



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201512292 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：103122323

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 27 日

(51)Int. Cl.：

C08L63/00 (2006.01)

C08G8/22 (2006.01)

C08G59/62 (2006.01)

C08K5/13 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C08K3/38 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

B32B15/092 (2006.01)

B32B27/28 (2006.01)

B32B27/18 (2006.01)

B32B37/06 (2006.01)

C09K5/14 (2006.01)

H01L23/373 (2006.01)

H01L33/64 (2010.01)

(30)優先權：2013/06/27 日本

2013-134992

(71)申請人：日立化成股份有限公司(日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：西山智雄 NISHIYAMA, TOMOO (JP)；吉江重充 YOSHIE, SHIGEMITSU (JP)；原直樹 HARA, NAOKI (JP)；福田和真 FUKUDA, KAZUMASA (JP)；桑野敦司 KUWANO, ATSUSHI (JP)；宮崎靖夫 MIYAZAKI, YASUO (JP)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：13 共 91 頁

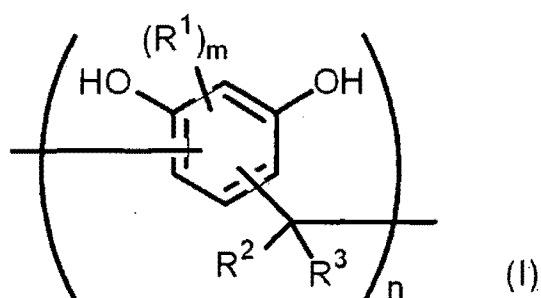
(54)名稱

樹脂組成物、樹脂薄片、樹脂薄片硬化物、樹脂薄片結構體、樹脂薄片結構體硬化物、樹脂薄片結構體硬化物的製造方法、半導體裝置、及 LED 裝置

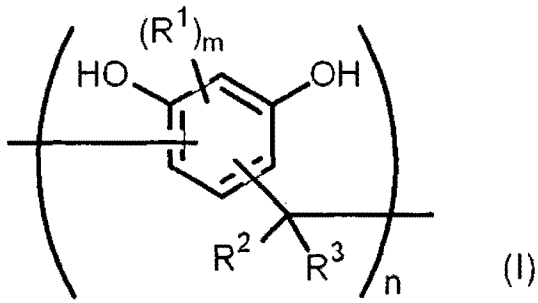
RESIN COMPOSITION, RESIN SHEET, CURED RESIN SHEET, RESIN SHEET STRUCTURE, CURED RESIN SHEET STRUCTURE, METHOD OF PRODUCING CURED RESIN SHEET STRUCTURE, SEMICONDUCTOR DEVICE AND LED DEVICE

(57)摘要

本發明是一種樹脂組成物，其包含：環氧樹脂單體；酚醛樹脂，其包含具有以通式(I)所表示的結構單元之化合物；及，填料；前述填料，在使用雷射繞射法所測定的粒徑分布中，至少具有 4 個波峰，且該等波峰分別存在於下述範圍內：0.01 $\mu\text{m}$  以上且小於 1 $\mu\text{m}$ 、1 $\mu\text{m}$  以上且小於 10 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$  以上且 50 $\mu\text{m}$  以下、及 20 $\mu\text{m}$  以上且 100 $\mu\text{m}$  以下；其中，存在於 10 $\mu\text{m}$  以上且 50 $\mu\text{m}$  以下的範圍內之波峰含有氧化鋁粒子，存在於 20 $\mu\text{m}$  以上且 100 $\mu\text{m}$  以下的範圍內之波峰則含有氮化硼粒子。通式(I)中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基等。m 表示 0~2，n 表示 1~7。

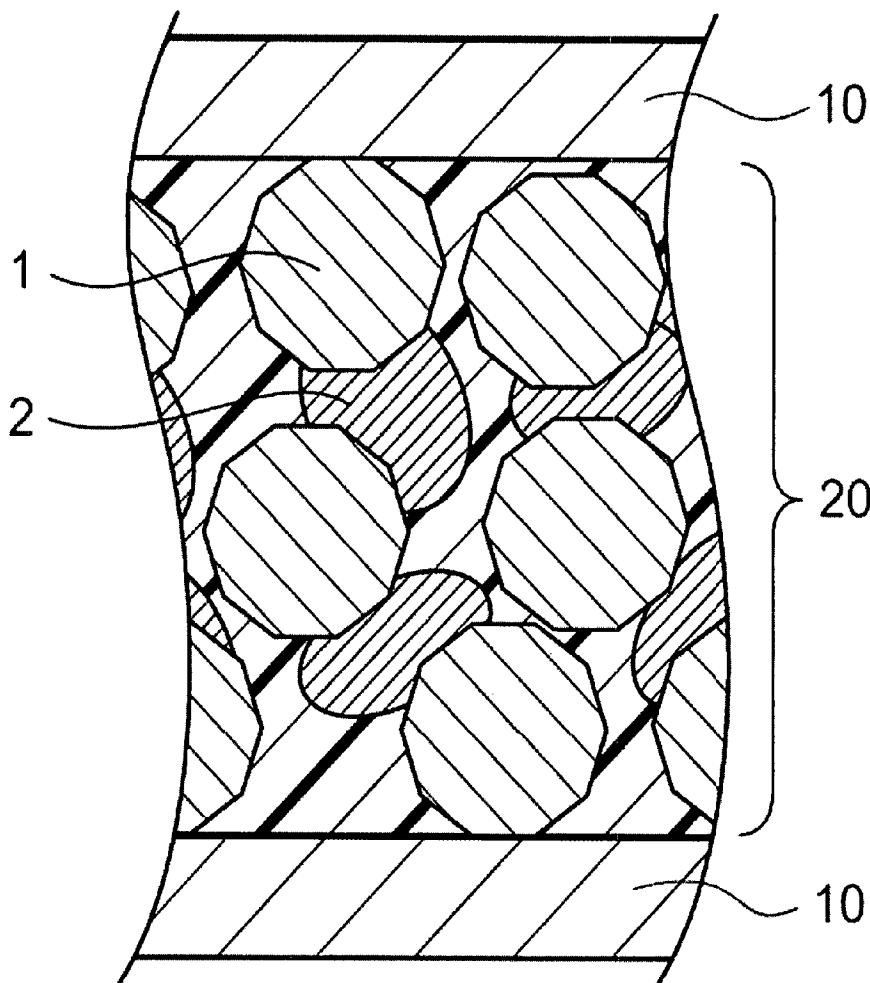


A resin composition contains an epoxy resin monomer, a novolac resin including a compound having a structural unit represented by the following Formula (I), and a filler, in which the filler has at least four peaks in a particle size distribution measured using laser diffractometry, the four peaks existing in ranges from 0.01  $\mu\text{m}$  to less than 1  $\mu\text{m}$ , from 1  $\mu\text{m}$  to less than 10  $\mu\text{m}$ , from 10  $\mu\text{m}$  to 50  $\mu\text{m}$  and from 20  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$ , respectively. The peak existing in the range from 10  $\mu\text{m}$  to 50  $\mu\text{m}$  includes an aluminum oxide particle, and the peak existing in the range from 20  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$  includes a boron nitride particle. In Formula (I), each of  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$  independently represents a hydrogen atom, an alkyl group, or the like,  $m$  represents from 0 to 2, and  $n$  represents from 1 to 7.



第1圖

- 1 . . . 第 3 填 料
- 2 . . . 第 4 填 料
- 10 . . . 金 屬 基 材
- 20 . . . 樹 脂 薄 片 硬 化 物



## 發明摘要

※ 申請案號：103122323

※ 申請日：2014 年 06 月 27 日

※IPC 分類：

C08L63/00(2006.01)  
C08G8/22(2006.01)  
C08G59/62(2006.01)  
C08K5/13(2006.01)  
C08K3/22(2006.01)  
C08K3/38(2006.01)  
C08J5/18(2006.01)  
B32B15/092(2006.01)  
B32B27/28(2006.01)  
B32B27/18(2006.01)  
B32B37/06(2006.01)  
C09K5/14(2006.01)  
H01L23/373(2006.01)  
H01L33/64(2010.01)

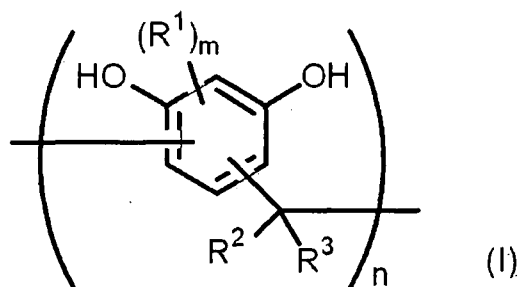
## 【發明名稱】(中文/英文)

樹脂組成物、樹脂薄片、樹脂薄片硬化物、樹脂薄片結構體、樹脂薄片結構體硬化物、樹脂薄片結構體硬化物的製造方法、半導體裝置、及 LED 裝置

RESIN COMPOSITION, RESIN SHEET, CURED RESIN SHEET, RESIN SHEET STRUCTURE, CURED RESIN SHEET STRUCTURE, METHOD OF PRODUCING CURED RESIN SHEET STRUCTURE, SEMICONDUCTOR DEVICE AND LED DEVICE

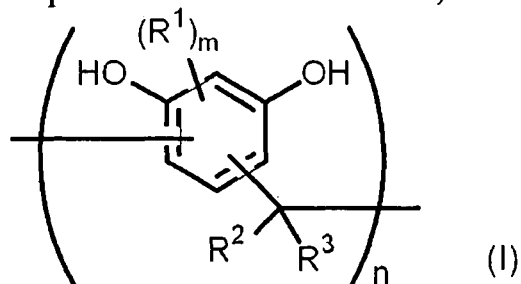
## 【中文】

本發明是一種樹脂組成物，其包含：環氧樹脂單體；酚醛樹脂，其包含具有以通式(I)所表示的結構單元之化合物；及，填料；前述填料，在使用雷射繞射法所測定的粒徑分布中，至少具有 4 個波峰，且該等波峰分別存在於下述範圍內：0.01  $\mu\text{m}$  以上且小於 1  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$  以上且小於 10  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$  以上且 50  $\mu\text{m}$  以下、及 20  $\mu\text{m}$  以上且 100  $\mu\text{m}$  以下；其中，存在於 10  $\mu\text{m}$  以上且 50  $\mu\text{m}$  以下的範圍內之波峰含有氧化鋁粒子，存在於 20  $\mu\text{m}$  以上且 100  $\mu\text{m}$  以下的範圍內之波峰則含有氮化硼粒子。通式(1)中， $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  分別獨立地表示氫原子、烷基等。 $m$  表示 0~2， $n$  表示 1~7。



## 【英文】

A resin composition contains an epoxy resin monomer, a novolac resin including a compound having a structural unit represented by the following Formula (I), and a filler, in which the filler has at least four peaks in a particle size distribution measured using laser diffractometry, the four peaks existing in ranges from 0.01  $\mu\text{m}$  to less than 1  $\mu\text{m}$ , from 1  $\mu\text{m}$  to less than 10  $\mu\text{m}$ , from 10  $\mu\text{m}$  to 50  $\mu\text{m}$  and from 20  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$ , respectively. The peak existing in the range from 10  $\mu\text{m}$  to 50  $\mu\text{m}$  includes an aluminum oxide particle, and the peak existing in the range from 20  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$  includes a boron nitride particle. In Formula (I), each of  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$  independently represents a hydrogen atom, an alkyl group, or the like,  $m$  represents from 0 to 2, and  $n$  represents from 1 to 7.



## 【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 1 圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1 第 3 填料

2 第 4 填料

10 金屬基材

20 樹脂薄片硬化物

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

樹脂組成物、樹脂薄片、樹脂薄片硬化物、樹脂薄片結構體、樹脂薄片結構體硬化物、樹脂薄片結構體硬化物的製造方法、半導體裝置、及 LED 裝置

RESIN COMPOSITION, RESIN SHEET, CURED RESIN SHEET, RESIN SHEET STRUCTURE, CURED RESIN SHEET STRUCTURE, METHOD OF PRODUCING CURED RESIN SHEET STRUCTURE, SEMICONDUCTOR DEVICE AND LED DEVICE

## 【技術領域】

【0001】 本發明有關樹脂組成物、樹脂薄片、樹脂薄片硬化物、樹脂薄片結構體、樹脂薄片結構體硬化物、樹脂薄片結構體硬化物的製造方法、半導體裝置、及 LED 裝置。

## 【先前技術】

【0002】 隨著使用半導體之電子機器的小型化、大容量化、高性能化等之進行，來自高密度構裝而成的半導體的發熱量日益增加。例如，對於電腦的中央處理器(central processing unit, CPU)及控制電動車的馬達所使用的半導體裝置的穩定運作，散熱用的散熱片(heat sink)或散熱鰭片已變得不可或缺，而要求可兼具絕緣性與熱傳導性的原材料，作為結合半導體裝置與散熱片等之構件。

【0003】 又，一般而言，要構裝半導體裝置等之印刷基板等所使用的絕緣材料，已廣泛使用有機材料。雖然此等有機材料的絕緣性高，但是其熱傳導性低，對於半導體裝置等的散

熱並無太大助益。另一方面，爲了半導體裝置等的散熱，而會使用無機陶瓷等無機材料。雖然此等無機材料的熱傳導性高，但是其絕緣性相較於有機材料難以稱爲足夠，而要求兼具絕緣性與熱傳導性的材料。

**【0004】** 關於上述，被稱爲填料的高熱傳導性的無機填充劑與樹脂所複合而成之材料，已進行各種研究。例如，已知一種環氧樹脂組成物，其熔融黏度低且可高密度地將填料予以填充(例如，參照日本特開 2001-055425 號公報)。又，已知一種樹脂硬化物，其由一般的雙酚 A 型環氧樹脂與氧化鋁填料之複合系的材料所構成，且在採用氙閃光法(xenon flash method)時可達 3.8W/mK 的熱傳導率，在採用溫度波熱分析法(temperature wave analysis)時則可達 4.5W/mK 的熱傳導率(例如，參照日本特開 2008-013759 號公報)。同樣地，已知一種樹脂硬化物，其由特殊的環氧樹脂、胺系硬化劑及氧化鋁填料之複合系的材料所構成，且在採用氙閃光法時可達 9.4W/mK 的熱傳導率，在採用溫度波熱分析法時則可達 10.4W/mK 的熱傳導率(例如，參照日本特開 2008-013759 號公報)。

**【0005】** 進而，作爲熱傳導性優異的熱硬化性樹脂硬化物，已揭示一種熱傳導性樹脂組成物的樹脂硬化物，其含有：氮化硼、及環氧樹脂、胺系硬化劑、硬化催化劑等單體成分，且在採用溫度波熱分析法時可達 6W/mK~11 W/mK 的熱傳導率(例如，參照日本特開 2008-189818 號公報)。

### **【發明內容】**

## [發明所欲解決之問題]

【0006】 但是，在日本特開 2001-055425 號公報、日本特開 2008-013759 號公報及日本特開 2008-189818 號公報中所述的樹脂硬化物，會較難以高水準地兼具熱傳導性及與黏著物 (adherend) 之間的黏著強度。尤其是若使用酚化合物來作為硬化劑時，樹脂組成物的黏度會有變高的傾向，因此，為了獲得與黏著物之間的充足的黏著強度，而會有需要提高硬化時的壓製壓力的情況。

本發明的問題在於提供一種樹脂薄片硬化物，其熱傳導性及與黏著物之間的黏著強度皆優異；並且提供一種樹脂薄片及樹脂組成物，其可形成該樹脂薄片硬化物。又，本發明的問題在於提供一種使用前述樹脂薄片而構成的樹脂薄片結構體、樹脂薄片結構體硬化物、樹脂薄片結構體硬化物的製造方法、半導體裝置、及 LED 裝置。

## [解決問題之技術手段]

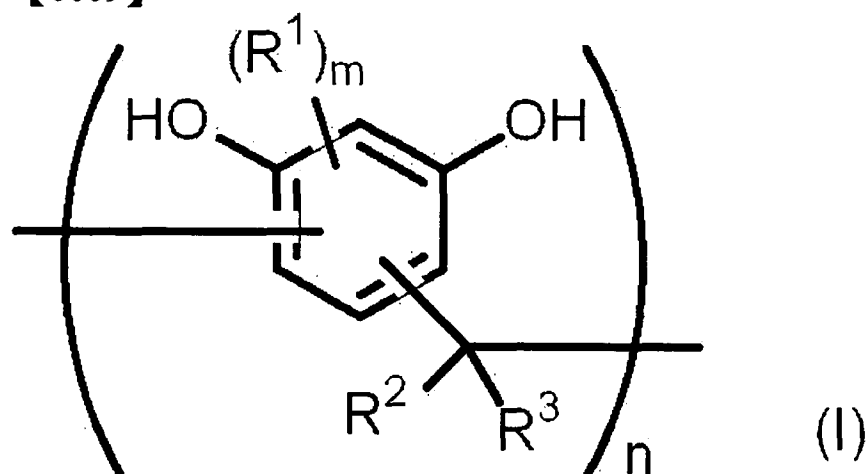
【0007】 用來解決前述問題的具體手段，如下所述。

【0008】 < 1 > 一種樹脂組成物，其包含：環氧樹脂單體；酚醛樹脂，其包含具有以下述通式(I)所表示的結構單元之化合物；及，填料；

前述填料，在使用雷射繞射法所測定的粒徑分布中，至少具有 4 個波峰，且前述波峰分別存在於下述範圍內：0.01  $\mu\text{m}$  以上且小於 1  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$  以上且小於 10  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$  以上且 50  $\mu\text{m}$  以下、及 20  $\mu\text{m}$  以上且 100  $\mu\text{m}$  以下；其中，存在於 10  $\mu\text{m}$  以上且 50  $\mu\text{m}$  以下的範圍內之波峰含有氧化鋁粒

子，存在於  $20\ \mu\text{m}$  以上且  $100\ \mu\text{m}$  以下的範圍內之波峰則含有氮化硼粒子。

【0009】



【0010】 通式(1)中， $R^1$  表示烷基、芳基或芳烷基。 $R^2$  及  $R^3$  分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或芳烷基。 $m$  表示  $0\sim 2$  的數， $n$  表示  $1\sim 7$  的數。 $m$  為  $2$  時， $2$  個  $R^1$  可為相同的基，亦可為不同的基。

【0011】 <2> 一種樹脂組成物，其包含：環氧樹脂單體；酚醛樹脂，其包含具有以下述通式(I)所表示的結構單元之化合物；及，填料；

前述填料，其包含：

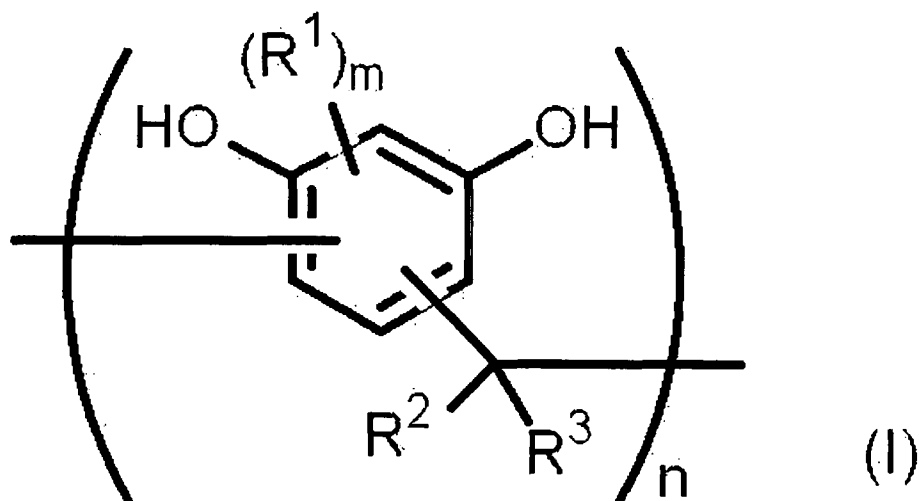
第一填料，其體積平均粒徑為  $0.01\ \mu\text{m}$  以上且小於  $1\ \mu\text{m}$ ；

第二填料，其體積平均粒徑為  $1\ \mu\text{m}$  以上且小於  $10\ \mu\text{m}$ ；

第三填料，其體積平均粒徑為  $10\ \mu\text{m}$  以上且  $50\ \mu\text{m}$  以下，並含有氧化鋁粒子；及，

第四填料，其體積平均粒徑為  $20\ \mu\text{m}$  以上且  $100\ \mu\text{m}$  以下，並含有氮化硼粒子。

【0012】



【0013】 通式(1)中， $R^1$  表示烷基、芳基或芳烷基。 $R^2$  及  $R^3$  分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或芳烷基。 $m$  表示 0~2 的數， $n$  表示 1~7 的數。 $m$  為 2 時，2 個  $R^1$  可為相同的基，亦可為不同的基。

【0014】 < 3 > 如前述 < 2 > 所述之樹脂組成物，其中，在前述填料的總體積中，前述第三填料及前述第四填料的總含有率為 60 體積%且 98 體積%以下。

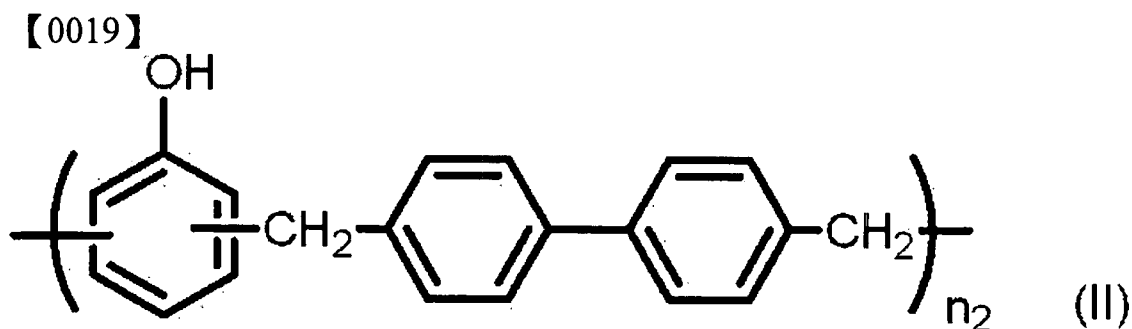
【0015】 < 4 > 如前述 < 2 > 或 < 3 > 所述之樹脂組成物，其中，前述第四填料的含量相對於前述第三填料的含量之體積比為 0.1 以上且 5 以下。

【0016】 < 5 > 如前述 < 1 > ~ < 4 > 中任一項所述之樹脂組成物，其中，在前述填料的總體積中，前述氮化硼粒子的含有率為 30 體積%以上且 90 體積%以下。

【0017】 < 6 > 如前述 < 1 > ~ < 5 > 中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述酚醛樹脂包含構成酚醛樹脂之酚化合物，且該酚化合物的含有率為 5 質量%以上且 50 質量%以下。

【0018】 < 7 > 如前述 < 1 > ~ < 6 > 中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述酚醛樹脂進而包含具有以下述通式(II)所表

示的結構單元之化合物。



【0020】 通式(II)中， $n_2$  表示 1~10 的數。

【0021】 < 8 > 一種樹脂薄片，其為如前述 < 1 > ~ < 7 > 中任一項所述之樹脂組成物的薄片狀成形物，且平均厚度為  $40 \mu\text{m}$  以上且  $250 \mu\text{m}$  以下。

【0022】 < 9 > 如前述 < 8 > 所述之樹脂薄片，其為下述兩者的疊層體：第一樹脂層，其由如前述 < 1 > ~ < 7 > 中任一項所述之樹脂組成物所形成；及，第二樹脂層，其由如前述 < 1 > ~ < 7 > 中任一項所述之樹脂組成物所形成。

【0023】 < 10 > 如前述 < 9 > 所述之樹脂薄片，其在前述疊層體的一面上進而具有金屬箔，且在另一面上進而具有保護薄膜。

【0024】 < 11 > 一種樹脂薄片硬化物，其為如前述 < 8 > ~ < 10 > 中任一項所述之樹脂薄片的熱處理物。

【0025】 < 12 > 一種樹脂薄片結構體，其具有：如前述 < 8 > 或 < 9 > 所述之樹脂薄片；及，金屬板或散熱板，其被配置於前述樹脂薄片的至少其中一面上。

【0026】 < 13 > 一種樹脂薄片結構體硬化物，其為如前述 < 12 > 所述之樹脂薄片結構體的熱處理物。

【0027】 < 14 > 一種樹脂薄片結構體硬化物的製造方法，其具有下述步驟：在如前述 < 8 > 或 < 9 > 所述之樹脂薄片的至少其中一面上配置金屬板或散熱板，而獲得樹脂薄片結構體；及，對前述樹脂薄片結構體施予熱，而使前述樹脂薄片硬化。

【0028】 < 15 > 一種半導體裝置，其具備：半導體元件；及，如前述 < 11 > 所述之樹脂薄片硬化物，其被配置於前述半導體元件上。

【0029】 < 16 > 一種 LED 裝置，其依序具有 LED 元件、如前述 < 11 > 所述之樹脂薄片硬化物、及基板。

[發明之功效]

【0030】 根據本發明，可提供一種樹脂薄片硬化物，其熱傳導性及與黏著物之間的黏著強度皆優異；並且可提供一種樹脂薄片及樹脂組成物，其可形成該樹脂薄片硬化物。又，根據本發明，可提供一種使用前述樹脂薄片而構成的樹脂薄片結構體、樹脂薄片結構體硬化物、樹脂薄片結構體硬化物的製造方法、半導體裝置、及 LED 裝置。

