(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0101276
(43) 공개일자 2017년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 11/04 (2006.01) *C09J 115/02* (2006.01)
C09J 5/06 (2006.01) *H01L 21/18* (2006.01)
H01L 23/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 11/04 (2013.01)
C09J 115/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7020657
(22) 출원일자(국제) 2014년12월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년07월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/084765
(87) 국제공개번호 WO 2016/103528
국제공개일자 2016년06월30일

(71) 출원인
헨켈 아게 운트 코. 카게아아
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
헨켈 아이피 앤드 홀딩 게엠베하
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
(72) 발명자
이노우에 하지메
일본 가나가와켕 요코하마시 이소고쿠 신 이소고쵸 27-7 헨켈 재팬 리미티드 나이
다카노 다다시
일본 가나가와켕 요코하마시 이소고쿠 신 이소고쵸 27-7 헨켈 재팬 리미티드 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **소결가능한 접착 재료 및 그것을 사용한 반도체 디바이스**

(57) 요 약

본 발명 목적은 장기 신뢰성을 갖는 접착된 물품을 제공할 수 있는 소결가능한 접착 재료를 제공하는 것이다.
본 발명은 은 필러 (filler) 및 수지 입자들을 포함하는 소결가능한 접착 재료에 관한 것이고, 여기서 은 필러는 10 nm 이하의 산술 평균 조도 (Ra) 를 갖는 플레이크 (flake) 형상 필러를 포함하고; 수지 입자들은 10 GPa 이하의 탄성률 (E), 및 200 ℃ 이상의 열 분해 온도를 갖는다. 본 발명의 소결가능한 접착 재료의 소결된 제품은 접착 강도 및 열 방출 특성들에서 우수하며, 향상된 응력 이완 능력을 갖는다.

(52) CPC특허분류
C09J 5/06 (2013.01)
H01L 21/185 (2013.01)
H01L 24/29 (2013.01)
C09J 2201/622 (2013.01)
C09J 2203/326 (2013.01)
H01L 2224/04026 (2013.01)
H01L 2224/05639 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

은 필러 (filler) 및 수지 입자들을 포함하는 소결가능한 접착 재료로서,

상기 은 필러는 10 nm 이하의 산술 평균 조도 (Ra) 를 갖는 플레이크 (flake) 형상 필러를 포함하고;

상기 수지 입자들은 10 GPa 이하의 탄성률 (E), 및 200 ℃ 이상의 열 분해 온도를 갖는, 소결가능한 접착 재료.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 은 필러의 함유량은 상기 접착 재료의 고체 성분들의 총 질량의 90 질량% 이상 및 99.9 질량% 이하인, 소결가능한 접착 재료.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 수지 입자들의 탄성률 (E) 은 100 MPa 이하인, 소결가능한 접착 재료.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 입자들은 실리콘 고무 입자들 및/또는 플루오로고무 입자들을 포함하는, 소결가능한 접착 재료.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 은 필러는 결정질 플레이크 형상 필러를 포함하는, 소결가능한 접착 재료.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

첨가제를 더 포함하는, 소결가능한 접착 재료.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

용매를 더 포함하는, 소결가능한 접착 재료.

청구항 8

분산된 수지 입자들을 포함하는 은 소결 제품으로서,

상기 수지 입자들은 10 GPa 이하의 탄성률 (E), 및 200 ℃ 이상의 열 분해 온도를 갖는, 은 소결 제품.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

10% 이하의 평균 다공성을 갖는, 은 소결 제품.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 기재된 은 소결 제품에 의해 접착된 접착된 물품.

청구항 11

반도체 디바이스를 제조하는 방법으로서,

접착될 2 개의 부재들을 제공하는 단계;

상기 2 개의 부재들의 접착될 표면들이 그 사이에 접착 재료를 두고 서로 마주하도록 상기 2 개의 부재들 및 접착 재료를 배치하는 단계; 및

상기 2 개의 부재들을 그 사이에 상기 접착 재료를 두고 미리 결정된 온도까지 가열하는 단계를 포함하고,

상기 접착 재료는 은 필러 (filler) 및 수지 입자들을 포함하는 소결가능한 접착 재료이고,

상기 은 필러는 10 ㎚ 이하의 산술 평균 조도 (Ra) 를 갖는 플레이크 (flake) 형상 필러를 포함하고;

상기 수지 입자들은 10 GPa 이하의 탄성률 (E), 및 200 ℃ 이상의 열 분해 온도를 갖는, 반도체 디바이스를 제조하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 접착 재료에 관한 것으로서, 특히 우수한 응력 이완 능력을 갖는 소결가능한 접착 재료, 및 그것의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 그 접착 재료를 사용함으로써 제조된 반도체 디바이스, 및 그것의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전자 디바이스들의 사이즈 및 중량 감소 및 그들의 개선된 성능에 기인하여, 반도체 디바이스에서 발생하는 열의 양이 증가하는 경향이 있다. 모터 제어 분야에서 최근에, 실리콘 카바이드 또는 갈륨 니트라이드와 같은 큰 밴드 갭을 갖는 전력 반도체가 전력 디바이스, 차량, 또는 머신 툴과 같이 고전압 또는 고전류가 요구되는 애플리케이션들에 대해 개발되었다. 그러한 전력 반도체는 반도체 소자 자체가 높은 내열성을 갖기 때문에 종래의 실리콘 반도체에 비해 높은 온도에서 동작할 수 있다.

[0003] 전력 반도체의 그러한 특성들을 이용하기 위해, 반도체의 동작 시에 발생된 열을 효율적으로 방출할 수 있는, 우수한 열 전도성을 갖는 접착 재료가 요구된다. 특허 문헌 1 에 기술된 바와 같이, 최근에, 나노 사이즈 금속 미세 입자들을 함유하는 페이스트가 우수한 열 전도성을 갖는 접착 재료로서 연구되었다. 그러한 페이스트를 사용하는 접착 방법에서, 금속 입자들의 소결 현상이 접착을 위해 이용된다.

[0004] 그러나, 특허 문헌 1 에 기술된 바와 같은 금속 입자들의 소결 형상을 이용하는 접착 방법에서, 수축 응력이 소결 반응에 의해 야기된 소결 수축에 의해 발생되고, 접착된 부분에 유지된다. 더욱이, 접착될 부재들이 매우 상이한 열팽창 계수들을 갖는 경우, 더 높은 열 응력이 반도체 디바이스의 동작 시에 냉각-가열 사이클 동안 접착된 부분에 인가되며, 이것은 반도체 소자들에서 또는 접착된 부분에서 크랙들의 발생, 또는 접착된 부분의 박리와 같은 문제들을 야기한다.

[0005] 접착된 부분에 인가된 그러한 열 응력을 감소키기 위한 방법으로서, 특허 문헌 2 는 제 1 금속으로 제조된 금속 미세 입자들, 및 그 금속 미세 입자들의 직경보다 큰 직경을 갖고 제 2 금속으로 피복된 금속 피복 수지 입자들을 포함하는 도전성 접착 재료를 개시한다. 특허 문헌 2 는 그러한 접착 재료에 의해 반도체 소자와 회로 패턴 사이의 접착된 부분에 인가된 응력이 감소될 수 있다고 설명한다.

[0006] 특허 문헌 3 은 반도체 칩 및 금속 리드 프레임이, 접착 재료로서의 Ag 을 함유하는 도전성 입자들이 서로 접착되고, 그 도전성 입자들 사이의 적어도 에어 공간들의 부분이 열경화성 수지로 채워지는 다공성 조인트 층에 의해 접착되는 반도체 칩 및 금속 리드 프레임을 포함하는 반도체 디바이스를 개시한다.

[0007] 한편, 특허 문헌 4 에는, 절연 기판이 그 위에 탑재된 반도체 칩 및 그것의 표면상에 제공된 전극판을 포함하는 반도체 칩 및 절연 기판을 포함하는 반도체 디바이스가 개시되어 있다. 특허 문헌 4 는 반도체 칩 및 전극판을 접착하는 소결 금속 층에서, 그 층의 단부 부분의 다공성이 그 층의 중심 부분의 다공성보다 더 높게 설정

되고, 이것에 의해 접착층의 단부 부분에 인가된 응력이 이완될 수 있다고 개시한다.

[0008] 인용 문헌 리스트

[0009] 특허 문헌

[0010] 특허 문헌 1: 일본공개특허 제 2006-352080 호

[0011] 특허 문헌 2: 일본공개특허 제 2011-198674 호

[0012] 특허 문헌 3: 일본공개특허 제 2010-171271 호

[0013] 특허 문헌 4: 일본공개특허 제 2014-29897 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 특허 문헌 2 에 기술된 도전성 접착 재료에서, 디비닐벤젠 가교 폴리머가 금속 피복 수지 입자들을 위한 수지로서 사용된다. 따라서, 접착 재료가 전력 반도체와 같은 고온에서 동작하는 반도체 디바이스를 위해 사용되는 경우, 그 수지의 내열성이 충분하지 않고, 그 수지의 기계적 특성들의 열화가 소결 프로세스 또는 고온 동작 동안 발생할 수도 있고, 이것은 불리하게도 반도체 디바이스의 장기 신뢰성을 손상시킬 수도 있다.

[0015] 특허 문헌 3 에 기술된 반도체 디바이스를 제조하는 방법은 접착층을 형성한 후의 단계에서 액체 경화가능 수지로 접착층을 충전하는 단계, 및 그 액체 경화가능 수지를 경화하는 단계를 요구하며, 이것은 제조 프로세스를 곤란하게 만든다. 더욱이, 접착층은 접착층의 외부로부터 수지가 충전되며, 이것은 불리하게도 수지의 불균일한 충전이 불충분한 응력 이완 능력을 제공하게 한다.

[0016] 특허 문헌 4 에 기술된 바와 같은 반도체 디바이스의 접착된 부분에 인가된 응력을 이완시키기 위해 다공성이 증가되는 경우, 접착층에서의 에어 공간들의 상태가 동작 동안, 특히 200 ℃ 이상과 같은 높은 온도에서의 장기 동작 동안 변화하며, 이것은 접착 강도를 감소시키거나 접착된 부분 등의 박리가 반도체 디바이스의 장기 신뢰성을 불리하게 손상시키게 한다.

[0017] 본 발명은 상기 문제의 관점에서 달성되었고, 본 발명 목적은 우수한 접착 강도 및 내열성 특성들을 갖는 접착된 물품을 제공할 수 있고, 접착된 부분에 인가된 응력을 감소시킬 수 있으며, 우수한 장기 신뢰성을 갖는 접착 재료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명의 하나의 양태는 은 필러 (filler) 및 수지 입자들을 포함하는 소결가능한 접착 재료에 관한 것으로서,

[0019] 은 필러는 10 nm 이하의 산술 평균 조도 (Ra) 를 갖는 플레이크 (flake) 형상 필러를 포함하고;

[0020] 수지 입자들은 10 GPa 이하의 탄성률 (E), 및 200 ℃ 이상의 열 분해 온도를 갖는다.

