



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 115315470 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 08

(21) 申请号 202180023020.9

(22) 申请日 2021.03.29

(30) 优先权数据

2020-063697 2020.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.09.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/013397 2021.03.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/200871 JA 2021.10.07

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 金子绘梨 大木麻菜

井之上纱绪梨 辻幸治

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 焦成美

(51) Int.Cl.

C08J 5/24 (2006.01)

C04B 41/83 (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

半固化物复合体及其制造方法、固化物复合体及其制造方法、以及含浸于多孔质体来进行使用的热固性组合物

(57) 摘要

本发明的一方面为提供半固化物复合体,所述半固化物复合体具备多孔质体和含浸于多孔质体的热固性组合物的半固化物,热固性组合物含有环氧化合物及氰酸酯化合物,热固性组合物中,环氧化合物的环氧基相对于氰酸酯化合物的氰酰基而言的当量比为1.0以上。

1. 半固化物复合体,其是具备多孔质体和含浸于所述多孔质体的热固性组合物的半固化物的半固化物复合体,

所述热固性组合物含有环氧化合物及氰酸酯化合物,

所述热固性组合物中,所述环氧化合物的环氧基相对于所述氰酸酯化合物的氰酰基而言的当量比为1.0以上。

2. 如权利要求1所述的半固化物复合体,其中,所述热固性组合物还含有所述环氧化合物的固化剂。

3. 如权利要求2所述的半固化物复合体,其中,所述固化剂含有选自由苯并噁嗪化合物、酯化合物及酚化合物组成的组中的至少一种。

4. 半固化物复合体的制造方法,其具备下述工序:

使含有环氧化合物及氰酸酯化合物的热固性组合物含浸于多孔质体的工序;和

将含浸有所述热固性组合物的所述多孔质体于所述氰酸酯化合物反应的温度T1进行加热的工序,

所述热固性组合物中,所述环氧化合物的环氧基相对于所述氰酸酯化合物的氰酰基而言的当量比为1.0以上。

5. 如权利要求4所述的半固化物复合体的制造方法,其中,所述热固性组合物还含有所述环氧化合物的固化剂。

6. 如权利要求5所述的半固化物复合体的制造方法,其中,所述固化剂含有选自由苯并噁嗪化合物、酯化合物及酚化合物组成的组中的至少一种。

7. 固化物复合体,其是具备多孔质体和含浸于所述多孔质体的热固性组合物的固化物的固化物复合体,

所述热固性组合物含有环氧化合物及氰酸酯化合物,

所述热固性组合物中,所述环氧化合物的环氧基相对于所述氰酸酯化合物的氰酰基而言的当量比为1.0以上。

8. 如权利要求7所述的固化物复合体,其中,所述热固性组合物还含有所述环氧化合物的固化剂。

9. 如权利要求8所述的固化物复合体,其中,所述固化剂含有选自由苯并噁嗪化合物、酯化合物及酚化合物组成的组中的至少一种。

10. 固化物复合体的制造方法,其具备下述工序:

使含有环氧化合物及氰酸酯化合物的热固性组合物含浸于多孔质体的工序;和

将含浸有所述热固性组合物的所述多孔质体于所述氰酸酯化合物反应的温度T1进行加热后,于比所述温度T1高的温度T2进行加热的工序,

所述热固性组合物中,所述环氧化合物的环氧基相对于所述氰酸酯化合物的氰酰基而言的当量比为1.0以上。

11. 如权利要求10所述的固化物复合体的制造方法,其中,所述温度T2为所述环氧化合物发生本体聚合反应的温度。

12. 如权利要求10所述的固化物复合体的制造方法,其中,所述热固性组合物还含有所述环氧化合物的固化剂,所述温度T2为所述环氧化合物与所述固化剂彼此反应的温度。

13. 如权利要求12所述的固化物复合体的制造方法,其中,所述固化剂含有选自由苯并

噁嗪化合物、酯化合物及酚化合物组成的组中的至少一种。

14. 热固性组合物, 其为含浸于多孔质体来进行使用的热固性组合物, 所述热固性组合物含有环氧化合物及氰酸酯化合物, 所述环氧化合物的环氧基相对于所述氰酸酯化合物的氰酰基而言的当量比为1.0以上。

15. 如权利要求14所述的热固性组合物, 其还含有所述环氧化合物的固化剂。

16. 如权利要求15所述的热固性组合物, 其中, 所述固化剂含有选自由苯并噁嗪化合物、酯化合物及酚化合物组成的组中的至少一种。

半固化物复合体及其制造方法、固化物复合体及其制造方法、 以及含浸于多孔质体来进行使用的热固性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及半固化物复合体及其制造方法、固化物复合体及其制造方法、以及含浸于多孔质体来进行使用的热固性组合物。

背景技术

[0002] LED照明装置、车载用电源模块等电子部件中,有效地释放在使用时产生的热成为课题。对于该课题,采取了以下对策:将安装电子部件的印制电路布线板的绝缘层进行高热传导化的方法;将电子部件或印制电路布线板经由电绝缘性的热界面材料(Thermal Interface Materials)安装于散热器的方法;等等。这样的绝缘层及热界面材料中使用由树脂与氮化硼等陶瓷构成的复合体(放热部件)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2014/196496号

