬化剤、イミダゾール等の触媒型硬化剤などが挙げられる。これらの硬化剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

中でも耐熱性の観点から、硬化剤としては、アミン系硬化剤及びフェノール系硬化剤からなる群より選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、更に、保存安定性の観点から、フェノール系硬化剤の少なくとも1種を用いることがより好ましい。

[0070] アミン系硬化剤としては、エポキシモノマーの硬化剤として通常用いられるものを特に制限なく用いることができ、市販されているものを用いてもよい。中でも硬化性の観点から、アミン系硬化剤としては、2以上の官能基を有する多官能硬化剤であることが好ましく、更に熱伝導性の観点から、剛直な骨格を有する多官能硬化剤であることがより好ましい。

[0071] 2官能のアミン系硬化剤としては、具体的には、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシビフ

ェニル、4, 4'-ジアミノフェニルベンゾエート、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 3-ジアミノナフタレン、1, 4-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン等が挙げられる。

中でも、熱伝導率の観点から、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 5-ジアミノナフタレン及び4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、1, 5-ジアミノナフタレンであることがより好ましい。

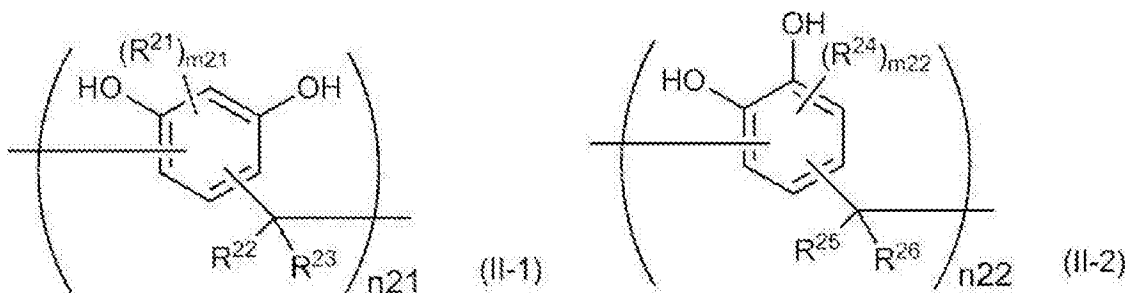
[0072] フェノール系硬化剤としては、エポキシモノマーの硬化剤として通常用いられるものを特に制限なく用いることができ、市販されているものを用いてもよい。例えば、フェノール及びそれらをノボラック化したフェノール樹脂を用いることができる。

フェノール硬化剤としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール等の単官能の化合物；カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン等の2官能の化合物；1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン等の3官能の化合物などが挙げられる。また、硬化剤としては、これらフェノール硬化剤をメチレン鎖等で連結してノボラック化したフェノールノボラック樹脂を用いることができる。

[0073] フェノールノボラック樹脂としては、具体例には、クレゾールノボラック樹脂、カテコールノボラック樹脂、レゾルシノールノボラック樹脂、ヒドロキノンノボラック樹脂等の1種のフェノール化合物をノボラック化した樹脂；カテコールレゾルシノールノボラック樹脂、レゾルシノールヒドロキノンノボラック樹脂等の2種又はそれ以上のフェノール化合物をノボラック化した樹脂などが挙げられる。

[0074] フェノール系硬化剤としてフェノールノボラック樹脂が用いられる場合、フェノールノボラック樹脂は、下記一般式(1-1)及び(1-2)からなる群より選択される少なくとも1つで表される構造単位を有する化合物を含むことが好ましい。

[0075] [化3]



[0076] 一般式 (11-1) 及び一般式 (11-2) 中、 R^{21} 及び R^{24} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。 m_{21} 及び m_{22} はそれぞれ独立に 0~2 の整数を示す。 n_{21} 及び n_{22} はそれぞれ独立に 1~7 の整数を示す。

[0077] アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

アリール基は、芳香族環にヘテロ原子を含む構造であってもよい。この場合、ヘテロ原子と炭素の合計数が 6~12 となるヘテロアリール基であることが好ましい。

アラルキル基におけるアルキレン基は、鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。アラルキル基におけるアリール基は、芳香族環にヘテロ原子を含む構造であってもよい。この場合、ヘテロ原子と炭素の合計数が 6~12 となるヘテロアリール基であることが好ましい。

[0078] 上記一般式 (11-1) 及び一般式 (11-2) において、 R^{21} 及び R^{24} はそれぞれ独立に、アルキル基、芳香族基 (アリール基)、又はアラルキル基を表す。これらアルキル基、芳香族基、及びアラルキル基は、可能であれば更に置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基 (但し、 R^{21} 及び R^{24} が、アルキル基の場合を除く)、芳香族基、ハロゲン原子、水酸基等を挙げることができる。

m_{21} 及び m_{22} はそれぞれ独立に、0~2 の整数を表し、 m_{21} 又は m_{22} が 2 の場合、2 つの R^{21} 又は R^{24} は同一であっても異なってもよい。

。 m_{21} 及び m_{22} は、それぞれ独立に、0又は1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

n_{21} 及び n_{22} はフェノールノボラック樹脂に含まれる上記一般式 (11-1) 及び (11-2) で表される構造単位の数であり、それぞれ独立に、1~7の整数を表す。

[0079] 上記一般式 (11-1) 及び一般式 (11-2) において、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} で表されるアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、可能であれば更に置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基（但し、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} が、アルキル基の場合を除く）、アリール基、ハロゲン原子、水酸基等を挙げることができる。

[0080] 一般式 (11-1) 及び一般式 (11-2) における R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} は、保存安定性と熱伝導性の観点から、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であることが好ましく、水素原子、炭素数1~4であるアルキル基又は炭素数6~12であるアリール基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

更に、耐熱性の観点から、 R^{22} 及び R^{23} の少なくとも一方はアリール基であることが好ましく、炭素数6~12であるアリール基であることがより好ましい。また、 R^{25} 及び R^{26} の少なくとも一方は、同様にアリール基であることが好ましく、炭素数6~12であるアリール基であることがより好ましい。

なお、上記アリール基は芳香族環にヘテロ原子を含む構造であってもよい。この場合、ヘテロ原子と炭素の合計数が6~12となるヘテロアリール基であることが好ましい。

[0081] フェノール系硬化剤は、上記一般式 (11-1) 又は一般式 (11-2) で表される構造単位を有する化合物を1種単独で含んでもよく、2種以上を含んでもよい。好ましくは、上記一般式 (11-1) で表されるレゾル

シノールに由来する構造単位を有する化合物の少なくとも1種を含む場合である。

[0082] 一般式(11-1)で表される構造単位を有する化合物は、レゾルシノール以外のフェノール化合物に由来する部分構造の少なくとも1種を更に含んでいてもよい。上記一般式(11-1)において、レゾルシノール以外のフェノール化合物に由来する部分構造としては、例えば、フェノール、クレゾール、カテコール、ヒドロキノン、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、及び1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンに由来する部分構造が挙げられる。これらに由来する部分構造は、1種単独でも、2種以上を組み合わせ含んでいてもよい。

