



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월18일
(11) 등록번호 10-2768233
(24) 등록일자 2025년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/08 (2006.01) C08K 7/24 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
H01L 21/52 (2006.01) H01L 23/373 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 3/08 (2013.01)
C08K 7/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7005138
(22) 출원일자(국제) 2020년08월25일
심사청구일자 2022년02월16일
(85) 번역문제출일자 2022년02월16일
(65) 공개번호 10-2022-0038387
(43) 공개일자 2022년03월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/032043
(87) 국제공개번호 WO 2021/039794
국제공개일자 2021년03월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-153952 2019년08월26일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2012230866 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
교세라 가부시킴가이샤
일본국 교토후 교토시 후시미쿠 다케다 토바도노
쵸 6반지
(72) 발명자
니타나이 유야
일본국 교토후 교토시 후시미쿠 다케다 토바도노
쵸 6반지 교세라 가부시킴가이샤 나이
후지와라 마사카즈
일본국 교토후 교토시 후시미쿠 다케다 토바도노
쵸 6반지 교세라 가부시킴가이샤 나이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 강윤욱

(54) 발명의 명칭 은 입자의 제조 방법, 열경화성 수지 조성물, 반도체 장치 및 전기·전자부품

(57) 요약

(A) 평균 입자지름 10~100nm의 1차 입자가 응집한 평균 입자지름 0.5~5.0 μ m의 2차 입자로 이루어지는 은 입자와, (B) 열경화성 수지를 포함하는 열경화성 수지 조성물.

(52) CPC특허분류

C08K 9/04 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
H01L 21/52 (2013.01)
H01L 23/3737 (2013.01)
C08K 2003/0806 (2013.01)
C08K 2201/005 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2014080558 A
JP2011238596 A
JP2015014050 A
JP2014235942 A*
KR1020170035578 A
JP2015183200 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 평균 입자지름 10~100nm의 1차 입자가 응집한 평균 입자지름 0.5~5.0 μ m의 2차 입자로 이루어지는 은 입자와, (B) 열경화성 수지를 포함하고, 상기 (A) 은 입자는 입자 내부에 공극이 존재하는 중공 입자인 열경화성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 은 입자는, 탭 밀도가 4.0~7.0g/cm³이며, 또한 BET법에 의해 구한 비표면적이 0.5~1.5m²/g인 열경화성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (A) 은 입자는, 150℃~300℃ 사이의 열팽창계수가 양인 열경화성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (B) 열경화성 수지의 함유량이, 상기 (A) 은 입자 100질량부에 대하여 1~20질량부인 열경화성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (B) 열경화성 수지가, 시아네이트 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지 및 말레이미드 수지에서 선택되는 적어도 1종인 열경화성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

(C) 희석제를 추가로 함유하고, 상기 (A) 은 입자 100질량부에 대한 상기 (C) 희석제의 함유량이 3~20질량부인 열경화성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 열경화성 수지 조성물을 포함하는 다이어태치 재료를 개재해서 반도체 소자와 기판이 접촉되어서 이루어지는 반도체 장치.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 열경화성 수지 조성물을 포함하는 방열 부재 접착용 재료를 개재해서 방열 부재와 발열 부재가 접촉되어서 이루어지는 전기·전자부품.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 은 입자의 제조 방법, 열경화성 수지 조성물, 반도체 장치 및 전기·전자부품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 반도체 소자의 고효율화가 진행되고 있고, 그것에 따라 반도체 소자의 발열량 증가 및 구동 온도가 상승하고 있다. 또한, 고온 하에서의 신뢰성 및 방열성이 접합체에 요구되고 있다. 접합체의 후보로서는, 종래부터 사용되고 있는 땀납 및 은 페이스트를 들 수 있다. 그러나, 이것들은 신뢰성 및 방열성이 불충분하기 때문에 대응 불가이며, 고온 동작에 적합한 접합 방법의 제공이 절망되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에는, 저온소성에 의해 뛰어난 도전성이 발현되는 은 나노입자를 사용한 은 신터링(소결) 페이스트가 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2013-142173호 공보

발명의 내용

[0004] 즉, 본원 개시는 이하에 관한 것이다.

[0005] [1] (A) 평균 입자지름 10~100nm의 1차 입자가 응집한 평균 입자지름 0.5~5.0 μ m의 2차 입자로 이루어지는 은 입자와, (B) 열경화성 수지를 포함하는 열경화성 수지 조성물.

[0006] [2] 상기 [1]에 기재된 열경화성 수지 조성물을 포함하는 다이어태치 재료를 개재해서 반도체 소자와 기판이 접착되어 이루어지는 반도체 장치.

[0007] [3] 상기 [1]에 기재된 열경화성 수지 조성물을 포함하는 방열 부재 접착용 재료를 개재해서 방열 부재와 발열 부재가 접착되어서 이루어지는 전기·전자부품.

[0008] [4] 은 화합물을 포함하는 수용액에 암모니아수를 첨가하여 은 암민 착체 용액을 얻는 공정과, 상기 공정에서 얻어진 은 암민 착체 용액 중의 은 암민 착체를 환원성 화합물에 의해 환원하여 은 입자 함유 슬러리를 얻는 공정을 갖는, 평균 입자지름 10~100nm의 1차 입자가 응집한 평균 입자지름 0.5~5.0 μ m의 2차 입자로 이루어지는 은 입자의 제조 방법.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하, 본 개시에 대해서 일 실시형태를 참조하면서 상세하게 설명한다.

[0010] <열경화성 수지 조성물>

[0011] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, (A) 평균 입자지름 10~100nm의 1차 입자가 응집한 평균 입자지름 0.5~5.0 μ m의 2차 입자로 이루어지는 은 입자와, (B) 열경화성 수지를 포함한다.

