



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116348564 A

(43) 申请公布日 2023.06.27

(21) 申请号 202180070981.5

(22) 申请日 2021.10.14

(30) 优先权数据

2020-184319 2020.11.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.04.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/038057 2021.10.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/097442 JA 2022.05.12

(71) 申请人 琳得科株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 市川功 吉延毅朗

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

专利代理师 张晶 谢顺星

(51) Int.Cl.

G09J 11/04 (2006.01)

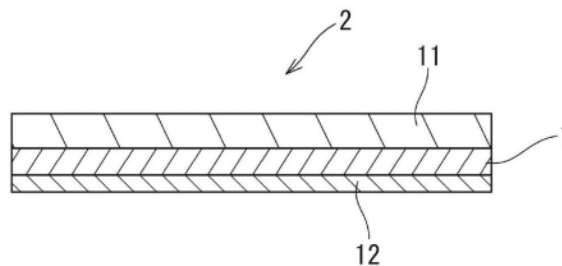
权利要求书3页 说明书22页 附图2页

(54) 发明名称

粘合膜、带支撑片的粘合膜、固化体及结构体的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种粘合膜1,其是由粘合性树脂组合物构成的粘合膜1,所述粘合性树脂组合物含有:由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成的导热性填料(A);热固性成分(B);及粘结剂聚合物(C),所述粘合膜以进行下述加热处理的方式进行使用,所述加热处理包括预加热工序、及在所述预加热工序后使所述粘合膜1完全固化的完全固化工序,所述预加热工序在下述温度(T)以下的温度下保持30分钟以上,温度(T):在大气气氛下并在以10°C/分钟的升温速度从40°C升温到400°C的条件下,对任意的进行加热处理前的所述粘合膜1进行热重测试,所述粘合膜1的重量减少0.5%的温度。上述粘合膜1,导热性优异。



1. 一种粘合膜,其特征在于,其是由粘合性树脂组合物构成的粘合膜,所述粘合性树脂组合物含有:

由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成的导热性填料(A);

热固性成分(B);及

粘结剂聚合物(C),

所述粘合膜以进行下述加热处理的方式进行使用,

所述加热处理包括预加热工序、及在所述预加热工序后使所述粘合膜完全固化的完全固化工序,

所述预加热工序为在下述温度(T)以下的温度下保持30分钟以上的工序,

温度(T):在大气气氛下并在以10°C/分钟的升温速度从40°C升温到400°C的条件下,对进行任意的加热处理前的所述粘合膜进行热重测试时所述粘合膜的重量减少0.5%的温度。

2. 一种粘合膜,其特征在于,其是由粘合性树脂组合物构成的粘合膜,所述粘合性树脂组合物含有:

由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成的导热性填料(A);

热固性成分(B);及

粘结剂聚合物(C),

在下述条件下对所述粘合膜进行加热处理而得到的固化体的厚度方向的剖面的空隙部分的面积比例为10%以下,

条件:所述加热处理包括预加热工序、及在所述预加热工序后使所述粘合膜完全固化的完全固化工序,

所述预加热工序是在下述温度以下的温度下保持30分钟以上的工序,所述温度为:在大气气氛下并在以10°C/分钟的升温速度从40°C升温到400°C的条件下,对进行任意的加热处理前的所述粘合膜进行热重测试时所述粘合膜的重量减少0.5%的温度。

3. 根据权利要求1或2所述的粘合膜,其特征在于,所述导热性填料(A)的含量为5质量%以上且60质量%以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的粘合膜,其特征在于,所述热固性成分(B)为环氧树脂。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的粘合膜,其特征在于,所述粘合膜通过进行热压而形成。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的粘合膜,其特征在于,其至少一个表面的算术平均粗糙度(Ra)为0.01 μm 以上且0.5 μm 以下。

7. 一种粘合膜的制造方法,其特征在于,

在溶剂中,将由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成的导热性填料(A)与粘结剂聚合物(C)混合,然后进一步混合热固性成分(B),由此得到粘合性树脂组合物,

将得到的所述粘合性树脂组合物形成为膜状。

8. 根据权利要求7所述的粘合膜的制造方法,其特征在于,将所述粘合性树脂组合物形成为膜状后,进一步进行热压。

9. 根据权利要求8所述的粘合膜的制造方法,其特征在于,所述热压的加热温度小于所述热固性成分(B)的固化反应温度。

10. 根据权利要求8或9所述的粘合膜的制造方法,其特征在于,所述热压后的粘合膜中的至少一个表面的算术平均粗糙度(Ra)为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $0.5\mu\text{m}$ 以下。

11. 一种带支撑片的粘合膜,其具备:

权利要求1~6中任一项所述的粘合膜;及

层叠在所述粘合膜的至少一个面侧的支撑片。

12. 一种固化体,其特征在于,其是对由粘合性树脂组合物构成的粘合膜实施加热处理而得到的固化体,所述粘合性树脂组合物含有:

由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成的导热性填料(A);

热固性成分(B);及

粘结剂聚合物(C),

所述固化体的厚度方向的剖面的空隙部分的面积比例为10%以下。

13. 根据权利要求12所述的固化体,其特征在于,所述固化物的厚度方向的剖面的空隙部分的最大面积为 $100\mu\text{m}^2$ 以下。

14. 根据权利要求12或13所述的固化体,其特征在于,所述加热处理包括预加热工序、及在所述预加热工序后使所述粘合膜完全固化的完全固化工序,

所述预加热工序包括在下述温度以下的温度下保持30分钟以上的工序,所述温度为:在大气气氛下并在以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度从 40°C 升温到 400°C 的条件下,对进行任意的加热处理前的所述粘合膜进行热重测试时所述粘合膜的重量减少0.5%的温度。

15. 一种固化体的制造方法,其特征在于,通过对由粘合性树脂组合物构成的粘合膜进行加热处理而制成固化体,所述粘合性树脂组合物含有:

由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成的导热性填料(A);

热固性成分(B);及

粘结剂聚合物(C),

所述加热处理包括预加热工序、及在所述预加热工序后使所述粘合膜完全固化的完全固化工序,

所述预加热工序包括在下述温度以下的温度下保持30分钟以上的工序,所述温度为:在大气气氛下并在以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度从 40°C 升温到 400°C 的条件下,对进行任意的加热处理前的所述粘合膜进行热重测试时所述粘合膜的重量减少0.5%的温度。

16. 根据权利要求15所述的固化体的制造方法,其特征在于,在所述加热处理前对所述粘合膜进行热压。

17. 根据权利要求15或16所述的固化体的制造方法,其特征在于,所述固化体的厚度方向的剖面的空隙部分的面积比例为10%以下。

18. 一种结构体的制造方法,其特征在于,所述方法具备:

经由由粘合性树脂组合物构成的粘合膜,将第一构件的至少一部分贴合于第二构件的至少一部分的贴合工序,其中,所述粘合性树脂组合物含有:由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成的导热性填料(A)、热固性成分(B)、及粘结剂聚合物(C);及

在所述贴合后,通过对所述粘合膜进行加热处理而制成固化体,得到由所述第一构件

的至少一部分与所述第二构件的至少一部分经由所述固化体结合而成的结构体的工序，

所述加热处理包括预加热工序、及在所述预加热工序后使所述粘合膜完全固化的完全固化工序，

所述预加热工序包括在下述温度以下的温度下保持30分钟以上的工序，所述温度为：在大气气氛下并在以10℃/分钟的升温速度从40℃升温到400℃的条件下，对进行任意的加热处理前的所述粘合膜进行热重测试时所述粘合膜的重量减少0.5%的温度。

19. 根据权利要求15所述的结构体的制造方法，其特征在于，在所述加热处理前，对所述粘合膜进行热压。

20. 根据权利要求18或19所述的结构体的制造方法，其特征在于，所述固化体的厚度方向的剖面的空隙部分的面积比例为10%以下。

21. 根据权利要求18~20中任一项所述的结构体的制造方法，其特征在于，在所述贴合工序中，以在进行任意的加热处理前的所述粘合膜的粘弹性测定中得到的损耗角正切($\tan \delta$)的显示波峰的温度以上的温度进行所述贴合。

粘合膜、带支撑片的粘合膜、固化体及结构体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及导热性优异的粘合膜及其制造方法、带支撑片的粘合膜、固化体及其制造方法、以及结构体的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,在热电转换器件、光电转换器件、大规模集成电路等半导体器件等电子器件等中,使用具有导热性的散热构件以释放发热产生的热。例如,作为用于将半导体器件所产生的热有效地散热到外部的的方法,在半导体器件与散热片之间设置导热性优异的片状的散热构件(膜、片)。

[0003] 如上所述的膜或片,如专利文献1所例示的,通过将含有粘着性树脂、无机填料、固化剂及溶剂的散热材料的涂布液涂布在剥离片或基材上并进行干燥而制造。作为上述无机填料,使用了二氧化硅、氧化铝、玻璃、氧化钛等。

现有技术文献

专利文献

[0004] 专利文献1:日本特开2015-67713号公报

发明内容

本发明要解决的技术问题

[0005] 但是,以往的含有无机填料的膜或片,有时并不一定能够得到所需的导热性。因此,需要进一步使导热性优异。其中,对于以往的含有无机填料的膜或片,若为了获得高导热性而高度填充无机填料,则有时会产生机械性变脆、柔软性下降、使用时产生破损屑等工序上的不良。此外,含有因片状的散热构件的表面粗糙度变大而难以表现出粘性,无法获得贴附于被粘物时的临时粘着性的情况,或在将片状的散热构件贴附于被粘物时容易卷入空气,在片状的散热构件与被粘物的粘合界面或片状的散热构件的内部形成大量的空隙,使得导热性下降的情况。

[0006] 本发明是鉴于上述实际情况而完成的,目的在于提供导热性优异的粘合膜及其制造方法、带支撑片的粘合膜、固化体及其制造方法、以及结构体的制造方法。

解决技术问题的技术手段

[0007] 为了实现上述目的,第一本发明提供一种粘合膜,其特征在于,其是由粘合性树脂组合物构成的粘合膜,所述粘合性树脂组合物含有:由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成的导热性填料(A);热固性成分(B);及粘结剂聚合物(C);其中,其以进行下述加热处理的方式进行使用,所述加热处理包括预加热工序、及在所述预加热工序后使所述粘合膜完全固化的完全固化工序,所述预加热工序为在下述温度(T)以下的温度下保持30分钟以上的工序,

温度(T):在大气气氛下并在以10℃/分钟的升温速度从40℃升温到400℃的条件下,对进行任意的加热处理前的所述粘合膜进行热重测试,所述粘合膜的重量减少0.5%的

温度(发明1)。

[0008] 上述发明(发明1)的粘合膜,通过含有上述特定的导热性填料(A),并通过在上述的用途中使用,可成为导热性优异的粘合膜。

[0009] 第二本发明提供一种粘合膜,其特征在于,其是由粘合性树脂组合物构成的粘合膜,所述粘合性树脂组合物含有:由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成的导热性填料(A);热固性成分(B);及粘结剂聚合物(C);其中,在下述条件下对所述粘合膜进行加热处理而得到的固化体的厚度方向的剖面的空隙部分的面积比例为10%以下,