발명의 효과

[0021] 본 발명은 우수한 장기 신뢰성을 갖는 접착된 물품을 제공할 수 있는 접착 재료를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1 은 본 발명의 일 실시형태에 따른 반도체 디바이스의 부분 단면도이다.

도 2 는 실시예들에서 냉각-가열 사이클 전후의 접착층의 단면 표면의 SEM 이미지들이다.

도 3 은 실시예들에서 접착층의 단면 표면의 SEM 이미지들이다.

도 4 는 실시예들에서 냉각-가열 사이클 전후의 접착된 부분의 SAT 이미지들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명자는 은 필러로 주로 이루어지는 접착 재료에 특정의 범위의 탄성을 갖는 수지 입자들을 첨가함으로써, 접착된 부분에 인가된 응력이 우수한 접착 강도 및 열 전도성을 유지하면서 효과적으로 감소될 수 있고, 결과적

으로, 우수한 장기 신뢰성을 갖는 접착된 물품이 획득된다. 그러한 접착 재료는 전력 반도체와 같은 고온에서 동작할 수 있는 반도체 디바이스에 특히 적합하다.

[0024] 본 발명에 따른 접착 재료는 은 필러 및 특정의 탄성률을 갖는 내열성 수지 입자들을 포함한다. 이하에서, 본 발명에 따른 접착 재료의 성분들이 상세히 기술될 것이다.

[0025] <은 필러>

[0026] 은 필러는 본 발명에 따른 접착 재료의 주성분이다. 접착 재료에서의 은 필러들은 은 소결 제품을 형성하기 위해 가열에 의해 함께 융합 (소결) 하고, 이것에 의해 우수한 열 전도성 및 접착 강도를 갖는 접착층이 형성된다.

[0027] 본 발명에 따른 접착 재료의 은 필러의 함유량은 바람직하게는 접착 재료 내의 고체 성분들의 총 질량의 90 질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 91 질량% 이상이며, 또한 더욱 바람직하게는 93 질량% 이상이며, 일 실시형태에서는, 94 질량% 이상이 특히 바람직할 수도 있다. 우수한 접착 강도 및 열 전도성을 갖는 접착 재료가 은 필러의 함유량이 증가됨에 따라 획득된다. 은 필러의 함유량은 접착 재료 내의 고체 성분의 99.9 질량% 이하, 및 바람직하게는 99.0 질량% 이하이다. "고체 성분" 은 여기서 가열함으로써 접착층으로부터 사라지는 성분들을 제외하는 접착 재료 내의 모든 성분들, 즉 소결 후에 소결된 제품에 남아 있는 모든 성분들을 지칭한다.

[0028] 은 필러는 바람직하게는 1 nm 내지 50 ㎛ 의 중심 입자 직경을 갖는다. 은 필러의 중심 입자 직경은 더욱 바람직하게는 10 nm 내지 30 ㎛, 및 여전히 더욱 바람직하게는 100 nm 내지 20 ㎛ 이다. 은 필러의 입자 직경이 상기 범위 내에 있는 경우, 은 필러의 소결성이 더욱 향상될 수 있다. 또한, 그 필러들은 접착 재료에서 잘 분산되며, 이것은 접착 재료의 보존 안정성을 향상시키며, 균일한 접착 강도를 제공할 수 있다. 여기서, 은 필러의 "중심 입자 직경" 은 레이저 회절 입자 사이즈 분석기에 의한 측정에 의해 획득된 체적-기반 입자 사이즈 분포 곡선에서 중간값 직경 (50% 입자 직경: D50) 을 나타낸다.

[0029] 은 필러의 형상은 특히 제한되지 않고, 그것의 예들은 구 형상, 대략 구 형상, 타원 형상, 스핀들 형상, 큐브 형상, 대략 큐브 형상, 플레이크 형상, 및 부정형 형상을 포함한다. 그들 중에, 보존 안정성의 관점에서, 구 형상, 대략 구 형상, 및 플레이크 형상 필러들이 바람직하게 사용된다.

[0030] 일 실시형태에서, 플레이크 형상 필러가 여전히 바람직하다. 플레이크 형상 필러의 예들은 플레이트 (plate) 형상, 라멜라 (lamella) 형상, 및 비늘 형상 필러들을 포함할 수도 있다. 플레이크 형상 필러의 바람직한 예들은 측면 방향에서 얇은 플레이트 형상을, 그리고 정면 방향에서 원형 형상, 타원형 형상, 다각형 형상, 또는 부정형 형상을 갖는 입자를 포함한다. 그러한 형상을 갖는 필러는 필러들 사이의 높은 접촉 면적으로 인해 우수한 가열 소결성을 가지며, 이것은 소결된 제품에서의 다공성을 감소시킬 수 있다.

[0031] 플레이크 형상 필러의 함유량은 바람직하게는 은 필러의 30 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 50 질량% 이상, 및 여전히 더욱 바람직하게는 60 질량% 이상, 및 더더욱 바람직하게는 은 필러의 70 질량% 이상이다. 일 실시형태에서, 플레이크 형상 필러의 함유량은 바람직하게는 80 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량% 이상이고, 100 질량% 일 수도 있다. 플레이크 형상 필러가 상기 범위 내에서 포함되는 경우, 낮은 다공성 및 우수한 열 전도성을 갖는 소결된 제품이 형성될 수 있다.

[0032] 플레이크 형상 필러의 바람직한 예가 이하에 기술될 것이다.

[0033] 본 발명에서, 평활한 표면을 갖는 플레이크 형상 필러가 특히 바람직하다. 그러한 필러는 평평한 표면을 갖기 때문에, 필러들 사이의 접촉 면적은 더욱 증가되고, 이것은 우수한 소결성을 실현하여 우수한 열 전도성을 갖는 접착층을 제공한다. 또한, 필러가 평활한 표면을 갖기 때문에, 그 필러는 우수한 분산성을 가지며, 이것에 의해 균일한 접착 강도 및 응력 이완 능력을 갖는 접착층이 형성될 수 있다.

[0034] 여기서, 필러가 평활한 표면을 갖는 경우, 표면의 산술 평균 조도 (Ra) 는 바람직하게는 20 nm 이하, 및 더욱 바람직하게는 10 nm 이하이다. 필러의 분산성 및 그것으로부터 획득된 접착층의 열 전도성의 관점에서, 산술 평균 조도 (Ra) 는 바람직하게는 8.5 nm 이하, 더욱 바람직하게는 5 nm 이하, 및 여전히 더욱 바람직하게는 3.5 nm 이하이다. 제조의 편의를 고려하여, 산술 평균 조도 (Ra) 는 바람직하게는 1 nm 이상이다.

[0035] 여기서 산술 평균 조도 (Ra) 는 원자간력현미경 (AFM) 으로 측정될 수 있다. AFM 은 캔틸레버의 선단에 부착된 프로브를 사용하여 샘플 표면을 트레이싱하거나, 프로브와 샘플 표면 사이의 일정한 거리를 유지하면서 샘플 표면을 스캐닝한다. 샘플 표면의 요철 형상은 캔틸레버의 수직 변위를 측정함으로써 평가된다. 측정

조건들은 다음과 같다.

[0036] 모드: 접촉 모드

[0037] 캔틸레버: 올림푸스사에 의해 제조된 OMCL-TR800PSA-1

[0038] 높이 방향 해상도: 0.01 nm

[0039] 측면 방향 해상도: 0.2 nm

[0040] 더욱이, 평활한 표면을 갖는 플레이크 형상 필러는 바람직하게는 결정질 필러이다. 결정질 플레이크 형상 필러는 우수한 소결성을 가지며, 이것은 우수한 접착 강도를 제공할 수 있다. 결정은 단결정 또는 다결정일 수도 있다. 표면의 평활성의 관점에서, 결정은 더욱 바람직하게는 단결정이다. 결정질 은 필러는 X-선 회절 분석 등에 의해 확인될 수 있다.

[0041] 플레이크 형상 필러는 바람직하게는 0.05 ㎛ 이상 및 20 ㎛ 이하의 중심 입자 직경 (D50) 을 갖는다. 0.05 ㎛ 이상의 중심 입자 직경을 갖는 입자들은 용이하게 제조되며, 20 ㎛ 이하의 중심 입자 직경을 갖는 입자들은 우수한 소결성을 갖는다. 중심 입자 직경은 더욱 바람직하게는 15 ㎛ 이하, 및 여전히 더욱 바람직하게는 8 ㎛ 이하이고, 일 실시형태에서, 5 ㎛ 이하가 특히 바람직할 수도 있다. 중심 입자 직경은 더욱 바람직하게는 0.1 ㎛ 이상, 및 여전히 더욱 바람직하게는 0.3 ㎛ 이상이다.

[0042] 입자 직경의 표준 편차 (δD) 는 바람직하게는 10 ㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 8 ㎛ 이하, 및 여전히 더욱 바람직하게는 4 ㎛ 이하이다. 여기서, 입자 직경의 표준 편차 (δD) 는 랜덤으로 선택된 100 개의 입자들의 입자 직경들에 기초하여 계산된 값이다.

[0043] 입자들의 평균 두께 (T) 는 바람직하게는 1 nm 이상 및 100 nm 이하이다. 1 nm 이상의 평균 두께를 갖는 입자들은 더욱 용이하게 제조될 수 있고, 100 nm 이하의 평균 두께를 갖는 입자들은 우수한 열 전도성을 갖는 소결된 제품을 제공할 수 있다. 평균 두께는 더욱 바람직하게는 80 nm 이하, 및 여전히 더욱 바람직하게는 50 nm 이하이다. 평균 두께는 더욱 바람직하게는 10 nm 이상, 및 여전히 더욱 바람직하게는 20 nm 이상이다.
여기서, 입자들의 평균 두께 (T) 는 랜덤으로 선택된 100 개의 입자들의 두께의 평균값이다. 입자들의 두께들은 시각적으로 또는 이미지 분석 소프트웨어를 사용하여 주사전자현미경 (SEM) 사진에 기초하여 측정될 수 있다.

[0044] 플레이크 형상 필러의 애스펙트비 (입자들의 중심 입자 직경 (D50)/평균 두께 (T)) 는 바람직하게는 20 이상 및 1000 이하이다. 애스펙트비는 더욱 바람직하게는 30 이상, 및 여전히 더욱 바람직하게는 35 이상이다. 애스펙트비는 더욱 바람직하게는 500 이하, 여전히 더욱 바람직하게는 200 이하, 및 특히 바람직하게는 100 이하이다.

[0045] 본 발명을 위해 사용될 수 있는 은 필러는 리덕션법, 밀링법, 전기분해법, 원자화법, 또는 열처리법과 같은 기지의 방버에 의해 제조될 수 있다. 상술된 것들과 같은 플레이크 형상 필러를 제조하는 방법의 예들은 일본 특허공개공보 제 2014-196527 호에 기술된 방법을 포함한다. 그것의 전체 개시 내용은 참조로 여기에 포함된다.