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 如上述那样的复合体粘接于电子部件等被粘物来进行使用,因此若能够长期保持粘接性高的状态,则操作性优异,故优选。复合体中,树脂为半固化的状态,为规定的粘度范围时,成为粘接性优异的状态。就以往的复合体而言,在半固化状态的树脂中容易引起急剧的粘度上升,因此难以保持期望的粘度范围。

[0008] 本发明的一方面的目的在热固性组合物的半固化物含浸于多孔质体而成的半固化物复合体中,将半固化物保持在期望的粘度范围。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本申请的发明人发现,含有规定量环氧化合物及氰酸酯化合物(cyanate compound)的热固性组合物的半固化物的粘度不急剧地上升,并保持在期望的粘度范围(例如,粘接性优异的粘度范围)。由此发现使该固化性组合物的半固化物含浸于多孔质体而成的半固化物复合体能够保持粘接性高的状态,从而完成了本发明。

[0011] 本发明的一方面为提供半固化物复合体,其是具备多孔质体和含浸于多孔质体的热固性组合物的半固化物的半固化物复合体,热固性组合物含有环氧化合物及氰酸酯化合物,热固性组合物中,环氧化合物的环氧基相对于氰酸酯化合物的氰酰基(cyanato group)而言的当量比为1.0以上。

[0012] 氰酸酯化合物能够通过添加到复合体中来提高其耐热性,但另一方面,在半固化状态的树脂中容易发生急剧的粘度上升。上述半固化物复合体中,通过以规定的平衡含有氰酸酯化合物和环氧化合物,能够抑制半固化物的急剧的粘度上升。

[0013] 本发明的其他一方面提供半固化物复合体的制造方法,其具备使含有环氧化合物

及氰酸酯化合物的热固性组合物含浸于多孔质体的工序、和将含浸于热固性组合物的多孔质体于氰酸酯化合物反应的温度T1进行加热的工序,热固性组合物中,环氧化合物的环氧基相对于氰酰基而言的当量比为1.0以上。

[0014] 本发明的其他一方面提供固化物复合体,其是具备多孔质体、和含浸于多孔质体的热固性组合物的固化物的固化物复合体,热固性组合物含有环氧化合物及氰酸酯化合物,热固性组合物中,环氧化合物的环氧基相对于氰酰基而言的当量比为1.0以上。

[0015] 本发明的其他一方面提供固化物复合体的制造方法,其具备使含有环氧化合物及氰酸酯化合物的热固性组合物含浸于多孔质体的工序、和将含浸有热固性组合物的多孔质体于氰酸酯化合物反应的温度T1进行加热后于比温度T1高的温度T2进行加热的工序,热固性组合物中,环氧化合物的环氧基相对于氰酰基而言的当量比为1.0以上。

[0016] 本发明的其他一方面提供热固性组合物,其是含浸于多孔质体来进行使用的热固性组合物,热固性组合物含有环氧化合物及氰酸酯化合物,环氧化合物的环氧基相对于氰酸酯化合物的氰酰基而言的当量比为1.0以上。

[0017] 发明的效果

[0018] 根据本发明的一方面,热固性组合物的半固化物含浸于多孔质体而成的半固化物复合体中,能够将半固化物保持在期望的粘度范围。

附图说明

[0019] 图1:为示出实施例及比较例的热固性组合物的粘度行为的图表。

具体实施方式

[0020] 以下,针对本发明的实施方式进行说明。但是,本发明不限于以下实施方式。

[0021] <半固化物复合体>

[0022] 一个实施方式的半固化物复合体具备多孔质体和含浸于多孔质体的热固性组合物的半固化物。

[0023] 多孔质体具有多个微细的孔(以下,也称为“细孔”)形成的结构。多孔质体中的细孔可以至少一部分彼此连结而形成连续孔。

[0024] 多孔质体可以由无机化合物形成,优选由无机化合物的烧结体形成。无机化合物的烧结体也可以为绝缘物的烧结体。绝缘物的烧结体中的绝缘物优选含有碳化物、氮化物、金刚石、石墨等非氧化物,更优选含有氮化物。碳化物可以为碳化硅等。氮化物可以含有选自自由氮化硼、氮化铝、及氮化硅组成的组中的至少一种的氮化物,优选含有氮化硼。即,多孔质体可以优选由含有氮化硼的绝缘物的烧结体形成,更优选由氮化硼烧结体形成。在多孔质体由氮化硼烧结体形成的情况下,氮化硼烧结体可以由氮化硼的一次粒子之间烧结而成。作为氮化硼,能够使用无定形状的氮化硼及六方晶状的氮化硼的任意氮化硼。

[0025] 多孔质体的热导率可以为例如30W/(m·K)以上、50W/(m·K)以上、或60W/(m·K)以上。若多孔质体的热传导性优异,则能够使得到的半固化物复合体的热阻降低。多孔质体的热导率是针对形成为长度10mm×宽度10mm×厚度1mm的多孔质体试样,利用激光闪光法测定的。