条件:所述加热处理包括预加热工序、及在所述预加热工序后使所述粘合膜完全固化的完全固化工序,所述预加热工序是在下述温度以下的温度下保持30分钟以上的工序,所述温度为:在大气气氛下并在以10°C/分钟的升温速度从40°C升温到400°C的条件下,对进行任意的加热处理前的所述粘合膜进行热重测试时所述粘合膜的重量减少0.5%的温度(发明2)。

[0010] 所述发明(发明2)的粘合膜,通过含有上述特定的导热性填料(A),并通过以在上述条件下进行加热处理而得到上述固化体的方式进行使用,可成为导热性优异的粘合膜。

[0011] 在上述发明(发明1、2)中,优选所述导热性填料(A)的含量为5质量%以上且60质量%以下(发明3)。

[0012] 在上述发明(发明1~3)中,优选所述热固性成分(B)为环氧树脂(发明4)。

[0013] 在上述发明(发明1~4)中,优选其通过进行热压而形成(发明5)。

[0014] 在上述发明(发明1~5)中,优选其至少一个表面的算术平均粗糙度(Ra)为0.01 μm 以上且0.5 μm 以下(发明6)。

[0015] 第三本发明提供一种粘合膜的制造方法,其特征在于,在溶剂中,将由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成的导热性填料(A)与粘结剂聚合物(C)混合,然后进一步混合热固性成分(B),由此得到粘合性树脂组合物,将得到的所述粘合性树脂组合物形成为膜状(发明7)。

[0016] 在上述发明(发明7)中,优选在将所述粘合性树脂组合物形成为膜状后,进一步进行热压(发明8)。

[0017] 在上述发明(发明8)中,优选所述热压的加热温度小于所述热固性成分(B)的固化反应温度(发明9)。

[0018] 在上述发明(发明8、9)中,优选上述热压后的粘合膜中的至少一个表面的算术平均粗糙度(Ra)为0.01 μm 以上且0.5 μm 以下(发明10)。

[0019] 第四本发明提供一种带支撑片的粘合膜,其具备:所述粘合膜(发明1~6)、与层叠在所述粘合膜的至少一个面侧的支撑片(发明11)。

[0020] 第五本发明提供一种固化体,其特征在于,其是对由粘合性树脂组合物构成的粘合膜实施加热处理而得到的固化体,所述粘合性树脂组合物含有:由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成的导热性填料(A);热固性成分(B);及粘结剂聚合物(C);该固化体的厚度方向的剖面的空隙部分的面积比例为10%以下(发明12)。

[0021] 在上述发明(发明12)中,优选所述固化物的厚度方向的剖面的空隙部分的最大面积为100 μm^2 以下(发明13)。

[0022] 在上述发明(发明12、13)中,优选所述加热处理包括预加热工序、及在所述预加热

工序后使所述粘合膜完全固化的完全固化工序,所述预加热工序包括在下述温度以下的温度下保持30分钟以上的工序,所述温度为:在大气气氛下并在以10°C/分钟的升温速度从40°C升温到400°C的条件下,对进行任意的加热处理前的所述粘合膜进行热重测试时所述粘合膜的重量减少0.5%的温度(发明14)。

[0023] 第六本发明提供一种固化体的制造方法,其特征在于,通过对由粘合性树脂组合物构成的粘合膜进行加热处理而制成固化体,所述粘合性树脂组合物含有:由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成的导热性填料(A);热固性成分(B);及粘结剂聚合物(C);所述加热处理包括预加热工序、及在所述预加热工序后使所述粘合膜完全固化的完全固化工序,所述预加热工序包括在下述温度以下的温度下保持30分钟以上的工序,所述温度为:在大气气氛下并在以10°C/分钟的升温速度从40°C升温到400°C的条件下,对进行任意的加热处理前的所述粘合膜进行热重测试时所述粘合膜的重量减少0.5%的温度(发明15)。

[0024] 在上述发明(发明15)中,优选在所述加热处理前对所述粘合膜进行热压(发明16)。

[0025] 在上述发明(发明15、16)中,优选所述固化体的厚度方向的剖面的空隙部分的面积比例为10%以下(发明17)。

[0026] 第七本发明提供一种结构体的制造方法,其特征在于,所述方法具备:经由由粘合性树脂组合物构成的粘合膜,将第一构件的至少一部分贴合于第二构件的至少一部分的贴合工序,其中,所述粘合性树脂组合物含有:由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成的导热性填料(A);热固性成分(B);及粘结剂聚合物(C);在所述贴合后,通过对所述粘合膜进行加热处理而制成固化体,得到由所述第一构件的至少一部分与所述第二构件的至少一部分经由所述固化体结合而成的结构体的工序;所述加热处理包括预加热工序、及在所述预加热工序后使所述粘合膜完全固化的完全固化工序,所述预加热工序包括在下述温度以下的温度下保持30分钟以上的工序,所述温度为:在大气气氛下并在以10°C/分钟的升温速度从40°C升温到400°C的条件下,对进行任意的加热处理前的所述粘合膜进行热重测试时所述粘合膜的重量减少0.5%的温度(发明18)。

[0027] 在上述发明(发明18)中,优选在所述加热处理前(特别是所述贴合工序前)对所述粘合膜进行热压(发明19)。

[0028] 在上述发明(发明18、19)中,优选所述固化体的厚度方向的剖面的空隙部分的面积比例为10%以下(发明20)。

[0029] 在上述发明(发明18~20)中,优选在所述贴合工序中,以在进行任意的加热处理前的所述粘合膜的粘弹性测定中得到的损耗角正切($\tan\delta$)的显示波峰的温度以上的温度进行所述贴合(发明21)。

[0030] 在上述发明(发明18~20)中,优选所述第一构件为具有柔软性的片状构件,所述方法具备将所述片状构件与所述进行了热压的粘合膜的层叠体贴合于所述第二构件的工序,并以在进行任意的加热处理前的所述粘合膜的粘弹性测定中得到的损耗角正切($\tan\delta$)的显示波峰的温度以上的温度进行所述贴合。

[0031] 在上述发明(发明18~20)中,优选具备将上述粘合膜贴合于所述第一构件或所述第二构件的工序,以在进行任意的加热处理前的所述粘合膜的粘弹性测定中得到的损耗角

正切($\tan\delta$)的显示波峰的温度以上的温度进行所述贴合。

发明效果

[0032] 本发明的粘合膜、带支撑片的粘合膜、固化体及结构体的导热性优异。另外,根据本发明的粘合膜的制造方法,能够制造导热性优异的粘合膜。进一步,根据本发明的固化体的制造方法,能够制造导热性优异的固化体,根据本发明的结构体的制造方法,能够制造导热性优异的结构体。

附图说明

[0033] 图1为本发明的一个实施方案的带支撑片的粘合膜的剖面图。

图2为本发明的一个实施方案的结构体的剖面图。

图3为通过扫描型电子显微镜(SEM)得到的粘合膜的固化体(实施例1)的剖面的图像。

图4为对通过扫描型电子显微镜(SEM)得到的粘合膜的固化体(实施例1)的剖面的图像进行二值化处理而得到的图像。

图5为通过扫描型电子SEM显微镜(SEM)得到粘合膜的固化体(比较例2)的剖面的图像。

图6为对通过扫描型电子显微镜(SEM)得到的粘合膜的固化体(比较例2)的剖面的图像进行二值化处理而得到的图像。

具体实施方式

[0034] 以下,对本发明的实施方案进行说明。

[粘合膜]

本实施方案的粘合膜,由粘合性树脂组合物(以下有时称为“粘合性树脂组合物R”)构成,所述粘合性树脂组合物含有:由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成的导热性填料(A);热固性成分(B);及粘结剂聚合物(C)。该粘合性树脂组合物R,优选根据所需含有固化剂(D),进一步优选含有固化促进剂(E)。

[0035] 本实施方案的粘合膜,第一,以进行包括预加热工序、及在所述预加热工序后使所述粘合膜完全固化的完全固化工序的加热处理的方式进行使用,所述预加热工序优选包括在下述温度(T)以下的温度下保持30分钟以上的工序。通过进行该加热处理,在所得到的固化体的内部,空隙部分减少。具体而言,可以使所得到的固化体的厚度方向的剖面的空隙部分的面积比例为10%以下。关于加热处理的详细情况后述。

温度(T):在大气气氛下并在以10°C/分钟的升温速度从40°C升温到400°C的条件下,对进行任意的加热处理前的粘合膜进行热重测试,所述粘合膜的重量减少0.5%的温度。

[0036] 此外,本实施方案的粘合膜,第二,优选在下述条件下对该粘合膜进行加热处理而得到的固化体的厚度方向的剖面的空隙部分的面积比例为10%以下。

(条件)

上述加热处理包括预加热工序、及在该预加热工序后使上述粘合膜完全固化的完全固化工序,

上述预加热工序是在下述温度以下的温度下保持30分钟以上的工序,所述温度为:在大气气氛下并在以10°C/分钟的升温速度从40°C升温到400°C的条件下,对进行任意的加热处理前的粘合膜进行热重测试时所述粘合膜的重量减少0.5%的温度。

[0037] 由于由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成的导热性填料(A)的厚度具有数十纳米级的二维结构,因此具有比表面积大的特征。因此,在粘合膜中,导热性填料(A)相互接触,容易形成传递热的热传导路径。特别是,通过进行如上所述的规定的加热处理而进行使用,能够减小所得到的固化体内部的空隙,由此,即使少量的导热性填料(A)的添加量也可表现出优异的导热性。即,若使用上述导热性填料(A)作为粘合性树脂组合物的填充材料,则即使不进行高度填充也能够赋予优异的导热性。此外,上述导热性填料(A),厚度具有数十纳米级的二维结构,其具有自体柔软性,因此含有该导热性填料(A)的粘合膜,柔软性优异。并且,由于如上所述不需高度填充导热性填料(A),因此可抑制该粘合膜机械性变脆。

[0038] 若粘合膜的柔软性优异,则在贴附于被粘物时不易卷入空气,能够抑制在粘合膜与被粘物的界面出现空隙,能够增大粘合膜与被粘物的接触面积。即,能够抑制因粘合膜与被粘物的界面的空隙导致的热阻变大,能够使粘合膜与被粘物之间的导热性优异。此外,若如上所述粘合膜的机械性变脆得到抑制,则在使用时产生破损屑等产生工序上的不良的机率变小。

[0039] 进一步,若为了得到所需的导热性而高度填充以往的无机填料,则粘合膜的表面粗糙度会变大,从而难以表现出粘性。另一方面,由于本实施方案的导热性填料(A)即使在未如上所述高度填充的情况下也可得到高导热性,因此能够减小粘合膜的表面粗糙度,由此能够在将粘合膜贴附于被粘物时通过调整贴附温度而发挥适合的粘着力。