[0046] 일 실시형태에서, 은 필러의 표면은 유기 물질로 피복될 수도 있다.

[0047] 유기 물질의 양은 바람직하게는 은 필러의 0.01 내지 10 중량%, 및 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2 중량% 이다.
은 필러 등의 형상에 따라 유기 물질의 양을 조정하는 것이 또한 바람직하다. 유기 물질의 양은 예를 들어 가열에 의해 유기 물질을 휘발시키거나 열적으로 분해시키고, 중량 감소를 측정함으로써 측정될 수 있다.

[0048] 여기서, 은 필러가 "유기 물질로 피복되는" 상태는 유기 용매가 그 유기 용매에 은 필러를 분산시킴으로써 은 필러의 표면에 부착되는 상태를 포함한다.

[0049] 은 필러를 피복하는 유기 물질의 예들은 1 내지 5 개의 탄소 원자들을 갖는 알킬 알콜, 1 내지 5 개의 탄소 원자들을 갖는 알카네티올, 및 1 내지 5 개의 탄소 원자들을 갖는 알칸 폴리올, 또는 1 내지 5 개의 탄소 원자들을 갖는 저지방산과 같은 친수성 유기 화합물; 및 15 개 이상의 탄소 원자들을 갖는 고지방산 및 그것의 유도체들, 6-14 개의 탄소 원자들을 갖는 중간 지방산 및 그것의 유도체들, 6 개 이상의 탄소 원자들을 갖는 알킬 알콜, 16 개 이상의 탄소 원자들을 갖는 알킬아민, 또는 6 개 이상의 탄소 원자들을 갖는 알카네티올과 같은 소수성 유기 화합물을 포함할 수도 있다.

[0050] 그들 중에서, 고지방산, 중간 지방산, 및 그들의 금속 염들, 아미드, 아민, 또는 에스테르 화합물들이 바람직하다. 발수성 (소수성) 유기 화합물은 더욱 바람직하게는 고 또는 중간 지방산, 또는 그것의 발수성 유도체들이다. 그것의 피복 효과의 관점에서, 고 및 중간 지방산이 특히 바람직하다.

[0051] 고 지방산의 예들은 펜타데카노익 산, 헥사데칸 산, 헵타데카노익 산, 옥타데카노익 산, 12-히드록시 옥타데카노익 산, 에이코사노익 산, 도코사노익 산, 테트라코사노익 산, 헥사코사노익 산 (세리닉 산), 또는 옥타코사노익 산과 같은 직쇄 포화 지방산; 2-펜틸 노나노익 산, 2-헥실 데카노익 산, 2-헵틸 도데카노익 산, 또는 이소스테아릭 산과 같은 분기형 포화 지방산; 및 팔미톨레익 산, 올레익 산, 이소올레익 산, 엘라이딕 산, 리놀레익 산, 리놀레닉 산, 리시놀레익 산, 가돌레익 산, 에루스 산, 및 셀라콜레익 산과 같은 불포화 지방산을 포함한다.

[0052] 중간 지방산의 예들은 헥사노익 산, 헵타노익 산, 옥타노익 산, 노나노익 산, 데카노익 산, 운데카노익 산, 도데카노익 산, 트리데카노익 산, 또는 테트라데카노익 산과 같은 직쇄 포화 지방산; 이소헥사노익 산, 이소헵타노익 산, 2-에틸헥사노익 산, 이소옥탄 산, 이소노나노익 산, 2-프로필 헵타노익 산, 이소데카노익 산, 이소운데카노익 산, 2-부틸 옥타노익 산, 이소도데카노익 산, 및 이소트리데카노익 산과 같은 분기형 포화 지방산; 및 10-운데세노익 산과 같은 불포화 지방산을 포함한다.

[0053] 유기 물질로 피복된 표면을 갖는 은 필러를 제조하는 방법의 예들은 환원법에 의해 유기 용매 존재하에 은 필러를 제조하는 방법을 포함하지만 이것에 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들어 은 필러는 일차 아민과 카르복실 산 은 염을 혼합하고, 일본 공개특허공보 제 2006-183072 호 및 제 2011-153362 호 등에 기술된 바와 같이, 유기 용매 존재하에 환원제를 사용하여 은 필러를 침전시킴으로써 획득될 수 있다. 또, 은 필러는 물 또는 알콜과 같은 캐리어 매체, 및 글리콜과 같은 분산매를 사용함으로써 실버 옥살레이트를 분산시키는 단계, 및 후속하여 열 및/또는 압력을 가하는 단계를 포함하는 일본 공개특허공보 제 2014-196527 호에 기술된 방법에 의해 획득될 수 있다. 상기 애플리케이션들의 전체 개시 내용은 참조로서 여기에 포함된다.

[0054] 필러를 제조하기 위해 사용되는 용매에 획득된 은 필러를 분산시키고, 본 발명의 접착 재료에 직접 그 분산 (dispersion) 을 첨가하는 것이 또한 바람직하다.

[0055] 또, 은 필러의 표면은 2 이상의 유기 물질 층들로 피복될 수도 있다. 그러한 필러는 예를 들어 유기 용매에 유기 물질의 피복을 갖는 위에서 제조된 은 필러를 분산시킴으로써 획득될 수 있다. 본 발명의 접착 재료에 첨가될 용매는 바람직하게는 그러한 "다른 용매" 로서 사용될 수 있다.

[0056] 은 필러의 표면이 유기 물질로 피복되는 경우, 접착 재료에의 은 필러의 어그리게이션 (aggregation) 은 더 방지 또는 감소될 수 있다. 또, 필러의 표면 상의 유기 물질은 은 표면을 노출시키기 위해 가열될 때 용리, 휘발, 또는 열 분해될 수도 있고, 결과적으로 필러의 소결성이 더욱 증가될 수 있다.

[0057] 일 실시형태에서, 은 필러는 은 산화물 입자 또는 적어도 그 표면상에 은 산화물 층을 갖는 입자일 수도 있다. 그러한 은 필러가 사용되는 경우, 은 표면은 소결 시에 은 산화물의 환원에 의해 노출되고, 이것에 의해 소결성이 더욱 증가될 수 있다.

[0058] 은 필러들은 단독으로 또는 2 이상의 조합으로 사용될 수도 있다. 상이한 형상들로 또는 상이한 사이즈들로의 필러들의 조합은 소결된 제품의 다공성을 감소시킬 수도 있다. 그 조합의 예들은 플레이크 형상 필러, 및 플레이크 형상 필러보다 작은 중심 입자 직경을 갖는 대략 구 형상 필러의 혼합을 포함하지만, 이것에 제한되지 않는다. 대략 구 형상 필러의 함유량은 은 필러의 1 내지 50 wt% by mass, 및 더욱 바람직하게는 5 내지 30 wt% by mass 의 범위에 있을 수도 있다.

[0059] 일 실시형태에서, 본 발명에 따른 접합 재료는 또한 은 필러의 일부를 대신하여 다른 재료들의 필러를 포함할 수 있다. 은 이외의 금속의 예들은 구리, 금, 주석, 아연, 티탄, 및 이들 금속들의 합금들 및 산화물들을 포함하고, 그들 중에서, 구리 및 구리를 함유하는 합금이 바람직하다.

[0060] 그러한 금속 필러들의 입자 직경, 형상, 및 표면 피복의 바람직한 예들은 상기 은 필러에서 예시된 것들과 동일한 것을 포함한다. 은 필러 이외의 금속 필러의 함유량은 바람직하게는 은 필러의 0 내지 30 질량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 20 질량% 이다.

[0061] <수지 입자들>

[0062] 수지 입자들은 낮은 모듈러스 부분, 즉 접합층에서의 은 성분의 매트릭스보다 더 유연성 있는 부분을 형성하며,

접합층의 응력 이완 능력이 더 증가될 수 있다.

[0063] 따라서, 수지 입자들의 탄성률 (E) 은 은 매트릭스의 그것보다 더 낮고, 바람직하게는 10 GPa 이하이다. 수지 입자들의 탄성률 (E) 은 더욱 바람직하게는 0.01 MPa 이상 및 1 GPa 이하, 여전히 더욱 바람직하게는 0.1 MPa 이상 및 500 MPa 이하, 및 특히 바람직하게는 0.5 MPa 이상 및 100 MPa 이하이고, 일 실시형태에서, 1 MPa 이상 및 50 MPa 이하가 특히 바람직할 수도 있다. 수지의 탄성률 (E) 이 더 낮기 때문에, 제조 프로세스 또는 반도체의 동작 시의 냉각-가열 사이클 동안 발생된 응력을 흡수하는 효과가 더욱 증가될 수 있다. 한편, 탄성률 (E) 이 과도하게 낮으면, 접착 강도 및 가공성이 감소될 수도 있다.

[0064] 여기서, 탄성률 (E) 은 다음과 같이 JIS K 6254 (또는 ISO7742:2008) 를 참조하여 결정될 수 있는 25℃ 에서의 영률 (압축 탄성률) 을 지칭한다:

[0065] 시험 편: 직경 25 ㎜, 두께 12.5 ㎜

[0066] 압축 속도: 10±1 ㎜/min

[0067] 측정 온도: 25℃

[0068] 시험 편은 25% 의 압축 스트레인에서 4 회 압축되고, 압축력과 왜곡 사이의 관계가 기록된다. 네번째 압축의 획득된 압축/왜곡 곡선으로부터, 탄성률 (E) 은 다음의 식으로 계산된다:

[0069] 탄성률 (E) (MPa) = F/A · ε

[0070] 여기서, "F" 는 압축력 (N) 을 나타내고, "A" 는 시험편의 원래의 단면적 (㎟) 을 나타내며, "ε" 은 시험 편의 변형양을 나타낸다.

[0071] 여기서, 고무형 (엘라스토메릭) 수지 및 플라스틱형 수지 양자 모두가 수지 입자들로서 사용될 수도 있다.

[0072] 일 실시형태에서, 고무형 입자들은 응력 이완의 관점에서 더욱 바람직하다. 고무형 입자들은 바람직하게는 10 도 이상 및 100 도 이하, 및 더욱 바람직하게는 20 도 이상 및 90 도 이하의 고무 경도 (듀로미터 타입 A 경도) 를 갖는다. "듀로미터 타입 A 경도" 는 JIS K 6253 을 참조하여 결정될 수 있다.

[0073] 본 발명에 대한 수지 입자들은 바람직하게는 높은 내열성을 갖는다. 구체적으로는, 수지의 열 분해 온도는 바람직하게는 200℃ 이상, 더욱 바람직하게는 250℃ 이상, 및 여전히 더욱 바람직하게는 300℃ 이상이고, 일 실시형태에서는, 350℃ 이상이 특히 바람직할 수도 있다.