- [0012] [(A) 은 입자]
- [0013] (A)성분의 은 입자는, 평균 입자지름 10~100nm의 1차 입자가 응집한 평균 입자지름 0.5~5.0 μ m의 2차 입자로 이루어진다.
- [0014] 상기 1차 입자의 평균 입자지름이 10nm 미만이면 비표면적이 증대하여 열경화성 수지 조성물의 작업성이 저하할 우려가 있고, 100nm를 초과하면 소결성이 저하할 우려가 있다. 이러한 관점에서부터, 상기 1차 입자의 평균 입자지름은 10~50nm이어도 좋고, 20~50nm이어도 좋다.
- [0015] 상기 1차 입자의 평균 입자지름은 이하와 같이 해서 측정할 수 있고, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0016] 60℃에서 120분간의 경화 조건으로, 에폭시 수지에 은 입자를 매입한다. 이것에, 집속 이온 빔(FIB) 장치로, 가공전압 4.0kV, 경사각도 80°, 가공시간 1.5분간의 조건으로 평면 밀링을 행한다. 얻어진 구상의 은 입자의 단면을, 전계방출형 주사 전자현미경(FE-SEM)으로, 가속전압 1.0kV, 배율 10,000~200,000배의 조건에서 관찰함으로써 200개의 은 입자의 원상당 직경을 측정한다. 측정한 200개의 은 입자의 원상당 직경을, 화상해석 소프트웨어를 이용하여 화상처리하고, 개수 평균함으로써 구한다.
- [0017] 또한, 상기 2차 입자의 평균 입자지름이 0.5 μ m 미만이면 보존 안정성이 저하할 우려가 있고, 5.0 μ m를 초과하면 소결성이 저하할 우려가 있다. 이러한 관점에서부터, 상기 2차 입자의 평균 입자지름은 0.5~3.0 μ m이어도 좋고, 1.0~3.0 μ m이어도 좋다.
- [0018] 상기 2차 입자의 평균 입자지름은, 레이저 회절식 입도분포 측정 장치를 이용하여 측정한 입도분포에 있어서 적산 체적이 50%로 되는 입경(50% 입경 D50)인 것이며, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0019] (A)성분의 은 입자는, 나노 사이즈의 1차 입자가 응집한 2차 입자임으로써, 상기 1차 입자의 표면이 갖는 고풍성을 유지하고, 저온에서 2차 입자끼리의 소결성(자기 소결성)을 갖는다. 또한, 은 입자끼리의 소결과, 은 입자 및 접합 부재의 소결이 병행해서 진행된다. 그 때문에, (A)성분의 은 입자를 사용함으로써 열전도성이 우수함과 아울러 저열저항이며, 접착 특성이 우수한 열경화성 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0020] (A)성분의 은 입자의 형상은 특별하게 한정되지 않고, 예를 들면 구상, 플레이크상 등을 들 수 있다. (A)성분의 은 입자의 형상은 구상이어도 좋다.
- [0021] 또한, (A)성분의 은 입자는 중공 입자라도 좋고, 중실 입자라도 좋지만, 저온소결성의 관점에서 중공 입자라도 좋다. 여기에서, 중공 입자란 입자 내부에 공극이 존재하는 입자를 의미한다. (A)성분의 은 입자가 중공 입자인 경우, 은 입자의 중앙부에 공극이 존재해도 좋다. 또한, 중실 입자란 입자 내부에 실질적으로 공간이 존재하지 않는 입자를 의미한다.
- [0022] (A)성분의 은 입자의 탭 밀도는, 4.0~7.0g/cm³이어도 좋고, 4.5~7.0g/cm³이어도 좋고, 4.5~6.5g/cm³이어도 좋다. 상기 은 입자의 탭 밀도가 4.0g/cm³ 이상이면 열경화성 수지 조성물 중에 은 입자를 고충전할 수 있고, 7.0g/cm³ 이하이면 열경화성 수지 조성물 중에서 은 입자의 침강을 저감할 수 있다.
- [0023] 상기 은 입자의 탭 밀도는 ASTM 표준 시험 방법 B 527에 기초하여, 탭 밀도 측정기를 이용하여 측정할 수 있고, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0024] (A)성분의 은 입자의 BET법에 의해 구한 비표면적은, 0.5~1.5m²/g이어도 좋고, 0.5~1.2m²/g이어도 좋고, 0.6~1.2m²/g이어도 좋다. 상기 은 입자의 비표면적이 0.5m²/g 이상이면 은 입자끼리의 접촉을 늘릴 수 있고, 1.5m²/g 이하이면 열경화성 수지 조성물을 저점도화할 수 있다.
- [0025] 상기 은 입자의 비표면적은 비표면적 측정 장치를 이용하여 질소 흡착에 의한 BET 1점법에 의해 측정할 수 있고, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0026] (A)성분의 은 입자는, 또한, 소성 온도 영역인 150℃~300℃의 사이에 양의 열팽창계수를 가져도 좋다. (A) 은 입자의 열팽창계수는 0.2~10.0ppm/℃이어도 좋고, 1.5~8.0ppm/℃이어도 좋다.
- [0027] 본 개시에 있어서 은 입자의 열팽창계수는, 미니 유압 프레스(Specac사제)를 이용하여, Ag분 은 입자에 대하여 하중 200kgf를 1분간 가해서 직경 5mm, 두께 1mm의 원기둥형의 펠릿형 시료를 제작하고, 얻어진 상기 시료를 열기계적 분석(TMA) 장치(세이코 인스트루먼트(주)제, 상품명: TMA SS150)를 사용하여, 상온(25℃)부터 승온 속도

20℃/분으로 350℃까지 승온하는 조건에서 열팽창을 측정했다. 그리고, 25℃의 펠릿 길이를 기준으로 했을 경우의 열팽창계수가, 소성 온도 영역인 150℃~300℃ 사이의 열팽창계수로서 구했다.