また、上記一般式(11-2)で表される構造単位を有する化合物は、カテコール以外のフェノール化合物に由来する部分構造の少なくとも1種を含んでいてもよい。上記一般式(11-2)において、カテコール以外のフェノール化合物に由来する部分構造としては、例えば、フェノール、クレゾール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、及び1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンに由来する部分構造が挙げられる。これらに由来する部分構造は、1種単独でも、2種以上を組み合わせ含んでいてもよい。

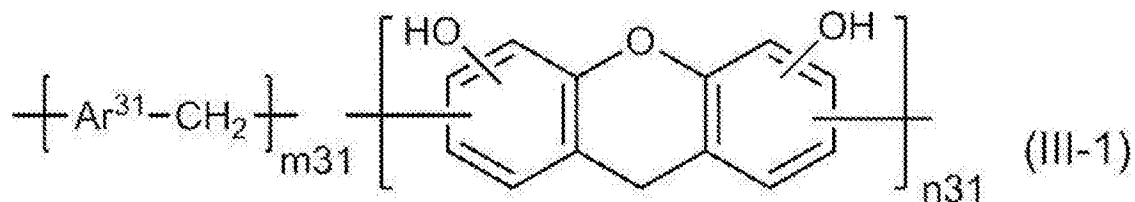
[0083] ここで、フェノール化合物に由来する部分構造とは、フェノール化合物のベンゼン環部分から1個又は2個の水素原子を取り除いて構成される1価又は2価の基を意味する。なお、水素原子が取り除かれる位置は特に制限されない。

[0084] また、上記一般式(11-1)で表される構造単位を有する化合物において、レゾルシノールに由来する部分構造の含有率については特に制限されない。弾性率の観点から、上記一般式(11-1)で表される構造単位を有する化合物の全質量に対するレゾルシノールに由来する部分構造の含有率が55質量%以上であることが好ましく、ガラス転移温度(T_g)と線膨張率の観点から、80質量%以上であることがより好ましく、熱伝導性の観点から

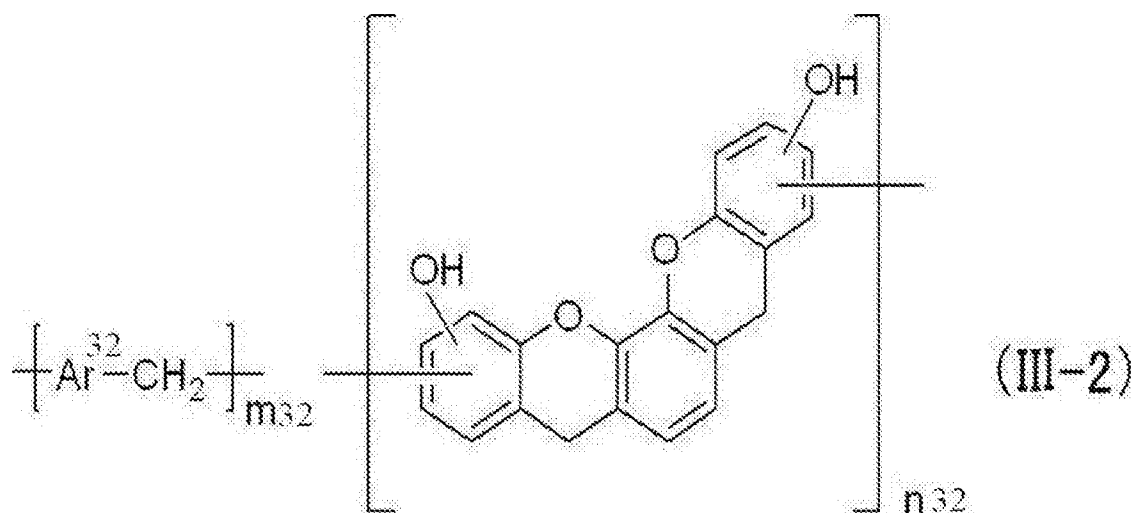
、90質量%以上であることが更に好ましい。

[0085] 更に、フェノールノボラック樹脂は、下記一般式(III-1)～一般式(III-4)からなる群より選択される少なくとも1つで表される部分構造を有するノボラック樹脂を含むことがより好ましい。

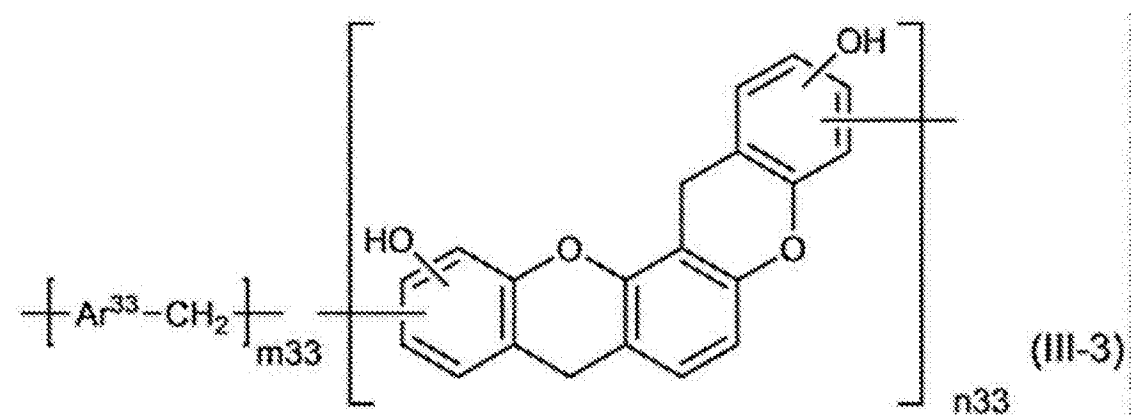
[0086] [化4]



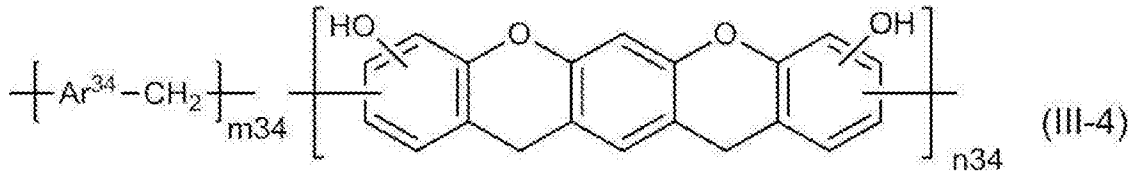
[0087] [化5]



[0088] [化6]

