



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106103531 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(21)申请号 201580014106.X

(22)申请日 2015.03.19

(30)优先权数据

2014-058833 2014.03.20 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/058334 2015.03.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/141797 JA 2015.09.24

(71)申请人 日立化成株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 西山智雄 原直树 吉江重充

桑野敦司

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 钟晶 陈彦

(51)Int.Cl.

C08G 59/38(2006.01)

B32B 27/38(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

C08K 3/38(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

H01L 23/36(2006.01)

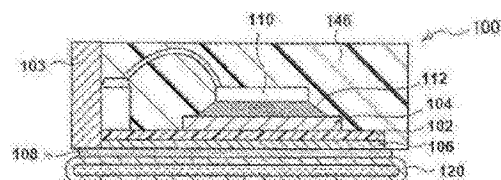
权利要求书2页 说明书30页 附图4页

(54)发明名称

树脂组合物、树脂片、树脂片固化物、树脂片层叠体、树脂片层叠体固化物及其制造方法、半导体装置以及LED装置

(57)摘要

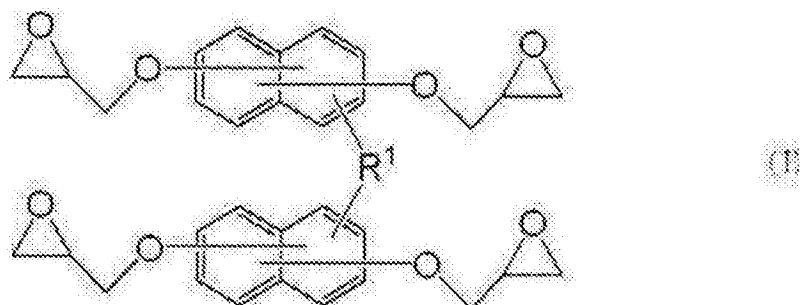
一种树脂组合物,其含有3官能以上的第一环氧树脂、2官能的第二环氧树脂以及固化剂,所述第一环氧树脂在分子中具有包含两个萘环且所述两个萘环由亚烷基链连结的结构,所述第二环氧树脂在分子中具有介晶结构。



1. 一种树脂组合物,其含有3官能以上的第一环氧树脂、2官能的第二环氧树脂、以及固化剂,所述第一环氧树脂在分子中具有包含两个萘环且所述两个萘环由亚烷基链连结的结构,所述第二环氧树脂在分子中具有介晶结构。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,所述第一环氧树脂包含下述通式(I)所表示的化合物,

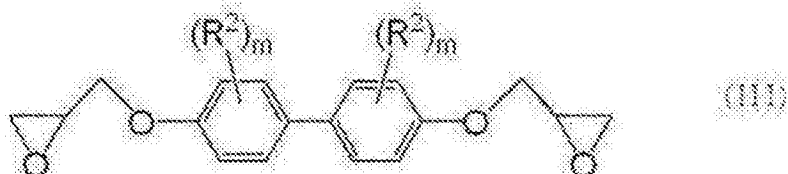
[化 1]



通式(I)中, R^1 表示碳原子数为1~7的亚烷基。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的树脂组合物,所述第二环氧树脂包含从由下述通式(II)所表示的化合物和下述通式(III)所表示的化合物组成的组中选择的至少一种,

[化 2]

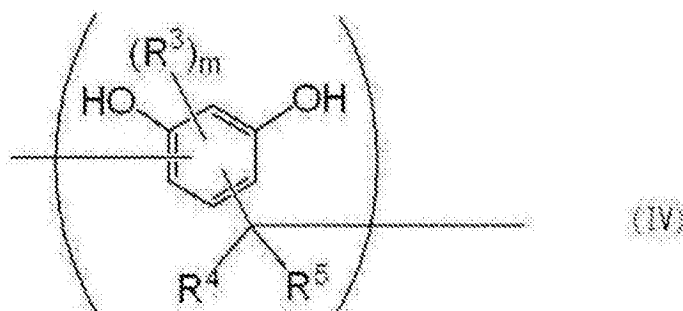


通式(III)中, R^2 各自独立地表示烷基、芳基或芳烷基, m 各自独立地表示0~2的整数。

4. 根据权利要求1~权利要求3中任一项所述的树脂组合物,所述第一环氧树脂与所述第二环氧树脂的以质量为准的含有比即第一环氧树脂:第二环氧树脂为25:75~85:15。

5. 根据权利要求1~权利要求4中任一项所述的树脂组合物,所述固化剂包含具有下述通式(IV)所表示的结构单元的酚醛清漆树脂,

[化 3]



通式(IV)中, R^3 各自独立地表示烷基、芳基或芳烷基, R^4 和 R^5 各自独立地表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基, m 表示0~2的整数。

6.根据权利要求1~权利要求5中任一项所述的树脂组合物,其进一步含有体积平均粒径为 $20\mu\text{m}$ ~ $80\mu\text{m}$ 的氮化硼粒子和体积平均粒径小于或等于 $1\mu\text{m}$ 的无机粒子作为填料。

7.一种树脂片,其包含权利要求1~权利要求6中任一项所述的树脂组合物,所述树脂片的平均厚度为 $40\mu\text{m}$ ~ $250\mu\text{m}$ 。

8.根据权利要求7所述的树脂片,其在B阶状态下能够以沿着直径10mm的圆柱的外周面的方式弯折。

9.根据权利要求7或权利要求8所述的树脂片,其具有包含权利要求1~权利要求6中任一项所述的树脂组合物的第一树脂层、以及层叠在所述第一树脂层上且包含权利要求1~权利要求6中任一项所述的树脂组合物的第二树脂层。

10.根据权利要求7~权利要求9中任一项所述的树脂片,其在一面上具有金属箔,在与具有所述金属箔的面相反的面上具有塑料膜。

11.一种树脂片固化物,其为权利要求7~权利要求10中任一项所述的树脂片的热处理物。

12.一种树脂片层叠体,其具有权利要求7~权利要求9中任一项所述的树脂片、以及配置于所述树脂片的至少一面上的金属板或散热板。

13.根据权利要求12中记载的树脂片层叠体,在所述树脂片的与配置所述金属板或散热板的面相反的面上进一步具有被粘接体。

14.一种树脂片层叠体固化物,其为权利要求12或权利要求13所述的树脂片层叠体的热处理物。

15.一种树脂片层叠体固化物的制造方法,其具有:

在权利要求7~权利要求9中任一项所述的树脂片的至少一面上配置金属板或散热板的工序、以及

对所述树脂片施加热而使所述树脂片固化的工序。

16.一种半导体装置,其具备半导体元件、以及配置在所述半导体元件上的权利要求11所述的树脂片固化物。

17.一种LED装置,其依次层叠有LED元件、权利要求11所述的树脂片固化物、以及基板。

树脂组合物、树脂片、树脂片固化物、树脂片层叠体、树脂片层叠体固化物及其制造方法、半导体装置以及LED装置

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、树脂片、树脂片固化物、树脂片层叠体、树脂片层叠体固化物及其制造方法、半导体装置以及LED装置。

背景技术

[0002] 随着使用半导体的电子设备的小型化、大容量化、高性能化等的发展,来自以高密度进行安装的半导体的发热量日益增大。例如,对于在计算机的中央运算装置、电动汽车的马达的控制中使用的半导体装置等的稳定工作而言,为了散热,散热器、散热片等变得不可缺少。因此,作为将半导体装置与散热器等结合的构件,需要兼顾绝缘性和热传导性,且即使在高温的工作环境中也具有高可靠性的原材料。

[0003] 此外,一般而言,安装半导体装置等的印刷基板等绝缘材料广泛使用有机材料。这些有机材料虽然绝缘性高但热传导性低,对半导体装置等的散热贡献不大。另一方面,为了半导体装置等的散热,有时会使用无机陶瓷等无机材料。这些无机材料虽然热传导性高,但由于半导体装置等介由润滑脂与无机陶瓷等无机材料结合,因而与有机材料相比很难说连接可靠性充分。

[0004] 与上述相关地,人们研究了在树脂中复合被称为填料的热传导性高的无机填充剂而成的各种材料。例如,日本特开2001-055425号公报中,公开了熔融粘度低且能够将填料高浓度填充的环氧树脂组合物。此外,日本特开2008-013759号公报中,公开了由一般的双酚A型环氧树脂与氧化铝填料的复合体系构成的固化物,其在氙气闪光法中能够实现 3.8W/mK 的导热率、在温度波热分析法中能够实现 4.5W/mK 的导热率。同样地,国际公开第2011/040416号中公开了由特殊的环氧树脂与酚醛清漆树脂固化剂及氧化铝填料的复合体系构成的固化物,其能够实现最大 9.8W/mK 的导热率。此外,国际公开第2012/133587号中,能够得到热传导性、粘接强度和绝缘性全部优异的树脂片固化物、以及能够形成该树脂片固化物的树脂片和树脂组合物。特别是能够提供在高温高湿下的绝缘性优异的树脂片。

发明内容

[0005] 发明所要解决的课题

[0006] 日本特开2001-055425号公报中记载的树脂固化物的特征在于,使用反应点变密的高交联的环氧树脂和来自二羟基苯的酚醛树脂,且具有高玻璃化转变温度。然而,其反应点变多,由于作为副产物的来自环氧基的羟基而导致固化物中的吸水率变得非常高,认为有可能对绝缘性和粘接性造成不良影响。

[0007] 对于日本特开2008-013759号公报中记载的树脂固化物而言,认为有时难以以高水平兼顾热传导性和与被粘接体的粘接强度。特别是若使用酚类化合物作为固化剂,则有树脂组合物的粘度变高的倾向,在获得与被粘接体的充分的粘接强度时,需要提高固化时的压制压力和温度。此外还认为,由于使用了氧化铝,因此导热率也不会变高。

[0008] 国际公开第2011/040416号中使用了具有介晶结构的特殊的环氧树脂单体。其特征在于,通过使树脂熔融,在流动时和固化时使介晶结构自行排列,从而树脂自身的导热率高。对于这样的树脂,由于其取向程度根据流动状态、固化温度、以及成型时的形态和场所而不同,因此导热率容易发生变化。此外,需要增大树脂骨架中的介晶部位的比例,虽然单体的熔点高,但交联密度变低,因此无法提高玻璃化转变温度,担心高温时的粘接强度会降低。

[0009] 此外,关于国际公开第2012/133587号中记载的树脂固化物,其热传导性和室温附近的剪切粘接强度优异。然而,由于树脂组合物中含有许多强度弱的氮化硼、为了使其B阶化而需要添加液态环氧树脂、没有与玻璃化转变温度相关的记载等原因,因此担心在实际使用温度即大于或等于100℃时的粘接强度会降低。

[0010] 作为日本特开2001-055425号公报、日本特开2008-013759号公报、国际公开第2011/040416号和国际公开第2012/133587号中所示的技术课题,认为:若使用含有介晶结构的环氧树脂、酚醛清漆树脂等,则由于在固化前粘度高,因此有时在操作性方面有问题,难以得到充分的粘接强度,对于被粘接体难以润湿。此外,由于取向性容易根据固化温度而变动,因此有时导热率难以保持恒定。在固化后,玻璃化转变温度低,因此有时高温时的粘接强度和导热率的降低成为课题。此外,若使用能够提高交联密度的环氧树脂,则玻璃化转变温度变高,虽然固化后的特性不易降低,但存在如下课题:吸水率变高;导热率不会提高至含有介晶结构的环氧树脂的程度。

[0011] 本发明的一个实施方式的目的,在于,提供一种固化前柔软且易于处理,固化后在高温时的粘接性和热传导性优异的树脂组合物以及使用其的树脂片、树脂片固化物、树脂片层叠体、树脂片层叠体固化物及其制造方法、半导体装置以及LED(发光二极管,Light Emitting Diode)装置。

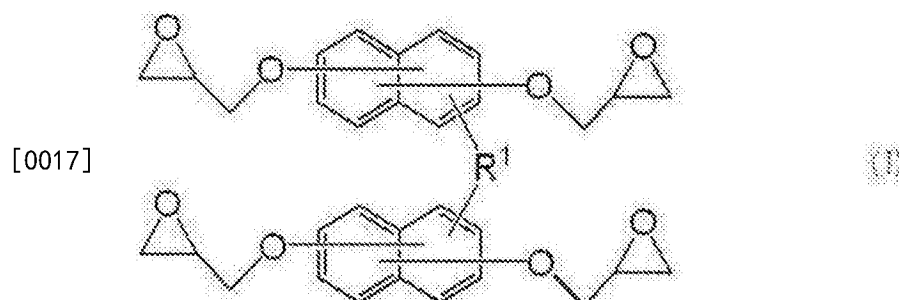
[0012] 用于解决课题的方案

[0013] 用于解决上述课题的具体方案如下。

[0014] <1>一种树脂组合物,其含有3官能以上的第一环氧树脂、2官能的第二环氧树脂、以及固化剂,其中,上述第一环氧树脂在分子中具有包含两个萘环且上述两个萘环由亚烷基链连结的结构,上述第二环氧树脂在分子中具有介晶结构。

[0015] <2>如<1>所述的树脂组合物,上述第一环氧树脂包含下述通式(I)所表示的化合物。

[0016] [化1]



[0018] (通式(I)中,R¹表示碳原子数为1~7的亚烷基。)

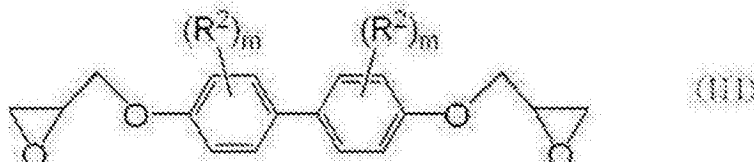
[0019] <3>如<1>或<2>所述的树脂组合物,上述第二环氧树脂包含从由下述通式

(II)所表示的化合物和下述通式(III)所表示的化合物组成的组中选择的至少一种。

[0020] [化2]



[0021]

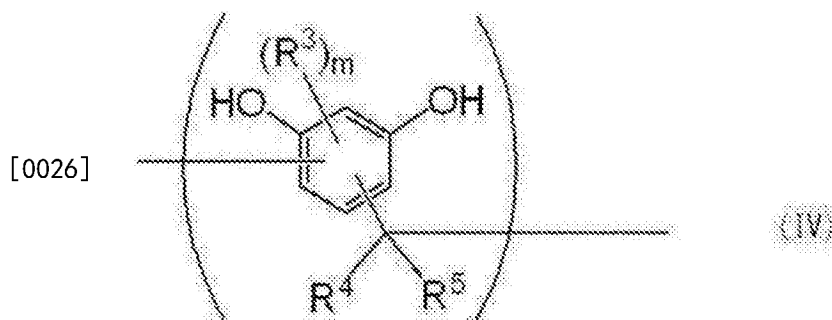


[0022] (通式(III)中, R^2 各自独立地表示烷基、芳基或芳烷基。 m 各自独立地表示0~2的整数。)