[0074] 수지의 열 분해 온도가 상기 범위 내에 있으면, 고온 동작에서의 접착층의 기계적 특성들의 열화는 더욱 감소될 수 있다.

[0075] 여기서, "열 분해 온도" 는 수지의 중량이 열중량 측정 장치를 사용하여 기류 (air current) 속에서 25℃ 로부터 10℃/분 의 속도로 상승하는 온도에서 1% 만큼 감소되는 온도 (1 중량% 감소 온도) 를 지칭한다.

[0076] 수지 입자의 형상은 특별히 제한되지 않고, 그것의 예들은 구 형상, 대략 구 형상, 스핀들 형상, 및 부정형 형상을 포함한다. 분산성의 관점에서, 구 형상, 대략 구 형상, 또는 스핀들 형상이 바람직하다.

[0077] 수지 입자들의 중심 입자 직경은 바람직하게는 0.05 ㎛ 이상 및 30 ㎛ 이하이다. 중심 입자 직경은 바람직하게는 0.1 ㎛ 이상 및 20 ㎛ 이하, 및 더욱 바람직하게는 0.5 ㎛ 이상 및 10 ㎛ 이하이고, 일 실시형태에서, 특히 바람직하게는 5 ㎛ 이하일 수도 있다. 일 실시형태에서, 수지 입자들이 중심 입자 직경은 바람직하게는 접착층의 두께의 1/3 이하이다.

[0078] 여기서, 수지 입자들의 "중심 입자 직경" 은 레이저 회절 입자 사이즈 분석기로 측정에 의해 획득된 체적-기반 입자 사이즈 분포 곡선에서 50% 입자 직경 (D50) 을 나타낸다.

[0079] 수지 입자들의 함유량은 상술된 은 필러의 100 질량부에 기초하여 바람직하게는 0.1 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 질량부 이상, 여전히 더욱 바람직하게는 1 질량부 이상, 및 특히 바람직하게는 2 질량부 이상이다.

수지 입자들의 함유량은 은 필러의 100 질량부에 기초하여 바람직하게는 9 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 8 질량부 이하, 및 여전히 더욱 바람직하게는 7 질량부 이하이다. 일 실시형태에서, 수지 입자들의 함유량은 여전히 더욱 바람직하게는 6 질량부 이하일 수도 있다. 수지 입자들의 함유량이 0.1 질량부 이상이면, 우수한 응력 이완 능력이 획득된다. 수지 입자들의 함유량이 9 질량부 이하이면, 접착층에서의 은 성분의

비율이 증가되며, 이것은 열 전도성을 향상시킬 수 있다.

[0080] 일 실시형태에서, 열 전도성은 액체 열경화성 수지 성분이 수지 입자들 대신에 또는 수지 입자들에 더하여 과도하게 포함되는 경우 손상될 수도 있다. 그러한 실시형태에서, 접착 재료는 액체 열경화성 수지 성분을 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 액체 열경화성 수지 성분이 포함되는 경우, 그 함유량은 은 필러의 100 질량부에 기초하여 바람직하게는 3 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 2 질량부 이하, 및 여전히 더욱 바람직하게는 1 질량부 이하이다.

[0081] 본 발명을 위해 사용되는 수지 입자들의 수지 성분들은 그 수지 성분들이 상술된 탄성률 (E) 및 내열성을 갖는 한 특별히 제한되지 않고, 기지의 수지들이 사용될 수 있다. 이것의 예들은 실리콘계 수지들, 불소계 수지, 술폰계 수지들, 페놀계 수지, 에폭시계 수지들, 아크릴계 수지들, 이미드계 수지들, 아미드 이미드계 수지들, 페닐렌 산화물 수지, 말레이미드계 수지들, 및 시아네이트 에스테르계 수지들을 포함할 수도 있다.

[0082] 이하에, 수지 입자들에 대한 수지 성분들의 예가 기술될 것이지만, 본 발명에 따른 수지 입자들은 이것에 제한되지 않는다.

[0083] 실리콘계 수지의 예들은 주요 백본으로서, 다음의 식에 의해 표현된 실록산 결합을 포함하는 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함한다:

[0084] $-(-Si(R^1)_2-O-)_n-$ (1).

[0085] 식 (1) 에서, R^1 들은 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 알케닐기, 아르알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 또는 상술된 기들의 적어도 하나의 수소 원자가 에폭시기, 아미노기, 메르캅토기, 또는 (메트)아크릴록시기에 의해 치환되는 유기 기들로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 일가의 기이다. R^1 의 탄소 원자들의 수는 바람직하게는 1 내지 20, 및 더욱 바람직하게는 1 내지 10 이다. R^1 에 의해 표현된 할로알킬기의 할로겐의 예들은 염소, 불소, 붕소, 및 요오드를 포함한다. 여기서, n 은 특히 제한되지 않지만, 바람직하게는 1,000 내지 100,000, 및 더욱 바람직하게는 2,000 내지 50,000, 및 여전히 더욱 바람직하게는 5,000 내지 10,000 이다. 폴리머 구조는 선형 또는 분기형 사슬일 수도 있다.

[0086] 일 실시형태에서, 식 (1) 의 R^1 은 바람직하게는 알킬기, 아릴기, 알케닐기, 아르알킬기, 및 플루오로알킬기로부터 선택된 적어도 하나이고, 더욱 바람직하게는 (메틸 및 에틸과 같은) 알킬기 및 (페닐과 같은) 아릴기로부터 선택된 적어도 하나를 포함한다.

[0087] 일 실시형태에서, R^1 의 80 몰% 이상은 더욱 바람직하게는 메틸기이다.

[0088] 본 발명에 따른 실리콘계 수지 입자들은 베이스 성분으로서 상기 호모폴리머 또는 코폴리머를 사용하여 형성된 경화된 제품이다. 응력 이완의 관점에서, 그 경화된 제품은 바람직하게는 고무형 경화 제품이다. 실리콘 고무의 바람직한 예들은 디메틸 실리콘 고무, 플루오로 실리콘 고무, 메틸페닐 실리콘 고무, 및 메틸비닐 실리콘 고무를 포함할 수도 있지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0089] 불소계 수지의 예들은 테트라플루오로 에틸렌, 테트라플루오로 에틸렌/프로필렌, 테트라플루오로 에틸렌/알콕시 에틸렌, 테트라플루오로 에틸렌/플루오로 비닐 에테르, 테트라플루오로 에틸렌/프로필렌/비닐리덴 플루오라이드, 에틸렌/헥사플루오로 프로필렌/테트라플루오로 에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 에틸렌/헥사플루오로 프로필렌, 에틸렌/헥사플루오로 프로필렌/비닐리덴 플루오라이드, 및 플루오로 포스파진과 같은 호모폴리머들 또는 코폴리머들을 포함한다. 상술된 폴리머들의 총 유닛들의 90 몰% 이상은 퍼플루오로 치환되는 것이 또한 바람직하다.

[0090] 그들 중에서, 내열성의 관점에서, 테트라플루오로 에틸렌 호모폴리머 (PTFE) 또는 테트라플루오로 에틸렌 유닛 ($-CF_2-CF_2-$) 을 포함하는 코폴리머가 바람직하다. 테트라플루오로 에틸렌 호모폴리머, 및 총 유닛들의 80 몰% 이상, 바람직하게는 90 몰% 이상이 테트라플루오로 에틸렌 유닛인 코폴리머가 더욱 바람직하다.

[0091] 본 발명에 따른 불소계 수지 입자들은 베이스 성분으로서 상기 호모폴리머 또는 코폴리머를 사용하여 형성된 경화된 제품이다. 응력 이완의 관점으로부터, 그 경화된 제품은 바람직하게는 고무형 경화 제품이다.

[0092] 불소계 고무 (프루오로고무) 의 바람직한 예들은 테트라플루오로 에틸렌 (PTFE), 테트라플루오로 에틸렌/퍼플루오로 알콕시 에틸렌 (PFA), 테트라플루오로 에틸렌/헥사플루오로 프로핀 (FEP), 및 에틸렌/테트라플루오로 에틸

렌 (ETFE) 을 포함한다.

[0093] 에폭시계 수지의 예들은 지방족 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 비스페놀 A 타입 에폭시 수지, 비스페놀 F 타입 에폭시 수지, 에폭시 노볼락 타입 수지, 비스페놀 타입 에폭시 수지, 나프탈렌 타입 에폭시 수지, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 본 발명에 따른 에폭시계 수지 입자들은 바람직하게는 상기 수지 성분들로부터 형성된 가교 경화 제품이다.

[0094] 기지의 경화제들 및 가황제들 등이 상기 수지 성분을 경화하거나 가황하기 위해 사용될 수 있다.

[0095] 응력 이완의 관점으로부터, 실리콘계 수지, 불소계 수지, 및 에폭시계 수지 성분들로부터 형성된 고무형 입자들이 바람직하다. 내열성의 관점으로부터, 실리콘 고무 및 플루오로고무가 더욱 바람직하다.

[0096] 수지 입자들은 상기 수지 성분들이 무기 캐리어 등에 의해 지지되는 형태일 수도 있다. 무기 필러, 금속 필러, 내열성 안정화제, 및 산화방지제 등이 본 발명의 효과를 억제하지 않는 범위 내에서 포함될 수도 있다.

[0097] 수지 입자들은 또한 바람직하게는 표면들 피복층을 갖는다.

[0098] 위에서 예시된 수지 성분들은 예를 들어 피복층을 위해 사용될 수 있다. 일 실시형태에서, 내열성 및 형상 안정성은 내부의 수지 입자들에 비해 피복층의 수지 성분의 가교 밀도를 증가시킴으로써 향상될 수 있다.

[0099] 내열성의 관점으로부터, 피복층은 바람직하게는 실리콘계 수지이다. 바람직한 예들은 다음의 식에 의해 표현된 가교 구조를 갖는 폴리오르가노 실세스퀴옥산 경화 제품을 포함한다:

[0100] $(R^1)SiO_{3/2}$

[0101] 여기서, R^1 의 정의는 식 (1) 의 그것과 동일하고, R^1 의 50 몰% 이상은 더욱 바람직하게는 메틸기이다.

[0102] 수지 입자들이 피복층을 갖는 경우, 피복층의 피복 퍼센티지는 수지 입자들의 표면적에 기초하여 바람직하게는 1% 이상 및 100% 이하, 바람직하게는 5% 이상, 및 바람직하게는 10% 이상이다. 피복 비율의 질량 퍼센티지는 수지 입자들에 기초하여 바람직하게는 0.5 질량% 이상 및 500 질량% 이하, 및 더욱 바람직하게는 1 질량% 이상 및 100 질량% 이하이다.

[0103] 수지 입자들은 단독으로 또는 2 이상의 조합들로 사용될 수도 있다.