#### 【圖式簡單說明】

【0031】 第 1 圖是表示本發明的樹脂薄片硬化物中的填料分布的一例的概略剖面圖。

第 2 圖是表示比較的樹脂薄片硬化物中的填料分布的一例的概略剖面圖。

第 3 圖是表示比較的樹脂薄片硬化物中的填料分布的另一例的概略剖面圖。

第 4 圖是表示使用本發明的樹脂薄片硬化物而構成的功率半導體裝置的構成的一例的概略剖面圖。

第 5 圖是表示使用本發明的樹脂薄片硬化物而構成的功率半導體裝置的構成的一例的概略剖面圖。

第 6 圖是表示使用本發明的樹脂薄片硬化物而構成的功率半導體裝置的構成的一例的概略剖面圖。

第 7 圖是表示使用本發明的樹脂薄片硬化物而構成的功率半導體裝置的構成的一例的概略剖面圖。

第 8 圖是表示使用本發明的樹脂薄片硬化物而構成的功率半導體裝置的構成的一例的概略剖面圖。

第 9 圖是表示使用本發明的樹脂薄片硬化物而構成的功率半導體裝置的構成的一例的概略剖面圖。

第 10 圖是表示使用本發明的樹脂薄片硬化物而構成的 LED 燈條的構成的一例的概略剖面圖。

第 11 圖是表示使用本發明的樹脂薄片硬化物而構成的 LED 燈泡的構成的一例的概略剖面圖。

第 12 圖是表示使用本發明的樹脂薄片硬化物而構成的 LED 燈泡的構成的一例的概略剖面圖。

第 13 圖是表示使用本發明的樹脂薄片硬化物而構成的 LED 基板的構成的一例的概略剖面圖。

### 【實施方式】

【0032】 本說明書中，「步驟」一詞，不僅指獨立的步驟，即使是無法與其他步驟明確區別時，只要能達成該步驟所期望的目的，即包含於本用詞中。又，使用「～」所表示的數

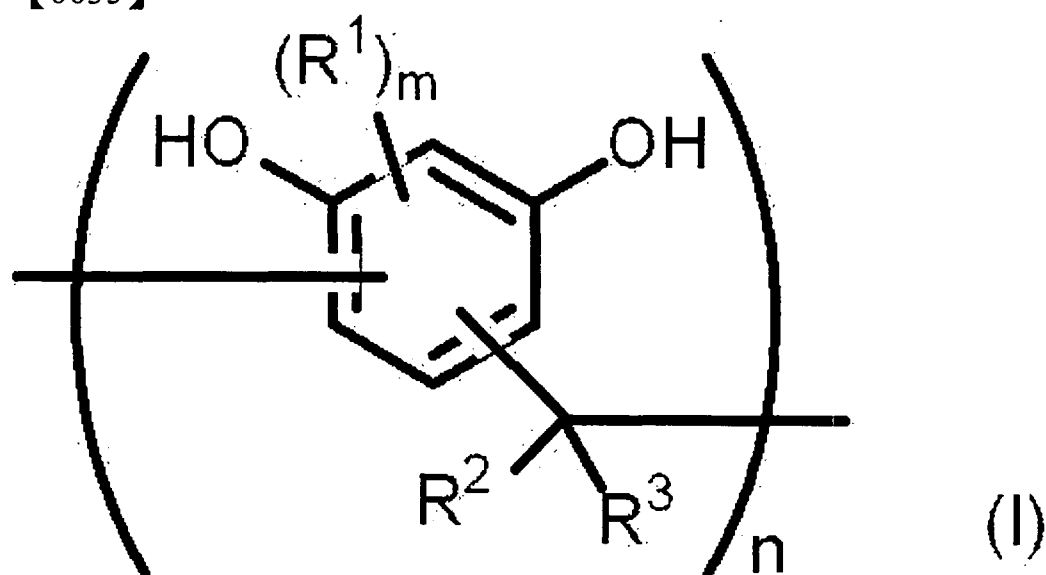
值範圍，是表示該範圍包含「 $\sim$ 」前後所述的數值，而分別作為最大值及最小值。進而，相當於組成物中各成份的物質為複數存在時，只要未特別指明，組成物中的各成份的含量則代表存在於組成物中的該複數物質的合計量。

**【0033】** <樹脂組成物>

本發明的第一態樣之樹脂組成物，其包含：環氧樹脂單體；酚醛樹脂，其包含具有以通式(I)所表示的結構單元之化合物；及，填料；前述填料，在使用雷射繞射法所測定的粒徑分布中，至少具有4個波峰，且前述波峰分別存在於下述範圍內： $0.01\ \mu\text{m}$ 以上且小於 $1\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ 以上且小於 $10\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ 以上且 $50\ \mu\text{m}$ 以下、及 $20\ \mu\text{m}$ 以上且 $100\ \mu\text{m}$ 以下；其中，存在於 $10\ \mu\text{m}$ 以上且 $50\ \mu\text{m}$ 以下的範圍內之波峰含有氧化鋁粒子，存在於 $20\ \mu\text{m}$ 以上且 $100\ \mu\text{m}$ 以下的範圍內之波峰則含有氮化硼粒子。前述樹脂組成物，進而可視需要而包含其他成分。

**【0034】** 又，本發明的第二態樣之樹脂組成物，其包含：環氧樹脂單體；酚醛樹脂，其包含具有以通式(I)所表示的結構單元之化合物；及，填料；前述填料，其包含：第一填料，其體積平均粒徑為 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上且小於 $1\ \mu\text{m}$ ；第二填料，其體積平均粒徑為 $1\ \mu\text{m}$ 以上且小於 $10\ \mu\text{m}$ ；第三填料，其體積平均粒徑為 $10\ \mu\text{m}$ 以上且 $50\ \mu\text{m}$ 以下，並含有氧化鋁粒子；及，第四填料，其體積平均粒徑為 $20\ \mu\text{m}$ 以上且 $100\ \mu\text{m}$ 以下，並含有氮化硼粒子。前述樹脂組成物，進而可視需要而包含其他成分。

【0035】



【0036】 通式(1)中， $R^1$  表示烷基、芳基或芳烷基。 $R^2$  及  $R^3$  分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或芳烷基。 $m$  表示 0~2 的數， $n$  表示 1~7 的數。 $m$  為 2 時，2 個  $R^1$  可為相同的基，亦可為不同的基。

【0037】 包含該構成之樹脂組成物的樹脂薄片，在硬化前，對於金屬板及散熱板的黏著性優異。又，可藉由將該樹脂薄片作熱處理而熱硬化，構成熱傳導性及黏著強度優異之樹脂薄片硬化物。此例如可如下地考量。

【0038】 可認為本發明的第一態樣之樹脂組成物，其藉由組合而包含環氧樹脂單體和具有特定結構單元之酚醛樹脂，在硬化前表現優異的黏著性。又，可認為一方面藉由組合環氧樹脂單體和具有特定結構單元之酚醛樹脂，在硬化時維持黏著強度及絕緣性；一方面填料在使用雷射繞射法所測定的粒徑分布中，至少具有 4 個波峰，且前述波峰分別存在於下述範圍內： $0.01\ \mu\text{m}$  以上且小於  $1\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$  以上且小於  $10\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$  以上且  $50\ \mu\text{m}$  以下、及  $20\ \mu\text{m}$  以上且  $100\ \mu\text{m}$  以下；

其中，存在於  $10\ \mu\text{m}$  以上且  $50\ \mu\text{m}$  以下的範圍內之波峰含有氧化鋁粒子，存在於  $20\ \mu\text{m}$  以上且  $100\ \mu\text{m}$  以下的範圍內之波峰則含有氮化硼粒子，藉此，在進行熱處理而硬化時，因為填料的組合而引起熱傳導路徑形成效果，而有效率地形成熱傳導路徑(詳細如後述)，且表現特別優異的熱傳導性。

**【0039】** 又，可認為本發明的第二態樣之樹脂組成物，其藉由組合而包含環氧樹脂單體和具有特定結構單元之酚醛樹脂，在硬化前表現優異的黏著性。又，可認為一方面藉由組合環氧樹脂單體和具有特定結構單元之酚醛樹脂，而在硬化時維持黏著強度及絕緣性；一方面在使用雷射繞射法所測定的粒徑分布中，包含下述填料：第一填料，其體積平均粒徑為  $0.01\ \mu\text{m}$  以上且小於  $1\ \mu\text{m}$ ；第二填料，其體積平均粒徑為  $1\ \mu\text{m}$  以上且小於  $10\ \mu\text{m}$ ；第三填料，其體積平均粒徑為  $10\ \mu\text{m}$  以上且  $50\ \mu\text{m}$  以下，並含有氧化鋁粒子；及，第四填料，其體積平均粒徑為  $20\ \mu\text{m}$  以上且  $100\ \mu\text{m}$  以下，並含有氮化硼粒子；藉此，在進行熱處理而硬化時，因為填料的組合而引起熱傳導路徑形成效果，有效率地形成熱傳導路徑(詳細如後述)，且表現特別優異的熱傳導性。

**【0040】** 再者，第一態樣的樹脂組成物中的填料，可包含例如下述填料來構成而成：第二態樣的樹脂組成物中的第一填料、第二填料、第三填料及第四填料。因此，以下使用第一填料、第二填料、第三填料及第四填料，進而說明第一態樣的樹脂組成物及第二態樣的樹脂組成物的熱傳導性的表現。

**【0041】** 氮化硼的莫氏硬度(Mohs' hardness)為 2，相較於氧

化鋁(礬土，莫氏硬度 9)、氮化鋁(莫氏硬度 7)等其他絕緣性陶瓷，其莫氏硬度較低而軟。進而，具有球形或橢圓形的粒子形狀之氮化硼，其初級粒子(primary particle)變為凝聚而成的形狀，而在凝聚粒子內部存在有空洞，雖然較熔融的樹脂硬，凝聚粒子本身也變得容易變形，

因此，在後述的加熱加壓步驟、層合(laminate)步驟及壓製步驟時，樹脂薄片中具有較大粒徑的氮化硼粒子可變形，而可藉由在其變形時將存在於填料間的樹脂加壓並去除，使填料彼此容易靠近。例如，體積平均粒徑為  $10\ \mu\text{m}$  以上且  $50\ \mu\text{m}$  以下，且包含氧化鋁粒子之第三填料，若在該第三填料之間存在有包含氮化硼粒子之第四填料，可一面使氧化鋁粒子在較硬的氧化鋁粒子間變形，一面進行充填。藉此，可認為在樹脂薄片及樹脂薄片硬化物的厚度方向上，容易形成填料連續而接觸之結構(亦稱為「熱傳導路徑」)，而提升熱傳導率。

**【0042】** 認為不論是第一填料與第四填料、第二填料與第四填料、第三填料與第四填料、第四填料之間等，任何粒徑範圍的填料之間皆會發生與上述相同現象。藉由將具有較小粒徑的填料，嵌置(埋填)於具有較大粒徑的氮化硼粒子的周圍，可提高充填率，並可加寬熱傳導路徑，因此，可更加提升熱傳導性。

**【0043】** 再者，作為熱傳導性比氮化硼粒子高之填料，已知有氮化鋁粒子，但是作為粒子，氮化鋁粒子較硬而較難變形，因此，較難產生熱傳導路徑。因此，認為氮化鋁粒子提升熱

傳導性的效果，比氮化硼粒子小。

【0044】 一面參照圖式，一面說明此種熱傳導路徑。第 1 圖、第 2 圖及第 3 圖是概念性地表示樹脂薄片硬化物中的熱傳導路徑的形成狀態的剖面圖。此等圖是概略地描繪填料的分布，為方便起見，省略第一填料及第二填料的圖示，而僅圖示第三填料 1 及第四填料 2。

【0045】 第 1 圖是表示本發明的樹脂薄片硬化物 20 中的熱傳導路徑的形成狀態的概略剖面圖，該樹脂薄片硬化物 20 配置於 2 個金屬基材 10 之間。在第 1 圖中，在複數個第三填料 1 之間，第四填料 2 沿著第三填料 1 的形狀進行變形而配置。第三填料 1 由於包含較硬的氧化鋁粒子而不易變形，而第四填料 2 包含較易變形的氮化硼粒子，因此，由第三填料 1 與沿著第三填料 1 的形狀進行變形的第四填料 2 來形成熱傳導路徑。

認為藉由在鄰接 2 個金屬基材 10 而配置之樹脂薄片硬化物 20 中形成此種熱傳導路徑，2 個金屬基材 10 之間的熱傳導性優異，且經由樹脂薄片硬化物 20 牢固地黏著 2 個金屬基材 10。

【0046】 第 2 圖是表示具有比較的構成的樹脂薄片硬化物 22 中的熱傳導路徑的形成狀態的概略剖面圖，該樹脂薄片硬化物 22 配置於 2 個金屬基材 10 之間。樹脂薄片硬化物 22 不包含第四填料，而包含第一填料(未圖示)、第二填料(未圖示)及第三填料 1。在第 2 圖中，複數個第三填料 1 分開配置(隔開地配置)。第三填料 1 由於包含較硬的氧化鋁粒子而較不易變

形，複數個第三填料 1 無法充分相互接觸，而不會形成有效率的熱傳導路徑。因此，認為 2 個金屬基材 10 之間未充分獲得熱傳導性。

【0047】 第 3 圖是表示具有比較的構成的樹脂薄片硬化物 24 中的熱傳導路徑的形成狀態的概略剖面圖，該樹脂薄片硬化物 24 配置於 2 個金屬基材 10 之間。樹脂薄片硬化物 24 不包含第三填料，而包含第一填料(未圖示)、第二填料(未圖示)及第四填料 2。第 3 圖中，複數個第四填料 2 相互大幅變形而接觸。第四填料 2 因為包含較易變形的氮化硼粒子，所以亦會朝下述方向之垂直方向變形：為了黏著而施加壓力的方向。因此，為了形成熱傳導路徑，而需要施加較高的壓力。又，要形成充分的熱傳導路徑，比起使用較硬的氧化鋁粒子的情形，而需要使樹脂薄片硬化物 24 含有較多量的第四填料 2。認為如此一來，第 3 圖所示的樹脂薄片硬化物 24，相較於含有包含氧化鋁粒子之第三填料的情形，而有下述在實用面上的問題：需要含有更多量的第四填料 2，使用時需要較高的壓力等。

【0048】 (填料)

前述樹脂組成物，其包含填料，該填料在使用雷射繞射法所測定的粒徑分布中，至少具有 4 個波峰。前述填料，在使用雷射繞射法所測定的粒徑分布中，至少具有 4 個波峰，且前述波峰分別存在於下述範圍內：0.01  $\mu\text{m}$  以上且小於 1  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$  以上且小於 10  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$  以上且 50  $\mu\text{m}$  以下、及 20  $\mu\text{m}$  以上且 100  $\mu\text{m}$  以下；其中，存在於 10  $\mu\text{m}$  以上且 50

$\mu\text{m}$  以下的範圍內之波峰含有氧化鋁粒子，存在於  $20\ \mu\text{m}$  以上且  $100\ \mu\text{m}$  以下的範圍內之波峰則含有氮化硼粒子。

【0049】 具有該粒徑分布的填料，例如可將至少 4 種下述填料進行組合而構成：在粒徑分布中具有單一波峰之填料。具體而言，例如，前述填料可包含下述填料而構成：第一填料，其體積平均粒徑為  $0.01\ \mu\text{m}$  以上且小於  $1\ \mu\text{m}$ ；第二填料，其體積平均粒徑為  $1\ \mu\text{m}$  以上且小於  $10\ \mu\text{m}$ ；第三填料，其體積平均粒徑為  $10\ \mu\text{m}$  以上且  $50\ \mu\text{m}$  以下，並包含氧化鋁粒子；及，第四填料，其體積平均粒徑為  $20\ \mu\text{m}$  以上且  $100\ \mu\text{m}$  以下，並包含氮化硼粒子。又，亦可將複數個下述填料進行組合而構成：在粒徑分布中具有 2 個以上波峰之填料。藉由使填料的粒徑分布具有前述構成，提升樹脂薄片硬化物的填料充填率，並更有效地提升樹脂薄片硬化物的熱傳導性。

【0050】 再者，填料的體積平均粒徑，是在使用雷射繞射散射法(laser diffraction scattering method)所測定的粒徑分布中，設為從小粒徑側起的體積累積(volume cumulative)為 50% 時的粒徑而求得。

【0051】 前述第一填料，其體積平均粒徑為  $0.01\ \mu\text{m}$  以上且小於  $1\ \mu\text{m}$ ，從分散性的觀點而言，較佳是  $0.05\ \mu\text{m}$  以上且  $0.8\ \mu\text{m}$  以下，從充填性的觀點而言，更佳是  $0.1\ \mu\text{m}$  以上且  $0.6\ \mu\text{m}$  以下。

【0052】 第二填料，其體積平均粒徑為  $1\ \mu\text{m}$  以上且小於  $10\ \mu\text{m}$ ，從樹脂熔融黏度的觀點而言，較佳是  $1.2\ \mu\text{m}$  以上且  $8\ \mu\text{m}$  以下，從充填性的觀點而言，更佳是  $1.4\ \mu\text{m}$  以上且  $6\ \mu\text{m}$

m 以下。

【0053】 填料的總體積中的第一填料的含有率，較佳是 1 體積%以上且 15 體積%以下，更佳是 3 體積%以上且 14 體積%以下，進而更佳是 5 體積%以上且 13 體積%以下。

【0054】 填料的總體積中的第二填料的含有率，較佳是 5 體積%以上且 25 體積%以下，更佳是 8 體積%以上且 23 體積%以下，進而更佳是 10 體積%以上且 21 體積%以下。

【0055】 作為第一填料及第二填料的材質，只要是具有絕緣性的無機化合物粒子，並無特別限制。前述無機化合物粒子，較佳是具有高熱傳導性的無機化合物粒子。作為第一填料及第二填料的具體例，可列舉：氧化鋁、氧化鋁水合物、氧化鎂、氮化硼、氮化鋁、氮化矽、滑石、雲母、氫氧化鋁、硫酸鋇等無機化合物粒子。其中，從熱傳導性及絕緣性的觀點而言，較佳是選自氧化鋁、氮化硼及氮化鋁所構成之群組中的至少 1 種無機化合物粒子。第一填料及第二填料可分別為單獨 1 種無機化合物粒子，亦可組合而包含 2 種以上無機化合物粒子。

【0056】 作為第一填料及第二填料的粒子形狀並無特別限制，可列舉：球形、橢圓形、破碎狀、鱗片狀、凝聚粒子狀等。第一填料及第二填料，從充填性及熱傳導性的觀點而言，較佳是球形、橢圓形或凝聚粒子狀。

【0057】 第三填料，其體積平均粒徑為  $10\ \mu\text{m}$  以上且  $50\ \mu\text{m}$  以下，從填料充填性的觀點而言，較佳是  $12\ \mu\text{m}$  以上且  $48\ \mu\text{m}$  以下，從黏著性的觀點而言，更佳是  $14\ \mu\text{m}$  以上且  $45\ \mu\text{m}$

以下，進而更佳是  $15\ \mu\text{m}$  以上且  $42\ \mu\text{m}$  以下，特佳是  $17\ \mu\text{m}$  以上且  $40\ \mu\text{m}$  以下，極佳是  $17\ \mu\text{m}$  以上且  $35\ \mu\text{m}$  以下。

【0058】 填料的總體積中的第三填料的含有率，較佳是 5 體積%以上且 40 體積%以下，更佳是 8 體積%以上且 37 體積%以下，進而更佳是 10 體積%以上且 35 體積%以下。

【0059】 第三填料包含氧化鋁粒子。第三填料中的氧化鋁粒子的含有率，從熱傳導性的觀點而言，較佳是在填料的總體積中為 5 體積%以上，更佳是 8 體積%以上，進而更佳是 10 體積%以上。第三填料中的氧化鋁粒子的含有率，從熱傳導率的觀點而言，較佳是在填料的總體積中為 40 體積%以下，更佳是 37 體積%以下，進而更佳是 35 體積%以下。

【0060】 作為第三填料的粒子形狀並無特別限制，可列舉：球形、橢圓形、破碎狀、鱗片狀、凝聚粒子狀等。第三填料，從充填性及熱傳導性的觀點而言，較佳是球形、橢圓形或凝聚粒子狀。

【0061】 作為求出第三填料形狀及氧化鋁粒子的含有率之方法，可列舉：從樹脂組成物中或薄片的灰分含量(ash content)及密度來求出之手法；以顯微鏡觀察剖面組織之手法。例如，可藉由將薄片中的樹脂加熱分解，並追蹤其加熱前後的重量變化，而求出總填料的含有比率。又，可藉由測定該填料的種類及密度，而求出各填料的含有比率。又，可藉由下述方式進行確認：以 SEM(scanning electron microscope, 掃描式電子顯微鏡)觀察樹脂薄片或其硬化物的剖面，來確認樹脂組成物中填料的晶形，進而使用 SEM-EDX(scanning electron

microscope - energy dispersive X-ray spectrometer，掃描式電子顯微鏡-能量散射光譜儀)，將第三填料的元素作定性分析或定量分析。

【0062】 第三填料，除了氧化鋁粒子，進而亦可包含其他具有絕緣性的無機化合物。作為第三填料可包含之氧化鋁以外的其他具有絕緣性的無機化合物粒子的材質，可列舉：與第一填料及第二填料相同的材質(氧化鋁以外)。

【0063】 第四填料，其體積平均粒徑為  $20\ \mu\text{m}$  以上且  $100\ \mu\text{m}$  以下，從填料充填性的觀點而言，較佳是  $24\ \mu\text{m}$  以上且  $85\ \mu\text{m}$  以下，從黏著性的觀點而言，更佳是  $28\ \mu\text{m}$  以上且  $70\ \mu\text{m}$  以下，進而更佳是  $32\ \mu\text{m}$  以上且  $65\ \mu\text{m}$  以下，特佳是  $36\ \mu\text{m}$  以上且  $60\ \mu\text{m}$  以下。

【0064】 填料的總體積中的第四填料的含有率，較佳是 15 體積%以上且 90 體積%以下，更佳是 15 體積%以上且 85 體積%以下，進而更佳是 18 體積%以上且 85 體積%以下，特佳是 18 體積%以上且 80 體積%以下，極佳是 20 體積%以上且 75 體積%以下。

【0065】 第四填料包含氮化硼粒子。從熱傳導性的觀點而言，第四填料中的氮化硼粒子的含有率，較佳是在填料的總體積中為 15 體積%以上，更佳是 18 體積%以上，進而更佳是 20 體積%以上，特佳是 30 體積%以上。又，從黏著強度的觀點而言，第四填料中的氮化硼粒子的含有率，較佳是在填料的總體積中為 90 體積%以下，更佳是 85 體積%以下，進而更佳是 80 體積%以下，特佳是 75 體積%以下。

【0066】 作為第四填料的粒子形狀並無特別限制，可列舉：球形、橢圓形、破碎狀、鱗片狀、凝聚粒子狀等。又，亦較佳是氮化硼粒子為凝聚粒子。第四填料的粒子形狀，從充填性及熱傳導性的觀點而言，較佳是球形或橢圓形，更佳是球形或橢圓形的凝聚粒子。

【0067】 作為求出第四填料形狀及氮化硼粒子的含有率之方法，可列舉：以顯微鏡觀察樹脂組成物中或薄片的剖面組織之手法。例如，可藉由下述方法進行確認：用 SEM(掃描式電子顯微鏡)觀察樹脂薄片或其硬化物的剖面，來確認樹脂組成物中填料的晶形，進而，使用 SEM-EDX(掃描式電子顯微鏡-能量散射光譜儀)，將填料的元素進行定性或定量。

【0068】 第四填料，除了氮化硼粒子，進而亦可包含其他具有絕緣性的無機化合物。作為第四填料可包含之氮化硼以外的其他具有絕緣性的無機化合物粒子的材質，可列舉：與第一填料及第二填料相同的材質(氮化硼以外)。

【0069】 前述填料以上述方式包含體積平均粒徑不同之 4 種填料，在 4 種填料中，體積平均粒徑為  $10\ \mu\text{m}$  以上且  $50\ \mu\text{m}$  以下之填料包含氧化鋁粒子，體積平均粒徑為  $20\ \mu\text{m}$  以上且  $100\ \mu\text{m}$  以下之填料則包含氮化硼粒子，藉此，以粒徑為橫軸，頻率為縱軸，而測定樹脂組成物所含之所有填料的粒徑分布時，則可顯示下述之粒徑分布：波峰分別存在於粒徑為  $0.01\ \mu\text{m}$  以上且小於  $1\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$  以上且小於  $10\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$  以上且  $50\ \mu\text{m}$  以下、及  $20\ \mu\text{m}$  以上且  $100\ \mu\text{m}$  以下之範圍內；其中，存在於  $10\ \mu\text{m}$  以上且  $50\ \mu\text{m}$  以下的範圍內之波峰含有

氧化鋁粒子，存在於  $20\ \mu\text{m}$  以上且  $100\ \mu\text{m}$  以下的範圍內之波峰則含有氮化硼粒子。

【0070】 再者，前述填料的粒徑分布可用雷射繞射散射法進行測定。使用雷射繞射散射法時，首先，可從樹脂組成物、樹脂薄片、樹脂薄片硬化物等抽出填料，並藉由使用雷射繞射散射粒度分布測定裝置(例如，Beckman Coulter, Inc.製造，LS230)來進行測定。具體而言，首先，將 1 質量%~5 質量%範圍內之填料和 0.01 質量%~0.1 質量%的分散劑(六偏磷酸鈉)，一起添加至溶媒(水)中，來調配試樣溶液。以超音波振盪器(Sharp Manufacturing Systems Corporation 製造，型號 UT-106，功率 100W)，將此試樣溶液在溫度  $23^{\circ}\text{C}$  振盪 3~5 分鐘而使其分散。將經分散之試樣溶液，注入試樣管(cell)約 2ml 左右，在  $25^{\circ}\text{C}$  以雷射繞射式粒度分布計，例如將氧化鋁的折射率設為 1.77，氮化硼的折射率設為 2.17，來測定粒徑分布。