[0040] 1. 各成分

(1) 导热性填料(A)

本实施方案的导热性填料(A),由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成。石墨烯具有碳原子呈六边形规则排列的二维结构,单层氮化硼为具有硼原子与氮原子呈六边形规则排列的二维结构的、由原本一层原子组成的二维化合物。本说明书中的“具有二维结构的石墨烯或单层氮化硼”,也可以为多个层,优选厚度为俯视形状的最短长度的1/10以下的化合物。另外,本说明书中的石墨烯还包括将石墨薄薄地剥离而生成的石墨烯,单层氮化硼还包括薄薄地剥离氮化硼而生成的单层氮化硼。在本说明书中,石墨本身不属于“具有二维结构的石墨烯”。

[0041] 如上所述,具有二维结构的石墨烯或单层氮化硼,可以为单层,也可以为多个层。为多个层时,通常为2层~1,000层左右。具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼的俯视形状,没有特别限定。

[0042] 导热性填料(A)的平均粒径优选为0.5 μm 以上,更优选为1.0 μm 以上,特别优选为3.0 μm 以上,进一步优选为5.0 μm 以上。由此,各导热性填料(A)变得易于相互接触,容易形成传递热的热传导路径,因此二维结构的特征发挥功能,所得到的粘合膜变得导热性优异。此外,导热性填料(A)的平均粒径优选为30 μm 以下,特别优选为20 μm 以下,进一步优选为15 μm 以下。由此,在溶剂、粘结剂聚合物(C)等其他材料中可保持分散状态,可抑制因偏析而无法形成热传导路径,使得粘合膜的导热性更优异。

[0043] 此外,导热性填料(A)的厚度优选为500nm以下,更优选为300nm以下,特别优选为200nm以下,进一步优选为100nm以下。由此,可使所得到的粘合膜保持良好的柔软性。另一方面,导热性填料(A)的厚度的下限值,没有特别限定,通常为0.7nm以上,从导热性的角度出发,优选为5.0nm以上,特别优选为10nm以上,进一步优选为15nm以上。

[0044] 粘合性树脂组合物R中的导热性填料(A)的含量优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,特别优选为15质量%以上,进一步优选为20质量%以上。通过使导热性填料(A)的含量的下限值为上述值,各导热性填料(A)变得易于相互接触,容易形成传递热的热传导路径,所得到的粘合膜变得导热性更优异。

[0045] 此外,粘合性树脂组合物R中的导热性填料(A)的含量优选为60质量%以下,更优选为55质量%以下,特别优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下。通过使导热性填料(A)的含量的上限值为上述值,可抑制所得到的粘合膜机械性变脆,柔软性更优异。在本实施方案中,通过使用导热性填料(A),并进行如上所述的规定的加热处理,即使以如上所述的相对较少的含量,也可得到所需的导热性。

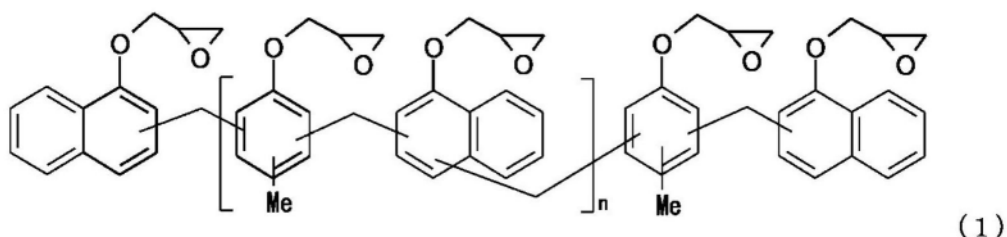
[0046] (2)热固性成分(B)

作为本实施方案中的热固性成分(B),只要能使粘合性树脂组合物R热固化并通过热固化而表现出粘合性,则没有特别限定,可列举出例如环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、聚酯树脂、氨基甲酸酯树脂、丙烯酸树脂、聚酰亚胺树脂、苯并噁嗪树脂、苯氧树脂等。这些成分可以单独使用一种或组合使用两种以上。其中,从导热性填料(A)的分散性及粘合性的角度出发,优选环氧树脂。另外,出于方便,本说明书中的“环氧树脂”也包括未聚合、或低分子量的环氧化合物。

[0047] 作为环氧树脂,可列举出例如双酚A、双酚F、间苯二酚、苯基酚醛清漆、甲酚酚醛清漆等酚类的缩水甘油醚;丁二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等醇类的缩水甘油醚;邻苯二甲酸、间苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸等羧酸的缩水甘油醚;苯胺异氰脲酸酯等用缩水甘油基取代键合于氮原子的活性氢而成的缩水甘油基型或烷基缩水甘油基型的环氧树脂;乙烯基环己烷双环氧化物、3,4-环氧环己基甲基-3,4-二环己烷羧酸酯、2-(3,4-环氧)环己基-5,5-螺(3,4-环氧)环己烷-间-二氧六环等将分子内的碳-碳双键通过例如氧化而引入环氧基的所谓脂环型环氧化物。其他,还可以使用具有联苯骨架、三苯基甲烷骨架、双环戊二烯骨架、双环己二烯骨架、萘骨架、蒽骨架等的环氧树脂、多官能度型环氧树脂。这些环氧树脂,可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0048] 作为本实施方案中的热固性成分(B),从导热性填料(A)的分散性的角度出发,优选至少使用具有 π 共轭类介晶(mesogen)骨架的环氧树脂。作为具有 π 共轭类介晶骨架的环氧树脂,优选具有萘骨架的环氧树脂或具有联苯骨架的环氧树脂,特别优选具有萘骨架的环氧树脂。作为具有萘骨架的环氧树脂,优选列举出例如下述式(1)表示的化合物。

[0049] [化学式1]



式(1)中,n为0以上的整数。

[0050] 具有上述 π 共轭类介晶骨架的环氧树脂的环氧当量优选为100g/eq以上,特别优选为150g/eq以上,进一步优选为180g/eq以上。此外,上述环氧当量优选为500g/eq以下,特别优选为400g/eq以下,进一步优选为300g/eq以下。由此,导热性填料(A)的分散性变得更优异,且容易表现出利用环氧基得到的粘合特性。另外,本说明书中的环氧当量是依据JIS K7236而测定的值。

[0051] 具有上述 π 共轭类介晶骨架的环氧树脂的软化点优选为40℃以上,特别优选为50℃以上,进一步优选为60℃以上。此外,上述软化点优选为200℃以下,特别优选为150℃以下,进一步优选为120℃以下。由此,导热性填料(A)的分散性变得更优异。另外,本说明书中的软化点是依据JIS K7234:1986中记载的利用环球法的测定法所测定的值。

[0052] 作为本实施方案中的热固性成分(B),从调节粘着性、粘合性的角度出发,优选在使用上述具有 π 共轭类介晶骨架的环氧树脂的同时,使用酚类的缩水甘油醚。作为酚类的缩水甘油醚,可列举出如上所述的酚类的缩水甘油醚,其中,优选使用双酚F型环氧树脂。

[0053] 上述酚类的缩水甘油醚的环氧当量优选为100g/eq以上,特别优选为120g/eq以上,进一步优选为150g/eq以上。此外,上述环氧当量优选为500g/eq以下,特别优选为400g/eq以下,进一步优选为300g/eq以下。由此,所得到的粘合膜的粘着性、粘着性更优异。

[0054] 粘合性树脂组合物R中的热固性成分(B)的含量优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,特别优选为15质量%以上,进一步优选为20质量%以上。通过使热固性成分(B)的含量的下限值为上述值,粘合性树脂组合物R的固化变得充分,能够表现出更优异的机械性强度及粘合性。此外,上述含量优选为45质量%以下,更优选为40质量%以下,特别优选为35质量%以下,进一步优选为30质量%以下。通过使热固性成分(B)的含量的上限值为上述值,能够确保其他成分的含量。

[0055] 同时使用具有 π 共轭类介晶骨架的环氧树脂与酚类的缩水甘油醚时,它们的掺合比(质量基准)优选为20:80~95:5,更优选为40:60~90:10,特别优选为50:50~85:15,进一步优选为60:40~80:20。由此,能够良好地谋求导热性填料(A)的分散性与粘合膜的粘着性、粘合性的平衡。

[0056] (3) 粘结剂聚合物(C)

粘结剂聚合物(C),是为了将粘合性树脂组合物R形成为膜状、或对所得到的粘合膜给予适度的粘性等而掺合的。作为这样的粘结剂聚合物,可使用例如丙烯酸类聚合物、聚酯树脂、苯氧树脂、氨基甲酸酯树脂、有机硅树脂、橡胶类聚合物等,特别优选使用丙烯酸类聚合物。

[0057] 作为丙烯酸聚合物,例如可列举出使(甲基)丙烯酸酯单体等聚合而成的(甲基)丙烯酸酯聚合物。另外,在本说明书中,(甲基)丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸这两者。其他的类似术语也相同。此外,“聚合物”中也包括“共聚物”的概念。

[0058] 作为构成(甲基)丙烯酸酯聚合物的单体,例如除(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等烷基的碳原子数为1~18的(甲基)丙烯酸烷基酯以外,还可列举出分子内具有官能团的含官能团单体等。作为含官能团单体,优选列举出例如分子内具有羟基的单体(含羟基单体)、分子内具有羧基的单体(含羧基单体)、分子内具有氨基的单体(含氨基单体)。这些单体可以单独使用一种,也可以同时使用两种以

上。

[0059] 在本实施方案中,用作粘结剂聚合物(C)的(甲基)丙烯酸酯聚合物,优选为使烷基的碳原子数为1~18的(甲基)丙烯酸烷基酯与含官能团单体共聚而成的化合物。(甲基)丙烯酸烷基酯中的烷基的碳原子数优选为1~9,特别优选为1~6,进一步优选为1~3。作为(甲基)丙烯酸烷基酯,特别优选(甲基)丙烯酸甲酯,最优选丙烯酸甲酯。

[0060] 作为含官能团单体,优选含羟基单体。作为含羟基单体,可列举出例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯等。其中,特别优选(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯,最优选丙烯酸2-羟基乙酯。

[0061] 通过使用上述单体,易于使导热性填料(A)在粘合性树脂组合物R中良好地分散。

[0062] 当使用上述使(甲基)丙烯酸烷基酯与含官能团单体共聚而成的(甲基)丙烯酸酯聚合物作为粘结剂聚合物(C)时,优选在该(甲基)丙烯酸酯聚合物中以5~50质量%的范围含有来自含官能团单体的结构单元,特别优选以8~30质量%的范围而含有来自含官能团单体的结构单元,进一步优选以10~20质量%的范围而含有来自含官能团单体的结构单元。