[0104] 상업적으로 이용가능한 제품들이 또한 본 발명에서의 수지 입자들을 위해 사용될 수도 있고, 그것의 예들은 신에츠 화학사에 의해 제조된 KMP-600, KMP-601, KMP-602, KMP-605, 및 X-52-7030 과 같은 실리콘계 수지 입자들을 포함한다.

[0105] <첨가제>

[0106] 본 발명의 접착 재료는 첨가제를 더 포함할 수 있다. 참가제의 예들은 가열 동안 은 필러의 소결을 증진시킬 수 있는 소결 증진제를 포함할 수도 있다. 소결 증진제는 특히 제한되지 않고, 은 필러 등과의 결합을 고려하여 적절하게 선택될 수 있다.

[0107] 소결 증진제의 예들은 은 필러의 표면을 피복하는 유기 물질의 열 분해 및/또는 용리를 증진시킬 수 있는 성분을 포함한다.

[0108] 그러한 성분의 예들은 유기 염기 화합물 및 산화제로서 기능하는 화합물을 포함한다.

[0109] 유기 염기 화합물은 바람직하게는 질소 함유 염기성 화합물이다. 질소 함유 염기성 화합물의 예들은 넌-사이클릭 아민 화합물들, 질소 함유 헤테로 고리 화합물들, 포스파진 화합물들 등을 포함하고, 질소 함유 헤테로 고리 화합물들이 바람직하다.

[0110] 넌-사이클릭 아민 화합물의 예들은 알킬아민들, 아미노-알콜들 및 알킬렌 디아민들을 포함한다. 넌-사이클릭 아민 화합물은 바람직하게는 1 내지 15 개의 탄소 원자들, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 개의 탄소 원자들을 갖는다. 알킬아민은 모노, 디 또는 트리-알킬 아민을 포함하고, 바람직하게는 트리알킬아민이다. 트리알킬아민의 예들은 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민, 트리부틸아민 등을 포함한다. 아미노-알콜의 예들은 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 2-아미노-2-메틸 1-프로판올, 디이소프로판올아민 및 트리이소프로판올아민과 같은 모노, 디 또는 트리-알콜 아민을 포함한다. 알킬렌 디아민의 예들

은 에틸렌디아민, 헥사메틸렌 디아민 등을 포함한다.

[0111] 질소 함유 헤테로 고리 화합물의 예들은 비방향족 고리 아민 화합물들, 질소 함유 방향족 헤테로 고리 화합물들, 질소 함유 다환 헤테로 고리 화합물들 등을 포함한다.

[0112] 비방향족 고리 아민 화합물의 예들은 에틸렌 이민 (또는 아지리딘), 피롤리딘, 피페리딘 및 모르폴린과 같은 시클릭 이차 아민 화합물들; 및 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), N-메틸 피롤리딘 및 N-메틸 모르폴린과 같은 시클릭 삼차 아민 화합물들을 포함한다.

[0113] 질소 함유 방향족 헤테로 고리 화합물의 예들은 피리딘, 피콜린, 2,6-루티딘, 콜리딘 및 디메틸아미노피리딘 (DMAP) 과 같은 피리딘계 화합물들; 이미다졸계 화합물들; 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸 및 벤조트리아졸과 같은 트리아졸계 화합물들; 2,2'-비피리딘 및 4,4'-비피리딘과 같은 비피리딘 화합물들; 피리미딘 염기들; 퓨린 염기들; 및 트리아진계 화합물들을 포함한다. 질소 함유 방향족 헤테로 고리 화합물은 바람직하게는 질소 함유 모이어티 (moiety) 로서 5 개의 링 또는 6 개의 링을 갖는다. 이들 중에서, 이미다졸계 화합물들이 바람직하다.

[0114] 이미다졸계 화합물의 예는 이미다졸 및 벤즈이미다졸을 포함할 수도 있지만, 이들에 제한되지 않는다. 이미다졸계 화합물들은 적어도 하나의 치환기를 가지며, 그것의 예들은 1 내지 4 개의 탄소 원자들을 갖는 알킬기, 히드록실기, 아미노기, 페닐기 등을 포함한다. 치환기는 바람직하게는 메틸기 또는 에틸기이고, 더욱 바람직하게는 메틸기이다.

[0115] 질소 함유 다환 헤테로 고리 화합물의 예들은 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센 (DBU), 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노넨 (DBN), 7-메틸-1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]덱-5-엔 (MTBD), 1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]덱-5-엔 (TBD) 등을 포함할 수도 있다.

[0116] 포스파진 화합물의 예들은 BEMP (2-tert-부틸이미노-2-디에틸아미노-1,3-디메틸퍼히드로-1,3,2-디아자포스포린), tBu-P1 (tert-부틸이미노-트리스(디메틸아미노)포스포레인), tBu-P1-t (tert-부틸이미노-트리(피롤리디노)포스포레인), Et-P2 (1-에틸-2,2,4,4,4-펜타키스 (디메틸아미노)-2λ^5,4λ^5-카테나디 (포스파진)), tBu-P4 (1-tert-부틸-4,4,4-트리스(디메틸아미노)-2,2-비스[트리스(디메틸아미노)-포스포라닐리덴아미노]-2λ^5,4λ^5-카테나디 (포스파진)) 등과 같은 포스파진 염기들을 포함하지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0117] 일 실시형태에서, 질소 함유 헤테로 고리 화합물은 바람직하게는 분자 내에 2 개 이상의 질소 원자들을 갖는 화합물이며, 그것의 예들은 아미딘 모이어티 및/또는 구아니딘 모이어티를 갖는 화합물을 포함할 수도 있다. 여기서, 아미딘 모이어티는 2 개의 질소 원자들이 각각 하나의 단일 결합 및 하나의 이중 결합을 갖는 하나의 탄소 원자에 결합되는 구조이다. 구아니딘 모이어티는 3 개의 질소 원자들이 각각 2 개의 단일 결합들 및 하나의 이중 결합을 갖는 하나의 탄소 원자에 결합되는 구조이다. 그러한 화합물의 예들은 이미다졸계 화합물들, DBU, DBN, MTBD, TBD 등을 포함한다.

[0118] 일 실시형태에서, 본 발명의 유기 염기 화합물의 공액 산의 pKa 는 바람직하게는 6.0 이상, 및 더욱 바람직하게는 7.0 이상이다. 또한, 더 높은 염기성을 갖는 화합물이 바람직하게 사용될 수 있다. 그러한 실시형태에서, 그의 공액 산의 pKa 는 바람직하게는 9.0 이상, 더욱 바람직하게는 10.0 이상, 및 여전히 더욱 바람직하게는 11.0 이상이다. 여기서, 공액 산의 pKa 는 DMSO 에서 25℃ 에서 측정된 값이다. 7.0 이상의 공액 산 pKa 를 갖는 화합물의 예들은 트리에틸아민, 모르폴린, N-메틸 모르폴린, 이미다졸, N-메틸 이미다졸, 및 DMAP 을 포함하지만 이들에 제한되지 않는다. 11.0 이상의 공액 산 pKa 를 갖는 화합물의 예들은 DBU, DBN, TBD, MTBD 및 포스파진 화합물들을 포함하지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0119] 바람직하게는, 유기 염기 화합물은 소결된 제품 내에 존재하지 않거나 거의 존재하지 않는다. 이러한 양태로부터, 유기 염기 화합물의 끓는점은 바람직하게는 본 발명의 접착 재료의 소결 온도보다 과도하게 높지 않고, 더욱 바람직하게는 소결 온도보다 낮으며, 여전히 더욱 바람직하게는 소결 온도보다 100℃ 초과만큼 더 낮다.

[0120] 일 실시형태에서, 은 필러들의 소결에 대한 그의 효과의 면에서, 이미다졸계 화합물들, DBU 및 DBN 이 바람직하다.

[0121] 유기 염기 화합물은 단독으로, 또는 2 이상의 조합으로 사용될 수도 있다.

[0122] 산화제의 예들은 유기 페록사이드, 무기 페록사이드, 및 무기 산 등을 포함할 수도 있다.

[0123] 유기 페록사이드는 페록사이드 음이온 O_2^{2-} 또는 페록사이드기 -O-O-, 및 그것에 직접 결합된 적어도 하나의 유기기를 갖는 화합물이다. 그것의 예들은 디이소부티릴 페록사이드, 쿠몰 페록시네오데카노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 페록시네오데카노에이트, 디-n-프로필 페록시디카보네이트, tert-아밀 페록시네오데카노에이트, 디-(2-에틸헥실)-페록시디카보네이트, tert-부틸 페록시네오데카노에이트, 디-n-부틸 페록시디카보네이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 페록시피발레이트, tert-부틸 페록시네오헵타노에이트, tert-아밀 페록시피발레이트, tert-부틸 페록시피발레이트, 디-(3,5,5-트리메틸헥사노일)-페록사이드, tert-부틸-페록시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 페록시이소부티레이트, 1,1-디-(tert-부틸페록시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-디-(tert-부틸페록시)-시클로헥산, tert-부틸-페록시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, 2,2-디-(tert-부틸페록시)-부탄, tert-부틸 페록시이소프로필카보네이트, tert-부틸 페록시아세테이트, 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일페록시)-헥산, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 페록시-2-에틸헥사노에이트, tert-아밀-페록시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 페록시디에틸아세테이트, tert-아밀-페록시-2-에틸헥실카보네이트, tert-부틸 페록시-2-에틸헥실카보네이트, tert-부틸 페록시벤조에이트, 디-tert-아밀 페록사이드, 2,5-디메틸-2,5-디-(tert-부틸페록시)-헥산, tert-부틸 쿠밀-페록사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸페록시) 헥신-3, 디-tert-부틸 페록사이드, 3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리페록소네인, 디-이소프로필벤젠-모노-히드로페록사이드, p-메탄 히드로페록사이드, 쿠몰 히드로페록사이드, 디쿠밀 페록사이드, 및 1,1,3,3-테트라메틸부틸 히드로페록사이드를 포함한다.

[0124] 무기 페록사이드는 페록사이드 음이온 O_2^{2-} 또는 페록사이드기 -O-O-, 및 그것에 직접 결합된 무기기를 갖는 화합물이다. 그것의 예들은 과산화수소, 과산화암모늄, 모노메틸암모늄 페록사이드, 디메틸암모늄 페록사이드, 트리메틸암모늄 페록사이드, 모노에틸암모늄 페록사이드, 디에틸암모늄 페록사이드, 트리에틸암모늄 페록사이드, 모노프로필암모늄 페록사이드, 디프로필암모늄 페록사이드, 트리프로필암모늄 페록사이드, 모노이소프로필암모늄 페록사이드, 디이소프로필암모늄 페록사이드, 트리이소프로필암모늄 페록사이드, 모노부틸암모늄 페록사이드, 디부틸암모늄 페록사이드, 트리부틸암모늄 페록사이드, 과산화리튬, 과산화나트륨, 과산화칼륨, 과산화마그네슘, 과산화칼슘, 과산화바륨, 과붕산암모늄, 과붕산리튬, 과붕산칼륨, 또는 과붕산나트륨을 포함한다.

