

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680028698.1

[51] Int. Cl.

H05K 1/03 (2006.01)

H05K 3/28 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 8 月 6 日

[11] 公开号 CN 101238760A

[22] 申请日 2006.7.31

[21] 申请号 200680028698.1

[30] 优先权

[32] 2005.8.12 [33] JP [31] 234154/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/315164 2006.7.31

[87] 国际公布 WO2007/020793 日 2007.2.22

[85] 进入国家阶段日期 2008.2.3

[71] 申请人 太阳油墨制造株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 大胡义和 宇敷滋

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所
代理人 刘新宇 李茂家

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

绝缘性固化性组合物、及其固化物以及使用其的印刷电路板

[57] 摘要

本发明提供一种印刷电路板用绝缘性固化性树脂组合物、及其固化物以及使用其的印刷电路板，该具有绝缘性和固化性的树脂组合物具有对印刷电路板、封装基板、表面安装型发光二极管的树脂绝缘层等有用的导热性，保存稳定性优异，其中，所述树脂组合物含有(A)导热系数为 $15\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上的球状氧化铝颗粒和(B)固化性树脂组合物，相对于所述印刷电路板用树脂组合物的固化物的总容量，所述氧化铝颗粒(A)的体积占有率为 60 容量%以上，并且固化物的导热系数为 $2\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上，该树脂组合物没有沉降和聚集问题且保存稳定性优异。

1. 印刷电路板用绝缘性固化性树脂组合物，其含有（A）导热系数为 $15\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上的球状的氧化铝颗粒和（B）固化性树脂组合物，相对于所述印刷电路板用树脂组合物的固化物的总容量，所述氧化铝颗粒（A）的体积占有率为60容量%以上，并且该固化物的导热系数为 $2\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上。

2. 根据权利要求1所述的印刷电路板用绝缘性固化性树脂组合物，其中所述氧化铝颗粒（A）由粒径为 $30\mu\text{m}$ 以下的颗粒构成。

3. 根据权利要求1或2所述的印刷电路板用绝缘性固化性树脂组合物，其中所述氧化铝颗粒（A）中，相对于100质量份粒径在 $5\mu\text{m}$ 到 $20\mu\text{m}$ 范围内的第一氧化铝颗粒，配合20~100质量份粒径在该第一氧化铝颗粒的平均粒径的 $1/2\sim 1/10$ 的范围内的第二氧化铝颗粒。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的印刷电路板用绝缘性固化性树脂组合物，其中所述固化性树脂组合物（B）是（B-1）热固化性树脂组合物。

5. 根据权利要求4所述的印刷电路板用绝缘性固化性树脂组合物，其中所述热固化性树脂组合物（B-1）是环氧化合物和/或氧杂环丁烷化合物，印刷电路板用树脂组合物还含有该热固化性树脂组合物（B-1）的固化剂和/或固化催化剂。

6. 根据权利要求1~3任一项所述的印刷电路板用绝缘性固化性树脂组合物，其中所述固化性树脂组合物（B）是（B-2）光固化性树脂组合物。

7. 根据权利要求6所述的印刷电路板用绝缘性固化性树脂组合物，其中所述光固化性树脂组合物（B-2）含有一分子中具有1个以上烯属不饱和键的化合物以及光聚合引发剂。

8. 固化物，其为对权利要求1~7任一项所述的印刷电路板

用绝缘性固化性树脂组合物进行活性能量射线照射和/或热固化而获得的导热系数为 $2\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上的固化物。

9. 印刷电路板, 由对权利要求1~7任一项所述的绝缘性固化性树脂组合物进行活性能量射线照射和/或热固化而获得的固化物形成绝缘层和/或阻焊层。

绝缘性固化性组合物、及其固化物以及使用其的印刷电路板

技术领域

本发明涉及一种导热性优异的绝缘性固化性树脂组合物、及其固化物以及使用其的印刷电路板，更详细地说，涉及具有对封装基板、表面安装型发光二极管的树脂绝缘层等有用的导热性、且保存稳定性优异的绝缘性固化性树脂组合物、及其固化物以及使用其的印刷电路板。

