



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))

本発明の第一発明の熱伝導性樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、シアネート樹脂と、熱伝導性フィラーと、を含み、特定の熱伝導率試験により測定される 25°C での熱伝導率が $3\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であり、かつ、特定の耐屈曲性試験を行ったときに割れない。本発明の第二発明の熱伝導性樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、熱伝導性フィラーと、シリカナノ粒子と、を含み、動的光散乱法により測定される、上記シリカナノ粒子の平均粒子径 D_{50} が 1 nm 以上 100 nm 以下であり、上記シリカナノ粒子の含有量が、当該熱伝導性樹脂組成物の全固形分 $100\text{ 質量}\%$ に対し、 $0.3\text{ 質量}\%$ 以上 $2.5\text{ 質量}\%$ 以下であり、上記熱伝導性フィラーは、鱗片状窒化ホウ素の一次粒子により構成されている二次凝集粒子を含む。

明 細 書

発明の名称：

熱伝導性樹脂組成物、熱伝導性シートおよび半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導性樹脂組成物、熱伝導性シートおよび半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 従来から絶縁ゲートバイポーラトランジスタ（IGBT；Insulated Gate Bipolar Transistor）およびダイオード等の半導体チップ、抵抗、ならびにコンデンサ等の電子部品を基板上に搭載して構成したインバーター装置またはパワー半導体装置が知られている。

これらの電力制御装置は、その耐圧や電流容量に応じて各種機器に応用されている。特に、近年の環境問題、省エネルギー化推進の観点から、各種電気機械へのこれら電力制御装置の使用が年々拡大している。

特に車載用電力制御装置について、その小型化、省スペース化と共に電力制御装置をエンジンルーム内に設置することが要望されている。エンジンルーム内は温度が高く、温度変化が大きい等過酷な環境であり、高温での放熱性および絶縁性により一層優れる部材が必要とされる。

[0003] 例えば、特許文献1（特開2011-216619号公報）には、半導体チップをリードフレーム等の支持体に搭載し、支持体と、ヒートシンクに接続される金属板とを、絶縁樹脂接着層とで接着した半導体装置が開示されている。

また、特許文献2（国際公開第2012/070289号パンフレット）には窒化ホウ素の一次粒子から構成される二次粒子を含む熱伝導性シートが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-216619号公報

特許文献2：国際公開第2012/070289号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献1に記載の半導体装置は高温での放熱性および絶縁性が十分に満足できるものでなかった。そのため、半導体チップの熱を外部に十分に放熱させたり、半導体装置の絶縁性を保ったりすることが困難となる場合があり、その場合は半導体装置の性能が低下してしまう。

また、特許文献2に記載の熱伝導性シートは、通常、ワニス状の樹脂組成物を調製し、これを基材上に塗布・乾燥してBステージ状態の熱伝導性シートを作製し、さらにこれを加熱硬化することにより得られる。

しかし、本発明者らの検討によれば、特許文献2に記載されているようなBステージ状態の熱伝導性シートにおいて、無機充填材を高充填すると、割れやすい、粉落ちしやすい等ハンドリング性が悪化することが明らかになった。そのため、このような熱伝導性シートでは半導体装置を安定的に製造することが難しいことが明らかになった。

[0006] 本発明の第一発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、信頼性に優れた半導体装置を安定的に製造できる熱伝導性樹脂組成物を提供するものである。

[0007] また、特許文献2に記載されているような従来の樹脂ワニスは、熱伝導性フィラーが沈降しやすいため、保存安定性に改善の余地があった。

[0008] 本発明の第二発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、保存安定性に優れた熱伝導性樹脂組成物を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の第一発明によれば、

エポキシ樹脂と、シアネート樹脂と、熱伝導性フィラーと、を含み、

下記熱伝導率試験により測定される25℃での熱伝導率が3W/(m・k)以上であり、かつ、下記耐屈曲性試験を行ったときに割れない熱伝導性樹脂組成物を提供するものである。

脂組成物が提供される。

<熱伝導率試験>

上記熱伝導性樹脂組成物を100℃、30分間熱処理することにより膜厚が400 μ mのBステージ状の熱伝導性シートを作製する。次いで、上記熱伝導性シートを180℃、10MPaで40分間熱処理して熱伝導性シート硬化物を得る。次いで、レーザーフラッシュ法を用いて上記熱伝導性シート硬化物の厚み方向の熱伝導率を測定する。

<耐屈曲性試験>

上記熱伝導性樹脂組成物を100℃、30分間熱処理することにより膜厚が400 μ mのBステージ状の熱伝導性シートを作製する。次いで、上記熱伝導性シートを100mm×10mmに切り出し、25℃の環境下、直径10mmの円柱の曲面に沿わせて曲げ角度180度で長手方向の中央部分にて折り曲げる。

- [0010] さらに、本発明の第二発明によれば、
エポキシ樹脂と、熱伝導性フィラーと、シリカナノ粒子と、を含み、
動的光散乱法により測定される、上記シリカナノ粒子の平均粒子径 D_{50} が
1nm以上100nm以下であり、
上記シリカナノ粒子の含有量が、当該熱伝導性樹脂組成物の全固形分100質量%に対し、0.3質量%以上2.5質量%以下であり、
上記熱伝導性フィラーは、鱗片状窒化ホウ素の一次粒子により構成されている二次凝集粒子を含む熱伝導性樹脂組成物が提供される。

- [0011] さらに、本発明によれば、
上記第一発明または上記第二発明の熱伝導性樹脂組成物を半硬化してなる熱伝導性シートが提供される。

- [0012] さらに、本発明によれば、
金属板と、
上記金属板の第1面側に設けられた半導体チップと、
上記金属板の上記第1面とは反対側の第2面に接合された熱伝導材と、

上記半導体チップおよび上記金属板を封止する封止樹脂とを備え、
上記熱伝導材が、上記第一発明または上記第二発明の熱伝導性シートにより形成された半導体装置が提供される。

発明の効果

[0013] 本発明の第一発明によれば、信頼性に優れた半導体装置を安定的に製造できる熱伝導性樹脂組成物、熱伝導性シートおよび信頼性に優れた半導体装置を提供できる。

また、本発明の第二発明によれば、保存安定性に優れた熱伝導性樹脂組成物、それを用いた熱伝導性シートおよび半導体装置を提供できる。

図面の簡単な説明

[0014] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0015] [図1]第一発明および第二発明の一実施形態に係る半導体装置の断面図である。

[図2]第一発明および第二発明の一実施形態に係る半導体装置の断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同一符号を付し、その詳細な説明は重複しないように適宜省略される。また、図は概略図であり、実際の寸法比率とは一致していない。また、数値範囲の「～」は特に断りがなければ、以上から以下を表す。

[0017] [第一発明]

以下、第一発明に係る実施形態について説明する。

はじめに、本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）について説明する。

[0018] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）は、エポキシ樹脂（A 1）と

、シアネート樹脂（A2）と、熱伝導性フィラー（B）と、を含む。

そして、本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）は、下記熱伝導率試験により測定される25℃での熱伝導率が3W／（m・k）以上、好ましくは10W／（m・k）以上であり、かつ、下記耐屈曲性試験を行ったときに割れない。ここで、「割れ」とは熱伝導性シート表面に発生する亀裂のことであり、その亀裂の長辺が2mm以上であり、かつ、長辺に垂直な方向の亀裂幅の最大値が50μm以上であるものをさす。なお、亀裂は長辺方向に断続的となることがあるが、亀裂が途切れる距離が1mm未満で有れば、連続したひとつの亀裂として判断する。

<熱伝導率試験>

熱伝導性樹脂組成物（P）を100℃、30分間熱処理することにより膜厚が400μmのBステージ状の熱伝導性シートを作製する。次いで、上記熱伝導性シートを180℃、10MPaで40分間熱処理して熱伝導性シート硬化物を得る。次いで、レーザーフラッシュ法を用いて上記熱伝導性シート硬化物の厚み方向の熱伝導率を測定する。

<耐屈曲性試験>

上記熱伝導性樹脂組成物を100℃、30分間熱処理することにより膜厚が400μmのBステージ状の熱伝導性シートを作製する。次いで、上記熱伝導性シートを100mm×10mmに切り出し、25℃の環境下、直径10mmの円柱の曲面に沿わせて曲げ角度180度で長手方向の中央部分にて折り曲げる。

[0019] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）によれば、上記構成を備えることにより、信頼性に優れた半導体装置を安定的に製造できる。

なお、本実施形態において、シート状で、かつ、熱伝導性樹脂組成物（P）を半硬化してなる、Bステージ状態の熱伝導性樹脂組成物（P）を「熱伝導性シート」と呼ぶ。また、熱伝導性シートを硬化させたものを「熱伝導性シート硬化物」と呼ぶ。また、熱伝導性シートを半導体装置に適用し、硬化させたものを「熱伝導材」と呼ぶ。

[0020] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）は、エポキシ樹脂（A1）と、シアネート樹脂（A2）と、熱伝導性フィラー（B）と、を含む。これにより得られる熱伝導性シート硬化物の放熱性および絶縁性のバランスを向上させることができる。

[0021] 熱伝導材は、例えば、半導体装置内の高熱伝導性が要求される接合界面に設けられ、発熱体から放熱体への熱伝導を促進する。これにより、半導体チップ等における特性変動に起因した故障を抑え、半導体装置の安定性の向上が図られている。

本実施形態に係る熱伝導性シートを適用した半導体装置の一例としては、例えば、半導体チップがヒートシンク（金属板）上に設けられており、ヒートシンクの半導体チップが接合された面とは反対側の面に、熱伝導材が設けられた構造が挙げられる。

また、本実施形態に係る熱伝導性シートを適用した半導体装置の他の例としては、熱伝導材と、熱伝導材の一方の面に接合した半導体チップと、上記熱伝導材の上記一方の面と反対側の面に接合した金属部材と、上記熱伝導材、上記半導体チップおよび上記金属部材を封止する封止樹脂と、を備えるものが挙げられる。

[0022] 本発明者の検討によれば、熱伝導性樹脂組成物にエポキシ樹脂と、シアネート樹脂と、熱伝導性フィラーと、を組み合わせることで、熱伝導性樹脂組成物の硬化物の高温での絶縁性がより一層向上することを見出した。この理由としては、シアネート樹脂が含まれることで硬化物の硬化密度が向上し、高温において硬化物中の導電性成分の運動開放が抑制されるからだと考えられる。導電性成分の運動開放が抑制されると、温度上昇に起因して硬化物の絶縁性が低下することを抑制できる。

一方で、本発明者の検討によれば、熱伝導性樹脂組成物がエポキシ樹脂と、シアネート樹脂と、熱伝導性フィラーとを含むだけでは、絶縁信頼性等の信頼性に優れた半導体装置を安定的に製造できることは難しいことが明らかになった。

そこで、本発明者は、上記事情に鑑みてさらに鋭意検討した結果、熱伝導性樹脂組成物（P）にエポキシ樹脂（A1）と、シアネート樹脂（A2）と、熱伝導性フィラー（B）と、を組み合わせることで、上記熱伝導率試験により測定される25℃での熱伝導率を上記下限値以上とし、さらに上記耐屈曲性試験を行ったときに割れない特性を付与することにより、絶縁信頼性等の信頼性に優れた半導体装置を安定的に製造できることを見出した。

[0023] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）における上記熱伝導率や上記耐屈曲性試験を行ったときに割れない特性は、熱伝導性樹脂組成物（P）を構成する各成分の種類や配合割合、および熱伝導性樹脂組成物（P）の調製方法を適切に調節することにより制御することが可能である。

本実施形態においては、特にエポキシ樹脂（A1）や熱伝導性フィラー（B）の種類を適切に選択することや、後述する柔軟性付与剤（D）をさらに含ませること、エポキシ樹脂（A1）および熱伝導性フィラー（B）を添加した樹脂ワニスに対しエージングを行うこと、当該エージングにおける加熱条件等が、上記熱伝導率や上記耐屈曲性試験を行ったときに割れない特性を制御するための因子として挙げられる。

[0024] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）において、昇温速度5℃/min、周波数1Hzの条件で動的粘弾性測定により測定される、当該熱伝導性樹脂組成物（P）の硬化物のガラス転移温度が好ましくは175℃以上であり、より好ましくは190℃以上である。上記ガラス転移温度の上限値は特に限定されないが、例えば、300℃以下である。

ここで、熱伝導性樹脂組成物（P）の硬化物のガラス転移温度は、例えば、次のように測定できる。まず、熱伝導性樹脂組成物（P）を100℃、30分間熱処理することにより膜厚が400μmのBステージ状の熱伝導性シートを作製する。次いで、上記熱伝導性シートを180℃、10MPaで40分間熱処理して熱伝導性シート硬化物を得る。次いで、得られた硬化物のガラス転移温度（T_g）を、DMA（動的粘弾性測定）により昇温速度5℃/min、周波数1Hzの条件で測定する。

ガラス転移温度が上記下限値以上であると、導電性成分の運動開放をより一層抑制できるため、温度上昇に起因して硬化物の絶縁性の低下をより一層抑制できる。その結果、より一層絶縁信頼性に優れた半導体装置を実現できる。

ガラス転移温度は熱伝導性樹脂組成物（P）を構成する各成分の種類や配合割合、および熱伝導性樹脂組成物（P）の調製方法を適切に調節することにより制御することができる。

