



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 111788870 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 03

| | |
|---|--|
| (21) 申请号 201980016406.X | (72) 发明人 大胡义和 |
| (22) 申请日 2019.03.26 | (74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事 务所(普通合伙) 11277 |
| (65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 111788870 A | 专利代理师 刘新宇 李茂家 |
| (43) 申请公布日 2020.10.16 | (51) Int.Cl. |
| (30) 优先权数据 2018-070150 2018.03.30 JP | H05K 1/03 (2006.01) |
| (85) PCT国际申请进入国家阶段日 2020.08.31 | C08K 3/34 (2006.01) |
| (86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2019/012839 2019.03.26 | C08L 101/00 (2006.01) |
| (87) PCT国际申请的公布数据 W02019/189171 JA 2019.10.03 | C09K 5/10 (2006.01) |
| (73) 专利权人 太阳控股株式会社 | H01B 3/00 (2006.01) |
| 地址 日本埼玉县 | H05K 3/28 (2006.01) |
| | (56) 对比文件 |
| | JP 2012111807 A,2012.06.14 |
| | JP 2007191519 A,2007.08.02 |
| | 审查员 黄丝丝 |
| | 权利要求书1页 说明书11页 |

(54) 发明名称

散热绝缘性树脂组合物和使用其的印刷电
路板

(57) 摘要

提供:在不导致沉降、聚集的情况下能实现
散热性微粒的高填充、最密填充、且保存稳定性、
印刷性优异的、固化物的导热性(散热性)优异的
散热绝缘性树脂组合物。一种散热绝缘性树脂组
合物,其特征在于,其是含有(A)散热性无机颗
粒、(B)固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组
合物,(A)散热性无机颗粒至少含有(A-1)β-碳
化硅,且(A)散热性无机颗粒的体积占有率相对
于散热绝缘性树脂组合物的固化物总体积为60
体积%以上。

1. 一种散热绝缘性树脂组合物,其特征在于,其是含有(A)散热性无机颗粒、(B)固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物,所述(A)散热性无机颗粒至少含有(A-1) β -碳化硅和球状氧化铝,且所述(A)散热性无机颗粒的体积占有率相对于所述散热绝缘性树脂组合物的固化物总体积为60体积%以上,

所述(A-1) β -碳化硅颗粒在所述(A)散热性无机颗粒中的含有比率为20体积%以上,

所述(B)固化性树脂组合物为(B-1)热固化性树脂组合物。

2. 一种散热绝缘性树脂组合物,其特征在于,其是含有(A)散热性无机颗粒、(B)固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物,所述(A)散热性无机颗粒至少含有(A-1) β -碳化硅和球状氧化铝,且所述(A)散热性无机颗粒的体积占有率相对于所述散热绝缘性树脂组合物的固化物总体积为60体积%以上,

所述(A-1) β -碳化硅颗粒在所述(A)散热性无机颗粒中的含有比率为20体积%以上且低于60体积%,

所述(B)固化性树脂组合物为(B-2)光固化性树脂组合物或者为(B-1)热固化性树脂组合物与(B-2)光固化性树脂组合物的混合物。

3. 根据权利要求1所述的散热绝缘性树脂组合物,其特征在于,所述(B-1)热固化性树脂组合物含有:环氧化合物和/或氧杂环丁烷化合物、以及固化剂和/或固化催化剂。

4. 根据权利要求2所述的散热绝缘性树脂组合物,其特征在于,所述(B-2)光固化性树脂组合物含有:在一分子中具有1个以上的烯属不饱和键的化合物、和光聚合引发剂。

5. 一种印刷电路板,其特征在于,其是由固化物形成绝缘层和/或阻焊层而成的,所述固化物是使所述权利要求1~4中任一项所述的散热绝缘性树脂组合物进行热固化和/或光固化而得到的。

散热绝缘性树脂组合物和使用其的印刷电路板

技术领域

[0001] 本发明涉及散热性优异的绝缘性树脂组合物、和使用其的印刷电路板,进一步详细而言,涉及:对封装体基板、表面安装型发光二极管等中使用的树脂绝缘层有用的具有散热性、保存稳定性也优异的散热绝缘性树脂组合物、和使用其的印刷电路板。

背景技术

[0002] 近年来,随着对电子设备的小型化、高性能化的要求,所搭载的半导体芯片的高密度化、高功能化推进,也要求安装半导体芯片的印刷电路板小型高密度化。其结果,最近,半导体芯片、印刷电路板中的放热措施受到重视,散热特性(散热性)成为大的课题。

[0003] 相对于此,作为散热性良好的印刷电路板,提出了一种金属基础基板,其使用铜、铝等的金属板,在该金属板的单面或两面隔着预浸料、热固化性树脂组合物等的电绝缘层形成电路图案(例如参照专利文献1)。