- [0028] 또한, 정외 선팽창계수를 갖는 은 입자의 소결 개시 온도는, 수축이 개시하는 타이밍, 즉, 열팽창계수가 최대로 된 시점의 온도이다. 통상, 그 온도 범위는 150~300℃의 사이이다.
- [0029] 은 신터링 페이스트를 구성하는 은 나노 입자는 소결에 의한 수축이 크고, 신뢰성 시험 전후에서의 열저항의 변화율이 크다. 그 때문에 수축이 작고, 신뢰성시험 전후에서의 열저항의 변화율이 작은, 은 신터링 페이스트가 요구되고 있다.
- [0030] (A)성분의 은 입자가, 열팽창계수를 나타낼 때의 온도가 상기 범위에 있으면, 열경화성 수지 조성물은 소결시에 은 입자가 팽창함으로써 은 입자끼리의 접촉의 기회가 증가하기 때문에, 소결성이 양호하게 되어 높은 열전도성이 얻어진다. 동시에, 소결시의 체적 수축을 상쇄하도록 작용하기 때문에 열저항의 변화율이 작아진다.
- [0031] 열경화성 조성물 중에 있어서의 (A)성분의 은 입자의 함유량은 20~95질량%이어도 좋고, 40~90질량% 이어도 좋다.
- [0032] 열경화성 조성물은 (A)성분의 은 입자 이외의 은 입자를 포함해도 좋다. 열경화성 조성물이 (A)성분의 은 입자 이외의 은 입자를 포함할 경우, 열경화성 조성물 중에 있어서의 (A)성분의 은 입자 이외의 은 입자의 함유량은, 35질량% 이하이어도 좋고, 25질량% 이하이어도 좋고, 10질량% 이하이어도 좋고, 5질량% 이하이어도 좋다.
- [0033] ((A) 은 입자의 제조 방법)
- [0034] (A)성분의 은 입자의 제조 방법은, 은 화합물을 포함하는 수용액에 암모니아수를 첨가하여 은 암민 착체 용액을 얻는 공정과, 상기 공정에서 얻어진 은 암민 착체 용액 중의 은 암민 착체를 환원성 화합물에 의해 환원하여 은 입자 함유 슬러리를 얻는 공정을 갖는다.
- [0035] (은 암민 착체 용액을 얻는 공정)
- [0036] 본 공정에서는 은 화합물을 포함하는 수용액에 암모니아수를 첨가하여 은 암민 착체 용액을 얻는다.
- [0037] 은 화합물로서는, 질산은, 염화은, 아세트산은, 옥살산은, 산화은 등을 들 수 있다. 은 화합물은 물에의 용해도의 관점에서 질산은, 아세트산은이어도 좋다.
- [0038] 암모니아의 첨가량은, 은 화합물을 포함하는 수용액 중의 은 1mol당 2~50mol이어도 좋고, 5~50mol이어도 좋고, 10~50mol이어도 좋다. 암모니아의 첨가량이 상기 범위 내이면 1차 입자의 평균 입자지름을 상술의 범위 내로 할 수 있다.
- [0039] (은 입자 함유 슬러리를 얻는 공정)
- [0040] 본 공정에서는, 상기 공정에서 얻어진 은 암민 착체 용액 중의 은 암민 착체를 환원성 화합물에 의해 환원하여 은 입자 함유 슬러리를 얻는다.
- [0041] 은 암민 착체를 환원성 화합물에 의해 환원함으로써, 은 암민 착체 중의 은 입자의 1차 입자가 응집하여 중앙에 공극을 갖는 2차 입자(중공 입자)가 형성된다.
- [0042] 은 암민 착체 중의 은량과 환원성 화합물의 함유량을 적당하게 조정함으로써, 상기 1차 입자의 응집을 제어할 수 있어, 얻어지는 2차 입자의 평균 입자지름을 상기의 범위 내로 할 수 있다.
- [0043] 환원성 화합물은 은 암민 착체를 환원해 은을 석출시키는 환원력을 갖는 것이면, 특별하게 한정되지 않는다. 환원성 화합물로서는, 예를 들면 히드라진 유도체를 들 수 있다. 히드라진 유도체로서는, 예를 들면, 히드라진 1 수화물, 메틸히드라진, 에틸히드라진, n-프로필히드라진, i-프로필히드라진, n-부틸히드라진, i-부틸히드라진, sec-부틸히드라진, t-부틸히드라진, n-펜틸히드라진, i-펜틸히드라진, neo-펜틸히드라진, t-펜틸히드라진, n-헥실히드라진, i-헥실히드라진, n-헵틸히드라진, n-옥틸히드라진, n-노닐히드라진, n-데실히드라진, n-운데실히드라진, n-도데실히드라진, 시클로헥실히드라진, 페닐히드라진, 4-메틸페닐히드라진, 벤질히드라진, 2-페닐에틸히드라진, 2-히드라진노에탄올, 아세트히드라진 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0044] 환원성 화합물의 함유량은, 은 암민 착체 중의 은 1mol당 0.25~20.0mol이어도 좋고, 0.25~10.0mol이어도 좋고, 0.25~5.0mol이어도 좋다. 환원성 화합물의 함유량이 상기 범위 내이면, 얻어지는 2차 입자의 평균 입자

지름을 상술의 범위 내로 할 수 있다.