[0026] 多孔质体中的细孔的平均孔径可以为例如0.5μm以上,从能够向细孔内合适地充

填热固性组合物的观点考虑,优选0.6 μm 以上、更优选0.8 μm 以上、进一步优选1 μm 以上。对细孔的平均孔径而言,从提高半固化物复合体的绝缘性的观点考虑,优选3.5 μm 以下、3.0 μm 以下、2.5 μm 以下、2.0 μm 以下、或1.5 μm 以下。

[0027] 就多孔质体中的细孔的平均孔径而言,在使用汞压测孔仪测定的细孔径分布(横轴:细孔径,纵轴:累积细孔容积)中,作为累积细孔容积达到全部细孔容积的50%的细孔径而定义。作为汞压测孔仪,能够使用岛津制作所公司制的汞压测孔仪,一边将压力从0.03气压增加至4000气压一边加压来测定。

[0028] 从利用热固性组合物的充填而合适地实现半固化物复合体的强度提高的观点考虑,将多孔质体的全部体积作为基准时,细孔在多孔质体中所占的比例(气孔率)优选10体积%以上、20体积%以上、或30体积%以上,从提高半固化物复合体的绝缘性及热导率的观点考虑,优选70体积%以下、更优选60体积%以下、进一步优选50体积%以下。该比例(气孔率)利用由多孔质体的体积及质量求得的体积密度D1(g/cm³)、和构成多孔质体的材料的理论密度D2(例如,在氮化硼的情况下为2.28g/cm³)通过下式计算:

[0029] 气孔率(体积%) = $[1 - (D1/D2)] \times 100$ 。

[0030] 从提高半固化物复合体的绝缘性及热导率的观点考虑,半固化物复合体中的多孔质体的比例优选30体积%以上、更优选40体积%以上、进一步优选50体积%以上。半固化物复合体中的多孔质体的比例可以为例如90体积%以下、80体积%以下、70体积%以下、或60体积%以下。

[0031] 热固性组合物含有环氧化合物及氰酸酯化合物,作为具有热固性的化合物。

[0032] 作为环氧化合物,例如适当选择作为半固化物具有期望的粘度的环氧化合物、或在含浸于多孔质体时具有适合含浸的粘度的环氧化合物即可。作为环氧化合物,可举出1,6-双(2,3-环氧丙烷-1-基氧基)萘、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂等。其中,1,6-双(2,3-环氧丙烷-1-基氧基)萘例如能够作为HP-4032D(DIC Co., Ltd.制,商品名)而以商业形式获得。其他,作为环氧化合物的市售品,可使用EP-4000L、EP4088L、EP3950(以上为ADEKA Co., Ltd.制,商品名)、EXA-850CRP(DIC Co., Ltd., 商品名)、jER807、jER152、YX8000、YX8800(以上为Mitsubishi Chemical Co., Ltd.制,商品名)。作为环氧化合物,也能够使用具有乙烯基的环氧化合物。作为具有乙烯基的环氧化合物,例如TEPIC-FL、TEPIC-VL(以上为日产化学株式会社制,商品名)、MA-DGIC、DA-MGIC(以上为四国化成工业株式会社制,商品名)等能够以商业形式获得。

[0033] 以热固性组合物总量为基准,环氧化合物的含量优选30质量%以上、更优选40质量%以上、进一步优选50质量%以上,优选85质量%以下、更优选75质量%以下、进一步优选70质量%以下。

[0034] 作为氰酸酯化合物可举出二甲基亚甲基双(1,4-亚苯基)双氰酸酯、双(4-氰酸酯基苯基)甲烷(bis(4-cyanatophenyl)methane)等。二甲基亚甲基双(1,4-亚苯基)双氰酸酯例如能够作为TA-CN(Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.制,商品名)而以商业形式获得。

[0035] 以热固性组合物总量为基准,氰酸酯化合物的含量优选5质量%以上、更优选8质量%以上、进一步优选10质量%以上,优选51质量%以下、更优选40质量%以下、进一步优选30质量%以下。

[0036] 从以期望的粘度的半固化状态(详细情况后述)保持热固性组合物的观点考虑,热

固性组合中含有的环氧化合物的环氧基相对于氰酸酯化合物的氰酰基而言的当量比(环氧基当量/氰酰基当量)为1.0以上。该当量比优选1.5以上、更优选2.0以上、进一步优选2.5以上,另外,从易于含浸热固性组合的观点考虑、以及从使半固化物复合体的耐热性优异的观点考虑,优选6.0以下、5.5以下、5.0以下、4.5以下、4.0以下、3.5以下、或3.0以下。

[0037] 热固性组合物也可以还含有除环氧化合物及氰酸酯化合物以外的具有热固性的其他化合物。

[0038] 从更易于保持期望的粘度的半固化状态的观点考虑,热固性组合物也可以除了含有环氧化合物及氰酸酯化合物以外还含有固化剂。一个实施方式中,热固性组合物含有环氧化合物的固化剂。环氧化合物的固化剂为与环氧化合物形成交联结构(使环氧化合物固化)的化合物。