[0004] 然而,对于上述金属基础基板,电绝缘层的导热性低,因此,需要减薄绝缘层,作为其结果,有时产生电绝缘层的绝缘耐力降低的问题。

[0005] 另一方面,高密度的半导体封装体中,表面安装成为主流,最近,使用了封装体基板的BGA(球栅阵列(ball grid array))、CSP((芯片级封装)chip scale package)等逐渐登场。这样的封装体基板中使用的阻焊剂组合物(例如参照专利文献2)、层间绝缘材料中,将低分子量的环氧化合物作为基础,填充材料使用电绝缘性、耐化学药品性优异的二氧化硅、沉降性硫酸钡,因此,无法得到充分的散热性。另外,还研究了使用期待散热性、电绝缘性、耐化学药品性的氧化铝作为填充材料,但氧化铝的沉降急剧,沉降后的氧化铝硬且发生聚集,因此,在保存稳定性的方面缺乏实用性。

[0006] 针对于此,还考虑了在半导体封装体的上部附带散热器的方法,但释放的热的约50%被蓄积在封装体基板中,因此,封装体基板的散热性仍然成为问题。

[0007] 另外,多个表面安装型发光二极管用于面板的背光灯的最近的智能手机、显示器等中,存在自发光二极管芯片发散的热的大部分蓄积在安装基材中的问题。具体而言,例如,在形成有端子部的树脂绝缘层上配置发光二极管芯片、在其上部覆盖有兼作透镜层的封固树脂的表面安装型发光二极管中,前述树脂绝缘层的散热性成为问题。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开平6-224561号公报

[0011] 专利文献2:日本特开平11-288091号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 本发明是鉴于上述问题而作出的,其主要目的在于,提供:在不导致沉降、聚集的情况下能够实现散热性微粒的高填充、最密填充、且保存稳定性、印刷性优异、固化物的导热

性(散热性)优异的散热绝缘性树脂组合物。

[0014] 进而,提供:由固化物形成绝缘层和/或阻焊层而成的印刷电路板,所述固化物是使上述散热绝缘性树脂组合物进行热固化和/或光固化而得到的。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 为了实现前述目的,发明人着眼于不仅为高硬度而且具有高导热性、高温耐热性也优异的碳化硅颗粒,进行了深入研究。其结果,发现: α 型和 β 型这种晶型的碳化硅颗粒中 β 型的碳化硅颗粒为相对细的微粒、且能在无沉降的情况下实现高填充化、最密填充,根据使用其的散热绝缘性树脂组合物,可以提供:保存稳定性、印刷性优异、导热性优异的固化物,至此完成了本发明。

[0017] 即,本发明的散热绝缘性树脂组合物的特征在于,其是含有(A)散热性无机颗粒、(B)固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物,作为前述(A)散热性无机颗粒,至少含有(A-1) β -碳化硅颗粒,且前述(A)散热性无机颗粒的体积占有率相对于前述散热绝缘性树脂组合物的固化物总体积为60体积%以上。

[0018] 本发明的散热绝缘性树脂组合物优选的是,前述(B)固化性树脂组合物为(B-1)热固化性树脂组合物。

[0019] 本发明的散热绝缘性树脂组合物优选的是,前述(B-1)热固化性树脂组合物含有:环氧化合物和/或氧杂环丁烷化合物、以及固化剂和/或固化催化剂。

[0020] 本发明的散热绝缘性树脂组合物优选的是,前述(B)固化性树脂组合物为(B-2)光固化性树脂组合物。

[0021] 本发明的散热绝缘性树脂组合物优选的是,前述(B-2)光固化性树脂组合物含有:在一分子中具有1个以上的烯属不饱和键的化合物、和光聚合引发剂。

[0022] 本发明的印刷电路板的特征在于,其是由固化物形成绝缘层和/或阻焊层而成的,所述固化物是使前述散热绝缘性树脂组合物进行热固化和/或光固化而得到的。

[0023] 发明的效果

[0024] 根据至少配混有 β -碳化硅颗粒作为散热性无机颗粒的本发明的散热绝缘性树脂组合物,可以提供:能在不导致沉降、聚集的情况下实现散热性无机颗粒的高填充、最密填充、且保存稳定性、印刷性优异、固化物的导热性(散热性)优异的散热绝缘性树脂组合物。这样的固化物的导热性(散热性)优异、且保存稳定性优异的散热绝缘性树脂组合物可以适合用于搭载有放热量大的半导体芯片、发光二极管的封装体基板、树脂绝缘层,进而由于导热性优异,因此,也可以实现封装体的小型化。

具体实施方式

[0025] 本发明的散热绝缘性树脂组合物的特征在于,其是含有(A)散热性无机颗粒、(B)固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物,作为前述(A)散热性无机颗粒,至少含有(A-1) β -碳化硅颗粒,且前述(A)散热性无机颗粒的体积占有率相对于前述散热绝缘性树脂组合物的固化物总体积为60体积%以上。

[0026] 以下,对本发明的散热绝缘性树脂组合物的各构成成分详细地进行说明。

[0027] 本发明的(A)散热性无机颗粒至少含有(A-1) β -碳化硅颗粒。但是,在(A-1) β -碳化硅中,在不造成影响的范围内可以以杂质的形式混有 α -碳化硅。