[0023] <4>如<1>~<3>中任一项所述的树脂组合物,上述第一环氧树脂与上述第二环氧树脂的以质量为基准的含有比(第一环氧树脂:第二环氧树脂)为25:75~85:15。

[0024] <5>如<1>~<4>中任一项所述的树脂组合物,上述固化剂包含具有下述通式(IV)所表示的结构单元的酚醛清漆树脂。

[0025] [化3]



[0027] (通式(IV)中, R^3 各自独立地表示烷基、芳基或芳烷基。 R^4 和 R^5 各自独立地表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基。 m 表示0~2的整数。)

[0028] <6>如<1>~<5>中任一项所述的树脂组合物,其进一步含有体积平均粒径为20 μm ~80 μm 的氮化硼粒子和体积平均粒径小于或等于1 μm 的无机粒子作为填料。

[0029] <7>一种树脂片,其包含<1>~<6>中任一项所述的树脂组合物,且平均厚度为40 μm ~250 μm 。

[0030] <8>如<7>所述的树脂片,其在B阶状态下能够以沿着直径10mm的圆柱的外周面的方式弯折。

[0031] <9>如<7>或<8>所述的树脂片,其具有包含<1>~<6>中任一项所述的树脂组合物的第一树脂层和层叠在上述第一树脂层上且包含<1>~<6>中任一项所述的树脂组合物的第二树脂层。

[0032] <10>如<7>~<9>中任一项所述的树脂片,其在一面上具有金属箔,在与具有上述金属箔的面相反的面上具有塑料膜。

[0033] <11>一种树脂片固化物,其为<7>~<10>中任一项所述的树脂片的热处理物。

[0034] <12>一种树脂片层叠体,其具有<7>~<9>中任一项所述的树脂片、以及配置在上述树脂片的至少一面上的金属板或散热板。

[0035] <13>如<12>所述的树脂片层叠体,在上述树脂片的与配置上述金属板或散热板的面相反的面上进一步具有被粘接体。

[0036] <14>一种树脂片层叠体固化物,其为<12>或<13>所述的树脂片层叠体的热处理物。

[0037] <15>一种树脂片层叠体固化物的制造方法,其具有:

[0038] 在<7>~<9>中任一项所述的树脂片的至少一面上配置金属板或散热板的工序、以及

[0039] 对上述树脂片施加热以使上述树脂片固化的工序。

[0040] <16>一种半导体装置,其具备半导体元件和配置于上述半导体元件上的<11>所述的树脂片固化物。

[0041] <17>一种LED装置,其依次层叠有LED元件、<11>所述的树脂片固化物、以及基板。

[0042] 发明的效果

[0043] 根据本发明的一个实施方式,提供一种固化前柔软且易于处理,固化后在高温时的粘接性和热传导性优异的树脂组合物以及使用其的树脂片、树脂片固化物、树脂片层叠体、树脂片层叠体固化物及其制造方法、半导体装置以及LED装置。

附图说明

[0044] 图1为表示使用树脂片固化物所构成的功率半导体装置的构成的一个例子的示意截面图。

[0045] 图2为表示使用树脂片固化物所构成的功率半导体装置的构成的一个例子的示意截面图。

[0046] 图3为表示使用树脂片固化物所构成的功率半导体装置的构成的一个例子的示意截面图。

[0047] 图4为表示使用树脂片固化物所构成的功率半导体装置的构成的一个例子的示意截面图。

[0048] 图5为表示使用树脂片固化物所构成的功率半导体装置的构成的一个例子的示意截面图。

[0049] 图6为表示使用树脂片固化物所构成的功率半导体装置的构成的一个例子的示意截面图。

[0050] 图7为表示使用树脂片固化物所构成的LED灯条的构成的一个例子的示意截面图。

[0051] 图8为表示使用树脂片固化物所构成的LED灯泡的构成的一个例子的示意截面图。

[0052] 图9为表示使用树脂片固化物所构成的LED灯泡的构成的一个例子的示意截面图。

[0053] 图10为表示使用树脂片固化物所构成的LED基板的构成的一个例子的示意截面图。

具体实施方式

[0054] 以下,详细地说明用于实施本发明的方式。但本发明不限于以下实施方式。以下实施方式中,其构成要素(还包括要素步骤等)除了特别明示的情况、原理上明显认为是必须的情况等以外,并不是必须的。对于数值及其范围也同样,并不限制本发明。

[0055] 本说明书中,“工序”一词不仅包含独立的工序,即使在不能与其他工序明确区分的情况下,若能够实现该工序所期望的目的,则也包含在本术语中。此外,用“~”所示的数值范围表示包含记载在“~”前后的数值分别作为最小值和最大值的范围。进而,关于组合物中的各成分的含量,当在组合物中存在多种相当于各成分的物质时,只要没有特别说明,则指组合物中存在的该多种物质的合计量。

[0056] 本说明书中,“层”一词除了包含以平面图的形式进行观察时在整面上形成的形状的构成以外,还包含在一部分上形成的形状的构成。

[0057] 本说明书中,“层叠”一词表示将层堆叠,两个以上的层可以是结合的,两个以上的层也可以是可脱离的。

[0058] <树脂组合物>

[0059] 树脂组合物含有3官能以上的第一环氧树脂、2官能的第二环氧树脂、以及固化剂,上述第一环氧树脂在分子中具有包含两个萘环且上述两个萘环由亚烷基链连结的结构,上述第二环氧树脂在分子中具有介晶结构。树脂组合物可以根据需要进一步包含其他成分。

[0060] 这样构成的树脂组合物在固化前的柔软性优异且易于处理。此外,通过对该树脂组合物进行热处理而使其热固化,从而能够得到热传导性和高温时的粘接性优异的固化物。

[0061] 对于树脂组合物,可以认为通过组合包含具有特定结构的环氧树脂和固化剂,从而在固化后具有优异的高温时的粘接性和热传导性。其理由可如下认为。

[0062] 之所以在固化后热传导性提高,是因为固化后的树脂的规律性与以往的树脂相比提高。对此做出贡献的是,因固化而引起的交联密度增加、以及在环氧树脂的主链中包含的介晶结构的结晶性骨架因分子间力而进行了堆积(stackings)。此外,该堆积和交联密度的增加并不是各自独立产生的现象,而是并行产生的现象。在将特定的第一环氧树脂和固化剂进行固化而成的固化物或将特定的第二环氧树脂和固化剂进行固化而成的固化物,与将包含第一环氧树脂、第二环氧树脂和固化剂的树脂组合物进行固化而成的固化物进行比较时,这种情况很明显,将特定的第一环氧树脂和特定的第二环氧树脂混合使用的树脂组合物的热传导性更优异。一般而言,对于陶瓷、金属的结晶等而言,无异物的单一物质由于结晶的规律性提高,因此导热率变高。树脂也是同样的,通常使用单一的环氧树脂时显示出更高的导热率。然而,认为实际上将特定的环氧树脂混合时会在导热率方面显示出更高的值。

[0063] 关于高温时的粘接性,本树脂体系并不是以高交联密度为目标,另一方面,由于玻璃化转变温度高,因此可认为在直至作为树脂组合物的使用温度的稍微高的180℃为止会显示出良好的剥离强度。

[0064] 另一方面,在将树脂组合物固化之前,若是具有该特定结构的环氧树脂的组合,则尽管该环氧树脂均具有比常温高的熔点,也能够制作即使在常温下也柔软且易于处理的树脂组合物和使用其的树脂片。一般而言,在固化后具有分子链进行堆积的介晶结构那样的硬骨架的树脂,即使在固化前也硬,若包含这样的树脂则会成为难以处理的树脂组合物。这是因为树脂的熔点比常温高,通常会与添加无机填料时几乎同样地硬,或硬度会进一步变

差。然而,若是第一环氧树脂和第二环氧树脂的组合,则通过在分子链间的介晶结构中插入其他分子链,有时环氧树脂的结晶化变慢。对于含有第一环氧树脂和第二环氧树脂的树脂组合物而言,可认为由于利用结晶化变慢的效果而使树脂组合物的软化点降低,因此能够得到即使在常温也柔软且易于处理的树脂组合物。

[0065] 以下,对构成树脂组合物的各成分进行详细说明。

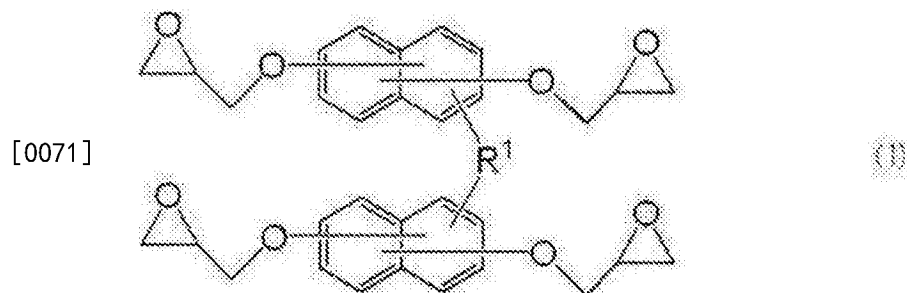
[0066] (环氧树脂)

[0067] 树脂组合物含有3官能以上的第一环氧树脂和2官能的第二环氧树脂作为环氧树脂,上述第一环氧树脂在分子中具有包含两个萘环且上述两个萘环由亚烷基链连结的结构,上述第二环氧树脂在分子中具有介晶结构。树脂组合物还可以根据需要含有除第一环氧树脂和第二环氧树脂以外的其他环氧树脂作为环氧树脂。

[0068] 第一环氧树脂只要是在分子中具有包含两个萘环且上述两个萘环由亚烷基链连结的结构的3官能以上的环氧树脂,就没有特别限定。第一环氧树脂为3官能以上即可,优选为4官能。

[0069] 第一环氧树脂优选为下述通式(I)所表示的化合物。

[0070] [化4]

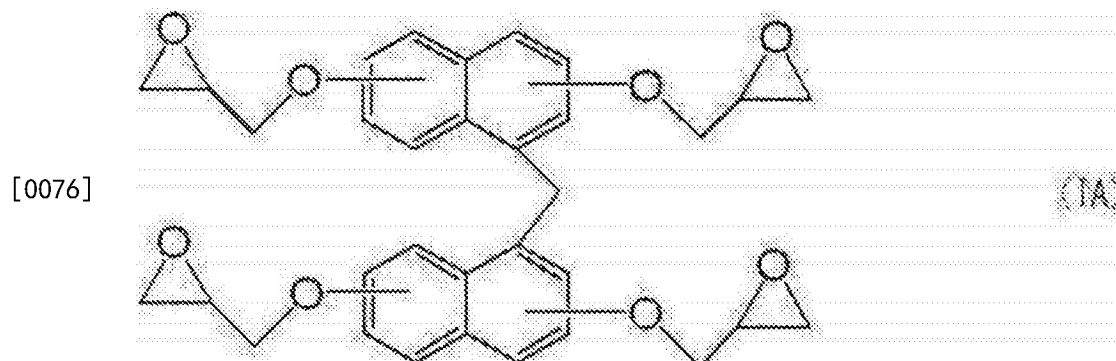


[0072] 通式(I)中,R¹表示碳原子数为1~7的亚烷基。R¹优选为碳原子数1~5的亚烷基,更优选为1~3的亚烷基,进一步优选为亚甲基。R¹所表示的亚烷基根据需要可以进一步具有取代基。作为该取代基,可举出烷基、芳基、卤原子、羟基等。

[0073] 萘环中R¹的结合位置没有特别限定,可以是1位的位置也可以是2位的位置,优选为1位的位置。R¹的结合位置在各萘环中可以是相同的位置,也可以是不同的位置。

[0074] 作为通式(I)所表示的化合物,更优选为下述通式(IA)所表示的化合物。

[0075] [化5]



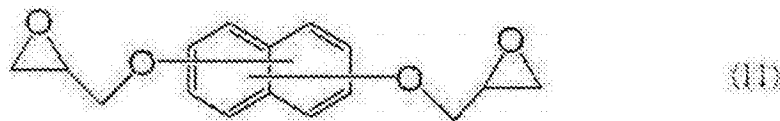
[0077] 第二环氧树脂只要是在分子中具有介晶结构的2官能的环氧树脂,就没有特别限定。

[0078] 已知具有介晶结构的环氧树脂在特定的温度下固化后能够得到良好的热传导性。

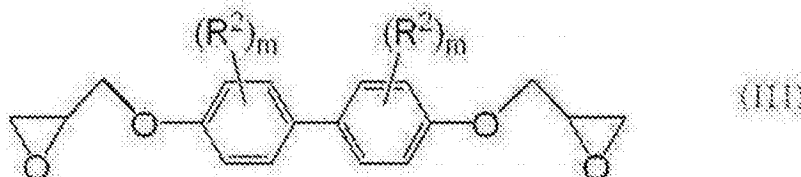
予以说明的是,通过使用具有介晶结构的环氧树脂,从而当环氧树脂在特定的温度下与固化剂反应而形成树脂固化物时,有时会在树脂固化物中形成来自介晶结构的具有规律性的高次结构。此外,高次结构是指在树脂组合物固化后分子因介晶结构而排列的状态。

[0079] 第二环氧树脂优选为从由下述通式(II)所表示的化合物和下述通式(III)所表示的化合物组成的组中选择的至少一种。

[0080] [化6]



[0081]



[0082] 通式(III)中, R^2 各自独立地表示烷基、芳基或芳烷基。 m 各自独立地表示0~2的整数。作为 R^2 ,优选为烷基。

[0083] 作为以 R^2 表示的烷基,可举出甲基、乙基、丁基等。

[0084] 作为以 R^2 表示的芳基,可举出苯基等。

[0085] 作为以 R^2 表示的芳烷基,可举出苄基等。

[0086] R^2 所表示的烷基、芳基和芳烷基,根据需要可以进一步具有取代基。作为该取代基,可举出烷基、芳基、卤原子、羟基等。

[0087] 作为 R^2 ,优选为甲基和乙基。

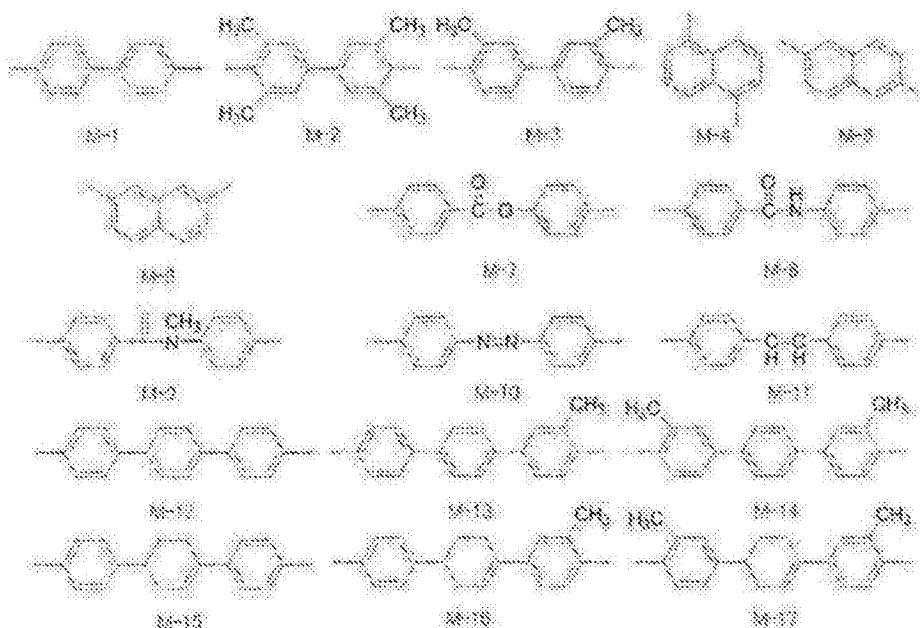
[0088] 只要不大幅损害特性,可以进一步包含除上述第一环氧树脂和第二环氧树脂以外的其他一般的环氧树脂。