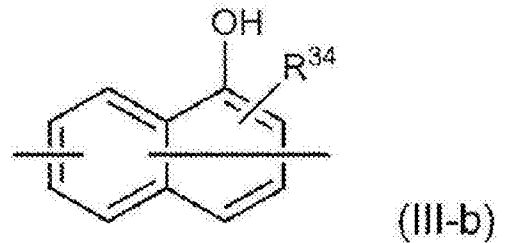
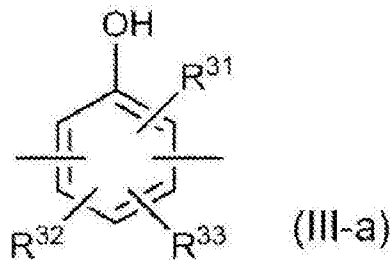


[0089] [化7]



[0090] 一般式(III-1)～一般式(III-4)中、 $m_{31} \sim m_{34}$ 及び $n_{31} \sim n_{34}$ は、それぞれ独立に、正の整数を示し、それぞれの構造単位が含有される数を示す。また、 $Ar^{31} \sim Ar^{34}$ は、それぞれ独立に、下記一般式(III-a)で表される基又は下記一般式(III-b)で表される基を示す。

[0091] [化8]



[0092] 一般式(III-a)及び一般式(III-b)中、 R^{31} 及び R^{34} はそれぞれ独立に、水素原子又は水酸基を示す。 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。

[0093] 一般式(III-1)～一般式(III-4)のうち少なくとも1つで表される部分構造を有する硬化剤は、2価のフェノール化合物をノボラック化する後述の製造方法によって副生成的に生成可能なものである。

[0094] 一般式(III-1)～一般式(III-4)で表される部分構造は、化合物の主鎖骨格として含まれていてもよく、又は側鎖の一部として含まれていてもよい。更に、上記一般式(III-1)～一般式(III-4)のいずれか1つで表される部分構造を構成するそれぞれの構成単位は、ランダム

に含まれていてもよいし、規則的に含まれていてもよいし、ブロック状に含まれていてもよい。また、上記一般式(111-1)～一般式(111-4)において、水酸基の置換位置は芳香族環上であれば特に制限されない。

[0095] 一般式(111-1)～一般式(111-4)のそれぞれについて、複数存在する $A r^{31} \sim A r^{34}$ は全て同一の原子団であってもよいし、2種以上の原子団を含んでいてもよい。なお、 $A r^{31} \sim A r^{34}$ は、それぞれ独立に、上記一般式(111-a)及び一般式(111-b)のいずれか1つで表される基を表す。

[0096] 一般式(111-a)及び一般式(111-b)における R^{31} 及び R^{34} はそれぞれ独立に、水素原子又は水酸基であるが、熱伝導性の観点から水酸基であることが好ましい。また、 R^{31} 及び R^{34} の置換位置は特に制限されない。

[0097] 上記一般式(111-a)及び一般式(111-b)における R^{32} 及び R^{33} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～8であるアルキル基を示す。 R^{32} 及び R^{33} における炭素数1～8のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、及び*n*-オクチル基が挙げられる。また、一般式(111-a)及び一般式(111-b)における R^{32} 及び R^{33} の置換位置は特に制限されない。

[0098] 一般式(111-a)及び一般式(111-b)における $A r^{31} \sim A r^{34}$ は、より優れた熱伝導性を達成する観点から、ジヒドロキシベンゼンに由来する基(一般式(111-a)において R^{31} が水酸基であって、 R^{32} 及び R^{33} が水素原子である基)、及びジヒドロキシナフタレンに由来する基(一般式(111-b)において R^{34} が水酸基である基)から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0099] ここで、「ジヒドロキシベンゼンに由来する基」とは、ジヒドロキシベンゼンの芳香環部分から水素原子を2つ取り除いて構成される2価の基を意味し、水素原子が取り除かれる位置は特に制限されない。また、「ジヒドロキ

シナフタレンに由来する基」についても同様の意味である。

- [0100] また、エポキシ樹脂組成物の生産性及び流動性の観点からは、 $A r^{31} \sim A r^{34}$ は、それぞれ独立に、ジヒドロキシベンゼンに由来する基であることがより好ましく、1, 2-ジヒドロキシベンゼン（カテコール）に由来する基及び1, 3-ジヒドロキシベンゼン（レゾルシノール）に由来する基からなる群より選択される少なくとも1種であることが更に好ましい。特に、熱伝導性を特に高める観点から、 $A r^{31} \sim A r^{34}$ は、少なくともレゾルシノールに由来する基を含むことが好ましい。また、熱伝導性を特に高める観点から、 $n_{31} \sim n_{34}$ で表される構造単位は、レゾルシノールに由来する基を含んでいることが好ましい。
- [0101] 上記一般式（ $III-1$ ）～一般式（ $III-4$ ）からなる群より選択される少なくとも1つで表される部分構造を有する化合物が、レゾルシノールに由来する構造単位を含む場合、レゾルシノールに由来する基を含む構造単位の含有率は、弾性率の観点から、上記一般式（ $III-1$ ）～一般式（ $III-4$ ）のうち少なくとも1つで表される構造を有する化合物全質中において55質量%以上であることが好ましく、 T_g 及び線膨張率の観点から、80質量%以上であることがより好ましく、熱伝導性の観点から、90質量%以上であることが更に好ましい。
- [0102] 一般式（ $III-1$ ）～一般式（ $III-4$ ）における m_x 及び n_x （ x は31、32、33又は34のいずれかの同一の値）の比は、流動性の観点から、 $m_x/n_x = 20/1 \sim 1/5$ であることが好ましく、 $20/1 \sim 5/1$ であることがより好ましく、 $20/1 \sim 10/1$ であることが更に好ましい。また、 m_x 及び n_x の合計値は、流動性の観点から20以下であることが好ましく、15以下であることがより好ましく、10以下であることが更に好ましい。なお、 m 及び n の合計値の下限值は特に制限されない。
- [0103] m_x 及び n_x は構造単位数を表し、対応する構造単位が、分子中にどの程度付加されているかを示すものである。したがって、単一の分子については整数値を示す。なお、 (m_x/n_x) 及び (m_x+n_x) における m_x 及び

$n \times$ は、複数種の分子の集合体の場合には、平均値である有理数を示す。

[0104] 上記一般式(111-1)～一般式(111-4)からなる群より選択される少なくとも1つで表される部分構造を有するフェノールノボラック樹脂は、特に $A r^{31} \sim A r^{34}$ が置換又は非置換のジヒドロキシベンゼン及び置換又は非置換のジヒドロキシナフタレンの少なくともいずれか1種である場合、これらを単純にノボラック化したフェノール樹脂等と比較して、その合成が容易であり、融点の低い硬化剤が得られる傾向にある。したがって、このようなフェノール樹脂を硬化剤として含むことで、エポキシ樹脂組成物の製造及び取り扱いも容易になる等の利点がある。

なお、フェノールノボラック樹脂が一般式(111-1)～一般式(111-4)のいずれかで表される部分構造を有するか否かは、電界脱離イオン化質量分析法(FD-MS)によって、そのフラグメント成分として、上記一般式(111-1)～一般式(111-4)のいずれかで表される部分構造に相当する成分が含まれるか否かによって判断することができる。