[0028] 碳化硅中存在(A-1) β -碳化硅和 α -碳化硅,所述 β -碳化硅具有闪锌矿型结构(表示为3C),所述 α -碳化硅由闪锌矿型跟与其为相同形质的纤维锌矿(Wurtzite)型的结构的组合表示。 α -碳化硅可以以艾奇逊法(Acheson method)在工业上制造,通常,粒径较粗,即使较细的平均粒径也为约 $5\mu\text{m}$,进行粉碎而被销售。另一方面,基于相同的艾奇逊法但在低温域下合成的(A-1) β -碳化硅以相对细的微粒而制造。

[0029] 如此,对于以粉碎粉的形式被销售的 α -碳化硅,粉碎形状具有锋利的边缘的不规则形状,因此,难以实现对组合物中的高填充、最密填充,在原有状态下,无法作为散热绝缘性树脂组合物用的散热性无机颗粒使用。

[0030] 这一点,以相对细的微粒制造的 β -碳化硅为带有弧度的形状,能实现对组合物中的高填充、最密填充,使用其作为散热性无机颗粒的本发明的散热绝缘性树脂组合物中,不易产生该散热无机颗粒的沉降,能够在不使印刷性恶化的情况下实现导热率的改善。

[0031] 作为(A-1) β -碳化硅颗粒的市售品,可以举出 β -SiC 800(Superior Graphite公司制、平均粒径 $7.8\mu\text{m}$)、 β -SiC 1200(Superior Graphite公司制、平均粒径 $6.0\mu\text{m}$)、 β -SiC 1500(Superior Graphite公司制、平均粒径 $1.3\mu\text{m}$)、 β -SiC 2500(Superior Graphite公司制、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$)等。

[0032] (A-1) β -碳化硅颗粒优选大致球形,在未粉碎的状态下具有大致球形,因此,优选在不进行粉碎的情况下使用。

[0033] 本发明中,作为能与(A-1) β -碳化硅颗粒组合使用而利用的散热性无机颗粒,可以举出辐射远红外线的陶瓷颗粒(也称为远红外陶瓷颗粒)。例如有:氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、氧化锆(ZrO_2)、氧化钛(TiO_2)、氧化镁(MgO)、富铝红柱石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、锆石(其中特别是 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)、堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、氮化硅(Si_3N_4)、氧化锰(MnO_2)、氧化铁(Fe_2O_3)、氧化钴(CoO)等。

[0034] 需要说明的是,本说明书中,远红外线表示作为普遍的概念的波长 $4 \sim 1000\mu\text{m}$ 的电磁波。另外,辐射远红外线的陶瓷颗粒例如是指:日本特开2003-136618号公报中记载的、相对于理想黑体(black-body)、优选具有80%以上的高的远红外线辐射率的陶瓷颗粒。

[0035] 它们之中,氧化铝的化学性也稳定、且绝缘性也优异而优选。特别是,通过使用球形的氧化铝,从而能够缓和进行高填充时的粘度上升。作为氧化铝颗粒的市售品,可以举出DAW-05(电气化学工业株式会社制、平均粒径 $5\mu\text{m}$)、DAW-07(电气化学工业株式会社制、平均粒径 $8\mu\text{m}$)、DAW-10(电气化学工业株式会社制、平均粒径 $10\mu\text{m}$)、AS-40(昭和电工株式会社制、平均粒径 $12\mu\text{m}$)、AS-50(昭和电工株式会社制、平均粒径 $9\mu\text{m}$)、ASFP-20(昭和电工株式会社制、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)等。

[0036] (A-1) β -碳化硅颗粒在(A)散热性无机颗粒中的含有比率为10体积%以上时效果变得明确,期望为20体积%以上。另外,包含(A-1) β -碳化硅颗粒的散热无机颗粒不通过紫外线,因此,与(B-2)光固化性树脂组合物或(B-3)光固化性热固化性树脂组合物一起使用的情况下,期望低于60体积%。

[0037] 至少包含(A-1) β -碳化硅颗粒的本发明的(A)散热性无机颗粒其平均粒径优选 $0.01 \sim 30\mu\text{m}$ 、更优选 $0.01 \sim 20\mu\text{m}$ 。平均粒径如果为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,则组合物的粘度不会变得过高而容易分散,对被涂布物的涂布也变得容易。另一方面,平均粒径如果为 $30\mu\text{m}$ 以下,则变得容易发生从涂膜的突出(protrude)、沉降速度充分变慢,因此,保存稳定性改善。

[0038] 另外,本发明的(A)散热性无机颗粒通过配混具有成为最密填充的粒度分布的2种以上的平均粒径者,进一步可以形成高填充,从保存稳定性、导热率的两方面出发,优选。

[0039] 此处,本说明书中,(A)散热性无机颗粒的平均粒径是不仅包含一次颗粒的粒径还包括二次颗粒(聚集体)的粒径在内的平均粒径(D50),是通过激光衍射法而测得的D50的值。作为利用激光衍射法的测定装置,可以举出日机装株式会社制的Microtrac MT3300EXII。

[0040] 需要说明的是,本发明的(A)散热性无机颗粒用硅烷偶联剂等偶联剂进行表面处理时,在改善固化物的低吸水性、耐热冲击性和耐裂纹性的方面优选。作为该偶联剂,可以使用:硅烷系、钛酸酯系、铝酸酯系和铝锆酸酯系等偶联剂。其中,优选硅烷系偶联剂。作为上述硅烷系偶联剂,例如可以举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基甲基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-苯胺基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷等,它们可以单独使用,或者组合使用。