【0071】 又，樹脂組成物、樹脂薄片、樹脂薄片硬化物等所含之填料，可藉由下述方式測定其粒徑分布：使用有機溶劑、硝酸、王水等將填料抽出，以超音波分散機等充分地將其分散而調配分散液，並測定此分散液的粒徑分布。並且，可藉由計算填料的粒徑分布中的各波峰所屬之粒子群的體積，來計算填料的總體積中的各波峰所屬之粒子群的體積含有率。

【0072】 又，可藉由以掃描式電子顯微鏡觀察樹脂薄片或其硬化物的剖面，而測定填料的粒徑分布。具體而言，將此等樹脂薄片或其硬化物嵌入透明的環氧樹脂，並以研磨機

(polisher) 和 研磨液 (slurry)、離子銑削 (ion milling)、FIB(focused ion beam, 聚焦離子束)等進行研磨, 而使樹脂薄片或其硬化物的剖面露出。可藉由以掃描式電子顯微鏡觀察此剖面, 而實際測量填料的粒徑分布。又, 亦可使用 FIB 裝置(聚焦離子束-掃描式電子顯微鏡, FIB-SEM), 重複進行研磨及二次元的剖面觀察, 並進行三次元結構解析, 而測定填料的粒徑分布。進而, 可藉由計算填料的粒徑分布中的各波峰所屬之粒子群的體積, 來計算填料的總體積中的各波峰所屬之粒子群的體積含有率。

**【0073】** 再者, 可藉由利用前述的 FIB-SEM 所進行之粒徑分布測定, 來確認在粒徑分布中  $10\ \mu\text{m}$  以上且  $50\ \mu\text{m}$  以下範圍內具有含有氧化鋁粒子之波峰。亦可藉由利用 FIB-SEM 所進行之粒徑分布測定, 來確認在粒徑分布中  $20\ \mu\text{m}$  以上且  $100\ \mu\text{m}$  以下範圍內具有含有氮化硼粒子之波峰。又, 亦可藉由使用雷射式粒度分布測定裝置來測定填料, 而進行判定。氧化鋁粒子及氮化硼粒子, 是藉由密度差進行分離而獲得。

**【0074】** 藉由下述方式來提升樹脂組成物的硬化物中的熱傳導性: 填料為上述構成, 且在粒徑分布中,  $10\ \mu\text{m}$  以上且  $50\ \mu\text{m}$  以下範圍內具有波峰, 該波峰含有氧化鋁粒子,  $20\ \mu\text{m}$  以上且  $100\ \mu\text{m}$  以下範圍內具有波峰, 該波峰有氮化硼粒子。

**【0075】** 從熱傳導性及絕緣性的觀點而言, 較佳是第二填料的體積平均粒徑對於第一填料的體積平均粒徑之比(第二填料的體積平均粒徑/第一填料的體積平均粒徑)為 3 以上且 25 以下, 從充填性及熱傳導性的觀點而言, 更佳是 5 以上且 20 以

下。又，從熱傳導性及絕緣性的觀點而言，較佳是第三填料的體積平均粒徑對於第二填料的體積平均粒徑之比(第三填料的體積平均粒徑/第二填料的體積平均粒徑)為大於 1 且 12 以下，更佳是大於 1 且 10 以下。又，從熱傳導性及絕緣性的觀點而言，較佳是第四填料的體積平均粒徑對於第三填料的體積平均粒徑之比(第四填料的體積平均粒徑/第三填料的體積平均粒徑)為 0.8 以上且 4 以下，更佳是 1 以上且 4 以下，進而更佳是 1.1 以上且 3.5 以下，特佳是 1.5 以上且 3.5 以下。

**【0076】** 前述第一填料、第二填料、第三填料及第四填料，只要分別具有上述的體積平均粒徑，其粒徑分布的形狀(偏差等)並未特別限制。

**【0077】** 又，前述填料，在測定所有填料的粒徑分布時，只要觀測到至少下述 4 個波峰即可：對應體積平均粒徑為  $0.01 \mu\text{m}$  以上且小於  $1 \mu\text{m}$  之第一填料之波峰；對應體積平均粒徑為  $1 \mu\text{m}$  以上且小於  $10 \mu\text{m}$  之第二填料之波峰；對應體積平均粒徑為  $10 \mu\text{m}$  以上且  $50 \mu\text{m}$  以下之第三填料之波峰；及，體積平均粒徑為  $20 \mu\text{m}$  以上且  $100 \mu\text{m}$  以下。

**【0078】** 該態樣的填料，例如，亦可將在粒徑分布中顯示單一波峰之前述第一填料、第二填料、第三填料及第四填料混合而構成，又，亦可將在粒徑分布中具有 2 個以上波峰之填料適當組合而構成。

**【0079】** 填料中的第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的含量，並未特別限制。各填料的含量，從更有效地使熱傳導性提升的觀點而言，較佳是盡可能提高第三填料及第四

填料的含有比率，繼而提高第二填料的含有比率。藉由以此方式調整體積粒徑不同之至少 4 種填料的含有比率(體積基準)，而更有效地提升熱傳導性。具體而言，第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的總體積中的體積基準的含有率，較佳是：第一填料的含有率為 1 體積%以上且 15 體積%以下；第二填料的含有率為 5 體積%以上且 25 體積%以下；第三填料的含有率為 5 體積%以上且 40 體積%以下；第四填料的含有率為 15 體積%以上且 90 體積%以下。

【0080】 又，較佳是：第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的總體積中，第一填料的含有率為 1 體積%以上且 15 體積%以下；第二填料的含有率為 5 體積%以上且 25 體積%以下；第三填料的含有率為 5 體積%以上且 40 體積%以下；第四填料的含有率為 15 體積%以上且 85 體積%以下。

【0081】 各填料的含有率，從熱傳導率的觀點而言，更佳是：第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的總體積中，第一填料的含有率為 3 體積%以上且 14 體積%以下；第二填料的含有率為 8 體積%以上且 23 體積%以下；第三填料的含有率為 8 體積%以上且 37 體積%以下；第四填料的含有率為 18 體積%以上且 80 體積%以下。

【0082】 進而從填料充填性的觀點而言，進而更佳是：第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的總體積中，第一填料的含有率為 5 體積%以上且 13 體積%以下；第二填料的含有率為 10 體積%以上且 21 體積%以下；第三填料的含有率為 10 體積%以上且 35 體積%以下；第四填料的含有率為 20 體積

%以上且 85 體積%以下。

又，從填料充填性的觀點而言，第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的總體積中的各填料的含有率，進而更佳是：第一填料的含有率為 5 體積%以上且 13 體積%以下，第二填料的含有率為 10 體積%以上且 21 體積%以下，第三填料的含有率為 10 體積%以上且 35 體積%以下，第四填料的含有率為 20 體積%以上且 75 體積%以下。

**【0083】** 各填料的含有率，從熱傳導率的觀點而言，更佳是：第一填料的含有率為 3 體積%以上且 14 體積%以下，第二填料的含有率為 8 體積%以上且 23 體積%以下，第三填料的含有率為 8 體積%以上且 37 體積%以下，第四填料的含有率為 18 體積%以上且 80 體積%以下。

**【0084】** 又，填料亦可包含第一填料、第二填料、第三填料及第四填料以外之其他填料。填料中的第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的總含有率並未特別限制。第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的總含有率，從更有效地使熱傳導性提升的觀點而言，較佳是在填料的總體積中為 65 體積%以上，更佳是 68 體積%以上，進而更佳是 72 體積%以上。

**【0085】** 第三填料及第四填料的總含有率，從熱傳導性的觀點而言，較佳是在填料的總體積中為 60 體積%以上且 90 體積%以下，更佳是 60 體積%以上且 85 體積%以下，進而更佳是 62 體積%以上且 85 體積%以下，特佳是 62 體積%以上且 82.5 體積%以下，極佳是 64 體積%以上且 80 體積%以下。

**【0086】** 又，各填料的含有比率(體積基準)，從充填性及熱

傳導性的觀點而言，較佳是：第二填料對於第一填料之含有比率為 0.4 以上且 25 以下；第三填料對於第一填料之含有比率為 1 以上且 60 以下；第四填料對於第一填料之含有比率為 1 以上且 60 以下，更佳是：第二填料對於第一填料之含有比率為 1 以上且 15 以下；第三填料對於第一填料之含有比率為 1 以上且 30 以下；第四填料對於第一填料之含有比率為 3 以上且 30 以下，進而更佳是：第二填料對於第一填料之含有比率為 1.5 以上且 5 以下；第三填料對於第一填料之含有比率為 2 以上且 20 以下；第四填料對於第一填料之含有比率為 2 以上且 20 以下。

**【0087】** 第四填料的含量相對於第三填料的含量之體積比，從熱傳導性的觀點而言，較佳是 0.15 以上且 8.5 以下，更佳是 0.3 以上且 7.0 以下，進而更佳是 0.5 以上且 6.0 以下。

**【0088】** 前述填料，從充填性及熱傳導性的觀點而言，較佳是：第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的體積平均粒徑分別為  $0.01\ \mu\text{m}$  以上且小於  $1\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$  以上且小於  $10\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$  以上且  $50\ \mu\text{m}$  以下、及  $20\ \mu\text{m}$  以上且  $100\ \mu\text{m}$  以下，且第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的含有率，在填料的總體積中，分別為 1 體積%以上且 15 體積%以下，5 體積%以上且 25 體積%以下，5 體積%以上且 40 體積%以下，15 體積%以上且 90 體積%以下。

又，從充填性及熱傳導性的觀點而言，較佳是：第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的體積平均粒徑分別為  $0.01\ \mu\text{m}$  以上且小於  $1\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$  以上且小於  $10\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$

以上且  $50\ \mu\text{m}$  以下、及  $20\ \mu\text{m}$  以上且  $100\ \mu\text{m}$  以下，且第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的含有率，在填料的總體積中，分別為 1 體積%以上且 15 體積%以下，5 體積%以上且 25 體積%以下，5 體積%以上且 40 體積%以下，15 體積%以上且 85 體積%以下。

【0089】 又，更佳是：第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的體積平均粒徑分別為  $0.05\ \mu\text{m}$  以上且小於  $0.8\ \mu\text{m}$ 、 $1.2\ \mu\text{m}$  以上且小於  $8\ \mu\text{m}$ 、 $14\ \mu\text{m}$  以上且  $45\ \mu\text{m}$  以下、及  $24\ \mu\text{m}$  以上且  $85\ \mu\text{m}$  以下，且第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的含有率，在填料的總體積中，分別為 3 體積%以上且 14 體積%以下，8 體積%以上且 23 體積%以下，8 體積%以上且 37 體積%以下，18 體積%以上且 80 體積%以下。

進而，進而更佳是：第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的體積平均粒徑分別為  $0.1\ \mu\text{m}$  以上且小於  $0.6\ \mu\text{m}$ 、 $1.4\ \mu\text{m}$  以上且小於  $6\ \mu\text{m}$ 、 $17\ \mu\text{m}$  以上且  $35\ \mu\text{m}$  以下、及  $36\ \mu\text{m}$  以上且  $60\ \mu\text{m}$  以下，且第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的含有率，在填料的總體積中，分別為 5 體積%以上且 13 體積%以下，10 體積%以上且 21 體積%以下，10 體積%以上且 35 體積%以下，20 體積%以上且 75 體積%以下。

【0090】 填料所含之氮化硼粒子的含有率，從熱傳導性的觀點而言，較佳是在填料的總體積設為 100 體積%時，為 30 體積%以上且 95 體積%以下，更佳是 30 體積%以上且 90 體積%以下，進而更佳是 34 體積%以上且 90 體積%以下，特佳是 34 體積%以上且 85 體積%以下，從黏著性的觀點而言，極佳是

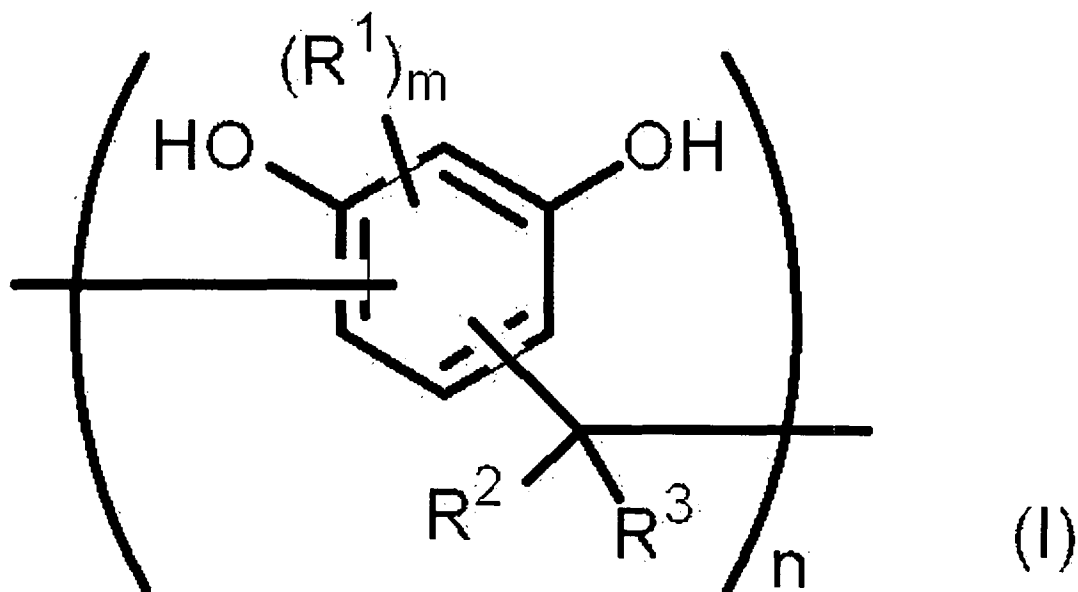
38 體積%以上且 85 體積%以下，進而極佳是 38 體積%以上且 80 體積%以下。

【0091】 前述樹脂組成物中填料的含有率並未特別限制。填料的含有率，從熱傳導性及黏著性的觀點而言，較佳是樹脂組成物的全固形成分體積中的 40 體積%以上且 90 體積%以下，更佳是 50 體積%以上且 90 體積%以下。又，從熱傳導性的觀點而言，填料的含有率，較佳是樹脂組成物的全固形成分體積中的 45 體積%以上且 85 體積%以下，更佳是 60 體積%以上且 85 體積%以下。再者，樹脂組成物的全固形成分體積，是代表構成樹脂組成物的成分中的非揮發性成分的總體積。

【0092】 (酚醛樹脂)

前述樹脂組成物包含酚醛樹脂(以下，亦稱為「第一特定酚醛樹脂」)，該酚醛樹脂包含至少 1 種具有以下述通式(I)所表示的結構單元之化合物。酚醛樹脂，例如作為硬化劑而發揮作用，與後述的環氧樹脂單體反應而形成樹脂硬化物，而表現絕緣性與黏著性。該樹脂組成物可藉由包含下述物質，在硬化前顯示絕緣性與黏著性，且在硬化後顯示優異的熱傳導性、絕緣性及黏著強度：酚醛樹脂，其包含具有特定結構單元之化合物；填料，其顯示特定的粒徑分布，並包含氮化硼粒子及氧化鋁粒子。

【0093】



【0094】 上述通式(1)中， $R^1$  表示烷基、芳基或芳烷基。 $R^1$  所表示之烷基、芳基及芳烷基，如有可能，進而亦可具有取代基。作為該取代基，可列舉：烷基、芳基、鹵素原子、羥基等。

【0095】  $m$  表示 0~2 的數。 $m$  為 2 時，2 個  $R^1$  可為相同的基，亦可為不同的基。從黏著性及熱傳導性的觀點而言，較佳是  $m$  為 0 或 1，更佳是 0。 $n$  是 1~7 的數，且為以通式(I)所表示的結構單元的重複數。第一特定酚醛樹脂為單一化合物時， $n$  為整數。第一特定酚醛樹脂為由複數的分子種類所構成時， $n$  則為以通式(I)所表示的結構單元的含有數的平均值，且為有理數。第一前述特定酚醛樹脂包含複數種的具有以通式(I)所表示的結構單元之化合物時， $n$  從黏著性及熱傳導性的觀點而言，較佳是其平均值為 1.7~6.5，更佳是 2.4~6.1。

【0096】 前述第一特定酚醛樹脂，只要包含具有以上述通式(I)所表示的結構單元之化合物的至少 1 種即可，且亦可包含具有以通式(I)所表示的結構單元之化合物的 2 種以上。

【0097】 第一特定酚醛樹脂，包含具有以通式(I)所表示的結

構單元之化合物，因此，作為酚化合物而至少包含來自間苯二酚的部分結構。第一特定酚醛樹脂，進而亦可包含來自間苯二酚以外之酚化合物的部分結構的至少 1 種。作為間苯二酚以外之酚化合物，可列舉：酚、甲酚、鄰苯二酚、對苯二酚、1,2,3-苯三酚(1,2,3-trihydroxybenzene)、1,2,4-苯三酚、1,3,5-苯三酚等。第一特定酚醛樹脂可包含單獨 1 種之來自此等的部分結構，亦可組合而包含 2 種以上之來自此等的部分結構。此處，來自酚化合物的部分結構，是代表從酚化合物的苯環部分將 1 個或 2 個氫原子去除，而構成的 1 價或 2 價的基。將氫原子去除的位置並未特別限定。

**【0098】** 作為第一特定酚醛樹脂中的來自間苯二酚以外之酚化合物的部分結構，從熱傳導性、黏著性及保存穩定性的觀點而言，較佳是來自下述酚化合物的部分結構：選自酚、甲酚、鄰苯二酚、對苯二酚、1,2,3-苯三酚、1,2,4-苯三酚、及 1,3,5-苯三酚所構成之群組中的至少 1 種。

**【0099】** 第一特定酚醛樹脂中的來自間苯二酚的部分結構的含有率，並無特別限制。從熱傳導性的觀點而言，較佳是在第一特定酚醛樹脂的全部質量中，來自間苯二酚的部分結構的含有率為 20 質量%以上，從更高的熱傳導性的觀點而言，更佳是 50 質量%以上。第一特定酚醛樹脂的全部質量中的來自間苯二酚的部分結構的含有率的上限值，並未特別限制，例如較佳是 98 質量%以下。

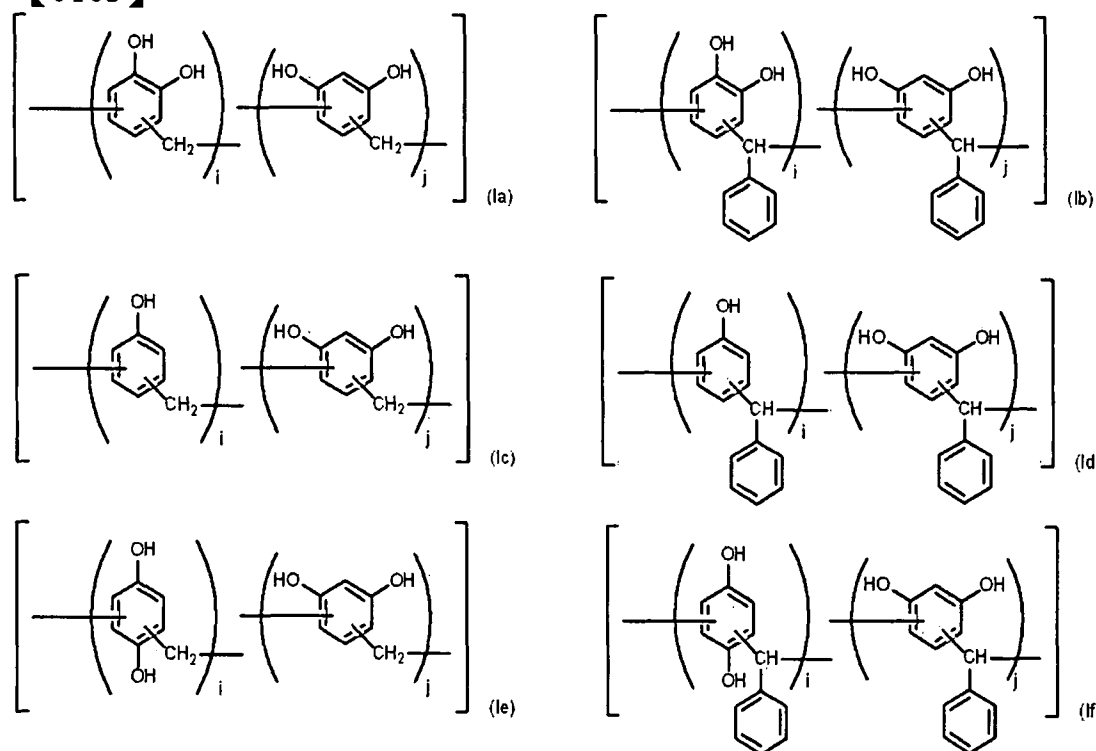
**【0100】** 通式(I)中， $R^2$  及  $R^3$  分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或芳烷基。 $R^2$  及  $R^3$  所表示之烷基、芳基或芳烷基，如有

可能，進而亦可具有取代基。作為該取代基，可列舉：烷基、芳基、鹵素原子、羥基等。

【0101】 作為  $R^2$  及  $R^3$ ，從保存穩定性及熱傳導性的觀點而言，較佳是分別單獨為氫原子、烷基、或芳基，更佳是碳數 1~4 之烷基、或碳數 6~10 之芳基，進而更佳是氫原子或苯基，特佳是氫原子。進而從耐熱性的觀點而言，亦較佳是  $R^2$  及  $R^3$  的至少一者為碳數 6~10 之芳基(更佳是苯基)。

【0102】 前述第一特定酚醛樹脂，具體而言，較佳是包含下述構造單元之酚醛樹脂：具有如下所示的通式(Ia)~通式(If)的至少 1 種所表示的結構單元。

【0103】

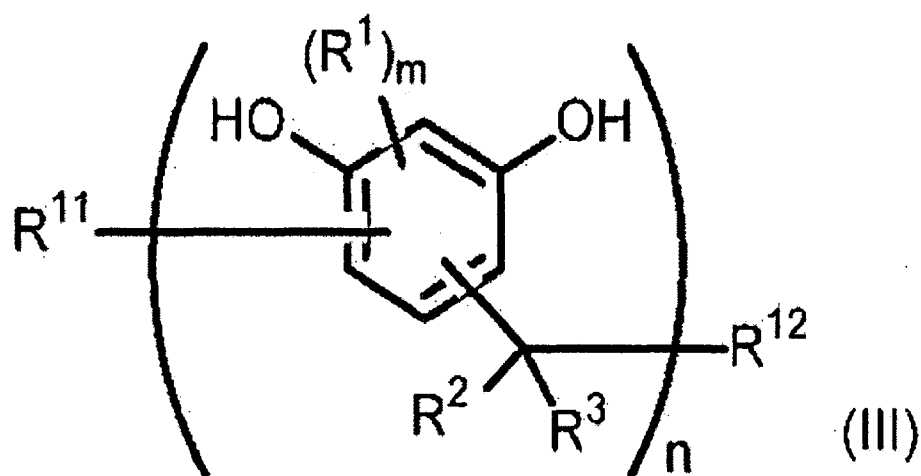


【0104】 通式(Ia)~通式(If)中， $i$  及  $j$  表示各自的來自酚化合物的結構單元的含有比率(質量%)。 $i$  為 2 質量%以上且 30 質量%以下， $j$  為 70 質量%以上且 98 質量%以下，且  $i$  和  $j$  合計為 100 質量%。

【0105】 第一特定酚醛樹脂，從熱傳導性的觀點而言，較佳是包含選自由通式(Ia)及通式(Ie)所構成之群組中的至少 1 個所表示的結構單元，且  $i$  為 2 質量%以上且 20 質量%以下， $j$  為 80 質量%以上且 98 質量%以下，從彈性模數(elastic modulus)及線膨脹係數(coefficient of linear expansion)的觀點而言，更佳是包含以通式(Ia) 所表示的結構單元，且  $i$  為 5 質量%以上且 10 質量%以下， $j$  為 90 質量%以上且 95 質量%以下。

【0106】 第一特定酚醛樹脂包含具有以上述通式(I)所表示的結構單元之化合物，較佳是包含以下述通式(III)所表示的化合物的至少 1 種。

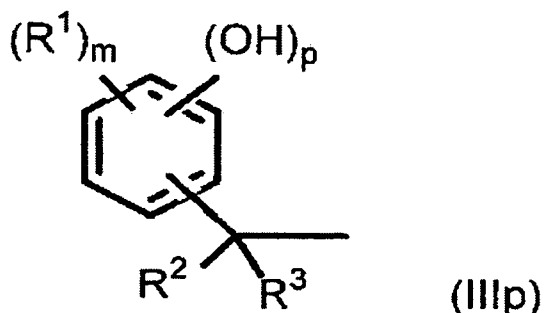
【0107】



【0108】 通式(III)中， $R^{11}$  表示氫原子或以下述通式(IIIp)所表示的來自酚化合物之 1 價的基， $R^{12}$  表示來自酚化合物之 1 價的基。又， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $m$  及  $n$ ，分別與通式(I)中的  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $m$  及  $n$  同義。 $R^{12}$  所表示的來自酚化合物之 1 價的基，是從酚化合物的苯環部分將 1 個氫原子去除，而構成的 1 價的

基，且將氫原子去除的位置並未特別限定。

【0109】



【0110】 通式(IIIp)中， $p$  表示 1~3 的數。又， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及  $m$ ，分別與通式(I)中的  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及  $m$  同義。

【0111】  $R^{11}$  及  $R^{12}$  之酚化合物，只要是具有酚性羥基 (phenolic hydroxyl group) 之化合物，並未特別限定。作為酚化合物，具體而言，可列舉：酚、甲酚、鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚等。其中，從熱傳導性及保存穩定性的觀點而言， $R^{11}$  及  $R^{12}$  之酚化合物，較佳是選自甲酚、鄰苯二酚、間苯二酚所構成之群組中的至少 1 種。