- [0045] 또한, 은 암민 착체를 환원할 때의 은 암민 착체 용액의 온도는 30℃ 미만이어도 좋고, 0~20℃이어도 좋다. 은 암민 착체 용액의 온도가 이 범위에 있으면, 상기 1차 입자의 응집을 제어할 수 있음과 아울러, 얻어지는 2차 입자의 평균 입자지름을 상술의 범위 내로 할 수 있다.
- [0046] (은 입자에 보호기를 도입하는 공정)
- [0047] (A)성분의 은 입자의 제조 방법은, 상기 은 입자 함유 슬러리를 얻는 공정의 뒤에, 또한, 상기 공정에서 얻어진 은 입자 함유 슬러리에 유기 보호 화합물을 첨가하여 상기 은 입자에 보호기를 도입하는 공정을 가져도 좋다.
- [0048] 유기 보호 화합물로서는, 예를 들면 카르복실산, 아민, 아미드 등을 들 수 있다. 유기 보호 화합물은 분산성을 높이는 관점으로부터 카르복실산이어도 좋다.
- [0049] 카르복실산으로서, 예를 들면, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 헥산산, 카프릴산, 옥틸산, 노난산, 카프르산, 올레산, 스테아르산, 이소스테아르산 등의 모노카르복실산; 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피렐산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 디글리콜산 등의 디카르복실산; 벤조산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 살리실산, 갈릭산 등의 방향족 카르복실산; 글리콜산, 락트산, 타르트론산, 말산, 글리세린산, 히드록시부티르산, 주석산, 시트르산, 이소시트르산 등의 히드록시산 등을 들 수 있다.
- [0050] 유기 보호 화합물의 배합량은, 은 입자 1mol에 대하여 1~20mmol이어도 좋고, 1~10mmol이어도 좋고, 1~5mmol이어도 좋다. 유기 보호 화합물의 배합량이 1mmol 이상이면 은 입자가 수지 중에 분산될 수 있고, 20mmol 이하이면 은 입자가 소결성을 손상하지 않고 수지 중에 분산될 수 있다.
- [0051] [(B) 열경화성 수지]
- [0052] (B) 열경화성 수지는, 일반적으로 접착제 용도로서 사용되는 열경화성 수지이면 특별하게 한정되지 않고 사용할 수 있다. 상기 열경화성 수지는 액상 수지이어도 좋고, 실온(25℃)에서 액상인 수지이어도 좋다. 상기 열경화성 수지로서는 시아네이트 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지 및 말레이미드 수지에서 선택되는 적어도 1종이어도 좋다. 이것들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0053] 시아네이트 수지는, 분자 내에 -NCO기를 갖는 화합물이며, 가열에 의해 -NCO기가 반응함으로써 3차원적 망목 구조를 형성하고, 경화하는 수지이다. 구체적으로 예시하면, 1,3-디시아나토벤젠, 1,4-디시아나토벤젠, 1,3,5-트리시아나토벤젠, 1,3-디시아나토나프탈렌, 1,4-디시아나토나프탈렌, 1,6-디시아나토나프탈렌, 1,8-디시아나토나프탈렌, 2,6-디시아나토나프탈렌, 2,7-디시아나토나프탈렌, 1,3,6-트리시아나토나프탈렌, 4,4'-디시아나토비페닐, 비스(4-시아나토펜일)메탄, 비스(3,5-디메틸-4-시아나토펜일)메탄, 2,2-비스(4-시아나토펜일)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-시아나토펜일)프로판, 비스(4-시아나토펜일)에테르, 비스(4-시아나토펜일)티오에테르, 비스(4-시아나토펜일)술폰, 트리스(4-시아나토펜일)포스파이트, 트리스(4-시아나토펜일)포스페이트, 및 노볼락 수지와 할로겐화 시안의 반응에 의해 얻어지는 시아네이트류 등을 들 수 있다. 또한, 이들 다관능 시아네이트 수지의 시아네이트기를 3량화함으로써 형성되는 트리아진환을 갖는 프리폴리머도 사용할 수 있다. 상기 프리폴리머는 상기 다관능 시아네이트 수지 모노머를, 예를 들면, 광산, 루이스산 등의 산, 나트륨알콜레이트, 제3급 아민류 등의 염기, 탄산나트륨 등의 염류를 촉매로 해서 중합시킴으로써 얻어진다.
- [0054] 시아네이트 수지의 경화촉진제로서는, 일반적으로 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 옥틸산 아연, 옥틸산 주석, 나프텐산 코발트, 나프텐산 아연, 아세틸아세톤철 등의 유기 금속 착체; 염화알루미늄, 염화주석, 염화아연 등의 금속염; 트리에틸아민, 디메틸벤질아민 등의 아민류를 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다. 이들 경화촉진제는 1종 또는 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0055] 에폭시 수지는 글리시딜기를 분자 중에 1개 이상 갖는 화합물이며, 가열에 의해 글리시딜기가 반응함으로써 3차원적 망목 구조를 형성하고, 경화하는 수지이다. 상기 에폭시 수지는 1분자 중에 글리시딜기를 2개 이상 포함하는 화합물이어도 좋다. 이것은 글리시딜기가 1개의 화합물만으로는 반응시켜도 충분한 경화물 특성을 나타낼 수 없기 때문이다. 글리시딜기를 1분자 중에 2개 이상 포함하는 화합물은, 2개 이상의 수산기를 갖는 화합물을 에폭시화해서 얻을 수 있다. 이러한 화합물로서는, 비스페놀A, 비스페놀F, 비페놀 등의 비스페놀 화합물 또는 이것들의 유도체, 수소첨가 비스페놀A, 수소첨가 비스페놀F, 수소첨가 비페놀, 시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 시클로헥산디에탄올 등의 지환 구조를 갖는 디올 또는 이것들의 유도체, 부탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 노난디올, 데칸디올 등의 지방족 디올 또는 이것들의 유도체 등을 에폭시화한 2관능의 것; 트리히드록시페닐메탄 골격, 아미노페놀 골격을 갖는 화합물 등을 에폭시화한 3관능의 것; 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지, 페놀

아랄킬 수지, 비페닐아랄킬 수지, 나프톨아랄킬 수지 등을 에폭시화한 다관능의 것 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 에폭시 수지는, 열경화성 수지 조성물을 실온(25℃)에서 페이스트상으로 하기 위해서, 단독으로 또는 혼합물로 해서 실온(25℃)에서 액상인 것이어도 좋다. 통상 행하여지는 바와 같이 반응성 희석제를 사용하는 것도 가능하다. 반응성 희석제로서는, 페닐글리시딜에테르, 크레실글리시딜에테르 등의 1관능의 방향족 글리시딜에테르류, 지방족 글리시딜에테르류 등을 들 수 있다.

[0056] 에폭시 수지의 경화제로서는, 예를 들면, 지방족 아민, 방향족 아민, 디시안디아미드, 디히드라지드 화합물, 산 무수물, 페놀 수지 등을 들 수 있다. 디히드라지드 화합물로서는, 아디프산 디히드라지드, 도데칸산 디히드라지드, 이소프탈산 디히드라지드, p-옥시벤조산 디히드라지드 등의 카르복실산 디히드라지드 등을 들 수 있다. 산 무수물로서는, 프탈산 무수물, 테트라히드로 무수프탈산, 헥사히드로 무수프탈산, 엔도메틸렌테트라히드로프탈산 무수물, 도데세닐숙신산 무수물, 무수 말레산과 폴리부타디엔의 반응물, 무수 말레산과 스티렌의 공중합체 등을 들 수 있다.

[0057] 또한, 경화를 촉진하기 위해서 경화촉진제를 배합할 수 있고, 에폭시 수지의 경화촉진제로서는, 이미다졸류, 트리페닐포스핀 또는 테트라페닐포스핀 및 그것들의 염류, 디아자비스클로오데센 등의 아민계 화합물 및 그 염류 등을 들 수 있다. 경화촉진제는, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸, 2-C₁₁H₂₃-이미다졸, 2-메틸이미다졸과 2,4-디아미노-6-비닐트리아진의 부가물 등의 이미다졸 화합물이어도 좋다. 용점이 180℃ 이상인 이미다졸 화합물이어도 좋다.

[0058] 아크릴 수지로서는, 예를 들면, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 3-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 1,2-시클로헥산디올모노(메타)아크릴레이트, 1,3-시클로헥산디올모노(메타)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올모노(메타)아크릴레이트, 1,2-시클로헥산디메탄올모노(메타)아크릴레이트, 1,3-시클로헥산디메탄올모노(메타)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디메탄올모노(메타)아크릴레이트, 1,2-시클로헥산디에탄올모노(메타)아크릴레이트, 1,3-시클로헥산디에탄올모노(메타)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디에탄올모노(메타)아크릴레이트, 글리세린모노(메타)아크릴레이트, 글리세린디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판모노(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨모노(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 네오헨틸글리콜모노(메타)아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 및 이들 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트와 디카르복실산 또는 그 유도체를 반응시켜서 얻어지는 카르복시기를 갖는 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 여기에서 사용 가능한 디카르복실산으로서, 예를 들면 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피렐산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 말레산, 푸말산, 프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산 및 이것들의 유도체 등을 들 수 있다.

[0059] 또한, 아크릴 수지로서는, 분자량이 100~10,000인 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리(메타)아크릴레이트로 (메타)아크릴기를 갖는 화합물; 히드록시기를 갖는 (메타)아크릴레이트; 히드록시기를 갖는 (메타)아크릴아미드 등을 들 수 있다.