[0041] 对于这些偶联剂,可以将表面未处理的(A)散热性无机颗粒和偶联剂分别配混,在组合物中对(A)散热性无机颗粒进行表面处理,但优选预先通过吸附或者反应将偶联剂固定化在(A)散热性无机颗粒的表面。上述情况下,表面处理中使用的偶联剂量和表面处理方法没有特别限制。

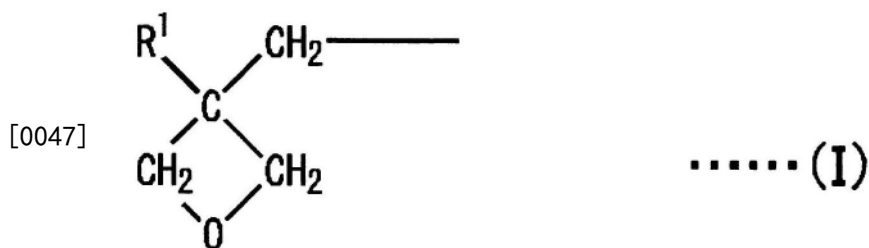
[0042] 包含(A-1) β -碳化硅颗粒的本发明的(A)散热性无机颗粒的配混量相对于散热绝缘性树脂组合物的固化物的总体积为60体积%以上。(A)散热性无机颗粒的配混量相对于固化物的总体积如果为60体积%以上,则可以得到作为散热材料的充分的导热率。

[0043] 本发明中使用的(B)固化性树脂组合物为(B-1)热固化性树脂组合物、或(B-2)光固化性树脂组合物,也可以为它们的混合物。

[0044] 作为(B-1)热固化性树脂组合物,可以举出:通过加热而固化来体现电绝缘性的组合物、例如环氧树脂系组合物、氧杂环丁烷树脂系组合物、三聚氰胺树脂系组合物、有机硅树脂系组合物等,特别是,本发明中,可以优选使用:含有环氧化合物和/或氧杂环丁烷化合物、以及固化剂和/或固化催化剂的热固化性树脂组合物。

[0045] 作为上述环氧化合物,只要为在一分子中具有1个以上、优选2个以上的环氧基的化合物就可以使用公知常用的环氧化合物。例如可以举出:双酚A型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、脂环式环氧树脂、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、苯基-1,3-二缩水甘油醚、联苯-4,4'-二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、乙二醇或丙二醇的二缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸酯、三缩水甘油基三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯等在1分子中具有2个以上环氧基的化合物等。进而,可以在不使固化涂膜特性降低的范围内添加丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等单环氧化合物。另外,它们可以根据涂膜的特性改善的要求而单独使用或组合2种以上而使用。

[0046] 另外,前述氧杂环丁烷化合物如下述通式(I)所示为含有氧杂环丁烷环的化合物,



[0048] (式中, R^1 表示氢原子或碳数1~6的烷基。)

[0049] 作为具体的化合物,可以举出3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷(东亚合成株式会社制的商品名OXT-101)、3-乙基-3-(苯氧基甲基)氧杂环丁烷(东亚合成株式会社制的商品名OXT-211)、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧杂环丁烷(东亚合成株式会社制的商品名OXT-212)、1,4-双{[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]甲基}苯(东亚合成株式会社制的商品名OXT-121)、双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚(东亚合成株式会社制的商品名OXT-221)等。进而,还可以举出苯酚酚醛清漆型的氧杂环丁烷化合物等。

[0050] 上述氧杂环丁烷化合物可以与前述环氧化合物组合使用或单独使用,但与环氧化合物相比反应性较差,因此,需要注意升高固化的温度等。

[0051] 接着,对于用作固化剂的物质,可以举出多官能酚类化合物、多羧酸和其酸酐、脂肪族或芳香族的伯胺或仲胺、聚酰胺树脂、聚硫基化合物等。它们之中,从作业性、绝缘性的方面出发,优选使用多官能酚类化合物、和多羧酸和其酸酐。

[0052] 作为多官能酚类化合物,只要为在一分子中具有2个以上酚羟基的化合物就可以使用公知常用的多官能酚类化合物。具体而言,可以举出苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、双酚A、烯丙基化双酚A、双酚F、双酚A的酚醛清漆树脂、乙烯基苯酚共聚树脂等,苯酚酚醛清漆树脂的反应性高、提高耐热性的效果也高,故特别优选。这样的多官能酚类化合物在适当的固化催化剂的存在下、与前述环氧化合物和/或氧杂环丁烷化合物也进行加成反应。

[0053] 多羧酸和其酸酐为在一分子中具有2个以上羧基的化合物和其酸酐,例如可以举出(甲基)丙烯酸共聚物、马来酸酐共聚物、二元酸的缩合物等。作为市售品,可以举出Johnson Polymer LLC制的Joncryl(商品组名)、Arco Chemical公司制的SMA resin(商品组名)、新日本理科株式会社制的聚壬二酸酐等。