[0039] 环氧化合物的固化剂优选含有选自自由苯并噁嗪化合物、酯化合物、及酚化合物组成的组中的至少一种。

[0040] 作为苯并噁嗪化合物,可举出双酚F型苯并噁嗪化合物等。双酚F型苯并噁嗪化合物例如能够作为F-a型苯并噁嗪(四国化成工业株式会社制,商品名)而以商业形式获得。

[0041] 作为酯化合物可举出邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸苄酯2-乙基己基酯等。酯化合物也可以为活性酯化合物。活性酯化合物是指在结构中具有1个以上的酯键,并且在酯键的两侧键合有芳香族环的化合物。

[0042] 作为酚化合物,可举出苯酚、甲酚、双酚A、双酚F、苯酚Novolac树脂、甲酚Novolac树脂、二环戊二烯改性酚醛树脂、萘烯改性酚醛树脂、三苯酚甲烷型树脂(triphenolmethane type resin)、苯酚芳烷基树脂(具有亚苯基骨架、亚联苯基骨架等的树脂)、萘酚芳烷基树脂、烯丙基酚树脂等。这些可以单独使用,也可以混合二种以上使用。酚化合物例如能够作为TD2131、VH4150(DIC Co.,Ltd.制,商品名)、MEHC-7851M、MEHC-7500、MEH8005、MEH8000H(明和化成株式会社制,商品名)而以商业形式获得。

[0043] 在热固性组合物含有环氧化合物的固化剂的情况下,以热固性组合物总量为基准,固化剂的含量优选0.1质量%以上、更优选5质量%以上、进一步优选7质量%以上,优选30质量%以下、更优选20质量%以下、进一步优选15质量%以下。

[0044] 热固性组合物除了含有上述化合物以外,也可以还含有固化促进剂。固化促进剂含有作为固化反应的催化剂发挥功能的成分(催化剂型固化剂)。通过使热固性组合物含有固化促进剂,能够易于促进后述的环氧化合物与氰酸酯化合物的反应、环氧化合物的本体聚合反应、及/或环氧化合物与环氧化合物的固化剂的反应,也能够易于将半固化物维持在期望的粘度的半固化状态。作为这样的成分,可举出有机金属盐、磷化合物、咪唑衍生物、胺化合物、或阳离子聚合引发剂等。固化剂可以单独使用这些中的一种或组合二种以上使用。

[0045] 作为有机金属盐,可举出双(2,4-戊二酮)合锌(II)、辛酸锌、环烷酸锌、环烷酸钴、环烷酸铜、乙酰丙酮铁、辛酸镍、辛酸锰等有机金属盐类等。

[0046] 作为磷化合物,可举出四对甲苯基硼化四苯基膦、四苯基硼化四苯基膦、三苯基膦、三对甲苯基膦、三(4-氯苯基)膦、三(2,6-二甲氧基苯基)膦、三苯基膦三苯基硼烷(triphenylphosphine triphenylborane)、四苯基膦二氰胺(tetraphenylphosphonium dicyanamide)、四(4-甲基苯基)硼化四苯基膦等。

[0047] 作为咪唑衍生物,可举出1-(1-氰基甲基)-2-乙基-4-甲基-1H-咪唑、2-乙基-4-甲

基咪唑、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2,4,5-三苯基咪唑等。

[0048] 作为胺化合物,可举出双氰胺、三乙胺、三丁胺、三正辛胺、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯、苄基二甲胺、4-甲基-N,N-二甲基苄胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)酚、4-二甲基氨基吡啶等。

[0049] 作为阳离子聚合引发剂,可举出苄基铊盐、苄基铵盐、苄基吡啶鎓盐、苄基磷盐、胍盐(hydrazinium salt)、羧酸酯化合物、磺酸酯化合物、胺化酰亚胺(aminimide)、五氯化锑-氯乙酰复合体、二芳基碘鎓盐-二苄氧基铜等。

[0050] 相对于环氧化合物、氰酸酯化合物、及环氧化合物的固化剂的合计100质量份而言,上述固化促进剂的含量可以为0.001质量份以上、0.01质量份以上、或0.05质量份以上,可以为1质量份以下、0.8质量份以下、0.5质量份以下、0.3质量份以下、或0.1质量份以下。通过使固化促进剂的含量为该范围,能够易于将半固化物维持为期望的粘度。

[0051] 半固化物复合体具备上述热固性组合物的半固化物。热固性组合物的半固化物(也简称为“半固化物”)指热固性组合物的固化反应已进行一部分的状态的固化物。一个实施方式中,半固化物含有环氧化合物与氰酸酯化合物的反应物(固化物)、和未固化的环氧化合物。半固化物中,可以含有一部分未固化的氰酸酯化合物,也可以含有一部分环氧化合物的固化物(例如,环氧化合物通过本体聚合反应而固化的固化物)。

[0052] 对半固化物复合体中含有半固化物而言,能够通过测定用以下方法测定的半固化物复合体的粘接强度来确认。首先,通过后述方法将半固化物复合体成型为片状,将该片配置于2张铜板间,在200℃及10MPa的条件下进行5分钟加热及加压,进一步在200℃及大气压的条件下进行2小时加热,从而得到层叠体。接着,根据JIS K 6854-1:1999“粘接剂-剥离粘接强度试验方法”,进行90°剥离试验,测定内聚破坏部分的面积。其结果,若内聚破坏部分的面积为30面积%以上,则能够在半固化物复合体中含有半固化物。