[0089] 所谓介晶结构,是来源于具有刚性结构作为分子结构的官能团的结构,是指来源于分子间力和取向性强的官能团的结构。通过该介晶结构,能够在固化后在树脂中形成高次结构。具体而言,可举出如下结构,即,从芳香族环和脂肪族环中选择两个以上的环结构由包含单键、酯键、酰胺键、偶氮键、不饱和键的链状或环状连结基等连结的结构;包含多环系芳香族的结构等。

[0090] 环氧树脂可以包含一种介晶结构,也可以包含两种介晶结构。

[0091] 以下,示出适合使用的介晶结构的具体例。予以说明的是,介晶结构不限于这些具体例。

[0092] [化7]



[0093]

[0094] 作为一般的环氧树脂的具体例,可举出作为双酚A、F、S、AD等的缩水甘油醚的双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂等;加氢的双酚A型环氧树脂、加氢的双酚AD型环氧树脂等;苯酚酚醛清漆型的缩水甘油醚(苯酚酚醛清漆型环氧树脂)、甲酚酚醛清漆型的缩水甘油醚(甲酚酚醛清漆型环氧树脂)、双酚A酚醛清漆型的缩水甘油醚等;二羟基戊二烯型的缩水甘油醚(二羟基戊二烯型环氧树脂);三苯甲烷型环氧树脂等。

[0095] 对于第一环氧树脂与第二环氧树脂的组合,没有特别限定,作为环氧树脂,优选使用通式(I)所表示的化合物、以及从由通式(II)所表示的化合物和通式(III)所表示的化合物组成的组中选择的至少一种。

[0096] 若使用通式(I)所表示的化合物、以及从由通式(II)所表示的化合物和通式(III)所表示的化合物组成的组中选择的至少一种作为环氧树脂,则有能够更加提高树脂组合物中的分子链的取向性的倾向。其结果是,有固化物的热传导性和耐热性提高的倾向。此外,通过使用通式(I)所表示的化合物、以及从由通式(II)所表示的化合物和通式(III)所表示的化合物组成的组中选择的至少一种作为环氧树脂,并使用具有后述通式(IV)所表示的结构单元的酚醛清漆树脂作为固化剂,从而因与特定环氧树脂的固化反应而形成的共价键变密,能够进一步提高分子链的取向性。其结果是,有固化物的热传导性进一步提高的倾向。

[0097] 树脂组合物中,树脂组合物所包含的全部环氧树脂中所占的第一环氧树脂和第二环氧树脂的合计比例优选为10质量%~100质量%,更优选为20质量%~100质量%,进一步优选为20质量%~90质量%,更进一步优选为30质量%~90质量%,特别优选为30质量%~80质量%,极其优选为40质量%~80质量%。通过将第一环氧树脂和第二环氧树脂的合计设为10质量%~100质量%,从而有导热率变高的倾向。

[0098] 此外,通过并用第一环氧树脂和第二环氧树脂,能够发挥介晶结构的分子间力与由环氧树脂的交联反应而形成共价键的协同效果。这是因为,对任一方的效果都有稀释效果。也就是说,若不使用第二环氧树脂而仅用第一环氧树脂作为环氧树脂,则成为能够实现高交联密度的设计。然而,有时环氧树脂的分子链会在反应中途变得无法工作而导致反应停止,从而末端的官能团会剩下,因此耐热特性和电气特性有可能降低。相反地,若不使用

第一环氧树脂而仅使用具有介晶结构的第二环氧树脂作为环氧树脂,则环氧树脂的熔点提高,难以熔融。此外,若为了使其熔融而设为高温,则会提早发生反应,使得在流动不充分的状态下发生固化,因此有时难以得到良好的成型体。此外,这样的环氧树脂的粘度过低,环氧树脂与填料分离的情况也多。因此,反应在环氧树脂未充分与固化剂混合的状态下进行,有时混合中反应已结束,以及,有时分子间力也处于无法充分发挥作用的状态。此外,还容易发生固化剂与树脂的分离,因此在单体的情况下非常难以处理。

[0099] 若在没有对被粘接体充分润湿的状态下进行固化反应,则有时粘接强度也会变低。但通过并用第一环氧树脂和第二环氧树脂,从而第一环氧树脂稀释第二环氧树脂的效果和第二环氧树脂稀释第一环氧树脂的效果相互起作用,有能够实现树脂组合物固化后的优异的高温时的粘接性和热传导性的倾向。

[0100] 树脂组合物中,第一环氧树脂与第二环氧树脂的以质量为基准的含有比(第一环氧树脂:第二环氧树脂)优选为25:75~85:15,更优选为30:70~80:20,进一步优选为35:65~75:25。

[0101] 予以说明的是,使用通式(I)所表示的化合物作为第一环氧树脂,并使用通式(II)所表示的化合物作为第二环氧树脂时的第一环氧树脂与第二环氧树脂的以质量为基准的含有比(第一环氧树脂:第二环氧树脂)可以为25:75~85:15,也可以为30:70~80:20,还可以为35:65~75:25。

[0102] 此外,使用通式(I)所表示的化合物作为第一环氧树脂,并使用通式(III)所表示的化合物作为第二环氧树脂时的第一环氧树脂与第二环氧树脂的以质量为基准的含有比(第一环氧树脂:第二环氧树脂)可以为25:75~85:15,也可以为35:65~75:25,还可以为40:60~65:35。

[0103] 作为实现树脂组合物固化前的柔软性的常用方法,已知的是在常温下添加液态的环氧树脂,降低树脂组合物的软化点的方法。然而,液态的环氧树脂会降低固化后由第一环氧树脂和第二环氧树脂的固化而产生的树脂骨架的紧凑性和交联密度,有时会降低固化后的热传导性、玻璃化转变温度、粘接性等特性。然而,树脂组合物通过将第一环氧树脂与第二环氧树脂的以质量为基准的含有比(第一环氧树脂:第二环氧树脂)设为25:75~85:15,从而在不含液态环氧树脂的情况下,在树脂组合物固化之前是柔软的。因此,能够在无需防止特性降低的情况下赋予固化前的柔软性。此外,在根据目标形状和状况而进一步要求柔软性的情况下,也可以在树脂组合物中添加液态环氧树脂,即使在该情况下,也认为能够以更少的量添加。

[0104] 对于树脂组合物所包含的环氧树脂的含有率没有特别限制。从热传导性和粘接性的观点出发,在构成树脂组合物的全部固体成分质量中,环氧树脂的含有率优选为3质量%~30质量%,从热传导性的观点出发,更优选为4质量%~25质量%,进一步优选为5质量%~20质量%。予以说明的是,树脂组合物的全部固体成分质量是指构成树脂组合物的成分中非挥发性成分的总质量。

[0105] (固化剂)

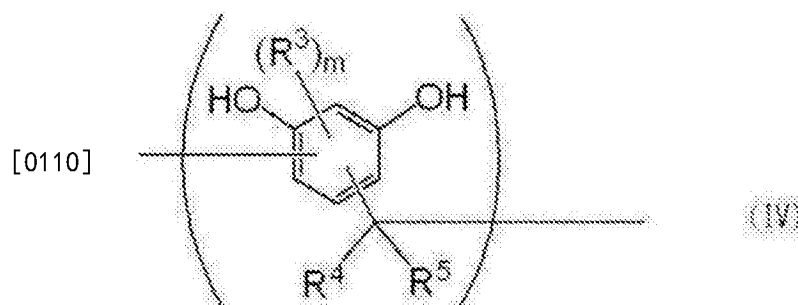
[0106] 树脂组合物含有固化剂。关于能够使用的固化剂,只要是能够与环氧树脂进行固化反应的化合物就没有特别限制。作为固化剂的具体例,可举出酚醛清漆树脂、芳香族胺固化剂、脂肪族胺固化剂、硫醇固化剂、酸酐固化剂等加聚型固化剂等。此外,除了这些固化剂

以外,还可以并用咪唑、三苯基膦、在这些化合物中导入了侧链的衍生物等固化促进剂。

[0107] 它们中,优选酚醛清漆树脂,更优选具有下述通式(IV)所表示的结构单元的酚醛清漆树脂(以下,有时称为特定酚醛清漆树脂)。

[0108] 特定酚醛清漆树脂作为固化剂发挥作用,与上述环氧树脂反应而形成树脂固化物,实现绝缘性、粘接性和热传导性。通过包含上述特定环氧树脂和特定酚醛清漆树脂,从而能够在固化前显示出更优异的柔软性,在固化后显示出更优异的热传导性和高温粘接性。

[0109] [化8]



[0111] 通式(IV)中, R^3 各自独立地表示烷基、芳基或芳烷基。 R^4 和 R^5 各自独立地表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基。 m 表示0~2的整数。

[0112] m 表示0~2的数,当 m 为2时,两个 R^3 可以相同也可以不同。从粘接性和热传导性的观点出发, m 优选为0或1,更优选为0。

[0113] 特定酚醛清漆树脂只要包含具有上述通式(IV)所表示的结构单元的化合物中的至少一种即可,也可以包含具有上述通式(IV)所表示的结构单元的两种以上化合物。

[0114] 特定酚醛清漆树脂包含具有通式(IV)所表示的结构单元的化合物,因此至少包含来源于作为酚类化合物的间苯二酚的部分结构。特定酚醛清漆树脂可以进一步包含来源于间苯二酚以外的酚类化合物的部分结构中的至少一种。作为间苯二酚以外的酚类化合物,可举出苯酚、甲酚、邻苯二酚、对苯二酚、1,2,3-三羟基苯、1,2,4-三羟基苯、1,3,5-三羟基苯等。特定酚醛清漆树脂可以单独包含一种来源于它们的部分结构,也可以组合包含两种以上。在此,来源于酚类化合物的部分结构是指从酚类化合物的苯环部分去除一个或两个氢原子而构成的一价或二价基团。去除氢原子的位置没有特别限定。

[0115] 作为特定酚醛清漆树脂中来源于间苯二酚以外的酚类化合物的部分结构,从热传导性、粘接性和保存稳定性的观点出发,优选为来源于从由苯酚、甲酚、邻苯二酚、对苯二酚、1,2,3-三羟基苯、1,2,4-三羟基苯和1,3,5-三羟基苯组成的组中选择的至少一部分结构,更优选为来源于从由对苯二酚、1,2,4-三羟基苯和1,3,5-三羟基苯组成的组中选择的至少一部分结构。

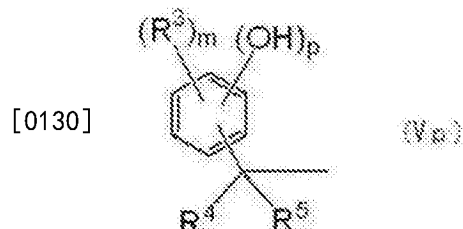
[0116] 对于特定酚醛清漆树脂中来源于间苯二酚的部分结构的含有率没有特别限制。从热传导性的观点出发,在特定酚醛清漆树脂的总质量中,来源于间苯二酚的部分结构的含有率优选大于或等于20质量%,从更高的热传导性的观点出发,更优选大于或等于50质量%。特定酚醛清漆树脂的总质量中的来源于间苯二酚的部分结构的含有率的上限值没有特别限制,例如优选小于或等于95质量%。

[0117] 通式(IV)中, R^4 和 R^5 各自独立地表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基。 R^4 和 R^5 所表示的

除一个氢原子而构成的一价基团,去除氢原子的位置没有特别限定。

[0128] n 为1~7的数,是通式(IV)所表示的结构单元的重复数。当特定酚醛清漆树脂为单一的化合物时, n 为整数。当特定酚醛清漆树脂由多种分子种类构成时, n 为通式(IV)所表示的结构单元的含有数的平均值,成为有理数。当特定酚醛清漆树脂包含具有通式(IV)所表示的结构单元的多种化合物时,从粘接性和热传导性的观点出发, n 的平均值优选为1.7~6.5,更优选为2.4~6.1。

[0129] [化11]



[0131] 通式(Vp)中, p 表示1~3的数。此外, R^3 、 R^4 、 R^5 和 m 分别与通式(IV)中的 R^3 、 R^4 、 R^5 和 m 为相同含义。

[0132] R^6 和 R^7 中的酚类化合物只要是具有酚羟基的化合物就没有特别限定。作为酚类化合物,具体而言,可举出苯酚、甲酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚等。其中,从热传导性和保存稳定性的观点出发,优选为从由甲酚、邻苯二酚和间苯二酚组成的组中选择的至少一种。

[0133] 关于特定酚醛清漆树脂的数均分子量,从热传导性和成型性的观点出发,优选为小于或等于800,此外,从弹性模量和线膨胀率的观点出发,更优选为大于或等于300且小于或等于750,进而,从成型性和粘接强度的观点出发,进一步优选为大于或等于350且小于或等于550。

[0134] 特定酚醛清漆树脂的数均分子量,利用凝胶渗透色谱法(GPC),按照常规方法来测定。

[0135] 此外,从柔软性的观点出发,特定酚醛清漆树脂优选进一步包含作为构成酚醛清漆树脂的酚类化合物的单体。一般而言,酚醛清漆树脂通过将酚类化合物与醛化合物进行缩聚而合成。因此,构成酚醛清漆树脂的酚类化合物是指用于合成酚醛清漆树脂的酚类化合物。特定酚醛清漆树脂所包含的酚类化合物可以为合成酚醛清漆树脂时残留的酚类化合物,也可以为在合成酚醛清漆树脂后添加的酚类化合物。

[0136] 作为特定酚醛清漆树脂所包含的酚类化合物的含有率,优选为5质量%~60质量%,更优选为10质量%~55质量%,进一步优选为15质量%~50质量%。

[0137] 在特定酚醛清漆树脂中作为单体而包含的酚类化合物,根据特定酚醛清漆树脂的结构来选择。其中,酚类化合物优选为从由间苯二酚、邻苯二酚、1,2,4-三羟基苯、1,3,5-三羟基苯和1,2,3-三羟基苯组成的组中选择的至少一种,更优选为从由间苯二酚和邻苯二酚组成的组中选择的至少一种。