[0025] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）において、JIS K 6911に準拠し、印加電圧1000Vで電圧印加後1分後に測定される、当該熱伝導性樹脂組成物（P）の硬化物の175℃での体積抵抗率が好ましくは $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot m$ 以上であり、より好ましくは $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ 以上である。175℃での体積抵抗率の上限値は特に限定されないが、例えば、 $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ 以下である。

ここで、熱伝導性樹脂組成物（P）の硬化物の175℃での体積抵抗率は、例えば、次のように測定できる。まず、熱伝導性樹脂組成物（P）を100℃、30分間熱処理することにより膜厚が400 μm のBステージ状の熱伝導性シートを作製する。次いで、上記熱伝導性シートを180℃、10MPaで40分間熱処理して熱伝導性シート硬化物を得る。次いで、JIS K 6911に準拠し、得られた硬化物の体積抵抗率を印加電圧1000Vで電圧印加後、1分後に測定する。

ここで、175℃での体積抵抗率は、熱伝導性シート硬化物における高温での絶縁性の指標を表している。すなわち、175℃での体積抵抗率が高いほど、高温での絶縁性が優れることを意味する。

本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）の硬化物の175℃での体積抵抗率は、熱伝導性樹脂組成物（P）を構成する各成分の種類や配合割合、および熱伝導性樹脂組成物（P）の調製方法を適切に調節することにより制御することが可能である。

[0026] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）において、当該熱伝導性樹脂

組成物（P）の硬化物の50℃での貯蔵弾性率E'が好ましくは10GPa以上40GPa以下であり、より好ましくは15GPa以上35GPa以下である。

貯蔵弾性率E'が上記範囲内であると、得られる硬化物の剛性が適度となり、環境温度に変化が生じて、部材間で生じる線膨張係数差に起因して発生する応力を上記硬化物で安定的に緩和することができる。これにより、各部材間の接合信頼性をより一層高めることができる。

ここで、50℃での貯蔵弾性率E'は、例えば、次のように測定できる。まず、熱伝導性樹脂組成物（P）を100℃、30分間熱処理することにより膜厚が400μmのBステージ状の熱伝導性シートを作製する。次いで、上記熱伝導性シートを180℃、10MPaで40分間熱処理して熱伝導性シート硬化物を得る。次いで、得られた硬化物の50℃での貯蔵弾性率E'を、DMA（動的粘弾性測定）により測定する。ここで、貯蔵弾性率E'は、熱伝導性シート硬化物に引張り荷重をかけて、周波数1Hz、昇温速度5～10℃/分で25℃から300℃で測定した際の、50℃での貯蔵弾性率の値である。

本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）の硬化物の50℃での貯蔵弾性率E'は、熱伝導性樹脂組成物（P）を構成する各成分の種類や配合割合、および熱伝導性樹脂組成物（P）の調製方法を適切に調節することにより制御することが可能である。

[0027] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）により形成される熱伝導材は、例えば、半導体チップ等の発熱体と当該発熱体を搭載するリードフレーム、配線基板（インターポーザ）等の基板との間、あるいは、当該基板とヒートシンク等の放熱部材との間に設けられる。これにより、半導体装置の絶縁性を保ちつつ、上記発熱体から生じる熱を、半導体装置の外部へ効果的に放散させることができる。このため、半導体装置の信頼性を向上させることが可能となる。

[0028] 以下、熱伝導性樹脂組成物（P）を構成する各成分について説明する。

本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）は、エポキシ樹脂（A 1）と、シアネート樹脂（A 2）と、熱伝導性フィラー（B）と、を含む。

[0029]（エポキシ樹脂（A 1））

エポキシ樹脂（A 1）としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールM型エポキシ樹脂（4, 4' - (1, 3-フェニレンジイソプリジエン)ビスフェノール型エポキシ樹脂）、ビスフェノールP型エポキシ樹脂（4, 4' - (1, 4-フェニレンジイソプリジエン)ビスフェノール型エポキシ樹脂）、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂（4, 4' -シクロヘキシジエンビスフェノール型エポキシ樹脂）等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、テトラフェノール基エタン型ノボラック型エポキシ樹脂、縮合環芳香族炭化水素構造を有するノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂；キシリレン型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂等のアリールアルキレン型エポキシ樹脂；ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレンジオール型エポキシ樹脂、2官能ないし4官能エポキシ型ナフタレン樹脂、ビナフチル型エポキシ樹脂、ナフタレンアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂等のナフタレン型エポキシ樹脂；アントラセン型エポキシ樹脂；フェノキシ型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂；ノルボルネン型エポキシ樹脂；アダマンタン骨格を有するエポキシ樹脂；フルオレン型エポキシ樹脂；フェノールアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。

なお、本実施形態において、エポキシ樹脂（A 1）から後述する25℃において液状のエポキシ樹脂は除かれる。

[0030] これらの中でも、エポキシ樹脂（A 1）としては、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、アダマンタン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノールアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル骨格を

有するエポキシ樹脂、ナフタレンアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂等が好ましい。

エポキシ樹脂（A 1）として、これらの中の 1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を併用してもよい。

このようなエポキシ樹脂（A 1）を使用することで、熱伝導性シート硬化物のガラス転移温度を高くするとともに、熱伝導性シート硬化物の放熱性および絶縁性を向上させることができる。

[0031] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）中に含まれるエポキシ樹脂（A 1）の含有量は、熱伝導性樹脂組成物（P）の全固形分 100 質量%に対し、0.5 質量%以上 15 質量%以下が好ましく、1 質量%以上 12 質量%以下がより好ましい。エポキシ樹脂（A 1）の含有量が上記下限値以上であると、相対的にシアネート樹脂（A 2）の含有量が減少し、耐湿性が向上する場合がある。エポキシ樹脂（A 1）の含有量が上記上限値以下であると、ハンドリング性が向上し、熱伝導性シート硬化物を形成するのが容易となる。

なお、本実施形態において、熱伝導性樹脂組成物（P）の全固形分とは当該熱伝導性樹脂組成物（P）を加熱硬化した際に固形分として残るものであり、例えば、溶剤等加熱により揮発する成分は除かれる。一方で、25℃において液状のエポキシ樹脂、カップリング剤等の液状成分は、加熱硬化した際に熱伝導性樹脂組成物（P）の固形分に取り込まれるため全固形分に含まれる。

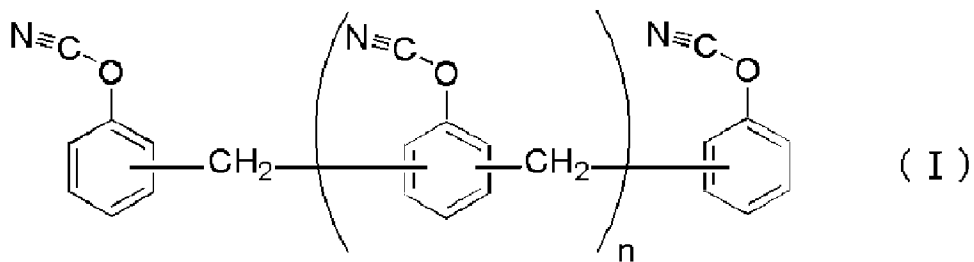
[0032] （シアネート樹脂（A 2））

シアネート樹脂（A 2）としては、例えば、ノボラック型シアネート樹脂；ビスフェノール A 型シアネート樹脂、ビスフェノール E 型シアネート樹脂、テトラメチルビスフェノール F 型シアネート樹脂等のビスフェノール型シアネート樹脂；ナフトールアラルキル型フェノール樹脂と、ハロゲン化シアンの反応で得られるナフトールアラルキル型シアネート樹脂；ジシクロペンタジエン型シアネート樹脂；ビフェニルアルキル型シアネート樹脂等を挙

げることができる。これらの中でもノボラック型シアネート樹脂、ナフトールアラルキル型シアネート樹脂が好ましく、ノボラック型シアネート樹脂がより好ましい。ノボラック型シアネート樹脂を用いることにより、得られる熱伝導性シート硬化物の架橋密度がより一層増加し、硬化物の耐熱性をより一層向上させることができる。

ノボラック型シアネート樹脂としては、例えば、下記一般式（I）で示されるものを使用することができる。

[0033] [化1]

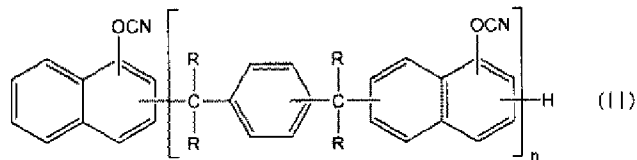


[0034] 一般式（I）で示されるノボラック型シアネート樹脂の平均繰返し単位 n は任意の整数である。平均繰返し単位 n は、特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましい。平均繰返し単位 n が上記下限値以上であると、ノボラック型シアネート樹脂の耐熱性が向上し、加熱時に低量体が脱離、揮発することをより一層抑制できる。また、平均繰返し単位 n は、特に限定されないが、10以下が好ましく、7以下がより好ましい。 n が上記上限値以下であると、熔融粘度が高くなるのを抑制でき、熱伝導性シート硬化物の成形性を向上させることができる。

[0035] また、シアネート樹脂としては、下記一般式（II）で表わされるナフトールアラルキル型シアネート樹脂も好適に用いられる。下記一般式（II）で表わされるナフトールアラルキル型シアネート樹脂は、例えば、 α -ナフトールあるいは β -ナフトール等のナフトール類と p -キシリレングリコール、 α, α' -ジメトキシ- p -キシレン、1,4-ジ(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン等との反応により得られるナフトールアラルキル型フェノール樹脂とハロゲン化シアンとを縮合させて得られるものである。一般式（I

I) の繰り返し単位 n は 10 以下の整数であることが好ましい。繰り返し単位 n が 10 以下であると、より均一な熱伝導性シートを得ることができる。また、合成時に分子内重合が起こりにくく、水洗時の分液性が向上し、収量の低下を防止できる傾向がある。

[0036] [化2]



(式中、Rはそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を示し、 n は1以上10以下の整数を示す。)

[0037] また、シアネート樹脂は1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよく、1種類または2種類以上と、それらのプレポリマーとを併用してもよい。

[0038] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物(P)中に含まれるシアネート樹脂(A2)の含有量は、熱伝導性樹脂組成物(P)の全固形分100質量%に対し、2質量%以上25質量%以下が好ましく、5質量%以上20質量%以下がより好ましい。シアネート樹脂(A2)の含有量が上記下限値以上であると、得られる熱伝導性シート硬化物の絶縁性がより一層向上し、得られる熱伝導性シートの柔軟性および耐屈曲性を向上できるため、熱伝導性フィラー(B)を高充填することに起因する熱伝導性シートのハンドリング性の低下を抑制することができる。シアネート樹脂(A2)の含有量が上記上限値以下であると、得られる熱伝導性シート硬化物の耐湿性が向上する場合がある。

[0039] また、本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物(P)中に含まれるエポキシ樹脂(A1)およびシアネート樹脂(A2)の合計含有量は、熱伝導性樹脂組成物(P)の全固形分100質量%に対し、5質量%以上40質量%以下が好ましく、9質量%以上30質量%以下がより好ましい。エポキシ樹脂(

A 1) およびシアネート樹脂 (A 2) の合計含有量が上記下限値以上であると、熱伝導性シートのハンドリング性が向上し、熱伝導性シート硬化物を形成するのが容易となる。エポキシ樹脂 (A 1) およびシアネート樹脂 (A 2) の合計含有量が上記上限値以下であると、熱伝導性シート硬化物の強度や難燃性がより一層向上したり、熱伝導性シート硬化物の熱伝導性がより一層向上したりする。

[0040] (熱伝導性フィラー (B))

熱伝導性フィラー (B) としては、例えば、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素等が挙げられる。これらは 1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

熱伝導性フィラー (B) としては、本実施形態に係る熱伝導性シート硬化物の熱伝導性をより一層向上させる観点から、鱗片状窒化ホウ素の一次粒子を凝集させることにより形成される二次凝集粒子であることが好ましい。

[0041] 鱗片状窒化ホウ素を凝集させることにより形成される二次凝集粒子は、例えば、鱗片状窒化ホウ素を、スプレードライ法等を用いて凝集させたあと、これを焼成することにより形成することができる。焼成温度は、例えば、1200～2500℃である。

このように、鱗片状窒化ホウ素を焼結させて得られる二次凝集粒子を用いる場合には、エポキシ樹脂 (A 1) 中における熱伝導性フィラー (B) の分散性を向上させる観点から、エポキシ樹脂 (A 1) としてジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂が特に好ましい。

[0042] 鱗片状窒化ホウ素を凝集させることにより形成される二次凝集粒子の平均粒径は、例えば、5 μm 以上 180 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以上 100 μm 以下であることがより好ましい。これにより、熱伝導性と絶縁性のバランスにより一層優れた熱伝導性シート硬化物を実現することができる。

[0043] 上記二次凝集粒子を構成する鱗片状窒化ホウ素の一次粒子の平均長径は、好ましくは 0.01 μm 以上 40 μm 以下であり、より好ましくは 0.1 μm

m以上20 μ m以下である。これにより、熱伝導性と絶縁性のバランスにより一層優れた熱伝導性シート硬化物を実現することができる。

なお、この平均長径は電子顕微鏡写真により測定することができる。例えば、以下の手順で測定する。まず、二次凝集粒子をミクロトーム等で切断しサンプルを作製する。次いで、走査型電子顕微鏡により、数千倍に拡大した二次凝集粒子の断面写真を数枚撮影する。次いで、任意の二次凝集粒子を選択し、写真から鱗片状窒化ホウ素の一次粒子の長径を測定する。このとき、10個以上の一次粒子について長径を測定し、それらの平均値を平均長径とする。