[0053] 接着,对半固化物复合体的制造方法进行说明。一个实施方式中,半固化物复合体的制造方法具备使含有环氧化合物及氰酸酯化合物的热固性组合物含浸于多孔质体的工序(含浸工序)、将含浸有热固性组合物的多孔质体于氰酸酯化合物反应的温度T1进行加热的工序(半固化工序)。热固性组合物的方式同上述。

[0054] 在含浸工序中,一个实施方式中,首先,准备上述多孔质体。多孔质体可以通过原料的烧结等制作,也可以使用市售品。在多孔质体为无机化合物的烧结体的情况下,通过烧结含有无机化合物的粉末,能够得到多孔质体。即,一个实施方式中,含浸工序包括烧结含有无机化合物的粉末(以下也称为无机化合物粉末)从而得到多孔质体即无机化合物的烧结体的工序。

[0055] 无机化合物的烧结体也可以用喷雾干燥机等对含有无机化合物的粉末的浆料进行球状化处理,在进一步成型后进行烧结,从而制备多孔质体即烧结体。成型可以使用模具,也可以使用冷等静压(cold isostatic pressing:CIP)法。

[0056] 在烧结时也可以使用烧结助剂。烧结助剂可以为例如氧化钇、氧化铝及氧化镁等稀土元素的氧化物、碳酸锂及碳酸钠等碱金属的碳酸盐、以及硼酸等。在配合烧结助剂的情况下,相对于无机化合物及烧结助剂的合计100质量份而言,烧结助剂的添加量可以为例如0.01质量份以上,或0.1质量份以上。相对于无机化合物及烧结助剂的合计100质量份,烧结

助剂的添加量可以为20质量份以下,15质量份以下,或10质量份以下。通过使烧结助剂的添加量在上述范围内,变得容易将烧结体的平均细孔径调整在上述范围。

[0057] 无机化合物的烧结温度可以为例如1600℃以上或1700℃以上。无机化合物的烧结温度可以为例如2200℃以下、或2000℃以下。无机化合物的烧结时间例如可以为1小时以上,可以为30小时以下。烧结时的气氛可以为例如氮、氩、氦等非活性气体气氛下。

[0058] 对烧结而言,能够使用例如间歇式炉及连续式炉等。作为间歇式炉,可举出例如马弗炉、管状炉、及气氛炉等。作为连续式炉,可举出例如回转窑、螺旋输送式炉、隧道炉、传送带式炉、推送式炉、及琴形连续炉等。

[0059] 多孔质体可以在含浸工序之前根据需要通过切断等来成型为期望的形状及厚度等。

[0060] 在含浸工序中,接着,在含浸装置内准备含有热固性组合物的溶液,在该溶液中浸渍多孔质体,从而在多孔质体的细孔中含浸热固性组合物。

[0061] 含浸工序可以使用减压条件下及加压条件下的任意条件进行,也可以将减压条件下的含浸与加压条件下的含浸组合来进行。在减压条件下实施含浸工序的情况下的含浸装置内的压力可以为例如1000Pa以下、500Pa以下、100Pa以下、50Pa以下、或20Pa以下。在加压条件下实施含浸工序的情况下的含浸装置内的压力可以为例如1MPa以上、3MPa以上、10MPa以上、或30MPa以上。

[0062] 在向多孔质体含浸热固性组合物时,也可以对热固性组合物进行加热。通过对热固性组合物进行加热,溶液的粘度被调整,向多孔质体的含浸得以促进。为了含浸而对热固性组合物进行加热的温度可以为高于后述温度T1的温度。在该情况下,为了含浸而对热固性组合物进行加热的温度可以比后述固化工序中的温度T2低。对热固性组合物进行加热的温度的上限也可以为温度T1+20℃的温度以下。

[0063] 在含浸工序中,在含有热固性组合物的溶液中浸渍多孔质体的状态仅保持规定的时间。该规定的时间(浸渍时间)没有特别限制,可以为例如5分钟以上、30分钟以上、1小时以上、5小时以上、10小时以上、100小时以上、或150小时以上。

[0064] 在半固化工序中,将含浸有热固性组合物的多孔质体于氰酸酯化合物反应的温度T1进行加热。由此,在热固性组合物中含有的氰酸酯化合物进行反应,从而得到半固化物。此时,氰酸酯化合物之间可以进行反应,氰酸酯化合物与环氧化合物的一部分也可以进行反应。另一方面,热固性组合物中,如上所述,环氧化合物的环氧基相对于氰酸酯化合物的氰酰基而言的当量比为1.0以上。即,半固化物中,环氧化合物以环氧当量计相较于氰酸酯化合物而言过量存在,这些环氧化合物以未固化的状态残留。其结果,得到热固性组合物的半固化物。