[0060] 말레이미드 수지는, 1분자 내에 말레이미드기를 1개 이상 포함하는 화합물이며, 가열에 의해 말레이미드기가 반응함으로써 3차원적 망목 구조를 형성하고, 경화하는 수지이다. 말레이미드 수지로서는, 예를 들면, N,N'-(4,4'-디페닐메탄)비스말레이미드, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 2,2-비스[4-(4-말레이미드페녹시)페닐]프로판 등의 비스말레이미드 수지를 들 수 있다. 말레이미드 수지는, 다이머산 디아민과 무수 말레산의 반응에 의해 얻어지는 화합물; 말레이미드아세트산, 말레이미드카프로산과 같은 말레이미드화 아미노산과 폴리올의 반응에 의해 얻어지는 화합물이어도 좋다. 상기 말레이미드화 아미노산은, 무수 말레산과 아미노아세트산 또는 아미노카프로산을 반응시킴으로써 얻어진다. 상기 폴리올로서는, 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리(메타)아크릴레이트 폴리올이어도 좋고, 방향족환을 포함하지 않는 것이어도 좋다.

[0061] (B) 열경화성 수지의 함유량은, (A) 은 입자 100질량부에 대하여 1~20질량부이어도 좋고, 5~18질량부이어도 좋다. (B) 열경화성 수지가 1질량부 이상이면 열경화성 수지에 의한 접착성을 얻을 수 있고, (B) 열경화성 수지가 20질량부 이하이면 은 성분의 비율이 저하하는 것을 제어하여 고열전도성을 충분하게 확보할 수 있고, 열방산성을 향상시킬 수 있다. 또한, 유기 성분이 지나치게 많아지지 않아, 광 및 열에 의한 열화를 억제하고, 그 결과, 발광 장치의 수명을 높일 수 있다.

- [0062] 열경화성 조성물 중에 있어서의 (A) 은 입자와 (B) 열경화성 수지의 합계의 함유량은 30~99질량%이어도 좋고, 50~98질량%이어도 좋다.
- [0063] [(C) 회석제]
- [0064] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 작업성의 관점으로부터 (C) 회석제를 더 함유해도 좋다. (C) 회석제로서는, 예를 들면, 부틸카르비톨, 아세트산 셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 부틸셀로솔브아세테이트, 부틸카르비톨아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디아세톤알콜, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), γ -부티로락톤, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 3,5-디메틸-1-아다만탄아민(DMA) 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0065] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물이 (C) 회석제를 함유할 경우, 그 함유량은, (A) 은 입자 100질량부에 대하여 3~20질량부이어도 좋고, 4~15질량부이어도 좋고, 4~10질량부이어도 좋다. (C) 회석제의 함유량이 3질량부 이상이면 회석에 의한 저점도화할 수 있고, 20질량부 이하이면 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물을 경화시킬 때의 보이드의 발생을 제어할 수 있다.
- [0066] [기타 성분]
- [0067] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 이상의 각 성분의 외에, 이 종류의 조성물에 일반적으로 배합되는 고무, 실리콘 등의 저응력화제; 커플링제; 소포제; 계면활성제; 안료, 염료 등의 착색제; 각종 중합금지제; 산화방지제; 용제; 그 밖의 각종 첨가제를, 필요에 따라서 함유할 수 있다. 이들 각 첨가제는 어느 것이나 1종을 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합해서 사용해도 좋다.
- [0068] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 상술한 (A) 은 입자, (B) 열경화성 수지, 필요에 따라서 함유되는 (C) 회석제 및 각종 첨가제를 충분하게 혼합한 후, 또한 디스퍼스, 니더, 쓰리롤밀 등에 의해 혼련 처리를 행하고, 이어서, 탈포함으로써 조제할 수 있다.
- [0069] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물의 경화물의 열전도율은, 35W/mK 이상이어도 좋고, 40W/mK 이상이어도 좋다.
- [0070] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물의 경화물의 열저항은, 0.5K/W 이하이어도 좋고, 0.3K/W 이하이어도 좋다.
- [0071] 상기 열전도율 및 열저항은, 각각 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0072] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물의 점도는, 70~200Pa·s이어도 좋고, 100~200Pa·s이어도 좋다.
- [0073] 상기 점도는 E형 점도계(3° 콘)를 사용하여 25℃에서 측정된 값으로 한다. 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0074] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 저점도에서 분산성 및 접착 특성이 양호하고, 열전도성이 우수하며, 저열저항이며, 체적수축이 작고 저응력성이 우수한 경화물을 얻을 수 있기 때문에, 소자 접착용 다이어태치 재료, 방열 부재 접착용 재료 등으로서 사용할 수 있다.
- [0075] <반도체 장치 및 전기·전자부품>
- [0076] 본 실시형태의 반도체 장치는, 상술의 열경화성 수지 조성물을 포함하는 다이어태치 재료를 개재해서 반도체 소자와 기판이 접촉되어서 이루어진다. 또한, 본 실시형태의 전기·전자부품은, 상술의 열경화성 수지 조성물을 포함하는 방열 부재 접착용 재료를 개재해서 방열 부재와 발열 부재가 접촉되어서 이루어진다. 따라서, 본 실시형태의 반도체 장치 및 전기·전자부품은 신뢰성이 우수하다.
- [0077] 반도체 소자는 공지의 반도체 소자이면 좋고, 예를 들면 트랜지스터, 다이오드 등을 들 수 있다. 또한, 상기 반도체 소자로서는 LED 등의 발광 소자를 들 수 있다. 또한, 발광 소자의 종류는 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들면, MOVPE법 등에 의해 기판 상에 InN, AlN, GaN, InGaN, AlGaIn, InGaAlN 등의 질화물 반도체를 발광층으로 해서 형성시킨 것도 들 수 있다.
- [0078] 또한, 소자 지지 부재로서는, 구리, 구리 도금 구리, PPF(프리플레이팅 리드 프레임), 유리 에폭시, 세라믹스 등의 재료로 형성된 지지 부재를 들 수 있다.
- [0079] 본 실시형태의 다이어태치 재료를 사용함으로써 반도체 소자는 금속 도금 처리되어 있지 않은 기재에도 접합할 수 있다. 이와 같이 하여 얻어진 반도체 장치는, 실장 후의 온도 사이클에 대한 접속 신뢰성이 종래에 비교해

비약적으로 향상한 것으로 된다. 또한, 전기저항값이 충분히 작아 경시 변화가 적기 때문에, 장시간의 구동에서도 출력의 경시적 감소가 적어 장수명이라고 하는 이점이 있다.