背景技术

近年来，伴随着电子机器的小型化、高性能化，要求半导体的高密度化、高功能化。因此，安装半导体的电路基板也要求小型高密度。结果，在最近，部件、电路基板的散热性成为大的问题。

针对此，作为散热性好的电路基板，举出如下形成的金属基基板：其使用铜、铝等金属板，隔着半固化片、热固化性树脂组合物等电绝缘层，在该金属板的单面或双面上形成电路图案（例如参考专利文献1）。

但是，该金属基基板由于电绝缘层的导热性差，因此需要将绝缘层变薄，结果，有时出现绝缘耐压的问题。

另一方面，高密度半导体芯片的安装方法中，表面安装成为主流，在最近，出现了BGA（球栅阵列，Ball Grid Array）、CSP（芯片尺寸封装，Chip Scale Package）等封装基板。这种封装基板所使用的阻焊剂组合物（例如参考专利文献2）、层间绝缘材料以低分子量的环氧化合物为基础，填充材料也是电绝缘性和耐化学药品性良好的二氧化硅、沉降性硫酸钡，散热性缺乏。另外，使用可期待散热性、电绝缘性、耐化学药品性的

氧化铝作为填料时，填料沉降严重，沉降的填料紧紧地聚集，因此变得不能使用，在保存稳定性方面缺乏实用性。

针对此，还考虑到使半导体上部附带散热片的方法，由于所放出的热的约50%被蓄积在封装基板中，因此封装基板的散热性依然成为问题。

另外，多个表面安装型发光二极管被用于按钮显示的最近的手提电话等中，存在如下问题：从发光二极管所散发的大部分热量蓄积在基板中。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、且在其上部用兼具镜片层的封装树脂进行封装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。

(专利文献1)日本特开平6-224561号公报(权利要求书)

(专利文献2)日本特开平11-288091号公报(权利要求书)

发明内容

本发明是鉴于上述问题进行的，其主要目的在于提供一种具有对封装基板、表面安装型发光二极管中的树脂绝缘层等有用的导热性、且保存稳定性优异的绝缘性固化性树脂组合物。

另外，提供通过对上述固化性树脂组合物进行活性能量射线照射和/或热固化而获得的导热系数为 $2\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上的固化物、以及将其用作层间绝缘材料、阻焊剂的印刷电路板。

为了解决该课题，本发明具备以下必要条件。

(1)印刷电路板用绝缘性固化性树脂组合物，其含有(A)导热系数为 $15\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上的球状的氧化铝颗粒和(B)固化性树脂组合物，相对于所述印刷电路板用树脂组合物的固化物的总容量，所述氧化铝颗粒(A)的体积占有率为60容量%以上，并且该固化物的导热系数为 $2\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上。

(2) 根据(1)所述的印刷电路板用绝缘性固化性树脂组合物, 其中所述氧化铝颗粒(A)由粒径为 $30\mu\text{m}$ 以下的颗粒构成。

(3) 根据(1)或(2)所述的印刷电路板用绝缘性固化性树脂组合物, 其中所述氧化铝颗粒(A)中, 相对于100质量份粒径在 $5\mu\text{m}$ 到 $20\mu\text{m}$ 范围内的第一氧化铝颗粒, 配合20~100质量份粒径在该第一氧化铝颗粒的平均粒径的 $1/2 \sim 1/10$ 的范围内的第二氧化铝颗粒。

(4) 根据(1)~(3)任一项所述的印刷电路板用绝缘性固化性树脂组合物, 其中所述固化性树脂组合物(B)是(B-1)热固化性树脂组合物。

(5) 根据(4)所述的印刷电路板用绝缘性固化性树脂组合物, 其中所述热固化性树脂组合物(B-1)是环氧化合物和/或氧杂环丁烷化合物, 印刷电路板用树脂组合物还含有该热固化性树脂组合物(B-1)的固化剂和/或固化催化剂。