[0105] 一般式(111-1)～一般式(111-4)からなる群より選択される少なくとも1つで表される部分構造を有するフェノールノボラック樹脂の分子量は特に制限されない。流動性の観点から、数平均分子量(M_n)としては2000以下であることが好ましく、1500以下であることがより好ましく、350～1500であることが更に好ましい。また、重量平均分子量(M_w)としては2000以下であることが好ましく、1500以下であることがより好ましく、400～1500であることが更に好ましい。 M_n 及び M_w は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)を用いた通常の方法により測定される。

[0106] 一般式(111-1)～一般式(111-4)からなる群より選択されるうち少なくとも1つで表される部分構造を有するフェノールノボラック樹脂の水酸基当量は特に制限されない。耐熱性に関与する架橋密度の観点から、水酸基当量は平均値で45g/eq～150g/eqであることが好ましく、50g/eq～120g/eqであることがより好ましく、55g/eq

～120g/eqであることが更に好ましい。なお、本明細書において、水酸基当量は、JIS K0070:1992に準拠して測定された値をいう。

[0107] フェノールノボラック樹脂は、フェノールノボラック樹脂を構成するフェノール化合物であるモノマーを含んでいてもよい。フェノールノボラック樹脂を構成するフェノール化合物であるモノマーの含有率（以下、「モノマー含有率」ともいう。）としては特に制限されない。熱伝導性及び成形性の観点から、フェノールノボラック樹脂中のモノマー含有率は、5質量%～80質量%であることが好ましく、15質量%～60質量%であることがより好ましく、20質量%～50質量%であることが更に好ましい。

[0108] モノマー含有率が80質量%以下であると、硬化反応の際に架橋に寄与しないモノマーが少なくなり、架橋に寄与する高分子量体が多くを占めることになるため、より高密度な高次構造が形成され、熱伝導率が向上にある。また、モノマー含有率が5質量%以上であることで、成形の際に流動し易いため、必要に応じて含まれる無機充填材との密着性がより向上し、より優れた熱伝導性と耐熱性が達成される傾向にある。

[0109] エポキシ樹脂組成物中の硬化剤の含有量は特に制限されない。例えば、硬化剤がアミン系硬化剤の場合は、アミン系硬化剤の活性水素の当量数（アミン当量数）と、エポキシモノマーのエポキシ基の当量数との比（アミン当量数/エポキシ当量数）が0.5～2.0となることが好ましく、0.8～1.2となることがより好ましい。また、硬化剤がフェノール系硬化剤の場合は、フェノール系硬化剤のフェノール性水酸基の当量（フェノール性水酸基当量数）と、エポキシモノマーのエポキシ基当量数との比（フェノール性水酸基の当量数/エポキシ基の当量数）が0.5～2.0となることが好ましく、0.8～1.2となることがより好ましい。

[0110] （硬化促進剤）

エポキシ樹脂組成物は、硬化促進剤を含んでもよい。硬化剤と硬化促進剤とを併用することで、更に十分に硬化させることができる。硬化促進剤の種

類及び含有量は特に制限されず、反応速度、反応温度及び保管性の観点から、適切なものを選択することができる。

[0111] 具体的には、イミダゾール化合物、第3級アミン化合物、有機ホスフィン化合物、有機ホスフィン化合物と有機ボロン化合物との錯体等が挙げられる。中でも、耐熱性の観点から、有機ホスフィン化合物、及び有機ホスフィン化合物と有機ボロン化合物との錯体からなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましい。

[0112] 有機ホスフィン化合物としては、具体的には、トリフェニルホスフィン、ジフェニル（*p*-トリル）ホスフィン、トリス（アルキルフェニル）ホスフィン、トリス（アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（アルキル・アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルコキシフェニル）ホスフィン、トリアルキルホスフィン、ジアルキルアリーールホスフィン、アルキルジアリールホスフィン等が挙げられる。

[0113] また、有機ホスフィン化合物と有機ボロン化合物との錯体としては、具体的には、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラ-*p*-トリルボレート、テトラブチルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・*n*-ブチルトリフェニルボレート、ブチルトリフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、メチルトリブチルホスホニウム・テトラフェニルボレート等が挙げられる。

これら硬化促進剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0114] 硬化促進剤の2種以上を組み合わせ用いる場合、混合割合は半硬化エポキシ樹脂組成物に求める特性（例えば、どの程度の柔軟性を必要とするか）に応じて特に制限されることなく決めることができる。

[0115] エポキシ樹脂組成物が硬化促進剤を含む場合、エポキシ樹脂組成物中の硬化促進剤の含有率は特に制限されない。成形性の観点からは、硬化促進剤の含有率は、エポキシモノマーと硬化剤の合計質量の0.5質量%~1.5質量%であることが好ましく、0.5質量%~1質量%であることがより好ましく、0.6質量%~1質量%であることが更に好ましい。

[0116] (無機充填材)

エポキシ樹脂組成物は、無機充填材の少なくとも1種を含んでもよい。無機充填材を含むことにより、エポキシ樹脂組成物は、高い熱伝導率を達成することができる。

無機充填材は非導電性であっても、導電性であってもよい。非導電性の無機充填材を使用することによって絶縁性の低下が抑制される傾向にある。また導電性の無機充填材を使用することによって熱伝導性がより向上する傾向にある。

[0117] 非導電性の無機充填材として具体的には、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、シリカ(酸化ケイ素)、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム等が挙げられる。また導電性の無機充填材としては、金、銀、ニッケル、銅等が挙げられる。中でも熱伝導率の観点から、無機充填材としては、酸化アルミニウム(アルミナ)、窒化ホウ素、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム及びシリカ(酸化ケイ素)からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、窒化ホウ素及び酸化アルミニウム(アルミナ)からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

これら無機充填材は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0118] 無機充填材は、2種以上の互いに体積平均粒子径の異なるものを混合して用いることが好ましい。これにより大粒子径の無機充填材の空隙に小粒子径の無機充填材がパッキングされることによって、単一粒子径の無機充填材のみを使用するよりも無機充填剤が密に充填されるため、より高熱伝導率を発

揮することが可能となる。

具体的には、無機充填材として酸化アルミニウムを使用する場合、無機充填材中に、体積平均粒子径 $16\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ の酸化アルミニウムを60体積%～75体積%、体積平均粒子径 $2\ \mu\text{m}$ ～ $4\ \mu\text{m}$ の酸化アルミニウムを10体積%～20体積%、体積平均粒子径 $0.3\ \mu\text{m}$ ～ $0.5\ \mu\text{m}$ の酸化アルミニウムを10体積%～20体積%の範囲の割合で混合することによって、より最密充填化が可能となる。

更に、無機充填材として窒化ホウ素及び酸化アルミニウムを併用する場合、無機充填材中に、体積平均粒子径 $20\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ の窒化ホウ素を60体積%～90体積%、体積平均粒子径 $2\ \mu\text{m}$ ～ $4\ \mu\text{m}$ の酸化アルミニウムを5体積%～20体積%、体積平均粒子径 $0.3\ \mu\text{m}$ ～ $0.5\ \mu\text{m}$ の酸化アルミニウムを5体積%～20体積%の範囲の割合で混合することによって、より高熱伝導化が可能となる。無機充填材の体積平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて通常の条件で測定される。