[0054] 作为前述固化催化剂,可以举出:成为环氧化合物和/或氧杂环丁烷化合物与多官能酚类化合物和/或多羧酸和其酸酐的反应的固化催化剂的化合物、或不使用固化剂的情况下成为聚合催化剂的化合物、例如叔胺、叔胺盐、季鏻盐、叔膦、冠醚络合物、和膦叶立德(Phosphonium ylide)等,可以从它们中任意选择,它们可以单独使用或组合2种以上而使用。

[0055] 它们之中,作为优选者,可以举出:商品名2E4MZ、C11Z、C17Z、2PZ等咪唑类、商品名2MZ-A、2E4MZ-A等咪唑的AZINE化合物、商品名2MZ-OK、2PZ-OK等咪唑的异氰脲酸盐、商品名2PHZ、2P4MHZ等咪唑羟基甲基体(前述商品名均为四国化成工业株式会社制)、双氰胺和其衍生物、三聚氰胺和其衍生物、二氨基马来腈和其衍生物、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、双(六亚甲基)三胺、三乙醇胺二氨基二苯基甲烷、有机酸二酰肼等胺类、1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳烯-7(商品名DBU、San-Apro株式会社制)、3,9-双(3-氨基丙基)-

2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷(商品名ATU、味之素株式会社制)、或三苯基膦、三环己基膦、三丁基膦、甲基二苯基膦等有机膦化合物等。

[0056] 这些固化催化剂的配混量以通常的量的比例是充分的,例如前述环氧化合物和/或氧杂环丁烷化合物的总计每100质量份,为0.1质量份以上且10质量份以下是适当的。

[0057] 作为(B-2)光固化性树脂组合物,只要为通过活性能量射线照射而固化的电绝缘性的组合物即可,但包含在一分子中具有1个以上的烯属不饱和键的化合物、和光聚合引发剂的组合物的耐热性、电绝缘性优异而优选。作为该在一分子中具有1个以上的烯属不饱和键的化合物,可以使用公知常用的光聚合性低聚物、光聚合性乙烯基单体等。

[0058] 作为前述光聚合性低聚物,可以举出不饱和聚酯系低聚物、(甲基)丙烯酸酯系低聚物等。作为(甲基)丙烯酸酯系低聚物,可以举出苯酚酚醛清漆环氧(甲基)丙烯酸酯、甲酚酚醛清漆环氧(甲基)丙烯酸酯、双酚型环氧(甲基)丙烯酸酯等环氧(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯改性(甲基)丙烯酸酯等。需要说明的是,本说明书中,(甲基)丙烯酸酯是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和它们的混合物的统称的术语,对于其他类似的表现也同样。

[0059] 作为前述光聚合性乙烯基单体,可以举出:例如苯乙烯、氯苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等苯乙烯衍生物;乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯或苯甲酸乙烯酯等乙烯酯类;乙烯基异丁醚、乙烯基-正丁醚、乙烯基-叔丁醚、乙烯基-正戊醚、乙烯基异戊醚、乙烯基-正十八烷醚、乙烯基环己醚、乙二醇单丁基乙烯醚、三乙二醇单甲基乙烯醚等乙烯醚类;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟基甲基丙烯酰胺、N-羟基甲基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基丙烯酰胺、N-乙氧基甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺类;异氰脲酸三烯丙酯、苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯等烯丙基化合物;(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等(甲基)丙烯酸的酯类;(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯类;(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等烷氧基亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯类;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯类、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等亚烷基多元醇聚(甲基)丙烯酸酯;二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇200二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等氧亚烷基二醇聚(甲基)丙烯酸酯类;羟基特戊酸新戊二醇酯二(甲基)丙烯酸酯等聚(甲基)丙烯酸酯类;三[(甲基)丙烯酰氧基乙基]异氰脲酸酯等异氰脲酸酯型聚(甲基)丙烯酸酯类等公知常用的物质。它们可以根据涂膜特性上的要求而单独使用或组合2种以上而使用。

[0060] 作为前述光聚合引发剂,例如可列举出苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚、苯偶酰甲基缩酮等苯偶姻化合物和其烷基醚类;苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、二乙氧基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉基-丙烷-1-酮等苯乙酮类;甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌、2-戊基蒽醌等蒽醌类;噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,

4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮类;苯乙酮二甲基缩酮、苯偶酰二甲基缩酮等缩酮类;二苯甲酮、4,4'-双甲基氨基二苯甲酮等二苯甲酮类等。它们可以单独使用或混合2种以上而使用,进一步可以与三乙醇胺、甲基二乙醇胺等叔胺;2-二甲基氨基乙基苯甲酸、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯等苯甲酸衍生物等光引发助剂等组合而使用。

[0061] 使用碱性显影型的光固化性树脂组合物作为(B)固化性树脂组合物的情况下,作为上述(B-2)光固化性树脂组合物的成分,可以使用在上述具有烯属不饱和键的化合物中导入羧基、或在上述具有烯属不饱和键的化合物的基础上进而不具有烯属不饱和键的含羧基树脂。

[0062] 本发明的散热绝缘性树脂组合物根据需要可以添加湿润/分散剂以使高填充化容易。作为这样的湿润/分散剂,可以使用:具有羧基、羟基、酸酯等极性基团的化合物、高分子化合物、例如磷酸酯类等含酸化合物、包含酸基的共聚物、含羟基多羧酸酯、聚硅氧烷、长链聚氨基酰胺与酸酯的盐等。