(6) 根据(1)~(3)任一项所述的印刷电路板用绝缘性固化性树脂组合物, 其中所述固化性树脂组合物(B)是(B-2)光固化性树脂组合物。

(7) 根据(6)所述的印刷电路板用绝缘性固化性树脂组合物, 其中所述光固化性树脂组合物(B-2)含有一分子中具有1个以上烯属不饱和键的化合物以及光聚合引发剂。

(8) 固化物, 其为对(1)~(7)任一项所述的印刷电路板用绝缘性固化性树脂组合物进行活性能量射线照射和/或热固化而获得的导热系数为 $2\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上的固化物。

(9) 印刷电路板, 由对(1)~(7)任一项所述的绝缘性固化性树脂组合物进行活性能量射线照射和/或热固化而获得的固化物形成绝缘层和/或阻焊层。

本发明所使用的氧化铝颗粒是球状的，从而可以高度填充化而不会大幅提高组合物的粘度，尤其通过使用具有成为最密填充的粒度分布的球状氧化铝颗粒，可以抑制沉降和聚集，可以提供保存稳定性、导热性优异的绝缘性固化性树脂组合物。像这样导热性优异并且保存稳定性优异的固化性树脂组合物，适合用于搭载了发热量多的半导体、发光二极管的印刷电路板，由于导热性优异，还可以小型轻量化。

(定义等)

在本发明中，“球状的氧化铝颗粒”的“球状”是指将矿物或合成品进行粉碎处理之后，进行热处理，结果形状变圆的状态。并不是真正球体的意思。

“平均粒径”是表示使用激光式粒度分布测定机所测定的值。

具体实施方式

本发明的绝缘性固化性树脂组合物的基本形态的特征在于，其含有(A)导热系数为 $15\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上的球状的氧化铝颗粒和(B)固化性树脂组合物，相对于固化物的总容量，所述氧化铝颗粒(A)的体积占有率为60容量%以上。

即，发现：通过使绝缘性、导热性优异的导热系数为 $15\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上的球状的氧化铝(A)在固化物的体积占有率为60容量%以上，可以不损坏涂覆性而提供固化物的导热系数为 $2\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上且具有绝缘性的固化物。

下面，对本发明的印刷电路板用树脂组合物的各组成成分进行详细说明。

首先，本发明所使用的球状的氧化铝颗粒(A)可以使用导热系数为 $15\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上的纯度92%以上的球状的氧化铝。该

氧化铝颗粒(A)的平均粒径为 $0.01\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.01\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。小于 $0.01\mu\text{m}$ 的话,组合物的粘度变得过高,难以分散,也难以对被涂布物进行涂布。大于 $30\mu\text{m}$ 的话,出现露出涂膜,沉降速度变快且保存稳定性变差。

氧化铝颗粒的配合量要考虑散热特性和柔软性,以印刷电路板用树脂组合物的固化物为基准时,优选在印刷电路板用树脂组合物的100容量份固化物中含有60~95容量份氧化铝颗粒。

另外,通过配合具有成为最密填充的粒度分布的2种以上平均粒径的氧化铝颗粒,可以更高度填充,从保存稳定性、导热系数两方面出发是优选的。例示成为最密填充的粒度分布的话,是对100质量份粒径在 $20 \sim 5\mu\text{m}$ 的范围内的第一氧化铝颗粒配合20~100质量份粒径在该第一氧化铝颗粒的平均粒径的 $1/2 \sim 1/10$ 的范围内的第二氧化铝颗粒。

作为本发明所使用的球状的氧化铝颗粒(A)的代表性的市售品,可列举出DAW-05(电气化学工业公司生产,平均粒径 $5\mu\text{m}$)、DAW-10(电气化学工业公司生产,平均粒径 $10\mu\text{m}$)、AS-40(昭和电工公司生产、平均粒径 $12\mu\text{m}$)、AS-50(昭和电工公司生产、平均粒径 $9\mu\text{m}$)等。