[0119] 無機充填材の体積平均粒子径 (D_{50}) は、レーザー回折法を用いて測定することができる。例えば、エポキシ樹脂組成物中の無機充填剤を抽出し、レーザー回折散乱粒度分布測定装置（例えば、ベックマン・コールター社製、商品名：LS230）を用いて測定する。具体的には、有機溶剤、硝酸、王水等を用い、エポキシ樹脂組成物中から無機充填剤成分を抽出し、超音波分散機等で十分に分散し、この分散液の重量累積粒度分布曲線を測定する。

体積平均粒子径 (D_{50}) は、上記測定より得られた体積累積分布曲線において、小径側から累積が50%となる粒子径をいう。

[0120] エポキシ樹脂組成物が無機充填材を含む場合、その含有率は特に制限されない。中でも熱伝導性の観点から、無機充填材の含有率は、エポキシ樹脂組成物の全体積を100体積%とした場合に、50体積%を超えることが好ましく、70体積%を超え、90体積%以下であることがより好ましい。

無機充填剤の含有率が50体積%を超えると、より高い熱伝導率を達成す

ることが可能となる。一方、無機充填剤の含有率が90体積%以下であると、エポキシ樹脂組成物の柔軟性の低下、及び絶縁性の低下を抑制する傾向にある。

[0121] (シランカップリング剤)

エポキシ樹脂組成物は、シランカップリング剤の少なくとも1種を含んでもよい。シランカップリング剤は、無機充填材の表面とその周りを取り囲む樹脂との間で共有結合を形成する役割（バインダ剤に相当）、熱伝導率の向上、及び水分の侵入を妨げることによって絶縁信頼性を向上させる働きを果たすと考えることができる。

[0122] シランカップリング剤の種類としては特に限定されず、市販されているものを用いてもよい。特定エポキシモノマーと硬化剤との相溶性、及び樹脂層と無機充填材との界面での熱伝導欠損を低減することを考慮すると、本実施形態においては、末端にエポキシ基、アミノ基、メルカプト基、ウレイド基及び水酸基を有するシランカップリング剤を用いることが好適である。

[0123] シランカップリング剤の具体例としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどを挙げられる。また、商品名：SC-6000KS2に代表されるシランカップリング剤オリゴマ（日立化成テクノサービス株式会社製）等も挙げられる。これらシランカップリング剤は1種単独で用いても、2種以上を組み合わせてもよい。

[0124] (その他の成分)

エポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、上記成分に加えてその他の成分を含んでいてもよい。その他の成分としては、例えば、溶剤、エラストマ、分散剤、及び沈降防止剤を挙げることができる。

溶剤としては、エポキシ樹脂組成物の硬化反応を阻害しないものであれば特に制限はなく、通常用いられる有機溶剤を適宜選択して用いることができる。

実施例

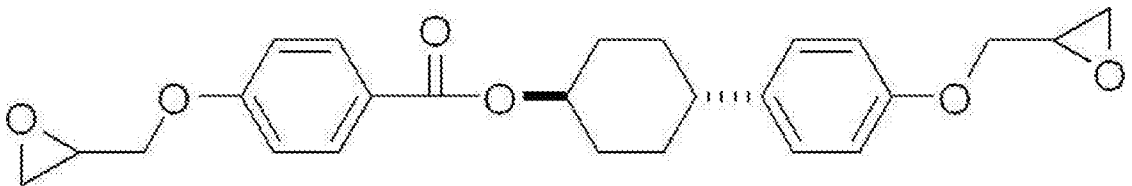
[0125] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0126] 実施例及び比較例における評価用の積層体における樹脂層の形成は、エポキシ樹脂組成物を用いて行った。以下にエポキシ樹脂組成物の作製に用いた材料とその略号を示す。

[0127] (メソゲン骨格を有するエポキシモノマーA (モノマーA))

・ [4 - {4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) フェニル} シクロヘキシル = 4 - (2, 3-エポキシプロポキシ) ベンゾエート、エポキシ当量：212 g / eq、特開2011-74366号公報に記載の方法により製造]

[0128] [化9]



[0129] (メソゲン骨格を有するエポキシモノマーB (モノマーB))

・ YL6121H [ビフェニル型エポキシモノマー、三菱化学株式会社製、エポキシ当量：172 g / eq]

[0130] (無機充填材)

・ AA-3 [アルミナ粒子、住友化学株式会社製、D50：3 μm]

・ AA-04 [アルミナ粒子、住友化学株式会社製、D50：0.40 μm]

・HP-40 [窒化ホウ素粒子、水島合金鉄株式会社製、D50 : 40 μ m]

[0131] (硬化剤)

・CRN [カテコールレゾルシノールノボラック (質量基準の仕込み比 : カテコール/レゾルシノール = 5/95) 樹脂、シクロヘキサノン50質量%含有]

[0132] <CRNの合成方法>

攪拌機、冷却器及び温度計を備えた3Lのセパブルフラスコに、レゾルシノール627g、カテコール33g、37質量%ホルムアルデヒド水溶液316.2g、シュウ酸15g、水300gを入れ、オイルバスで加温しながら100℃に昇温した。104℃前後で還流し、還流温度で4時間反応を続けた。その後、水を留去しながらフラスコ内の温度を170℃に昇温した。170℃を保持しながら8時間反応を続けた。反応後、減圧下20分間濃縮を行い、系内の水等を除去し、目的であるフェノールノボラック樹脂CRNを得た。

また、得られたCRNについて、FD-MS (電界脱離イオン化質量分析法) により構造を確認したところ、一般式(III-1)~一般式(III-4)で表される部分構造すべての存在が確認できた。

[0133] なお、上記反応条件では、一般式(III-1)で表される部分構造を有する化合物が最初に生成し、これが更に脱水反応することで一般式(III-2)~一般式(III-4)のうちの少なくとも1つで表される部分構造を有する化合物が生成すると考えられる。

[0134] 得られたCRNについて、Mn (数平均分子量) 及びMw (重量平均分子量) の測定を次のようにして行った。

Mn及びMwの測定は、高速液体クロマトグラフィ (株式会社日立製作所製、商品名 : L6000) 及びデータ解析装置 (株式会社島津製作所製、商品名 : CR4A) を用いて行った。分析用GPCカラムは東ソー株式会社製のG2000HXL及びG3000HXL (以上、商品名) を使用した。

試料濃度は0.2質量%、移動相にはテトラヒドロフランを用い、流速1.0 mL/minで測定を行った。ポリスチレン標準サンプルを用いて検量線を作成し、それを用いてポリスチレン換算値でMn及びMwを計算した。