[0065] 从多孔质体中充分含浸半固化物的观点考虑,温度T1优选70℃以上、更优选80℃以上、进一步优选90℃以上。从使相对于时间而言的粘度变化变小的观点考虑,温度T1优选180℃以下,更优选150℃以下,进一步优选120℃以下。需要说明的是,温度T1指对含浸有热固性组合物的多孔质体进行加热时的气氛温度。

[0066] 半固化工序中的加热时间可以为1小时以上、3小时以上、或5小时以上,可以为12小时以下、10小时以下、或8小时以下。

[0067] 在上述半固化物复合体中,由于含有一部分以未固化形式存在的化合物(主要为

环氧化合物),因此热固性组合物与完全固化的固化物相比对被粘物的粘接体优异。另外,在该半固化物复合体中,只要不以未固化的化合物发生固化的温度(详细情况后述)进行加热,则能够长期保持未固化的状态,因此能够容易保持对被粘物的粘接体优异的期望的粘度。由此,能够得到可操作性优异的半固化物复合体。

[0068] <固化物复合体>

[0069] 通过将以上说明的半固化物复合体于比温度T1高的温度进行加热,能够得到固化物复合体。即,一个实施方式的固化物复合体具备多孔质体、和含浸于多孔质体的热固性组合物的固化物。热固性组合物与上述方式同样。

[0070] 该固化物复合体能够通过将上述半固化物复合体于更高的温度进行加热而得到。一个实施方式的固化物复合体的制造方法具备:将含有环氧化合物及氰酸酯化合物的热固性组合物含浸于多孔质体的工序(含浸工序);将含浸有热固性组合物的多孔质体于环氧化合物及氰酸酯化合物反应的温度T1进行加热后,于比温度T1高的温度T2进行加热的工序(固化工序)。含浸工序与上述方式同样。

[0071] 固化工序中,首先,将含浸有热固性组合物的多孔质体于氰酸酯化合物反应的温度T1进行加热。此时的加热条件可以为与上述半固化物复合体的制造方法中的半固化工序同样的条件。

[0072] 接着,将多孔质体于比温度T1高的温度T2进行加热。一个实施方式中,温度T2可以为环氧化合物的本体聚合反应(未固化的环氧化合物之间的反应)得以发生的温度。由此,使半固化物中含有的未固化的环氧化合物通过本体聚合反应而固化,能够使热固性组合物完全固化。

[0073] 在热固性组合物含有上述环氧化合物的固化剂的情况下,温度T2也可以为环氧化合物与环氧化合物的固化剂彼此反应的温度。在该情况下,通过环氧化合物与固化剂彼此反应而形成交联结构,能够使热固性组合物完全固化。

[0074] 从短时间固化的观点考虑,温度T2优选150℃以上、更优选180℃以上、进一步优选200℃以上。从组合物中含有的低分子量成分的挥发和组合物的热稳定性的观点考虑,温度T2优选260℃以下、更优选240℃以下、进一步优选220℃以下。需要说明的是,温度T2是指加热半固化物复合体时的气氛温度。

[0075] 于温度T2的加热时间可以为1小时以上、5小时以上、或10小时以上,可以为30小时以下、25小时以下、或20小时以下。

[0076] 本发明的一个实施方式也能够包括通过含浸于多孔质体而合适地进行使用的热固性组合物。一个实施方式涉及的含浸于多孔质体而进行使用的热固性组合物为含有环氧化合物及氰酸酯化合物,并且环氧化合物的环氧基相对于氰酸酯化合物的氰酰基而言的当量比为1.0以上的热固性组合物。该热固性组合物通过含浸于多孔质体并进行半固化,从而作为能够维持粘接性高的状态的复合体用途是优异的。热固性组合物的更具体的方式同上述。

[0077] 以上说明的半固化物复合体例如能够通过成型为片状等并粘接于被粘物而使用。例如,能够通过上述方法得到半固化物复合体,并且在除去附着于该复合体的外周的树脂(热固性组合物或半固化物)后,切断为规定的厚度,从而将半固化物复合体成型为片状。成型为片状的半固化物复合体配置于被粘物,例如一边于温度T2进行加热一边进行压制,从

而能够一边粘接于被粘物一边使半固化物固化。

[0078] 实施例

[0079] 以下,基于实施例进一步具体说明本发明,但本发明不限于以下的实施例。

[0080] 热固性组合物的制备中使用下述材料。

[0081] 环氧化合物:商品名“HP-4032D”,DIC Co.,Ltd.制

[0082] 氰酸酯化合物:商品名“TA-CN”,Mitsubishi Gas Chemical Co.,Ltd.制

[0083] 苯并噁嗪化合物:商品名“F-a型苯并噁嗪”,四国化成工业株式会社制

[0084] 酯化合物:邻苯二甲酸二苯酯,东京化成工业株式会社制(试剂)

[0085] 金属系固化促进剂:双(2,4-戊二酮)合锌(II),东京化成工业株式会社制

[0086] 胺系固化促进剂:4-二甲基氨基吡啶(DMAP),东京化成工业株式会社制

[0087] [热固性组合物的制备]