[0044] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）中に含まれる熱伝導性フィラー（B）の含有量は、熱伝導性樹脂組成物（P）の全固形分100質量%に対し、50質量%以上92質量%以下であることが好ましく、55質量%以上88質量%以下であることがより好ましく、60質量%以上85質量%以下であることが特に好ましい。

熱伝導性フィラー（B）の含有量を上記下限値以上とすることにより、得られる熱伝導性シート硬化物における熱伝導性や機械的強度の向上をより効果的に図ることができる。一方で、熱伝導性フィラー（B）の含有量を上記上限値以下とすることにより、熱伝導性樹脂組成物（P）の成膜性や作業性を向上させ、得られる熱伝導性シートの膜厚の均一性をより一層良好なものとすることができる。

[0045] 本実施形態に係る熱伝導性フィラー（B）は、熱伝導性シート硬化物の熱伝導性をより一層向上させる観点から、上記二次凝集粒子に加えて、二次凝集粒子を構成する鱗片状窒化ホウ素の一次粒子とは別の鱗片状窒化ホウ素の一次粒子をさらに含むのが好ましい。この鱗片状窒化ホウ素の一次粒子の平均長径は、好ましくは0.01 μ m以上40 μ m以下であり、より好ましくは0.1 μ m以上30 μ m以下である。

これにより、熱伝導性と絶縁性のバランスにより一層優れた熱伝導性シート硬化物を実現することができる。

[0046] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）は、ワニス状の熱伝導性樹脂組成物（P）における熱伝導性フィラー（B）の沈降を抑制し、熱伝導性樹脂組成物（P）の保存安定性を向上させる観点から、シリカナノ粒子（C）をさらに含むことが好ましい。

動的光散乱法により測定される、シリカナノ粒子（C）の平均粒子径 D_{50} は、1 nm以上100 nm以下が好ましく、10 nm以上100 nm以下がより好ましく、10 nm以上70 nm以下が特に好ましい。シリカナノ粒子（C）の平均粒子径 D_{50} が上記範囲内であると、ワニス状の熱伝導性樹脂組成物（P）における熱伝導性フィラー（B）の沈降をより一層抑制することができる。

なお、シリカナノ粒子（C）の平均粒子径は、例えば、動的光散乱法により測定することができる。粒子を水中で超音波により分散させ動的光散乱法式粒度分布測定装置（H O R I B A製、L B - 5 5 0）により、粒子の粒度分布を体積基準で測定し、そのメディアン径（ D_{50} ）を平均粒子径とする。

[0047] また、シリカナノ粒子（C）の含有量は、熱伝導性樹脂組成物（P）の全固形分100質量%に対し、0.3質量%以上2.5質量%以下が好ましく、0.4質量%以上2.0質量%以下がより好ましく、0.5質量%以上1.8質量%以下が特に好ましい。

シリカナノ粒子（C）の含有量が上記範囲内であると、ワニス状の熱伝導性樹脂組成物（P）において、熱伝導性フィラー（B）の沈降がより一層抑制され、熱伝導性樹脂組成物（P）のハンドリング性および保存安定性をより一層向上させることができる。

[0048] シリカナノ粒子（C）の製造方法は、特に限定されないが、例えば、VMC（Vaporized Metal Combustion）法、PVS（Physical Vapor Synthesis）法等の燃焼法、破碎シリカを火炎溶融する溶融法、沈降法、ゲル法等が挙げられ、これらの中でもVMC法が特に好ましい。

上記VMC法とは、酸素含有ガス中で形成させた化学炎中にシリコン粉末を投入し、燃焼させた後、冷却することで、シリカ粒子を形成させる方法で

ある。上記VMC法では、投入するシリコン粉末の粒子径、投入量、火炎温度等を調整することにより、得られるシリカ粒子の粒子径を調整できるため、粒子径の異なるシリカ粒子を製造することができる。

シリカナノ粒子（C）としては、RX-200（日本アエロジル社製）、RX-50（日本アエロジル社製）、Sicastar 43-00-501（Micromod社製）、NSS-5N（トクヤマ社製）等の市販品を用いることもできる。

[0049]（柔軟性付与剤（D））

本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）は、フェノキシ樹脂および25℃において液状のエポキシ樹脂から選択される少なくとも一種の柔軟性付与剤（D）をさらに含んでもよく、フェノキシ樹脂および25℃において液状のエポキシ樹脂の両方を含むことが好ましい。これにより、熱伝導性シートの柔軟性および耐屈曲性を向上できるため、熱伝導性フィラー（B）を高充填することに起因する熱伝導性シートのハンドリング性の低下をより一層抑制することができる。

また、柔軟性付与剤（D）をさらに含むことにより、得られる熱伝導性シート硬化物の弾性率を低下させることが可能となり、その場合には熱伝導性シート硬化物の応力緩和力を向上させることができる。

[0050] また、柔軟性付与剤（D）を含むと、得られる熱伝導性シート硬化物中にボイド等が発生することを抑制できたり、得られる熱伝導性シートの厚みをより容易に調整できたり、熱伝導性シートの厚みの均一性を向上できたりする。また、熱伝導性シート硬化物と他の部材との密着性を向上できる。これらの相乗効果により、得られる半導体装置の絶縁信頼性をより一層高めることができる。

[0051] 25℃において液状のエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂

を用いるのが好ましい。これにより、熱伝導性シートのハンドリング性がさらに向上し、熱伝導性シートを半導体装置に適用する際にさらに容易に位置合わせを行うことができるとともに、熱伝導性シートの他の部材に対する密着性、さらに、熱伝導性シートの硬化後の機械特性を優れたものとすることができる。

[0052] フェノキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール骨格を有するフェノキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するフェノキシ樹脂、アントラセン骨格を有するフェノキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するフェノキシ樹脂、ビスフェノールアセトフェノン骨格を有するフェノキシ樹脂等が挙げられる。また、これらの骨格を複数種有した構造のフェノキシ樹脂を用いることもできる。

[0053] これらの中でも、ビスフェノールA型またはビスフェノールF型のフェノキシ樹脂を用いるのが好ましい。ビスフェノールA骨格とビスフェノールF骨格を両方有するフェノキシ樹脂を用いてもよい。

[0054] フェノキシ樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、 2.0×10^4 以上 8.0×10^4 以下が好ましい。

なお、フェノキシ樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の値である。

[0055] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）中に含まれる柔軟性付与剤（D）の含有量は、熱伝導性樹脂組成物（P）の全固形分100質量%に対し、好ましくは1質量%以上20質量%以下、より好ましくは2質量%以上15質量%以下である。

[0056] （硬化剤（E））

本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）は、さらに硬化剤（E）を含むのが好ましい。

硬化剤（E）としては、硬化触媒（E-1）およびフェノール系硬化剤（E-2）から選択される1種以上を用いることができる。

硬化触媒（E-1）としては、例えば、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸スズ、オクチル酸コバルト、ビスアセチルアセトナートコ

バルト（ⅠⅠ）、トリスアセチルアセトナートコバルト（ⅠⅠⅠ）等の有機金属塩；トリエチルアミン、トリブチルアミン、1，4－ジアザビシクロ〔2．2．2〕オクタン等の3級アミン類；2－フェニル－4－メチルイミダゾール、2－エチル－4－メチルイミダゾール、2，4－ジエチルイミダゾール、2－フェニル－4－メチル－5－ヒドロキシイミダゾール、2－フェニル－4，5－ジヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類；トリフェニルホスフィン、トリーp－トリルホスフィン、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボラン、1，2－ビス－（ジフェニルホスフィノ）エタン等の有機リン化合物；フェノール、ビスフェノールA、ノニルフェノール等のフェノール化合物；酢酸、安息香酸、サリチル酸、p－トルエンスルホン酸等の有機酸；等、またはこの混合物が挙げられる。硬化触媒（E－1）として、これらの中の誘導体も含めて1種類を単独で用いることもできるし、これらの誘導体も含めて2種類以上を併用したりすることもできる。

本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）中に含まれる硬化触媒（E－1）の含有量は、特に限定されないが、熱伝導性樹脂組成物（P）の全固形分100質量%に対し、0．001質量%以上1質量%以下が好ましい。

[0057] また、フェノール系硬化剤（E－2）としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、アミノトリアジンノボラック樹脂、ノボラック樹脂、トリスフェニルメタン型のフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂等の変性フェノール樹脂；フェニレン骨格及び／又はビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂、フェニレン骨格及び／又はビフェニレン骨格を有するナフトールアラルキル樹脂等のアラルキル型樹脂；ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール化合物；レゾール型フェノール樹脂等が挙げられ、これらは1種類を単独で用いても2種類以上を併用してもよい。

これらの中でも、ガラス転移温度の向上及び線膨張係数の低減の観点から

、フェノール系硬化剤（E-2）がノボラック型フェノール樹脂またはレゾール型フェノール樹脂が好ましい。

フェノール系硬化剤（E-2）の含有量は、特に限定されないが、熱伝導性樹脂組成物（P）の全固形分100質量%に対し、1質量%以上30質量%以下が好ましく、5質量%以上15質量%以下がより好ましい。

[0058] （カップリング剤（F））

さらに、本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）は、カップリング剤（F）を含んでもよい。

カップリング剤（F）は、エポキシ樹脂（A1）やシアネート樹脂（A2）と熱伝導性フィラー（B）との界面の濡れ性を向上させることができる。

[0059] カップリング剤（F）としては、通常用いられるものなら何でも使用できるが、具体的にはエポキシシランカップリング剤、カチオニックシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤およびシリコンオイル型カップリング剤の中から選ばれる1種以上のカップリング剤を使用することが好ましい。

カップリング剤（F）の添加量は熱伝導性フィラー（B）の比表面積に依存するので、特に限定されないが、熱伝導性フィラー（B）100質量部に対して0.1質量部以上10質量部以下が好ましく、特に0.5質量部以上7質量部以下が好ましい。

[0060] （その他の成分）

本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）には、本発明の効果を損なわない範囲で、酸化防止剤、レベリング剤等を含むことができる。

[0061] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）により形成される熱伝導性シートの平面形状は、特に限定されず、放熱部材や発熱体等の形状に合わせて適宜選択することが可能であるが、例えば、矩形とすることができる。熱伝導性シート硬化物の膜厚は、50 μm 以上250 μm 以下であることが好ましい。これにより、機械的強度や耐熱性の向上を図りつつ、発熱体からの熱をより効果的に放熱部材へ伝えることができる。さらに、熱伝導材の放熱性

と絶縁性のバランスがより一層優れる。

[0062] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）および熱伝導性シートは、例えば、次のようにして作製することができる。

まず、上述の各成分を溶媒へ添加して、ワニス状の樹脂組成物を得る。本実施形態においては、例えば、溶媒中にエポキシ樹脂（A 1）およびシアネート樹脂（A 2）等を添加して樹脂ワニスを作製したのち、当該樹脂ワニスへ熱伝導性フィラー（B）を入れて三本ロール等を用いて混練することによりワニス状の樹脂組成物を得ることができる。これにより、熱伝導性フィラー（B）をより均一に、エポキシ樹脂（A 1）およびシアネート樹脂（A 2）中へ分散させることができる。

上記溶媒としては特に限定されないが、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン等が挙げられる。

[0063] 次いで、ワニス状の樹脂組成物に対しエージングを行い、熱伝導性樹脂組成物（P）が得られる。エージングにより、得られる熱伝導性シート硬化物について、熱伝導性や絶縁性、柔軟性等を向上させることができる。これは、エージングによって熱伝導性フィラー（B）のエポキシ樹脂（A 1）およびシアネート樹脂（A 2）に対する親和性が上昇すること等が要因として推定される。エージングは、例えば、30～80℃、8～25時間、好ましくは12～24時間、0.1～1.0MPaの条件により行うことができる。

[0064] 次いで、ワニス状の熱伝導性樹脂組成物（P）をシート状に成形して、熱伝導性シートを形成する。本実施形態においては、例えば、基材上にワニス状の熱伝導性樹脂組成物（P）を塗布した後、これを熱処理して乾燥することにより熱伝導性シートを得ることができる。基材としては、例えば、放熱部材やリードフレーム、銅箔やアルミ箔などの金属箔、樹脂フィルム等が挙げられる。また、熱伝導性樹脂組成物（P）を乾燥するための熱処理は、例えば、80～150℃、5分～1時間の条件において行われる。熱伝導性シートの膜厚は、例えば、60μm以上500μm以下である。

[0065] 次に、本実施形態に係る半導体装置について説明する。図１は、本発明の一実施形態に係る半導体装置１００の断面図である。

[0066] 以下においては、説明を簡単にするため、半導体装置１００の各構成要素の位置関係（上下関係等）が各図に示す関係であるものとして説明を行う場合がある。ただし、この説明における位置関係は、半導体装置１００の使用時や製造時の位置関係とは無関係である。

[0067] 本実施形態では、金属板がヒートシンクである例を説明する。本実施形態に係る半導体装置１００は、ヒートシンク１３０と、ヒートシンク１３０の第１面１３１側に設けられた半導体チップ１１０と、ヒートシンク１３０の第１面１３１とは反対側の第２面１３２に接合された熱伝導材１４０と、半導体チップ１１０およびヒートシンク１３０を封止している封止樹脂１８０と、を備えている。そして、熱伝導材１４０が本実施形態に係る熱伝導性シートにより形成されている。