【0112】 前述第一特定酚醛樹脂的數目平均分子量 (number average molecular weight)，從熱傳導性及成形性的觀點而言，較佳是 800 以下，又，從彈性模數及線膨脹係數的觀點而言，更佳是 300 以上且 750 以下，進而從成形性及黏著強度的觀點而言，進而更佳是 350 以上且 550 以下。

【0113】 又，第一特定酚醛樹脂，從柔軟性的觀點而言，較佳是進而包含構成酚醛樹脂之酚化合物之單體。一般而言，酚醛樹脂是藉由將酚化合物及醛化合物進行聚縮合反應而合成。因此，構成酚醛樹脂之酚化合物，是代表用於合成酚醛

樹脂之酚化合物。第一特定酚醛樹脂所含之酚化合物，可為合成酚醛樹脂時所殘留之酚化合物，亦可為合成酚醛樹脂後所添加之酚化合物。

**【0114】** 第一特定酚醛樹脂所含之酚化合物，是視第一特定酚醛樹脂的結構而選擇。其中，酚化合物較佳是選自間苯二酚、鄰苯二酚、1,2,4-苯三酚、1,3,5-苯三酚及1,2,3-苯三酚所構成之群組中的至少1種，更佳是選自間苯二酚及鄰苯二酚所構成之群組中的至少1種。

**【0115】** 第一特定酚醛樹脂中酚化合物的含有率(以下，亦稱為「單體含量」)，從熱傳導率的觀點而言，較佳是在第一特定酚醛樹脂中為5質量%以上且50質量%以下，更佳是8質量%以上且45質量%以下，進而更佳是10質量%以上且40質量%以下。

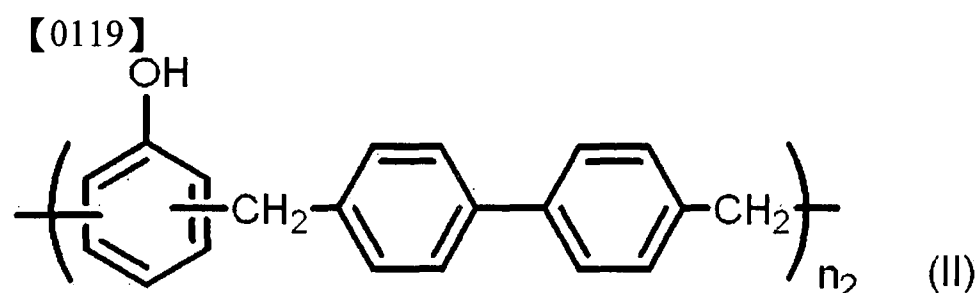
再者，單體含量是藉由NMR(nuclear magnetic resonance，核磁共振)所測定之值。NMR測定的條件如實施例所述。

**【0116】** 前述樹脂組成物中第一特定酚醛樹脂的含有率，並未特別限制。第一特定酚醛樹脂的含有率，從熱傳導性及黏著性的觀點而言，較佳是在樹脂組成物的全固形成份質量中為0.3質量%以上且10質量%以下，從熱傳導性的觀點而言，更佳是0.5質量%以上且9質量%以下，進而更佳是0.7質量%以上且8質量%以下。再者，樹脂組成物的全固形成份質量，是代表構成樹脂組成物之成份中非揮發性成分的總質量。

**【0117】** 樹脂組成物，從絕緣性及耐熱性的觀點而言，較佳

是除了第一特定酚醛樹脂，還包含下述其他酚醛樹脂的至少 1 種：不包含以通式(I)所表示的結構單元之酚醛樹脂。作為前述其他酚醛樹脂，只要是不包含以通式(I)所表示的結構單元之酚醛樹脂，並無特別限制，可適當選自一般作為環氧樹脂的硬化劑使用之酚醛樹脂。

【0118】 作為其他酚醛樹脂，較佳是具有以下述通式(II)所表示的結構單元之化合物(以下，亦稱為「第二特定酚醛樹脂」)。



【0120】 通式(II)中， $n_2$  是 1~10 的數，且為以通式(II)所表示的結構單元的含有數。第二特定酚醛樹脂為單一化合物時， $n_2$  為整數。第二特定酚醛樹脂是由複數的分子種類所構成時， $n_2$  為以通式(II)所表示的結構單元的含有數的平均值，且為有理數。第二特定酚醛樹脂包含複數種的具有以通式(II)所表示的結構單元之化合物時， $n_2$  從黏著性及熱傳導性的觀點而言，較佳是其平均值為 1.5~9.5，更佳是 2.0~9.0。

【0121】 酚醛樹脂含有第二特定酚醛樹脂，該第二特定酚醛樹脂包含具有以通式(II)所表示的結構單元之化合物，藉此，在 B 階段狀態時，會有使耐吸溼性及黏著強度提升之傾向。可認為此係藉由第二特定酚醛樹脂含有結晶性骨架之苯基，而防止水分進入分子間所致。又，在第二特定酚醛樹脂中，因為交聯點間分子量變大，所以在受到外力時，變得容易產

生分子鏈的伸縮。因此，認為例如對金屬板黏著之樹脂組成物，可表現更高的黏著強度。

【0122】 認為藉由包含第二特定酚醛樹脂，在 C 階段狀態時，第二特定酚醛樹脂的羥基，對銅、鋁等金屬板表面的金屬原子形成配位鍵，而可表現良好的界面黏著強度。又，認為因為第二特定酚醛樹脂的交聯點間分子量較大，所以變得容易因外力而延伸，而更加提升樹脂強度。因此，認為可藉由包含第二特定酚醛樹脂，形成下述硬化物：在 C 階段狀態時，具有低彈性模數及高強度等優點，且溼度不易進入之硬化物。進而，認為氧化鋁粒子表面，因為是金屬氧化物，所以帶有鹼性，容易與第二特定酚醛樹脂的羥基形成配位鍵，而樹脂成分可與填料界面作更良好地接著。認為藉此可獲得下述效果：使熱傳導的媒介也就是聲子(phonon)的散射較難產生、熱阻變小，並且水分較難進入樹脂成分與填料之界面。

【0123】 第二特定酚醛樹脂的數目平均分子量，從熱傳導線及成形性的觀點而言，較佳是 300 以上且 800 以下，從彈性模數及線膨脹係數的觀點而言，更佳是 350 以上且 700 以下，從成形性及黏著強度的觀點而言，更佳是 400 以上且 600 以下。

【0124】 樹脂組成物進而包含其他酚醛樹脂(較佳是第二特定酚醛樹脂)時，其他酚醛樹脂的含有率並未特別限制。其他酚醛樹脂的含有率，從熱傳導性及黏著性的觀點而言，較佳是樹脂組成物的全固形成份質量中為 0.3 質量%以上且 8 質量%以下，更佳是 0.5 質量%以上且 7 質量%以下，進而更佳是

0.7 質量%以上且 6 質量%以下。

【0125】 進而，樹脂組成物包含其他酚醛樹脂(較佳是第二特定酚醛樹脂)時，其他酚醛樹脂的含有率，較佳是相對於第一特定酚醛樹脂，為 5 質量%以上且 95 質量%以下，更佳是 10 質量%以上且 85 質量%以下，進而更佳是 15 質量%以上且 75 質量%以下。

【0126】 樹脂組成物，除了酚醛樹脂，進而亦可包含其他硬化劑的至少 1 種。作為其他硬化劑，只要是可與環氧樹脂單體反應而形成樹脂硬化物之化合物，並無特別限制。作為其他硬化劑，具體而言，可列舉：芳香族胺系硬化劑、脂肪族胺系硬化劑、硫醇系硬化劑、酸酐硬化劑等加成聚合型硬化劑等。又，除了此等其他硬化劑，亦可包含咪唑(imidazole)、三苯膦(triphenylphosphine)、對此等化合物引入支鏈而成之衍生物等硬化催化劑等。

【0127】 樹脂組成物進而包含其他硬化劑時，其他硬化劑的含有率並未特別限制。從熱傳導性的觀點而言，較佳是相對於第一特定酚醛樹脂，為 30 質量%以下，更佳是 20 質量%以下，進而更佳是 10 質量%以下。

【0128】 又，作為樹脂組成物中的第一特定酚醛樹脂、及視需要而包含之其他酚醛樹脂及其他硬化劑(以下，有時僅總稱為「硬化劑」)的總含有率，並未特別限制。從熱傳導性及黏著性的觀點而言，硬化劑的總含有率，較佳是在樹脂組成物的全固形成份質量中，為 1 質量%以上且 10 質量%以下，更佳是 1.2 質量%以上且 8 質量%以下，進而更佳是 1.4 質量%

以上且 7 質量%以下。又，樹脂組成物中硬化劑的含量，較佳是相對於後述之環氧樹脂單體，以當量基準為 0.8 以上且 1.2 以下，更佳是 0.9 以上且 1.1 以下。此處，當量是指反應當量，例如，酚醛樹脂的當量是以 1 個酚性羥基對 1 個環氧基進行反應來作計算，胺的當量是以 1 個胺基的活性氫對 1 個環氧基進行反應來作計算，酸酐的當量是以 1 個酸酐基對 1 個環氧基進行反應來作計算。

**【0129】** (環氧樹脂單體)

樹脂組成物，其包含環氧樹脂單體(以下，有時僅稱為「環氧樹脂」)的至少 1 種。作為前述環氧樹脂，並無特別限制，可使用通常所使用的一般的環氧樹脂。其中，較佳是具有下述特性之環氧樹脂單體：在硬化前為低黏度，填料充填性及成形性優異，且在熱硬化後除了具有高耐熱性及高黏著性，還具有高熱傳導性。

**【0130】** 可藉由環氧樹脂單體與具有特定結構單元之酚醛樹脂一同形成樹脂硬化物，而在樹脂硬化物中形成規則性較高之高次結構，該高次結構是來自共價鍵或分子間作用力。因此，認為可抑制樹脂硬化物中的熱傳導的媒介也就是聲子的散射，而可達到更高的熱傳導性。

**【0131】** 作為一般的環氧樹脂的具體例，可列舉：雙酚 A、F、S、AD 等環氧丙基醚，亦即雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、氫化雙酚 A 型環氧樹脂、氫化雙酚 AD 型環氧樹脂；酚系酚醛型之環氧丙基醚(酚系酚醛型環氧樹脂)、甲酚系酚醛型之環氧丙基

醚(甲酚系酚醛型環氧樹脂)、雙酚 A 系酚醛型之環氧丙基醚；萘型之環氧丙基醚(萘型環氧樹脂)、聯苯酚型之環氧丙基醚(聯苯酚型環氧樹脂)、二羥基戊二烯型之環氧丙基醚(二羥基戊二烯型環氧樹脂)、三苯甲烷型環氧樹脂等。

【0132】 作為環氧樹脂單體，較佳是具有下述特性之環氧樹脂單體：在硬化前為低黏度，填料充填性及成形性優異，且在熱硬化後除了具有高耐熱性及高黏著性，還具有高熱傳導性。例如，環氧樹脂單體較佳是在 25°C 為液態(以下，有時稱為「液態環氧樹脂」)。藉此，容易表現薄片化時的柔軟性或疊層時的流動性。又，可藉由使用液態環氧樹脂，使樹脂薄片的 A 階段狀態及 B 階段狀態時之樹脂軟化點(softening point)下降。具體而言，藉由使用液態環氧樹脂，會提升薄片的柔軟性而操作性優異，且在黏著時使熔融黏度下降。液態環氧樹脂會有硬化後的 Tg(glass transition temperature, 玻璃轉化溫度)及熱傳導性較低的情形，因此，液態環氧樹脂的含量可根據與樹脂硬化物的物理性質的平衡而適當選擇。

【0133】 作為此種在 25°C 時為液態之環氧樹脂單體，可列舉例如：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、氫化雙酚 A 型環氧樹脂、氫化雙酚 AD 型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、僅具有 1 個環氧基之環氧樹脂(亦被稱為反應性稀釋劑)等。在 25°C 時為液態之環氧樹脂單體，從硬化後之對於溫度的彈性模數變化及熱物理性質的觀點而言，較佳是選自雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂及萘型環氧樹脂所構成之群組中的至少 1 種。

【0134】 又，作為上述在 25°C 時為液態之環氧樹脂單體的分子量，並未特別限制，例如，從疊層時的流動性的觀點而言，較佳是 100 以上且 100000 以下，更佳是 200 以上且 50000 以下，進而更佳是 300 以上且 10000 以下。

再者，分子量是藉由氣體滲透層析法 (gel permeation chromatography, GPC) 所測定之值。GPC 測定的條件，後述於實施例。

【0135】 尤其，若包含選自分子量為 500 以下之雙酚 A 型環氧樹脂及雙酚 F 型環氧樹脂所構成之群組中的至少 1 種液態環氧樹脂，可更加提升薄片化時的柔軟性或疊層時的流動性。

【0136】 環氧樹脂單體，亦可包含多功能環氧樹脂。藉此可更有效地達到高 T<sub>g</sub> 化、高熱傳導化。作為多功能環氧樹脂，例如，較佳是酚系酚醛型環氧樹脂、甲酚系酚醛型環氧樹脂、三苯甲烷型環氧樹脂等。

【0137】 又，環氧樹脂單體，從熱傳導性的觀點而言，亦可包含具有液晶基 (mesogenic group) 之環氧樹脂單體。

【0138】 此處所言之液晶基，是指可在環氧樹脂單體與硬化劑反應而形成樹脂硬化物時，在樹脂硬化物中形成來自液晶基之高次結構。再者，此處所言之高次結構，是代表在樹脂組成物硬化後，分子為配向配列之狀態，例如，是指在樹脂硬化物中存在有晶體結構或液晶結構。此種晶體結構或液晶結構，可藉由下述方式而直接確認其存在：例如，在正交偏光鏡 (crossed nicols) 下藉由偏光顯微鏡進行觀察、或 X 光散射光譜。又，即使對於溫度變化之儲存模數 (storage modulus) 的

變化變小，仍可間接確認晶體結構或液晶結構的存在。

【0139】 作為液晶基，具體而言，可列舉：聯苯基、聯三苯基、聯三苯類似物、蔥基、此等以甲亞胺基、酯基等所連接之基等。

【0140】 可藉由使用具有液晶基之環氧樹脂單體作為環氧樹脂單體，並與硬化劑反應而構成樹脂硬化物，而達到進而更高的熱傳導性。例如，可認為如下。亦即，可藉由下述方式，在樹脂硬化物中形成來自液晶基之高規則性的高次結構：使用在分子中具有液晶基之環氧樹脂單體及第一特定酚醛樹脂，而形成樹脂硬化物。因此，認為可抑制樹脂硬化物中的熱傳導的媒介也就是聲子的散射，而可達到更高的熱傳導性。

【0141】 作為具有液晶基之環氧樹脂單體，具體而言，可列舉例如：4,4'-聯苯二酚環氧丙基醚、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-聯苯二酚環氧丙基醚、1-((3-甲基-4-氧化伸乙基甲氧基)苯基)-4-(4-氧化伸乙基甲氧基苯基)-1-環己烯、4-(氧化伸乙基甲氧基)苯甲酸-1,8-辛烷二基二(氧-1,4-伸苯基)酯、2,6-二[4-[4-[2-(氧化伸乙基甲氧基)乙氧基]苯基]苯氧基]吡啶等。其中，從提升熱傳導性的觀點而言，較佳是4,4'-聯苯二酚環氧丙基醚或3,3',5,5'-四甲基-4,4'-聯苯二酚環氧丙基醚。

【0142】 樹脂組成物中的環氧樹脂單體的含有率，並無特別限制。環氧樹脂單體的含有率，從熱傳導性及黏著性的觀點而言，較佳是在構成樹脂組成物之全固形成分質量中為3質量%以上且30質量%以下，從熱傳導性的觀點而言，更佳是5質量%以上且25質量%以下，進而更佳是5質量%以上且20

質量%以下。

【0143】 樹脂組成物，從熱傳導性及高彈性模數的觀點而言，較佳是：在樹脂組成物的全固形成分質量中，作為環氧樹脂單體而包含之具有液晶基之環氧樹脂單體為 3 質量%以上且 30 質量%以下；更佳是：在樹脂組成物的全固形成分質量中，作為環氧樹脂單體而包含之下述具有液晶基之環氧樹脂單體為 3 質量%以上且 30 質量%以下：選自 4,4'-聯苯二酚環氧丙基醚、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-聯苯二酚環氧丙基醚、1-{(3-甲基-4-氧化伸乙基甲氧基)苯基}-4-(4-氧化伸乙基甲氧基苯基)-1-環己烯、4-(氧化伸乙基甲氧基)苯甲酸-1,8-辛烷二基二(氧-1,4-伸苯基)酯、及 2,6-二[4-[4-[2-(氧化伸乙基甲氧基)乙氧基]苯氧基]吡啶所構成之群組中的至少 1 種。

【0144】 前述樹脂組成物，從熱傳導性及耐熱性的觀點而言，作為其環氧樹脂單體較佳是：以 15：85 以上且 85：15 以下的質量比，包含選自酚系酚醛型環氧樹脂、甲酚系酚醛型環氧樹脂、三苯甲烷型環氧樹脂、及聯苯型環氧樹脂所構成之群組中的至少 1 種，和選自雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、及萘型環氧樹脂所構成之群組中的至少 1 種，且其在樹脂組成物中的全固形成分中為 3 質量%以上且 30 質量%以下；更佳是：以 30：70 以上且 70：30 以下的質量比，包含選自三苯甲烷型環氧樹脂所構成之群組中的至少 1 種，和選自雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂所構成之群組中的至少 1 種，且在樹脂組成物中的全固形成分中為 5 質量%以上且 25 質量%以下。

**【0145】 (矽烷耦合劑)**

樹脂組成物，進而可含有矽烷耦合劑的至少 1 種。可藉由包含矽烷耦合劑，更加提升包含環氧樹脂單體及酚醛樹脂之樹脂成分與填料之鍵結性，而達到更高的熱傳導性及更強的黏著性。

**【0146】** 作為前述矽烷耦合劑，只要是具有下述官能基之化合物，並無特別限制：與樹脂成分之鍵結官能基、及與填料鍵結之官能基，而可適當選自一般所用之矽烷耦合劑而使用。作為前述與填料鍵結之官能基，可列舉：三甲氧基矽基、三乙氧基矽基等三烷氧基矽基。又，作為前述與樹脂成分之鍵結官能基，可列舉：環氧基、胺基、巰基、脲基、胺苯基等。

**【0147】** 作為矽烷耦合劑，具體而言，可列舉：3-環氧丙基氧丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙基氧丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙基氧丙基甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、3-(2-胺乙基)胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺丙基三甲氧基矽、3-(2-胺乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、3-苯胺基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基三乙氧基矽烷、3-脲丙基三乙氧基矽烷等。又亦可使用 SC-6000KS2 為代表之矽烷耦合劑低聚物(Hitachi Chemical Techno Service Co.,LTD 製造)。此等矽烷耦合劑可單獨 1 種使用，亦可將 2 種以上合併使用。

**【0148】** 樹脂組成物包含矽烷耦合劑時，作為樹脂組成物中的矽烷耦合劑的含有率，並無特別限制。矽烷耦合劑的含有

率，從熱傳導性的觀點而言，較佳是在樹脂組成物的全固形成分質量中為 0.02 質量%以上且 0.83 質量%以下，更佳是 0.04 質量%以上且 0.42 質量%以下。

**【0149】** 又，樹脂組成物包含矽烷耦合劑時，相對於填料含量之矽烷耦合劑的含有率，從熱傳導性、絕緣性及成形性的觀點而言，較佳是 0.02 質量%以上且 1 質量%以下，從更高的熱傳導性的觀點而言，更佳是 0.05 質量%以上且 0.8 質量%以下。

**【0150】** (其他成分)

前述樹脂組成物，除了上述成分，可視需要而包含其他成分。作為其他成分，可列舉：有機溶劑、硬化促進劑、分散劑等。

**【0151】** (樹脂組成物的製造方法)

作為樹脂組成物的製造方法，並無特別限制，可使用一般所進行之樹脂組成物的製造方法。作為將環氧樹脂單體、酚醛樹脂、填料等混合之方法，可將一般攪拌機、搗潰機 (mincing machine)、三輥研磨機 (three-roll mill)、球磨機 (ball mill) 等分散機適當組合來進行。又，可添適當有機溶劑來進行分散或溶解。

**【0152】** 具體而言，例如可藉由下述方式獲得樹脂組成物：將環氧樹脂、酚醛樹脂、填料及視需要而添加之矽烷耦合劑，溶解或分散於適當有機溶劑中，並視需要而將硬化促進劑等其他成分混合於其中。

**【0153】** 在後述之樹脂薄片的製造方法之乾燥步驟中，有機

溶劑的至少一部分會藉由乾燥處理而去除，因此，較理想是沸點較低或蒸氣壓較高之有機溶劑。若有機溶劑大量殘留於樹脂薄片，會使熱傳導性或絕緣性能受到影響。另一方面，若將有機溶劑完全去除，則會使薄片變得太硬而失去黏著性能。因此，有機溶劑的選擇，必須適合於乾燥方法及乾燥條件。又，可隨著使用之樹脂的種類、填料的種類、薄片製作時的乾燥難易度等，來適當選擇有機溶劑。作為有機溶劑，可列舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、環己醇等醇類溶劑；甲乙酮、環己酮、環戊酮等酮類溶劑；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等含氮溶劑等。有機溶劑可單獨 1 種使用，亦可將 2 種以上組合而使用。

**【0154】** < 樹脂薄片 >

本發明的樹脂薄片，其為前述樹脂組成物的薄片狀成形物，且平均厚度為  $40\ \mu\text{m}$  以上且  $250\ \mu\text{m}$  以下。樹脂薄片由前述樹脂組成物所形成，藉此，硬化前的保存穩定性及硬化後的熱傳導性優異。關於樹脂組成物，詳細如同前述。又，樹脂薄片在高溫高溼下的絕緣性優異。

**【0155】** 樹脂薄片的平均厚度為  $40\ \mu\text{m}$  以上且  $250\ \mu\text{m}$  以下，從熱傳導性及絕緣性並存的觀點而言，較佳是  $50\ \mu\text{m}$  以上且  $240\ \mu\text{m}$  以下，更佳是  $60\ \mu\text{m}$  以上且  $230\ \mu\text{m}$  以下，進而更佳是  $70\ \mu\text{m}$  以上且  $220\ \mu\text{m}$  以下。可根據與下述特性的平衡來適當選擇樹脂薄片的平均厚度：絕緣之電壓、電流值等電特性；及，發熱體與薄片之間的熱阻。只要可滿足所要求之熱阻值，從絕緣性的觀點而言，較佳是較厚的樹脂薄片的

平均厚度。再者，樹脂薄片的平均厚度，是使用測微計(例如，Mitutoyo Corporation 製造之測微計 IP65)，測定 9 點的厚度，並以其算術平均值的形式而得出。

【0156】 樹脂薄片，較佳是至少在其中一面上進而具有支撐體，更佳是在兩面上具有支撐體。藉此可使樹脂薄片的黏著面免於受到來自外在環境之異物附著及衝擊而保護樹脂薄片。亦即，支撐體是作為保護薄膜而發揮作用。支撐體，較佳是在使用時適當剝離而使用。

【0157】 作為支撐體，可列舉：聚四氟乙烯薄膜、聚乙烯對苯二甲酸酯薄膜、聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚甲基戊烯薄膜、聚醯亞胺薄膜等塑膠薄膜等。對於此等塑膠薄膜，可視需要而進行底塗塗佈、UV 處理、電暈放電處理、研磨處理、蝕刻處理、脫模處理等表面處理。又，作為支撐體，亦可使用銅箔、鋁箔等金屬箔；鋁板等金屬板等。

【0158】 支撐體為塑膠薄膜時，其平均厚度未特別限制。可視形成之樹脂薄片的平均厚度及樹脂薄片的用途，並基於該技術領域中具有通常知識者的知識，而適當決定平均厚度。塑膠薄膜的平均厚度，以節約且操作性良好之方面而言，較佳是  $10\ \mu\text{m}$  以上且  $150\ \mu\text{m}$  以下，更佳是  $25\ \mu\text{m}$  以上且  $110\ \mu\text{m}$  以下。

【0159】 支撐體為金屬箔時，其平均厚度未特別限制，可視樹脂薄片的用途而適當選擇。例如，金屬箔的平均厚度可設為  $10\ \mu\text{m}$  以上且  $400\ \mu\text{m}$  以下，從作為輥箔的操作性的觀點而言，較佳是  $18\ \mu\text{m}$  以上且  $300\ \mu\text{m}$  以下。

【0160】 樹脂薄片較佳是下述兩者之疊層體：由前述組成物所形成之第一樹脂層、及由前述樹脂組成物所形成之第二樹脂層。可藉由使樹脂薄片爲此種構成，使耐受電壓(withstand voltage) 更加提升。形成第一樹脂層及第二樹脂層之樹脂組成物，可爲相同構成，亦可相互爲不同構成。形成第一樹脂層及第二樹脂層之樹脂組成物，從熱傳導性的觀點而言，較佳是相同構成。

【0161】 樹脂薄片較佳是：在上述疊層體的其中一面上進而具有金屬箔，且在另一面上進而具有聚乙烯對苯二甲酸酯薄膜等保護薄膜。亦即，樹脂薄片較佳是：進而具有金屬箔及保護薄膜，且依金屬箔、第一樹脂層、第二樹脂層及保護薄膜的順序設置而成。藉此獲得填補孔洞的效果，且有更佳提升耐受電壓的傾向。

【0162】 (樹脂薄片的製造方法)