[0088] 在容器中称取环氧化合物、氰酸酯化合物、及环氧化合物的固化剂即苯并噁嗪化合物或酯化合物,以使得成为表1中示出的组合(质量份)。进而,相对于环氧化合物、氰酸酯化合物及环氧化合物的固化剂的合计100质量份,按照表1中示出的量添加固化促进剂,将这些全部混合。需要说明的是,环氧化合物室温为固体状态,因此在将环氧化合物加热至80℃左右的状态下进行混合。由此,制备了实施例及比较例的热固性组合物。

[0089] [表1]

		实施例				比较例
		1	2	3	4	1
环氧化合物		66	55	49	54	39
氰酸酯化合物		23	34	51	18	61
当量比[环氧基当量/氰酰基当量]		2.8	1.6	1	2.9	0.5
[0090] 环氧化合物的 固化剂	苯并噁嗪化合物	11	—	—	28	—
	酯化合物	—	11	—	—	—
固化促进剂	有机金属盐	0.01	0.01	0.01	0.01	—
	胺化合物	—	0.3	—	—	0.01
	磷化合物	—	—	—	—	1

[0091] [粘度行为的评价]

[0092] 将实施例及比较例的热固性组合物于120℃、大气压的条件下进行加热并使其固化。在加热的同时,使用旋转粘度计在剪断速度为10(1/秒)的条件下测定热固性组合物的粘度,由此来评价相对于加热时间而言的热固性组合物的粘度变化。结果在图1中示出。分别地,图1(a)中示出实施例1、2、4的结果,图1(b)中示出实施例3的结果,为进行比较,在图1(a)及图1(b)这两者中均示出了比较例1的结果。如图1(a)、(b)所示,在实施例1~4的热固性组合物中,于120℃(相当于上述实施方式中的温度T1)加热规定时间时,热固性组合物的粘度在 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的范围内大致一定。即,确认到通过使用以环氧基当量/氰酰基当量成为1.0以上的方式含有环氧化合物及氰酸酯化合物的热固性组合物,与使用当量比低于1.0的比较例1的热固性组合物的情况相比,能够容易将热固性组合物的半固化物调整为粘接性优异的状态。需要说明的是,实施例4的热固性组合物中,与实施例1相比添加了更多的于高于120℃的温度进行反应的苯并噁嗪化合物,因此未反应的环氧化合物更多地残留,在 $1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下的范围内,粘度大致一定。

[0093] [半固化物复合体的制作]

[0094] 在容器中,以无定形氮化硼粉末(Denka Co.,Ltd.制,氧含量:1.5%,氮化硼纯度97.6%,平均粒径:6.0 μ m)成为40.0质量%、六方晶氮化硼粉末(Denka Co.,Ltd.制,氧含量:0.3%,氮化硼纯度:99.0%,平均粒径:30.0 μ m)成为60.0质量%的方式分别称取上述物质,加入烧结助剂(硼酸、碳酸钙)后,加入有机粘合剂、水并混合,然后干燥造粒,调整氮化物的混合粉末。

[0095] 将上述混合粉末充填于模具,以5MPa的压力进行压制成型,得到成型体。接着,使用冷等静压(CIP)装置(株式会社神户制钢所制,商品名:ADW800),对上述成型体施加20~100MPa的压力进行压缩。使用间歇式高频炉(富士电波工业株式会社制,商品名:FTH-300-1H)将经压缩的成型体于2000℃保持10小时使其烧结,由此制备了多孔质体。需要说明的是,烧成是一边以标准状态以流量成为10L/分钟的方式使氮在炉内流动,一边在氮气氛下对炉内进行调整来进行的。

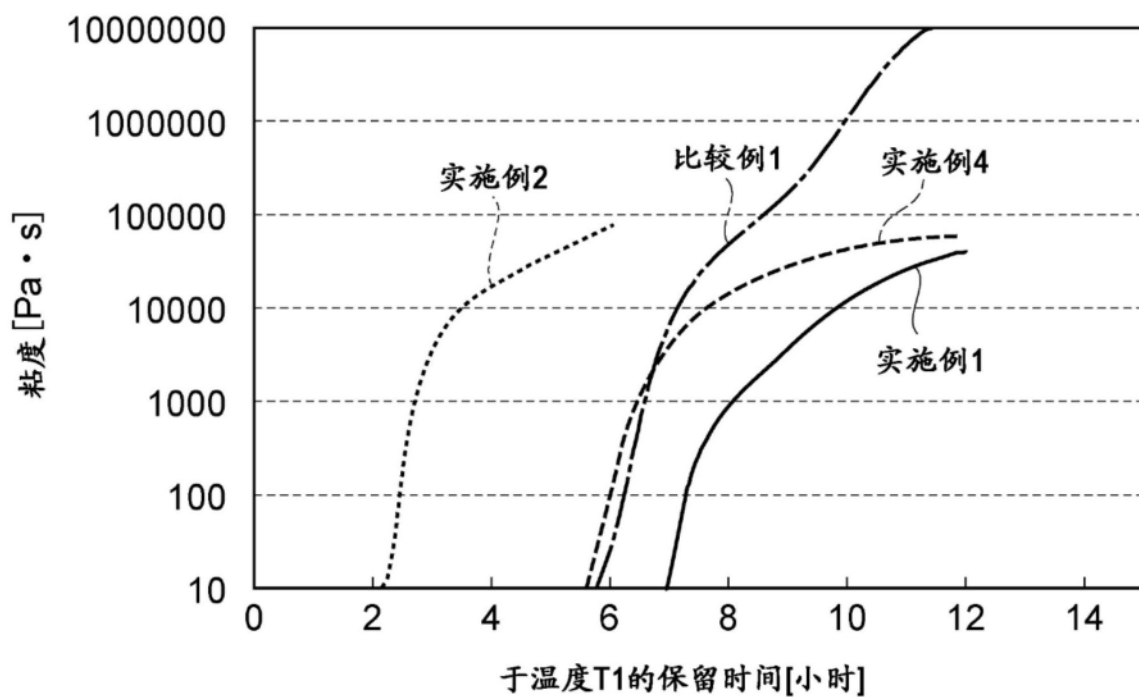
[0096] 在按照上述方式制备的多孔质体中,通过以下方法分别含浸实施例1~4的热固性组合物。首先,在真空加温含浸装置(KYOSIN ENGINEERING Co.,Ltd.制,商品名:G-555AT-R)中加入:上述多孔质体;和已加入至容器中的上述热固性组合物。接着,在温度:100℃及压力:15Pa的条件下,对装置内进行10分钟脱气。脱气后,在维持为相同条件的情况下,将上述多孔质体浸渍于上述热固性组合物中40分钟,使热固性组合物含浸于上述多孔质体。