以下、詳細に説明する。

[0068] 半導体装置１００は、例えば、上記の構成の他に、導電層１２０、金属層１５０、リード１６０およびワイヤ（金属配線）１７０を有する。

[0069] 半導体チップ１１０の上面１１１には図示しない電極パターンが形成され、半導体チップ１１０の下面１１２には図示しない導電パターンが形成されている。半導体チップ１１０の下面１１２は、銀ペースト等の導電層１２０を介してヒートシンク１３０の第１面１３１に固着されている。半導体チップ１１０の上面１１１の電極パターンは、ワイヤ１７０を介してリード１６０の電極１６１に対して電氣的に接続されている。

[0070] ヒートシンク１３０は、金属により構成されている。

[0071] 封止樹脂１８０は、半導体チップ１１０およびヒートシンク１３０の他に、ワイヤ１７０と、導電層１２０と、リード１６０の一部分ずつと、を内部に封止している。各リード１６０の他の一部分ずつは、封止樹脂１８０の側面より、該封止樹脂１８０の外部に突出している。本実施形態の場合、例えば、封止樹脂１８０の下面１８２とヒートシンク１３０の第２面１３２とが

互いに同一平面上に位置している。

[0072] 熱伝導材 140 の上面 141 は、ヒートシンク 130 の第 2 面 132 と、封止樹脂 180 の下面 182 と、に対して貼り付けられている。つまり、封止樹脂 180 は、ヒートシンク 130 の周囲において熱伝導材 140 のヒートシンク 130 側の面（上面 141）に接している。

[0073] 熱伝導材 140 の下面 142 には、金属層 150 の上面 151 が固着されている。すなわち、金属層 150 の一方の面（上面 151）は、熱伝導材 140 におけるヒートシンク 130 側とは反対側の面（下面 142）に対して固着されている。

[0074] 平面視において、金属層 150 の上面 151 の外形線と、熱伝導材 140 におけるヒートシンク 130 側とは反対側の面（下面 142）の外形線と、が重なっていることが好ましい。

[0075] また、金属層 150 は、その一方の面（上面 151）に対する反対側の面（下面 152）の全面が封止樹脂 180 から露出している。なお、本実施形態の場合、上記のように、熱伝導材 140 は、その上面 141 が、ヒートシンク 130 の第 2 面 132 および封止樹脂 180 の下面 182 に貼り付けられているため、熱伝導材 140 は、その上面 141 を除き、封止樹脂 180 の外部に露出している。そして、金属層 150 は、その全体が封止樹脂 180 の外部に露出している。

[0076] なお、ヒートシンク 130 の第 2 面 132 および第 1 面 131 は、例えば、それぞれ平坦に形成されている。

[0077] 半導体装置 100 の実装床面積は、特に限定されないが、一例として、 $10 \times 10 \text{ mm}$ 以上 $100 \times 100 \text{ mm}$ 以下とすることができる。ここで、半導体装置 100 の実装床面積とは、金属層 150 の下面 152 の面積である。

[0078] また、一のヒートシンク 130 に搭載された半導体チップ 110 の数は、特に限定されない。1 つであってもよいし、複数であってもよい。例えば、3 つ以上（6 個等）とすることもできる。すなわち、一例として、一のヒ-

トシンク 130 の第 1 面 131 側に 3 つ以上の半導体チップ 110 が設けられ、封止樹脂 180 はこれら 3 つ以上の半導体チップ 110 を一括して封止してもよい。

[0079] 半導体装置 100 は、例えば、パワー半導体装置である。この半導体装置 100 は、例えば、封止樹脂 180 内に 2 つの半導体チップ 110 が封止された 2 in 1、封止樹脂 180 内に 6 つの半導体チップ 110 が封止された 6 in 1 または封止樹脂 180 内に 7 つの半導体チップ 110 が封止された 7 in 1 の構成とすることができる。

[0080] 次に、本実施形態に係る半導体装置 100 を製造する方法の一例を説明する。

[0081] 先ず、ヒートシンク 130 および半導体チップ 110 を準備し、銀ペースト等の導電層 120 を介して、半導体チップ 110 の下面 112 をヒートシンク 130 の第 1 面 131 に固着する。

[0082] 次に、リード 160 を含むリードフレーム（全体図示略）を準備し、半導体チップ 110 の上面 111 の電極パターンとリード 160 の電極 161 とをワイヤ 170 を介して相互に電氣的に接続する。

[0083] 次に、半導体チップ 110 と、導電層 120 と、ヒートシンク 130 と、ワイヤ 170 と、リード 160 の一部分ずつと、を封止樹脂 180 により一括して封止する。

[0084] 次に、熱伝導材 140 を準備し、この熱伝導材 140 の上面 141 を、ヒートシンク 130 の第 2 面 132 と、封止樹脂 180 の下面 182 と、に対して貼り付ける。更に、金属層 150 の一方の面（上面 151）を、熱伝導材 140 におけるヒートシンク 130 側とは反対側の面（下面 142）に対して固着する。なお、熱伝導材 140 をヒートシンク 130 および封止樹脂 180 に対して貼り付ける前に、予め熱伝導材 140 の下面 142 に金属層 150 を固着しておいてもよい。

次に、各リード 160 をリードフレームの枠体（図示略）から切断する。こうして、図 1 に示すような構造の半導体装置 100 が得られる。

[0085] 以上のような実施形態によれば、半導体装置１００は、ヒートシンク１３０と、ヒートシンク１３０の第１面１３１側に設けられた半導体チップ１１０と、ヒートシンク１３０の第１面１３１とは反対側の第２面１３２に貼り付けられた絶縁性の熱伝導材１４０と、半導体チップ１１０およびヒートシンク１３０を封止している封止樹脂１８０と、を備えている。

[0086] 上述のように、半導体装置のパッケージがある程度よりも小さい場合には熱伝導材の絶縁性の悪化が問題として顕在化しなくても、半導体装置のパッケージが大面積となるほど、熱伝導材の面内で電界が最も集中する箇所での電界が強くなる。このため、熱伝導材の僅かな膜厚の変動による絶縁性の悪化も、問題として顕在化する可能性があると考えられる。

これに対し、本実施形態に係る半導体装置１００は、例えば、その実装床面積が１０×１０ｍｍ以上１００×１００ｍｍ以下の大型のパッケージであったとしても、上記の構造の熱伝導材１４０を備えることにより、十分な絶縁信頼性を得ることが期待できる。

[0087] また、本実施形態に係る半導体装置１００は、例えば、一のヒートシンク１３０の第１面１３１側に３つ以上の半導体チップ１１０が設けられ、これら３つ以上の半導体チップを封止樹脂１８０が一括して封止している構造のものであったとしても、すなわち、半導体装置１００が大型のパッケージであったとしても、上記の構造の熱伝導材１４０を備えることにより、十分な絶縁信頼性を得ることが期待できる。

[0088] また、熱伝導材１４０におけるヒートシンク１３０側とは反対側の面（下面１４２）に対して一方の面（上面１５１）が固着された金属層１５０を半導体装置１００が更に備える場合、この金属層１５０によって好適に放熱することができるため、半導体装置１００の放熱性が向上する。

[0089] また、金属層１５０の上面１５１が熱伝導材１４０の下面１４２よりも小さいと、熱伝導材１４０の下面１４２が外部に露出し、異物等の突起物により熱伝導材１４０にクラックが発生する懸念が生じる。一方、金属層１５０の上面１５１が熱伝導材１４０の下面１４２よりも大きいと金属層１５０の

端部が宙に浮いたような格好になり、製造工程での取り扱いの際等において、金属層 150 が剥がれてしまう可能性がある。

これに対し、平面視において、金属層 150 の上面 151 の外形線と、熱伝導材 140 の下面 142 の外形線と、が重なっている構造とすることにより、熱伝導材 140 におけるクラックの発生および金属層 150 の剥離を抑制することができる。

[0090] また、金属層 150 の下面 152 の全面が封止樹脂 180 から露出しているので、金属層 150 の下面 152 の全面での放熱が可能となり、半導体装置 100 の高い放熱性が得られる。

[0091] 図 2 は、本発明の一実施形態に係る半導体装置 100 の断面図である。この半導体装置 100 は、以下に説明する点で、図 1 に示した半導体装置 100 と相違し、その他の点では、図 1 に示した半導体装置 100 と同様に構成されている。

[0092] 本実施形態の場合、熱伝導材 140 は、封止樹脂 180 内に封止されている。また、金属層 150 も、その下面 152 を除き、封止樹脂 180 内に封止されている。そして、金属層 150 の下面 152 と、封止樹脂 180 の下面 182 とが互いに同一平面上に位置している。

[0093] なお、図 2 には、ヒートシンク 130 の第 1 面 131 に少なくとも 2 つ以上の半導体チップ 110 が搭載されている例が示されている。これら半導体チップ 110 の上面 111 の電極パターンどうしが、ワイヤ 170 を介して相互に電氣的に接続されている。第 1 面 131 には、例えば、合計 6 つの半導体チップ 110 が搭載されている。すなわち、例えば、2 つずつの半導体チップ 110 が、図 2 の奥行き方向において 3 列に配置されている。

[0094] なお、上記の図 1 または図 2 に示した半導体装置 100 を基板（図示略）上に搭載することにより、基板と、半導体装置 100 と、を備えるパワーモジュールが得られる。

[0095] [第二発明]

以下、第二発明に係る実施形態について説明する。

はじめに、本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）について説明する。

[0096] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）は、エポキシ樹脂（A1）と、熱伝導性フィラー（B）と、シリカナノ粒子（C）と、を含む。

そして、動的光散乱法により測定される、シリカナノ粒子（C）の平均粒子径 D_{50} が1 nm以上100 nm以下であり、シリカナノ粒子（C）の含有量が、熱伝導性樹脂組成物（P）の全固形分100質量%に対し、0.3質量%以上2.5質量%以下であり、熱伝導性フィラー（B）は、鱗片状窒化ホウ素の一次粒子により構成されている二次凝集粒子を含む。

[0097] 本実施形態によれば、上記構成を備えることにより、保存安定性に優れた熱伝導性樹脂組成物（P）が得られる。

なお、本実施形態において、シート状で、かつ、熱伝導性樹脂組成物（P）を半硬化してなる、Bステージ状態の熱伝導性樹脂組成物（P）を「熱伝導性シート」と呼ぶ。また、熱伝導性シートを硬化させたものを「熱伝導性シート硬化物」と呼ぶ。また、熱伝導性シートを半導体装置に適用し、硬化させたものを「熱伝導材」と呼ぶ。

[0098] 熱伝導材は、例えば、半導体装置内の高熱伝導性が要求される接合界面に設けられ、発熱体から放熱体への熱伝導を促進する。これにより、半導体チップ等における特性変動に起因した故障を抑え、半導体装置の安定性の向上が図られている。

本実施形態に係る熱伝導性シートを適用した半導体装置の一例としては、例えば、半導体チップがヒートシンク（金属板）上に設けられており、ヒートシンクの半導体チップが接合された面とは反対側の面に、熱伝導材が設けられた構造が挙げられる。

また、本実施形態に係る熱伝導性シートを適用した半導体装置の他の例としては、熱伝導材と、熱伝導材の一方の面に接合した半導体チップと、上記熱伝導材の上記一方の面と反対側の面に接合した金属部材と、上記熱伝導材、上記半導体チップおよび上記金属部材を封止する封止樹脂と、を備えるも

のが挙げられる。

[0099] 本発明者の検討によれば、半導体装置を構成する熱伝導材の形成に用いられる従来の樹脂ワニスは、熱伝導性フィラーが沈降しやすいため、保存安定性に改善の余地があることが明らかになった。

そこで、本発明者は、上記事情に鑑みて鋭意検討した結果、熱伝導性樹脂組成物（P）にエポキシ樹脂（A1）と、鱗片状窒化ホウ素の一次粒子により構成されている二次凝集粒子を含む熱伝導性フィラー（B）と、を組み合わせさせて含ませつつ、さらに平均粒子径 D_{50} が特定の範囲にあるシリカナノ粒子（C）を特定量含ませることにより、保存安定性に優れた熱伝導性樹脂組成物が得られることを見出した。

[0100] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）において、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、周波数 1 Hz の条件で動的粘弾性測定により測定される、当該熱伝導性樹脂組成物（P）の硬化物のガラス転移温度が好ましくは 175°C 以上であり、より好ましくは 190°C 以上である。上記ガラス転移温度の上限値は特に限定されないが、例えば、 300°C 以下である。

ここで、熱伝導性樹脂組成物（P）の硬化物のガラス転移温度は、例えば、次のように測定できる。まず、熱伝導性樹脂組成物（P）を 100°C 、30分間熱処理することにより膜厚が $400\mu\text{m}$ のBステージ状の熱伝導性シートを作製する。次いで、上記熱伝導性シートを 180°C 、 10 MPa で40分間熱処理して熱伝導性シート硬化物を得る。次いで、得られた硬化物のガラス転移温度（ T_g ）を、DMA（動的粘弾性測定）により昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、周波数 1 Hz の条件で測定する。