[0138] 树脂组合物中的特定酚醛清漆树脂的含有率没有特别限制。关于特定酚醛清漆树脂的含有率,从热传导性和粘接性的观点出发,优选在树脂组合物的全部固体成分质量中为0.3质量%~10质量%,从热传导性的观点出发,更优选为0.5质量%~9质量%,进一步优选为0.7质量%~8质量%。

[0139] 树脂组合物中,从绝缘性和耐热性的观点出发,优选除了特定酚醛清漆树脂以外还包含至少一种不具有通式(IV)所表示的结构单元的其他酚醛清漆树脂。作为上述其他酚醛清漆树脂,只要是不具有通式(IV)所表示的结构单元的酚醛清漆树脂就没有特别限制,可以从通常用作环氧树脂的固化剂的酚醛清漆树脂中适宜选择。

[0140] 当树脂组合物进一步包含特定酚醛清漆树脂以外的其他固化剂时,其他固化剂的含有率没有特别限制。从热传导性的观点出发,优选相对于特定酚醛清漆树脂为小于或等于30质量%,更优选为小于或等于20质量%,进一步优选为小于或等于10质量%。

[0141] 此外,作为树脂组合物中的特定酚醛清漆树脂、以及根据需要包含的其他酚醛清漆树脂和其他固化剂(以下,有时仅统称为“固化剂”)的总含有率,没有特别限制。从热传导性和粘接性的观点出发,固化剂的总含有率优选在树脂组合物的全部固体成分质量中为1质量%~10质量%,更优选为1.2质量%~8质量%,进一步优选为1.4质量%~7质量%。此外,树脂组合物中的固化剂含量相对于环氧树脂以当量基准计优选为0.8~1.2,更优选为0.9~1.1。在此,当量是指反应当量,例如,酚醛清漆树脂的当量以相对于一个环氧基反应一个酚羟基的方式进行计算,胺的当量以相对于一个环氧基反应氨基的一个活性氢的方式进行计算,酸酐的酸酐当量以相对于一个环氧基反应一个酸酐基的方式进行计算。

[0142] (填料)

[0143] 树脂组合物还可以根据需要含有填料。作为填料的材质,只要是具有绝缘性的无机化合物粒子就没有特别限制,优选为具有高的热传导性和体积电阻率的材料。作为具体例,可举出氧化铝、氧化铝的水合物、氧化镁、氮化硼、氮化铝、氮化硅、滑石、云母、氢氧化铝、硫酸钡等无机化合物粒子。其中,从热传导性和绝缘性的观点出发,优选为从由氧化铝、氮化硼、氮化铝和氢氧化铝组成的组中选择的至少一种无机化合物粒子。填料可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0144] 当树脂组合物含有填料时,作为填料,优选并用体积平均粒径为20 μm ~80 μm 的氮化硼粒子和体积平均粒径为小于或等于1 μm 的无机粒子。通过含有体积平均粒径为20 μm ~80 μm 的氮化硼粒子和体积平均粒径为小于或等于1 μm 的无机粒子作为填料,从而有能够得到热传导性优异的树脂组合物和树脂组合物的固化物的倾向。

[0145] 氮化硼的莫氏硬度为2,与氧化铝(矾土)、氮化铝等其他的绝缘性陶瓷(例如,硬度8)相比,莫氏硬度低而柔软。进而,球形或丸状这样的粒子形状的氮化硼形成一次粒子凝集的形态,在凝集粒子内部存在空洞,虽比熔融的树脂硬,但凝集粒子自身也容易变形。

[0146] 因此,在加热加压工序、层压工序、或压制工序时,树脂片中具有较大粒径的氮化硼粒子能够变形,在该变形时推开在填料之间存在的树脂,从而能够使填料彼此容易接近。例如,若存在包含体积平均粒径为20 μm ~80 μm 的氮化硼粒子的填料和其他填料,则氮化硼粒子能够一边变形一边填充于其他的硬的填料粒子之间。由此,容易形成填料沿着树脂片和树脂片固化物的厚度方向连续地接触的结构(也称为“热传导通道”),可以认为导热率提高。

[0147] 予以说明的是,作为热传导性比氮化硼粒子高的填料,已知有氮化铝粒子,但作为粒子来说硬而难以变形,因此难以产生热传导通道。因此认为氮化铝粒子与氮化硼粒子相比热传导性的提高效果小。

[0148] 通过使树脂组合物含有体积平均粒径小于或等于1 μm 的无机粒子,从而树脂组合

物的流动性被抑制,在将树脂组合物用作粘接剂时,有能够抑制树脂组合物渗出的倾向。作为体积平均粒径小于或等于 $1\mu\text{m}$ 的无机粒子,优选为氧化铝、氢氧化铝、氮化硼、氧化硅等,更优选为氧化铝或氢氧化铝。

[0149] 予以说明的是,上述填料可以是在粒径分布中具有单一峰的填料,也可以是具有多个峰的填料。此外,还可以将其进行组合来构成。

[0150] 作为填料的粒子形状,没有特别限制,可举出球形、丸状、破碎状、鳞片状、凝集粒子状等。从填充性和热传导性的观点出发,填料的粒子形状优选为丸状、球形或凝集粒子状。

[0151] 予以说明的是,上述填料的体积平均粒径可以通过激光衍射散射法、3D CT法或利用扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)的方法来测定。此外已知,由于填料的粒度分布广,根据分析装置的不同,所针对的粒径也不同,因此将多个方法组合能够更精度良好地进行测定。

[0152] 当使用激光衍射散射法时,首先,从树脂组合物、树脂片、树脂片固化物等提取出填料,使用激光衍射散射粒度分布测定装置(例如,Beckman Coulter公司制的LS230),从而能够进行测定。具体而言,首先,添加水和0.01质量%~0.1质量%的作为分散剂的六偏磷酸钠、以及1质量%~5质量%范围内的填料,调制试样液。将该试样液用超声波振动机(Sharp Manufacturing Systems(株)制,型号UT-106、输出功率100W)在温度 23°C 下振动3分钟~5分钟,进行分散。将分散后的试样液约2mL左右注入至样品池中,在 25°C ,利用激光衍射散射粒度分布测定装置,例如将氧化铝的折射率设为1.77、氮化硼的折射率设为2.17,测定粒径分布。将累计的体积为50%时的粒径($D_{50\%}$)设为体积平均粒径。

[0153] 此外,对于树脂组合物、树脂片、树脂片固化物等中所包含的填料,利用有机溶剂、硝酸、王水等来提取出,用超声波分散机等进行充分分散,调制分散液,测定该分散液的粒径分布,从而能够测定体积平均粒径。此外,也可以将树脂加热除去,利用上述方法从所提取的填料调制分散液,测定粒度分布径。

[0154] 当使用3D CT法时,能够通过使用(株)岛津制作所制的SMX-160CTS来测定填料的体积平均粒径。具体而言,将树脂组合物、树脂片或其固化物切成10mm见方,配置于试样台上,对此处照射X射线,从而能够进行测定。根据在将X射线管电压设为40kV、X射线管电流设为100mA作为测定条件时进行摄像所得到的三维图像,通过图像解析而对树脂、填料和空隙的比例进行分析,从而能够根据各成分的比例而算出填料的体积平均粒径。予以说明的是,根据树脂与填料种类的组合不同,有时会难以识别填料。在该情况下,更优选与其他方法进行组合来计算粒径。

[0155] 通过利用SEM的方法来求出填料的体积平均粒径时,可以使用SEM FIB(聚焦离子束,Focused Ion Beam),能够通过使用具备FIB光学体系和SEM光学体系这两者的(株)日立高新技术制的nano DUE'T NB5000型而进行测定。具体而言,可以一边对树脂组合物、树脂片或其固化物垂直地入射Ga离子束进行截面加工,一边利用倾斜设置的SEM进行观察。以加工间隔1nm~100nm进行摄像为佳,最好根据欲摄像的填料的尺寸来调整间隔。

[0156] 根据摄像得到的三维图像,通过二值化来提取填料组织,将粒子假设为球,从而能够算出体积平均粒径。

[0157] 关于填料所包含的氮化硼粒子的含有率,从热传导性的观点出发,将填料的总体

积设为100体积%时,优选为10体积%~100体积%,更优选为15体积%~97体积%,从粘接性的观点出发,进一步优选为20体积%~95体积%。

[0158] 此外,关于填料所包含的体积平均粒径小于或等于1 μ m的无机粒子的含有率,从热传导性的观点出发,将填料的总体积设为100体积%时,优选为0.1体积%~30体积%,从粘接性的观点出发,更优选为1体积%~20体积%。

[0159] 关于树脂组合物中的填料的含有率,从热传导性和粘接性的观点出发,优选在树脂组合物的全部固体成分体积中为30体积%~90体积%,从热传导性的观点出发,更优选为40体积%~80体积%。予以说明的是,树脂组合物的全部固体成分体积是指构成树脂组合物的成分中的非挥发性成分的总体积。

[0160] (其他成分)

[0161] 树脂组合物除了上述成分以外还可以根据需要包含其他成分。作为其他成分,可举出有机溶剂、固化促进剂、分散剂等。

[0162] (树脂组合物的制造方法)

[0163] 作为树脂组合物的制造方法,可以没有特别限制地使用通常进行的树脂组合物的制造方法。作为将环氧树脂和固化剂以及根据需要使用的填料、固化促进剂等进行混合的方法,可以将通常的搅拌机、混砂机、三辊研磨机、球磨机等分散机适宜组合来进行。此外,可以加入适当的有机溶剂来进行分散和溶解。

[0164] 具体而言,例如,将环氧树脂和固化剂以及根据需要使用的填料等溶解或分散于适当的有机溶剂,根据需要在其中混合固化促进剂等其他成分,从而能够得到树脂组合物。

[0165] 上述有机溶剂在后述树脂片的制造方法的干燥工序中,至少其一部分通过干燥处理被去除,因此希望为沸点低或蒸汽压高的溶剂。若有机溶剂大量残留于树脂片中,则有时会对热传导性或绝缘性能产生影响。另一方面,若有机溶剂被去除,则有时片会变得过硬而丧失粘接性能。因此有机溶剂的选择需要与干燥方法和干燥条件相符合。此外,有机溶剂可以根据所用树脂的种类、填料的种类、片制作时的干燥容易度等来适宜选择。作为有机溶剂,可举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、环己醇等醇溶剂;甲乙酮、环己酮、环戊酮等酮溶剂;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等含氮溶剂等。此外,有机溶剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0166] 树脂组合物可以以全部构成材料浑然一体地混合而成的单一组合物的状态构成,也可以以组合物组的方式构成,上述组合物组含有:包含第一环氧树脂、第二环氧树脂和固化剂的第一组合物;以及包含根据需要使用的固化促进剂的第二组合物。通过将树脂组合物以单一组合物的方式使用,能够在使用树脂组合物时节省混合的工夫。另一方面,通过将树脂组合物以组合物组的方式使用,能够抑制环氧树脂与固化剂的反应,从而树脂组合物的保存性得以提高。

[0167] 予以说明的是,将树脂组合物以组合物组的方式使用时,优选第一组合物中包含环氧树脂和固化剂而不含根据需要使用的固化促进剂,优选第二组合物中包含根据需要使用的固化促进剂而不含环氧树脂和固化剂。此外,根据需要使用的填料等成分可以包含在第一组合物和第二组合物的任一方中,也可以包含在第一组合物和第二组合物双方中。

[0168] <树脂片>

[0169] 树脂片是包含树脂组合物,平均厚度设为40 μ m~250 μ m的片。树脂片通过由树脂组

合物形成,从而固化前的保存稳定性和固化后的热传导性优异。关于树脂组合物的详细说明如上所述。

[0170] 树脂片的平均厚度为 $40\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$,从兼顾热传导性和绝缘性的观点出发,优选为 $50\mu\text{m}\sim 240\mu\text{m}$,更优选为 $60\mu\text{m}\sim 230\mu\text{m}$,进一步优选为 $70\mu\text{m}\sim 220\mu\text{m}$ 。树脂片的平均厚度可以从绝缘电压值、电流值等电气特性,与发热体和树脂片之间的热电阻值的兼顾方面考虑而进行适宜选择。如果能满足所要求的热电阻值,则从绝缘性的观点出发,优选树脂片的平均厚度厚。予以说明的是,使用千分尺(例如,(株)三丰,Micrometer IP65),测定9处的厚度,作为其算术平均值而得到树脂片的平均厚度。

[0171] 树脂片优选在至少一面上具有支撑体,更优选在两面上具有支撑体。由此能够防止来自外部环境的异物附着于树脂片粘接面以及保护树脂片不受冲击。即,支撑体发挥作为保护膜的作用。此外,优选在使用时适宜地剥离上述支撑体而使用。

[0172] 作为上述支撑体,可举出聚四氟乙烯膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚甲基戊烯膜、聚酰亚胺膜等塑料膜等。对于这些塑料膜,可以根据需要进行底漆涂布、UV处理、电晕放电处理、研磨处理、蚀刻处理、脱模处理等表面处理。此外,作为上述支撑体,也可以使用铜箔、铝箔等金属箔;铝板等金属板等。

[0173] 当上述支撑体为塑料膜时,其平均厚度没有特别限制。平均厚度根据所形成的树脂片的平均厚度和树脂片的用途,基于本领域技术人员知识来适宜决定。从经济性良好、处理性良好的观点考虑,塑料膜的平均厚度优选为 $10\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$,更优选为 $25\mu\text{m}\sim 110\mu\text{m}$ 。

[0174] 此外,上述支撑体为金属箔时,其平均厚度没有特别限制,可以根据树脂片的用途等而适宜选择。例如,金属箔的平均厚度可以设为 $10\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$,从作为卷箔的处理性的观点出发,优选为 $18\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 。

[0175] 树脂片优选含有:包含树脂组合物的第一树脂层、以及层叠在第一树脂层上的包含树脂组合物的第二树脂层。例如,树脂片优选为由树脂组合物形成的第一树脂层与由树脂组合物形成的第二树脂层的层叠体。由此能够更加提高绝缘耐压。形成上述第一树脂层和第二树脂层的树脂组合物可以为相同的组成,也可以具有相互不同的组成。从热传导性的观点出发,形成上述第一树脂层和第二树脂层的树脂组合物优选为相同的组成。

[0176] 树脂片可以为如下构成:在一面上具有金属箔,在与具有上述金属箔的面相反的面具有塑料膜。

[0177] 此外优选:树脂片为具有包含树脂组合物的第一树脂层和层叠在第一树脂层上的包含树脂组合物的第二树脂层的层叠体,在上述层叠体的一面上进一步具有金属箔,在另一面上进一步具有塑料膜等保护膜。即优选:树脂片进一步具有金属箔和塑料膜等保护膜,且依次设置金属箔、第一树脂层、第二树脂层和塑料膜等保护膜而成。由此得到空隙的填孔效果,有绝缘耐压更加提高的倾向。

[0178] (树脂片的制造方法)