[0063] 作为粘结剂聚合物(C)的丙烯酸类聚合物((甲基)丙烯酸酯聚合物)的重均分子量优选为5万以上,更优选为10万以上,特别优选为15万以上,进一步优选为20万以上。另外,上述重均分子量优选为100万以下,更优选为70万以下,特别优选为50万以下,进一步优选为40万以下。通过使重均分子量在上述范围内,膜形成性及粘着性变得良好,同时导热性填料(A)的分散性变得更良好。另外,本说明书中的重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定的标准聚苯乙烯换算值。

[0064] 另外,作为粘结剂聚合物(C)的丙烯酸类聚合物((甲基)丙烯酸酯聚合物)的玻璃化转变温度(Tg),优选为-20℃以上,更优选为-15℃以上,特别优选为-10℃以上,进一步优选为-5℃以上。另外,上述玻璃化转变温度(Tg),优选为60℃以下,更优选为50℃以下,特别优选为40℃以下,进一步优选为35℃以下。通过使玻璃化转变温度(Tg)在上述范围内,膜形成性及粘着性变得良好,同时导热性填料(A)的分散性变得更良好。另外,本说明书中的(甲基)丙烯酸酯聚合物的玻璃化转变温度(Tg)是根据FOX式计算出的值。

[0065] 粘合性树脂组合物R中的粘结剂聚合物(C)的含量优选为1质量%以上,更优选为2质量%以上,特别优选为3质量%以上,进一步优选为4质量%以上。此外,上述含量优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下,特别优选为45质量%以下,进一步优选为40质量%以下。通过使粘结剂聚合物(C)的含量在上述范围内,可良好地保持粘合膜的固化体的机械性强度及粘合性,并且膜形成性及粘着性变得良好,同时导热性填料(A)的分散性变得更良好。

[0066] (4) 固化剂(D)

本实施方案中的粘合性树脂组合物R,优选进一步含有固化剂(D)。由此能够使粘合性树脂组合物R良好地固化。

[0067] 作为固化剂(D),只要是能够通过加热使热固性成分(B)固化的化合物,则没有特别限定,优选列举出酚类、胺类、硫醇类等,能够根据上述的热固性成分(B)的种类而适宜地选择。例如,作为热固性成分(B)使用环氧树脂时,从与环氧树脂的反应性等角度出发,优选

为酚类。此外,从导热性填料(A)的分散性的角度出发,优选使用具有 π 共轭类介晶骨架的化合物,特别优选使用具有 π 共轭类介晶骨架的酚类。

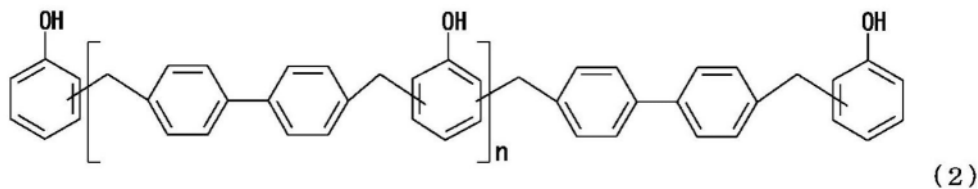
[0068] 作为酚类,可列举出例如双酚A、四甲基双酚A、二烯丙基双酚A、联苯二酚、双酚F、二烯丙基双酚F、三苯基甲烷型苯酚、四酚、酚醛清漆型酚醛树脂、甲酚酚醛清漆树脂、联苯型酚醛树脂等。作为具有共轭类介晶骨架的酚类,可列举出上述联苯型酚。这些可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0069] 上述中,优选酚醛清漆型酚醛树脂或联苯型酚醛树脂,特别优选同时使用酚醛清漆型酚醛树脂及联苯型酚醛树脂这两种。

[0070] 酚醛清漆型酚醛树脂的羟基当量优选为70g/eq以上,特别优选为80g/eq以上,进一步优选为90g/eq以上。此外,上述羟基当量,优选为300g/eq以下,特别优选为280g/eq以下,进一步优选为250g/eq以下。由此,环氧树脂的固化性变得更优异。另外,本说明书中的羟基当量为根据JIS K0070测定的值。

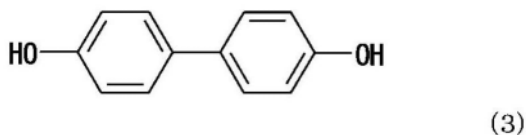
[0071] 作为联苯型酚醛树脂,优选列举出例如下述式(2)及式(3)表示的化合物。

[0072] [化学式2]



式(2)中,n为1以上的整数。

[0073] [化学式3]



[0074] 联苯型酚醛树脂的羟基当量优选为80g/eq以上,特别优选为85g/eq以上,进一步优选为90g/eq以上。此外,上述羟基当量优选为300g/eq以下,特别优选为280g/eq以下,进一步优选为250g/eq以下。由此,可防止包含酚单体等作为合成时的未反应物而残留的阻碍固化反应的物质,环氧树脂的固化性更优异。

[0075] 上述酚醛清漆型酚醛树脂及联苯型酚醛树脂的软化点优选为60℃以上,特别优选为80℃以上,进一步优选为90℃以上。此外,上述软化点优选为200℃以下,特别优选为150℃以下,进一步优选为130℃以下。上述酚醛清漆型酚醛树脂或联苯型酚醛树脂不软化时,优选其升华温度为270℃以上。此外,上述升华温度优选为330℃以下。具有高软化点或高升华温度,则有效地表现出 π 电子带来的相互作用,导热性填料(A)的分散性更优异。

[0076] 粘合性树脂组合物R中的固化剂(D)的含量优选为2质量%以上,更优选为4质量%以上,特别优选为5质量%以上,进一步优选为8质量%以上。此外,上述含量优选为40质量%以下,更优选为35质量%以下,特别优选为30质量%以下,进一步优选为25质量%以下。通过使固化剂(D)的含量为上述范围,粘合性树脂组合物R的固化性更良好。

[0077] 同时使用酚醛清漆型酚醛树脂与联苯型酚醛树脂时,它们的掺合比(质量基准)优选为80:20~10:90,更优选为70:30~20:80,特别优选为65:35~25:75,进一步优选为60:

40~30:70。由此,可良好地谋求粘合性树脂组合物R的固化性与导热性填料(A)的分散性的平衡。

[0078] (5) 固化促进剂(E)

本实施方案中的粘合性树脂组合物R,优选进一步含有促进或调整上述热固性成分(B)与固化剂(D)的反应的固化促进剂(E)。

[0079] 作为固化促进剂(E),可列举出例如三乙烯二胺、苄基二甲胺、三乙醇胺、二甲基氨基乙醇、三(二甲基氨基甲基)苯酚等叔胺类;2-甲基咪唑、2-苄基咪唑、2-苄基-4-甲基咪唑、2-苄基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苄基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑等咪唑类;三丁基膦、二苄基膦、三苄基膦等有机膦类;四苄基硼四苄基磷(tetraphenylphosphonium tetraphenylborate)、三苄基膦四苄基硼酸酯等四苄基硼盐等。这些可以单独使用一种或混合使用两种以上。

[0080] 当使用环氧树脂作为热固性成分(B)、使用酚类作为固化剂(D)时,从这些化合物的反应性、保存稳定性、固化物的物性、固化速度等角度出发,优选使用咪唑类的固化促进剂,特别优选使用2-苄基-4,5-羟基甲基咪唑。

[0081] 粘合性树脂组合物R中的固化促进剂(E)的含量优选为0.0001质量%以上,更优选为0.001质量%以上,特别优选为0.005质量%以上,进一步优选为0.01质量%以上。此外,上述含量优选为1.0质量%以下,更优选为0.5质量%以下,特别优选为0.1质量%以下,进一步优选为0.05质量%以下。通过使固化促进剂(E)的含量为上述范围,粘合膜的保存稳定性变得良好,同时能够使粘合性树脂组合物R良好地固化。

[0082] (6) 各种添加剂

在本实施方案中的粘合性树脂组合物中,能够根据所需而添加各种添加剂,例如增粘剂、阻燃剂、抗氧化剂、光稳定剂、软化剂、防锈剂等。

[0083] 2. 粘合性树脂组合物的制备

本实施方案中的粘合性树脂组合物R,可通过充分混合由具有二维结构的石墨烯及单层氮化硼中的至少1种构成的导热性填料(A)、热固性成分(B)、粘结剂聚合物(C)、及根据所需而添加的固化剂(D)、固化促进剂(E)、添加剂、溶剂而得到。另外,对于上述各成分中的任一种,使用固体状的物质时,或者以未稀释的状态与其他的成分混合而产生析出等时,可以预先将该成分单独溶解或稀释在溶剂中后,与其他的成分混合。

[0084] 对于本实施方案中的粘合性树脂组合物R,优选预先将导热性填料(A)与粘结剂聚合物(C)在溶剂中混合后,进一步添加热固性成分(B)、根据所需而添加的固化剂(D)、固化促进剂(E)、添加剂等。通过在掺合热固性成分(B)等之前预先将导热性填料(A)与粘结剂聚合物(C)混合,导热性填料(A)的分散性更良好,可抑制在涂膜中导热性填料(A)发生偏析。其结果,在所得到的粘合膜中导热性填料(A)均匀分散,从而能够得到导热性更优异的粘合膜。

[0085] 导热性填料(A)及粘结剂聚合物(C)的混合,优选于溶剂中在分散器的500~5000rpm的转速下搅拌10分钟以上而进行,更优选在1000~40000rpm的转速下搅拌20分钟以上而进行。

[0086] 另外,作为上述溶剂,没有特别限定,可使用例如己烷、庚烷、环己烷等脂肪族烃;甲苯、二甲苯等芳香族烃;二氯甲烷、二氯乙烷等卤代烃;甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、1-甲氧基-

2-丙醇等醇;丙酮、甲基乙基酮、2-戊酮、异佛尔酮、环己酮等酮;醋酸乙酯、醋酸丁酯等酯;乙基溶纤剂(cellosolve)等溶纤剂类溶剂;N,N-二甲基甲酰胺、三甲基-2-吡咯烷酮、丁基卡必醇等,优选甲基乙基酮。

[0087] 作为这样制备的粘合性树脂组合物R的涂布液的粘度,只要是可涂布的范围即可,没有特别限制,能够根据状况进行适当选择。另外,稀释溶剂等的添加并非必要条件,只要粘合性树脂组合物R为可涂布的粘度等,也可以不添加稀释溶剂。

[0088] 3. 粘合膜的制造

本实施方案的粘合膜,可通过将上述得到的粘合性树脂组合物R形成为膜状而得到。在将粘合性树脂组合物R形成为膜状时,优选使用剥离片作为涂布对象。例如,通过在剥离片上涂布粘合性树脂组合物R的涂布液并由加热干燥去除稀释溶剂,能够容易地制造本实施方案的粘合膜。