[0063] 作为市售的能特别适合于湿润/分散剂者,可以举出Disperbyk(注册商标)-101、-103、-110、-111、-160、-171、-174、-190、-300、Bykumen(注册商标)、BYK-P105、-P104、-P104S、-240(均为BYK-Chemie Japan公司制)、EFKA-POLYMER 150、EFKA-44、-63、-64、-65、-66、-71、-764、-766、N(均为EFKA公司制)。

[0064] 为了调整组合物、调节粘度,本发明的散热绝缘性树脂组合物可以配混有机溶剂。作为前述有机溶剂,例如可以使用:甲乙酮、环己酮等酮类;甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳香族烃类;溶纤剂、甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇二乙醚、三丙二醇单甲醚等二醇醚类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸丁酯、溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚乙酸酯、碳酸亚丙酯等酯类;辛烷、癸烷等脂肪族烃类;石油醚、石脑油(Petroleum naphtha)、溶剂石脑油等石油系溶剂等有机溶剂。这些有机溶剂可以单独使用或组合2种以上而使用。

[0065] 本发明的散热绝缘性树脂组合物进一步根据需要可以配混:酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、双偶氮黄、结晶紫、氧化钛、炭黑、炭黑等公知常用的着色剂、氢醌、氢醌单甲醚、叔丁基邻苯二酚、连苯三酚、吩噻嗪等公知常用的热阻聚剂、微粉二氧化硅、有机膨润土、蒙皂石等公知常用的增稠剂、二氧化硅、硫酸钡、滑石、粘土、水滑石等公知常用的体质颜料、有机硅系、氟系、高分子系等消泡剂和/或流平剂等公知常用的添加剂类。

[0066] 对于本发明的散热绝缘性树脂组合物,用前述有机溶剂调整为适于涂布方法的粘度、利用丝网印刷法等方法涂布于基材上。

[0067] 前述散热绝缘性树脂组合物为(B-1)热固化性树脂组合物的情况下,通过涂布后加热至约140℃~180℃的温度使其热固化,从而可以得到固化涂膜。

[0068] 另外,前述绝缘性固化性树脂组合物为(B-2)光固化性树脂组合物的情况下,通过在涂布后用高压汞灯、金属卤化物灯、氙灯等进行紫外线照射,可以得到固化涂膜。

[0069] 另外,前述绝缘性固化性树脂组合物为(B-1)热固化性树脂组合物与(B-2)光固化性树脂组合物的混合物的碱性显影型的光固化性树脂组合物的情况下,通过涂布后在高压汞灯、金属卤化物灯、氙灯等紫外线下进行图案曝光、显影,加热至约140℃~180℃的温度使其热固化,从而可以得到图案状的固化涂膜。

[0070] 实施例

[0071] 示出本发明的实施例和比较例,对本发明具体地进行说明,但本发明当然不限于以下的实施例。需要说明的是,以下中“份”和“%”只要没有特别限定就全部表示“质量份”和“质量%”。

[0072] (光聚合性低聚物(b-2)的合成)

[0073] 在具备搅拌机、温度计、回流冷凝管、滴液漏斗和氮气导入管的2升容积的可拆式烧瓶中,投入二乙二醇二甲醚900g、和叔丁基过氧化2-乙基己酸酯(日本油脂株式会社制PERBUTYL 0)21.4g,升温至90℃后,将甲基丙烯酸309.9g、丙烯酸甲酯116.4g、和通式(I)所示的内酯改性2-羟基乙基甲基丙烯酸酯(DAICEL化学工业株式会社制PLACCEL FM1)109.8g与双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯(日本油脂株式会社制PEROYL TCP)21.4g一起用3小时滴加至二乙二醇二甲醚中,进一步熟化6小时,从而得到含羧基共聚树脂溶液。反应在氮气气氛下进行。

[0074] 接着,在上述含羧基共聚树脂溶液中,加入丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯(DAICEL化学株式会社制CYCLOMER A200)363.9g、二甲基苄基胺3.6g、氢醌单甲醚1.80g,升温至100℃并进行搅拌,从而进行环氧的开环加成反应。16小时后,得到包含固体成分酸值=108.9mgKOH/g、重均分子量=25000(苯乙烯换算)的含羧基共聚树脂53.8%(不挥发成分)的溶液。

[0075] (实施例1~4和比较例1~4)

[0076] 将下述表1所示的实施例1~4和比较例1~4的配混成分用三辊机进行混炼,得到散热绝缘性树脂组合物。

[0077] [表1]