[0080] 발열 부재로서는, 상기 반도체 소자 또는 상기 반도체 소자를 갖는 부재라도 좋고, 그 이외의 발열 부재라도 좋다. 반도체 소자 이외의 발열 부재로서는, 광픽업, 파워 트랜지스터 등을 들 수 있다. 또한, 발열 부재로서는, 히트 싱크, 히트 스프레더 등을 들 수 있다.

[0081] 이와 같이, 발열 부재에 상기 방열 부재 접착용 재료를 이용하여 방열 부재를 접착함으로써 발열 부재에서 발생한 열을 방열 부재로부터 효율적으로 외부로 방출하는 것이 가능해지고, 발열 부재의 온도 상승을 억제할 수 있다. 또, 발열 부재와 방열 부재는, 방열 부재 접착용 재료를 개재해서 직접 접착해도 좋고, 다른 열전도율이 높은 부재를 사이에 끼워서 간접적으로 접착해도 좋다.

[0082] (실시예)

[0083] 다음에 실시예에 의해 본 개시를 구체적으로 설명하지만, 본 개시는 이들 예에 의하여 조금도 한정되는 것은 아니다.

[0084] (은 입자의 제조)

[0085] [합성예 1]

[0086] 40g의 질산은을 10L의 이온 교환수에 용해시켜 질산은 수용액을 조제하고, 이것에 농도 26질량%의 암모니아수 203mL를 첨가해서 교반함으로써 은 암민 착체 수용액을 얻었다. 이 수용액을 액온 10℃로 하여 교반하면서 20질량%의 히드라진 1수화물 수용액 28mL를 60초간 걸쳐서 적하하고, 은 입자를 석출시켜 은 입자 함유 슬러리를 얻었다. 이 슬러리 중에, 은량에 대하여 1질량%의 올레산을 첨가하여 10분간 교반했다. 이 슬러리를 여과하고, 여과물을 수세, 메탄올 세정을 행하여, 60℃, 24시간 진공분위기에서 건조하여 1차 입자의 평균 입자지름: 20nm, 2차 입자의 평균 입자지름: 1.1 μ m, 최대 열팽창계수: +5.5ppm/℃, 탭 밀도: 5.4g/cm³, 비표면적: 1.2m²/g의 은 입자를 얻었다.

[0087] 또, 얻어진 은 입자의 단면을 전계방출형 주사 전자현미경(FE-SEM)(JEOL사제의 JSM-6700F)으로 관찰한 결과, 상기 은 입자는 중앙에 공극을 갖는 중공 입자인 것을 확인했다.

[0088] [합성예 2]

[0089] 40g의 질산은을 10L의 이온 교환수에 용해시켜 질산은 수용액을 조제하고, 이것에 농도 26질량%의 암모니아수 203mL를 첨가해서 교반함으로써 은 암민 착체 수용액을 얻었다. 이 수용액을 액온 10℃로 하여 교반하면서 20질량%의 히드라진 1수화물 수용액 18mL를 60초간 걸쳐서 적하하고, 은 입자를 석출시켜 은 입자 함유 슬러리를 얻었다. 이 슬러리 중에, 은량에 대하여 1질량%의 올레산을 첨가하여 10분간 교반했다. 이 슬러리를 여과하고, 여과물을 수세, 메탄올 세정을 행하여, 60℃, 24시간 진공분위기에서 건조하여 1차 입자의 평균 입자지름: 20nm, 2차 입자의 평균 입자지름: 1.5 μ m, 최대 열팽창계수: +7.0ppm/℃, 탭 밀도: 5.2g/cm³, 비표면적: 1.1m²/g의 은 입자를 얻었다.

[0090] [합성예 3]

[0091] 40g의 질산은을 10L의 이온 교환수에 용해시켜 질산은 수용액을 조제하고, 이것에 농도 26질량%의 암모니아수 203mL를 첨가해서 교반함으로써 은 암민 착체 수용액을 얻었다. 이 수용액을 액온 10℃로 하여 교반하면서 20질량%의 히드라진 1수화물 수용액 12mL를 60초간 걸쳐서 적하하고, 은 입자를 석출시켜 은 입자 함유 슬러리를 얻었다. 이 슬러리 중에, 은량에 대하여 1질량%의 올레산을 첨가하여 10분간 교반했다. 이 슬러리를 여과하고, 여과물을 수세, 메탄올 세정을 행하여, 60℃, 24시간 진공분위기에서 건조하여 1차 입자의 평균 입자지름: 20nm, 2차 입자의 평균 입자지름: 2.6 μ m, 최대 열팽창계수: +7.4ppm/℃, 탭 밀도: 5.0g/cm³, 비표면적: 1.0m²/g의 은 입자를 얻었다.

[0092] 합성예 1~3에서 얻어진 은 입자에 대해서 하기의 방법으로 평가했다.

[0093] [1차 입자의 평균 입자지름]

[0094] 1차 입자의 평균 입자지름의 측정에는, 상기 각 합성예에서 얻어진 은 암민 착체 수용액 1020mL에 20질량%의 히드라진 1수화물 수용액 2.8mL를 60초간 걸쳐서 적하하여 고액 분리하고, 얻어진 고형물을 순수로 세정하여, 60℃, 24시간 진공분위기에서 건조해서 얻어진 은 입자를 사용했다.