[0125] 본 발명에서, 유기 페록사이드 및 무기 페록사이드는 바람직하게는 200℃ 이하의 분해 온도 (1 시간 반감기 온도) 를 갖는다.

[0126] 무기 산의 예들은 오르도포스포릭 산, 피로포릭 산, 메타포스포릭 산, 및 폴리포스포릭 산과 같은 포스페이트 화합물들을 포함한다.

[0127] 은 필러의 표면상에 존재할 수도 있는 은 산화물의 환원을 증진하는 성분은 또한 바람직하게는 소결 증진제로서 사용된다.

[0128] 은 산화물의 환원을 증진하는 성분의 예들은 알콜 화합물 및 카르복실 화합물을 포함한다. 알콜 화합물의 예들은 시트릭 산, 아스코르빅 산, 및 글루코스와 같은 다가 알콜을 포함할 수도 있다. 카르복실 화합물의 예들은 알킬 카르복실 산과 같은 일차 카르복실 산, 이차 카르복실 산, 및 삼차 카르복실 산; 디카르복실 산; 및 고리모양 구조를 갖는 카르복실 화합물을 포함할 수도 있다. 소결 동안 일산화탄소를 방출하거나 발생시키는 유기산 염, 유기산 에스테르, 및 카르보닐 착물 등이 또한 은 산화물의 환원을 증진하는 성분으로서 사용될 수 있다.

[0129] 첨가제들은 단독으로 또는 2 개 이상의 조합들로 사용될 수도 있다.

[0130] 첨가제가 사용되는 경우, 첨가제의 함유량은 은 필러의 100 질량부에 기초하여 바람직하게는 0.01 내지 3 질량부, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 1.5 질량부, 및 여전히 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1.0 질량부이다.

[0131] <용매>

[0132] 본 발명의 접착 재료는 접착 재료의 소결 온도 이하에서 증발하거나 사라지는 용매를 더 포함할 수 있다.

[0133] 용매는 가공성을 향상시키기 위해 접착 재료의 유동성을 조정할 수 있다. 용매는 또한 소결 동안 휘발하고, 및/또는 은 필러를 피복하는 유기층을 제거함으로써 은 필러의 소결성을 향상시키는 효과를 가질 수도 있다. 은 산화물 층의 환원을 증진하는 효과를 갖는 화합물은 또한 바람직하게는 용매로서 사용된다.

[0134] 본 발명에서 사용되는 용매의 끓는 점은 바람직하게는 60℃ 이상 및 300℃ 이하이다. 끓는 점이 상기 범위

에 있는 경우, 제조 프로세스 동안의 용매의 휘발 또는 소결 후의 용매의 잔류가 억제될 수 있다.

[0135] 용매의 예들은 지방족 알콜들, 지환식 알콜들, 방향족 알콜들, 및 다가 알콜과 같은 알콜들; 글리콜 에테르들; 글리콜 에스테르들; 글리콜 에테르 에스테르들; 지방족 및/또는 방향족 탄화수소들; 에스테르들; 에테르들; 아미드들; 및 시클릭 케톤들을 포함한다. 용매의 특정의 예들은 메틸 카르비톨, 에틸 카르비톨, 프로필 카르비톨, 부틸 카르비톨 (BC), 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (DPGME), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 또는 부틸 셀로솔브, 에틸 카르비톨 아세테이트, 부틸 카르비톨 아세테이트 (BCA), 메틸 셀로솔브 아세테이트, 또는 에틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 (DPG), 폴리에틸렌 글리콜, 시클로옥타논, 시클로헵타논, 시클로헥사논, 벤질 알콜, 글리세린, 부틸 에톡시에틸 아세테이트, 프로필렌 카보네이트, 테트라히드로퓨란, 디에틸 에테르, γ-부티로락톤, 이소포론, 글리시딜 페닐 에테르, 테르피네올, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등을 포함하지만 이들에 특히 제한되지 않는다.

[0136] 용매들은 단독으로 또는 2 개 이상의 조합들로 사용될 수도 있다.

[0137] 첨가될 용매의 양은 특히 제한되지 않고, 은 필러의 100 질량부에 기초하여 바람직하게는 0.5 질량부 이상 및 20 질량부 이하, 및 더욱 바람직하게는 1 질량부 이상 및 10 질량부 이하의 범위에 있다. 일 실시형태에서, 그 양은 바람직하게는 8 질량부 이하이다. 용매의 양이 상기 범위에 있는 경우, 제조 동안 향상된 가공성을 유지하면서, 적용 후의 건조 또는 소결 단계에서의 수축비는 더욱 감소될 수 있다.

[0138] 본 발명에 따른 접착 재료는 바람직하게는 5,000 내지 150,000 mPa·s 의 범위, 및 더욱 바람직하게는 8,000 내지 100,000 mPa·s 의 범위의 점도를 갖는다. 접착 재료는 바람직하게는 1.0 내지 5.0 의 범위의 요변성 (thixotropic index) 을 갖는다. 점도 및 요변성이 상기 범위 내에 있는 경우, 접착 재료의 가공성은 더욱 향상될 수 있다. 여기서, 점도는 브룩필드 점도 미터 (RV DV-II) 를 사용하여 no.7 spindle/10 rpm/25℃ 의 조건들 하에서 측정된 값을 나타낸다. 요변성은 마찬가지로 측정된 0.5 rpm 에서의 점도/5 rpm 에서의 점도의 비로서 계산된 값이다.

[0139] 더욱이, 무기 미세 입자들, 산화방지제, 안정화제, 분산제, 및 요변성 부여재 등이 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서 필요하다면 접착 재료에 첨가될 수 있다.

[0140] 본 발명에 따른 접착 재료는 은 필러 및 수지 입자들, 및 선택적으로 첨가제, 용매 등을 비드 밀, 그라인더, 롯 밀, 3롤 밀, 로터리 믹서, 또는 트윈 스크류 믹서와 같은 믹서로 도입하고, 이들을 혼합함으로써 제조될 수 있다.

[0141] 접착층은 접착될 부재의 원하는 부분에 본 발명에 따른 접착 재료를 도포하고, 그것을 가열함으로써 형성된다. 접착층은 우수한 응력 이완 능력을 갖는 수지 성분들이 소결된 은의 매트릭스에 분산되는 구조를 갖는다.

[0142] 수지 성분들을 함유하는 낮은 모듈러스 부분들의 비율은 접착층의 바람직하게는 1 내지 50 체적%, 및 더욱 바람직하게는 5 내지 40 체적% 이다.

[0143] 본 발명에 따른 접착 재료로부터 형성된 접착층은 바람직하게는 낮은 다공성 (은 소결 제품에 형성된 에어 공간들의 체적의 비율) 을 갖는다. 다공성이 더 낮으면, 접착층의 응력 이완 능력이 감소될 수도 있는 반면, 우수한 접착 강도 및 열 전도성이 획득된다. 그러나, 본 발명에 따르면, 은 소결 제품은 수지 성분의 낮은 모듈러스 부분들이 낮은 다공성을 갖는 은 소결 매트릭스에 분산되는 구조를 가지며, 이것에 의해 우수한 접착 강도 및 열 방출 특성들, 및 향상된 응력 이완 능력이 달성될 수 있다.

[0144] 따라서, 소결 후의 접착층의 다공성은 바람직하게는 0% 이상 및 12% 이하, 더욱 바람직하게는 10% 이하, 및 여전히 더욱 바람직하게는 8% 이하이다.

[0145] 여기서, 다공성은 접착된 면적 (접착될 2 개의 부재들 사이에 샌드위치된 면적) 에 대한 평균값이고, 다음과 같이 측정되고 실시예들에서 상세히 설명될 수 있다.

[0146] 1. 접착된 층의 단면 표면을 노출시키기 위해 폴리셔로 접착된 물품을 폴리싱

[0147] 2. 접착된 면적의 일 단부로부터 다른 단부로 그 표면의 10 개 이상의 SEM 이미지들을 취함

[0148] 3. 그 이미지들을 현미경으로 들여오고, 루미넌스 추출에 의해 이미지 내의 에어 공간들을 추출하며, 그 에어 공간들의 면적의 비율을 계산. 접착된 면적의 다공성은 취해진 모든 이미지들의 다공성들의 평균으로서 계산된다.

[0149] 본 발명에 따르면, 높은 열 전도성을 갖는 접착층이 획득될 수 있다. 접착층의 열 전도성 (25℃) 은 바람직하게는 80 W/mK 이상, 및 더욱 바람직하게는 160 W/mK 이상이다. 일 실시형태에서, 200 W/mK 이상의 열 전도성이 여전히 더욱 바람직하다. 여기서, 열 전도성은 JIS R1611-2010 을 참조하여 레이저-플래시 칼로리미터를 사용하는 방법에 의해 결정될 수 있고, 그것의 상세들은 실시예들에서 설명된다.

[0150] 접착층의 두께는 애플리케이션들에 따라 요구된 접착 강도를 나타내도록 적절하게 설정될 수 있고, 예를 들어, 그 두께는 40 내지 100 ㎛ 로 설정될 수 있다.

[0151] 본 발명에 따른 접착 재료는 여러 애플리케이션들에 대해 적절하게 사용될 수 있고, 전력 반도체의 엘리먼트들, 및/또는 상이한 열 팽창 계수들을 갖는 부분들의 접착을 위해 특히 적합하다.

[0152] 본 발명에 따른 접착 재료를 사용하여 접착된 물품을 제조하는 방법은:

[0153] 접착될 2 개의 부재들을 제공하는 단계;

[0154] 그 2 개의 부재들의 접착될 표면들이 그 사이에 본 발명에 따른 접착 재료를 두고 서로 마주하도록 그 2 개의 부재들 및 접착 재료를 배치하는 단계; 및

[0155] 그 2 개의 부재들을 그 사이에 접착 재료를 두고 미리 결정된 온도까지 가열하는 단계를 포함한다.

[0156] 본 발명에 따른 접착 재료를 사용한 접착된 물품의 하나의 양태로서, 반도체디바이스 및 그것의 제조 방법이 기술될 것이다.

[0157] 도 1 은 본 발명의 일 실시형태에 따른 반도체 디바이스의 부분 단면도이다. 반도체 디바이스는 반도체 칩 (1) 및 기판 (4) 을 포함하고, 여기서 반도체 칩 (1) 및 기판의 금속 표면 (3) 은 본 발명에 따른 접착 재료를 소결함으로써 획득되는 접착층 (2) 에 의해 서로 접착된다. 반도체 디바이스는 냉각판 (5) 을 더 포함할 수 있고, 여기서 반도체 칩 (1) 및 기판의 금속 표면 (3), 및/또는 기판의 금속 표면 (3) 및 냉각판 (5) 은 본 발명에 따른 접착 재료를 소결함으로써 획득되는 접착층 (2 및/또는 2') 에 의해 서로 접착된다.