[0135] 得られたCRNについて、水酸基当量の測定を次のようにして行った。

水酸基当量は、塩化アセチル水酸化カリウム滴定法により測定した。なお、滴定終点の判断は溶液の色が暗色のため、指示薬による呈色法ではなく、電位差滴定によって行った。具体的には、測定樹脂の水酸基をピリジン溶液中塩化アセチル化した後に、過剰の試薬を水で分解し、生成した酢酸を水酸化カリウム/メタノール溶液で滴定したものである。

[0136] 得られたCRNは、一般式(III-1)～一般式(III-4)のうちの少なくとも1つで表される部分構造を有する化合物の混合物であり、Arが、一般式(III-a)においてR³¹が水酸基であり、R³²及びR³³が水素原子である1,2-ジヒドロキシベンゼン(カテコール)に由来する基及び1,3-ジヒドロキシベンゼン(レゾルシノール)に由来する基であり、低分子希釈剤として単量体成分(レゾルシノール)を35質量%含む硬化剤(水酸基当量62 g/eq、数平均分子量422、重量平均分子量564)を含むノボラック樹脂であった。

[0137] (硬化促進剤)

・TPP：トリフェニルホスフィン [和光純薬工業株式会社製、商品名]

[0138] (添加剤)

・KBM-573：3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン [シランカップリング剤、信越化学工業株式会社製、商品名]

[0139] (溶剤)

・CHN：シクロヘキサノン

[0140] <実施例1>

(エポキシ樹脂組成物の調製)

メソゲン骨格を有するエポキシモノマーとして、モノマーAとモノマーBとをエポキシ当量が8:2となるように混合してエポキシモノマー混合物を

得た。

- [0141] エポキシモノマー混合物を8.19質量%と、硬化剤としてCRNを4.80質量%と、硬化促進剤としてTPPを0.09質量%と、無機充填材としてHP-40を39.95質量%と、AA-3を9.03質量%と、AA-04を9.03質量%と、添加剤としてKBM-573を0.06質量%と、溶剤としてCHNを28.85質量%と、を混合し、ワニス状のエポキシ樹脂組成物を調製した。
- [0142] 窒化ホウ素（HP-40）の密度を 2.20 g/cm^3 、アルミナ（AA-3及びAA-04）の密度を 3.98 g/cm^3 、及びエポキシモノマー（モノマーA及びモノマーB）と硬化剤（CRN）との混合物の密度を 1.20 g/cm^3 として、エポキシ樹脂組成物の全固形分の全体積に対する無機充填材の割合を算出したところ、72体積%であった。
- [0143] （積層体の作製）
- 積層体の作製に使用する第一部材としては、樹脂層と接する面の表面粗さ（Rz）が異なる複数種類のアルミ板（サイズ：70mm×70mm×3mm）を用いた。第二部材としては、樹脂層と接する面の表面粗さ（Rz）が異なる複数種類の銅板（サイズ：40mm×40mm×3mm）を用いた。
- [0144] まず、エポキシ樹脂組成物を、ディスペンサー（武蔵エンジニアリング株式会社製、商品名：SHOTMASTER300DS-S）を用いて、乾燥後の樹脂層の大きさが45mm×45mm、厚さが400 μm となるように、第一部材の樹脂層と接する面の上に塗布した。その後、オーブン（ESPEC社製の商品名：SPHH-201）を用いて、常温（20 $^{\circ}\text{C}$ ～30 $^{\circ}\text{C}$ ）で5分放置した後に、更に130 $^{\circ}\text{C}$ で5分間乾燥させた。
- [0145] 次いで、乾燥後の樹脂層の上にポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、商品名：A53、厚さ50 μm ）を配置し、真空プレスにて熱間加圧（プレス温度：150 $^{\circ}\text{C}$ 、真空度：1kPa、プレス圧：15MPa、加圧時間：1分）を行い、樹脂層をBステージの状態にした。

[0146] 次いで、Bステージの状態の樹脂層からPETフィルムを剥がし、その上に第二部材を、その樹脂層と接する面が樹脂層に対向するように配置した。この状態で、真空プレスにて真空熱圧着（プレス温度：180℃、真空度：1kPa、プレス圧：15MPa、加圧時間：6分）した。その後、大気圧条件下で、150℃で2時間、次いで210℃で4時間加熱して、評価用の積層体を作製した。

[0147] 上記の方法で作製した実施例1～6及び比較例1～5の積層体の作製に使用した第一部材と第二部材の、樹脂層と接する側の面の表面粗さ（Rz）を表1に示す。表面粗さは、表面粗さ測定機（株式会社小坂研究所）を用いて測定条件1mm/sにて5点測定して得た値の算術平均値とした。

[0148]（絶縁破壊電圧の測定）

作製した積層体の第一部材をプラス電極に、第二部材をマイナス電極に接続した後に、積層体ごとフロリナートに入れて絶縁破壊電圧の測定を行った。測定条件は、測定開始電圧を500（V）とし、500（V）ずつ段階的に電圧を上げて30秒保持することを繰り返し、電流値が0.01（mA）を超えたときの電圧を絶縁破壊電圧とした。結果を表1に示す。

[0149]（180℃せん断強度の測定）

作製した積層体をオリエンテック製引張試験機のステージ上のダイスで固定し、加熱した恒温槽に入れ、積層体が180℃になったことを熱電対で確認した。その後、積層体の積層面（各部材と樹脂層の面方向）に対して平行な方向に沿って、プレートで押し出す様にしてせん断強度を測定した。テストスピードは2mm/分とした。結果を表1に示す。

[0150]

[表1]

| 項目 | | 実施例 | | | | | |
|-------------|-----|-----|------|-----|-----|----|----|
| 番号 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 第一部材の表面粗さ | μm | 33 | 42 | 42 | 62 | 62 | 62 |
| 第二部材の表面粗さ | μm | 18 | 18 | 3 | 28 | 18 | 3 |
| 絶縁破壊電圧 | kV | 12 | 11.5 | 11 | 10 | 10 | 11 |
| 180°C せん断強度 | MPa | 8.7 | 10.8 | 8.2 | 9.2 | 11 | 9 |

[0151] [表2]

| 項目 | | 比較例 | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 番号 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 第一部材の表面粗さ | μm | 33 | 3 | 18 | 33 | 42 |
| 第二部材の表面粗さ | μm | 42 | 62 | 62 | 62 | 42 |
| 絶縁破壊電圧 | kV | 2.0 | 3.5 | 1.5 | 1.5 | 2.0 |
| せん断強度 | MPa | 4.2 | 3.7 | 3.6 | 3.2 | 2.4 |

[0152] 表1及び表2に示すように、第一部材の樹脂層と接する面の表面粗さが第二部材の樹脂層と接する面の表面粗さよりも大きいか、第二部材の樹脂層と接する面の表面粗さが30 μm以下である実施例で作製した積層体の絶縁破壊電圧とせん断強度の評価は良好であった。中でも実施例5及び実施例6は、実施例5及び実施例6における第一部材と第二部材の表面粗さの関係を逆にした比較例3及び比較例2よりも絶縁破壊電圧とせん断強度の評価が良好