另外,固化性树脂的密度通常为 1.0g/ml 左右,氧化铝的密度为 4.0g/ml ,因此相对于固化性树脂 $40(\text{ml}) \times 1.0(\text{g/ml}) = 40\text{g}$,氧化铝为 $60(\text{ml}) \times 4.0(\text{g/ml}) = 240\text{g}$ 以上,以质量为基准的情况下,约为86质量%以上。

本发明所使用的固化性树脂组合物(B)可以是(B-1)热固化性树脂组合物和/或(B-2)光固化性树脂组合物任一种。

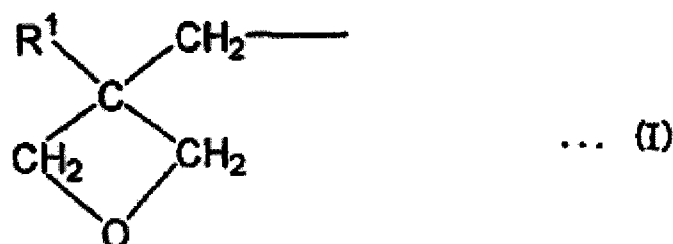
作为上述热固化性树脂组合物(B-1),可列举出通过加热固化而显示电绝缘性的组合物,例如环氧系组合物、氧杂环丁烷系组合物、密胺树脂、硅酮树脂等,尤其在本发明中,可

优选使用由环氧化合物和/或氧杂环丁烷化合物、以及固化剂和/或固化催化剂组成的热固化性树脂组合物。

作为上述环氧化合物，只要是一分子中具有1个以上、优选为2个以上环氧基的化合物就可以使用公知常用的物质。可列举出例如双酚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、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、苯基-1,3-二缩水甘油醚、联苯基-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、山梨糖醇多缩水甘油醚、三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸酯、三缩水甘油基三(2-羟乙基)异氰脲酸酯等一分子中具有2个以上环氧基的化合物等。进而，在不降低固化涂膜特性的范围内，可以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。

这些可以根据提高涂膜特性的要求而单独或组合2种以上使用。

前述氧杂环丁烷化合物如下述通式(I)所示，是含有氧杂环丁烷环的化合物。作为具体的化合物，可列举出3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷(东亚合成公司生产，商品名OXT-101)、3-乙基-3-(苯氧基甲基)氧杂环丁烷(东亚合成公司生产，商品名OXT-211)、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧杂环丁烷(东亚合成公司生产，商品名OXT-212)、1,4-双{[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]甲基}苯(东亚合成公司生产，商品名OXT-121)、双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚(东亚合成公司生产，商品名OXT-221)等。另外，还可列举出苯酚酚醛清漆型的氧杂环丁烷化合物等。



(式中, R^1 表示氢原子或碳原子数为1~6的烷基。)

上述氧杂环丁烷化合物可以与前述环氧化合物同时使用或者单独使用, 由于反应性比环氧化合物差, 因此, 需要注意提高固化的温度等。

接着, 作为固化剂所使用的物质, 可列举出多官能团苯酚化合物、多羧酸及其酸酐、脂肪族或芳香族的伯胺或仲胺、聚酰胺树脂、多巯基化合物等。在这些当中, 从操作性、绝缘性等方面出发, 优选使用多官能团苯酚化合物、以及多羧酸及其酸酐。

作为多官能团苯酚化合物, 只要是一分子中具有2个以上酚羟基的化合物就可以使用公知常用的物质。具体而言, 可列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, 尤其是苯酚酚醛清漆树脂, 由于反应性高、提高耐热性的效果高, 故优选。