樹脂薄片的製造方法，只要是使用前述樹脂組成物，而可形成平均厚度爲  $40 \mu\text{m}$  以上且  $250 \mu\text{m}$  以下之薄片樹脂層，並未特別限制，可適當選自一般所用之樹脂薄片的製造方法。作爲樹脂薄片的製造方法，具體而言，可列舉下述方法等：以成爲所期望的平均厚度之方式，將包含有機溶劑之樹脂組成物塗敷至支撐體上，而形成樹脂組成物層，並將所形成之樹脂組成物層進行乾燥處理而將有機溶劑的至少一部分去除，而形成樹脂層。

【0163】 樹脂組成物的塗敷方法及乾燥方法並無特別限制，可適當選自一般所用之方法。作爲塗敷方法，可列舉：刮刀

式塗佈法(comma coating)、模具塗佈法(die coating)、浸漬塗佈法(dipping coating)等。又，作為乾燥方法，可列舉：在常壓下或減壓下之加熱乾燥、自然乾燥、冷凍乾燥等。

【0164】 可依使乾燥處理後的樹脂層為所期望的平均厚度之方式，來適當選擇樹脂組成物的厚度。乾燥後的樹脂層的平均厚度為  $40\ \mu\text{m}$  以上且  $250\ \mu\text{m}$  以下，較佳是以成為  $50\ \mu\text{m}$  以上且  $250\ \mu\text{m}$  以下之方式，來調整樹脂組成物的厚度。若乾燥後的樹脂層的平均厚度為  $40\ \mu\text{m}$  以上，樹脂層內較難形成空洞，而有使製作概度增加的傾向。又，若乾燥後的樹脂層的平均厚度為  $250\ \mu\text{m}$  以下，即使是形成樹脂輥時，仍有可抑制樹脂粉末飛散之傾向。

【0165】 樹脂薄片，較佳是將由前述樹脂組成物所形成之第一樹脂層及第二樹脂層重合而製造。藉由該構成，更加提升耐受電壓。

【0166】 此可認為例如如下。亦即，藉由將 2 個樹脂層重疊，使在其中一個樹脂層中存在的厚度較薄的地方(針孔或孔洞)，由另一個樹脂層所填補。藉此，可使最小絕緣厚度增加，而可認為更加提升耐受電壓。在樹脂薄片的製造方法中，針孔或孔洞的產生機率不高，而藉由將 2 個樹脂層重疊，使較薄部分的重合機率變為其平方，而使針孔或孔洞的個數幾近於零。因為絕緣破壞會在絕緣最弱的地方發生，所以可認為藉由將 2 個樹脂層重疊，獲得更加提升耐受電壓之效果。進而，可認為藉由將 2 個樹脂層重疊，亦提升填料之間的接觸機率，且亦產生提升熱傳導性之效果。

【0167】 前述樹脂薄片的製造方法，較佳是包含：將由前述樹脂組成物所形成之第二樹脂層，重疊於由前述樹脂組成物所形成之第一樹脂層上，而獲得疊層體之步驟；及，加熱加壓處理之步驟。藉由該製造方法，可更加提升耐受電壓。

【0168】 又，樹脂薄片更佳是：在上述疊層體的其中一面上進而具有金屬箔，在另一面上進而具有保護薄膜。此種構成的樹脂薄片的製造方法，較佳是具有以相互接觸之方式將下述兩者重疊之步驟：第一樹脂層，其設置於金屬箔上，且由前述樹脂組成物所形成；第二樹脂層，其設置於聚乙烯對苯二甲酸酯薄膜上，且由前述樹脂組成物所形成。藉此，更有效地獲得填補孔洞的效果。

【0169】 第一樹脂層，例如可藉由下述方式形成：將包含有機溶劑之樹脂組成物層塗敷至金屬箔上而形成樹脂組成物，並將所形成之樹脂組成物層進行乾燥處理，而將有機溶劑的至少一部分去除。第二樹脂層，例如可藉由下述方式形成：將包含有機溶劑之樹脂組成物層塗敷至聚乙烯對苯二甲酸酯薄膜等保護薄膜上，並將所形成之樹脂組成物層作乾燥處理，而將有機溶劑的至少一部分去除。

【0170】 可在形成疊層體時，以使疊層體的平均厚度為  $40\ \mu\text{m}$  以上且  $250\ \mu\text{m}$  以下之方式，適當選擇第一樹脂層及第二樹脂層的平均厚度。第一樹脂層及第二樹脂層的平均厚度，例如，可分別設為  $30\ \mu\text{m}$  以上且  $240\ \mu\text{m}$  以下，較佳是  $40\ \mu\text{m}$  以上且  $230\ \mu\text{m}$  以下。若前述平均厚度為  $40\ \mu\text{m}$  以上，樹脂層內較難形成空洞，而有使製作概度增加的傾向。若前述平

均厚度為  $250\ \mu\text{m}$  以下，則有較難產生裂縫的傾向。第一樹脂層及第二樹脂層的平均厚度可相同，亦可相互不同。

【0171】 進而，第一樹脂層與第二樹脂層重疊而成之疊層體，較佳是經加熱加壓處理而成。可藉此製造熱傳導性更加提升之樹脂薄片。作為加熱加壓處理的方法，只要是可施加特定壓力及熱之方法，並未特別限制，可適當選自一般所用之加熱加壓處理方法。具體而言，可列舉：層合處理、壓製處理、金屬輥壓處理等。又，加熱加壓處理，有在常壓下進行處理之手法、及在減壓下進行之真空處理。較佳是真空處理，但不限於此。

【0172】 藉由前述樹脂組成物形成樹脂層時，加熱加壓處理前之疊層體的表面會由於填料等，導致產生凹凸而不平滑。此種疊層體經加熱加壓處理而獲得之樹脂薄片的厚度，會與樹脂層的厚度不一致而變得較小。此可認為例如，由於在加熱加壓處理的前後，填料充填性變化、表面凹凸重合、薄片的均勻性提升、孔洞被填補等所導致。

【0173】 樹脂薄片，較佳是由下述樹脂層所組成：從前述樹脂組成物層將有機溶劑的至少一部分去除，而獲得之樹脂層。進而，樹脂薄片，更佳是經下述處理之樹脂薄片：將去除有機溶劑的至少一部分而成之樹脂層，進而進行加熱加壓處理，藉此，使構成樹脂層之樹脂組成物為半硬化狀態(B 階段)。再者，在本說明書中，由樹脂組成物所形成之樹脂組成物層經乾燥而獲得之樹脂薄片，有時稱為 A 階段薄片；A 階段薄片進而經加熱加壓處理而獲得之樹脂薄片，有時稱為 B

階段薄片。再者，A 階段、B 階段及後述之 C 階段，應參照 JISK6900:1994 的規定。

【0174】 B 階段薄片，較佳是樹脂組成物為半硬化狀態。此處，B 階段薄片，是指樹脂薄片的黏度在常溫(25℃)時為  $10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$  以上且  $10^7\text{Pa}\cdot\text{s}$  以下，且在 100℃ 時黏度是以 0.01% 以上且 30% 以下的範圍，下降至  $10^2\text{Pa}\cdot\text{s}$  以上且  $10^6\text{Pa}\cdot\text{s}$  以下。又，後述之硬化後的樹脂薄片硬化物，即使藉由加溫仍不熔融。再者，黏度可藉由動態黏彈性測定(頻率 1Hz，荷重 40g，升溫速度 3℃/分鐘)來進行測定。

【0175】 藉由使樹脂薄片為 B 階段薄片，而提升操作性。此係由於相較於 A 階段薄片，硬化進行而使彈性模數上升，且強度提升所致。另一方面，樹脂薄片，較佳是將樹脂的硬化度抑制在可柔軟處理之狀態。作為使樹脂層為半硬化狀態而獲得 B 階段薄片之方法，可列舉例如：進行加熱加壓處理之方法。

【0176】 將樹脂層進行加熱加壓處理之方法，只要能使樹脂層為半硬化狀態，並無特別限制。例如，可使用熱壓製或層合機(laminator)將樹脂層進行加熱加壓處理。使樹脂層為半硬化狀態之加熱加壓條件，可視樹脂組成物的構成而適當選擇，可列舉例如：加熱溫度 80℃ 以上且 200℃ 以下，壓力 0.1MPa 以上且 100MPa 以下，處理時間 0.3 分鐘以上且 30 分鐘以下之條件。

【0177】 <樹脂薄片硬化物>

本發明的樹脂薄片硬化物為前述樹脂薄片的熱處理物。

亦即，樹脂薄片硬化物，是藉由將上述樹脂薄片進行熱處理，使構成樹脂薄片之樹脂組成物硬化而所形成。因此，樹脂薄片硬化物，其包含：樹脂硬化物，其來自環氧樹脂單體及酚醛樹脂，該酚醛樹脂包含具有以通式(I)所表示的結構單元之化合物；及，填料；前述填料，在使用雷射繞射法所測定的粒徑分布中，至少具有 4 個波峰，且前述波峰分別存在於下述範圍內：0.01  $\mu\text{m}$  以上且小於 1  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$  以上且小於 10  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$  以上且 50  $\mu\text{m}$  以下、及 20  $\mu\text{m}$  以上且 100  $\mu\text{m}$  以下；其中，存在於 10  $\mu\text{m}$  以上且 50  $\mu\text{m}$  以下的範圍內之波峰含有氧化鋁粒子，存在於 20  $\mu\text{m}$  以上且 100  $\mu\text{m}$  以下的範圍內之波峰則含有氮化硼粒子。

**【0178】** 又，樹脂薄片硬化物，較佳是包含：樹脂硬化物，其來自環氧樹脂單體及酚醛樹脂，該酚醛樹脂包含具有以通式(I)所表示的結構單元之化合物；第一填料，其體積平均粒徑為 0.01  $\mu\text{m}$  以上且小於 1  $\mu\text{m}$ ；第二填料，其體積平均粒徑為 1  $\mu\text{m}$  以上且小於 10  $\mu\text{m}$ ；第三填料，其體積平均粒徑為 10  $\mu\text{m}$  以上且 50  $\mu\text{m}$  以下，並包含氧化鋁粒子；及，第四填料，其體積平均粒徑為 20  $\mu\text{m}$  以上且 100  $\mu\text{m}$  以下，並包含氮化硼粒子。

**【0179】** 在樹脂薄片硬化物中，第一填料與第四填料相互接觸，第二填料與第四填料相互接觸，第三填料與第四填料相互接觸，第四填料彼此相互接觸，因此，發揮高的熱傳導性。因為樹脂與填料之熱傳導性差異較大，所以樹脂與填料之混合物，較佳是：盡可能使高熱傳導性的填料彼此靠近，而縮

短填料間的距離。例如，若熱傳導率比樹脂高之填料未經由樹脂而進行接觸時，會形成熱傳導路徑，而可形成容易熱傳導之路徑，因此，容易成爲高熱傳導性。

【0180】 可視樹脂組成物的構成，而適當選擇製造樹脂薄片硬化物時的熱處理條件。例如，可在 120°C 以上且 250°C 以下，1 分鐘以上且 300 分鐘以下的條件下，將樹脂薄片進行加熱處理。又，從熱傳導性的觀點而言，加熱處理條件，較佳是包含容易形成高次結構或三次元交聯結構之溫度。例如，更佳是：對於樹脂薄片，進行下述之至少 2 階段加熱：100°C 以上且 160°C 以下和 160°C 以上且 250°C 以下，進而更佳是：在上述溫度範圍內，進行 2 階段以上之多階段加熱處理。

【0181】 <樹脂薄片結構體>

本發明的樹脂薄片結構體，其具有：前述樹脂薄片；及，金屬板或散熱板，其被配置於前述樹脂薄片的至少其中一面上。關於構成樹脂薄片結構體之樹脂薄片，詳細如同前述。作爲金屬板或散熱板，可列舉：銅板、鋁板、陶瓷板等。再者，金屬板或散熱板的厚度並未特別限定，可視其目的等而適當選擇。又，亦可使用銅箔、鋁箔等金屬箔作爲金屬板或散熱板。

【0182】 在樹脂薄片結構體中，上述樹脂薄片的至少其中一面上配置有金屬板或散熱板，較佳是在兩面上皆配置有金屬板或散熱板。

【0183】 樹脂薄片結構體，可藉由包含下述步驟之製造方法進行製造：在上述樹脂薄片的至少其中一面上配置金屬板或

散熱板，而獲得結構體。

**【0184】** 作為在樹脂薄片上配置金屬板或散熱板之方法，並無特別限制，而可使用一般所用之方法。可列舉例如：將金屬板或散熱板貼合於樹脂薄片的至少其中一面上之方法。作為貼合方法，可為藉由樹脂薄片所含之樹脂成分進行黏著之方法，亦可為在樹脂薄片表面塗佈有油脂之黏著方法。此等方法，可視必要的物理性質、使用樹脂薄片結構體所構成的半導體裝置的形態等，而適當分開使用。作為具體之貼合方法，可列舉：壓製法、層合法等。壓製法及層合法的條件，可視樹脂薄片的構成而適當選擇。

**【0185】** 又，樹脂薄片結構體，亦可在前述樹脂薄片的其中一面上具有金屬板或散熱板，而在另一面上具有黏附體。將樹脂薄片結構體進行熱處理，使樹脂薄片結構體所含之樹脂薄片硬化，可藉此形成下述特徵之樹脂薄片結構體硬化物：黏附體與金屬板或散熱板間之熱傳導性優異。

**【0186】** 作為黏附體，並未特別限制。作為黏附體的材質，可列舉：金屬、樹脂、陶瓷、該等的混合物之複合材料等。

**【0187】** <樹脂薄片結構體硬化物及其製造方法>

本發明的樹脂薄片結構體硬化物，為前述樹脂薄片結構體的熱處理物。樹脂薄片結構體硬化物的製造方法具有下述步驟：在前述樹脂薄片的至少其中一面上配置金屬板或散熱板，而獲得樹脂薄片結構體之步驟；及，對前述樹脂薄片結構體施予熱，而使前述樹脂薄片硬化之步驟。亦可視需要而包含其他步驟。

【0188】 作為在樹脂薄片上配置金屬板或散熱板之方法，並無特別限制，而可使用一般所用之方法。作為配置金屬板或散熱板之方法，可列舉：將金屬板或散熱板貼合於樹脂薄片的至少其中一面上之方法。作為貼合方法，可列舉：壓製法、層合法等。壓製法及層合法的條件，可視樹脂薄片的構成而適當選擇。

【0189】 樹脂薄片結構體硬化物的製造方法，亦較佳是在包含下述步驟：獲得樹脂薄片結構體之步驟後，將樹脂薄片結構體進行加熱加壓，而使第四填料變形或依附金屬板或散熱板之壓製步驟。壓製步驟之加熱加壓方法，並未特別限制，可列舉例如：使用壓製裝置、層合裝置、金屬輥壓裝置、真空壓製裝置等而進行加熱加壓之方法。

【0190】 進行加熱加壓之條件，例如，可設為溫度 80℃ 以上且 200℃ 以下，壓力 1MPa 以上 100MPa 以下，處理時間 0.1 分鐘以上且 360 分鐘以下，較佳是設為溫度 100℃ 以上且 190℃ 以下，壓力 2MPa 以上 80MPa 以下，處理時間 0.5 分鐘以上且 240 分鐘以下。又，加熱加壓處理，亦可在大氣壓(常壓下)進行，但是較佳是在減壓下進行。作為減壓條件，較佳是 30000Pa 以下，更佳是 10000Pa 以下。

【0191】 樹脂薄片結構體硬化物的製造方法中，在獲得樹脂薄片結構體之步驟後，進行加熱處理而使樹脂薄片硬化。藉由進行樹脂薄片結構體的加熱處理，更加提升熱傳導性。樹脂薄片結構體的加熱處理，例如，可在 120℃ 以上且 250℃ 以下，10 分鐘以上且 300 分鐘以下之條件下進行。又，樹脂薄

片結構體的加熱處理條件，從熱傳導性的觀點而言，較佳是包含硬化物容易形成高次結構之溫度。例如，樹脂薄片結構體的加熱處理，更佳是進行下述條件的至少 2 階段加熱：100℃ 以上且 160℃ 以下和 160℃ 以上且 250℃ 以下，進而更佳是在上述溫度範圍內，進行 2 階段以上的多階段加熱。

**【0192】** < 半導體裝置 >

本發明的半導體裝置具備：半導體元件；及，前述樹脂薄片硬化物，其被配置於前述半導體元件上。半導體裝置亦可視需要而進而具有其他構件。作為半導體元件，並無特別限制，而可使用一般所用之半導體元件。作為半導體元件，具體而言，可列舉：IGBT、閘流體(thyristor)等功率半導體；LED 元件等。以下，一面參照圖式一面說明半導體裝置的構成例。

**【0193】** 第 4 圖～第 9 圖所示為使用樹脂薄片硬化物所構成的功率半導體裝置的構成例。在各圖中，相同符號有時省略說明。

第 4 圖是表示功率半導體裝置 100 的構成例的概略剖面圖，該功率半導體裝置 100 由下述部分所構成：功率半導體元件 110；銅板 104，其經由(隔著)焊料層 112 而配置；本發明的樹脂薄片硬化物 102；及，散熱基座 106，其經由油脂層 108 而配置於水冷套 120 上。包含功率半導體元件 110 之發熱體，是經由樹脂薄片硬化物 102 而與散熱構件接觸，藉此，而有效率地進行散熱。再者，可使用具有熱傳導性之銅、鋁等而構成散熱基座 106。又，作為功率半導體元件，可列舉：

IGBT、閘流體等。功率半導體元件 110 是經由配線構件 114 而與外部端子連接。

**【0194】** 第 5 圖是表示功率半導體裝置 150 的構成例的概略剖面圖，該功率半導體裝置 150 是在功率半導體元件 110 的兩面上配置冷卻構件而構成。功率半導體裝置 150 中，配置於功率半導體元件 110 的頂面之冷卻構件，是包含 2 層銅板 104 而構成，該 2 層銅板 104 是經由(隔著)焊料層 112 而設置。可藉由該構成，更有效地抑制晶片破裂及焊料破裂的產生。第 5 圖中，配置於距離功率半導體元件 110 較遠側之銅板 104，是經由樹脂薄片硬化物 102 及油脂層 108 而連接水冷套 120。另一方面，配置於功率半導體元件 110 的底面之冷卻構件中，其中一層的銅板 104 是經由樹脂薄片硬化物 102 及油脂層 108 而連接水冷套 120。又，在樹脂薄片硬化物 102 的油脂層 108 側之面，亦可黏著有銅箔、鋁箔等。第 5 圖中，樹脂薄片硬化物 102 與水冷套 120 是經由油脂層 108 而配置，但是樹脂薄片硬化物 102 與水冷套 120 亦可用直接接觸的方式來進行配置。

**【0195】** 第 6 圖是表示功率半導體裝置 200 的構成例的概略剖面圖，該功率半導體裝置 200 是在功率半導體元件 110 的兩面上配置冷卻構件而構成。功率半導體裝置 200 中，配置於功率半導體元件 110 的兩面之冷卻構件，是分別包含 1 層銅板 104 而構成。又，在樹脂薄片硬化物 102 的油脂層 108 側之面，亦可黏著有銅箔、鋁箔等。第 6 圖中，樹脂薄片硬化物 102 與水冷套 120 是經由油脂層 108 而配置，但是樹脂

薄片硬化物 102 與水冷套 120 亦可用直接接觸的方式來進行配置。

【0196】 第 7 圖是表示功率半導體裝置 250 的構成例的概略剖面圖，該功率半導體裝置 250 是在功率半導體元件 110 的兩面上配置冷卻構件而構成。功率半導體裝置 250 中，配置於功率半導體元件 110 的頂面之冷卻構件包含銅板 104 而構成，該銅板 104 是經由焊料層 112 而設置。藉由該構成，更有效地抑制晶片破裂及焊料破裂的產生。又，藉由在模組內含有樹脂薄片硬化物 102，可防止薄片破裂、外界的振動等所造成之影響，並提高可靠性(reliability)。第 7 圖中，配置於頂面及底面之銅板 104 是分別經由樹脂薄片硬化物 102、散熱基座 106 及油脂層 108，而連接水冷套 120。作為散熱基座 106，可列舉：銅箔、鋁箔等。又，功率半導體元件 110 是經由配線構件 114 而與外部端子 116 連接。第 7 圖中，樹脂薄片硬化物 102 與水冷套 120，是經由已配置於樹脂薄片硬化物 102 上之散熱基座 106 及油脂層 108 而配置，但是樹脂薄片硬化物 102 與水冷套 120 亦可用直接接觸的方式來進行配置。

【0197】 第 8 圖是表示功率半導體裝置 300 的構成例的概略剖面圖，該功率半導體裝置 300 是在功率半導體元件 110 的兩面上配置冷卻構件而構成。功率半導體裝置 300 中，配置於功率半導體元件 110 的兩面之冷卻構件，是分別包含 1 層銅板 104 而構成。再者，在功率半導體元件 110 的其中一面，是經由隔片 101 而配置銅板 104。又，藉由在模組內含有樹脂薄片硬化物 102，可防止薄片破裂、外界的振動等所造成

之影響，並提高可靠性。第 8 圖中，銅板 104 是經由樹脂薄片硬化物 102、散熱基座 106 及油脂層 108 而連接水冷套 120。又，功率半導體元件 110 是經由配線構件 114 而連接外部端子 116。第 8 圖中，樹脂薄片硬化物 102 與水冷套 120 是經由下述部分而配置：配置於樹脂薄片硬化物 102 上之散熱基座 106 及油脂層 108，但是樹脂薄片硬化物 102 與水冷套 120 亦可用直接接觸的方式來進行配置。

**【0198】** 第 9 圖是表示功率半導體裝置 350 的構成例的概略剖面圖，該功率半導體裝置 350 是由下述部分所構成：功率半導體元件 110；銅板 104，其經由焊料層 112 而配置；本發明的樹脂薄片硬化物 102；及，散熱基座 106，其經由油脂層 108 而配置於水冷套 120 上。包含功率半導體元件 110 之發熱體，是經由樹脂薄片硬化物 102 而與散熱構件接觸，藉此，有效率地進行散熱。再者，可使用具有熱傳導性的銅、鋁等而構成散熱基座 106。

**【0199】** <LED 裝置>

本發明的 LED 裝置，依序具有 LED 元件、前述樹脂薄片硬化物、及基板。LED 裝置，亦可視需要而進而具有其他構件。作為基板，可列舉：鋁基板。

**【0200】** 第 10 圖～第 13 圖所示為使用本發明的樹脂薄片硬化物而構成的 LED 裝置的構成例。

第 10 圖是表示使用本發明的樹脂薄片硬化物而構成的 LED 燈條(LED light bar)400 的構成的一例的概略剖面圖。LED 燈條 400 依序配置有外殼 138、油脂層 136、鋁基板 134、樹

脂薄片硬化物 132 及 LED 晶片 130，並以螺絲 140 固定而構成。藉由經由樹脂薄片硬化物 132 而將發熱體也就是 LED 晶片 130 配置於鋁基板 134 上，有效率地散熱。

【0201】 第 11 圖是表示 LED 燈泡的發光部 450 的構成例的概略剖面圖。LED 燈泡的發光部 450 依序配置有外殼 138、油脂層 136、鋁基板 134、樹脂薄片硬化物 132、電路層 142 及 LED 晶片 130，並以螺絲 140 固定而構成。又，第 12 圖是表示 LED 燈泡 500 的整體構成的一例的概略剖面圖。構成 LED 燈泡的發光部之外殼 138，是配置於將電源構件 148 內含之封裝樹脂 146 上。

【0202】 第 13 圖是表示 LED 基板 550 的構成的一例的概略剖面圖。LED 基板 550 依序配置有鋁基板 134、樹脂薄片硬化物 132、電路層 142 及 LED 晶片 130 而構成。藉由經由電路層 142 及樹脂薄片硬化物 132 而將發熱體也就是 LED 晶片 130 配置於鋁基板 134 上，有效率地散熱。

【0203】 再者，日本專利申請案 2013-134992 號所揭示內容是以參考全文而納入本說明書中。

本說明書所述之所有文獻、專利申請案、及技術規格，是藉由參照該等文獻、專利申請案、及技術規格，而納入本說明書中，此參照等同於具體且分別記述的情況。

[實施例]

【0204】 以下，藉由實施例更具體地說明本發明，但是本發明並未限定於此等實施例。再者，除非另有說明，「份」及「%」為質量基準。

【0205】 用於樹脂薄片的製作之材料及其簡稱。

(填料)

• AA-18：氧化鋁粒子，商品名稱：AA-18，住友化學股份有限公司(Sumitomo Chemical Co., Ltd.)製造，體積平均粒徑  $18 \mu\text{m}$

• AA-3：氧化鋁粒子，商品名稱：AA-3，住友化學股份有限公司製造，體積平均粒徑  $3 \mu\text{m}$

• AA-04：氧化鋁粒子，商品名稱：AA-04，住友化學股份有限公司製造，體積平均粒徑  $0.4 \mu\text{m}$

• HP：氮化硼粒子，商品名稱：HP40，水島合金鐵股份有限公司(Mizushima Ferroalloy Co., Ltd.)製造，體積平均粒徑  $45 \mu\text{m}$

【0206】 (硬化劑(包含酚醛樹脂))

• CRN：鄰苯二酚間苯二酚酚醛樹脂，日立化成股份有限公司(Hitachi Chemical Techno Service Co.,LTD)製造，數目平均分子量 425，酚化合物的含有率 35%

• BPA：聯苯芳烷基樹脂，AIR WATER INC.製造，型號 HE200C-10

• PN：酚系酚醛樹脂，日立化成股份有限公司製造，型號 HP850N，數目平均分子量 630

• PA：酚芳烷基樹脂，明和化成股份有限公司(Meiwa Plastic Industries, Ltd.)製造，型號 MEH-7800(SS)

• NA：萘酚芳烷基樹脂，新日鐵住金股份有限公司(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION)製