であった。これらの結果は、使用する部材の表面粗さが大きくても、樹脂層が十分に部材と密着できるという、新規な製造方法による効果であると考えられる。

- [0153] 一方、第一部材の樹脂層と接する面の表面粗さが第二部材の樹脂層と接する面の表面粗さよりも小さいか、第二部材の樹脂層と接する面の表面粗さが $30\mu\text{m}$ を超える比較例で作製した積層体は、絶縁破壊強度及びせん断強度の評価が実施例よりも低かった。この原因としては、樹脂層がBステージ化されて粘度が高まった後に接触する第二部材との密着性が充分得られず、樹脂層と第二部材との間に良好な界面が形成出来ていない（例えば、第二部材の表面の凹凸における山の頂上部分のみが樹脂層と接触し、他の部分は接触していない）ことが想定される。

以上の結果から、本実施形態の製造方法は、良好な絶縁性と接着性を有する積層体を形成するのに適した工法であることがわかる。

符号の説明

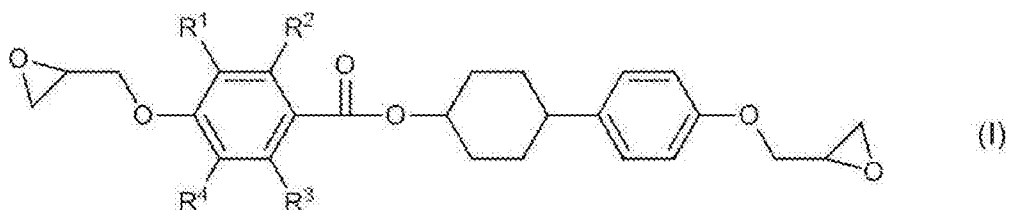
- [0154] 1…第一部材
2…樹脂層
3、4…熱板
5…第二部材
6、7…熱板

- [0155] 日本国特許出願第2016-111373号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

請求の範囲

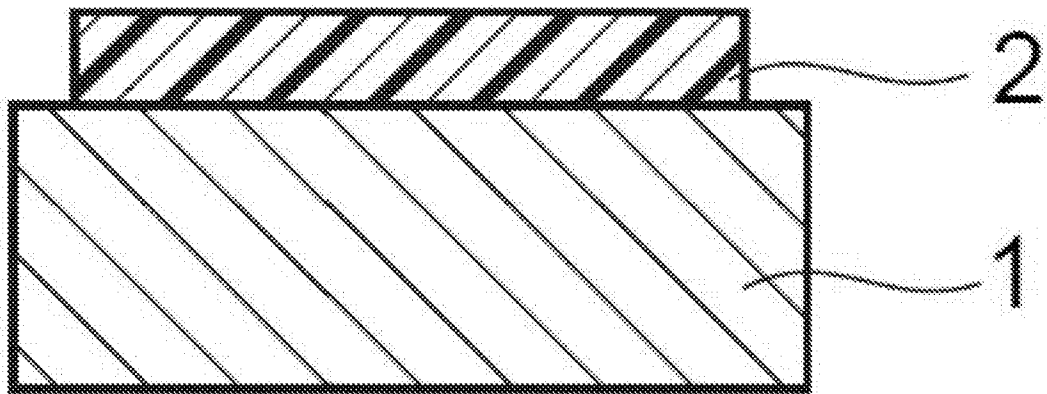
- [請求項1] 第一部材の上に樹脂層を形成する樹脂層形成工程と、前記樹脂層の上に第二部材を配置する部材配置工程と、を含み、前記第一部材の前記樹脂層と接する面の表面粗さ（ R_z ）が前記第二部材の前記樹脂層と接する面の表面粗さ（ R_z ）よりも大きい、積層体の製造方法。
- [請求項2] 第一部材の上に樹脂層を形成する樹脂層形成工程と、前記樹脂層の上に第二部材を配置する部材配置工程と、を含み、前記第二部材の前記樹脂層と接する面の表面粗さ（ R_z ）が $30\mu\text{m}$ 以下である、積層体の製造方法。
- [請求項3] 前記樹脂層形成工程は、前記第一部材の上に形成された樹脂層を加熱する工程を含む、請求項1又は請求項2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項4] 前記樹脂層形成工程において、前記樹脂層は液状の樹脂組成物を用いて形成される、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項5] 前記樹脂層がエポキシ基を含む、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項6] 前記樹脂層がメソゲン骨格を有する2種以上のエポキシモノマーと、硬化剤と、を含有するエポキシ樹脂組成物を用いて形成される、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項7] 前記メソゲン骨格を有する2種以上のエポキシモノマーは、下記一般式（1）で表される化合物の少なくとも1種を含む、請求項6に記載の積層体の製造方法。

[化1]

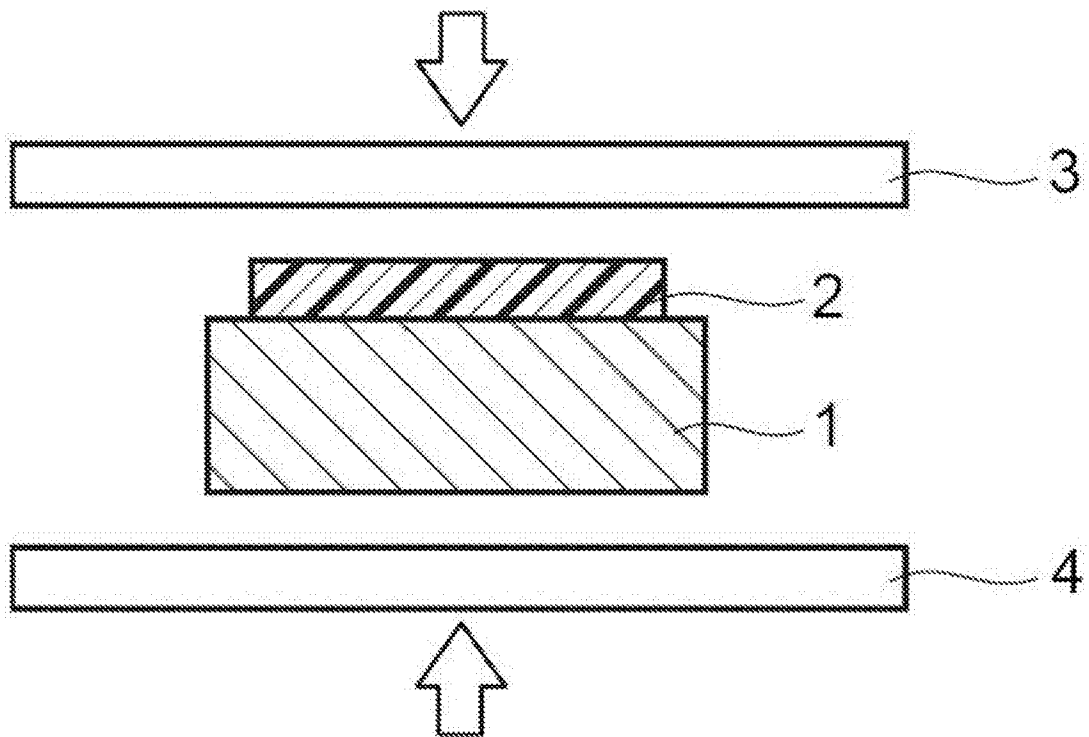


[一般式 (1) 中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。]