ガラス転移温度が上記下限値以上であると、導電性成分の運動開放をより一層抑制できるため、温度上昇に起因して硬化物の絶縁性の低下をより一層抑制できる。その結果、より一層絶縁信頼性に優れた半導体装置を実現できる。

ガラス転移温度は熱伝導性樹脂組成物（P）を構成する各成分の種類や配合割合、および熱伝導性樹脂組成物（P）の調製方法を適切に調節すること

により制御することができる。

[0101] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）において、当該熱伝導性樹脂組成物（P）の硬化物の50℃での貯蔵弾性率E'が好ましくは12GPa以上50GPa以下であり、より好ましくは15GPa以上35GPa以下である。

貯蔵弾性率E'が上記範囲内であると、得られる硬化物の剛性が適度となり、環境温度に変化が生じて、部材間で生じる線膨張係数差に起因して発生する応力を上記硬化物で安定的に緩和することができる。これにより、各部材間の接合信頼性をより一層高めることができる。

ここで、50℃での貯蔵弾性率E'は、例えば、次のように測定できる。まず、熱伝導性樹脂組成物（P）を100℃、30分間熱処理することにより膜厚が400μmのBステージ状の熱伝導性シートを作製する。次いで、上記熱伝導性シートを180℃、10MPaで40分間熱処理して熱伝導性シート硬化物を得る。次いで、得られた硬化物の50℃での貯蔵弾性率E'を、DMA（動的粘弾性測定）により測定する。ここで、貯蔵弾性率E'は、熱伝導性シート硬化物に引張り荷重をかけて、周波数1Hz、昇温速度5～10℃/分で25℃から300℃で測定した際の、50℃での貯蔵弾性率の値である。

本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）の硬化物の50℃での貯蔵弾性率E'は、熱伝導性樹脂組成物（P）を構成する各成分の種類や配合割合、および熱伝導性樹脂組成物（P）の調製方法を適切に調節することにより制御することが可能である。

[0102] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）において、得られる熱伝導性シート硬化物の放熱性をより一層向上させる観点から、下記熱伝導率試験により測定される25℃での熱伝導率が好ましくは3W/(m・k)以上、より好ましくは10W/(m・k)以上である。

<熱伝導率試験>

熱伝導性樹脂組成物（P）を100℃、30分間熱処理することにより膜

厚が400 μm のBステージ状の熱伝導性シートを作製する。次いで、上記熱伝導性シートを180℃、10MPaで40分間熱処理して熱伝導性シート硬化物を得る。次いで、レーザーフラッシュ法を用いて上記熱伝導性シート硬化物の厚み方向の熱伝導率を測定する。

[0103] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物(P)において、JIS K6911に準拠し、印加電圧1000Vで電圧印加後1分後に測定される、当該熱伝導性樹脂組成物(P)の硬化物の175℃での体積抵抗率が好ましくは $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ 以上であり、より好ましくは $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ 以上である。175℃での体積抵抗率の上限値は特に限定されないが、例えば、 $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ 以下である。

ここで、熱伝導性樹脂組成物(P)の硬化物の175℃での体積抵抗率は、例えば、次のように測定できる。まず、熱伝導性樹脂組成物(P)を100℃、30分間熱処理することにより膜厚が400 μm のBステージ状の熱伝導性シートを作製する。次いで、上記熱伝導性シートを180℃、10MPaで40分間熱処理して熱伝導性シート硬化物を得る。次いで、JIS K6911に準拠し、得られた硬化物の体積抵抗率を印加電圧1000Vで電圧印加後、1分後に測定する。

ここで、175℃での体積抵抗率は、熱伝導性シート硬化物における高温での絶縁性の指標を表している。すなわち、175℃での体積抵抗率が高いほど、高温での絶縁性が優れることを意味する。

本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物(P)の硬化物の175℃での体積抵抗率は、熱伝導性樹脂組成物(P)を構成する各成分の種類や配合割合、および熱伝導性樹脂組成物(P)の調製方法を適切に調節することにより制御することが可能である。

[0104] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物(P)により形成される熱伝導材は、例えば、半導体チップ等の発熱体と当該発熱体を搭載するリードフレーム、配線基板(インターポーザ)等の基板との間、あるいは、当該基板とヒートシンク等の放熱部材との間に設けられる。これにより、半導体装置の絶縁

性を保ちつつ、上記発熱体から生じる熱を、半導体装置の外部へ効果的に放散させることができる。このため、半導体装置の信頼性を向上させることが可能となる。

[0105] 以下、熱伝導性樹脂組成物（P）を構成する各成分について説明する。

本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）は、エポキシ樹脂（A1）と、熱伝導性フィラー（B）と、シリカナノ粒子（C）と、を含む。

[0106] （エポキシ樹脂（A1））

エポキシ樹脂（A1）としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールM型エポキシ樹脂（4，4′－（1，3－フェニレンジイソプリジエン）ビスフェノール型エポキシ樹脂）、ビスフェノールP型エポキシ樹脂（4，4′－（1，4－フェニレンジイソプリジエン）ビスフェノール型エポキシ樹脂）、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂（4，4′－シクロヘキシジエンビスフェノール型エポキシ樹脂）等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、テトラフェノール基エタン型ノボラック型エポキシ樹脂、縮合環芳香族炭化水素構造を有するノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂；キシリレン型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂等のアリールアルキレン型エポキシ樹脂；ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレンジオール型エポキシ樹脂、2官能ないし4官能エポキシ型ナフタレン樹脂、ビナフチル型エポキシ樹脂、ナフタレンアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂等のナフタレン型エポキシ樹脂；アントラセン型エポキシ樹脂；フェノキシ型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂；ノルボルネン型エポキシ樹脂；アダマンタン骨格を有するエポキシ樹脂；フルオレン型エポキシ樹脂；フェノールアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。

なお、本実施形態において、エポキシ樹脂（A1）から後述する25℃に

において液状のエポキシ樹脂は除かれる。

[0107] これらの中でも、エポキシ樹脂（A 1）としては、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、アダマンタン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノールアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂、ナフタレンアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂等が好ましい。

エポキシ樹脂（A 1）として、これらの中の 1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を併用してもよい。

このようなエポキシ樹脂（A 1）を使用することで、熱伝導性シート硬化物のガラス転移温度を高くするとともに、熱伝導性シート硬化物の放熱性および絶縁性を向上させることができる。

[0108] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）中に含まれるエポキシ樹脂（A 1）の含有量は、熱伝導性樹脂組成物（P）の全固形分 100 質量%に対し、0.5 質量%以上 15 質量%以下が好ましく、1 質量%以上 12 質量%以下がより好ましい。エポキシ樹脂（A 1）の含有量が上記下限値以上であると、相対的にシアネート樹脂（A 2）の含有量が減少し、耐湿性が向上する場合がある。エポキシ樹脂（A 1）の含有量が上記上限値以下であると、ハンドリング性が向上し、熱伝導性シート硬化物を形成するのが容易となる。

なお、本実施形態において、熱伝導性樹脂組成物（P）の全固形分とは当該熱伝導性樹脂組成物（P）を加熱硬化した際に固形分として残るものであり、例えば、溶剤等加熱により揮発する成分は除かれる。一方で、25℃において液状のエポキシ樹脂、カップリング剤等の液状成分は、加熱硬化した際に熱伝導性樹脂組成物（P）の固形分に取り込まれるため全固形分に含まれる。

[0109] （シアネート樹脂（A 2））

本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）は、得られる熱伝導性シート硬化物の絶縁性を向上させる観点から、さらにシアネート樹脂（A 2）を含

んでもよい。シアネート樹脂（A 2）としては、第一発明で挙げたものと同様のものを挙げるができる。ここでは説明を省略する。

[0110] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）中に含まれるシアネート樹脂（A 2）の含有量は、熱伝導性樹脂組成物（P）の全固形分 100 質量%に対し、2 質量%以上 25 質量%以下が好ましく、5 質量%以上 20 質量%以下がより好ましい。シアネート樹脂（A 2）の含有量が上記下限値以上であると、得られる熱伝導性シート硬化物の絶縁性がより一層向上し、得られる熱伝導性シートの柔軟性および耐屈曲性を向上できるため、熱伝導性フィラー（B）を高充填することに起因する熱伝導性シートのハンドリング性の低下を抑制することができる。シアネート樹脂（A 2）の含有量が上記上限値以下であると、得られる熱伝導性シート硬化物の耐湿性が向上する場合がある。

[0111] また、本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）中に含まれるエポキシ樹脂（A 1）およびシアネート樹脂（A 2）の合計含有量は、熱伝導性樹脂組成物（P）の全固形分 100 質量%に対し、5 質量%以上 40 質量%以下が好ましく、9 質量%以上 30 質量%以下がより好ましい。エポキシ樹脂（A 1）およびシアネート樹脂（A 2）の合計含有量が上記下限値以上であると、熱伝導性シートのハンドリング性が向上し、熱伝導性シート硬化物を形成するのが容易となる。エポキシ樹脂（A 1）およびシアネート樹脂（A 2）の合計含有量が上記上限値以下であると、熱伝導性シート硬化物の強度や難燃性がより一層向上したり、熱伝導性シート硬化物の熱伝導性がより一層向上したりする。

[0112] （熱伝導性フィラー（B））

熱伝導性フィラー（B）としては、例えば、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素等が挙げられる。これらは 1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

熱伝導性フィラー（B）としては、本実施形態に係る熱伝導性シート硬化物の熱伝導性を向上させる観点から、鱗片状窒化ホウ素の一次粒子を凝集さ

せることにより形成される二次凝集粒子を含む。

- [0113] 鱗片状窒化ホウ素を凝集させることにより形成される二次凝集粒子は、例えば、鱗片状窒化ホウ素を、スプレードライ法等を用いて凝集させたあと、これを焼成することにより形成することができる。焼成温度は、例えば、1200～2500℃である。

このように、鱗片状窒化ホウ素を焼結させて得られる二次凝集粒子を用いる場合には、エポキシ樹脂（A1）中における熱伝導性フィラー（B）の分散性を向上させる観点から、エポキシ樹脂（A1）としてジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂が特に好ましい。

- [0114] 鱗片状窒化ホウ素を凝集させることにより形成される二次凝集粒子の平均粒径は、例えば、5 μm 以上180 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以上100 μm 以下であることがより好ましい。これにより、熱伝導性と絶縁性のバランスにより一層優れた熱伝導性シート硬化物を実現することができる。

- [0115] 上記二次凝集粒子を構成する鱗片状窒化ホウ素の一次粒子の平均長径は、好ましくは0.01 μm 以上40 μm 以下であり、より好ましくは0.1 μm 以上20 μm 以下である。これにより、熱伝導性と絶縁性のバランスにより一層優れた熱伝導性シート硬化物を実現することができる。

なお、この平均長径は電子顕微鏡写真により測定することができる。例えば、以下の手順で測定する。まず、二次凝集粒子をミクロトーム等で切断しサンプルを作製する。次いで、走査型電子顕微鏡により、数千倍に拡大した二次凝集粒子の断面写真を数枚撮影する。次いで、任意の二次凝集粒子を選択し、写真から鱗片状窒化ホウ素の一次粒子の長径を測定する。このとき、10個以上の一次粒子について長径を測定し、それらの平均値を平均長径とする。

- [0116] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）中に含まれる熱伝導性フィラー（B）の含有量は、熱伝導性樹脂組成物（P）の全固形分100質量%に対し、50質量%以上92質量%以下であることが好ましく、55質量%以

上88質量%以下であることがより好ましく、60質量%以上85質量%以下であることが特に好ましい。

熱伝導性フィラー（B）の含有量を上記下限値以上とすることにより、得られる熱伝導性シート硬化物における熱伝導性や機械的強度の向上をより効果的に図ることができる。一方で、熱伝導性フィラー（B）の含有量を上記上限値以下とすることにより、熱伝導性樹脂組成物（P）の成膜性や作業性を向上させ、得られる熱伝導性シートの膜厚の均一性をより一層良好なものとすることができる。

[0117] 本実施形態に係る熱伝導性フィラー（B）は、熱伝導性シート硬化物の熱伝導性をより一層向上させる観点から、上記二次凝集粒子に加えて、二次凝集粒子を構成する鱗片状窒化ホウ素の一次粒子とは別の鱗片状窒化ホウ素の一次粒子をさらに含むのが好ましい。この鱗片状窒化ホウ素の一次粒子の平均長径は、好ましくは0.01 μm 以上40 μm 以下であり、より好ましくは0.1 μm 以上30 μm 以下である。

これにより、熱伝導性と絶縁性のバランスにより一層優れた熱伝導性シート硬化物を実現することができる。

[0118] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）は、ワニス状の熱伝導性樹脂組成物（P）における熱伝導性フィラー（B）の沈降を抑制し、熱伝導性樹脂組成物（P）の保存安定性を向上させる観点から、シリカナノ粒子（C）を含む。

動的光散乱法により測定される、シリカナノ粒子（C）の平均粒子径 D_{50} は、1 nm以上100 nm以下であり、10 nm以上100 nm以下が好ましく、10 nm以上70 nm以下が特に好ましい。シリカナノ粒子（C）の平均粒子径 D_{50} が上記範囲内であると、ワニス状の熱伝導性樹脂組成物（P）における熱伝導性フィラー（B）の沈降をより一層抑制することができる。

なお、シリカナノ粒子（C）の平均粒子径は、例えば、動的光散乱法により測定することができる。粒子を水中で超音波により分散させ動的光散乱法

式粒度分布測定装置（H O R I B A 製、L B - 5 5 0）により、粒子の粒度分布を体積基準で測定し、そのメディアン径（ D_{50} ）を平均粒子径とする。