[0179] 对于树脂片的制造方法,只要是使用树脂组合物,能够形成平均厚度为 $40\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ 的片状树脂层的方法就没有特别限制,可以从通常使用的片制造方法中适宜选择。作为树脂片的制造方法,具体而言,可举出如下方法,即,将包含有机溶剂的树脂组合物以成为所希望的平均厚度的方式赋予支撑体上而形成树脂组合物层,将所形成的树脂组合物层进行干燥处理,除去有机溶剂的至少一部分而形成树脂层的方法等。

[0180] 对于树脂组合物的赋予方法和干燥方法,没有特别限制,可以从通常使用的方法中适宜选择。作为赋予方法,可举出缺角轮涂布法、模涂法、浸涂法等。此外,作为干燥方法,可举出常压下或减压下的加热干燥、自然干燥、冻干等。

[0181] 树脂组合物层的厚度可以适宜选择,以使干燥处理后的树脂层成为所希望的平均厚度。干燥后的树脂层的平均厚度为 $40\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$,优选将树脂组合物层的厚度调整为 $50\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ 。若干燥后的树脂层的平均厚度大于或等于 $40\mu\text{m}$,则在树脂层内不易形成空洞,有制作可能性变大的倾向。此外,若干燥后的树脂层的平均厚度小于或等于 $250\mu\text{m}$,则有如下倾向:即使在形成树脂卷时,也能够抑制树脂的粉末飞散。

[0182] 当树脂片为层叠体时,优选将由树脂组合物形成的第一树脂层与第二树脂层叠加而制造。通过为该构成,绝缘耐压更加提高。

[0183] 这例如可以如下考虑。即,通过重叠两个树脂层,从而在一个树脂层中可能存在的厚度变薄的部位(针孔或空隙)会被另一个树脂层填补。由此,能够增大最小绝缘厚度,可认为绝缘耐压更加提高。虽然树脂片的制造方法中针孔或空隙的产生概率不高,但通过重叠两个树脂层,从而薄的部分叠加的概率变成其二次方,针孔或空隙的个数会接近于零。由于绝缘击穿在绝缘方面最弱的部位发生,因此可以认为,通过重叠两个树脂层,能够得到绝缘耐压更加提高的效果。进而可以认为,通过重叠两个树脂层,从而填料彼此的接触概率也得以提高,还产生热传导性的提高效果。

[0184] 树脂片的制造方法优选包含:在由树脂组合物形成的第一树脂层上重叠由树脂组合物形成的第二树脂层以得到层叠体的工序、以及将所得到的层叠体进行加热加压处理的工序。通过这样的制造方法,绝缘耐压更加提高。

[0185] 此外,树脂片优选在上述层叠体的一面上进一步具有金属箔,在另一面上进一步具有塑料膜等保护膜。这样构成的树脂片的制造方法优选具有如下工序,即,将设置在金属箔上且由树脂组合物形成的第一树脂层和设置在塑料膜等保护膜上且由树脂组合物形成的第二树脂层以相互接触的方式重叠的工序。由此能够更有效地得到填孔效果。

[0186] 上述第一树脂层例如可以通过如下方式形成:在金属箔上赋予包含有机溶剂的树脂组合物而形成树脂组合物层,对所形成的树脂组合物层进行干燥处理以除去有机溶剂的至少一部分。此外,上述第二树脂层例如可以通过如下方式形成:在塑料膜上赋予包含有机溶剂的树脂组合物而形成树脂组合物层,对所形成的树脂组合物层进行干燥处理以除去有机溶剂的至少一部分。

[0187] 上述第一树脂层和第二树脂层的平均厚度,可以以构成层叠体时层叠体的平均厚度成为 $40\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ 的方式适宜选择。关于上述第一树脂层和第二树脂层的平均厚度,例如可以分别设为 $10\mu\text{m}\sim 240\mu\text{m}$,优选为 $20\mu\text{m}\sim 230\mu\text{m}$ 。若上述平均厚度大于或等于 $10\mu\text{m}$,则在树脂层内不易形成空洞(空隙),有制作可能性变大的倾向。若上述平均厚度小于或等于 $240\mu\text{m}$,则有片难以产生裂缝的倾向。上述第一树脂层和第二树脂层的平均厚度可以彼此相同也可以不同。

[0188] 进而,将上述第一树脂层和第二树脂层重叠而成的层叠体优选进行加热加压处理。由此能够制造热传导性更加提高的树脂片。作为进行加热加压处理的方法,只要是能够施加预定的压力和热的方法就没有特别限制,可以从通常使用的加热加压处理方法中适宜选择。具体而言,可举出层压处理、压制处理、金属辊处理等。此外,关于加热加压处理,有在

常压下进行处理的方法和在减压下进行处理的真空处理。优选的是真空处理,但不限于此。

[0189] 当利用树脂组合物形成树脂层时,加热加压处理之前的层叠体的表面因填料等而产生有凸凹,有时不平滑。对这样的层叠体进行加热加压处理而得到的树脂片的厚度,有时与树脂层的厚度之和不一致而变小。可认为这是因为:例如,在加热加压处理前后,填料填充性发生变化;表面的凸和凹重叠;片的均匀性提高;以及空隙被填埋。

[0190] 树脂片优选包含从上述树脂组合物层除去有机溶剂的至少一部分而得到的树脂层。进而,树脂片更优选为对除去了有机溶剂的至少一部分的树脂层进一步进行加热加压处理,从而将构成树脂层的树脂组合物制成半固化状态(B阶)的树脂片。予以说明的是,本说明书中,有时将对由树脂组合物形成的树脂组合物层进行干燥而得到的树脂片称为A阶片、对A阶片进一步进行加热加压处理而得到的树脂片称为B阶片。予以说明的是,关于A阶、B阶和后述的C阶,参照JIS K6900:1994的规定。

[0191] 就上述B阶片而言,优选为树脂组合物经半固化的状态。在此,B阶片是指树脂片的粘度在常温(25℃)为 $10^4\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 10^9\text{Pa}\cdot\text{s}$,在100℃为 $10^2\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 10^7\text{Pa}\cdot\text{s}$,通过从常温(25℃)至100℃的温度变化,粘度会降低0.001%~50%的状态。此外,后述固化后的树脂片固化物即使进行加温也不会熔融。予以说明的是,上述粘度可以利用动态粘弹性测定(频率1赫兹、荷重40g、升温速度3℃/分钟)来进行测定。

[0192] 由于树脂片为B阶片,从而处理性提高。这是因为,与A阶片相比固化推进,从而弹性模量上升,强度提高。另一方面,树脂片的固化度优选抑制为能够柔软地处理树脂片的程度。此外,作为将上述树脂层制成半固化状态而得到B阶片的方法,可举出例如进行加热加压处理的方法。

[0193] 对树脂层进行加热加压处理的方法,只要是能够使上述树脂层处于半固化状态就没有特别限制。例如,可以使用热压机和层压机对树脂层进行加热加压处理。此外,将树脂层制成半固化状态的加热加压条件可以根据树脂组合物的构成来适宜选择,可举出例如加热温度40℃~200℃、压力0.1MPa~100MPa以及0.3分钟~30分钟的条件。

[0194] 树脂片优选在B阶状态下能够以沿着直径10mm的圆柱的外周面的方式弯折。由此,有能够得到实际使用时的导热率提高和绝缘性提高的效果的倾向。在此,B阶状态的树脂片是否能够以沿着直径10mm的圆柱的外周面的方式弯折的评价方法,具体如下。

[0195] 将切成50mm×10mm的B阶片按压于直径10mm的圆柱,通过目视来判定此时片中是否有裂纹。将试验温度设为 $20^\circ\text{C}\pm 3^\circ\text{C}$,试验中,针对一个样品,改变位置并在5处进行测定。当5处中没有确认到裂纹的位置大于或等于2处时,判断为能够以沿着直径10mm的圆柱的外周面的方式弯折。

[0196] <树脂片固化物>

[0197] 树脂片固化物为树脂片的热处理物。即,树脂片固化物通过对树脂片进行热处理从而使构成树脂片的树脂组合物固化来形成。因此,树脂片固化物含有树脂固化物和根据需要的填料等其他成分,上述树脂固化物含有来源于第一环氧树脂、第二环氧树脂和固化剂的结构单元。

[0198] 此外,树脂片固化物优选含有来源于从由通式(I)所表示的化合物、通式(II)所表示的化合物和通式(III)所表示的化合物组成的组中选择的至少一种以及固化剂的树脂固化物。

[0199] 就树脂片固化物而言,若填料彼此相互接触,则发挥高热传导性。由于树脂与填料的热传导性差异很大,因此对于树脂与填料的混合物而言,优选尽量使高热传导性的填料彼此接近,缩短填料之间的距离。例如,若导热率比树脂高的填料在没有树脂介于其之间的情况下接触,则能够形成热传导通道,形成容易导热的路径,因此容易成为高热传导性。

[0200] 制造树脂片固化物时的热处理条件,可以根据树脂组合物的构成而适宜选择。例如,对于树脂片,可以在120℃~250℃、1分钟~300分钟的条件下进行加热处理。此外,从环氧树脂的玻璃化转变温度、热传导性和粘接性的观点出发,就加热处理条件而言,为了使三维交联结构易于形成,优选包含使温度逐渐升高的工序。例如,对于树脂片,更优选进行在100℃~160℃和160℃~250℃的至少两个阶段的加热,进一步优选在上述温度范围内进行三个阶段以上的多阶段加热处理。此工序还有如下效果:通过减少环氧树脂与固化剂的未反应部位,从而不仅因交联密度上升而引起特性提高,还防止未反应部位的热分解,防止因反应热引起的树脂中央部的过热。

[0201] 已知:通过使用具有介晶结构的环氧树脂作为环氧树脂,在特定温度使其与固化剂反应而构成树脂固化物,从而能够实现高热传导性。对此,例如可以如下认为。

[0202] 即,通过使用分子中具有介晶结构的环氧树脂和特定酚醛清漆树脂来形成树脂固化物,从而能够在树脂固化物中形成规律性高的高次结构。然而,如果不在特定的温度范围,则有时无法得到规律性高的结构,因此有时无法得到所希望的导热率。根据制造上述树脂片固化物时的热处理条件,当使用分子中具有介晶结构的环氧树脂和特定酚醛清漆树脂来形成树脂固化物时,容易得到规律性高的结构的固化物,有容易使导热率提高的倾向。

[0203] <树脂片层叠体>

[0204] 树脂片层叠体具有树脂片、以及配置在上述树脂片的至少一面上的金属板或散热板。构成树脂片层叠体的树脂片的详细情况如上所述。此外,作为金属板或散热板,可举出铜板、铝板、陶瓷板等。予以说明的是,金属板或散热板的厚度没有特别限定,可以根据目的等来适宜选择。此外,作为金属板或散热板,还可以使用铜箔、铝箔等金属箔。

[0205] 树脂片层叠体中,在树脂片的至少一面上配置金属板或散热板,优选配置在两面上。

[0206] 树脂片层叠体可以通过如下制造方法制造,所述制造方法包含在树脂片的至少一面上配置金属板或散热板而得到层叠体的工序。

[0207] 作为在树脂片上配置金属板或散热板的方法,可以没有特别限制地使用通常使用的方法。例如,可举出在树脂片的至少一面上贴金属板或散热板的方法。作为贴合的方法,可以是利用树脂片所包含的树脂成分进行粘接的方法,也可以是利用涂布于树脂片表面的润滑脂的粘着的方法。这些方法可以根据所需物性、使用树脂片层叠体所构成的半导体装置的形态等而适宜地灵活运用。作为具体的贴合方法,可举出压制法、层压法等。压制法和层压法的条件可以根据树脂片的构成而适宜选择。压制工序中的加热加压方法没有特别限制。可举出例如使用压制装置、层压装置、金属辊压制装置和真空压制装置进行加热加压的方法。

[0208] 进行加热加压的条件,例如可以将温度设为60℃~250℃,将压力设为0.5MPa~100MPa,将时间设为0.1分钟~360分钟,优选将温度设为70℃~240℃,将压力设为1MPa~80MPa,将时间设为0.5分钟~300分钟。此外,加热加压处理也可以在大气压(常压下)进行,

优选在减压下进行。作为减压条件,优选小于或等于30000Pa,更优选小于或等于10000Pa。

[0209] 此外,树脂片层叠体可以在上述树脂片的一面上具有金属板或散热板,并在与配置上述金属板或散热板的面相反的面上具有被粘接体。通过对树脂片层叠体进行热处理,使树脂片层叠体中所包含的树脂片固化,从而能够形成被粘接体与金属板或散热板之间的热传导性优异的树脂片层叠体固化物。

[0210] 作为上述被粘接体,没有特别限制。作为被粘接体的材质,可举出金属、树脂、陶瓷、作为它们的混合物的树脂/陶瓷、树脂/金属这样的复合材料等。作为被粘接体的形状,可举出薄膜状、板状、箱状等各种各样的形态。

[0211] 树脂片层叠体也可以在上述树脂片的一面上具有金属板或散热板,并在与配置上述金属板或散热板的面相反的面上具有金属箔。

[0212] <树脂片层叠体固化物及其制造方法>

[0213] 树脂片层叠体固化物为上述树脂片层叠体的热处理物。树脂片层叠体固化物的制造方法如下构成:具有在上述树脂片的至少一面上配置金属板或散热板的工序、以及对上述树脂片施加热以使上述树脂片固化的工序,并根据需要包含其他工序。

[0214] 作为在树脂片上配置金属板或散热板的方法,可以适用在树脂片层叠体的项目中公开的方法和条件。

[0215] 在树脂片层叠体固化物的制造方法中,在配置上述金属板或散热板的工序后进行加热处理,使树脂片固化。通过进行树脂片层叠体的加热处理,从而热传导性更加提高。树脂片层叠体的加热处理可以在例如120℃~250℃、10分钟~300分钟的条件下进行。此外,关于树脂片层叠体的加热处理条件,从热传导性的观点出发,优选包含固化物容易形成高次结构的温度。例如,对于树脂片层叠体的加热处理而言,更优选进行100℃~160℃和160℃~250℃的至少两个阶段的加热,进而,进一步优选在上述温度范围内进行三个阶段以上的多阶段加热。

[0216] <半导体装置>

[0217] 半导体装置具备半导体元件和配置于上述半导体元件上的树脂片固化物。上述半导体装置可以根据需要进一步具有其他构件。作为上述半导体元件,可以没有特别限制地使用通常使用的半导体元件。作为半导体元件,具体而言,可举出绝缘栅双极晶体管(IGBT, Insulated Gate Bipolar Transistor)、晶闸管等功率半导体元件、LED元件等。以下,一边参照附图一边说明半导体装置的构成例。

[0218] 图1~图6中示出使用树脂片固化物而构成的功率半导体装置的构成例。各图中,对于相同符号,有时会省略说明。

[0219] 图1为表示功率半导体装置100的构成例的示意截面图,所述功率半导体装置100在壳体103内由隔着焊料层112而配置有功率半导体元件110的铜板104、树脂片固化物102、以及隔着润滑脂层108配置在水冷护套120上的散热基体106构成。功率半导体元件110的周围由密封树脂146密封。通过包含功率半导体元件110的发热体隔着树脂片固化物102与散热构件接触,从而能够高效地进行散热。予以说明的是,散热基体106可以使用具有热传导性的铜、铝等来构成。此外,作为功率半导体元件110,可举出IGBT、晶闸管等。