[0089] 作为剥离片,可列举出树脂膜、无纺布、纸等,但通常使用树脂膜。作为树脂膜,可使用例如聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚丁烯膜、聚丁二烯膜、聚甲基戊烯膜、聚氯乙烯膜、氯乙烯共聚物膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚萘二甲酸乙二醇酯膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯膜、聚氨酯膜、乙烯醋酸乙烯酯膜、离聚物树脂膜、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物膜、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物膜、聚苯乙烯膜、聚碳酸酯膜、聚酰亚胺膜、氟树脂膜等。此外,还可以使用这些膜的交联膜。进一步,也可以是它们的层叠膜。

[0090] 优选对上述剥离片的剥离面(与粘合性树脂组合物R相接的面)实施剥离处理。作为用于剥离处理的剥离剂,可列举出例如醇酸类、有机硅类、氟类、不饱和聚酯类、聚烯烃类、蜡类的剥离剂。其中,该剥离处理不一定必要。

[0091] 对剥离片的厚度没有特别限制,通常为20~150 μm 左右。

[0092] 剥离片的剥离面的算术平均粗糙度(Ra)优选为0.1 μm 以下,更优选为0.05 μm 以下,特别优选为0.01 μm 以下。通过使剥离片的剥离面的算术平均粗糙度(Ra)为上述值,即使剥离片的剥离面的粗糙度转印到粘合膜上,仍易于将粘合膜的算术平均粗糙度(Ra)调整到后述的优选范围内。另外,本说明书中的算术平均粗糙度(Ra)的测定方法如后述的试验例所示。

[0093] 作为粘合膜的一个制造例,将粘合性树脂组合物R的涂布液涂布于剥离片的剥离面。作为涂布方法,可利用例如棒涂法、刮刀涂布法、辊涂法、刮板涂布法、模涂法、凹版涂布法等。

[0094] 接着,使粘合性树脂组合物R的涂膜干燥,使稀释溶剂等挥发,得到粘合膜。干燥条件优选为90~150 $^{\circ}\text{C}$ 下0.5~30分钟,特别优选为100~120 $^{\circ}\text{C}$ 下1~10分钟。另外,需要使干燥处理的加热温度为低于粘合性树脂组合物R的热固化温度的温度。

[0095] 上述干燥处理后,优选在粘合膜的露出面层叠其他可剥离的保护膜,从而保护粘合膜。此时,以使可剥离的保护膜的剥离面接触粘合膜的露出面的方式层叠该保护膜。由此,可得到由剥离片/粘合膜/保护膜构成的层叠体。

[0096] 作为保护膜,可使用与上述以树脂膜为主体的剥离片相同的膜。保护膜,无论有无剥离处理,只要对粘合膜具有剥离性即可。

[0097] 如上所述得到的粘合膜(层叠体),优选进行热压。通过对粘合膜进行热压,可减少存在于粘合膜内部的空隙,导热性变得更优异。具体而言,通过热压,导热性填料(A)变得易

于相互接触,更易于形成热传导路径,粘合膜的导热性变得更优异。通过进行该热压,能够进一步减少粘合膜中的导热性填料(A)的掺含量,能够进一步提高粘合膜的柔软性、粘着性。

[0098] 在本实施方案的粘合膜中,通过进行如上所述的包括在特定温度(T)以下的温度下保持30分钟以上的预加热工序、及在该预加热工序后使粘合膜完全固化的完全固化工序的加热处理,易于将所得到的固化体的厚度方向的剖面的空隙部分的面积比例控制在10%以下,但通过同时进行上述热压,更易于将该空隙部分的面积比例控制在10%以下。

[0099] 热压的加热温度小于热固性成分(B)的固化反应温度。具体而言,优选为30~90℃,更优选为40~80℃,特别优选为45~70℃,进一步优选为45~60℃。

[0100] 热压的压力优选为0.5~15MPa,更优选为1~10MPa,特别优选为1.5~5MPa,进一步优选为2~4MPa。

[0101] 热压的时间优选为0.5~60分钟,更优选为1~50分钟,特别优选为2~40分钟,进一步优选为3~30分钟。

[0102] 通过如上所述设定热压的条件,易于将使粘合膜固化而成的固化体的各物性控制在后述的优选范围内。

[0103] 4. 粘合膜的物性

(1) 粘合膜的厚度

本实施方案的粘合膜(包括未进行热压的粘合膜及进行了热压的粘合膜)的厚度(依据JIS K7130所测定的值),以下限值计优选为0.5μm以上,更优选为1μm以上,特别优选为5μm以上,进一步优选为10μm以上。若粘合膜的厚度的下限值为上述值,则易于发挥良好的粘着力及粘合力。

[0104] 另外,本实施方案的粘合膜的厚度,以上限值计优选为1000μm以下,更优选为500μm以下,特别优选为200μm以下,进一步优选为100μm以下。若粘合膜的厚度的上限值为上述值,则导热性变得更优异。另外,粘合膜可以由单层形成,也可以层叠多个层而形成。

[0105] (2) 算术平均粗糙度(Ra)

粘合膜(包含未进行热压的粘合膜及进行了热压的粘合膜)中的至少一个的表面的算术平均粗糙度(Ra)优选为0.5μm以下,更优选为0.4μm以下,特别优选为0.35μm以下,进一步优选为0.3μm以下。通过使粘合膜的算术平均粗糙度(Ra)的上限值为上述值,对被粘物的粘着性、即临时粘合性变得更优异,操作性变得良好。此外,由于与被粘物的接触面积变大,从而与被粘物之间的导热性变得更优异。算术平均粗糙度(Ra)超过上限值时,在粘合膜的表面导热性填料(A)发生偏析,有可能树脂成分完全无法存在于粘合膜表面,或即使存在也为微量。其结果,贴附于被粘物时临时粘合性会变得不充分。

[0106] 另一方面,粘合膜的算术平均粗糙度(Ra)优选为0.01μm以上,更优选为0.02μm以上,特别优选为0.03μm以上,进一步优选为0.05μm以上。若在粘合膜表面导热性填料(A)发生偏析,则算术平均粗糙度(Ra)具有变大的倾向。通过使粘合膜的算术平均粗糙度(Ra)的下限值为上述值,可以说导热性填料(A)存在于粘合膜表面,与被粘物之间的导热性变得更优异。

[0107] (3) 粘着力

粘合膜(包括未进行热压的粘合膜及进行了热压的粘合膜)对硅晶圆(算术平均粗

糙度(Ra):0.02 μm 以下)的粘着力优选为0.1mN/25mm以上,更优选为0.5mN/25mm以上,特别优选为0.8mN/25mm以上,进一步优选为1.0mN/25mm以上。由此,能够对被粘物良好地密合,能够发挥优异的临时粘着性。

[0108] 上述粘着力的上限值,没有特别限定,但通常优选为5.0mN/25mm以下,更优选为3.0mN/25mm以下,特别优选为2.5mN/25mm以下,进一步优选为2.0mN/25mm以下。由此,再加工性变得优异。另外,本说明书中的粘着力,基本上是根据JIS Z0237:2009由180度剥离法所测定的粘着力,具体的测定方法如后述的试验例所示。

[0109] (带支撑片的粘合膜)

本发明的一个实施方案的带支撑片的粘合膜,其具备:上述的粘合膜(包括未进行热压的粘合膜及进行了热压的粘合膜)、与层叠于该粘合膜的至少一个面侧的支撑片。支撑片可以为未来可从粘合膜上剥离的支撑片。

[0110] 通过以支撑片支撑粘合膜,例如能提高被粘物的加工性。作为一个实例,即使在难以以单独的粘合膜进行被粘物的加工时,也能够进行将带支撑片的粘合膜贴附于一个被粘物,在该状态下进行加工,然后剥离支撑片将粘合膜贴附于另一被粘物的工序。

[0111] 将作为本实施方案的一个实例的带支撑片的粘合膜示于图1。图1所示的带支撑片的粘合膜2,其具备粘合膜1、层叠于该粘合膜1的一个面(图1中的上侧的面)的支撑片11、及层叠于该粘合膜1的另一个面(图1中的下侧的面)的剥离片12而构成。以使剥离片12的可剥离的面与粘合膜1接触的方式将其层叠于粘合膜1。另外,剥离片12在直至使用粘合膜1之前保护粘合膜1,也可以省略剥离片12。此外,在本实施方案的带支撑片的粘合膜中,还可层叠保护膜以代替剥离片12。

[0112] 支撑片11只要能发挥用于支撑粘合膜1的充分的机械性强度,则没有特别限定。作为构成支撑片11的材料,可列举出例如树脂膜、无纺布、纸等,但通常使用树脂膜。

[0113] 作为树脂膜的具体实例,可列举出低密度聚乙烯(LDPE)膜、线性低密度聚乙烯(LLDPE)膜、高密度聚乙烯(HDPE)膜等聚乙烯膜、聚丙烯膜、乙烯-丙烯共聚物膜、聚丁烯膜、聚丁二烯膜、聚甲基戊烯膜、乙烯-降冰片烯共聚物膜、降冰片烯树脂膜等聚烯烃类膜;乙烯-醋酸乙烯酯共聚物膜、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物膜、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物膜等乙烯类共聚膜;聚氯乙烯膜、氯乙烯共聚物膜等聚氯乙烯类膜;聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯膜等聚酯类膜;聚氨酯膜;聚酰亚胺膜;聚苯乙烯膜;聚碳酸酯膜;氟树脂膜等。此外,还可以使用这些膜等的交联膜、离聚物膜等改性膜。进一步,还可以为层叠多个同种或不同种上述膜而成的层叠膜。另外,支撑片11也可以为剥离片。支撑片11还可以为例如在上述树脂膜、无纺布、纸等上设置公知的粘着剂层而成的支撑片。

[0114] 支撑片11的厚度优选为20 μm 以上,特别优选为40 μm 以上,进一步优选为60 μm 以上。此外,该厚度优选为150 μm 以下,特别优选为120 μm 以下,进一步优选为110 μm 以下。通过使支撑片11的厚度在上述范围内,支撑片11易于具有所需的机械性强度,上述的被粘物加工性等变得良好。

[0115] 带支撑片的粘合膜2也可以是在制造半导体装置时使用的切割固晶片。此时的带支撑片的粘合膜2能够用于对半导体元件进行切割的工序及进行固晶的工序,并且,粘合膜的固化物可作为用于将驱动半导体装置时所产生的热释放于外界的导热材料而发挥功能。此时的支撑片11,例如优选在上述的树脂膜的粘合膜1侧的面设置公知的粘着剂层而成的

支撑片。

[0116] 作为带支撑片的粘合膜2的制造例,可以从上述的由剥离片/粘合膜/保护膜构成的层叠体上剥离剥离片并层叠支撑片,也可以从上述的由剥离片/粘合膜/保护膜构成的层叠体上剥离保护膜并层叠支撑片,还可以在上述粘合膜的制造方法中使用支撑片以代替保护膜。

[0117] [固化体]