[0119] また、シリカナノ粒子（C）の含有量は、熱伝導性樹脂組成物（P）の全固形分 1 0 0 質量％に対し、0. 3 質量％以上 2. 5 質量％以下であり、0. 4 質量％以上 2. 0 質量％以下が好ましく、0. 5 質量％以上 1. 8 質量％以下がより好ましい。

シリカナノ粒子（C）の含有量が上記範囲内であると、ワニス状の熱伝導性樹脂組成物（P）において、熱伝導性フィラー（B）の沈降が抑制され、熱伝導性樹脂組成物（P）のハンドリング性および保存安定性をより一層向上させることができる。

[0120] シリカナノ粒子（C）の製造方法は、特に限定されないが、例えば、VMC（Vaporized Metal Combustion）法、PVS（Physical Vapor Synthesis）法等の燃焼法、破碎シリカを火炎溶融する溶融法、沈降法、ゲル法等が挙げられ、これらの中でもVMC法が特に好ましい。

上記VMC法とは、酸素含有ガス中で形成させた化学炎中にシリコン粉末を投入し、燃焼させた後、冷却することで、シリカ粒子を形成させる方法である。上記VMC法では、投入するシリコン粉末の粒子径、投入量、火炎温度等を調整することにより、得られるシリカ粒子の粒子径を調整できるため、粒子径の異なるシリカ粒子を製造することができる。

シリカナノ粒子（C）としては、RX-200（日本アエロジル社製）、RX-50（日本アエロジル社製）、NSS-5N（トクヤマ社製）、S i c a s t a r 4 3 - 0 0 - 5 0 1（Micromod社製）等の市販品を用いることもできる。

[0121] （柔軟性付与剤（D））

本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）は、フェノキシ樹脂および 2 5℃において液状のエポキシ樹脂から選択される少なくとも一種の柔軟性付与剤（D）をさらに含んでもよく、フェノキシ樹脂および 2 5℃において液状のエポキシ樹脂の両方を含むことが好ましい。これにより、熱伝導性シート

の柔軟性および耐屈曲性を向上できるため、熱伝導性フィラー（Ｂ）を高充填することに起因する熱伝導性シートのハンドリング性の低下を抑制することができる。

また、柔軟性付与剤（Ｄ）をさらに含むことにより、得られる熱伝導性シート硬化物の弾性率を低下させることが可能となり、その場合には熱伝導性シート硬化物の応力緩和力を向上させることができる。

[0122] また、柔軟性付与剤（Ｄ）を含むと、得られる熱伝導性シート硬化物中にボイド等が発生することを抑制できたり、得られる熱伝導性シートの厚みをより容易に調整できたり、熱伝導性シートの厚みの均一性を向上できたりする。また、熱伝導性シート硬化物と他の部材との密着性を向上できる。これらの相乗効果により、得られる半導体装置の絶縁信頼性をより一層高めることができる。

[0123] フェノキシ樹脂および２５℃において液状のエポキシ樹脂としては、第一発明で挙げたものと同様のものを挙げることができる。ここでは説明を省略する。

[0124] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（Ｐ）中に含まれる柔軟性付与剤（Ｄ）の含有量は、熱伝導性樹脂組成物（Ｐ）の全固形分１００質量％に対し、好ましくは１質量％以上２０質量％以下、より好ましくは２質量％以上１５質量％以下である。

[0125] （硬化剤（Ｅ））

本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（Ｐ）は、さらに硬化剤（Ｅ）を含むのが好ましい。

硬化剤（Ｅ）としては、硬化触媒（Ｅ－１）およびフェノール系硬化剤（Ｅ－２）から選択される１種以上を用いることができる。

硬化触媒（Ｅ－１）としては、例えば、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸スズ、オクチル酸コバルト、ビスアセチルアセトナートコバルト（ＩＩ）、トリスアセチルアセトナートコバルト（ＩＩＩ）等の有機金属塩；トリエチルアミン、トリブチルアミン、１，４－ジアザビシクロ〔

2. 2. 2] オクタン等の3級アミン類；2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2, 4-ジエチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類；トリフェニルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボラン、1, 2-ビス-（ジフェニルホスフィノ）エタン等の有機リン化合物；フェノール、ビスフェノールA、ノニルフェノール等のフェノール化合物；酢酸、安息香酸、サリチル酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸；等、またはこの混合物が挙げられる。硬化触媒（E-1）として、これらの中の誘導体も含めて1種類を単独で用いることもできるし、これらの誘導体も含めて2種類以上を併用したりすることもできる。

本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）中に含まれる硬化触媒（E-1）の含有量は、特に限定されないが、熱伝導性樹脂組成物（P）の全固形分100質量%に対し、0.001質量%以上1質量%以下が好ましい。

[0126] また、フェノール系硬化剤（E-2）としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、アミノトリアジンノボラック樹脂、ノボラック樹脂、トリスフェニルメタン型のフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂等の変性フェノール樹脂；フェニレン骨格及び／又はビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂、フェニレン骨格及び／又はビフェニレン骨格を有するナフトールアラルキル樹脂等のアラルキル型樹脂；ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール化合物；レゾール型フェノール樹脂等が挙げられ、これらは1種類を単独で用いても2種類以上を併用してもよい。

これらの中でも、ガラス転移温度の向上及び線膨張係数の低減の観点から、フェノール系硬化剤（E-2）がノボラック型フェノール樹脂またはレゾール型フェノール樹脂が好ましい。

フェノール系硬化剤（E-2）の含有量は、特に限定されないが、熱伝導性樹脂組成物（P）の全固形分100質量%に対し、1質量%以上30質量%以下が好ましく、5質量%以上15質量%以下がより好ましい。

[0127] （カップリング剤（F））

さらに、本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）は、カップリング剤（F）を含んでもよい。

カップリング剤（F）は、エポキシ樹脂（A1）やシアネート樹脂（A2）と熱伝導性フィラー（B）との界面の濡れ性を向上させることができる。

[0128] カップリング剤（F）としては、通常用いられるものなら何でも使用できるが、具体的にはエポキシシランカップリング剤、カチオニックシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤およびシリコンオイル型カップリング剤の中から選ばれる1種以上のカップリング剤を使用することが好ましい。

カップリング剤（F）の添加量は熱伝導性フィラー（B）の比表面積に依存するので、特に限定されないが、熱伝導性フィラー（B）100質量部に対して0.1質量部以上10質量部以下が好ましく、特に0.5質量部以上7質量部以下が好ましい。

[0129] （その他の成分）

本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）には、本発明の効果を損なわない範囲で、酸化防止剤、レベリング剤等を含むことができる。

[0130] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）により形成される熱伝導性シートの平面形状は、特に限定されず、放熱部材や発熱体等の形状に合わせて適宜選択することが可能であるが、例えば、矩形とすることができる。熱伝導性シート硬化物の膜厚は、50 μ m以上250 μ m以下であることが好ましい。これにより、機械的強度や耐熱性の向上を図りつつ、発熱体からの熱をより効果的に放熱部材へ伝えることができる。さらに、熱伝導材の放熱性と絶縁性のバランスがより一層優れる。

[0131] 本実施形態に係る熱伝導性樹脂組成物（P）および熱伝導性シートは、例

えば、次のようにして作製することができる。

まず、上述の各成分を溶媒へ添加して、ワニス状の樹脂組成物を得る。本実施形態においては、例えば、溶媒中にエポキシ樹脂（A 1）等を添加して樹脂ワニスを作製したのち、当該樹脂ワニスへ熱伝導性フィラー（B）およびシリカナノ粒子（C）を入れて三本ロール等を用いて混練することによりワニス状の樹脂組成物を得ることができる。これにより、熱伝導性フィラー（B）およびシリカナノ粒子（C）をより均一に、エポキシ樹脂（A 1）中へ分散させることができる。

上記溶媒としては特に限定されないが、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン等が挙げられる。

[0132] 次いで、ワニス状の樹脂組成物に対しエージングを行い、熱伝導性樹脂組成物（P）が得られる。エージングにより、得られる熱伝導性シート硬化物について、熱伝導性や絶縁性、柔軟性等を向上させることができる。これは、エージングによって熱伝導性フィラー（B）およびシリカナノ粒子（C）のエポキシ樹脂（A 1）に対する親和性が上昇すること等が要因として推定される。エージングは、例えば、30～80℃、8～25時間、好ましくは12～24時間、0.1～1.0 MPaの条件により行うことができる。

[0133] 次いで、ワニス状の熱伝導性樹脂組成物（P）をシート状に成形して、熱伝導性シートを形成する。本実施形態においては、例えば、基材上にワニス状の熱伝導性樹脂組成物（P）を塗布した後、これを熱処理して乾燥することにより熱伝導性シートを得ることができる。基材としては、例えば、放熱部材やリードフレーム、銅箔やアルミ箔などの金属箔、樹脂フィルム等が挙げられる。また、熱伝導性樹脂組成物（P）を乾燥するための熱処理は、例えば、80～150℃、5分～1時間の条件において行われる。熱伝導性シートの膜厚は、例えば、60 μm以上500 μm以下である。

[0134] 本実施形態に係る半導体装置については熱伝導材140が本実施形態に係る熱伝導性シートにより形成されている以外は、前述した第一発明に係る半

導体装置と同様であるので、説明は省略する。

[0135] なお、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

実施例

[0136] [第一発明の実施例・比較例]

以下、第一発明を実施例および比較例により説明するが、第一発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例・比較例では、部は特に特定しない限り質量部を表す。また、それぞれの厚みは平均膜厚で表わされている。

[0137] (熱伝導性フィラーの作製例)

ホウ酸メラミンと鱗片状窒化ホウ素粉末（平均長径： $15\mu\text{m}$ ）を混合して得られた混合物を、ポリアクリル酸アンモニウム水溶液へ添加し、2時間混合して噴霧用スラリーを調製した。次いで、このスラリーを噴霧造粒機に供給し、アトマイザーの回転数 15000rpm 、温度 200°C 、スラリー供給量 5ml/min の条件で噴霧することにより、複合粒子を作製した。次いで、得られた複合粒子を、窒素雰囲気下、 2000°C の条件で焼成することにより、平均粒径が $80\mu\text{m}$ の凝集窒化ホウ素を得た。

ここで、凝集窒化ホウ素の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（HORIBA社製、LA-500）により、粒子の粒度分布を体積基準で測定し、そのメディアン径（ D_{50} ）とした。

[0138] (熱伝導性シートの作製)

実施例1A～4Aおよび比較例1A～3Aについて、以下のように熱伝導性シートを作製した。

まず、表1に示す配合に従い、エポキシ樹脂と、シアネート樹脂と、硬化剤と、必要に応じて柔軟性付与剤とを溶媒であるメチルエチルケトンに添加し、これを攪拌して樹脂組成物の溶液を得た。次いで、この溶液に熱伝導性フィラーを入れて予備混合した後、三本ロールにて混練し、熱伝導性フィラーを均一に分散させた樹脂組成物を得た。次いで、得られた樹脂組成物に対

し、60℃、0.6MPa、15時間の条件によりエージングを行った。これにより熱伝導性樹脂組成物（P）を得た。次いで、熱伝導性樹脂組成物（P）を、銅箔上にドクターブレード法を用いて塗布した後、これを100℃、30分間の熱処理により乾燥して、膜厚が400μmであるBステージ状の熱伝導性シートを作製した。

[0139] なお、表1中における各成分の詳細は下記のとおりである。

[0140] （エポキシ樹脂（A1））

エポキシ樹脂1：ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂（XD-1000、日本化薬社製）

エポキシ樹脂2：ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂（YX-4000、三菱化学社製）

[0141] （シアネート樹脂（A2））

シアネート樹脂1：ノボラック型シアネート樹脂（PT-30、ロンザジャパン社製）

[0142] （熱伝導性フィラー（B））

充填材1：上記作製例により作製された凝集窒化ホウ素

充填材2：アルミナ（日本軽金属社製、LS-210）

[0143] （柔軟性付与剤（D））

エポキシ樹脂3：ビスフェノールF型エポキシ樹脂（830S、大日本インキ社製）

エポキシ樹脂4：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（828、三菱化学社製）

フェノキシ樹脂1：ビスフェノールA型フェノキシ樹脂（YP-55U、新日鐵化学製、重量平均分子量4.2×10⁴）

フェノキシ樹脂2：ビスフェノールアセトフェノン骨格を有するフェノキシ樹脂（YX6954、三菱化学株式会社製、重量平均分子量6.0×10⁴）

[0144] （硬化触媒E-1）

硬化触媒 1 : 2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール (2PHZ-PW、四国化成社製)

硬化触媒 2 : 2-フェニル-4-メチルイミダゾール (2P4MZ、四国化成社製)

硬化触媒 3 : トリフェニルホスフィン (北興化学社製)

[0145] (硬化剤 E-2)

フェノール系硬化剤 1 : トリスフェニルメタン型のフェノールノボラック樹脂 (MEH-7500、明和化成社製)

フェノール系硬化剤 2 : ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂 (MEH-7851-S、明和化成社製)

[0146] (ガラス転移温度 (T_g) の測定)