[0078]

| | | | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 | 比较例1 | 比较例2 | 比较例3 | 比较例4 |
|----------------|------------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| (A)辐射远红外线的陶瓷颗粒 | α -碳化硅粉 Shinano GP#1200 | #1 | | | | | 90 | | | 45 |
| | α -碳化硅粉 Shinano GP#8000 | #2 | | | | | | 20 | 20 | |
| | β -碳化硅粉 β -SiC 800 | #3 | 90 | | | 45 | | | | |
| | β -碳化硅粉 β -SiC 1500 | #4 | | 20 | 20 | | | | | |
| | 球状氧化铝 DAW-07 | #5 | | 85 | 85 | 60 | | 85 | 85 | 60 |
| | 球状氧化铝 ASFP-20 | #6 | 30 | 15 | 15 | 15 | 30 | 15 | 15 | 15 |
| (B-1)热固化性树脂组合物 | N-730A | #7 | 7.5 | 7.5 | 2.5 | 2.5 | 7.5 | 7.5 | 2.5 | 2.5 |
| | iER828 | #8 | 7.5 | 7.5 | 2.5 | 2.5 | 7.5 | 7.5 | 2.5 | 2.5 |
| | 2MZ-AZ | #9 | 0.5 | 0.5 | | | 0.5 | 0.5 | | |
| (B-2)光固化性树脂组合物 | 三聚氰胺 | | | | 0.2 | 0.2 | | | 0.2 | 0.2 |
| | 光聚合性低聚物 (b-2) | #10 | | | 10 | 10 | | | 10 | 10 |
| | TMPTA | #11 | | | 1 | 1 | | | 1 | 1 |
| | Irgacure 369 | #12 | | | 0.3 | 0.3 | | | 0.3 | 0.3 |
| 湿润/分散剂 | Disperbyk111 | #13 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 有机溶剂 | 二丙二醇单甲醚 | | 5 | 5 | 10 | 10 | 5 | 5 | 10 | 10 |
| 添加剂种类 | KS-66 | #14 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | 膨润土 38 | #15 | 1 | 1 | | | 1 | 1 | | |
| 碳化硅的体积占有率(%) | | | 55.0 | 13.7 | 13.7 | 29.6 | 55.0 | 13.7 | 13.7 | 29.6 |
| 氧化铝的体积占有率(%) | | | 13.8 | 51.4 | 51.4 | 36.9 | 13.8 | 51.4 | 51.4 | 36.9 |

[0079] 注1.“碳化硅的体积占有率(%)”由碳化硅和溶剂以外的体积 V_0 、和溶剂以外的成分的体积 V_1 如下求出。

[0080] “碳化硅的体积占有率(%)”= $(V_1 - V_0) / V_1 \times 100$

[0081] 注2.同样地,“氧化铝的体积占有率(%)”也由氧化铝和溶剂以外的体积 V_0 、和溶剂以外的成分的体积 V_1 如以下求出。

[0082] “氧化铝的体积占有率(%)” = $(V_1 - V_0) / V_1 \times 100$

[0083] *1:Shinano Electric Refining Co.,Ltd.制平均粒径约 $9.5\mu\text{m}$ 的 α -碳化硅

[0084] *2:Shinano Electric Refining Co.,Ltd.制平均粒径约 $1.2\mu\text{m}$ 的 α -碳化硅

[0085] *3:Superior Graphite公司制平均粒径约 $7.8\mu\text{m}$ 的 β -碳化硅

[0086] *4:Superior Graphite公司制平均粒径约 $1.3\mu\text{m}$ 的 β -碳化硅

[0087] *5:电气化学工业株式会社制的平均粒径约 $8\mu\text{m}$ 的球状氧化铝

[0088] *6:电气化学工业株式会社制的平均粒径约 $0.3\mu\text{m}$ 的球状氧化铝

[0089] *7:DIC株式会社制苯酚酚醛清漆型环氧树脂

[0090] *8:Mitsubishi Chemical Corporation制双酚A型环氧树脂

[0091] *9:2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪

[0092] *10:上述中合成的光聚合性低聚物(b-2)

[0093] *11:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

[0094] *12:BASF株式会社制的光聚合引发剂

[0095] *13:BYK-Chemie Japan株式会社制的湿润剂

[0096] *14:信越化学工业株式会社制有机硅系消泡剂

[0097] *15:Wilbur-ellis株式会社制有机膨润土

[0098] 对于得到的固化性树脂组合物,以以下的评价方法进行评价。将评价结果示于表2。

[0099] (保存稳定性)

[0100] 将实施例1、2和比较例1、2的、含有热固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物放入聚乙烯制的密封黑色容器中,在 5°C 下保存。评价1天后、2天后、7天后、30天后、90天后的沉降状态。

[0101] 另外,将实施例3、4和比较例3、4的、含有热固化性树脂组合物和光固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物放入聚乙烯制的密封黑色容器中,在 20°C 的暗处保存。评价1天后、2天后、7天后、30天后、90天后的沉降状态。

[0102] ◎:无沉降。

[0103] ○:少许沉降但无聚集,通过进行搅拌从而在使用上没有问题。

[0104] ×:沉降而聚集。即使进行搅拌也成为结块,无法使用。

[0105] (耐溶剂性)

[0106] 利用丝网印刷,将实施例1、2和比较例1、2的、含有热固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物图案印刷在形成有电路的FR-4基板上,使得干燥涂膜成为约 $30\mu\text{m}$,以 150°C 固化60分钟。