本发明的一个实施方案的固化体为通过加热处理使上述的粘合膜固化而成的固化体,优选为通过加热处理使上述的热压后的粘合膜固化而成的固化体。

[0118] 1. 物性

(1) 空隙部分的面积比例

本实施方案中的固化体的厚度方向的剖面的空隙部分的面积比例优选为10%以下,更优选为7%以下,特别优选为5%以下,进一步优选为4%以下。通过使上述空隙部分的面积比例为10%以下,导热性填料(A)相互形成为进一步接触的状态,从而以高密度形成热传导路径,导热性变得更优异。上述面积比例的下限值,没有特别限定,最优选为0%。另外,上述空隙部分的面积比例的导出方法如后述的试验例所示。

[0119] (2) 空隙部分的最大面积

本实施方案中的固化体的厚度方向的剖面的空隙部分的最大面积优选为 $100\mu\text{m}^2$ 以下,更优选为 $80\mu\text{m}^2$ 以下,特别优选为 $60\mu\text{m}^2$ 以下,进一步优选为 $50\mu\text{m}^2$ 以下。通过使上述空隙部分的面积比例为 $100\mu\text{m}^2$ 以下,导热性填料(A)相互形成为进一步接触的状态,从而以高密度形成热传导路径,导热性变得更优异。上述最大面积的下限值,没有特别限定,最优选为 $0\mu\text{m}^2$ 。另外,上述空隙部分的最大面积的导出方法如后述的试验例所示。

[0120] (3) 热导率

本实施方案中的固化体的热导率优选为 4W/mK 以上,特别优选为 5W/mK 以上。由此,可以说该固化体导热性优异。通过使本实施方案的固化体的粘合膜具有上述的构成,能够实现如此高的热导率。另外,本说明书中的热导率的测定方法如后述的试验例所示。

[0121] 2. 固化体的制造方法

为了制造本实施方案的固化体,对粘合膜(优选热压后的粘合膜)进行加热处理,最终使其完全固化。

[0122] 上述加热处理优选包括预加热工序、及在该预加热工序后使所述粘合膜完全固化的完全固化工序,所述预加热工序是在下述温度以下的温度(以下有时称为“预加热温度”)下保持30分钟以上的工序,所述温度为:在大气气氛下并在以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度从 40°C 升温到 400°C 的条件下,对进行任意的加热处理前的所述粘合膜进行热重测试时粘合膜的重量减少0.5%的温度。若以急剧的加热处理使粘合膜完全固化,则粘合膜中的低分子成分因加热挥发而发泡,容易在粘合膜内部产生空隙。对此,若加热处理包括上述工序,则低分子成分在挥发前被获取圈套至热固性成分(B)、粘结剂聚合物(C)等的基质中,可抑制发泡,粘合膜的空隙减少。通过上述预加热工序(及上述热压),上述空隙部分的面积比例及最大面积形成为优选的数值,固化物的导热性变得更优异。

[0123] 上述预加热温度,优选比粘合膜重量减少0.5%的温度低 $1\sim 50^\circ\text{C}$,特别优选低 $10\sim 40^\circ\text{C}$,进一步优选低 $15\sim 30^\circ\text{C}$ 。此外,上述预加热温度的下限值,优选为 80°C 以上,特别优

选为90℃以上,进一步优选为100℃以上。

[0124] 另外,上述预加热工序优选进行30分钟,特别优选进行30~120分钟,进一步优选进行30~60分钟。

[0125] 上述加热处理,优选在进行上述预加热工序后,进行使粘合膜完全固化的加热温度下的完全固化工序。完全固化工序中的加热温度,需要为高于上述预加热温度的温度,优选比预加热温度高5~100℃,特别优选高10~70℃,进一步优选高20~50℃。完全固化工序中的加热温度,具体而言优选为85~200℃,特别优选为100~190℃,进一步优选为120~180℃。

[0126] 另外,上述完全固化工序,优选进行30~180分钟,特别优选进行45~150分钟,进一步优选进行60~120分钟。

[0127] 本实施方案的固化体,其可以以单体而存在,但通常以与欲进行热传导的1或2个以上的构件接触的状态而存在。

[0128] [结构体]

本发明的一个实施方案的结构体由第一构件的至少一部分与第二构件的至少一部分经由上述固化体结合而成。

[0129] 将作为本实施方案的一个实例的结构体示于图2。如图2所示的结构体3,其具备:第一构件31、第二构件32、及设置于第一构件31及第二构件32之间的固化体1A。

[0130] 固化体1A为通过上述的加热处理使上述的粘合膜(粘合膜1;包括未进行热压的粘合膜及进行了热压的粘合膜)完全固化而成的固化物。第一构件31与第二构件32,通过固化体1A(粘合膜)的粘合性而彼此固定。本实施方案中的第一构件31及第二构件32的形状,没有特别限定,可以为具有柔软性的片状,也可以为板状,还可以为块状。

[0131] 本实施方案中的第一构件31(或第二构件32),没有特别限定,但例如优选随着发挥规定的功能而发热但需要抑制温度上升的构件,或者需要将该构件所发热的热的流动控制于特定的方向的构件(发热构件)等。此外,第二构件32(或第一构件31),没有特别限定,但优选将受热进行散热的构件,或将受热进行热传导至其他构件的构件(传热构件)。本实施方案中的固化体1A,由于具有优异的导热性,因此例如能够作为将发热的第一构件31的热热传导至第二构件32并将该热释放于外界的导热材料而发挥功能。

[0132] 作为发热构件,可列举出例如热电转换器件、光电转换器件、大规模集成电路等半导体器件、LED发光元件、光拾取器、功率晶体管等电子器件,或移动终端、穿戴式终端等各种电子设备、蓄电池(battery)、电池、马达、发动机等。此外,作为传热构件,优选由例如铝、不锈钢、铜等金属或石墨、碳纳米纤维等传导性高的材料构成。作为传热构件的形态,可以为基板、框体、散热片、散热器等中的任一种,没有特别限定。

[0133] 为了制造本实施方案的结构体3,将上述的粘合膜的一个面贴附于第一构件31(或第二构件32),接着将该粘合膜的另一个面贴附于第二构件32(或第一构件31)。使用上述的带支撑片的粘合膜2时,剥离掉剥离片12,将露出的粘合膜1的一个面贴附于第一构件31(或第二构件32),接着剥离掉支撑片11,将露出的粘合膜1的另一个面贴附于第二构件32(或第一构件31)即可。

[0134] 作为为了制造本实施方案的结构体3而使用的粘合膜,可以为未进行热压的粘合膜及进行了热压的粘合膜中的任一种,但优选使用进行了热压的粘合膜。此外,使用未进行

热压的粘合膜,可以将该粘合膜贴附于第一构件31(或第二构件32)后、或经由该粘合膜将第一构件31与第二构件32贴合后,对粘合膜进行热压。然而,如果使用预先进行了热压的粘合膜,则能够防止对第一构件31和/或第二构件32造成因热压而形成的损伤。

[0135] 其中,经由粘合膜将第一构件31与第二构件32贴合时,或将粘合膜贴附于第一构件31或第二构件32时,优选在进行任意的加热处理前的上述粘合膜的粘弹性测定中得到的显示损耗角正切($\tan\delta$)的波峰的温度(以下有时称为“ $\tan\delta$ 波峰温度”。)以上的温度(以下有时称为“贴附处理温度”。)下,进行上述的贴合或贴附。通过在这样的温度下进行贴合或贴附,粘合膜会变得柔软,能够更有效地抑制在其与被粘物之间卷入空气,能够使粘合膜与被粘物之间的导热性更优异。另外,粘合膜的粘弹性的测定方法如后述的试验例所示。

[0136] 第一构件31为具有柔软性的片状构件,将该片状构件与粘合膜的层叠体贴附于第二构件32时,或将带支撑片的粘合膜2贴附于第一构件31或第二构件32时,上述抑制卷入空气的效果变得更优异。这是因为由于片状构件与粘合膜的层叠体、或带支撑片的粘合膜2柔软易弯曲,因此能够从一个方向向另一个方向缓缓地与被粘物密合,从而能够边挤压出空气边进行贴附。

[0137] 上述贴附处理温度优选比 $\tan\delta$ 波峰温度高 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$,特别优选高 $2\sim 30^{\circ}\text{C}$,进一步优选高 $5\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。此外,上述贴附处理温度的上限值,需要小于粘合膜的固化温度,具体而言,优选为 120°C 以下,特别优选为 100°C 以下,进一步优选为 90°C 以下。

[0138] 如上所述,将第一粘合膜的一个面贴附于第一构件31(或第二构件32),并将该粘合膜的另一个面贴附于第二构件32(或第一构件31)后,进行制造上述粘合膜的固化体时的加热处理,使粘合膜完全固化形成固化体1A,得到本实施方案的结构体3。

[0139] 以上所说明的实施方案是为了易于理解本发明而记载的,并非是为了限定本发明而记载。因此,上述实施方案所公开的各要件还涵盖属于本发明的技术范围内的所有设计变更或均等物。

[0140] 例如,可以省略图1中层叠在粘合膜1上的剥离片12。此外,结构体中的第一构件及第一构件的形状并不限定于图2所示,其可以为各种形状。

[实施例]

[0141] 以下,以实施例等对本发明进一步进行具体说明,但本发明的范围不受这些实施例等的限定。

[实施例1]

用分散器以3000rpm的转速对混合了下述(a)成分及(c)成分并用甲基乙基酮稀释至固体成分浓度为15质量%的混合物搅拌30分钟以上,使其溶解及分散。对其添加如下的(b-1)成分、(b-2)成分、(d-1)成分、(d-2)成分及(e)成分,进一步加入甲基乙基酮至整体的固体成分浓度为21质量%。将该混合液以自转·公转搅拌机(THINKY CORPORATION制造,产品名称“AR-100”)搅拌10分钟,得到粘合性树脂组合物的涂布液。

[0143] 对于该粘合性树脂组合物中的各成分的含量(固体成分换算),(a)成分为30.01质量%、(c)成分为34.95质量%、(b-1)成分为16.56质量%、(b-2)成分为7.23质量%、(d-1)成分为5.61质量%、(d-2)成分为5.61质量%、(e)成分为0.03质量%。

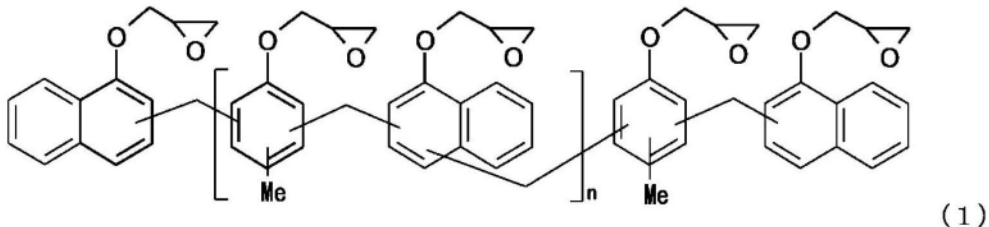
[0144] (a)导热性填料:石墨烯(ADEKA CORPORATION制造,产品名称