[0158] (접착될 부재)

[0159] 반도체 칩은 특히 제한되지 않는다. 그것의 예들은 Si 칩 및 SiC 칩을 포함할 수도 있지만 이들에 제한되지 않는다. 반도체 칩의 후면 (접착될 표면) 은 바람직하게는 은, 구리, 니켈, 및 금 등으로 금속 도금된다. 반도체 칩의 형상의 예들은 약 2 ㎜ 내지 약 15 ㎜ 의 높이 및 폭을 갖는 정사각형 및 직사각형을 포함하지만, 이들에 특히 제한되지 않는다.

[0160] 기판의 예들은 금속 기판, 세라믹 기판, 및 금속층 및 세라믹층이 샌드위치 구조로 적층되는 구조를 갖는 기판을 포함하지만, 이들에 특히 제한되지 않는다. 기판의 표면 (접착될 표면) 은 바람직하게는 금속이다. 예를 들어, 은 도금된 기판, 금 도금된 기판, 니켈 도금된 기판, 또는 주석 도금된 기판과 같은 금속 도금된 기판; 및 구리 기판 또는 알루미늄 기판과 같은 금속 기판이 적절하게 사용될 수 있다. 특정의 예들은 DBU 기판, DBA 기판 및 AMB 기판을 포함할 수도 있지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0161] (반도체 디바이스를 제조하는 방법)

[0162] 본 실시형태에 따른 반도체 디바이스를 제조하는 방법은:

[0163] (1) 기판상에 본 발명에 따른 접착 재료를 도포하는 단계;

[0164] (2) 기판 상에 반도체 칩을 배치하는 단계; 및

[0165] (3) 반도체 칩이 배치되는 기판을 가열하는 단계를 포함한다.

[0166] 상기 단계 (1) 에서, 기판상에 접착 재료를 도포하기 위한 방법은 특히 제한되지 않고, 디스펜스법 및 스크린 인쇄법 등이 사용될 수 있다.

[0167] 상기 단계 (2) 에서, 기지의 방법이 기판 상에 반도체 칩을 배치 (탑재) 하기 위한 방법으로서 사용될 수도 있다. 상기 단계 (2) 는 또한 반도체 칩을 포지셔닝하는 단계, 및 도포된 접착 재료의 두께를 조정하는 단계 등을 포함할 수도 있다.

[0168] 상기 단계 (3) 에서, 가열하는 방법은 접착될 부재 또는 접착 재료에 따라 적절하게 선택될 수 있다.

[0169] 소결 프로파일의 예는:

[0170] 건조 단계: 90℃ 이상, 15 분 이상

[0171] 소결 온도: 250℃ 이상, 예를 들어 300℃

[0172] 압력: 10 MPa 이상

[0173] 시간: 3 분 내지 5 분

[0174] 을 포함하지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0175] 본 실시형태에 따른 제조 방법에 의해 제조된 반도체 디바이스는 그것의 접착층이 접착 강도 및 내열성 뿐아니라 응력 이완 능력에서 우수하기 때문에 장기 신뢰성을 갖는다.

[0176] 본 발명에 따른 접착 재료는 전자 부품, 전자 디바이스, 전기 부품, 및 전기 디바이스와 같은 여러 애플리케이션들에 대해 사용될 수 있다. 예를 들어, 접착 재료는 칩 컴포넌트와 예를 들어 커패시터 또는 저항의 회로 기판; 반도체 칩과 리드 프레임 또는 예를 들어 다이오드, 메모리, IC, 또는 CPU 의 회로 기판; 및 높은 열 생성 CPU 칩과 냉각판을 접착하기 위해 적절하게 사용될 수 있다.

[0177] [실시예]

[0178] 이하에, 본 발명은 본 발명을 더 상세히 기술할 목적으로 실시예들로 기술될 것이다. 이들 실시예들은 본 발명을 설명하기 위해 사용되며, 본 발명을 결코 제한하지 않는다.

[0179] 본 실시예들에서 사용된 재료들은 이하에 도시될 것이다. 다르게 특정되지 않는다면, 상업적으로 이용가능한 고순도 제품들이 시약들로서 사용되었다.

[0180] <은 필러>

[0181] 은 필러 1:

[0182] 플레이크 형상 필러 (애스펙트비 = 20 ~ 200, Ra ≤ 10 nm) 및 구 형상 필러의 혼합물, D50=0.45㎛

[0183] 은 필러 2:

[0184] 구 형상 필러, D50=2.1㎛

[0185] 비표면적 = 0.9㎡, TAP 밀도 = 5.1 g/㎤

[0186] <수지 입자>

[0187] 수지 1: 구 형상 실리콘 분말 (X-52-7030, 신에츠 실리콘사제), D50=0.8㎛

[0188] <첨가제>

[0189] 페르부틸 D (디-tert-부틸페록사이드)

[0190] DBU (1,8-디아자비시클로[5.4.0]운덱-7-엔)

[0191] <용매>

[0192] BCA (부틸 카르비톨 아세테이트)

[0193] BC (부틸 카르비톨)

[0194] DPG (디프로필렌 글리콜)

[0195] (실시예 1)

[0196] <접착 재료의 준비>

[0197] 은 필러, 수지 입자들, 첨가제, 및 용매가 접착 재료를 준비하기 위해 표 1 에 도시된 비율로 혼합되었다.

[0198] <휨의 평가>

[0199] 획득된 접착 재료는 기판 (은 도금 구리 리드 프레임, 25 x 25 ㎜, 0.3 ㎜ 의 두께) 상에 100㎛ 의 두께로 인쇄되었다. 반도체 칩 (후면 은 도금 Si 다이, 10 x 10 ㎜) 이 기판상에 탑재되었다. 칩을 갖는 기판은 30 분 동안 90℃ 에서 건조되고, 평가를 위한 시험편을 획득하기 위해 오븐에서 300℃/5분/10 MPa 의 조건들 하에

서 가열되었다. 소결 후의 접착된 층의 두께는 약 40 내지 60㎛ 이었다.

[0200] 소결 프로세스에 의해 발생된 휨은 3차원 길이 측정 머신 (KS-1100, Keyence Corporation 제) 을 사용하여 측정되었다.

[0201] <열 전도성의 평가>

[0202] 획득된 접착 재료는 2 개의 기판들 (500㎛ 의 두께를 갖는 은 도금 구리, 5㎜Φ) 사이에 100㎛ 의 두께로 인쇄되었다. 접착 재료를 갖는 2 개의 기판들은 30 분 동안 90℃ 에서 건조되고, 평가를 위한 시험편을 획득하기 위해 오븐에서 300℃/5분/10 MPa 의 조건들 하에서 가열되었다. 소결 후의 접착층의 두께는 약 40 내지 60㎛ 이었고, 획득된 시험편의 두께 (즉, 2 개의 기판들과 접착층의 두께) 는 약 1.0 내지 1.1 ㎜ 였다.

[0203] (열 전도성의 측정)

[0204] 획득된 시험편은 쿄토 덴시 고교 LFA-502 에 배치되었고, 두께 방향의 열 전도성이 열확산계수 (α(㎡/s)), 비열 용량 (c (J/gK)), 및 실온 (23±1℃) 에서의 재료 밀도 (ρ(g/㎥)) 를 측정함으로써 결정되었고, 열 전도성 (λ(W/mK)) 은 관계: λ=αcρ 에 의해 계산되었다.

[0205] 참조로서, 1 ㎜ 의 두께를 갖는 은 도금 구리판의 열 전도성이 상기와 동일한 방식으로 측정되었고, 그것은 380 W/mK 였다.

[0206] <냉각-가열 사이클 시험>

[0207] 획득된 접착 재료는 기판 (은 도금 구리 DBC, 25 x 25 ㎜, 1 ㎜ 의 두께) 상에 100㎛ 의 두께로 인쇄되었다. 반도체 칩 (후면 은 도금 Si 다이, 5 x 5 ㎜) 이 기판상에 탑재되었다. 칩을 갖는 기판은 30 분 동안 90℃ 에서 건조되고, 평가를 위한 시험편을 획득하기 위해 오븐에서 300℃/5분/10 MPa 의 조건들 하에서 가열되었다.

[0208] 접착된 부분의 상태는 SAT (scanning acoustic microscope) 를 사용하여 평가되었다. 또한, 접착층의 다공성은 다음과 같이 결정되었다.

[0209] (다공성 결정)

[0210] 1. 시험편의 폴리싱:

[0211] 디바이스: BUEHLER Beta GRINDER-POLISHER 60-1990

[0212] 연마지: Struers SiC Paper #120, #220, #500, #800, #1200, #2000

[0213] 버프 (Buff): Struers DP-Nap Size: 200 ㎜ dia

[0214] 다이아몬드 스프레이: Struers DP-Spray P 1㎛, 1/4㎛

[0215] 시험편은 접착층의 단면 표면을 노출시키기 위해 차례로 연마지들 #120, #220, #500, #800, #1200, #2000, 버프, 다이아몬드 스프레이 1㎛, 1/4㎛ 로 폴리싱되었다.

[0216] 2. SEM 촬상: 접착층의 단면 표면의 SEM 이미지들이 주사 전자 현미경 (HITACHI S-3000, 배율=2000 폴드 (fold), 1280 x 960 dpi, 접착된 면적의 우측 에지로부터 좌측 에지로 15 개의 이미지들) 을 사용하여 취해졌다.

[0217] 3. 다공성 계산: 획득된 이미지들은 현미경 (Keyence 디지털 현미경 VHX-500) 으로 들여왔고, 에어 공간들이 루미넌스 추출에 의해 추출되었고, 다공성은 이미지 내의 에어 공간들의 면적의 비율로서 결정되었다. 평균 다공성이 15 개의 이미지들의 다공성들의 평균을 구함으로써 계산되었다.

[0218] 상기와 동일하게 생성된 시험편들은 시험편이 1 사이클로서 -55℃ 로 냉각되고 30 분 동안 유지되고, +200℃ 로 가열되고 30 분 동안 유지되는 냉각-가열 사이클을 겪었다. 250 사이클들, 500 사이클들, 및 750 사이클들 후에, 접착된 부분의 상태 및 접착층의 다공성은 상술된 바와 같이 평가되었다.

[0219] 그 평가 결과들은 표 1, 및 도 2 내지 도 4 에 도시된다.

[0220] (비교예 1)

[0221] 은 필러, 수지 입자들, 첨가제, 및 용매가 접착 재료를 준비하기 위해 표 1 에 도시된 비율로 혼합되었다. 획득된 접착 재료는 실시예 1 과 동일한 방식으로 평가되었다. 그 결과들은 표 1, 및 도 2 및 도 4 에 도시

된다.