[0107] 另外,利用丝网印刷,将实施例3、4和比较例3、4的、含有热固化性树脂组合物和光固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物图案印刷在形成有电路的FR-4基板上,使得干燥涂膜成为约 $30\mu\text{m}$,在金属卤化物灯下以 350nm 的波长照射 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 的累积光量后,以 150°C 热固化60分钟。使得到的基板浸渍于丙二醇单甲醚乙酸酯中30分钟,干燥后进行基于玻璃纸胶带的剥离试验,对于涂膜的剥离/变色进行评价。

[0108] ○:无剥离或变色。

[0109] ×:有剥离或变色。

[0110] (耐热性)

[0111] 使用实施例1、2和比较例1、2的、含有热固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物、以及实施例3、4和比较例3、4的、含有热固化性树脂组合物和光固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物,利用与耐溶剂性同样的方法进行固化。在得到的基板上涂布松香系助焊剂,在260℃的焊料槽中使其流动10秒,用丙二醇单甲醚乙酸酯进行清洗/干燥后,进行基于玻璃纸胶带的剥离试验,对于涂膜的剥离进行评价。

[0112] ○:无剥离。

[0113] ×:有剥离。

[0114] (铅笔硬度)

[0115] 使用实施例1、2和比较例1、2的、含有热固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物、以及实施例3、4和比较例3、4的、含有热固化性树脂组合物和光固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物,利用与耐溶剂性同样的方法进行固化。在得到的基板上对B~9H的铅笔的芯进行研磨使得前端变平,以约45°的角度按压并记录涂膜无剥离的铅笔的硬度。

[0116] (密合性(棋盘格附着性))

[0117] 利用丝网印刷,将实施例1、2和比较例1、2的、含有热固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物图案印刷在形成有电路的FR-4基板上,使得干燥涂膜成为约30μm,以150℃使其固化60分钟。

[0118] 另外,利用丝网印刷,将实施例3、4和比较例3、4的、含有热固化性树脂组合物和光固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物图案印刷在形成有电路的FR-4基板上,使得干燥涂膜成为约30μm,在金属卤化物灯下以350nm的波长照射2J/cm²的累积光量后,以150℃使其热固化60分钟。

[0119] 对于得到的基板,依据JISK5400,在各样品的覆膜上制成1mm的棋盘格100个(10×10),使透明粘合带(NICHIBAN Co.,Ltd.制、宽:18mm)完全附着在棋盘格上,立即将带的一端边相对于玻璃基板保持为直角边瞬间剥离,考察了在棋盘格中是否产生剥离。评价基准如以下所示。

[0120] ○:在棋盘格中未产生剥离。

[0121] ×:在棋盘格中产生了剥离。

[0122] (绝缘电阻值)

[0123] 利用丝网印刷,将实施例1、2和比较例1、2的、含有热固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物图案印刷在形成有IPC标准B图案的梳形电极的FR-4基板上,使得干燥涂膜成为约30μm,以150℃使其固化60分钟。另外,利用丝网印刷,将实施例3、4和比较例3、4的、含有热固化性树脂组合物和光固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物图案印刷在形成有IPC标准B图案的梳形电极的FR-4基板上,使得干燥涂膜成为约30μm,在金属卤化物灯下以350nm的波长照射2J/cm²的累积光量使其固化。在施加电压500V下测定得到的基板的电极间的绝缘电阻值。

[0124] (导热率)

[0125] 利用丝网印刷,将实施例1、2和比较例1、2的、含有热固化性树脂组合物的散热绝

缘性树脂组合物印刷在压延铜箔上,使得干燥涂膜成为约50 μm ,以150 $^{\circ}\text{C}$ 使其固化60分钟。另外,利用丝网印刷,将实施例3、4和比较例3、4的、含有热固化性树脂组合物和光固化性树脂组合物的散热绝缘性树脂组合物印刷在压延铜箔上,使得干燥涂膜成为约50 μm ,在金属卤化物灯下以350nm的波长照射2J/ cm^2 的累积光量后,以150 $^{\circ}\text{C}$ 使其热固化60分钟。

[0126] 之后,剥离压延铜箔,对于得到的薄膜状固化物,用京都电子工业株式会社制QTM500,进行导热率的测定,求出n=3的平均值。

[0127] [表2]

[0128]

| | | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 | 比较例1 | 比较例2 | 比较例3 | 比较例4 |
|-----------|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 保存 稳定性 | 1天后 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ |
| | 2天后 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | × |
| | 7天后 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × |
| | 30天后 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × |
| | 90天后 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × |
| 耐溶剂性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐热性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 铅笔硬度 | | 9H | 9H | 9H | 9H | 9H | 9H | 9H | 9H |
| 密合性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 绝缘电阻值 | | 1.1E+12 | 1.0E+12 | 1.2E+12 | 9.0E+11 | 1.1E+12 | 8.0E+11 | 9.5E+11 | 9.8E+11 |
| 导热率(W/mK) | | 4.1 | 3.5 | 3.2 | 4.3 | 4.2 | 2.5 | 2.6 | 2 |

[0129] 由表2所示的结果表明,根据本发明的散热绝缘性树脂组合物,含有热固化性、光固化性的任意者树脂组合物的情况下,也可以得到保存稳定性、导热性优异、且具有作为印刷电路板用的耐热绝缘材料的充分特性的散热绝缘性树脂组合物。