造，型號 SN375

• TPM：三苯甲烷型酚醛樹脂，AIR WATER INC.製造，  
型號 HE910-10

**【0207】**（環氧樹脂）

• PNAP：三苯甲烷型環氧樹脂，商品名稱：EPPN-502H，  
日本化藥股份有限公司(Nippon Kayaku Co., Ltd.)製造

• BIS-A/F：雙酚 A/F 混合型環氧樹脂，型號 ZX-1059，  
新日鐵住金股份有限公斯製造

• BPE：聯苯酚型環氧樹脂，型號 YL6121H，三菱化  
學股份有限公司(Mitsubishi Chemical Corporation)製造

**【0208】**（添加劑）

• TPP：三苯磷(硬化催化劑，和光純藥工業股份有限  
公司(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)製造)

• PAM：3-苯胺基丙基三甲氧基矽烷(矽烷耦合劑，商  
品名稱：KBM-573，信越化學股份有限公司(Shin-Etsu  
Chemical Co., Ltd.)製造)

**【0209】**（有機溶劑）

• CHN：環己酮(和光純藥工業股份有限公司製造，1  
級)

**【0210】**（支撐體）

• PET 薄膜：商品名稱：A31，帝人杜邦薄膜股份有限  
公司(Teijin DuPont Films Japan Limited)製造

• 銅箔：商品名稱：GTS 080，古河電氣工業股份有限  
公司(Furukawa Electric Co., Ltd.)製造，厚度 80  $\mu$  m

**【0211】** < 合成例 >

## (酚醛樹脂的合成)

在氮氣氛下將間苯二酚 105g 及鄰苯二酚 5g 作為酚化合物單體，將草酸 0.11g(對單體比 0.1%)作為催化劑，以及將甲醇 15g 作為溶劑，分別量取至分離式燒瓶內後，攪拌內容物，一面以使其為 40℃ 以下的方式，以油浴進行冷卻，一面添加甲醛 30g。經 2 小時攪拌後，使油浴溫度為 100℃，一面加溫一面減壓蒸餾去除水及甲醇。確認不再蒸餾出水及甲醇後，以酚醛樹脂的含有率為 35%之方式添加 CHN，而獲得鄰苯二酚間苯二酚酚醛樹脂(CRN)。

**【0212】** 藉由將所得之生成物以 GCP 進行分子量測定，定量其數目平均分子量及單體含有比率。又，測定所得之生成物的 NMR 光譜，確認其包含以通式(I)所表示的結構單元。再者，GCP 測定及 NMR 測定的條件如後所述。

**【0213】** < 實施例 1 >

## (樹脂薄片的調配)

將氧化鋁粒子混合物(AA-18：AA-3：AA-04；體積基準混合比 1.0：1.0：1.0)29.94 份、HP 38.6 份(相對於 AA-04 之體積基準比 7.0)、矽烷耦合劑(PAM)0.069 份、作為環氧樹脂的硬化劑之 CRN 5.72 份及 BPA 1.28 份、及 CHN 15.5 份，進行混合。確認混合均勻後，進而添加 PNAP 4.37 份、BIS-A/F 4.42 份及 TPP 0.1 份作為環氧樹脂單體並混合後，進行球磨粉碎 20~40 小時，而獲得樹脂層形成用塗佈液作為樹脂組成物。再者，樹脂組成物的全固形體積中的填料含有率為約 70

體積%。

【0214】 將單面經脫模處理之 PET(聚乙烯對苯二甲酸酯)薄膜(厚度  $50\ \mu\text{m}$ ，帝人杜邦薄膜股份有限公司製造，A31；以下亦僅稱為「PET 薄膜」)作為支撐體，並使用刮刀式塗佈機(comma coater，HIRANO TECSEED Co.,Ltd.製造)，以厚度為約  $150\ \mu\text{m}$  之方式，將樹脂層形成用塗佈液塗佈於該脫模處理面上，而形成塗佈層。以  $100^\circ\text{C}$  的箱型烘箱乾燥 5 分鐘，形成樹脂薄片(以下，亦稱為「A 階段薄片」)，該樹脂薄片在 PET 薄膜上形成有 A 階段狀態樹脂層。

【0215】 使用 2 片上述所得之樹脂薄片，並以其樹脂層彼此相向的方式重疊。使用熱壓製裝置(熱板  $150^\circ\text{C}$ ，壓力  $10\text{MPa}$ ，處理時間 1 分鐘，真空度  $1\text{kPa}$  以下)，進行加熱加壓處理而將其貼合，而獲得平均厚度為  $198\ \mu\text{m}$  之 B 階段狀態樹脂薄片(以下，亦稱為「B 階段薄片」)。

【0216】 (樹脂薄片構造硬化物的製作)

從上述所得之 B 階段薄片的兩面將 PET 薄膜剝離，並將  $80\ \mu\text{m}$  厚的銅箔(古河電氣工業股份有限公司製造，厚度  $80\ \mu\text{m}$ ，GTS 級)各自重疊於該兩面後，進行壓製處理。壓製處理條件設為熱板溫度  $165^\circ\text{C}$ ，真空度  $1\text{kPa}$  以下，壓力  $10\text{MPa}$ ，處理時間 3 分鐘。進而在箱型烘箱中，依序以  $140^\circ\text{C}$  2 小時、 $165^\circ\text{C}$  2 小時、 $190^\circ\text{C}$  2 小時，進行加熱處理，藉此，獲得兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 1。

【0217】 <實施例 2>

使用氧化鋁粒子混合物(AA-18：AA-3：AA-04；體積基

準混合比 0.5 : 1.0 : 1.0)25.5 份及 HP 42.3 份(相對於 AA-04 之體積基準比 7.5)，進而將其他成分的含量變更爲表 1 所示之量，此外則以與實施例 1 相同方式進行，而分別獲得 A 階段狀態樹脂薄片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 2。

**【0218】** < 實施例 3 >

氧化鋁粒子混合物(AA-18 : AA-3 : AA-04 ; 體積基準混合比 2.0 : 1.0 : 1.0)38.2 份及 HP 31.7 份(相對於 AA-04 之體積基準比 6.0)，進而將其他成分的含量變更爲表 1 所示之量，此外則以與實施例 1 相同方式進行，而分別獲得 A 階段狀態樹脂薄片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 3。

**【0219】** < 實施例 4 >

氧化鋁粒子混合物(AA-18 : AA-3 : AA-04 ; 體積基準混合比 2.6 : 2.4 : 1.0)52.8 份及 HP 19.5 份(相對於 AA-04 之體積基準比 4.0)，進而將其他成分的含量變更爲表 1 所示之量，此外則以與實施例 1 相同方式進行，而分別獲得 A 階段狀態樹脂薄片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 4。

**【0220】** < 實施例 5 >

氧化鋁粒子混合物(AA-18 : AA-3 : AA-04 ; 體積基準混合比 3.6 : 2.4 : 1.0)59.3 份及 HP 14.0 份(相對於 AA-04 之體積基準比 3.0)，此外則以與實施例 1 相同方式進行，而分別獲得 A 階段狀態樹脂薄片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設

置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 5。

【0221】 < 實施例 6 >

僅使用 BPE 8.89 份作為環氧樹脂，並使用 CRN 5.59 份及 BPA 1.22 份，此外則以與實施例 1 相同方式進行，而分別獲得 A 階段狀態樹脂薄片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 6。

【0222】 < 實施例 7 >

僅使用 BPE 8.51 份作為環氧樹脂，並使用 CRN 5.35 份及 BPA 1.17 份，此外則以與實施例 3 相同方式進行，而分別獲得 A 階段狀態樹脂薄片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 7。

【0223】 < 實施例 8 >

使用刮刀式塗佈機，以厚度為約  $140\ \mu\text{m}$  之方式，將實施例 7 所得之樹脂層形成用塗佈液，塗佈於厚度  $80\ \mu\text{m}$  的銅箔上，而形成塗佈層。以  $100^\circ\text{C}$  箱型烘箱乾燥 5 分鐘，而形成樹脂薄片(A 階段薄片)，該樹脂薄片在銅箔上形成有 A 階段狀態樹脂層。又，以厚度為約  $140\ \mu\text{m}$  之方式，塗佈於 PET 薄膜上的脫模面上，以  $100^\circ\text{C}$  箱型烘箱乾燥 5 分鐘，而在 PET 薄膜上形成 A 階段狀態樹脂薄片。

【0224】 使用 1 片上述所得之在銅箔上形成有樹脂層之 A 階段薄片，和 1 片在 PET 薄膜上形成有樹脂層之 A 階段薄片，並以其樹脂層彼此相向的方式重疊。使用熱壓製裝置(熱板  $150^\circ\text{C}$ ，壓力 10MPa，處理時間 1 分鐘，真空度 1kPa 以下)，進行加熱加壓處理而將其貼合，而獲得平均厚度為  $193\ \mu\text{m}$  之

B 階段狀態樹脂薄片(B 階段薄片)。

**【0225】** (樹脂薄片結構體硬化物的製作)

從上述所得之 B 階段薄片的其中一面將 PET 薄膜剝離，將 80  $\mu$  m 厚的銅箔(古河電氣工業股份有限公司製造，厚度 80  $\mu$  m，GTS 級)重疊於剝離面後，進行壓製處理。壓製步驟條件設為熱板溫度 165°C，真空度 1kPa 以下，壓力 10MPa，處理時間 3 分鐘。在箱型烘箱中，依序以 140°C 2 小時、165°C 2 小時、190°C 2 小時，進行加熱處理，藉此，獲得兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 8。

**【0226】** < 實施例 9 >

使用氧化鋁粒子混合物(AA-18：AA-3：AA-04；體積基準混合比 4.6：3.4：1.0)85.97 份及 HP 5.28 份(相對於 AA-04 之體積基準比 1.0)，進而將其他成分的含量變更爲表 1 所示之量，此外則以與實施例 1 相同方式進行，而分別獲得 A 階段狀態樹脂薄片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 9。

**【0227】** < 比較例 1 >

(樹脂薄片的調配)

將氧化鋁粒子混合物(AA-18：AA-3：AA-04；體積基準混合比 6.6：2.4：1.0)76 份、矽烷耦合劑(PAM；KBM-573)0.076 份、作爲環氧樹脂的硬化劑之 CRN 的 CHN 溶液 4.36 份(固形成分 50%)及 BPA 0.95 份、及 CHN 11.8 份，進行混合。確認混合均勻後，進而添加 PNAP 3.33 份、BIS-A/F 3.37 份及 TPP 0.08 份作爲環氧樹脂單體並混合後，進行球磨粉碎 20~

40 小時，而獲得熱傳導層形成用塗佈液作為樹脂組成物。

【0228】 使用刮刀式塗佈機(HIRANO TECSEED Co.,Ltd.製造)，以厚度為約  $110\ \mu\text{m}$  之方式，將熱傳導層形成用塗佈液塗佈於 PET 薄膜的脫模面上，而形成塗佈層。以  $100^\circ\text{C}$  的箱型烘箱乾燥 15 分鐘，在 PET 薄膜上形成樹脂層而獲得 A 階段狀態樹脂薄片(A 階段薄片)。使用 2 片上述所得之 A 階段薄片，並以其樹脂層彼此相向的方式重疊。進行壓製處理，在溫度  $130^\circ\text{C}$ 、壓力  $1\text{MPa}$ 、真空度  $1\text{kPa}$  以下、時間 15 秒鐘的條件下進行貼合後，將 PET 薄膜剝離，而獲得厚度為  $192\ \mu\text{m}$  之 B 階段狀態樹脂薄片(B 階段薄片)。

【0229】 (樹脂薄片結構體硬化物的製作)

從上述所得之 B 階段薄片的兩面將 PET 薄膜剝離，將  $80\ \mu\text{m}$  厚的銅箔(古河電氣工業股份有限公司製造，厚度  $80\ \mu\text{m}$ ，GTS 級)重疊於該兩面後，進行壓製處理。壓製步驟條件設為熱板溫度  $165^\circ\text{C}$ ，真空度  $1\text{kPa}$  以下，壓力  $10\text{MPa}$ ，處理時間 3 分鐘。之後，在箱型烘箱中，依序以  $140^\circ\text{C}$  2 小時、 $165^\circ\text{C}$  2 小時、 $190^\circ\text{C}$  2 小時，進行加熱處理，藉此，獲得兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 C1。

【0230】 <比較例 2>

將氧化鋁粒子混合物(AA-3：AA-04；體積基準混合比 2.4：1.0)33.3 份、HP 35.8 份(對於 AA-04 之體積基準混合比 6.6)、矽烷耦合劑(PAM；KBM-573)0.069 份、作為環氧樹脂的硬化劑之 CRN 的 CHN 溶液 5.62 份(固形成分 50%)及 BPA 1.23 份、及 CHN 15.2 份，進行混合。確認混合均勻後，進而

添加 PNAP 4.29 份、BIS-A/F 4.34 份及 TPP 0.10 份作為環氧樹脂單體並混合，此外則以與比較例 1 相同方式進行，而分別獲得 A 階段狀態樹脂薄片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 C2。

**【0231】** < 比較例 3 >

將氧化鋁粒子混合物(AA-18：AA-3；對於全填料體積之體積基準混合比 36 體積%：24 體積%)52.8 份、HP 19.45 份(對於全填料體積之體積基準混合比 40 體積%)、矽烷耦合劑(PAM；KBM-573)0.072 份、作為環氧樹脂的硬化劑之 CRN 的 CHN 溶液 5.04 份(固形成分 50%)及 BPA 1.10 份、及 CHN 13.6 份，進行混合。確認混合均勻後，進而將 PNAP 3.85 份、BIS-A/F 3.90 份及 TPP 0.09 份添加作為環氧樹脂單體並混合，其他則以與比較例 1 相同方式進行，而分別獲得 A 階段狀態樹脂薄片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 C3。

**【0232】** < 比較例 4 >

將氧化鋁粒子混合物(AA-18：AA-04；對於全填料體積之體積基準混合比 36 體積%：24 體積%)52.8 份、HP 19.45 份(對於全填料體積之體積基準混合比 40 體積%)、矽烷耦合劑(PAM；KBM-573)0.072 份、作為環氧樹脂的硬化劑之 CRN 的 CHN 溶液 5.04 份(固形成分 50%)及 BPA 1.10 份、及 CHN 13.6 份，進行混合。確認混合均勻後，進而將 PNAP 3.85 份、BIS-A/F 3.90 份及 TPP 0.09 份添加作為環氧樹脂單體並混合，其他則以與比較例 1 相同方式進行，而分別獲得 A 階段狀態樹脂薄

片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 C4。

**【0233】** < 比較例 5 >

將氧化鋁粒子混合物(AA-18：AA-3：AA-04；體積基準混合比 2.6：2.4：1.0)54.2 份、HP 20.0 份(對於 AA-04 之體積基準混合比 4.0)、矽烷耦合劑 PAM 0.074 份、作為環氧樹脂的硬化劑之 PN 4.50 份、及 CHN 14.0 份，進行混合。確認混合均勻後，進而將 PNAP 3.56 份、BIS-A/F 3.61 份及 TPP 0.093 份添加作為環氧樹脂單體並混合後，進行球磨粉碎 20~40 小時，而獲得熱傳導層形成用塗佈液作為樹脂組成物。

**【0234】** 使用刮刀式塗佈機(HIRANO TECSEED Co.,Ltd.製造)，以厚度為約 110  $\mu\text{m}$  之方式，將熱傳導層形成用塗佈液塗佈於 PET 薄膜的脫模面上，並以 100°C 的箱型烘箱乾燥 15 分鐘，而在 PET 薄膜上形成樹脂層。使用 2 片上述所得之形成有熱傳導層之塗佈薄膜，並以其樹脂層彼此相向的方式重疊。使用層合機，在溫度 150°C，壓力 10MPa，真空度 1kPa 以下，時間 15 秒鐘的條件下進行貼合後，將 PET 薄膜剝離，而獲得厚度為 198  $\mu\text{m}$  之 B 階段狀態樹脂薄片。

**【0235】** (樹脂薄片結構體硬化物的製作)

從上述所得之 B 階段薄片的兩面將 PET 薄膜剝離，將 80  $\mu\text{m}$  厚的銅箔(古河電氣工業股份有限公司製造，厚度 80  $\mu\text{m}$ ，GTS 級)重疊於該兩面後，進行壓製處理。壓製步驟條件設為熱板溫度 165°C，真空度 1kPa 以下，壓力 10MPa，處理時間 3 分鐘。在箱型烘箱中，依序以 140°C 2 小時、165°C 2

小時、190°C 2 小時，進行加熱處理，藉此，獲得兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 C5。

**【0236】** < 比較例 6 >

將 PA 5.93 份作為環氧樹脂的硬化劑、將 PNAP 2.85 份及 BIS-A/F 2.88 份作為環氧樹脂單體，此外則以與比較例 5 相同方式進行，而獲得兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 C6。

**【0237】** < 比較例 7 >

將 NA 4.34 份作為環氧樹脂的硬化劑、將 PNAP 3.64 份及 BIS-A/F 3.69 份作為環氧樹脂單體，此外則以與比較例 5 相同方式進行，而獲得兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 C7。

**【0238】** < 比較例 8 >

將 TPM 4.42 份作為環氧樹脂的硬化劑，將 PNAP 3.60 份及 BIS-A/F 3.64 份作為環氧樹脂單體，此外則以與比較例 5 相同方式進行，而獲得兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 C8。

**【0239】** < 比較例 9 >

將氧化鋁粒子混合物(AA-18：AA-3：AA-04；體積基準混合比 2.6：2.4：1.0)54.2 份、HP 20.0 份(對於 AA-04 之體積基準混合比 4.0)、矽烷耦合劑(PAM；KBM-573) 0.074 份、作為環氧樹脂的硬化劑之 BPA 6.32 份、及 CHN 14.0 份，進行混合。確認混合均勻後，進而將 PNAP 2.66 份、BIS-A/F 2.69 份及 TPP 0.099 份添加作為環氧樹脂單體並混合，此外則以與

比較例 1 相同方式進行，而分別獲得 A 階段狀態樹脂薄片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 C9。

**【0240】** <比較例 10>

將氧化鋁粒子混合物(AA-18：AA-3：AA-04；體積基準混合比 2.6：2.4：1.0)54.2 份、HP 20.0 份(對於 AA-04 之體積基準混合比 4.0)、矽烷耦合劑(PAM；KBM-573) 0.074 份、作為環氧樹脂的硬化劑之 PN 1.34 份及 BPA 5.35 份、及 CHN 14.8 份，進行混合。確認混合均勻後，進而將 PNAP 2.80 份、BIS-A/F 2.84 份及 TPP 0.099 份添加作為環氧樹脂單體並混合，此外則以與比較例 1 相同方式進行，而分別獲得 A 階段狀態樹脂薄片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 C10。

**【0241】** <評估>

上述所得之 CRN、A 階段狀態樹脂薄片、B 階段狀態樹脂薄片及 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物，進行以下評估。評估結果如表 1~表 2 所示。再者，表 1~表 2 的樹脂組成物之數值的單位為質量份。

**【0242】** (GPC 測定)

將上述合成例所得之 CRN 溶解於四氫呋喃(液相層析用)，並通過 PTFE 製過濾器(KURABO INDUSTRIES LTD.製造，HPLC 前處理用，Chromato Disc，型號：13N，孔徑：0.45  $\mu$  m)而去除不溶成分。使用 GPC(由下述部分串聯而成：泵浦：L6200 Pump(股份有限公司日立製作所(Hitachi, Ltd.)製

造)；偵檢器：示差折射率偵檢器 L3300 RI Monitor(股份有限公司日立製作所製造)；層析管：TSKgel-G5000HXL 及 TSKgel-G2000HXL(共 2 管，皆為東槽股份有限公司(Tosoh Corporation)製造)。其中，層析管溫度：30℃；溶析液：四氫呋喃；流速：1.0ml/分鐘；標準物質：聚苯乙烯；偵檢器：RI)，以分子量測定來測定其數目平均分子量。同時，藉由 NMR 測定算出 CRN 所含之單體的含有比率。

#### 【0243】 (NMR 測定)

將上述合成例所得之 CRN 溶解於氘代二甲基亞砜(DMSO-d<sub>6</sub>)，並使用質子核磁共振法(<sup>1</sup>H-NMR)(Bruker Corporation 製造，AV-300(300MHz))，而測定其 <sup>1</sup>H-NMR 光譜。化學位移(chemical shift)的基準是以內部基準物質之四甲矽烷作為 0ppm。

#### 【0244】 (樹脂薄片硬化物的熱傳導率)

使用過硫酸鈉溶液，從上述所得之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物，蝕刻而去除銅箔。將此樹脂薄片結構體硬化物切割為邊長 10mm 的正方形，並藉由石墨噴塗進行黑化處理，使用 NETZSCH Company 製造 Nanoflash LFA447 型測定熱擴散係數(thermal diffusivity)。

測定條件設為測定溫度 25±1℃，測定電壓 270V，振幅 5000，脈衝寬度 0.06ms。

由下述三者之乘績算出熱傳導率：上述所測定之熱擴散係數、以阿基米德法(Alfa Mirage Co., Ltd.製造之電子比重計，SD-200L)測定之密度、及藉由 DSC(PerkinElmer, Inc.製

造之差示量熱計，Pyris1)測定之比熱。

**【0245】** (剝離強度)

(兩面皆具有 PET 薄膜之 B 階段薄片)

從 100mm×100mm×0.2mm 之 B 階段薄片的兩面，剝離 PET 薄膜後，將 100mm×100mm×0.35mm 之銅箔重疊於該兩面，以壓製進行貼合，並進行硬化處理而使其 C 階段化。將其切割為 100mm×25mm 之小片，保護其中一面，並以蝕刻處理去除相反側之銅箔，而製作 100mm×10mm 之銅圖案。以試驗速度 50mm/分鐘，測定溫度 23℃ 的條件，使用股份有限公司島津製作所(SHIMADZU CORPORATION)的 AGC-100 型拉伸此銅圖案，藉此，測定銅箔的剝離強度。一個樣品進行 4 次測定，並以其平均值作為剝離強度。

再者，貼合及硬化處理是依以下方式進行。進行真空熱壓製(熱板溫度 165℃，真空度 1kPa 以下，壓力 4MPa，處理時間 3 分鐘)而將銅板黏著後，在箱型烘箱中，以 140℃ 2 小時、165℃ 2 小時、190℃ 2 小時的階段硬化來進行硬化處理。

**【0246】** (其中一面具有銅箔，而另一面具有 PET 薄膜之 B 階段薄片)

從 100mm×100mm×0.2mm 之其中一面附有銅箔之 B 階段薄片的其中一面，剝離 PET 薄膜後，將 100mm×100mm×0.35mm 之銅箔重疊於此面，以壓製進行貼合，並進行硬化處理而使其 C 階段化。將其切割為 100mm×25mm 之小片，保護先前附在 B 階段薄片上之銅箔，並以蝕刻處理去除相反側之銅箔，而製作 100mm×10mm 之銅圖案。以試驗速度 50mm/分鐘，測

定溫度 23℃ 的條件，使用股份有限公司島津製作所的 AGC-100 型拉伸此銅圖案，藉此，測定銅箔的剝離強度。一個樣品進行 4 次測定，並以其平均值作為剝離強度。

再者，貼合及硬化處理與上述相同。

**【0247】 (A 階段薄片的平均厚度)**

依以下方式測定 A 階段薄片的平均厚度。分別針對各實施例所製作之 2 片 A 階段薄片，將 A 階段薄片以附有支撐體的狀態切出邊長 100mm 的正方形，並以 Mitutoyo Corporation 製造之測微計 IP65 測定 9 點的厚度。假定即使進行 B 階段化仍不會改變支撐體之 PET 薄膜及銅箔的厚度，並將其扣除，而分別求得樹脂層的厚度，並將該樹脂層的厚度的算術平均數作為各樹脂薄片的平均厚度。再者，將 2 片 A 階段薄片的其中一者作為 A 面側樹脂薄片，另一者則作為 B 面側樹脂薄片。

**【0248】 (B 階段薄片的平均厚度)**

依以下方式測定 B 階段薄片的平均厚度。將 B 階段薄片以附有支撐體的狀態切出邊長 100mm 的正方形，並以三豐股份有限公司(Mitutoyo Corporation)製造之測微計 IP65 測定 9 點的厚度。假定即使進行 B 階段化仍不會改變支撐體之 PET 薄膜及銅箔的厚度，並將其扣除，而分別求得樹脂層的厚度，並將該樹脂層的厚度的算術平均數作為樹脂薄片的各平均厚度。

**【0249】 (樹脂薄片硬化物的平均厚度)**

使用過硫酸鈉溶液，從上述所得之 C 階段狀態樹脂薄片

結構體硬化物，蝕刻去除銅箔。藉由上述方式而獲得樹脂薄片硬化物。將樹脂薄片硬化物切出邊長 100mm 的正方形，並以三豐股份有限公司製造之測微計 IP65 測定 9 點的厚度，而將其算術平均值作為樹脂薄片硬化物的平均厚度。

【0250】 [表 1]