熱伝導性シート硬化物のガラス転移温度を次のように測定した。まず、前述した熱伝導性シートの作製の際に得られた熱伝導性樹脂組成物 (P) を 100°C 、30 分間熱処理することにより膜厚が $400\ \mu\text{m}$ の B ステージ状の熱伝導性シートを作製した。次いで、上記熱伝導性シートを 180°C 、 $10\ \text{MPa}$ で 40 分間熱処理して熱伝導性シート硬化物を得た。次いで、得られた硬化物のガラス転移温度 (T_g) を、DMA (動的粘弾性測定) により昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、周波数 $1\ \text{Hz}$ の条件で測定した。

[0147] (貯蔵弾性率 E' の測定)

熱伝導性シート硬化物の貯蔵弾性率 E' を次のように測定した。まず、前述した熱伝導性シートの作製の際に得られた熱伝導性樹脂組成物 (P) を 100°C 、30 分間熱処理することにより膜厚が $400\ \mu\text{m}$ の B ステージ状の熱伝導性シートを作製した。次いで、上記熱伝導性シートを 180°C 、 $10\ \text{MPa}$ で 40 分間熱処理して熱伝導性シート硬化物を得た。次いで、得られた硬化物の 50°C での貯蔵弾性率 E' を、DMA (動的粘弾性測定) により測定した。ここで、貯蔵弾性率 E' は、熱伝導性シート硬化物に引張り荷重をかけて、周波数 $1\ \text{Hz}$ 、昇温速度 $5\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 25°C から 300°C で測定した際の、 50°C での貯蔵弾性率の値である。

[0148] (熱伝導率試験)

前述した熱伝導性シートの作製の際に得られた熱伝導性樹脂組成物 (P) を 100℃、30分間熱処理することにより膜厚が400μmのBステージ状の熱伝導性シートを作製した。次いで、上記熱伝導性シートを180℃、10MPaで40分間熱処理して熱伝導性シート硬化物を得た。次いで、レーザーフラッシュ法を用いて上記熱伝導性シート硬化物の厚み方向の熱伝導率を測定した。

具体的には、レーザーフラッシュ法 (ハーフタイム法) にて測定した熱拡散係数 (α)、DSC法により測定した比熱 (C_p)、JIS-K-6911に準拠して測定した密度 (ρ) より次式を用いて熱伝導率を算出した。熱伝導率の単位はW/(m・K)である。測定温度は25℃である。熱伝導率 $[W/(m \cdot K)] = \alpha [mm^2/s] \times C_p [J/kg \cdot K] \times \rho [g/cm^3]$ 。評価基準は以下の通りである。

◎ : 10W/(m・K) 以上

○ : 3W/(m・K) 以上、10W/(m・K) 未満

× : 3W/(m・K) 未満

[0149] (耐屈曲性試験)

前述した熱伝導性シートの作製の際に得られた熱伝導性樹脂組成物 (P) を 100℃、30分間熱処理することにより膜厚が400μmのBステージ状の熱伝導性シートを作製した。次いで、上記熱伝導性シートを100mm×10mmに切り出し、25℃の環境下、直径10mmの円柱および直径6mmの円柱の曲面に沿わせて曲げ角度180度で長手方向の中央部分にて折り曲げた。熱伝導性シート表面に亀裂が発生し、その亀裂の長辺が2mm以上であり、かつ、長辺に垂直な方向の亀裂幅の最大値が50μm以上となったものを割れと判断した。評価基準は以下の通りである。

◎ 直径6mmの円柱および直径10mmの円柱で割れが生じない

○ 直径10mmの円柱で割れが生じない

× 直径10mmの円柱で割れが生じる

[0150] (製造安定性評価)

実施例 1 A～4 A および比較例 1 A～3 A のそれぞれについて、半導体パッケージの製造安定性を次のように評価した。

まず、得られた熱伝導性シートを用いて図 1 に示す半導体パッケージを 10 個作製した。ここで、半導体パッケージの製造途中で熱伝導性シートや熱伝導材に割れや欠けが生じず、10 個の半導体パッケージのすべてを安定的に製造できたものを「○」と評価し、半導体パッケージの製造途中で熱伝導性シートや熱伝導材に割れや欠けが 1 個でも生じたものを「×」と評価した。

[0151] (絶縁信頼性評価)

上記製造安定性評価で「○」の評価だった半導体パッケージについて、温度 85℃、湿度 85%、交流印加電圧 1.5 kV の条件で連続湿中絶縁抵抗を評価した。なお、抵抗値 $10^6 \Omega$ 以下を故障とした。評価基準は以下の通りである。

- ◎◎ : 300 時間以上故障なし
- ◎ : 200 時間以上 300 時間未満で故障あり
- : 150 時間以上 200 時間未満で故障あり
- △ : 100 時間以上 150 時間未満で故障あり
- × : 100 時間未満で故障あり

[0152] (175℃における体積抵抗率の測定)

熱伝導性シート硬化物の体積抵抗率を次のように測定した。まず、得られた熱伝導性シートを 180℃、10 MPa で 40 分間熱処理することにより、熱伝導性シートの硬化物を得た。次いで、JIS K6911 に準拠し、得られた硬化物の体積抵抗率を、ULTRA HIGH RESISTANCE METER R8340A (エーディーシー社製) を用いて、印加電圧 1000 V で電圧印加後、1 分後に測定した。

なお、主電極は導電性ペーストを用いて作成した。主電極は $\phi 50$ mm の円形状に作成した。また、ガード電極は主電極の周りに内径 $\phi 70$ mm、外

径φ80mmで作成した。さらに、対電極はφ83mmで作成した。評価基準は以下の通りである。

○：体積抵抗値 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上

△：体積抵抗値 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満

×：体積抵抗値 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満

[0153] [表1]

表1										
			単位	実施例1A	実施例2A	実施例3A	実施例4A	比較例1A	比較例2A	比較例3A
熱伝導性樹脂組成物	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂1	質量%	5.0	5.0	2.5	5.0	17.5		
		エポキシ樹脂2	質量%						12.5	
	シアネート樹脂	シアネート樹脂1	質量%	10.0	10.0	15.0	10.0		12.5	5.0
	熱伝導性フィラー	充填材1	質量%	74.8	74.8	74.8	74.8	74.8	74.5	
		充填材2	質量%							75.0
	柔軟性付与剤	エポキシ樹脂3	質量%	5.0		5.0	5.0			5.0
		エポキシ樹脂4	質量%		5.0					
		フェノキシ樹脂1	質量%	5.0	5.0	2.5				11.0
		フェノキシ樹脂2	質量%				5.0			
	硬化剤	硬化触媒1	質量%					0.2		
		硬化触媒2	質量%	0.2	0.2	0.2	0.2			0.2
		硬化触媒3	質量%						0.5	
		フェノール系硬化剤1	質量%					7.5		
		フェノール系硬化剤2	質量%							3.8
ガラス転移温度(T _g)			℃	232	239	261	229	197	288	121
貯蔵弾性率E			GPa	25	27	28	28	26	22	22
熱伝導率			W/(m・K)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	×
耐屈曲性試験			—	○	○	⊙	○	×	×	⊙
体積抵抗率（175℃）			Ω・m	○	○	○	○	○	△	×
製造安定性評価			—	○	○	○	○	×	×	○
絶縁信頼性評価			—	⊙⊙	⊙⊙	⊙⊙	⊙⊙	—	—	×

[0154] 実施例1A～4Aの熱伝導性シートを用いた半導体パッケージは絶縁信頼性に優れていた。すなわち、実施例1A～4Aの熱伝導性樹脂組成物(P)によれば、信頼性に優れた半導体パッケージを安定的に製造することができた。

一方、比較例1Aおよび2Aの熱伝導性シートは半導体装置に適用した際、表面に割れや欠けが生じ、半導体装置を安定的に製造できなかった。また、比較例3Aの熱伝導性シートは熱伝導性および175℃における体積抵抗値が劣っていた。このような熱伝導性シートを用い半導体パッケージは、絶縁信頼性に劣っていた。

[0155] [第二発明の実施例・比較例]

以下、第二発明を実施例および比較例により説明するが、第二発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例・比較例では、部は特に特定し

ない限り質量部を表す。また、それぞれの厚みは平均膜厚で表わされている。

[0156] (熱伝導性フィラーの作製例)

ホウ酸メラミンと鱗片状窒化ホウ素粉末（平均長径：15 μm ）を混合して得られた混合物を、ポリアクリル酸アンモニウム水溶液へ添加し、2時間混合して噴霧用スラリーを調製した。次いで、このスラリーを噴霧造粒機に供給し、アトマイザーの回転数15000 rpm、温度200℃、スラリー供給量5 ml/minの条件で噴霧することにより、複合粒子を作製した。次いで、得られた複合粒子を、窒素雰囲気下、2000℃の条件で焼成することにより、平均粒径が80 μm の凝集窒化ホウ素を得た。

ここで、凝集窒化ホウ素の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（HORIBA社製、LA-500）により、粒子の粒度分布を体積基準で測定し、そのメディアン径（ D_{50} ）とした。

[0157] (熱伝導性シートの作製)

実施例1B～3Bおよび比較例1B～2Bについて、以下のように熱伝導性シートを作製した。

まず、表2に示す配合に従い、エポキシ樹脂と、シアネート樹脂と、硬化剤と、柔軟性付与剤とを溶媒であるメチルエチルケトンに添加し、これを攪拌して樹脂組成物の溶液を得た。次いで、この溶液に熱伝導性フィラーおよびシリカナノ粒子を入れて予備混合した後、三本ロールにて混練し、熱伝導性フィラーおよびシリカナノ粒子を均一に分散させた樹脂組成物を得た。次いで、得られた樹脂組成物に対し、60℃、0.6 MPa、15時間の条件によりエージングを行った。これにより熱伝導性樹脂組成物（P）を得た。次いで、熱伝導性樹脂組成物（P）を、銅箔上にドクターブレード法を用いて塗布した後、これを100℃、30分間の熱処理により乾燥して、膜厚が400 μm であるBステージ状の熱伝導性シートを作製した。

なお、表2中における各成分の詳細は下記のとおりである。

[0158] (エポキシ樹脂（A1）)

エポキシ樹脂 1 : ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂 (XD-1000、日本化薬社製)

[0159] (シアネート樹脂 (A2))

シアネート樹脂 1 : ノボラック型シアネート樹脂 (PT-30、ロンザジャパン社製)

[0160] (熱伝導性フィラー (B))

充填材 1 : 上記作製例により作製された凝集窒化ホウ素

充填材 2 : アルミナ (日本軽金属社製、LS-210)

[0161] (シリカナノ粒子 (C))

ナノシリカ 1 : RX200、日本アエロジル社製、平均粒子径 D_{50} : 12 nm

ナノシリカ 2 : RX50、日本アエロジル社製、平均粒子径 D_{50} : 50 nm

ナノシリカ 3 : SO-25R、アドマテックス社製、平均粒子径 D_{50} : 500 nm

[0162] (柔軟性付与剤 (D))

エポキシ樹脂 3 : ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (830S、大日本インキ社製)

フェノキシ樹脂 1 : ビスフェノール A 型フェノキシ樹脂 (YP-55U、新日鐵化学製、重量平均分子量 4.2×10^4)

[0163] (硬化触媒 E-1)

硬化触媒 2 : 2-フェニル-4-メチルイミダゾール (2P4MZ、四国化成社製)

[0164] (ガラス転移温度 (T_g) の測定、貯蔵弾性率 E' の測定および熱伝導率試験)

ガラス転移温度 (T_g) の測定、貯蔵弾性率 E' の測定および熱伝導率試験は第一発明の実施例および比較例と同様のため、ここでは説明を省略する。

[0165] (保存安定性評価)

実施例 1 B～3 B および比較例 1 B～2 B のそれぞれについて、前述した熱伝導性シートの作製の際に得られた、ワニス状の熱伝導性樹脂組成物（P）の保存安定性を次のように評価した。

熱伝導性フィラーおよびシリカナノ粒子を均一に分散させた熱伝導性樹脂組成物（P）を直径 80 mm の円筒状容器に高さ 100 mm となるように投入した。次いで、この容器を 25℃ の環境下に 5 時間放置したのち、ワニス液面に現れる透明な上澄み液の液高さを測定し、熱伝導性樹脂組成物（P）の保存安定性を評価した。

- ◎ ： 上澄み液 無し
 ○ ： 上澄み液 高さ 2 mm 未満
 × ： 上澄み液 高さ 2 mm 以上

[0166] [表2]

表2			単位	実施例1B	実施例2B	実施例3B	比較例1B	比較例2B
熱伝導性樹脂組成物	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂1	質量%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	シアネート樹脂	シアネート樹脂1	質量%	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	熱伝導性フィラー	充填材1	質量%	74.1	73.3	73.3	73.3	74.6
		充填材2	質量%					
	シリカナノ粒子	ナノシリカ1	質量%	0.7	1.5			0.2
		ナノシリカ2	質量%			1.5		
		ナノシリカ3	質量%				1.5	
	柔軟性付与剤	エポキシ樹脂3	質量%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		フェノキシ樹脂1	質量%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	硬化剤	硬化触媒2	質量%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ガラス転移温度(T _g)			℃	230	231	230	230	232
貯蔵弾性率E'			GPa	27	29	27	25	25
熱伝導率			W/(m・K)	◎	◎	◎	◎	◎
保存安定性評価			-	○	◎	○	×	×

[0167] 実施例 1 B～3 B の熱伝導性樹脂組成物（P）は保存安定性に優れていた。一方、比較例 1 B～2 B の熱伝導性樹脂組成物（P）は保存安定性に劣っていた。