[0220] 图2为表示在功率半导体元件110的两面配置冷却构件而构成的功率半导体装置150的构成例的示意截面图。功率半导体装置150中,配置于功率半导体元件110的上表面的

冷却构件包含隔着焊料层112设置的两层铜板104而构成。通过为这样的构成,能够更有效地抑制芯片裂纹和焊料裂纹的产生。图2中,配置于距离半导体元件110远的一侧的铜板104,隔着树脂片固化物102和润滑脂层108而与水冷护套120连接。另一方面,配置于半导体元件110的下表面的冷却构件中,一层铜板104隔着树脂片固化物102和润滑脂层108而与水冷护套120连接。此外,也可以在树脂片固化物102的润滑脂层108一侧的面上粘接有铜箔、铝箔等。图2中,树脂片固化物102与水冷护套120隔着润滑脂层108配置,也可以以树脂片固化物102与水冷护套120直接接触的方式配置。

[0221] 图3为表示在功率半导体元件110的两面上配置冷却构件而构成的功率半导体装置200的构成例的示意截面图。在功率半导体装置200中,配置于功率半导体元件110的两面的冷却构件分别包含一层铜板104而构成。此外,也可以在树脂片固化物102的润滑脂层108一侧的面上粘接有铜箔、铝箔等。图3中,树脂片固化物102与水冷护套120隔着润滑脂层108而配置,可以以树脂片固化物102与水冷护套120直接接触的方式配置。

[0222] 图4为表示在功率半导体元件110的两面上配置冷却构件而构成的功率半导体装置250的构成例的示意截面图。功率半导体装置250中,配置于功率半导体元件110的上表面的冷却构件包含隔着焊料层112设置的铜板104而构成。通过为这样的构成,从而能够更有效地抑制芯片裂纹和焊料裂纹的产生。此外,通过在模块内含有树脂片固化物102,从而能够防止片裂纹、外界的振动等所造成的影响,可靠性提高。图4中,配置于上表面和下表面的铜板104分别隔着树脂片固化物102、散热基体106和润滑脂层108而与水冷护套120连接。作为散热基体106,可举出铜箔、铝箔等。此外,功率半导体元件110隔着配线构件114而与外部端子116连接。图4中,树脂片固化物102与水冷护套120隔着配置在树脂片固化物102上的散热基体106和润滑脂层108而配置,也可以以树脂片固化物102与水冷护套120直接接触的方式配置。

[0223] 图5为表示在功率半导体元件110的两面配置冷却构件而构成的功率半导体装置300的构成例的示意截面图。功率半导体装置300中,配置于功率半导体元件110的两面的冷却构件分别包含一层铜板104而构成。予以说明的是,在功率半导体元件110的一面上,隔着间隔物101而配置铜板104。此外,通过在模块内含有树脂片固化物102,从而能够防止片裂纹、外界的振动等所造成的影响,可靠性提高。图5中,铜板104隔着树脂片固化物102、散热基体106和润滑脂层108而与水冷护套120连接。此外,上述功率半导体元件110隔着配线构件114而与外部端子116连接。图5中,树脂片固化物102与水冷护套120隔着配置于树脂片固化物102上的散热基体106和润滑脂层108而配置,也可以以树脂片固化物102与水冷护套120直接接触的方式配置。

[0224] 图6为表示功率半导体装置350的构成例的示意截面图,所述功率半导体装置350由隔着焊料层112而配置有功率半导体元件110的铜板104、树脂片固化物102、以及隔着润滑脂层108而配置于水冷护套120上的散热基体106构成。包含功率半导体元件110的发热体隔着树脂片固化物102而与散热构件接触,从而能够高效地进行散热。予以说明的是,上述散热基体106可以使用具有热传导性的铜、铝等来构成。

[0225] <LED装置>

[0226] LED装置通过依次层叠LED元件、树脂片固化物和基板而构成。LED装置可以根据需要进一步具有其他构件。作为上述基板,可以举出铝基板。

[0227] 图7~图10中,示出使用树脂片固化物所构成的LED装置的构成例。

[0228] 图7为表示使用树脂片固化物所构成的LED灯条400的构成的一个例子的示意截面图。LED灯条400依次配置有壳体138、润滑脂层136、铝基板134、树脂片固化物132和LED芯片130,并由螺丝140固定而构成。通过使作为发热体的LED芯片130隔着树脂片固化物132而配置于铝基板134上,从而能够高效地散热。

[0229] 图8为表示LED灯泡的发光部450的构成例的示意截面图。LED灯泡的发光部450依次配置有壳体138、润滑脂层136、铝基板134、树脂片固化物132、电路层142和LED芯片130,并由螺丝140固定而构成。此外,图9为表示LED灯泡500的整体构成的一个例子的示意截面图。构成LED灯泡的发光部的壳体138配置于将电源构件148包裹在内的密封树脂146上。

[0230] 图10为表示LED基板550的构成的一个例子的示意截面图。LED基板550依次配置有铝基板134、树脂片固化物132、电路层142和LED芯片130而构成。通过使作为发热体的LED芯片130隔着电路层142和树脂片固化物132而配置于铝基板134上,从而能够高效地散热。

[0231] 实施例

[0232] 以下,通过实施例来更具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。予以说明的是,只要没有特别说明,则“份”和“%”为质量基准。

[0233] 以下示出用于制作树脂片的材料及其简称。

[0234] (填料)

[0235] • AA-18:氧化铝粒子,产品名:AA-18,住友化学(株)制,体积平均粒径18 μ m

[0236] • AA-3:氧化铝粒子,产品名:AA-3,住友化学(株)制,体积平均粒径3 μ m

[0237] • AA-04:氧化铝粒子,产品名:AA-04,住友化学(株)制,体积平均粒径0.4 μ m

[0238] • HP:氮化硼粒子,产品名:HP40,水岛合金铁(株)制,体积平均粒径45 μ m

[0239] (固化剂(包括酚醛清漆树脂))

[0240] • CRN:邻苯二酚间苯二酚酚醛清漆树脂,日立化成(株)制,数均分子量425、酚类化合物的含有率35%

[0241] (环氧树脂)

[0242] • TN:2,2',7,7'-四(2,3-环氧丙氧基)-1,1'-亚甲基双萘型环氧树脂,产品名:HP4710,DIC(株)制

[0243] • DN:1,6-双(2,3-环氧丙氧基)萘型环氧树脂,产品名:HP-4032D,DIC(株)制

[0244] • BP:联苯型环氧树脂,型号YL6121H,三菱化学(株)制

[0245] • BIS-A/F:双酚A/F混合型环氧树脂,型号ZX-1059,新日铁住金化学(株)制

[0246] • TPM:三苯甲烷型环氧树脂、产品名:EPPN-502H、日本化药(株)制

[0247] • MM:1-((3-甲基-4-环氧乙烷基甲氧基)苯基)-4-(4-环氧乙烷基甲氧基苯基)-1-环己烯,合成物

[0248] 予以说明的是,MM参考日本特开2005-206814号公报而调制。

[0249] (添加剂)

[0250] • TPP:三苯基膦(固化促进剂,和光纯药工业(株)制)

[0251] (有机溶剂)

[0252] • CHN:环己酮(和光纯药工业(株)制,1级)

[0253] (支撑体)

[0254] • PET膜:产品名A31,帝人杜邦薄膜(株)制

[0255] • 铜箔:产品名CF-T9D-SV,福田金属箔粉工业(株)制,厚度35 μ m

[0256] <合成例>

[0257] (酚醛清漆树脂的合成)

[0258] 在氮气氛下,在可分离式烧瓶中分别量取作为酚类化合物单体的间苯二酚105g和邻苯二酚5g、作为催化剂的草酸0.11g(相对于单体的比例为0.1%)、以及作为溶剂的甲醇15g,然后搅拌内容物,一边用油浴冷却以使其小于或等于40℃,一边添加福尔马林30g。搅拌2小时后,使油浴温度为100℃,一边加温一边减压蒸馏去除水和甲醇。确认不再蒸馏出水和甲醇后,添加CHN以使酚醛清漆树脂的含有率成为35%,得到邻苯二酚间苯二酚酚醛清漆树脂(CRN)溶液。

[0259] 利用GPC对所得到的生成物进行分子量测定,从而对数均分子量和单体含有比率进行定量。此外,测定所得到的生成物的NMR光谱,确认了邻苯二酚间苯二酚酚醛清漆树脂(CRN)具有通式(IV)所表示的结构单元。予以说明的是,关于GPC测定和NMR测定的条件,如后所述。

[0260] <实施例1>

[0261] 将氧化铝粒子的混合物(AA-18:AA-3:AA-04;以体积基准计混合比为2.6:2.4:1.0)57.32份、HP 21.12份(以体积基准计相对于AA-04的混合比为4.0)、作为环氧树脂的固化剂的CRN 7.38份和CHN 29.01份进行混合。确认变得均匀后,进一步添加作为环氧树脂的TN 2.16份和DN 6.49份、以及TPP 0.06份进行混合后,进行20小时~40小时的球磨机粉碎,得到作为树脂组合物的树脂层形成用涂覆液。

[0262] 将一面经过脱模处理的PET膜(厚度50 μ m,帝人杜邦薄膜(株)制A31)作为支撑体,使用台式涂布机(TESTER产业(株)制)在其脱模处理面上以厚度成为约100 μ m的方式涂布树脂层形成用涂覆液,形成涂布层。利用100℃的箱型烘箱干燥5分钟,形成了在PET膜上形成有A阶状态的树脂层的树脂片(也称为A阶片)。

[0263] 使用两张上述所得到的A阶片,以树脂层彼此相对的方式重叠。使用热压装置(热板100℃、压力10MPa、处理时间1分钟)进行加热加压处理而将其贴合,得到平均厚度为177 μ m的B阶状态的树脂片(也称为B阶片)。

[0264] [树脂片层叠体固化物的制作]

[0265] 从上述所得到的B阶片的两面剥离PET膜,在该两面上分别重叠35 μ m厚的铜箔(福田金属箔粉工业(株)制,CF-T9D-SV)后,进行压制处理。压制处理条件设为热板温度150℃、真空度小于或等于10kPa、压力10MPa、处理时间3分钟。进而,在箱型烘箱中,依次以140℃2小时、165℃2小时、190℃2小时的条件进行加热处理,从而得到在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物1。

[0266] <实施例2>

[0267] 在实施例1中,使用作为固化剂的CRN 7.13份、作为环氧树脂的TN 4.39份、DN 4.39份,除此之外,与实施例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物2。

[0268] <实施例3>

[0269] 在实施例1中,使用作为固化剂的CRN 6.87份、作为环氧树脂的TN 6.68份、DN

2.22份,除此之外,与实施例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物3。

[0270] <实施例4>

[0271] 在实施例1中,使用作为固化剂的CRN 6.77份、作为环氧树脂的TN 7.62份、DN 1.34份,除此之外,与实施例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物4。

[0272] <实施例5>

[0273] 在实施例1中,使用作为固化剂的CRN 6.52份、作为环氧树脂的TN 2.27份、BP 6.81份,除此之外,与实施例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物5。

[0274] <实施例6>

[0275] 在实施例1中,使用作为固化剂的CRN 6.55份、作为环氧树脂的TN 4.54份、BP 4.53份,除此之外,与实施例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物6。

[0276] <实施例7>

[0277] 在实施例1中,使用作为固化剂的CRN 6.58份、作为环氧树脂的TN 6.79份、BP 2.27份,除此之外,与实施例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物7。

[0278] <实施例8>

[0279] 在实施例1中,使用作为固化剂的CRN 6.74份、作为环氧树脂的TN 5.72份、BP 1.91份、DN 1.34份、CHN 25.92份,除此之外,与实施例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物8。

[0280] <实施例9>

[0281] 在实施例1中,使用作为固化剂的CRN 6.59份、作为环氧树脂的TN 5.77份、BIS-A/F 1.35份、BP 1.93份、CHN 25.92份,除此之外,与实施例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物9。

[0282] <实施例10>

[0283] 将氧化铝粒子的混合物(AA-18:AA-3:AA-04;以体积基准计混合比为0.84:0.61:1)30.84份、HP 66.41份(以体积基准计相对于AA-04的混合比为9.5)、作为环氧树脂的固化剂的CRN 16.81份和CHN 29.28份进行混合。确认变得均匀后,进一步添加作为环氧树脂的BP 2.40份、BIS-A/F 7.60份、TN 13.00份和TPP 0.08份进行混合后,进行20小时~40小时的球磨机粉碎,得到树脂层形成用涂覆液作为树脂组合物。除了使用该涂覆液以外,与实施例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物10。

[0284] <实施例11>

[0285] 将氧化铝粒子的混合物(AA-18:AA-3:AA-04;以体积基准计混合比0.84:0.61:1)23.97份、HP 51.60份(以体积基准计相对于AA-04的混合比为9.5)、作为环氧树脂的固化剂的CRN 15.10份和CHN 31.56份进行混合。确认变得均匀后,进一步添加作为环氧树脂的BP 2.10份、BIS-A/F 6.80份、TN 11.70份和TPP 0.08份进行混合后,进行20小时~40小时的球

磨机粉碎,得到树脂层形成用涂覆液作为树脂组合物。除了使用该涂覆液以外,与实施例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物11。

[0286] <比较例1>

[0287] 将氧化铝粒子的混合物(AA-18:AA-3:AA-04;以体积基准计混合比为0.84:0.61:1.0)57.32份、HP 21.12份(以体积基准计相对于AA-04的混合比为4.0)、作为环氧树脂的固化剂的CRN 6.50份和CHN 34.6份进行混合。确认变得均匀后,进一步添加作为环氧树脂的BP 9.09份和TPP 0.06份进行混合后,进行20小时~40小时的球磨机粉碎,得到树脂层形成用涂覆液作为树脂组合物。

[0288] 将一面经过脱模处理的PET膜(厚度50 μm ,帝人杜邦薄膜(株)制A31)作为支撑体,利用台式涂布机(TESTER产业(株)制)在其脱模处理面上以厚度成为约100 μm 的方式涂布树脂层形成用涂覆液,形成涂布层。利用100℃的箱型烘箱干燥5分钟,形成在PET膜上形成有A阶状态的树脂层的树脂片。

[0289] 使用两张上述所得到的A阶片,以树脂层彼此相对的方式重叠。使用热压装置(热板100℃、压力10MPa、处理时间1分钟)进行加热加压处理将其贴合,得到平均厚度为171 μm 的B阶状态的树脂片(也称为B阶片)。

[0290] [树脂片层叠体固化物的制作]

[0291] 从上述所得到的B阶片的两面剥离PET膜,在其两面上分别重叠35 μm 厚的铜箔(福田金属箔粉工业(株)制,CF-T9D-SV)后,进行压制处理。压制处理条件设为热板温度150℃、真空度小于或等于10kPa、压力10MPa、处理时间3分钟。进而,在箱型烘箱中,依次以140℃2小时、165℃2小时、190℃2小时的条件进行加热处理,从而得到在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物C1。