項目		實施例									
No		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
質量比	填料	AA-04	9.98	10.2	9.55	8.80	8.47	9.98	9.55	9.55	9.55
		AA-3	9.98	10.2	9.55	21.1	20.3	9.98	9.55	9.55	32.48
		AA-18	9.98	5.10	19.1	22.9	30.5	9.98	19.1	19.1	43.94
		HP	38.6	42.3	31.7	19.5	14.0	38.6	31.7	31.7	5.28
	環氧樹脂	BPE	0	0	0	0	0	8.89	8.51	8.51	0
		PNAP	4.37	4.47	4.18	3.85	3.70	0	0	0	4.18
		BIS-A/F	4.42	4.52	4.23	3.90	3.75	0	0	0	4.23
	硬化劑	CRN	5.72	5.85	5.47	5.04	4.85	5.59	5.35	5.35	5.48
		BPA	1.28	1.28	1.19	1.10	1.06	1.22	1.17	1.17	1.19
		PN	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		PA	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		NA	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		TPM	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	耦合劑	KBM-573	0.069	0.068	0.070	0.072	0.073	0.069	0.070	0.070	0.091
催化劑	TPP	0.10	0.10	0.10	0.09	0.09	0.10	0.099	0.099	0.10	
溶劑	CHN	15.5	15.8	14.8	13.6	13.1	15.5	14.8	14.8	14.8	
A 階段	A 面側樹脂厚度	$\mu\text{m}$	106	108	107	106	107	104	105	107	105
	B 面側樹脂厚度	$\mu\text{m}$	110	109	104	112	109	106	104	107	108
	塗佈基材種類	—	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	銅箔	PET
B 階段	厚度	$\mu\text{m}$	198	201	199	198	200	192	193	193	190
C 階段	厚度	$\mu\text{m}$	192	195	191	194	193	185	188	188	187
	熱傳導係數	W/mK	12.4	14.8	13.6	11.3	8.4	15.4	17.8	17.5	7.2
	剝離強度	kN/m	0.6	0.6	0.8	1.2	1.3	0.8	0.8	0.8	1.6

【0251】 [表 2]

項目		比較例										
No		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
質	填料	AA-04	7.6	9.8	0.0	21.1	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		AA-3	18.2	23.5	21.1	0.0	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7

量比		AA-18	50.2	0.00	31.7	31.7	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	
		HP	0	35.8	19.45	19.45	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
	環氧樹脂		BPE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
			PNAP	3.33	4.29	3.85	3.85	3.56	2.85	3.64	3.60	2.66	2.80
			BIS-A/F	3.37	4.34	3.90	3.90	3.61	2.88	3.69	3.64	2.69	2.84
	硬化劑		CRN	4.36	5.62	5.04	5.04	0	0	0	0	0	0
			BPA	0.95	1.23	1.10	1.10	0	0	0	0	6.32	5.35
			PN	0	0	0	0	4.50	0	0	0	0	1.34
			PA	0	0	0	0	0	5.93	0	0	0	0
			NA	0	0	0	0	0	0	4.34	0	0	0
		TPM	0	0	0	0	0	0	0	4.42	0	0	
耦合劑	KBM-573	0.076	0.069	0.072	0.072	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074		
催化劑	TPP	0.08	0.10	0.09	0.09	0.093	0.093	0.093	0.093	0.099	0.099		
溶劑	CHN	11.8	15.2	13.6	13.6	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.8		
A 階段	A 面側樹脂厚度	$\mu\text{m}$	103	100	105	107	101	100	99	100	98	94	
	B 面側樹脂厚度	$\mu\text{m}$	102	98	105	108	102	97	101	99	99	96	
	塗佈基材種類	—	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	
B 階段	厚度	$\mu\text{m}$	192	194	195	198	190	188	189	188	191	189	
C 階段	厚度	$\mu\text{m}$	189	190	192	197	186	184	187	186	188	184	
	熱傳導係數	W/mK	3.7	10.2	5.3	3.8	9.2	9.4	9.1	8.9	4.2	3.5	
	剝離強度	kN/m	1.2	0.1	0.2	0.1	0.4	0.4	0.1	0.2	1.4	0.9	

【0252】 從表 1 及表 2 可知，由含有具有特定構成之填料及包含具有以通式(I)所表示的結構單元之化合物之酚醛樹脂之樹脂組成物所形成之 B 階段狀態樹脂薄片、及其硬化物亦即 C 階段狀態樹脂薄片硬化物，分別同時具有優異的熱傳導性及黏著強度。

#### 【符號說明】

#### 【0253】

- 1 第 3 填料
- 2 第 4 填料

- 132 樹脂薄片硬化物
- 134 鋁基板

10 金屬基材	136 油脂層
20 樹脂薄片硬化物	138 外殼
22 樹脂薄片硬化物	140 螺絲
24 樹脂薄片硬化物	142 電路層
100 功率半導體裝置	146 封裝樹脂
101 隔片	148 電源構件
102 樹脂薄片硬化物	150 功率半導體裝置
104 銅板	200 功率半導體裝置
106 散熱基座	250 功率半導體裝置
108 油脂層	300 功率半導體裝置
110 功率半導體元件	350 功率半導體裝置
112 焊料層	400 LED 燈條
114 配線構件	450 發光部
116 外部端子	500 LED 燈泡
120 水冷套	550 LED 基板
130 LED 晶片	

### 【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

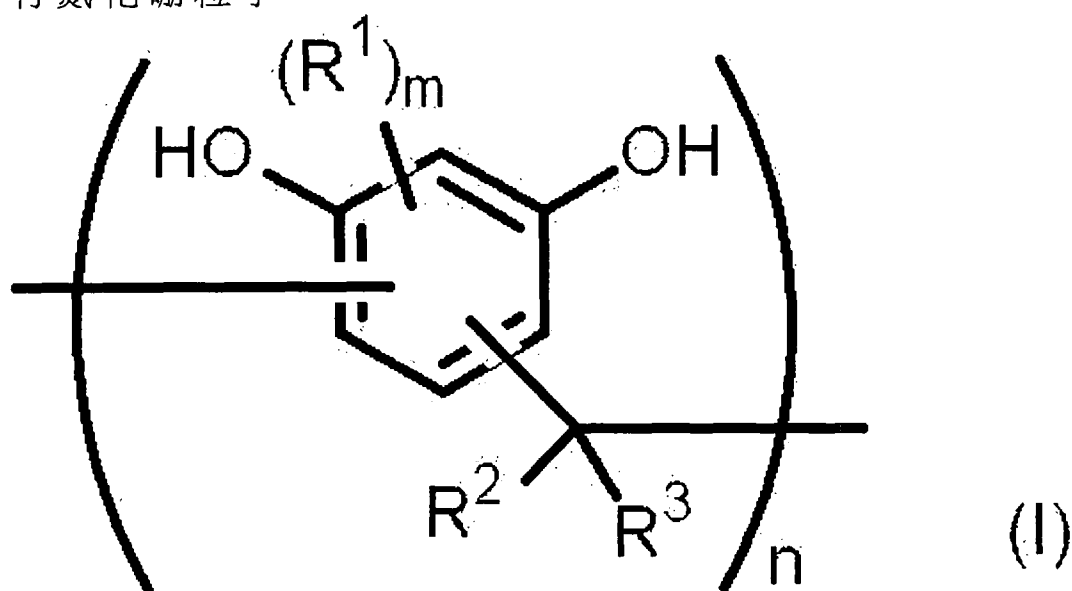
### 【序列表】(請換頁單獨記載)

無

## 申請專利範圍

1. 一種樹脂組成物，其包含：環氧樹脂單體；酚醛樹脂，其包含具有以下述通式(I)所表示的結構單元之化合物；及，填料；

前述填料，在使用雷射繞射法所測定的粒徑分布中，至少具有 4 個波峰，且前述波峰分別存在於下述範圍內：0.01  $\mu\text{m}$  以上且小於 1  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$  以上且小於 10  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$  以上且 50  $\mu\text{m}$  以下、及 20  $\mu\text{m}$  以上且 100  $\mu\text{m}$  以下；其中，存在於 10  $\mu\text{m}$  以上且 50  $\mu\text{m}$  以下的範圍內之波峰含有氧化鋁粒子，存在於 20  $\mu\text{m}$  以上且 100  $\mu\text{m}$  以下的範圍內之波峰則含有氮化硼粒子，



(通式(I)中， $R^1$  表示烷基、芳基或芳烷基； $R^2$  及  $R^3$  分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或芳烷基； $m$  表示 0~2 的數， $n$  表示 1~7 的數； $m$  為 2 時，2 個  $R^1$  可為相同的基，亦可為不同的基)。

2. 一種樹脂組成物，其包含：環氧樹脂單體；酚醛樹脂，其包含具有以下述通式(I)所表示的結構單元之化合物；及，填料；

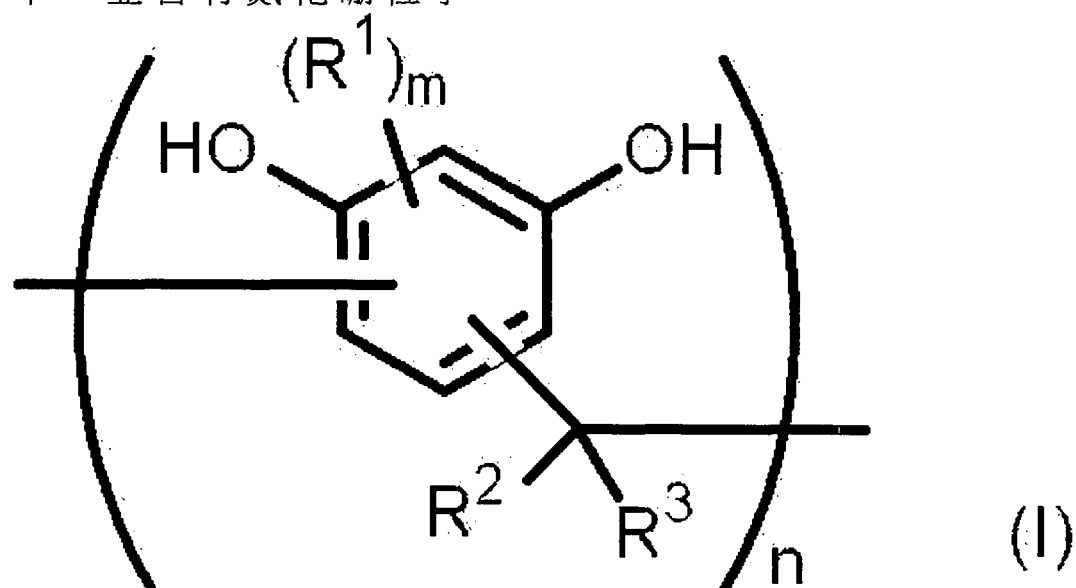
前述填料，其包含：

第一填料，其體積平均粒徑為  $0.01 \mu\text{m}$  以上且小於  $1 \mu\text{m}$ ；

第二填料，其體積平均粒徑為  $1 \mu\text{m}$  以上且小於  $10 \mu\text{m}$ ；

第三填料，其體積平均粒徑為  $10 \mu\text{m}$  以上且  $50 \mu\text{m}$  以下，並含有氧化鋁粒子；及，

第四填料，其體積平均粒徑為  $20 \mu\text{m}$  以上且  $100 \mu\text{m}$  以下，並含有氮化硼粒子；



(通式(1)中， $R^1$  表示烷基、芳基或芳烷基； $R^2$  及  $R^3$  分別獨立表示氫原子、烷基、芳基或芳烷基； $m$  表示  $0 \sim 2$  的數， $n$  表示  $1 \sim 7$  的數； $m$  為  $2$  時， $2$  個  $R^1$  可為相同的基，亦可為不同的基)。

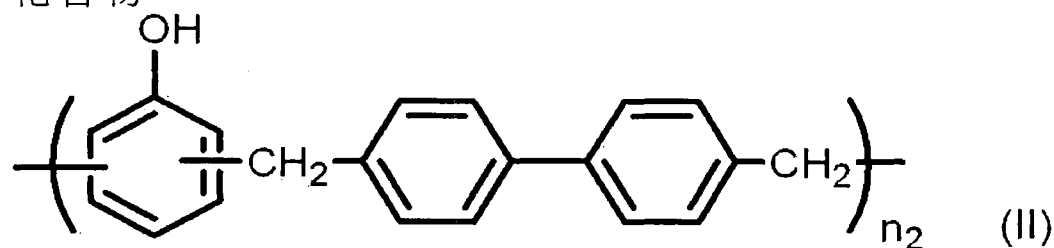
3. 如請求項 2 所述之樹脂組成物，其中，在前述填料的總體積中，前述第三填料及前述第四填料的總含有率為  $60$  體積% 且  $98$  體積% 以下。

4. 如請求項 2 或 3 所述之樹脂組成物，其中，前述第四填料的含量相對於前述第三填料的含量之體積比為 0.1 以上且 5 以下。

5. 如請求項 1~4 中任一項所述之樹脂組成物，其中，在前述填料的總體積中，前述氮化硼粒子的含有率為 30 體積%以上且 90 體積%以下。

6. 如請求項 1~5 中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述酚醛樹脂包含構成酚醛樹脂之酚化合物，且該酚化合物的含有率為 5 質量%以上且 50 質量%以下。

7. 如請求項 1~6 中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述酚醛樹脂進而包含具有以下述通式(II)所表示的結構單元之化合物，



(通式(II)中， $n_2$  表示 1~10 的數)。

8. 一種樹脂薄片，其為如請求項 1~7 中任一項所述之樹脂組成物的薄片狀成形物，且平均厚度為  $40 \mu\text{m}$  以上且  $250 \mu\text{m}$  以下。

9. 如請求項 8 所述之樹脂薄片，其為下述兩者的疊層體：

第一樹脂層，其由如請求項 1~7 中任一項所述之樹脂組成物所形成；及，

第二樹脂層，其由如請求項 1~7 中任一項所述之樹脂組成物所形成。

10. 如請求項 9 所述之樹脂薄片，其在前述疊層體的其中一面上進而具有金屬箔，且在另一面上進而具有保護薄膜。

11. 一種樹脂薄片硬化物，其為如請求項 8~10 中任一項所述之樹脂薄片的熱處理物。

12. 一種樹脂薄片結構體，其具有：如請求項 8 或 9 所述之樹脂薄片；及，金屬板或散熱板，其被配置於前述樹脂薄片的至少其中一面上。

13. 一種樹脂薄片結構體硬化物，其為如請求項 12 所述之樹脂薄片結構體的熱處理物。

14. 一種樹脂薄片結構體硬化物的製造方法，其具有下述步驟：

在如請求項 8 或 9 所述之樹脂薄片的至少其中一面上配置金屬板或散熱板，而獲得樹脂薄片結構體；及，

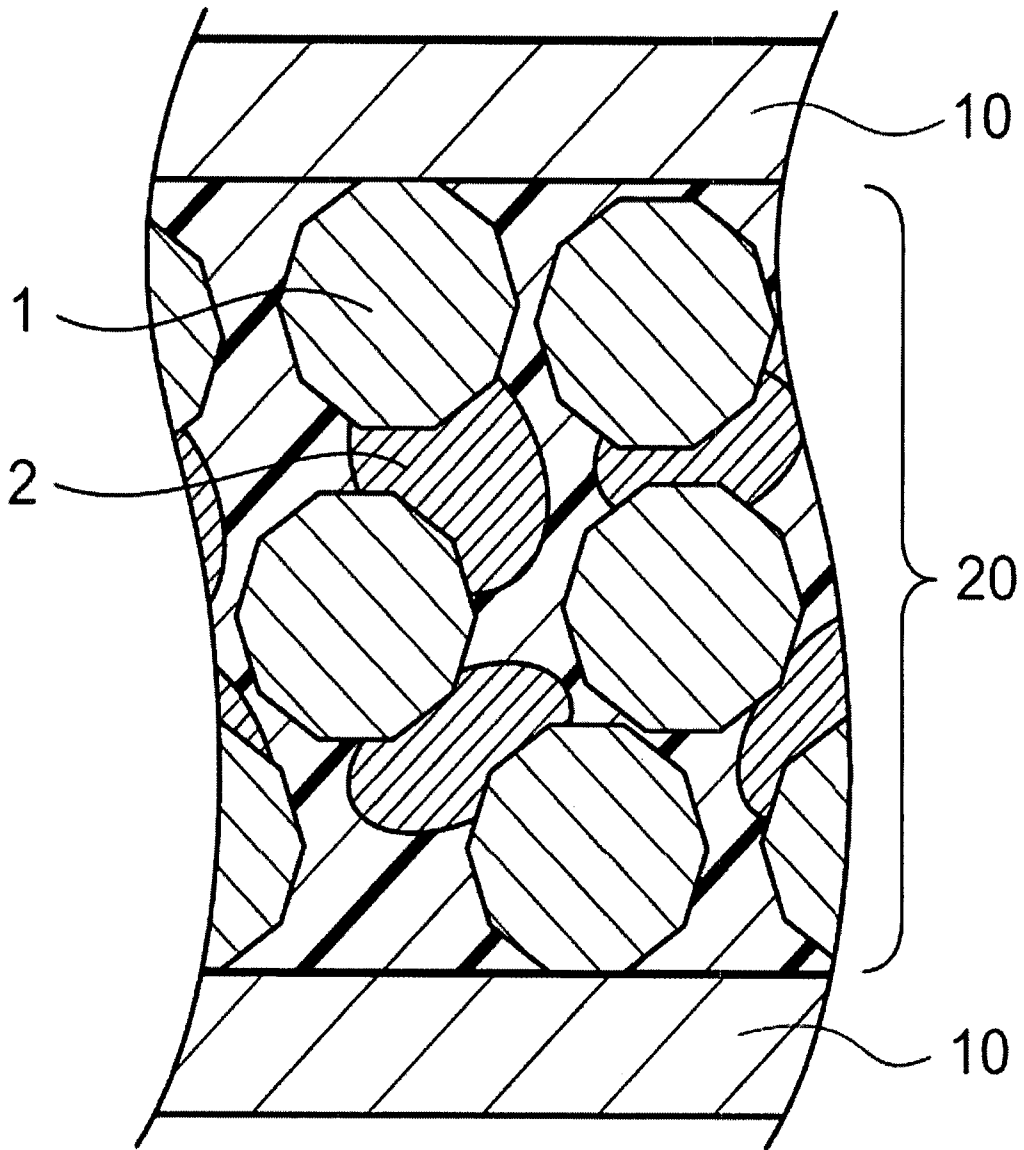
對前述樹脂薄片結構體施予熱，而使前述樹脂薄片硬化。

15. 一種半導體裝置，其具備：半導體元件；及，如請求項 11 所述之樹脂薄片硬化物，其被配置於前述半導體元件上。

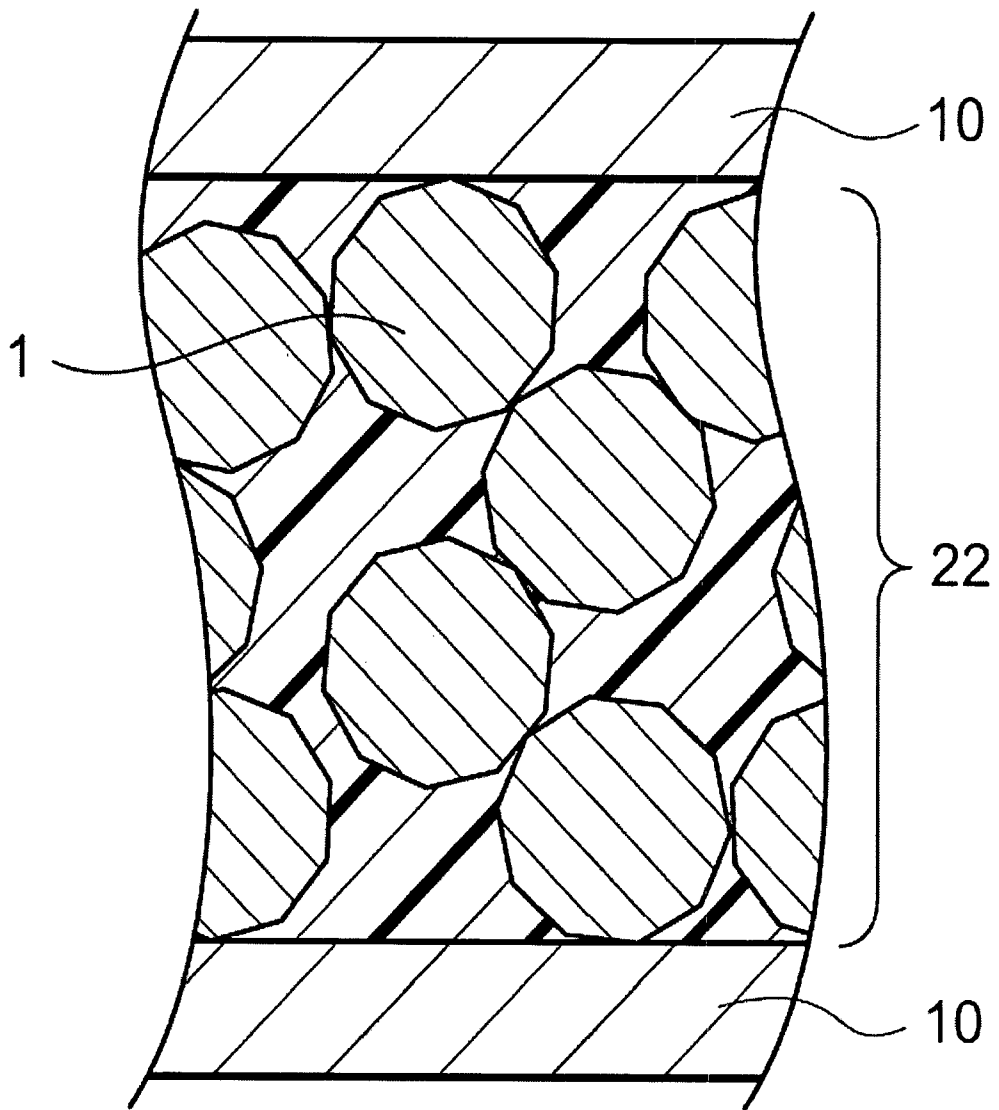
16. 一種 LED 裝置，其依序具有 LED 元件、如請求項 11 所述之樹脂薄片硬化物、及基板。

