(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0088682
(43) 공개일자 2024년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) *C08G 59/50* (2006.01)
C08G 77/455 (2006.01) *C08K 7/18* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *C08L 83/10* (2006.01)
H01L 21/3065 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)
C08G 59/504 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7006352
(22) 출원일자(국제) 2022년10월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년02월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/037230
(87) 국제공개번호 WO 2023/068044
국제공개일자 2023년04월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-170659 2021년10월19일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌 2쪼메 1-1
(72) 발명자
시마다 아키라
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 나이
키구치 카즈야
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 나이
사카베 요헤이
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 나이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **수지 조성물 및 그 경화물 및 그것을 사용한 적층체, 정전 척 및 플라즈마 처리 장치**

(57) 요 약

본 발명은 높은 열전도성이면서, -30℃ 이하의 저온 영역에서 탄성률이 낮고, 접착 강도가 우수한 열전도 시트를 제공하는 것을 과제로 하고, (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지, (B) 에폭시 수지, (C) 실록산 디아민, 및 (D) 열전도성 필러를 함유하는 수지 조성물을 사용해서 열전도 시트로 하는 것을 본래의 취지로 한다.

(52) CPC특허분류
C08G 77/455 (2013.01)
C08K 7/18 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
C08L 83/10 (2013.01)
H01L 21/3065 (2013.01)
H01L 21/6833 (2013.01)
C08K 2201/005 (2013.01)
C08K 2201/006 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지, (B) 에폭시 수지, (C) 실록산 디아민, 및 (D) 열전도성 필러를 함유하는 수지 조성물.

청구항 2

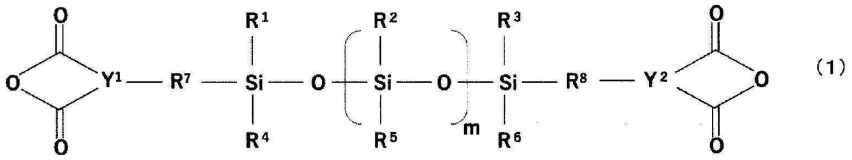
제 1 항에 있어서,

상기 (D) 열전도성 필러가 구상인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

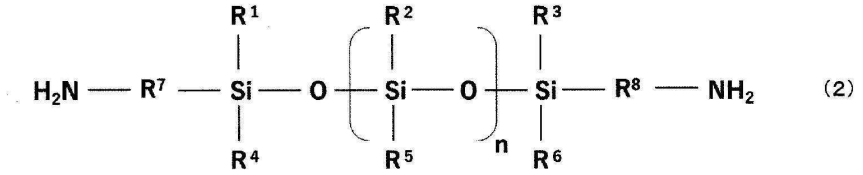
청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지는 일반식(1)으로 나타내어지는 산무수물의 잔기를, 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 총량을 100몰%로 했을 때 20몰% 이상 함유하고, 일반식(2)으로 나타내어지는 디아민의 잔기를, 디아민 잔기의 총량을 100몰%로 했을 때 50몰% 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.



(일반식(1) 중, m은 1 이상 100 이하의 정수를 나타낸다. R^7 및 R^8은 동일해도 상이해도 좋고, 탄소수 1~30의 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다. 아릴렌기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. R^1~R^6은 각각 동일해도 상이해도 좋고, 탄소수 1~30의 알킬기, 페닐기 또는 페녹시기를 나타낸다. Y^1 및 Y^2는 각각 동일해도 상이해도 좋고, 탄소수 1~20의 3가의 탄화수소기를 나타낸다.)

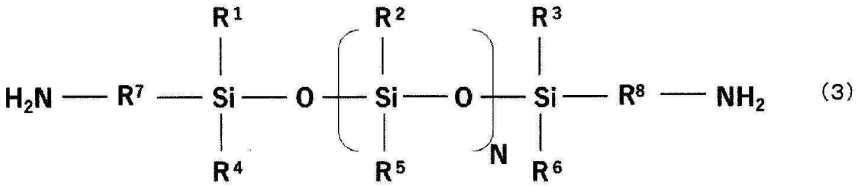


(일반식(2) 중, n은 1 이상 100 이하의 정수를 나타낸다. R^7 및 R^8은 동일해도 상이해도 좋고, 탄소수 1~30의 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다. R^1~R^6은 각각 동일해도 상이해도 좋고, 탄소수 1~30의 알킬기, 페닐기 또는 페녹시기를 나타낸다.)

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (C) 실록산 디아민은 일반식(3)으로 나타내어지는 구조를 갖고, N이 5 이상 30 이하인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.



(3)

(일반식(3) 중, R^7 및 R^8은 동일해도 상이해도 좋고, 탄소수 1~30의 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다. R^1~R^6은 각각 동일해도 상이해도 좋고, 탄소수 1~30의 알킬기, 페닐기 또는 페녹시기를 나타낸다.)