[0292] <比较例2>

[0293] 在比较例1中,使用作为固化剂的CRN 6.61份、作为环氧树脂的TN 9.04份,除此之外,与比较例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物C2。

[0294] <比较例3>

[0295] 在比较例1中,使用作为固化剂的CRN 5.83份、作为环氧树脂的MM 9.43份,除此之外,与比较例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物C3。

[0296] <比较例4>

[0297] 在比较例1中,使用作为固化剂的CRN 6.69份、CHN 29.01份、作为环氧树脂的TPM 9.00份,除此之外,与比较例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物C4。

[0298] <比较例5>

[0299] 在比较例1中,使用作为固化剂的CRN 6.67份、CHN 29.01份、作为环氧树脂的TPM 4.50份、BIS-A/F 4.50份,除此之外,与比较例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物C5。

[0300] <比较例6>

[0301] 在比较例1中,使用作为固化剂的CRN 6.52份、CHN 29.01份、作为环氧树脂的TN 6.81份、BIS-A/F 2.27份,除此之外,与比较例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物C6。

[0302] <比较例7>

[0303] 在比较例1中,使用作为固化剂的CRN 6.55份、CHN 29.01份、作为环氧树脂的TN 4.53份、BIS-A/F 4.53份,除此之外,与比较例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物C7。

[0304] <比较例8>

[0305] 在比较例1中,使用作为固化剂的CRN 6.58份、CHN 29.01份、作为环氧树脂的TN 2.27份、BIS-A/F 6.79份,除此之外,与比较例1同样地操作,分别得到A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和在两面上设置有铜箔的C阶状态的树脂片层叠体固化物C8。

[0306] [评价]

[0307] 对于上述所得到的CRN、A阶状态的树脂片、B阶状态的树脂片和C阶状态的树脂片层叠体固化物,进行以下评价。将评价结果示于表1~表2中。予以说明的是,表1~表2的树脂组合物中的数值的单位为质量份。

[0308] (GPC测定)

[0309] 将上述合成例中所得到的CRN溶解于四氢呋喃(液相色谱用),使其通过PTFE制过滤器(仓敷纺绩公司制,HPLC预处理用,ChromatoDisc,型号:13N、孔径:0.45 μ m)以去除不溶成分。使用GPC(泵:L6200Pump((株)日立制作所制),检测器:差示折射率检测器L3300RI Monitor((株)日立制作所制),柱:将TSKgel-G5000HXL和TSKgel-G2000HXL(共2根)(均为东曹(株)制)串联连接,柱温度:30 $^{\circ}$ C,洗提液:四氢呋喃,流速:1.0ml/分钟,标准物质:聚苯乙烯),测定数均分子量。

[0310] (NMR测定)

[0311] 将上述合成例中得到的CRN溶解于氘代二甲基亚砷(DMSO- d_6),使用质子核磁共振法(^{1} H-NMR)(BRUKER公司,AV-300(300MHz)),测定 ^{1} H-NMR光谱。关于化学位移的基准,将作为内部基准物质的四甲基硅烷设为0ppm。

[0312] (树脂片层叠体固化物的导热率)

[0313] 使用过硫酸钠溶液将铜箔从上述实验中得到的C阶状态的树脂片层叠体固化物蚀刻除去。将其切成10mm见方,使用石墨喷剂进行黑化处理,使用NETZSCH公司制的Nanoflash LFA447型测定热扩散率。

[0314] 测定条件设为测定温度 $25 \pm 1^{\circ}$ C、测定电压270V、振幅(Amplitude)5000以及脉冲宽度0.06ms。

[0315] 根据上述测定的热扩散率、用阿基米德法测定的密度、与通过DSC(差示量热仪)测定的比热之积来算出导热率。

[0316] (玻璃化转变温度)

[0317] 使用过硫酸钠溶液将铜箔从上述实验中得到的C阶状态的树脂片层叠体固化物蚀刻除去。将其切成30mm $\times$ 5mm,使用(株)UBM制RHEO SPECTOLER来测定储能模量和损耗模量的温度依赖性。用储能模量除以损耗模量而得的值来定义 $\tan\delta$,将达到其峰时的温度设为玻璃化转变温度。测定条件设为:升温速度3 $^{\circ}$ C/分钟、测定温度30 $^{\circ}$ C~300 $^{\circ}$ C、频率10Hz、跨

距20mm、应变1 μ m、大气中。

[0318] (剥离强度)

[0319] 从100mm $\times$ 100mm $\times$ 0.2mm的B阶片的两面剥下PET膜后,在其两面上重叠100mm $\times$ 100mm $\times$ 0.035mm的铜箔,通过压制使其贴合,进行固化处理使其C阶化。将它切割成100mm $\times$ 25mm,用胶带保护一面,通过蚀刻处理将相反侧的铜箔去除,制作100mm $\times$ 10mm的铜图案。在试验速度50mm/分钟、测定温度23 $^{\circ}$ C(剥离强度)、150 $^{\circ}$ C(150 $^{\circ}$ C剥离强度)以及180 $^{\circ}$ C(180 $^{\circ}$ C剥离强度)的条件下,利用(株)岛津制作所制的AGC-100型牵引该铜图案,从而测定铜箔的剥离强度。对一个样品进行3次测定,将平均值设为剥离强度。

[0320] 予以说明的是,贴合和固化处理如下进行。进行真空热压(热板温度120 $^{\circ}$ C、真空度小于或等于1kPa、压力10MPa、处理时间3分钟),将铜板粘接后,在箱型烘箱中,通过140 $^{\circ}$ C2小时、165 $^{\circ}$ C2小时、190 $^{\circ}$ C2小时的分段固化而进行固化处理。

[0321] (B阶片的平均厚度)

[0322] 如下测定B阶片的平均厚度。将B阶片在带有支撑体的状态下切成100mm见方,通过(株)三丰制的千分尺IP65来测定9处的厚度。作为支撑体的PET膜和铝箔的厚度即使进行B阶化也不会发生变化,因此将其扣除,由此分别求出树脂层的厚度,将其算术平均值设为各B阶片的平均厚度。

[0323] (树脂片固化物的平均厚度)

[0324] 使用过硫酸钠溶液将铜箔从上述得到的C阶状态的树脂片层叠体固化物蚀刻去除。通过以上方式得到树脂片固化物。将树脂片固化物切成100mm见方,对其利用(株)三丰制的千分尺IP65测定9处的厚度,将其算术平均值设为树脂片固化物的平均厚度。

[0325] (B阶片的柔软性)

[0326] 通过目视来判定将切割成50mm $\times$ 10mm的B阶片按压于直径10mm的圆柱时片有无裂纹,作为柔软性。将试验温度设为20 $^{\circ}$ C $\pm$ 3 $^{\circ}$ C,关于试验次数,一边改变部位一边进行5次。评价基准如下。

[0327] A:没有确认到裂纹的部位为2处以上。

[0328] B:没有确认到裂纹的部位为1处以下。

[0329] 表1

[0330]

项目		实施例										
编号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
填料	AN-04	9.56	9.56	9.56	9.56	9.56	9.56	9.56	9.56	9.56	12.62	9.81
	AN-3	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	7.66	6.95
	AN-18	24.24	24.24	24.24	24.24	24.24	24.24	24.24	24.24	24.24	10.56	8.31
	PP	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	66.41	51.60
	PS	2.16	4.39	6.63	7.62	2.27	4.54	6.79	5.72	5.77	13.09	11.70
重量比	环氧树脂	6.69	4.39	2.22	1.34	-	-	-	1.34	-	-	-
	UV-697	-	-	-	-	6.81	4.53	2.27	1.91	1.93	2.49	2.10
	UV-698	-	-	-	-	-	-	-	-	1.36	2.69	6.30
	UV-699	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	UV-700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
固化剂	UV-697	7.98	7.13	6.83	6.77	6.52	6.53	6.58	6.74	6.59	18.81	15.19
	UV-698	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.08	0.08
	UV-699	29.01	29.01	29.01	29.01	29.01	29.01	29.01	29.01	29.01	29.23	31.56
	UV-700	177	181	180	182	186	184	159	173	174	175	168
	UV-701	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
涂覆基材种类	UV-697	161	165	161	166	143	138	145	164	159	164	161
	UV-698	13.1	12.5	12.2	11.7	13.5	11.5	11.2	9.5	10.2	11.2	10.9
	UV-699	0.62	0.70	0.71	0.65	0.69	0.67	0.68	0.69	0.71	0.61	0.59
	UV-700	0.41	0.50	0.54	0.48	0.50	0.52	0.55	0.57	0.54	0.49	0.47
	UV-701	0.40	0.40	0.39	0.38	0.36	0.41	0.40	0.34	0.51	0.43	0.39
玻璃化转变温度	UV-697	206	218	224	225	191	226	255	249	223	218	215
	UV-698	177	181	180	182	186	184	159	173	174	175	168
	UV-699	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	UV-700	161	165	161	166	143	138	145	164	159	164	161
	UV-701	13.1	12.5	12.2	11.7	13.5	11.5	11.2	9.5	10.2	11.2	10.9
150℃剥离强度	UV-697	0.62	0.70	0.71	0.65	0.69	0.67	0.68	0.69	0.71	0.61	0.59
	UV-698	0.41	0.50	0.54	0.48	0.50	0.52	0.55	0.57	0.54	0.49	0.47
	UV-699	0.40	0.40	0.39	0.38	0.36	0.41	0.40	0.34	0.51	0.43	0.39
	UV-700	206	218	224	225	191	226	255	249	223	218	215
	UV-701	177	181	180	182	186	184	159	173	174	175	168

[0331] 表2

[0332]

项目		比较例							
质量比	编号	1	2	3	4	5	6	7	8
A阶	填料	AA-04	9.55	9.55	9.55	9.55	9.55	9.55	9.55
		AA-3	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93	22.93
		AA-18	24.84	24.84	24.84	24.84	24.84	24.84	24.84
		HP	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12
		TN	-	9.04	-	-	6.81	4.53	2.27
		DN	-	-	-	-	-	-	-
		BP	9.09	-	-	-	-	-	-
		BIS-A/F	-	-	-	-	4.50	2.27	6.79
		TPM	-	-	-	9.00	4.50	-	-
		MM	-	-	9.43	-	-	-	-
B阶	固化剂	CRN	6.50	6.61	5.83	6.69	6.67	6.52	6.58
	固化促进剂	TPP	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	溶剂	CHN	34.6	34.6	34.6	29.01	29.01	29.01	29.01
	涂覆基材种类	-	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
	厚度	μm	171	165	172	168	168	177	180
	柔软性		B	B	B	B	B	A	A
	厚度	μm	161	160	168	157	155	164	167
	导热率	W/mK	7.1	8.6	11.2	8.4	7.8	7.2	6.5
	剥离强度	kN/m	0.60	0.48	0.61	0.35	0.41	0.65	0.72
	150℃剥离强度	kN/m	0.38	0.39	0.28	0.17	0.21	0.50	0.42
C阶	180℃剥离强度	kN/m	0.32	0.32	0.15	0.12	0.14	0.43	0.31
	玻璃化转变温度	℃	168	248	175	240	160	206	181

[0333] 表1和表2中，“-”是指不含相应的成分。

[0334] 根据表1和表2可知，含有从由通式(I)所示的环氧树脂、通式(II)所示的环氧树脂和通式(III)所示的环氧树脂组成的组中选择的至少一种以及特定酚醛清漆树脂的树脂组

合物,以及由该树脂组合物形成的B阶状态的树脂片和作为该树脂片的固化物的C阶状态的树脂片固化物分别兼备优异的热传导性和粘接性。

[0335] 予以说明的是,日本申请2014-058833的公开内容整体通过参照而被引入本说明书中。此外,本说明书所记载的全部文献、专利申请和技术标准,与具体且个别地记载了将各文献、专利申请和技术标准通过参照而引入的情况相同程度地,通过参照而被引入本说明书中。

[0336] 符号说明

[0337] 100:功率半导体装置、102:树脂片固化物、103:壳体、104:铜板、106:散热基体、108:润滑脂层、110:功率半导体元件、120:水冷护套、150:功率半导体装置、200:功率半导体装置、250:功率半导体装置、300:功率半导体装置、350:功率半导体装置、130:LED芯片、132:树脂片固化物、134:铝基板、136:润滑脂层、138:壳体、140:螺丝、142:电路层、146:密封树脂、148:电源构件。