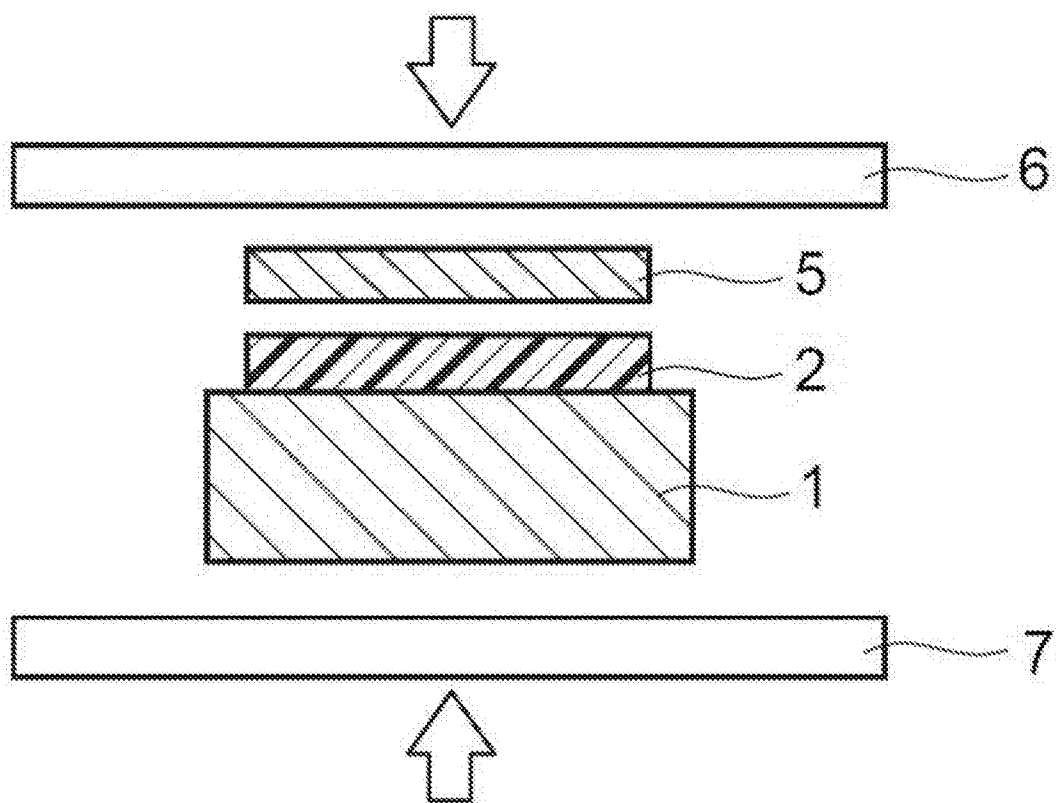
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/020341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B37/00(2006.01)i, B32B7/12(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B37/00, B32B7/12, B32B27/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X A | JP 2012-153792 A (Seiko Epson Corp.), 16 August 2012 (16.08.2012), claims 1, 2, 6 to 8; paragraphs [0010], [0022], [0034] (Family: none) | 1-5 6, 7 |
| X A | JP 2005-206717 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 August 2005 (04.08.2005), paragraphs [0038], [0039]; table 2 (Family: none) | 1-5 6, 7 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

| | |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search 16 August 2017 (16.08.17) | Date of mailing of the international search report 29 August 2017 (29.08.17) |
|--|---|

| | |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer Telephone No. |
|--|---|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020341

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-------------|--|-----------------------|
| X Y A | WO 2008/032770 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 20 March 2008 (20.03.2008), claim 1; paragraphs [0001], [0020], [0027], [0031], [0038] & US 2009/0317591 A1 claim 1; paragraphs [0001], [0060], [0064], [0071] | 2-5 6,7 1 |
| X Y A | JP 2016-049773 A (Arisawa Mfg. Co., Ltd.), 11 April 2016 (11.04.2016), claims 1, 3; paragraphs [0016], [0039], [0060] & WO 2016/031960 A1 | 2-5 6,7 1 |
| Y | JP 2013-227451 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 07 November 2013 (07.11.2013), claims 1 to 3; paragraphs [0023], [0028], [0080], [0081], [0085], [0090], [0222], [0228], [0237]; table 2 (Family: none) | 6,7 |
| A | JP 2013-60530 A (Seiko Epson Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), entire text; all drawings (Family: none) | 1-7 |
| A | JP 2006-89565 A (Uchiyama Manufacturing Corp.), 06 April 2006 (06.04.2006), entire text (Family: none) | 1-7 |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. B32B37/00(2006.01)i, B32B7/12(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. B32B37/00, B32B7/12, B32B27/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017年 |

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

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
|-----------------|--|----------------|
| X A | JP 2012-153792 A（セイコーエプソン株式会社）2012.08.16, 請求項1、2、6-8、[0010]、[0022]、[0034]（ファミリーなし） | 1-5 6, 7 |
| X A | JP 2005-206717 A（日立化成工業株式会社）2005.08.04, [0038]、[0039]、表2（ファミリーなし） | 1-5 6, 7 |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

| | |
|--|--|
| * 引用文献のカテゴリー | の日の後に公表された文献 |
| 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの |
| 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） | 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」同一パテントファミリー文献 |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

| | |
|--------------------------|--------------------------|
| 国際調査を完了した日 16.08.2017 | 国際調査報告の発送日 29.08.2017 |
|--------------------------|--------------------------|

| | | | |
|--|---|----|------|
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官（権限のある職員） 増田 亮子 電話番号 03-3581-1101 内線 3474 | 4S | 6290 |
|--|---|----|------|

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| X Y A | WO 2008/032770 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2008.03.20, 請求項1、 [0001]、[0020]、[0027]、[0031]、[0038] & US 2009/0317591 A1, 請求項1, [0001], [0060], [0064], [0071] | 2-5 6, 7 1 |
| X Y A | JP 2016-049773 A (株式会社有沢製作所) 2016.04.11, 請求項1、 3、[0016]、[0039]、[0060] & WO 2016/031960 A1 | 2-5 6, 7 1 |
| Y | JP 2013-227451 A (日立化成株式会社) 2013.11.07, 請求項1-3、 [0023]、[0028]、[0080]、[0081]、[0085]、[0 090]、[0222]、[0228]、[0237]、表2 (ファミリー なし) | 6, 7 |
| A | JP 2013-60530 A (セイコーエプソン株式会社) 2013.04.04, 全文、 全図 (ファミリーなし) | 1-7 |
| A | JP 2006-89565 A (内山工業株式会社) 2006.04.06, 全文 (ファミリ ーなし) | 1-7 |