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (D) 열전도성 필러는 입도 분포 곡선에 있어서 피크 분할을 행했을 때에 적어도 2개의 피크를 나타내고, 그 중 1개의 피크를 구성하는 열전도성 필러는 평균 입자 지름이 2㎛ 이상이며, 또한 그 중 다른 1개의 피크를 구성하는 열전도성 필러는 평균 입자 지름이 1㎛ 이하인 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

평균 입자 지름이 2㎛ 이상인 상기 (D) 열전도성 필러의 비표면적이 0.2㎡/g 이상인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지, 상기 (B) 에폭시 수지, 및 상기 (C) 실록산 디아민의 합계를 100중량%로 했을 때에, 상기 (C) 실록산 디아민의 함유량이 5중량% 이상 20중량% 이하인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 8

지지체 상에 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물이 부여된 적층체이며, 두께가 50㎛ 이상, 400㎛ 이하인 것을 특징으로 하는 시트.

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 경화한 경화물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

-50℃에서의 탄성률이 1㎫ 이상 100㎫ 이하이며, -50℃에서의 전단 변형이 2 이상 10 이하인 것을 특징으로 하는 경화물.

청구항 11

냉각 플레이트, 제 9 항 또는 제 10 항에 기재된 경화물, 및 세라믹 플레이트를 이 순서대로 갖는 적층체를 포함하는 것을 특징으로 하는 정전 척.

청구항 12

적어도 플라즈마원 및 제 11 항에 기재된 정전 척을 갖는 플라즈마 처리 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전자 부품이나 전자 재료에 있어서 적합하게 사용할 수 있는 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 자세하게는, 방열 재료 등에 사용되는 고열전도이며 저온에서도 탄성률이 낮은 접착 시트에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체 제조 장치에 있어서, 반도체 웨이퍼에 대해서 플라즈마 처리를 실시하는 플라즈마 처리 장치에 있어서는, 진공 체임버의 내부에 웨이퍼를 설치하는 적재대가 설치된다. 적재대는 주로, 웨이퍼를 흡착 유지하는 정전 척과 정전 척의 온도를 제어하는 냉각기로 구성된다. 최근, 3D-NAND 메모리 등 반도체 디바이스의 고밀도화가 진행되어 있으며, 애스펙트비가 큰 에칭 가공이 필요로 되어 있다. 애스펙트비가 큰 에칭 가공에서는, 에칭하는 깊이가 깊어지기 때문에 에칭에 요하는 시간이 길어지고, 비용이 높아지는 과제가 있다. 그래서 에칭 속도를 빠르게 하기 위해, 특허문헌 1에서는 -30℃ 이하의 극저온에서 에칭하는 방법이 열거되어 있다. 이 때문에 냉각기의 온도를 -30℃ 이하로 해서 정전 척을 냉각할 필요가 있다. 냉각기와 정전 척의 접합은, 지금까지 실리콘계나 아크릴계의 접착 시트가 많이 사용되어 있지만, 접착 시트에는 -30℃ 이하의 저온 영역에서 박리나 크랙이 없는 것과, 정전 척의 온도를 내릴 목적으로 열전도율이 높은 특성이 필요해진다.

[0003] 이와 같은 접착 시트에 사용되는 재료로서는, 아크릴 수지나 실리콘 수지에 방열성이 높은 무기 필러의 첨가에 의해 유연성, 열전도성을 개선한 조성물이 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조)

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 제6621882호 명세서

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2011-151280호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 종래의 조성물은 무기 필러를 많이 함유하면 조성물 자체의 열전도율은 높아지지만, -30℃ 이하에서의 저온 영역에서 탄성률이 높아져 열응력이 높아지고, 기재로부터의 박리가 발생하거나, 접착 시트에 크랙이 발생하는 과제가 있었다.

[0006] 그래서 본 발명은, 열전도성 필러의 분산성을 제어해서 높은 열전도성이면서, -30℃ 이하의 저온 영역에서 탄성률이 낮고, 접착 강도가 우수한 열전도 시트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 이러한 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 본래의 취지로 하는 바는 (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지, (B) 에폭시 수지, (C) 실록산 디아민, 및 (D) 열전도성 필러를 함유하는 수지 조성물이다.

발명의 효과

[0008] 본 발명에 의하면, 열전도성 필러의 분산성이 제어되어, 높은 열전도성이면서, -30℃ 이하의 온도 범위이어도 탄성률이 낮고, -30℃ 이하에서의 접착 강도, 신장이 높고, -30℃ 이하의 저온 영역에서도 박리나 크랙의 발생이 적은 접착 시트를 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명의 수지 조성물은 (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지, (B) 에폭시 수지, (C) 실록산 디아민, 및 (D) 열전도성 필러를 함유한다.