“CNS-1A1”,平均粒径 $12\mu\text{m}$,厚度 50nm 以下,拉曼峰强度比 $D/G=0.1$,利用X射线衍

射法使用CuK α 射线源(波长0.15418nm)测定时,在2 θ 为26.6°及42.4°的位置检测出波峰)

[0145] (b-1)热固性成分:用甲基乙基酮溶解下述式(1)表示的具有萘骨架的固体的环氧树脂(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造,产品名称“NC-7000L”,环氧当量为223~238g/eq,ICI粘度(150°C)0.50~1.00Pa·s,软化点为83~93°C)得到的物质(固体成分浓度70质量%)。

[化学式4]



式中n为0以上的整数。

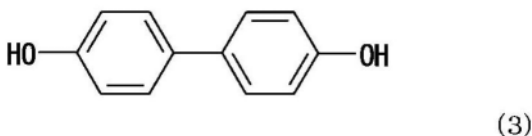
[0146] (b-2)热固性成分:双酚F型液状环氧树脂(Mitsubishi Chemical Corporation制造,产品名称“YL983U”,环氧当量165~175g/eq,粘度(25°C)3.0~6.0Pa·s)

[0147] (c)粘结剂聚合物:用醋酸乙酯及甲苯的1:1混合溶剂溶解丙烯酸酯聚合物(Mitsubishi Chemical Corporation制造,产品名称“COPONYL N-4617”,使85质量份的丙烯酸甲酯及15质量份的丙烯酸2-羟基乙酯共聚而得到的共聚物,重均分子量:30万,玻璃化转变温度:6°C)而得到的混合物(固体成分浓度36质量%)

[0148] (d-1)固化剂:用甲基乙基酮溶解酚醛清漆型酚醛树脂(ASAHI YUKIZAI CORPORATION制造,产品名称“PAPS-PN4”,羟基当量104g/eq,ICI粘度(150°C)3.0Pa·s,软化点111°C)而得到的物质(固体成分浓度60质量%)

[0149] (d-2)固化剂:用甲基乙基酮溶解下述式(3)表示的联苯型酚化合物(Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.制造,产品名称“BP”,羟基当量93.1g/eq,升华温度283°C)而得到的物质(固体成分浓度10质量%)

[化学式5]



[0150] (e)固化促进剂:2-苯基-4,5-羟基甲基咪唑

[0151] 用涂抹器将上述工序中得到的粘合性树脂组合物的涂布液涂布于以有机硅类剥离剂对聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的一个面进行了剥离处理的剥离片(LINTEC Corporation制造,产品名称“SP-PET3811(S)”,剥离处理面的算术平均粗糙度(Ra):0.002 μ m)的剥离处理面上,然后于100°C加热处理2分钟使其干燥,形成粘合膜(厚度:50 μ m)。然后,在用有机硅类剥离剂对聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的一个面进行了剥离处理的保护膜(LINTEC Corporation制造,产品名称“SP-PET3811(S)”)的剥离处理面上,贴合带剥离片的粘合膜,得到由剥离片、粘合膜(厚度:50 μ m)、及保护膜构成的层叠体。

[0152] 将上述得到的层叠体裁切成4cm \times 4cm,使用螺旋式热压装置,在50°C下对该层叠体施加30分钟3.0MPa的压力,对粘合膜进行热压。

[0153] [实施例2]

在热压中,使螺旋式热压装置的施加压力为2.5MPa,除此以外,用与实施例1相同的方式制造粘合膜(热压后)。

[0154] [实施例3]

在后述的试验例4中,使实施例1的热压后的粘合膜贴合于硅晶圆时的温度为75℃,将其作为实施例3。

[0155] [比较例1]

在后述的试验例6,不对实施例1的热压后的粘合膜进行预加热工序,而是直接以175℃加热处理3小时(完全固化工序),将其作为比较例1。

[0156] [比较例2]

在热压中,使螺旋式热压装置的施加压力为0MPa,除此以外用与实施例1相同的方式制造粘合膜(出于方便,也称为“热压后的粘合膜”)。

[0157] [比较例3]

作为(a)导热性填料,使用球状的氧化铝颗粒(Showa Denko K.K.制造,产品名称“CB-P05J”,平均粒径5.0μm,长宽比(aspect ratio):1.1,比重:3.98g/cm³)代替实施例1中的石墨烯,除此以外,用与实施例1相同的方式制造粘合膜。

[0158] [比较例4]

将比较例3中的作为(a)导热性填料的球状的氧化铝颗粒(Showa Denko K.K.制造,产品名称“CB-P05J”,平均粒径5.0μm,长宽比:1.1,比重:3.98g/cm³)的掺含量变更为81.4质量%,除此以外用与比较例3相同的方式制造粘合膜。

[0159] [比较例5]

在后述的试验例6中,不对比较例3的热压后的粘合膜进行预加热工序,而是直接以175℃加热处理3小时(完全固化工序),将其作为比较例5。

[0160] [比较例6]

在后述的试验例4中,使将比较例3的热压后的粘合膜贴附于硅晶圆时的温度为室温(R.T.),将其作为比较例6。

[0161] [试验例1]<热重测试(TG测试)>

对在各实施例及比较例中得到的热压前的粘合膜,使用热分析测定装置(SHIMADZU CORPORATION制造,热分析仪TG/DTA同时测定装置,产品名称“DTG-60”),用与测定试样大致等量的氧化铝颗粒作为参照试样,在大气气氛下,以升温速度10℃/分钟,从40℃到400℃进行热重测试,求出重量减少为0.5%的温度。结果,实施例1~3及比较例1~3、5~6中得到的热压前的粘合膜,上述温度为147℃,比较例4中得到的热压前的粘合膜,上述温度为151℃。

[0162] [试验例2]<动态粘弹性测定>

以使厚度为0.2mm的方式层叠各实施例及比较例中得到的热压前的粘合膜,并将其切成20mm×10mm的尺寸,作为测定用样品。将得到的样品,安装于动态粘弹性测定装置(TA Instrument公司制造,产品名称“DMA-Q800”)并使测定长度为10mm(夹具间距离),在频率11Hz、振幅5μm、升温速度3℃/min的条件下,测定温度范围25~100℃的损耗角正切(tan δ),求出在测定温度范围内损耗角正切(tan δ)达到最大时的温度。结果,实施例1~3及比较例1~2中得到的热压前的粘合膜,上述温度为73℃,比较例3、5~6中所得到的热压前的粘

合膜,上述温度为71℃,比较例4中得到的热压前的粘合膜,上述温度为75℃。

[0163] [试验例3]〈算术平均粗糙度(Ra)测定〉

(1)剥离片的剥离处理面

对于各实施例及比较例中使用的剥离片的剥离处理面的表面粗糙度,使用扫描探针显微镜(SPM)装置(Hitachi High-Tech Science Corporation制造,产品名称“SPA-300HV”),以DFM模式,在试样表面 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 的范围内进行测量,测定算术平均粗糙度(Ra)。另外,悬臂使用奥林巴斯公司制造的“OMCL-AC240TS-C3”(共振频率;55~65kHz,弹簧常数;约 $2\text{N}/\text{m}^2$)。结果,上述剥离片的剥离处理面的算术平均粗糙度(Ra)为 $0.002\mu\text{m}$ 。

[0164] (2)粘合膜的表面

对于各实施例及比较例中得到的热压后的粘合膜的表面(接触于剥离片的剥离处理面的面)的表面粗糙度,使用形状激光显微镜(KEYENCE CORPORATION制造,产品名称“三维激光显微镜VK-9700”),依据JIS B0601:2001,以截止值 2.5mm ,在 $700\times 500\mu\text{m}^2$ 的范围内进行测量,测定算术平均粗糙度(Ra)。将结果示于表1。

[0165] [试验例4]〈粘合力测定〉

将各实施例及比较例中得到的粘合性树脂组合物的涂布液涂布在厚度为 $12\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的一个面,于 100°C 加热处理2分钟使其干燥,制作在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上牢固粘合了粘合膜(厚度: $50\mu\text{m}$)的层叠体。

[0166] 接着,以保护粘合膜的表面为目的,在层叠体的粘合膜侧的面上贴合剥离膜(LINTEC Corporation制造,产品名称“SP-PET381031”,厚度 $38\mu\text{m}$)的剥离处理面。将得到的层叠体与剥离膜一同裁切成 $4\text{cm}\times 4\text{cm}$,在各实施例的条件下进行热压。然后,将其与剥离膜一同切断,得到宽度为 25mm 、长度为 40mm 的粘合力测定样品。

[0167] 另行准备以使算术平均粗糙度(Ra)为 $0.02\mu\text{m}$ 以下的方式对表面进行了化学机械抛光处理的硅晶圆(Science&Technology Inst.,Co.制造,直径: 150mm ,厚度: $500\mu\text{m}$)作为被粘物。剥离上述粘着力测定用样品的剥离膜,在硅晶圆的处理面上贴附粘合膜的露出面,得到由硅晶圆与粘着力测定用样品构成的层叠体。该贴附时的温度为 80°C (实施例1~2、比较例1~5)、 75°C (实施例3)或室温(比较例6)。

[0168] 将得到的层叠体于 23°C 、相对湿度50%的气氛下放置20分钟后,使用万能型拉伸试验机(INSTRON CORPORATION制造,产品名称“5581型试验机”),依据JIS Z0237:2000,以剥离速度 $300\text{mm}/\text{min}$ 进行 180° 剥离试验。测定该 180° 剥离时的载荷,将该测定值作为粘着力(N/25mm)。

将结果示于表1。

[0169] (试验例5)〈临时粘合性评价〉

观察试验例4中得到的层叠体,按照下述基准,评价临时粘合性。

将结果示于表1。

○:粘合力测定用样品贴附于被粘物,界面处未卷入空气。

△:粘合力测定用样品贴附于被粘物,确认到了界面处空气的卷入。

×:粘合力测定用样品未贴附于被粘物。

[0170] [试验例6]〈固化体剖面的空隙部分的评价〉

1.空隙部分的面积比例

以125℃对实施例1~3及比较例2~4、6中得到的热压后的层叠体加热处理1小时(预加热工序),接着以175℃加热处理2小时(完全固化工序),使热压后的粘合膜完全固化,形成固化体。另一方面,在比较例1、5中,不进行预加热工序,直接以175℃加热处理3小时(完全固化工序),使热压后的粘合膜完全固化,形成固化体。

[0171] 对上述粘合膜的固化体的剖面,使用溅镀装置(VACUUM DEVICE,产品名称“MSP-20-UMマグネトロンスパッタ”),以Pt-Pd为靶材,涂布厚度约30nm的膜,进行抗静电处理。使用扫描型电子显微镜(SEM)装置(KEYENCE CORPORATION制造,产品名称“VE-9800”)对上述固化体的剖面拍摄6张图像。拍摄条件为加速电压8kV、倍率1000倍。将其中1张SEM图像(实施例1的粘合膜的固化体)示于图3。