这样的多官能团苯酚化合物, 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发生加成反应。

前述多羧酸及其酸酐是一分子中具有2个以上羧基的化合物及其酸酐, 可列举出例如(甲基)丙烯酸的共聚物、马来酸酐的共聚物、二元酸的缩合物等。作为市售品, 可列举出例如Johnson Polymer公司生产的Joncryl(商品系列名)、ARCO Chemical公司生产的SMA resin(商品系列名)、新日本理科公

司生产的聚壬二酸酐等。

作为前述固化催化剂，可例举出作为环氧化合物和/或氧杂环丁烷化合物与多官能团苯酚化合物和/或多羧酸及其酸酐反应的固化催化剂的化合物；或者不使用固化剂时成为聚合催化剂的化合物、例如，叔胺、叔胺盐、季鎓盐、叔膦、冠醚络合物、以及膦叶立德等，可以从这些当中任意选择，可以将这些单独或组合2种以上使用。

在这些当中，作为优选的物质，可列举出商品名2E4MZ、C11Z、C17Z、2PZ等的咪唑类，商品名2MZ-A、2E4MZ-A等咪唑的AZINE化合物，商品名2MZ-OK、2PZ-OK等的咪唑的异氰脲酸盐，商品名2PHZ、2P4MHZ等的咪唑基羟甲基体（前述商品名均为四国化成工业（株）生产）、双氰胺及其衍生物、密胺及其衍生物、二氨基顺丁烯二腈及其衍生物、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、1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一碳烯-7（商品名DBU，SAN-APRO Ltd.生产）、3,9-双（3-氨基丙基）-2,4,8,10-四氧杂螺环[5,5]十一烷（商品名ATU、味之素（株）生产）、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。

这些固化催化剂的配合量只要以通常的量的比例就是充分的，例如，相对于前述环氧化合物和/或氧杂环丁烷化合物共计100质量份，固化催化剂的配合量为0.1质量份以上、10质量份以下是合适的。

将该热固化性树脂组合物（B-1）应用到挠性基板用组合物中时，在本发明中，作为环氧化合物可使用Japan Epoxy Resins Co.,Ltd.生产的商品名YL6800等氢化联苯型环氧树脂，作为固化剂可使用具有与环氧基反应的官能团的橡胶状化合

物，例如被称为CTBN的端羧基聚丁二烯丙烯腈。

作为光固化性树脂组合物（B-2），只要是通过活性能量射线照射进行固化而显示电绝缘性的树脂组合物，就都可以使用，尤其是包含一分子中具有一个以上烯属不饱和键的化合物、以及光聚合引发剂的树脂组合物，因耐热性、电绝缘性优异故优选。

作为前述一分子中具有一个以上烯属不饱和键的化合物，可使用公知常用的光聚合性低聚物、以及光聚合性乙烯基单体等。

作为前述光聚合性低聚物，可列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，可列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、尿烷（甲基）丙烯酸酯、环氧尿烷（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。

另外，在本说明书中，所谓（甲基）丙烯酸酯，是统称丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯以及它们的混合物的用语，其它类似表达也相同。

作为前述光聚合性乙烯基单体，可列举出公知常用的物质，例如，（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）丙烯酸羟乙酯、（甲基）丙烯酸羟丙酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯等（甲基）丙烯酸羟烷基酯类；（甲基）丙烯酸甲氧基乙酯、（甲基）丙烯酸乙氧基乙酯等烷氧基烷二醇单（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多(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、乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等聚氧亚烷基二醇聚(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)丙烯酰氧乙基]异氰脲酸酯等异氰脲酸酯型聚(甲基)丙烯酸酯类等。

这些可以根据涂膜特性上的要求而单独或组合2种以上使用。

作为光聚合引发剂,可列举出例如苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚等苯偶姻化合物及其烷基醚类;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-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-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。这些可以单独或混合2种以上使用,还可以与三乙醇胺、甲基二乙醇胺等叔胺;2-二甲基氨基乙基安息香酸、4-二甲基氨基安息香酸乙酯等安息香酸衍生物等光引发助剂等组合使用。