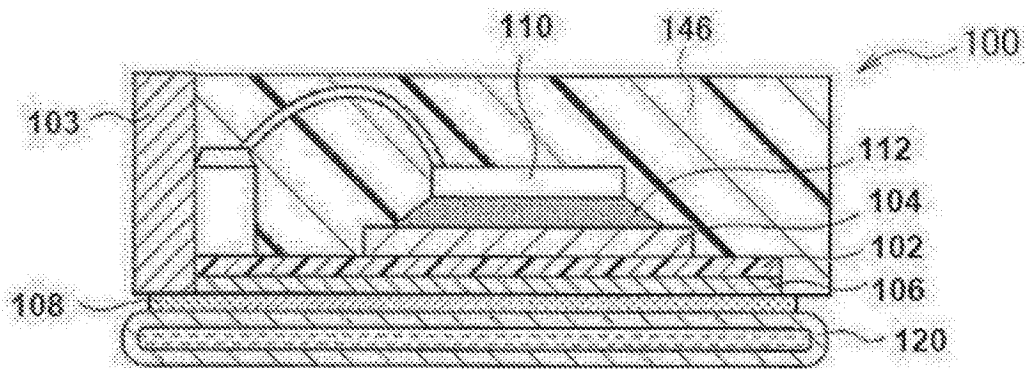


图1

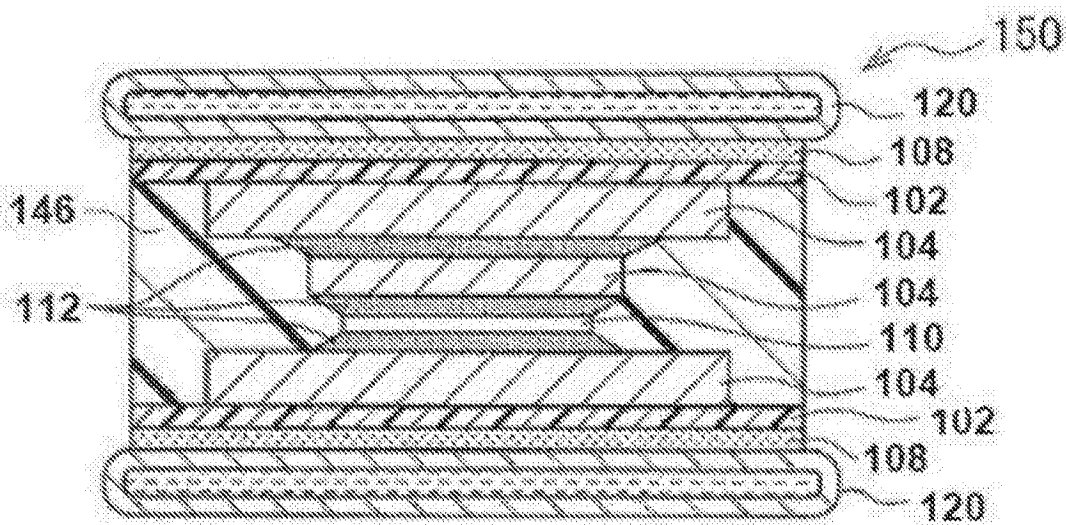


图2

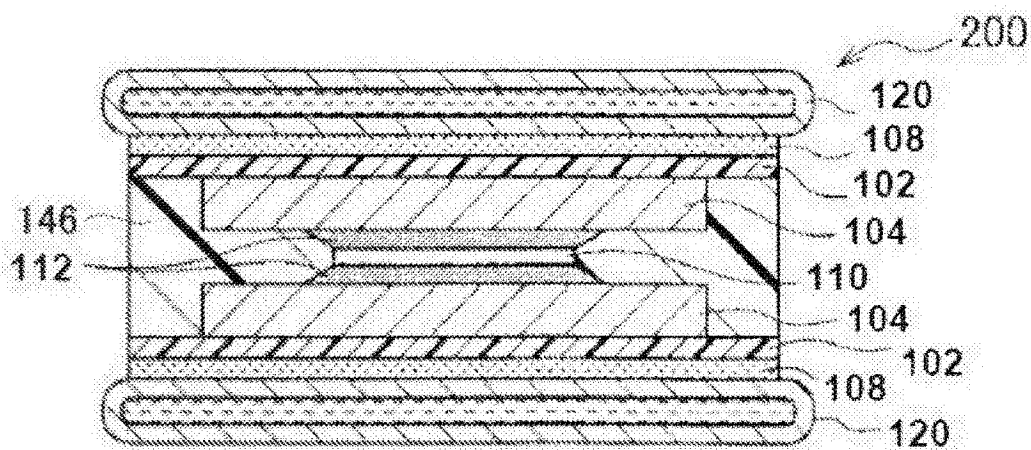


图3

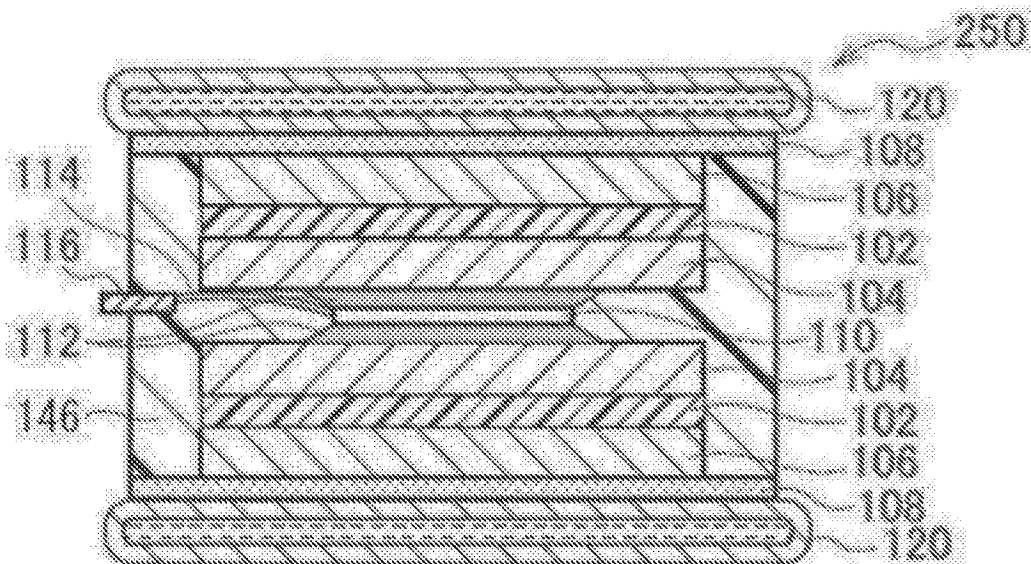


图4

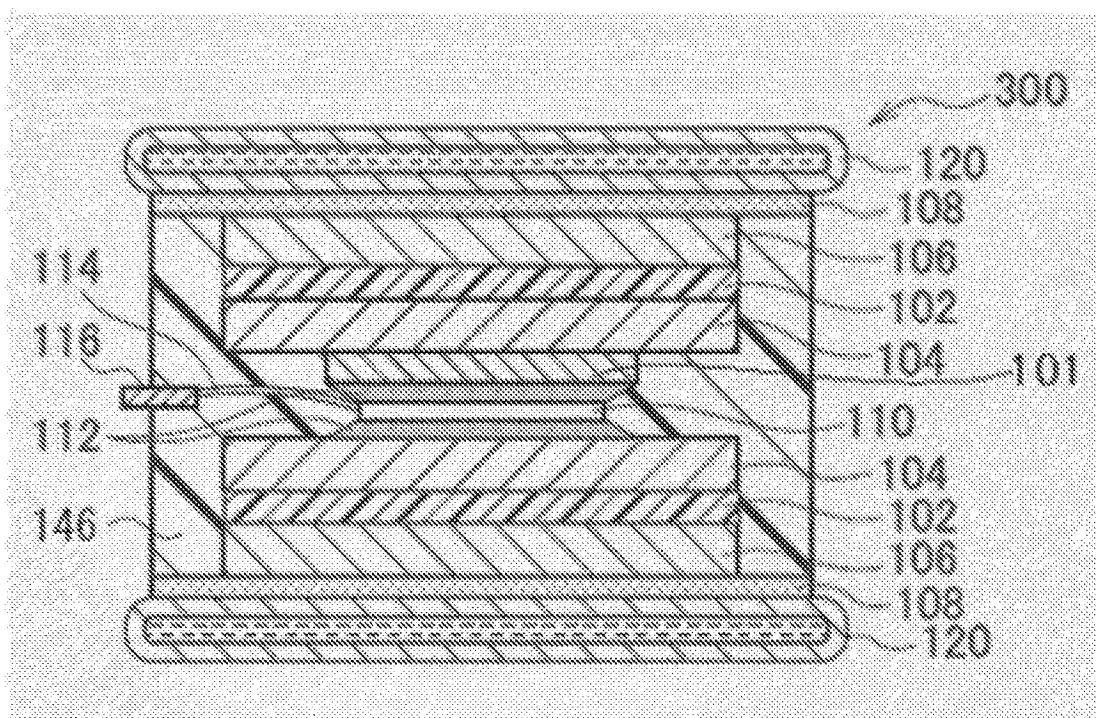


图5

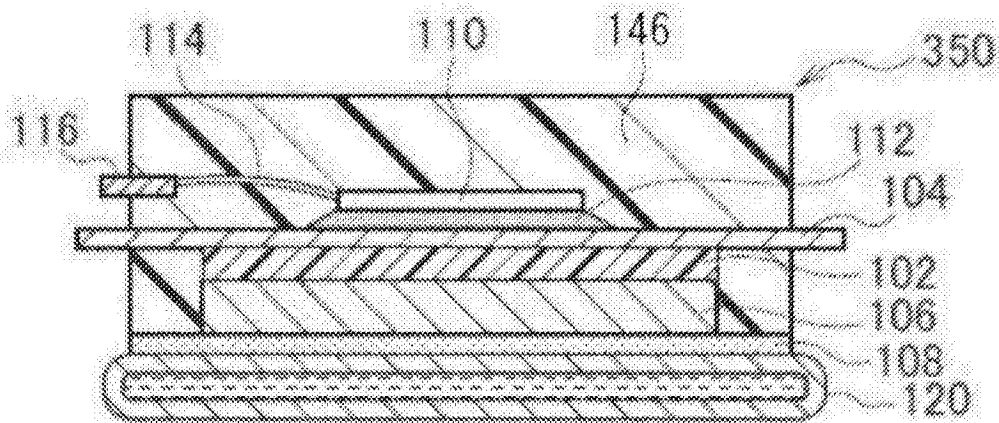


图6

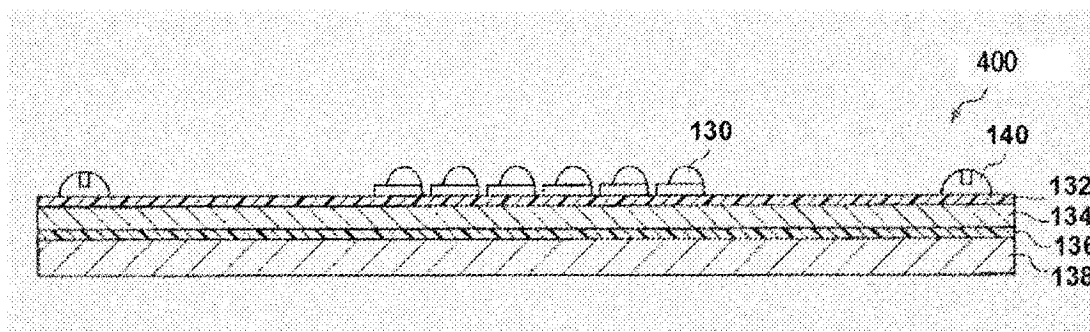


图7

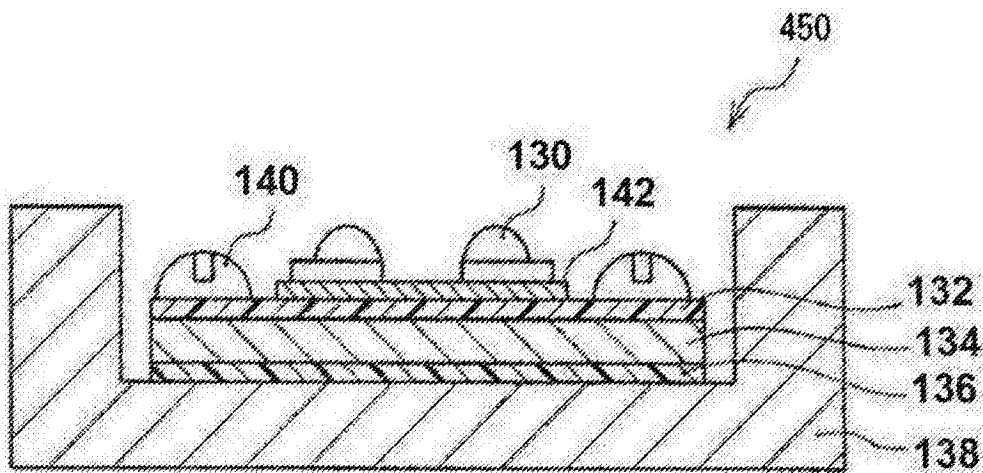


图8

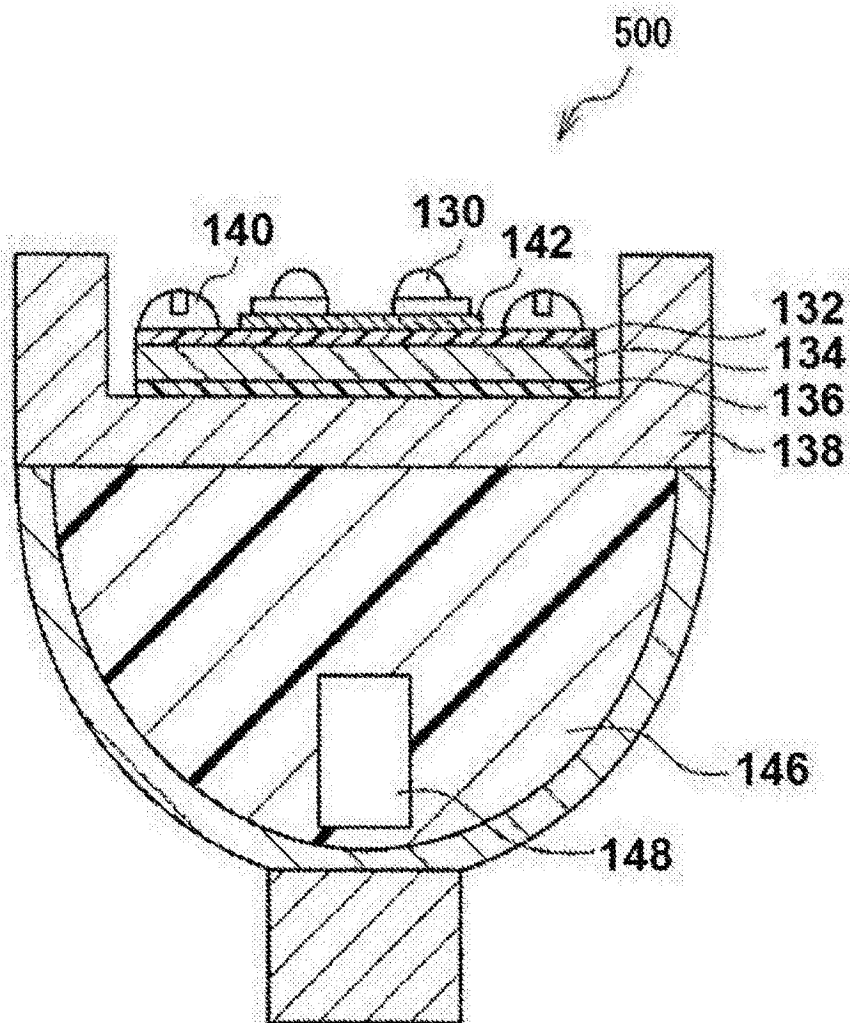


图9

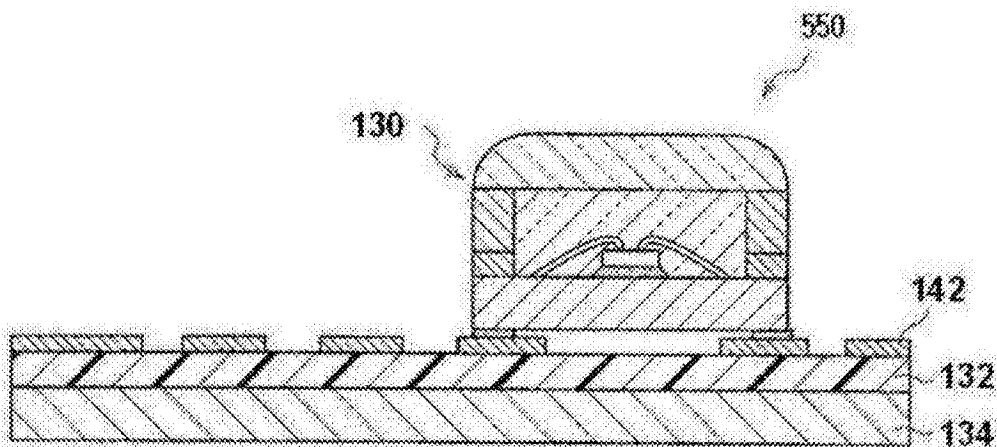


图10