[0172] 对所得到的6张SEM图像进行空隙部分与其他部分二值化。在二值化中,使用图像分析软件(ImageJ),使亮度阈值为77~110。将图3所示的实施例1的粘合膜的固化体的剖面的SEM图像二值化处理后的图像示于图4。图中黑的部分为空隙部分。使用二值化后的图像,以由SEM图像求出的粘合膜的剖面整体的面积除空隙部分的合计的面积,并进一步根据6张SEM图像的平均值而求出空隙部分的面积比例。将结果示于表1。

[0173] 另外,亮度阈值因SEM图像观察时的条件设定而不同,因此边与实际的SEM观察图像进行对比边确定其值。此外,关于二值化的图像,与原SEM图像相比,适当去除不属于空隙部分的部分。

[0174] 作为参考,将比较例2的粘合膜的固化体的剖面的SEM图像示于图5。此外,用与上述相同的方式,将对图5所示SEM图像进行二值化处理得到的图像示于图6。

[0175] 2. 空隙部分的最大面积

使用上述6张SEM图像的二值化处理图像,求出连续的空隙部分的面积的最大值,作为空隙部分的最大面积(μm^2)。将结果示于表1。

[0176] [试验例7]<热扩散率测定评价>

对试验例6中得到的粘合膜的固化体进行裁切,得到各边为5mm的正方形的试样。使用热导率测定装置(aiphase公司制造,产品名称“aiphase.mobile 1u”),测定上述粘合膜的固化体的热扩散率。然后,对热扩散率乘以比重及比热,算出粘合膜的固化体的热导率(W/mK)。将结果示于表1。

[0177]

[表 1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
贴附温度 (°C)	80	80	75	80	80	80	80	80	R.T.
固化条件 (温度·时间)	125°C1h+ 175°C2h	125°C1h+ 175°C2h	125°C1h+ 175°C2h	175°C3h	125°C1h+ 175°C2h	125°C1h+ 175°C2h	125°C1h+ 175°C2h	175°C3h	125°C1h+ 175°C2h
导热性填料	石墨烯	石墨烯	石墨烯	石墨烯	石墨烯	氧化铝	氧化铝	氧化铝	氧化铝
填料含量(质量%)	30	30	30	30	30	30	81.4	30	30
重量减少0.5%的温度	147°C	147°C	147°C	147°C	147°C	147°C	151°C	147°C	147°C
损耗角正切 (tan δ) 最大时的温度	73°C	73°C	73°C	73°C	73°C	71°C	75°C	71°C	71°C
算术平均粗糙度 (μm)	0.2	0.25	0.2	0.2	0.58	0.15	0.55	0.15	0.15
粘着力 (N/25mm)	1.5	1.3	1.0	1.5	0.2	2.1	0.1	2.1	0.3
临时粘性	○	○	○	○	△	○	x	○	△
剖面空隙部分的面积比例(%)	1.9	4.8	2.1	18.3	10.7	3.8	1.1	15.8	4.3
剖面空隙部分的最大面积(μm ²)	27	50	31	140	127	72	20	126	81
热导率 (W/mK)	5.5	5.0	5.5	0.7	1.0	1.2	5.0	0.5	1.2

[0178] 由表1可知,实施例1~3中制造的粘合膜的固化体,具有优异的导热性。此外,实施例1~3中的粘合膜,临时粘性也优异。

工业实用性

[0179] 本发明的粘合膜及固化体,能够适用于例如夹于发热的电子器件与散热性的基板或散热片之间冷却该电子器件。此外,本发明的结构体,例如作为具备发热的电子器件与散热性的基板或散热片的结构体是有用的。

附图标记说明

[0180] 1:粘合膜;11:支撑片;12:剥离片;2:带支撑片的粘合膜;3:结构体;1A:粘合膜的固化体;31:第一构件;32:第二构件。

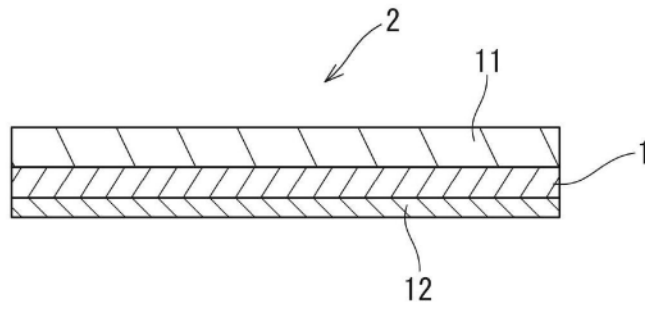


图1

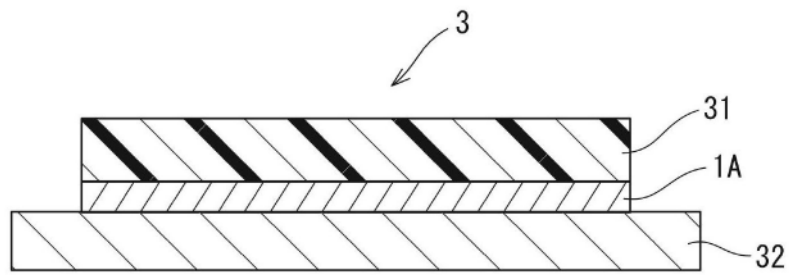


图2

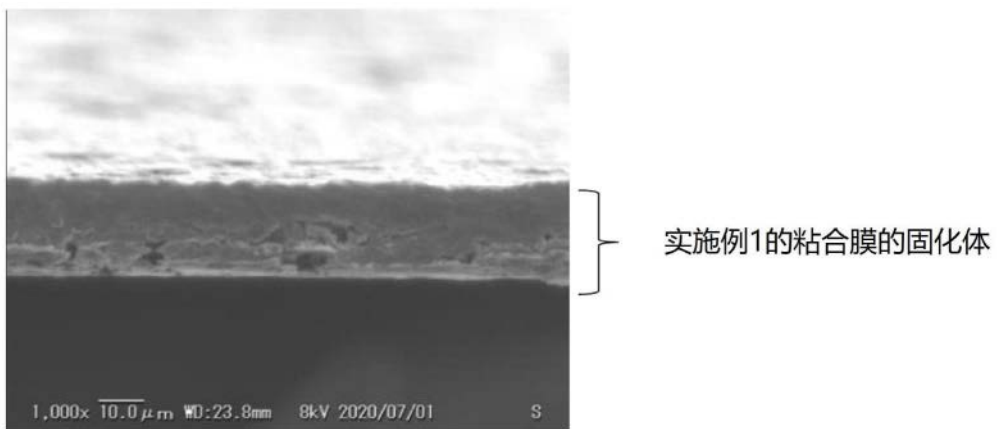


图3

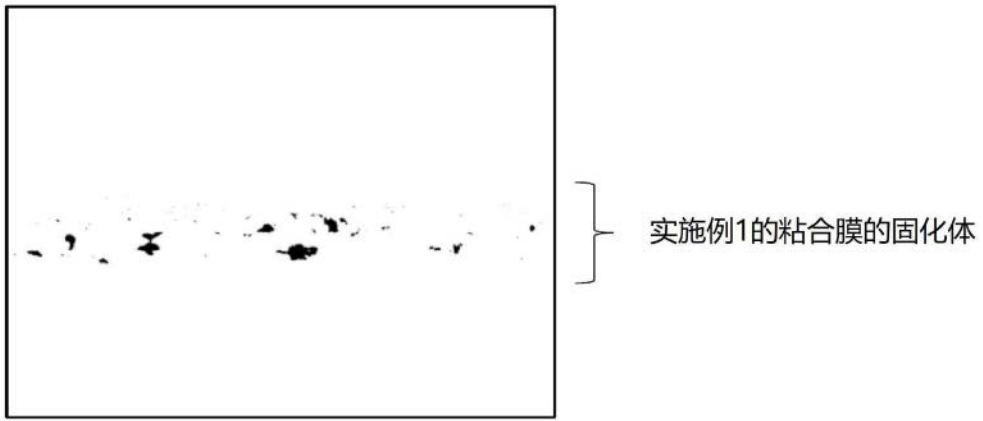


图4

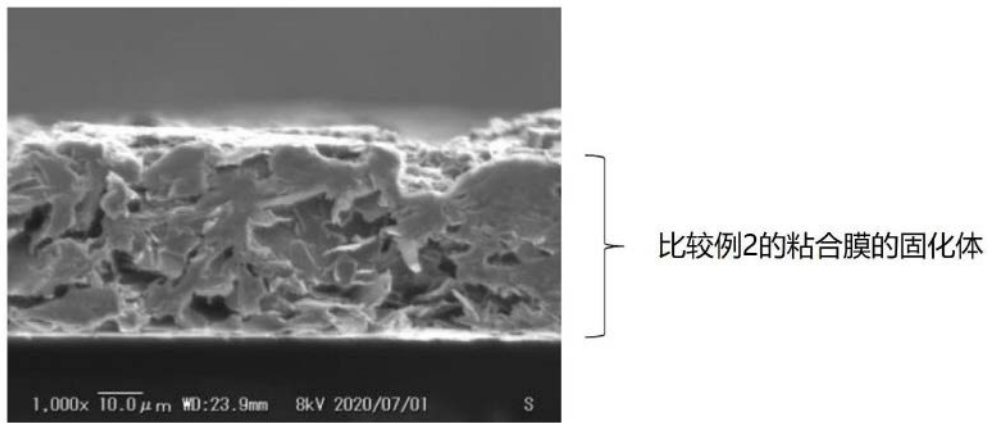


图5

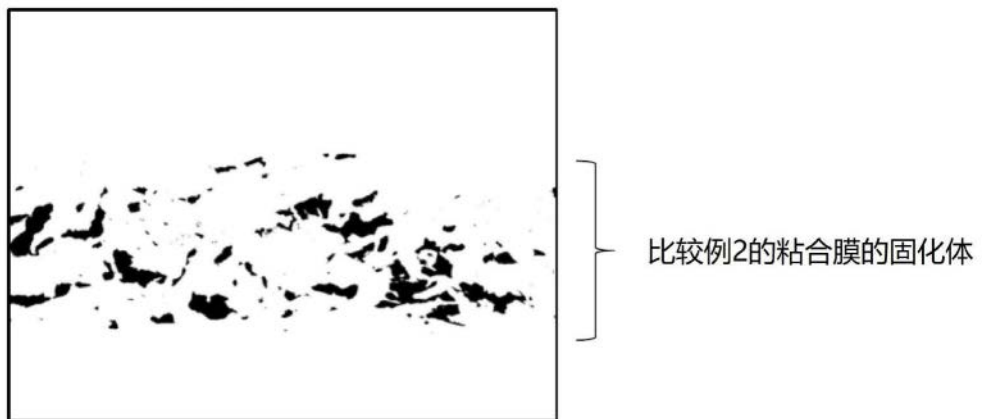


图6