本发明的绝缘性固化性树脂组合物中，为了根据需要而容易高度填充化，可以添加湿润/分散剂。作为这样的湿润/分散剂，可以使用具有羧基、羟基、酸酯基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、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。在市售的湿润/分散剂中特别适合使用的产品可列举出 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生产）、EFKA - polymer150、EFKA - 44、- 63、- 64、- 65、- 66、- 71、- 764、- 766、N（均为エフ力公司生产）。

为了调制组合物、调整粘度，本发明的绝缘性固化性树脂组合物中可添加有机溶剂。作为前述有机溶剂，可以使用以下有机溶剂：例如甲乙酮、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、溶纤剂醋酸酯、丁基溶纤剂醋酸酯、卡必醇醋酸酯、丁基卡必醇醋酸酯、丙二醇单甲醚醋酸酯、二丙二醇单甲醚醋酸酯、碳酸丙二酯等酯类；辛烷、癸烷等脂肪族烃类；石油醚、石脑油、溶剂石脑油等石油类溶剂等。这些有机溶剂可以单独或组合2种以上使用。

本发明的绝缘性固化性树脂组合物，还可以根据需要配合公知常用的添加剂类，如酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、双偶氮黄、结晶紫、氧化钛、炭黑、萘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、蒙脱石等公知常用的

增稠剂；硅酮系、氟系、高分子系等的消泡剂和/或流平剂；咪唑系、噻唑系、三唑系等的硅烷偶联剂等。

本发明的绝缘性固化性树脂组合物通过所述有机溶剂调整到适于涂布方法的粘度,通过丝网印刷法等方法涂布到基材上。

所述绝缘性固化性树脂组合物为热固化性树脂组合物(B-1)时,在涂布后,通过加热至约140℃~180℃的温度使其热固化,可以得到固化涂膜。

此外,前述绝缘性固化性树脂组合物为光固化性树脂组合物(B-2)时,在涂布后,利用高压汞灯、金属卤化物灯、氙灯等进行紫外线照射,可以得到固化涂膜。

(实施例)

接着示出本发明的实施例和比较例具体说明本发明,当然,本发明不受以下实施例的限定。此外,以下的“份”和“%”,只要没有特别说明都表示“质量份”和“质量%”。

<热固化性树脂组合物>

用3辊式辊磨机混炼下述表1所示实施例1和比较例1、3、4的配合成分,得到热固化性树脂组合物。所得的热固化性树脂组合物的保存稳定性的评价结果示于表3中,其特性评价结果示于表4中。

表1

	实施例1	比较例1	比较例3	比较例4
球状氧化铝DAW-05 ^{*1}	24	—		
球状氧化铝DAW-10 ^{*2}	96	—	75	
无定形氧化铝AL-32B ^{*3}	—	24	—	
无定形氧化铝AL-33 ^{*4}	—	96	—	
Epikote828 ^{*5}	7.5	7.5	7.5	7.5
Epikote807 ^{*6}	7.5	7.5	7.5	7.5
2MZ-AZ ^{*7}	0.5	0.5	0.5	0.5
ベントン38 ^{*8}	1.0	1.0	1.0	1.0
BYK-057 ^{*9}	0.05	0.05	0.05	0.05
二丙二醇单甲醚	5.0	5.0	5.0	5.0
球状二氧化硅FB-7SDC ^{*10}				65.0
氧化铝的体积占有率	64.0	64.0	53.0	
二氧化硅的体积占有率				64.0
备*1: 电气化学工业公司生产的平均粒径5μm的球状氧化铝 注*2: 电气化学工业公司生产的平均粒径10μm的球状氧化铝 *3: 住友化学公司生产的平均粒径3μm的无定形氧化铝 *4: 住友化学工业公司生产的平均粒径11μm的无定形氧化铝 *5: Japan Epoxy Resins Co.,Ltd.生产的双酚A型环氧树脂 *6: Japan Epoxy Resins Co.,Ltd.生产的双酚A型环氧树脂 *7: 2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪 *8: WILBUR ELLIS 公司生产的有机膨润土 *9: BYK-Chemie Japan公司生产的消泡剂 *10: 电气化学工业公司生产的平均粒径5.8μm的球状二氧化硅				