[0097] 然后,取出加入了上述多孔质体及热固性组合物的容器,放入加压加温含浸装置(KYOSIN ENGINEERING Co.,Ltd.制,商品名:HP-4030AA-H45),在温度:130℃及压力:3.5MPa的条件下,保持120分钟,由此使热固性组合物进一步含浸于多孔质体。然后,从装置中取出氮化物烧结体,在温度:120℃及大气压的条件下,加热规定时间,结果能够容易制作粘接性优异的半固化物复合体。

[0098] [固化物复合体的制作]

[0099] 将得到的半固化物复合体放入加压加温含浸装置,在温度:200℃及大气压的条件下,进一步加热5小时,结果热固性组合物的半固化物进一步固化,能够制作未确认到粘接性的固化物复合体。

(a)



(b)

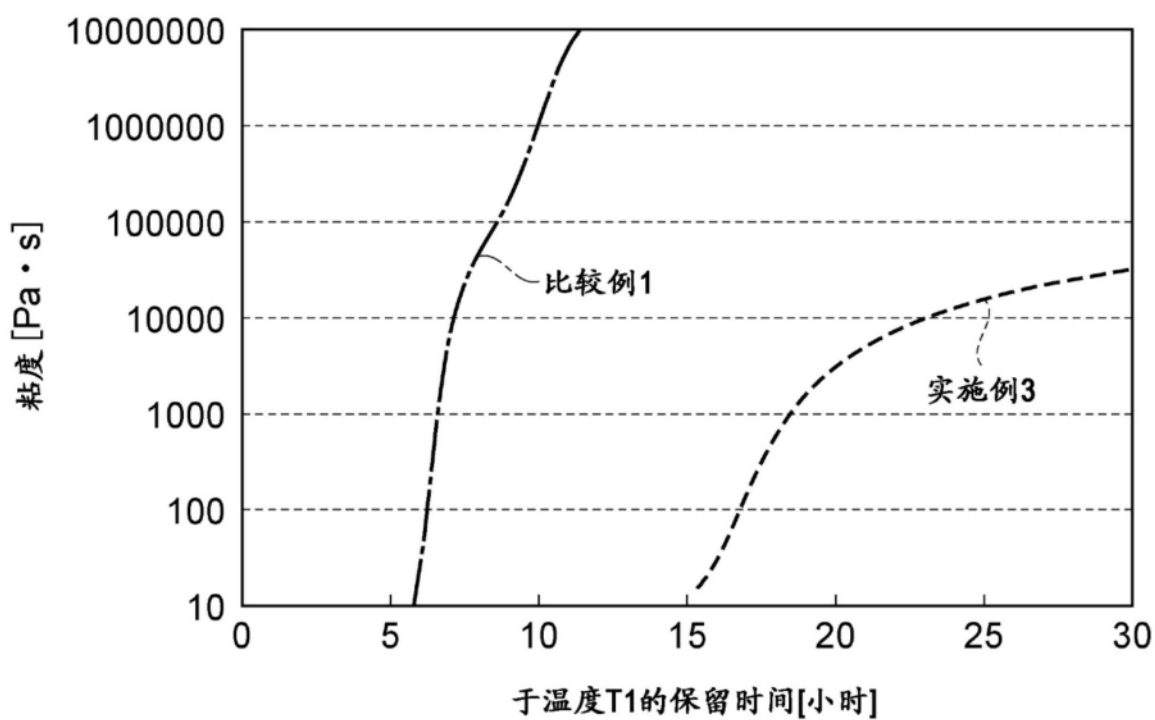


图1