- [0095] 상기 1차 입자의 평균 입자지름은, 이하와 같이 해서 측정했다.
- [0096] 60℃에서 120분간의 경화 조건에서, 에포히트 CLR(블러사제)에 은 입자를 매입했다. 이것에, 집속 이온 빔(FIB) 장치(JEOL사제의 JEM-9310FIB)로, 가공전압 4.0kV, 경사각도 80°, 가공시간 1.5분간의 조건에서 평면 밀링을 행하였다. 얻어진 구상의 은 입자의 단면을, 전계방출형 주사 전자현미경(FE-SEM)(JEOL사제의 JSM-6700F)으로, 가속전압 1.0kV, 배율 10,000~200,000배의 조건에서 관찰함으로써 200개의 은 입자의 원상당 직경을 측정했다. 측정된 200개의 은 입자의 원상당 직경을, 화상해석 소프트웨어 ImageJ(미국 국립위생 연구소제)를 이용하여 화상처리하고, 개수 평균함으로써 구했다.
- [0097] [2차 입자의 평균 입자지름]
- [0098] 2차 입자의 평균 입자지름은, 레이저 회절식 입도분포 측정 장치((주)시마즈 세이사쿠쇼제, 상품명: SALAD-7500nano)를 이용하여 측정된 입도분포에 있어서 적산 체적이 50%로 되는 입경(50% 입경 D50)으로부터 구했다.
- [0099] [열팽창계수]
- [0100] 미니 유압 프레스(Specac사제)를 이용하여 은 입자에 대하여 하중 200kgf를 1분간 가해서 제작된 직경 5mm, 두께 1mm의 원기둥형의 펠렛형 시료를 얻었다. 상기 시료를 열기계적 분석(TMA) 장치(세이코 인스트루먼트(주)제, 상품명: TMA SS150)를 사용하여, 상온(25℃)부터 승온속도 20℃/분으로 350℃까지 승온하는 조건에서 열팽창을 측정하여, 25℃의 펠렛 길이 기준으로 했을 경우의 열팽창계수를 구하고, 소성 온도 영역인 150℃~300℃의 사이에 있어서 최대가 되는 열팽창계수를 최대 열팽창계수라고 했다.
- [0101] [탭 밀도]
- [0102] 탭 밀도(TD)는 ASTM 표준시험 방법 B 527에 기초하여, 탭 밀도 측정기(Tap-Pak Volumeter, Thermo Scientific 사제)에서, 진동시킨 용기 내의 은 입자의 단위체적당의 질량(단위: g/cm³)으로서 측정했다.
- [0103] [비표면적]
- [0104] 비표면적은 60℃에서 10분간 탈기한 후, 비표면적 측정 장치(모노소브, 칸타크롬(Quanta Chrome)사제)를 이용하여, 질소 흡착에 의한 BET 1점법에 의해 측정했다.
- [0105] [실시에 1~8, 비교예 1~5]
- [0106] 표 1의 배합에 따라서 각 성분을 혼합하고, 쓰리롤밀로 혼련하여 열경화성 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 열경화성 수지 조성물을 후술의 방법으로 평가했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다. 또, 표 1 중, 공란은 배합 없음을 나타낸다.
- [0107] 실시예 및 비교예에서 사용한 표 1에 기재된 각 재료는 하기와 같다.
- [0108] [(A) 은 입자]
- [0109] · (A1): 합성예 1에서 얻어진 은 입자(1차 입자의 평균 입자지름: 20nm, 2차 입자의 평균 입자지름: 1.1 μ m, 최대 열팽창계수: +5.5ppm/℃, 탭 밀도: 5.4g/cm³, 비표면적: 1.2m²/g)
- [0110] · (A2): 합성예 2에서 얻어진 은 입자(1차 입자의 평균 입자지름: 20nm, 2차 입자의 평균 입자지름: 1.5 μ m, 최대 열팽창계수: +7.0ppm/℃, 탭 밀도: 5.2g/cm³, 비표면적: 1.1m²/g)
- [0111] · (A3): 합성예 3에서 얻어진 은 입자(1차 입자의 평균 입자지름: 20nm, 2차 입자의 평균 입자지름: 2.6 μ m, 최대 열팽창계수: +7.4ppm/℃, 탭 밀도: 5.0g/cm³, 비표면적: 1.0m²/g)
- [0112] [(A)성분 이외의 은 입자]
- [0113] · TC-505C((주)토쿠리키 본점제, 상품명, 평균 입자지름: 1.93 μ m, 최대 열팽창계수: -0.1ppm/℃, 탭 밀도: 6.25g/cm³, 비표면적: 0.65m²/g)
- [0114] · Ag-HWQ 1.5 μ m(후쿠다 킨조쿠 하쿠분 고교(주)제, 상품명, 평균 입자지름: 1.8 μ m, 최대 열팽창계수: -0.6ppm/℃, 탭 밀도: 3.23g/cm³, 비표면적: 0.5m²/g)
- [0115] · AgC-221PA(후쿠다 킨조쿠 하쿠분 고교(주)제, 상품명, 평균 입자지름: 7.5 μ m, 최대 열팽창계수: -0.1ppm/℃, 탭 밀도: 5.7g/cm³, 비표면적: 0.3m²/g)
- [0116] · DOWA Ag nano powder-1(DOWA 일렉트로닉스(주)제, 상품명, 평균 입자지름: 20nm, 최대 열팽창계수:

-0.1ppm/°C)

- [0117] ·DOWA Ag nano powder-2(DOWA 일렉트로닉스(주)제, 상품명, 평균 입자지름: 60nm, 최대 열팽창계수: -0.1ppm/°C)
- [0118] [(B) 열경화성 수지]
- [0119] ·에폭시 수지: (미쓰비시 카가쿠(주)제, 상품명, YL983U)
- [0120] ·아크릴 수지(KJ 케미컬즈(주)제, 상품명, HEAA(등록상표))
- [0121] ·비스페놀F(혼슈 카가쿠 고교(주)제, 상품명, 비스페놀F)
- [0122] [(C) 회석제]
- [0123] ·부틸카르비톨(토요 카세이 고교(주)제)
- [0124] [기타 성분]
- [0125] ·이미다졸(시코쿠 카세이 고교(주)제, 상품명, 큐어졸 2P4MHZ-PW)
- [0126] ·디쿠밀퍼옥사이드(니혼 유시(주)제, 상품명, 퍼쿠밀(등록상표)D)
- [0127] <평가 방법>
- [0128] [열전도율]
- [0129] 측정기: LFA-502(쿄토 덴시 고교(주)제)
- [0130] 측정 방법: 레이저 플래시법
- [0131] JIS R 1611-1997에 따라, 상기 측정기를 이용하여 레이저 플래시법에 의해 열경화성 수지 조성물의 경화물의 열전도율을 측정했다.
- [0132] [체적 저항율]
- [0133] 열경화성 수지 조성물을, 유리 기판(두께 1mm)에 스크린 인쇄법에 의해 두께가 30 μ m로 되도록 도포하고, 190°C, 60분간으로 경화시켰다. 얻어진 배선을 제품 명 「MCP-T600」(미쓰비시 카가쿠(주)제)을 사용해 4단자법으로 체적 저항율을 측정했다.
- [0134] [점도]
- [0135] E형 점도계(토키 산교(주)제, 제품명: VISCOMETER-TV22, 적용 콘플레이트형 로터: 3° ×R17.65)를 사용하여, 온도 25°C, 회전수 0.5rpm에서의 값을 측정했다.
- [0136] [최소지수]
- [0137] E형 점도계(토키 산교(주)제, 제품명: VISCOMETER-TV22, 적용 콘플레이트형 로터: 3° ×R17.65)를 사용하여, 온도 25°C에 있어서 회전수 0.5rpm 및 2.5rpm에 있어서의 점도를 각각 측정하고, 점도비(0.5rpm에서 측정한 점도/2.5rpm에서 측정한 점도)로 나타냈다.
- [0138] [포트라이프]
- [0139] 25°C의 항온조 내에 열경화성 수지 조성물을 방치했을 때의 점도가 초기점도의 1.5배 이상 증점할 때까지의 일수를 측정했다.
- [0140] [열저항]
- [0141] 5mm×5mm의 접합면에 금 증착층을 형성한 열저항용 TEG칩을, 열경화성 수지 조성물을 이용하여 표면에 Ag 도금된 구리기판에 마운트하고, 190°C, 60분간으로 경화시켜서 반도체 패키지를 제작했다. 멘타 크래픽스 재팬(주)제의 열저항 측정 장치 「T3Ster」을 이용하여, 상기 반도체 패키지의 접합부의 열저항을 실온(25°C)에서 측정했다.
- [0142] [휨]
- [0143] 8mm×8mm의 접합면에 금 증착층을 형성한 이번 금 실리콘 칩을, 열경화성 수지 조성물을 이용하여 표면에 Ag 도