注：氧化铝的体积占有率由除去氧化铝之外的成分的体积V0和添加氧化铝后的体积V1如下求得。

$$\text{氧化铝的体积占有率（容量\%）} = (V1 - V0) / V1 \times 100$$

球状二氧化硅的体积占有率也同样，由除去球状二氧化硅之外的成分的体积V0和添加球状二氧化硅后的体积V1如下求得。

$$\text{球状二氧化硅的体积占有率（容量\%）} = (V1 - V0) / V1 \times 100$$

<光固化性树脂组合物>

用3辊式辊磨机混炼下述表2所示实施例2和比较例2、5、6的配合成分，得到光固化性树脂组合物。所得的光固化性树脂组合物的保存稳定性的评价结果示于表3中，其特性评价结果示于表4中。

表2

	实施例2	比较例2	比较例5	比较例6
球状氧化铝DAW-05 ^{*1}	24	—		
球状氧化铝DAW-10 ^{*2}	96	—	75	
无定形氧化铝AL-32B ^{*3}	—	24		
无定形氧化铝AL-33 ^{*4}	—	96		
双份A型环氧丙烯酸酯 ^{*5}	10	10	10	10
TMPTA ^{*6}	6	6	6	6
2-乙基氢醌	0.5	0.5	0.5	0.5
カヤマーPM2 ^{*7}	1.0	1.0	1.0	1.0
ベントン38 ^{*8}	0.5	0.5	0.5	0.5
球状二氧化硅FB-7SDC ^{*9}				65.0
氧化铝的体积占有率	63.0	63.0	50.0	
二氧化硅的体积占有率				63.0
备注	*1: 电气化学工业公司生产的平均粒径5μm的球状氧化铝 *2: 电气化学工业公司生产的平均粒径10μm的球状氧化铝 *3: 住友化学公司生产的平均粒径3μm的无定形氧化铝 *4: 住友化学工业公司生产的平均粒径11μm的无定形氧化铝 *5: 三菱化学公司生产的双酚A型环氧丙烯酸酯 *6: 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 *7: 日本化药公司生产的含磷甲基丙烯酸酯 *8: WILBUR ELLIS 公司生产的有机膨润土 *9: 电气化学工业公司生产的平均粒径5.8μm的球状二氧化硅			

注：氧化铝的体积占有率由除去氧化铝之外的成分的体积V0和添加氧化铝后的体积V1如下求得。

$$\text{氧化铝的体积占有率（容量\%）} = (V1 - V0) / V1 \times 100$$

球状二氧化硅的体积占有率也同样，由除去球状二氧化硅之外的成分的体积V0和添加球状二氧化硅后的体积V1如下求得。

$$\text{球状二氧化硅的体积占有率(容量\%)} = (V1 - V0) / V1 \times 100$$

表3

	实施 例1	实施 例2	比较 例1	比较 例2	比较 例3	比较 例4	比较 例5	比较 例6
2天后	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
7天后	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
30天后	◎	○	×	×	◎	◎	○	○
90天后	○	○	×	×	○	○	○	○

表4

	实施例1	实施例2	比较例1	比较例2
导热系数	2.1W/m·K	2.1W/m·K	2.1W/m·K	2.1W/m·K
耐溶剂性	○	○	○	○
耐热性	○	○	○	○
铅笔硬度	9H	4H	9H	4H
绝缘电阻值	9×10 ¹¹ Ω	4×10 ¹¹ Ω	8×10 ¹¹ Ω	4×10 ¹¹ Ω