[0222] (비교예 2)

[0223] 은 필러, 수지 입자들, 첨가제, 및 용매가 접착 재료를 준비하기 위해 표 1 에 도시된 비율로 혼합되었다. 획득된 접착 재료는 실시예 1 과 동일한 방식으로 평가되었다. 그 결과들은 표 1, 및 도 2 및 도 4 에 도시된다.

[0224] (참조예 1)

[0225] 표 1 에 도시된 비율의 은 필러, 수지 입자들, 첨가제, 및 용매, 및 접착 재료의 총 질량의 1.0 질량% 의 양의 액체 에폭시 수지 (이미다졸을 함유하는 비스페놀 A 타입 에폭시 수지) 가 접착 재료를 준비하기 위해 혼합되었다. 획득된 접착 재료는 실시예 1 과 동일한 방식으로 평가되었다. 그 결과들은 표 1, 및 도 3 에 도시된다.

표 1

[0226]

	실시예 1	비교예 1	비교예 2	참조예 1
접착 재료				
은 필러	필러 1 (89.9 wt%)	필러 1 (94.9 wt%)	필러 2 (90.24 wt%)	필러 1 (89.9 wt%)
수지	수지 1 (5.0 wt%)	-	-	수지 1 (5.0 wt%)
첨가제	DBU (0.2 wt%)	DBU (0.2 wt%)	페르부틸 D (0.2 wt%)	DBU (0.2 wt%)
용매	BC (4.9 wt%)	BC (4.9 wt%)	BCA/DPG 1/1 (9.56 wt%)	BC (4.9 wt%)
열 전도성 (W/mK)	175	270	200	115
응력 감소 시험 (휨의 측정 (㎛))				
칩	139	170	160	149
기판	330	470	410	375
신뢰성 시험 (냉각-가열 사이클 전후의 다공성의 측정 (%))				
초기	6.5	1.0	13.0	17.0
250 사이클	7.0	1.5	15.0	미결정
500 사이클	11.0	3.0	23.0	
750 사이클	13.5	8.5	19.5	

[0227] 표 1 에 도시된 바와 같이, 칩 및 기판의 휨은 높은 열 전도성을 유지하면서 비교예 1 및 2 와 비교하여 실시예 1 에서 크게 감소되는 것이 발견되었다.

[0228] 도 2 에 도시된 바와 같이, 낮은 다공성이 비교예 1 에서 달성되었지만, 접착층에 형성된 에어 공간은 냉각-가열 사이클과 함께 더 큰 사이즈로 성장하는 경향이 있다. 비교예 2 에서, 다공성은 높았고, 에어 공간은 냉각-가열 사이클과 함께 더 큰 사이즈로 성장하는 경향이 있다. 한편, 실시예 1 에서, 에어 공간들은 접착층에 균일하게 분산되었고, 다공성은 장기 냉각-가열 사이클 후에도 13.5% 이하로 유지되었다.

[0229] 도 4 에 도시된 바와 같이, 접착된 부분의 박리는 비교예 2 에서 냉각-가열 사이클과 함께 상당히 증가되었다.
또한, 비교예 1 에서, 접착된 부분의 박리는 냉각-가열 사이클과 함께 접착된 면적의 에지에서 특히 관찰되었다. 한편, 실시예 1 에서, 접착된 부분의 박리가 장기 냉각-가열 사이클 후에도 관찰되지 않았다.

[0230] 이들 결과들은 본 발명의 접착 재료의 사용이 높은 열 전도성 및 응력 이완 능력, 및 우수한 장기 신뢰성을 갖는 접착된 물품을 제공할 수 있다는 것을 보여준다.

[0231] [산업상 이용가능성]

[0232] 본 발명에 따른 접착 재료는 전자 컴포넌트, 전자 디바이스, 전기 컴포넌트, 및 전기 디바이스 등에 적용될 수 있다. 특히, 그 접착 재료는 칩 컴포넌트와 예를 들어 커패시터, 저항 등의 회로 기판; 반도체 칩과, 리드 프레임 또는 다이오드, 메모리, IC, CPU 등의 회로 기판; 및 높은 열 생성 CPU 엘리먼트와 냉각판을 접착하기 위해 유용하게 사용될 수 있다.

[0233] 부호들의 설명

[0234] 1: 반도체 칩

[0235] 2,2': 접착층

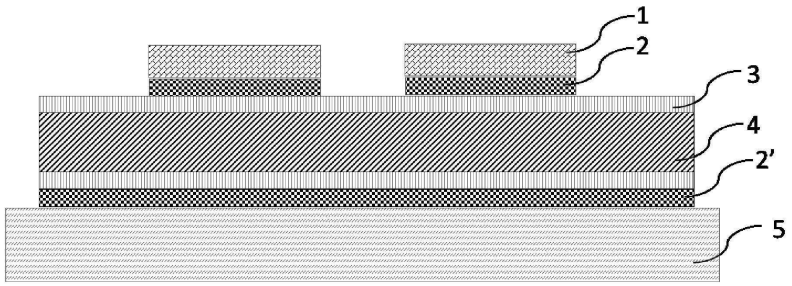
[0236] 3: 기판의 금속 표면

[0237] 4: 기판

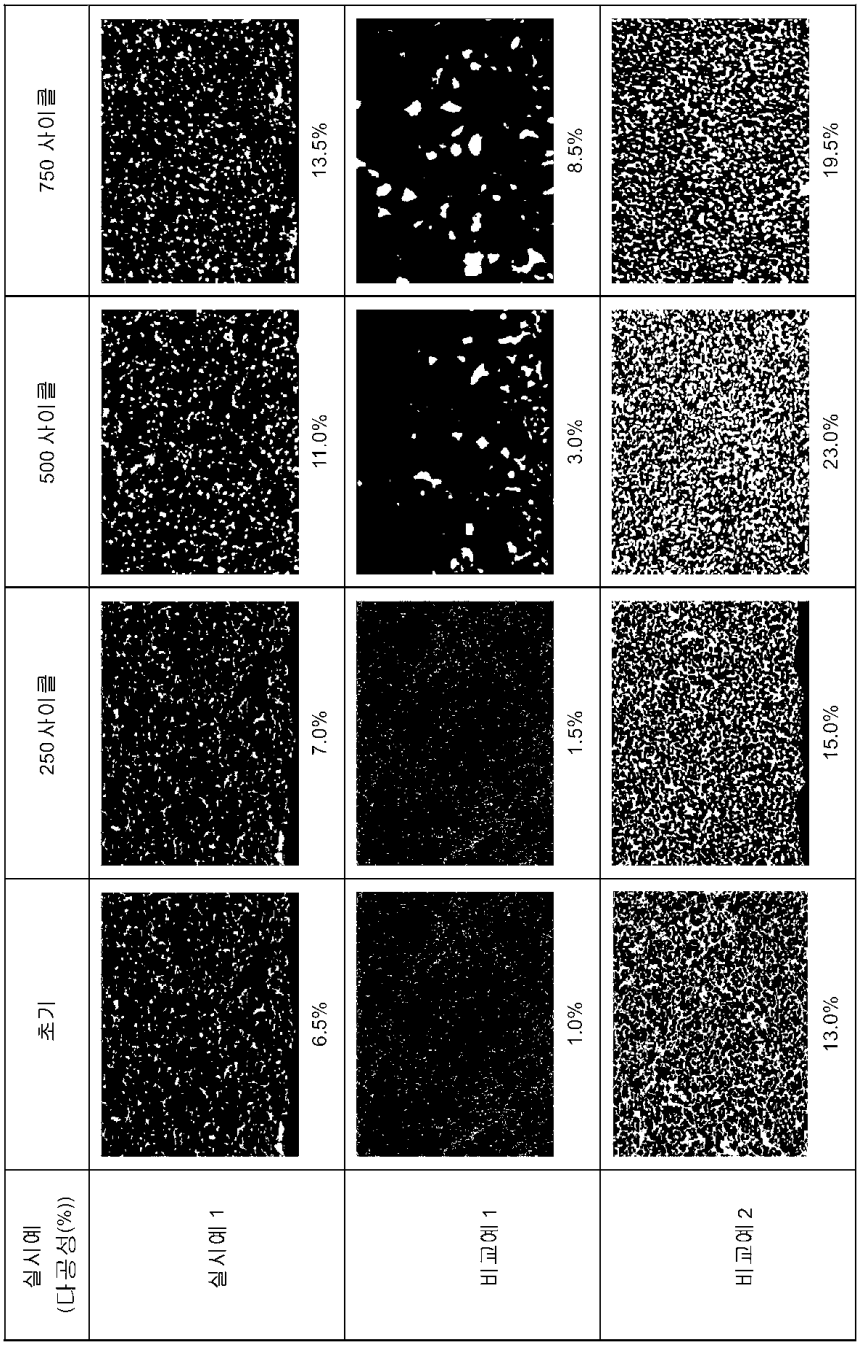
[0238] 5: 냉각판

도면

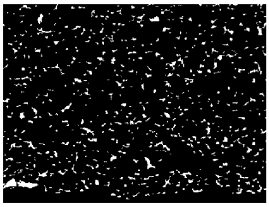
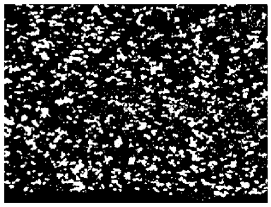
도면1



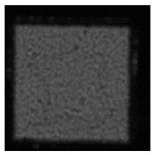
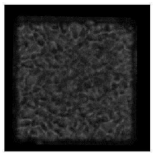
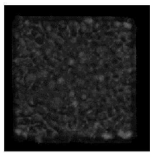
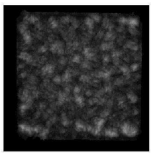
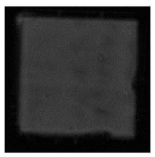
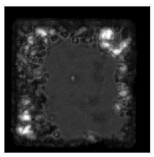
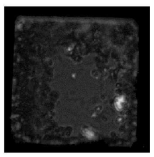
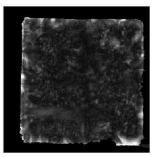
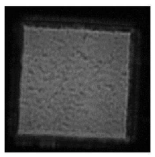
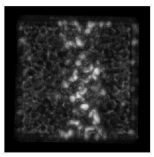
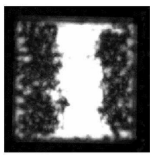
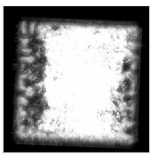
도면2


실시예
(다공성(%))
초기
250 사이클
500 사이클
750 사이클
실시예 1
6.5%
7.0%
11.0%
13.5%
비교예 1
1.0%
1.5%
3.0%
8.5%
비교예 2
13.0%
15.0%
23.0%
19.5%

도면3

실시예 1 (다공성 (%))	참조예 1 (다공성 (%))
 6.5%	 17.0%

도면4

	초기	250 사이클	500 사이클	750 사이클
실시예 1				
비교예 1				
비교예 2