圖式

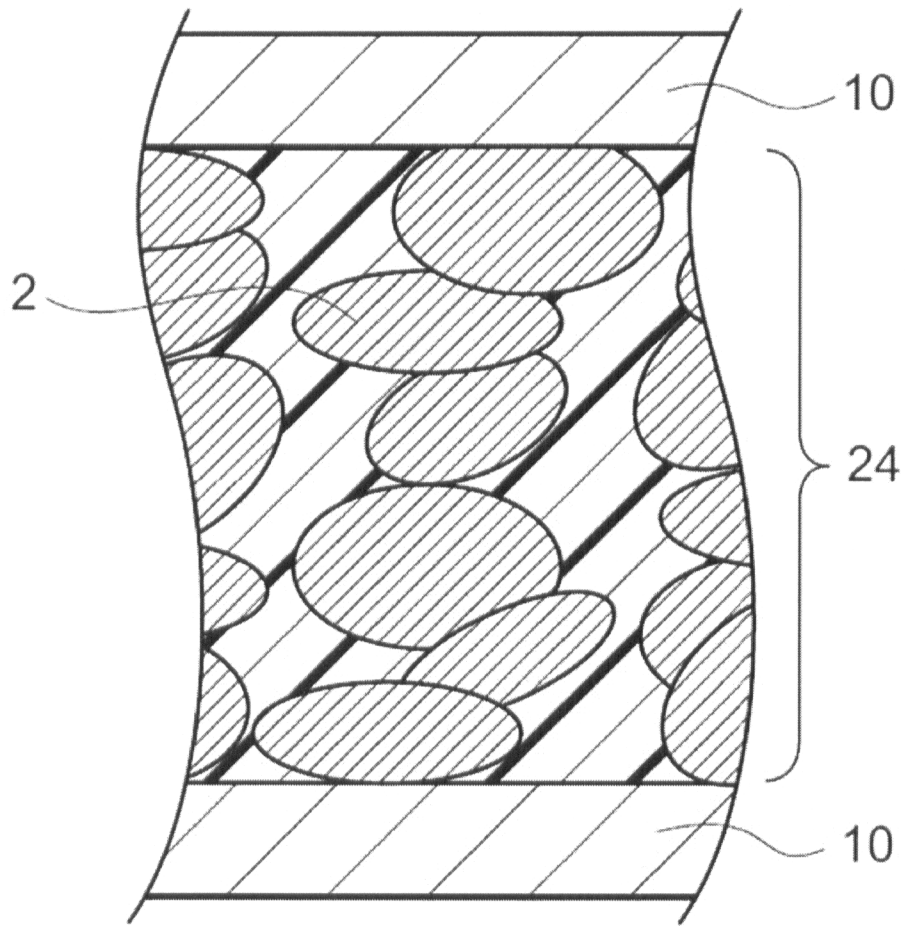
第1圖



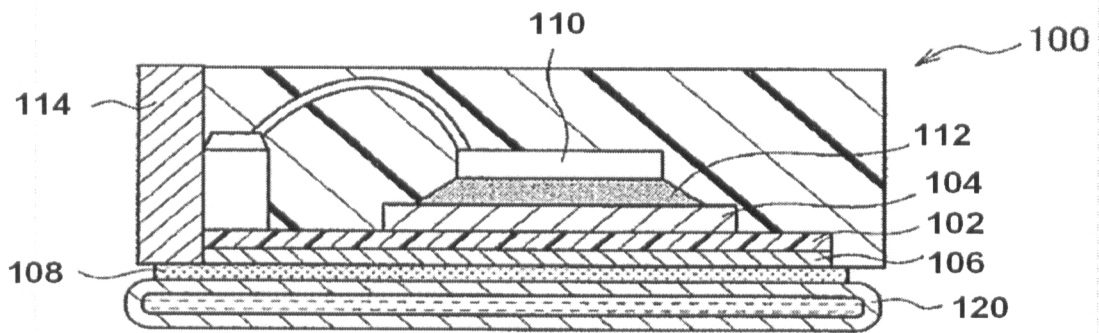
第2圖



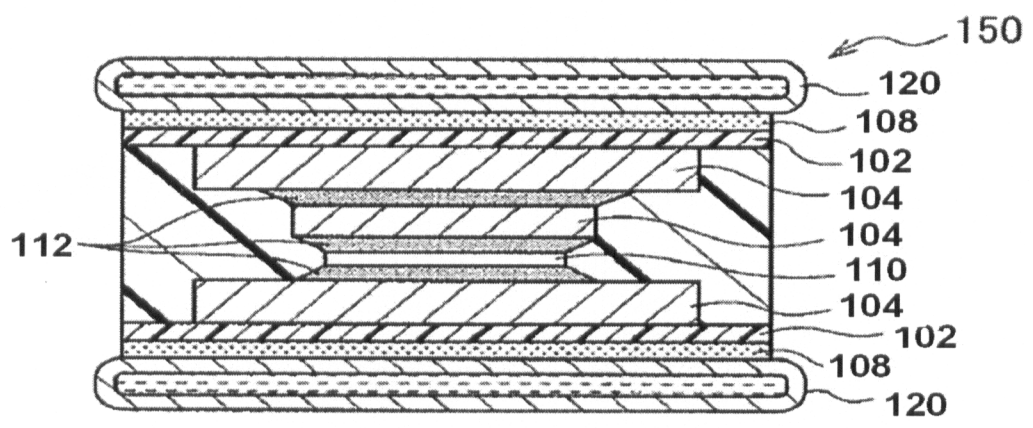
第3圖



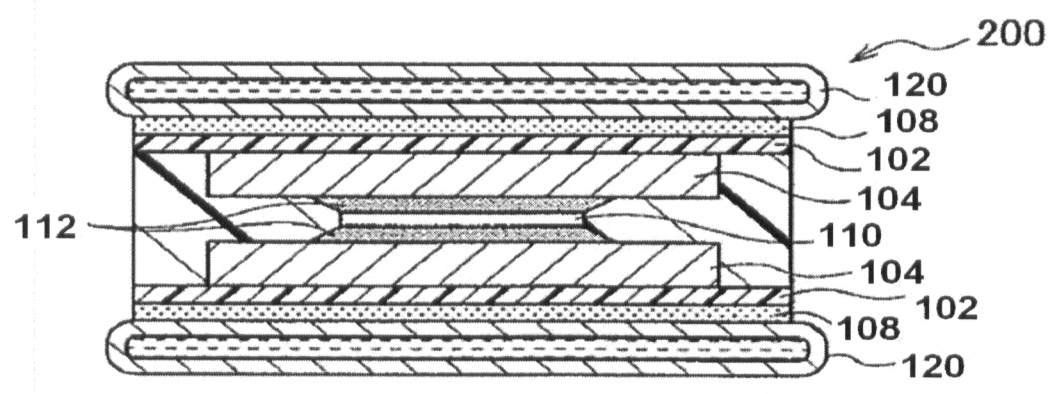
第4圖



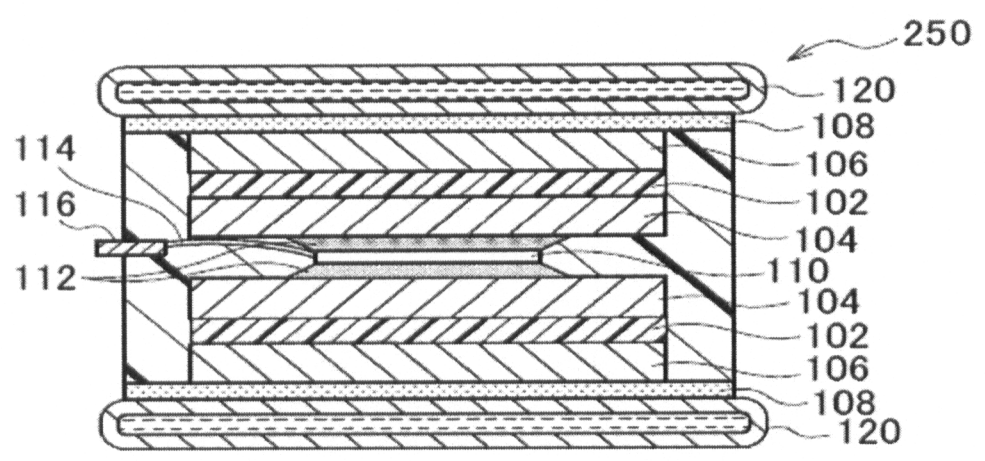
第5圖



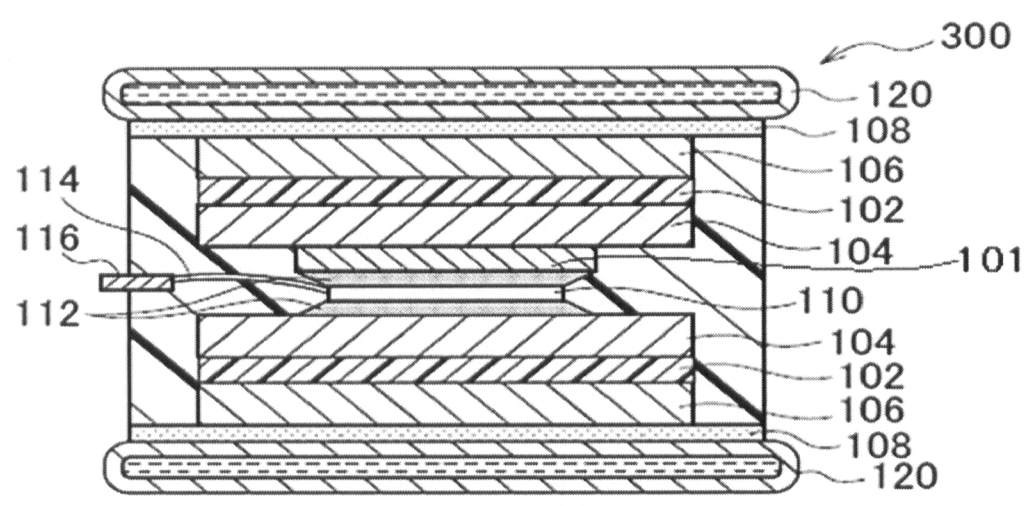
第6圖



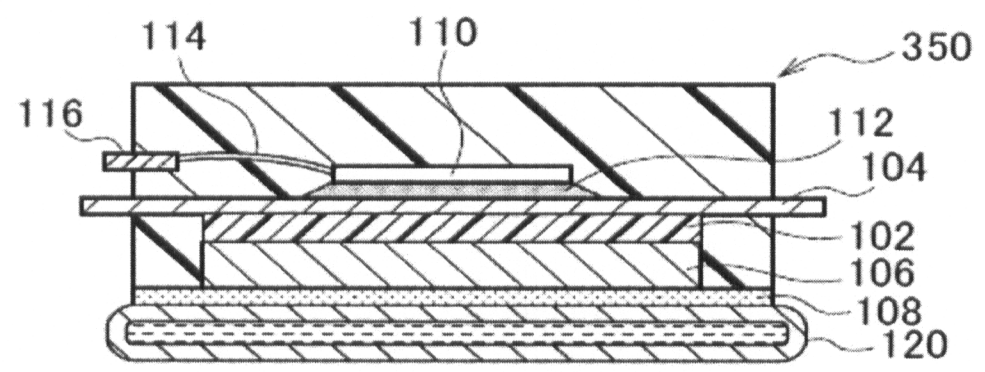
第7圖



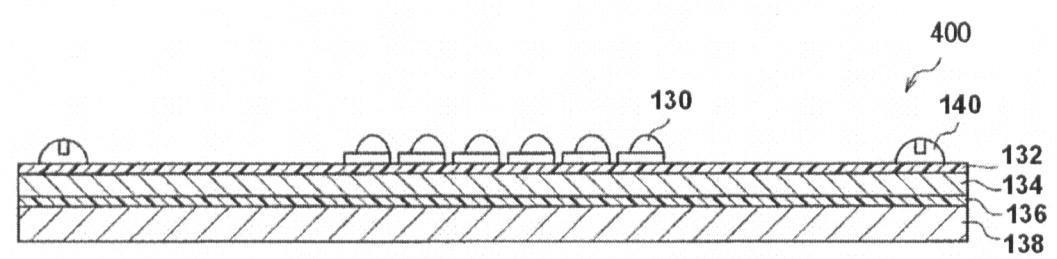
第8圖



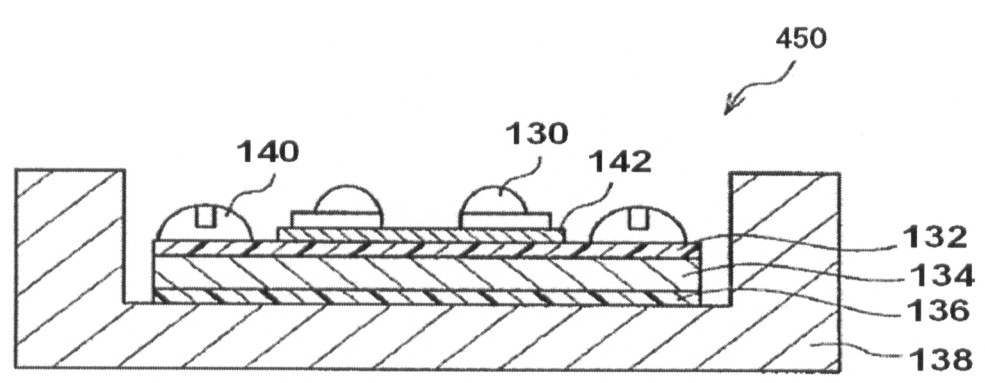
第9圖



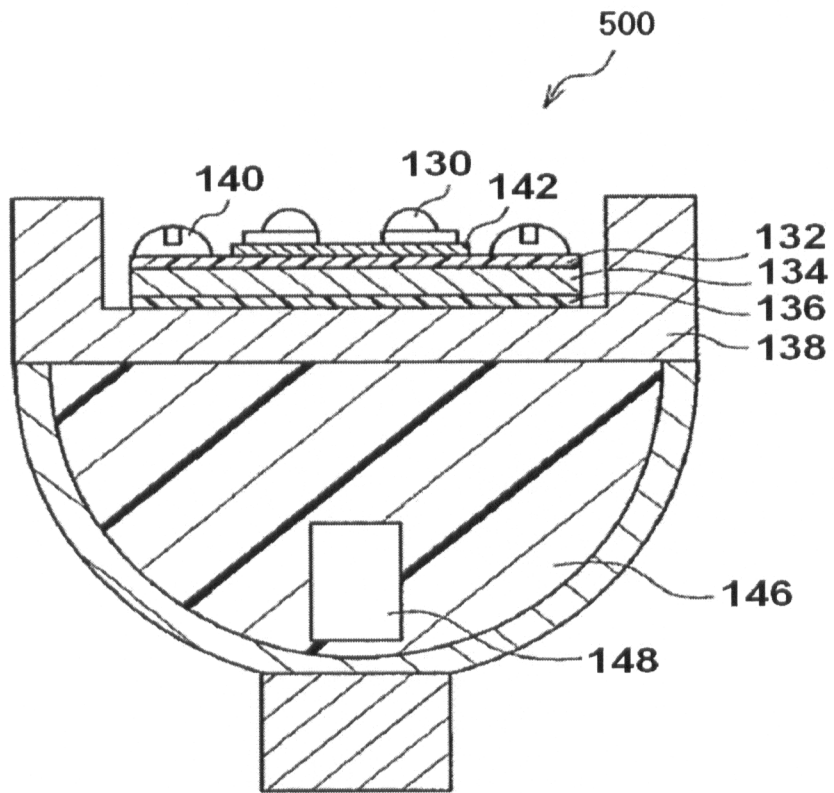
第10圖



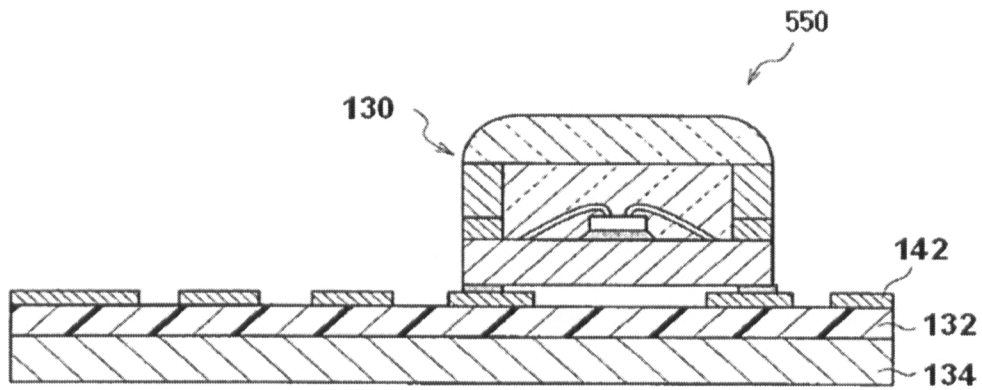
第11圖



第12圖



第13圖



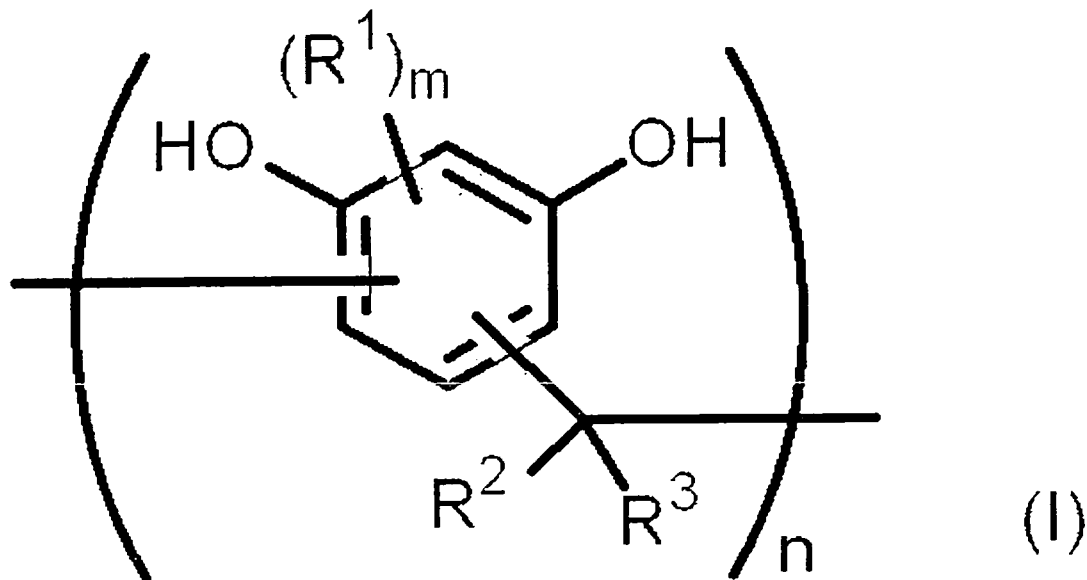
下。又，從熱傳導性及絕緣性的觀點而言，較佳是第三填料的體積平均粒徑對於第二填料的體積平均粒徑之比(第三填料的體積平均粒徑/第二填料的體積平均粒徑)為大於 1 且 12 以下，更佳是大於 1 且 10 以下。又，從熱傳導性及絕緣性的觀點而言，較佳是第四填料的體積平均粒徑對於第三填料的體積平均粒徑之比(第四填料的體積平均粒徑/第三填料的體積平均粒徑)為 0.8 以上且 4 以下，更佳是 1 以上且 4 以下，進而更佳是 1.1 以上且 3.5 以下，特佳是 1.5 以上且 3.5 以下。

【0076】 前述第一填料、第二填料、第三填料及第四填料，只要分別具有上述的體積平均粒徑，其粒徑分布的形狀(偏差等)並未特別限制。

【0077】 又，前述填料，在測定所有填料的粒徑分布時，只要觀測到至少下述 4 個波峰即可：對應體積平均粒徑為  $0.01 \mu\text{m}$  以上且小於  $1 \mu\text{m}$  之第一填料之波峰；對應體積平均粒徑為  $1 \mu\text{m}$  以上且小於  $10 \mu\text{m}$  之第二填料之波峰；對應體積平均粒徑為  $10 \mu\text{m}$  以上且  $50 \mu\text{m}$  以下之第三填料之波峰；及，對應體積平均粒徑為  $20 \mu\text{m}$  以上且  $100 \mu\text{m}$  以下之第四填料之波峰。

【0078】 該態樣的填料，例如，亦可將在粒徑分布中顯示單一波峰之前述第一填料、第二填料、第三填料及第四填料混合而構成，又，亦可將在粒徑分布中具有 2 個以上波峰之填料適當組合而構成。

【0079】 填料中的第一填料、第二填料、第三填料及第四填料的含量，並未特別限制。各填料的含量，從更有效地使熱傳導性提升的觀點而言，較佳是盡可能提高第三填料及第四



【0094】 上述通式(1)中， $R^1$  表示烷基、芳基或芳烷基。 $R^1$  所表示之烷基、芳基及芳烷基，如有可能，進而亦可具有取代基。作為該取代基，可列舉：烷基、芳基、鹵素原子、羥基等。

【0095】  $m$  表示 0~2 的數。 $m$  為 2 時，2 個  $R^1$  可為相同的基，亦可為不同的基。從黏著性及熱傳導性的觀點而言，較佳是  $m$  為 0 或 1，更佳是 0。 $n$  是 1~7 的數，且為以通式(I)所表示的結構單元的重複數。第一特定酚醛樹脂為單一化合物時， $n$  為整數。第一特定酚醛樹脂為由複數的分子種類所構成時， $n$  則為以通式(I)所表示的結構單元的含有數的平均值，且為有理數。前述第一特定酚醛樹脂包含複數種的具有以通式(I)所表示的結構單元之化合物時， $n$  從黏著性及熱傳導性的觀點而言，較佳是其平均值為 1.7~6.5，更佳是 2.4~6.1。

【0096】 前述第一特定酚醛樹脂，只要包含具有以上述通式(I)所表示的結構單元之化合物的至少 1 種即可，且亦可包含具有以通式(I)所表示的結構單元之化合物的 2 種以上。

【0097】 第一特定酚醛樹脂，包含具有以通式(I)所表示的結

【0134】 又，作為上述在 25°C 時為液態之環氧樹脂單體的分子量，並未特別限制，例如，從疊層時的流動性的觀點而言，較佳是 100 以上且 100000 以下，更佳是 200 以上且 50000 以下，進而更佳是 300 以上且 10000 以下。

再者，分子量是藉由膠體滲透層析法 (gel permeation chromatography, GPC) 所測定之值。GPC 測定的條件，後述於實施例。

【0135】 尤其，若包含選自分子量為 500 以下之雙酚 A 型環氧樹脂及雙酚 F 型環氧樹脂所構成之群組中的至少 1 種液態環氧樹脂，可更加提升薄片化時的柔軟性或疊層時的流動性。

【0136】 環氧樹脂單體，亦可包含多功能環氧樹脂。藉此可更有效地達到高 Tg 化、高熱傳導化。作為多功能環氧樹脂，例如，較佳是酚系酚醛型環氧樹脂、甲酚系酚醛型環氧樹脂、三苯甲烷型環氧樹脂等。

【0137】 又，環氧樹脂單體，從熱傳導性的觀點而言，亦可包含具有液晶基 (mesogenic group) 之環氧樹脂單體。

【0138】 此處所言之液晶基，是指可在環氧樹脂單體與硬化劑反應而形成樹脂硬化物時，在樹脂硬化物中形成來自液晶基之高次結構。再者，此處所言之高次結構，是代表在樹脂組成物硬化後，分子為配向配列之狀態，例如，是指在樹脂硬化物中存在有晶體結構或液晶結構。此種晶體結構或液晶結構，可藉由下述方式而直接確認其存在：例如，在正交偏光鏡 (crossed nicols) 下藉由偏光顯微鏡進行觀察、或 X 光散射光譜。又，即使對於溫度變化之儲存模數 (storage modulus) 的

準混合比 0.5 : 1.0 : 1.0)25.5 份及 HP 42.3 份(相對於 AA-04 之體積基準比 7.5)，進而將其他成分的含量變更爲表 1 所示之量，此外則以與實施例 1 相同方式進行，而分別獲得 A 階段狀態樹脂薄片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 2。

**【0218】** < 實施例 3 >

氧化鋁粒子混合物(AA-18 : AA-3 : AA-04 ; 體積基準混合比 2.0 : 1.0 : 1.0)38.2 份及 HP 31.7 份(相對於 AA-04 之體積基準比 6.0)，進而將其他成分的含量變更爲表 1 所示之量，此外則以與實施例 1 相同方式進行，而分別獲得 A 階段狀態樹脂薄片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 3。

**【0219】** < 實施例 4 >

氧化鋁粒子混合物(AA-18 : AA-3 : AA-04 ; 體積基準混合比 2.6 : 2.4 : 1.0)52.8 份及 HP 19.5 份(相對於 AA-04 之體積基準比 4.0)，進而將其他成分的含量變更爲表 1 所示之量，此外則以與實施例 1 相同方式進行，而分別獲得 A 階段狀態樹脂薄片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 4。

**【0220】** < 實施例 5 >

氧化鋁粒子混合物(AA-18 : AA-3 : AA-04 ; 體積基準混合比 3.6 : 2.4 : 1.0)59.27 份及 HP 14.0 份(相對於 AA-04 之體積基準比 3.0)，此外則以與實施例 1 相同方式進行，而分別獲得 A 階段狀態樹脂薄片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設

片、B 階段狀態樹脂薄片、及兩面設置有銅箔之 C 階段狀態樹脂薄片結構體硬化物 C4。

【0233】 < 比較例 5 >

將氧化鋁粒子混合物(AA-18 : AA-3 : AA-04 ; 體積基準混合比 2.6 : 2.4 : 1.0)54.2 份、HP 20.0 份(對於 AA-04 之體積基準混合比 4.0)、矽烷耦合劑 PAM 0.074 份、作為環氧樹脂的硬化劑之 PN 4.50 份、及 CHN 14.0 份，進行混合。確認混合均勻後，進而將 PNAP 3.56 份、BIS-A/F 3.61 份及 TPP 0.093 份添加作為環氧樹脂單體並混合後，進行球磨粉碎 20~40 小時，而獲得熱傳導層形成用塗佈液作為樹脂組成物。

【0234】 使用刮刀式塗佈機(HIRANO TECSEED Co.,Ltd.製造)，以厚度為約 110  $\mu\text{m}$  之方式，將熱傳導層形成用塗佈液塗佈於 PET 薄膜的脫模面上，並以 100°C 的箱型烘箱乾燥 15 分鐘，而在 PET 薄膜上形成樹脂層。使用 2 片上述所得之形成有熱傳導層之塗佈薄膜，並以其樹脂層彼此相向的方式重疊。使用層合機，在溫度 150°C，壓力 10MPa，真空度 1kPa 以下，時間 15 秒鐘的條件下進行貼合後，將 PET 薄膜剝離，而獲得厚度為 190  $\mu\text{m}$  之 B 階段狀態樹脂薄片。

【0235】 (樹脂薄片結構體硬化物的製作)

從上述所得之 B 階段薄片的兩面將 PET 薄膜剝離，將 80  $\mu\text{m}$  厚的銅箔(古河電氣工業股份有限公司製造，厚度 80  $\mu\text{m}$ ，GTS 級)重疊於該兩面後，進行壓製處理。壓製步驟條件設為熱板溫度 165°C，真空度 1kPa 以下，壓力 10MPa，處理時間 3 分鐘。在箱型烘箱中，依序以 140°C 2 小時、165°C 2

結構體硬化物，蝕刻去除銅箔。藉由上述方式而獲得樹脂薄片硬化物。將樹脂薄片硬化物切出邊長 100mm 的正方形，並以三豐股份有限公司製造之測微計 IP65 測定 9 點的厚度，而將其算術平均值作為樹脂薄片硬化物的平均厚度。

【0250】 [表 1]

項目		實施例									
No		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
質量比	填料	AA-04	9.98	10.2	9.55	8.80	8.47	9.98	9.55	9.55	9.55
		AA-3	9.98	10.2	9.55	21.1	20.3	9.98	9.55	9.55	32.48
		AA-18	9.98	5.10	19.1	22.9	30.5	9.98	19.1	19.1	43.94
		HP	38.6	42.3	31.7	19.5	14.0	38.6	31.7	31.7	5.28
	環氧樹脂	BPE	0	0	0	0	0	8.89	8.51	8.51	0
		PNAP	4.37	4.47	4.18	3.85	3.70	0	0	0	4.18
		BIS-A/F	4.42	4.52	4.23	3.90	3.75	0	0	0	4.23
	硬化劑	CRN	5.72	5.85	5.47	5.04	4.85	5.59	5.35	5.35	5.48
		BPA	1.28	1.28	1.19	1.10	1.06	1.22	1.17	1.17	1.19
		PN	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		PA	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		NA	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		TPM	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	耦合劑	KBM-573	0.069	0.068	0.070	0.072	0.073	0.069	0.070	0.070	0.091
催化劑	TPP	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
溶劑	CHN	15.5	15.8	14.8	13.6	13.1	15.5	14.8	14.8	14.8	
A 階段	A 面側樹脂厚度	$\mu\text{m}$	106	108	107	106	107	104	105	107	105
	B 面側樹脂厚度	$\mu\text{m}$	110	109	104	112	109	106	104	107	108
	塗佈基材種類	—	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	銅箔	PET
B 階段	厚度	$\mu\text{m}$	198	201	199	198	200	192	193	193	190
C 階段	厚度	$\mu\text{m}$	192	195	191	194	193	185	188	188	187
	熱傳導係數	W/mK	12.4	14.8	13.6	11.3	8.4	15.4	17.8	17.5	7.2
	剝離強度	kN/m	0.6	0.6	0.8	1.2	1.3	0.8	0.8	0.8	1.6

【0251】 [表 2]

項目		比較例										
No		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
質	填料	AA-04	7.6	9.8	0.0	21.1	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		AA-3	18.2	23.5	21.1	0.0	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7