	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
导热系数	1.3W/m·K	0.4W/m·K	1.3W/m·K	0.4W/m·K
耐溶剂性	○	○	○	○
耐热性	○	○	○	○
铅笔硬度	9H	9H	4H	4H
绝缘电阻值	8×10 ¹¹ Ω	9×10 ¹¹ Ω	3×10 ¹¹ Ω	4×10 ¹¹ Ω

此外，上述表3和表4的评价方法如下所示。

保存稳定性评价：

将实施例1和比较例1、3、4的热固化性组合物装入聚乙烯制的密封黑色容器中，在5℃下保存。对2天后、7天后、30天后、

90天后的沉降状态进行评价。另外，将实施例2和比较例2的光固化性组合物装入聚乙烯制的密封黑色容器中，在20℃的暗处保存。对2天后、7天后、30天后、90天后的沉降状态进行评价。

◎：不沉降

○：虽有若干沉降但不聚集，搅拌后在使用上没有问题

×：沉降、聚集。即便搅拌也成块，不能使用。

特性评价：

(1) 导热系数

按照固化涂膜为约40μm，利用丝网印刷将实施例1和比较例1、3、4的热固化性组合物整面涂布到试验基板上，在150℃固化60分钟。另外，按照固化涂膜为约40μm，利用丝网印刷将实施例2和比较例2、5、6的光固化性组合物整面涂布到试验基板上，使用金属卤化物灯在350nm的波长下照射2J/cm²的累积光量使其固化。通过激光闪光法测定所得的固化涂膜在25~125℃下的导热系数。

(2) 耐溶剂性

按照干燥涂膜为约40μm厚，利用丝网印刷将实施例1和比较例1、3、4的热固化性组合物图案印刷到形成有电路的FR-4基板上，在150℃下固化60分钟。另外，按照干燥涂膜为约40μm厚，利用丝网印刷将实施例2和比较例2、5、6的光固化性组合物图案印刷到形成有电路的FR-4基板上，使用金属卤化物灯在350nm的波长下照射2J/cm²的累积光量使其固化。将所得的基板浸渍在丙二醇单甲醚醋酸酯中30分钟，干燥后，利用玻璃纸粘着胶带进行剥离试验，评价涂膜的剥离、变色。

○：没有剥离、变色

×：有剥离、变色

(3) 耐热性

在使用实施例1和比较例1、3、4的热固化性组合物及实施例2和比较例2、5、6的光固化性组合物并利用与耐溶剂性相同的方法所得的基板上涂布松香系焊剂，在260℃焊槽中流过10秒钟，利用丙二醇单甲醚醋酸酯洗涤、干燥后，利用玻璃纸粘着胶带进行剥离试验，评价涂膜的剥离。

○：没有剥离

×：有剥离

（4）铅笔硬度

使用实施例1和比较例1、3、4的热固化性组合物及实施例2和比较例2、5、6的光固化性组合物并利用与耐溶剂性相同的方法获得基板，将B到9H的铅笔芯的笔尖磨平后，以约45°的角度在该基板上进行压划，记录涂膜不剥离的铅笔的硬度。

（5）电绝缘性

按照干燥涂膜为约40μm厚，利用丝网印刷将实施例1和比较例1、3、4的热固化性组合物图案印刷到形成有IPC标准B图案的梳形电极的FR-4基板上，在150℃下固化60分钟。另外，按照干燥涂膜为约40μm厚，利用丝网印刷将实施例2和比较例2、5、6的光固化性组合物图案印刷到形成有IPC标准B图案的梳形电极的FR-4基板上，使用金属卤化物灯在350nm的波长下照射2J/cm²的累积光量使其固化。在施加电压500V下测定所得基板的电极间的绝缘电阻值。

由表3和表4所示的结果可知，根据本发明的固化性绝缘性组合物，不论是热固化性还是光固化性，都可得到导热系数超过2W/m·K并且作为印刷电路板用的耐热绝缘材料充分的特性的固化物。