금된 구리기판에 마운트하고, 190℃, 60분간으로 경화시켜서 반도체 패키지를 제작했다. 반도체 패키지의 패키지 휨은, 측정 장치로서 새도우 모아레 측정 장치(ThermoireAXP: Akrometrix제)를 이용하여, 전자정보 기술산업 협회 규격의 JEITA ED-7306에 준해서 실온(25℃)에서 측정했다. 구체적으로는, 측정 영역의 기판면의 전체 데이터의 최소제곱법에 의해 산출한 가상 평면을 기준면으로 하고, 그 기준면으로부터 수직 방향의 최대값을 A로 하고, 최소값을 B로 했을 때의, |A|+|B|의 값(Coplanarity)을 패키지 휨값으로 했다.

[0144] [냉열 사이클 시험]

[0145] 8mm×8mm의 집합면에 금 증착층을 형성한 이면 금 실리콘 칩을, 열경화성 수지 조성물을 이용하여 표면에 Ag 도금된 구리 프레임에 마운트하고, 190℃, 60분간의 가열 경화(OV 경화)를 행하였다. 이것에 냉열 사이클 처리(-55℃부터 150℃까지 승온하고, 이어서, -55℃로 냉각하는 조작을 1사이클로 하고, 이것을 2000사이클)를 행하고, 처리 후 칩의 박리 유무를 초음파 현미경(FineSAT II, (주)히타치 파워솔루션즈제)으로 관찰하여, 하기의 기준에 의해 평가했다.

[0146] (판정 기준)

[0147] A: 박리 없음

[0148] C: 박리 있음

표 1

열경화성 수지 조성물	열경화성 수지 조성물	단위	실시에								비교예				
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
평가결과	(A) 은 입자	(A1) 합성예1의 은 입자	질량부 100	100		100	95	80	70	60					
		(A2) 합성예2의 은 입자	질량부	100											
		(A3) 합성예3의 은 입자	질량부		100										
		TC-505C	질량부				5	20	30	40	100				
		Ag-HWQ 1.5 μ m	질량부									100			
		AgC-221PA	질량부										100		
		DOWA Ag nano powder-1	질량부											100	
		DOWA Ag nano powder-2	질량부												100
		(A) 성분 이외의 은 입자	질량부												
		(B) 열경화성 아크릴 수지 (HEAA(등록상표))	질량부	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		비스페놀 F	질량부	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		부틸카르비톨	질량부	5	5	5	3	5	5	5	5	5	5	5	5
		(C) 희석제	질량부	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		기타 성분	질량부												
		열전도율 λ	W/mK	70	66	60	75	62	55	50	50	42	8	4	30
	체적저항률 ρV	$\mu\Omega \cdot cm$	20	12	10	9.2	24	26	26	27	30	44.5	120	320	280
	점도	Pa·s	200	180	163	150	180	162	150	135	100	300	74	420	380
	적소자수		4.8	4.7	4.5	4.4	4.5	4.6	4.5	4.8	5.1	4.6	3.6	6.1	5.5
	포트 라이프	일	7>	7>	7>	7>	7>	7>	7>	7>	7>	7>	7>	1	1
	열저항 R	K/W	0.23	0.22	0.24	0.25	0.25	0.27	0.29	0.3	0.6	0.8	0.7	0.6	0.6
	칩	μm	78	75	72	82	74	70	71	68	66	60	65	95	94
	냉열 사이클 시험		A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C

[0149]

[0150]

(A) 은 입자(응집 입자)를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 사용한 실시예 1~8은, 어느 것이나 저점도이고 분산성이 우수하다. 상기 수지 조성물의 경화물은 열전도율이 높고, 휨이 적다. 또한, 상기 열경화성 수지 조성물을 이용하여 얻어진 반도체 패키지는, 어느 것이나 칩 또는 기재와의 접합부의 열저항이 작고, 냉열 사이클 시험 후에 칩의 박리도 보이지 않고, 뛰어난 접착성을 갖는다. 따라서, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물을 사용함으로써 신뢰성이 우수한 반도체 장치 및 전기·전자부품을 얻을 수 있다.

[0151]

응집체가 아닌 은 입자를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 사용한 비교예 1은, 상기 수지 조성물의 경화물의 휨은 작고, 열전도율은 양호하다. 그런데, 비교예 1은 은 입자끼리의 소결에 대하여, 은 입자와 칩 또는 기재의 소결이 진행하기 어렵기 때문에, 칩 또는 기재와의 접합부의 열저항이 크다. 또한, 은 입자의 비표면적이 작고, 접합계면에서는 수지 접착에 의해 냉열 사이클 시험에 있어서의 접착성은 양호하다.

[0152]

응집체가 아닌 은 입자를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 사용한 비교예 2 및 3은, 어느 것이나 상기 수지 조

성물의 경화물의 휨은 작다. 그런데, 비교예 2 및 3은 소결성이 나쁘고, 열전도율이 낮으며, 체적저항 및 열저항이 높다.

[0153]

은 나노 입자를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 사용한 비교예 4 및 5는, 상기 실시예의 응집 입자에 비교하여 상기 수지 조성물 중에 포함되는 보호 분자의 양이 많고, 소결 후의 보호 분자의 휘발에 의해 상기 수지 조성물의 경화물의 체적수축이 커지기 때문에 휨이 크다. 또한, 상기 수지 조성물 중의 보호 분자의 비율이 많기 때문에 은의 절대량이 적어, 소결성이 양호함에도 불구하고 열전도율이 상기 응집 입자에 비교해서 낮다. 또한, 나노 입자이기 때문에 비표면적이 크고, 상기 수지 조성물의 점도가 높아져서 작업성(디스펜스성)이 떨어진다.