[0168] この出願は、2015年7月21日に提出された日本出願特願2015-144170号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] エポキシ樹脂と、シアネート樹脂と、熱伝導性フィラーと、を含み、
- 下記熱伝導率試験により測定される 25°C での熱伝導率が $3\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であり、かつ、下記耐屈曲性試験を行ったときに割れない熱伝導性樹脂組成物。
- ＜熱伝導率試験＞
- 前記熱伝導性樹脂組成物を 100°C 、30分間熱処理することにより膜厚が $400\text{ }\mu\text{m}$ のBステージ状の熱伝導性シートを作製する。次いで、前記熱伝導性シートを 180°C 、 10 MPa で40分間熱処理して熱伝導性シート硬化物を得る。次いで、レーザーフラッシュ法を用いて前記熱伝導性シート硬化物の厚み方向の熱伝導率を測定する。
- ＜耐屈曲性試験＞
- 前記熱伝導性樹脂組成物を 100°C 、30分間熱処理することにより膜厚が $400\text{ }\mu\text{m}$ のBステージ状の熱伝導性シートを作製する。次いで、前記熱伝導性シートを $100\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ に切り出し、 25°C の環境下、直径 10 mm の円柱の曲面に沿わせて曲げ角度 180° で長手方向の中央部分にて折り曲げる。
- [請求項2] 請求項1に記載の熱伝導性樹脂組成物において、
- 昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、周波数 1 Hz の条件で動的粘弾性測定により測定される、前記熱伝導性樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度が 175°C 以上である熱伝導性樹脂組成物。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の熱伝導性樹脂組成物において、
- 前記熱伝導性樹脂組成物の硬化物の 50°C での貯蔵弾性率 E' が 10 GPa 以上 40 GPa 以下である熱伝導性樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項1乃至3いずれか一項に記載の熱伝導性樹脂組成物において、
- フェノキシ樹脂および 25°C において液状のエポキシ樹脂から選択

される少なくとも一種の柔軟性付与剤をさらに含む熱伝導性樹脂組成物。

[請求項5] 請求項1乃至4いずれか一項に記載の熱伝導性樹脂組成物において、
シリカナノ粒子をさらに含む熱伝導性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項1乃至5いずれか一項に記載の熱伝導性樹脂組成物において、
前記エポキシ樹脂が、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、アダマンタン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノールアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂、およびナフタレンアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂から選択される一種または二種以上を含む熱伝導性樹脂組成物。

[請求項7] 請求項1乃至6いずれか一項に記載の熱伝導性樹脂組成物において、
前記熱伝導性フィラーは、鱗片状窒化ホウ素の一次粒子により構成されている二次凝集粒子を含む熱伝導性樹脂組成物。

[請求項8] 請求項1乃至7いずれか一項に記載の熱伝導性樹脂組成物において、
前記シアネート樹脂の含有量が、当該熱伝導性樹脂組成物の全固形分100質量%に対し、2質量%以上25質量%以下である熱伝導性樹脂組成物。

[請求項9] 請求項1乃至8いずれか一項に記載の熱伝導性樹脂組成物において、
下記方法により測定される前記熱伝導性樹脂組成物の硬化物の175℃での体積抵抗率が $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot m$ 以上である熱伝導性樹脂組成物。

<方法>

前記熱伝導性樹脂組成物を100℃、30分間熱処理することによ

り膜厚が $400\mu\text{m}$ のBステージ状の熱伝導性シートを作製する。次いで、前記熱伝導性シートを 180°C 、 10MPa で40分間熱処理して熱伝導性シート硬化物を得る。次いで、JIS K6911に準拠し、得られた硬化物の体積抵抗率を印加電圧 1000V で電圧印加後、1分後に測定する。

[請求項10] エポキシ樹脂と、熱伝導性フィラーと、シリカナノ粒子と、を含み、

動的光散乱法により測定される、前記シリカナノ粒子の平均粒子径 D_{50} が 1nm 以上 100nm 以下であり、

前記シリカナノ粒子の含有量が、当該熱伝導性樹脂組成物の全固形分 $100\text{質量}\%$ に対し、 $0.3\text{質量}\%$ 以上 $2.5\text{質量}\%$ 以下であり、

前記熱伝導性フィラーは、鱗片状窒化ホウ素の一次粒子により構成されている二次凝集粒子を含む熱伝導性樹脂組成物。

[請求項11] 請求項10に記載の熱伝導性樹脂組成物において、

昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、周波数 1Hz の条件で動的粘弾性測定により測定される、前記熱伝導性樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度が 175°C 以上である熱伝導性樹脂組成物。

[請求項12] 請求項10または11に記載の熱伝導性樹脂組成物において、

前記熱伝導性樹脂組成物の硬化物の 50°C での貯蔵弾性率 E' が 12GPa 以上 50GPa 以下である熱伝導性樹脂組成物。

[請求項13] 請求項10乃至12いずれか一項に記載の熱伝導性樹脂組成物において、

下記熱伝導率試験により測定される 25°C での熱伝導率が $3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ 以上である熱伝導性樹脂組成物。

<熱伝導率試験>

前記熱伝導性樹脂組成物を 100°C 、30分間熱処理することにより膜厚が $400\mu\text{m}$ のBステージ状の熱伝導性シートを作製する。次いで、前記熱伝導性シートを 180°C 、 10MPa で40分間熱処理

して熱伝導性シート硬化物を得る。次いで、レーザーフラッシュ法を用いて前記熱伝導性シート硬化物の厚み方向の熱伝導率を測定する。

[請求項14] 請求項10乃至13いずれか一項に記載の熱伝導性樹脂組成物において、

フェノキシ樹脂および25℃において液状のエポキシ樹脂から選択される少なくとも一種の柔軟性付与剤をさらに含む熱伝導性樹脂組成物。

[請求項15] 請求項10乃至14いずれか一項に記載の熱伝導性樹脂組成物において、

前記エポキシ樹脂が、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、アダマンタン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノールアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂、およびナフタレンアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂から選択される一種または二種以上を含む熱伝導性樹脂組成物。

[請求項16] 請求項1乃至15いずれか一項に記載の熱伝導性樹脂組成物を半硬化してなる熱伝導性シート。

[請求項17] 金属板と、

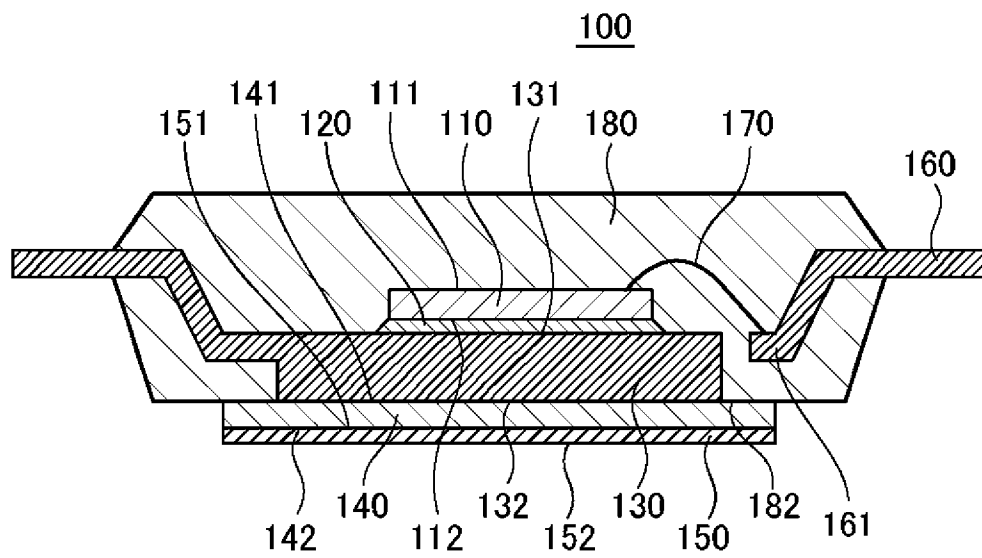
前記金属板の第1面側に設けられた半導体チップと、

前記金属板の前記第1面とは反対側の第2面に接合された熱伝導材と、

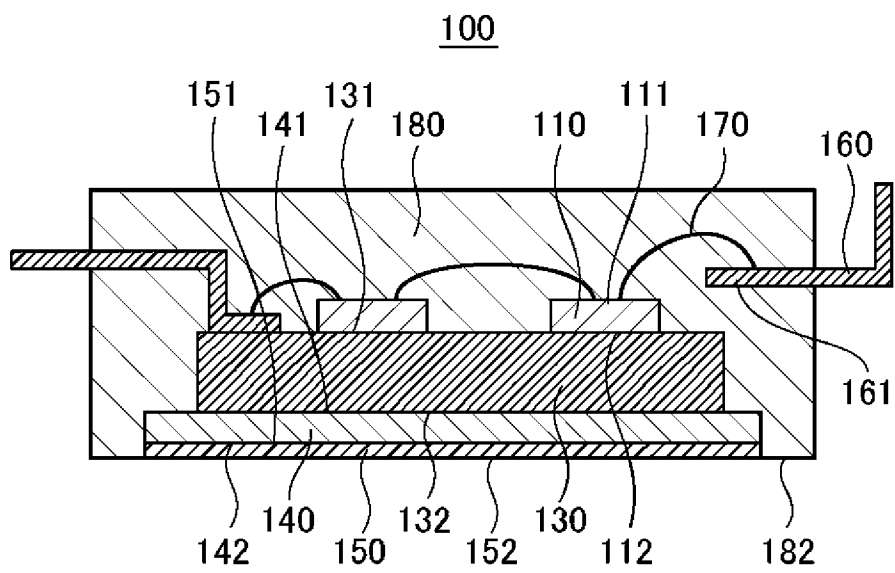
前記半導体チップおよび前記金属板を封止する封止樹脂とを備え、

前記熱伝導材が、請求項16に記載の熱伝導性シートにより形成された半導体装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L79/04(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i, H01L23/373(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)

C08L79/04, C08K3/00, C08K3/36, C08K3/38, C08L63/00, H01L23/36, H01L23/373

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2013/183303 A1 (ADEKA Corp.), 12 December 2013 (12.12.2013), claims; paragraphs [0044], [0045]; examples & US 2015/0175799 A1 claims; examples & CN 104364290 A & KR 10-2015-0031235 A & TW 201402636 A	1-4, 6-9 5, 10-17
Y A	JP 2013-133465 A (Daicel Corp.), 08 July 2013 (08.07.2013), paragraph [0003]; examples (Family: none)	5, 10-17 1-4, 6-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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

"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 September 2016 (12.09.16)

Date of mailing of the international search report
20 September 2016 (20.09.16)

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/JP2016/071287

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2014-31436 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 February 2014 (20.02.2014), paragraphs [0034] to [0039] & US 2013/0345359 A1 paragraphs [0034] to [0039] & KR 10-2014-0000171 A & CN 103509345 A & TW 201410762 A	5,10-17 1-4,6-9
P,X P,A	JP 2016-94599 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 26 May 2016 (26.05.2016), claims; paragraphs [0021] to [0023], [0040]; examples & US 2016/0122503 A1 claims; examples & CN 105566852 A	1-4,6-9 5,10-17
P,X P,A	JP 2015-151483 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 24 August 2015 (24.08.2015), claims; examples (Family: none)	1-4,6-9 5,10-17
P,A	JP 2015-146386 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 13 August 2015 (13.08.2015), entire text & WO 2015/115481 A1	1-17
A	JP 10-173097 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 June 1998 (26.06.1998), entire text & US 6060150 A entire text & TW 398163 B & CN 1185087 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L79/04(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i,
C08L63/00(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i, H01L23/373(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. C08L79/04, C08K3/00, C08K3/36, C08K3/38, C08L63/00, H01L23/36, H01L23/373

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CPlus/REGISTRY (STN)

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 Y	WO 2013/183303 A1 (株式会社ADEKA) 2013.12.12, 特許請求の範囲、[0044][0045]、実施例 & US 2015/0175799 A1、特許請求の範囲、実施例 & CN 104364290 A & KR 10-2015-0031235 A & TW 201402636 A	1-4、6-9 5、10-17
Y A	JP 2013-133465 A (株式会社ダイセル) 2013.07.08, [0003]、実施例 (ファミリーなし)	5、10-17 1-4、6-9

☑ 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

「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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.09.2016

国際調査報告の発送日

20.09.2016

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)

久保 道弘

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4514

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
Y A	JP 2014-31436 A (信越化学工業株式会社) 2014. 02. 20, [0034]-[0039] & US 2013/0345359 A1、[0034]-[0039] & KR 10-2014-0000171 A & CN 103509345 A & TW 201410762 A	5、10-17 1-4、6-9
P X P A	JP 2016-94599 A (住友ベークライト株式会社) 2016. 05. 26, 特許請求の範囲、[0021]-[0023][0040]、実施例 & US 2016/0122503 A1、特許請求の範囲、実施例 & CN 105566852 A	1-4、6-9 5、10-17
P X P A	JP 2015-151483 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2015. 08. 24, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4、6-9 5、10-17
P A	JP 2015-146386 A (住友ベークライト株式会社) 2015. 08. 13, 全文 & WO 2015/115481 A1	1-17
A	JP 10-173097 A (松下電器産業株式会社) 1998. 06. 26, 全文 & US 6060150 A、全文 & TW 398163 B & CN 1185087 A	1-17