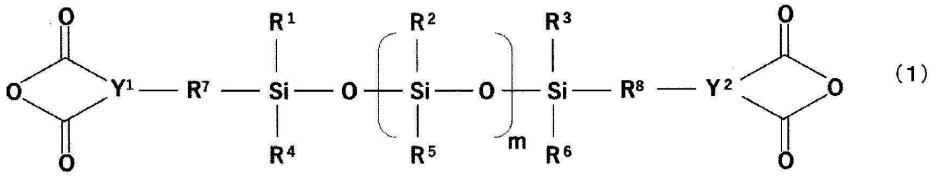
[0010] 본 발명에 사용되는 (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지는 중량 평균 분자량이 5000 이상인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량을 5000 이상으로 함으로써 열전도 시트의 인성과 유연성을 향상시킬 수 있다. 또한, 중

량 평균 분자량은 1000000 이하인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량을 1000000 이하로 함으로써 (D) 열전도성 필러의 분산성을 향상할 수 있고, 열전도성을 향상하는 관점에서 입자의 이용 효율을 높일 수 있다.

[0011] 중량 평균 분자량의 측정 방법으로서는 실록산 골격을 포함한 폴리이미드를 용해한 용액을 사용하고, GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래프) 장치를 사용해서 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량으로서 산출한다.

[0012] 또한, 본 발명에 있어서의 (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지는 용제 가용성인 것이 바람직하다. 용제 가용성이면, 수지 조성물을 조정하는 경우에 점도를 낮게 억제할 수 있고, 보다 열전도성 필러의 분산성을 향상할 수 있다. 용제 가용성이 있다란, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-비닐피롤리돈, N,N-디에틸포름아미드 등의 아미드계 용매, γ-부티로락톤, 메틸모노글라임, 메틸디글라임, 메틸트리글라임, 에틸모노글라임, 에틸디글라임, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르 등의 에테르계 용매 중 어느 하나의 유기 용매 100g에 대해서 25℃에서 1g 이상 용해하는 것을 말한다.

[0013] 또한, 본 발명에 있어서의 (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지는, 주로 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 반응에 의해 얻을 수 있는 것이 간편하며, 테트라카르복실산 이무수물의 잔기와 디아민의 잔기를 갖는다. 여기에서, 본 발명에 있어서의 실록산 골격을 포함한 폴리이미드는 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물에 대응하는 잔기를, 테트라카르복실산 이무수물의 잔기의 총량을 100몰%로 했을 때, 20몰% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 테트라카르복실산 이무수물 잔기에 실록산 골격을 도입함으로써, 폴리이미드의 분자쇄의 직선성이나 강직성이 저하되고, 유리 전이 온도를 낮게, 특히 -30℃ 이하로 할 수 있다. 유리 전이 온도를 낮게 함으로써 저온에서의 탄성률을 낮게 할 수 있다. 유리 전이 온도를 낮게 하는 관점으로부터, 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물의 잔기의 함유량은, 테트라카르복실산 이무수물의 잔기의 총량을 100몰%로 했을 때, 30몰% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 상한으로서는 특별히 제한은 없고, 100몰%로 할 수 있으면 그와 같이 하는 것은 바람직하지만, 시트의 핸들링성을 향상시키는 관점으로부터 95몰% 정도로 하는 것이 실용적이다.

[0014] 

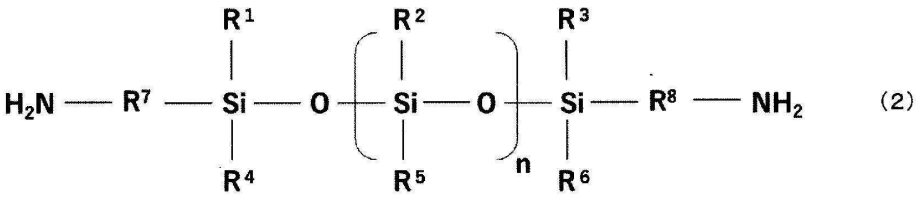
(1)

[0015] 일반식(1) 중, m은 1 이상 100 이하의 정수를 나타낸다. R^7 및 R^8은 동일해도 상이해도 좋고, 탄소수 1~30의 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다. 아릴렌기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기는 특별히 제한이 없지만 탄소수 1~24의 알킬기 등을 들 수 있다. R^1~R^6은 각각 동일해도 상이해도 좋고, 탄소수 1~30의 알킬기, 페닐기 또는 페녹시기를 나타낸다. R^1~R^6은 각각 동일해도 상이해도 좋고, 탄소수 1~30의 알킬기, 페닐기 또는 페녹시기를 나타낸다. 탄소수 1~30의 알킬기는 특별히 제한은 없지만 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기가 바람직하다. 또한, 탄소수 1~30의 알킬렌기는 특별히 제한은 없지만 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기가 바람직하다. 또한, 알킬기 및 알킬렌기는 직쇄 구조일 필요는 없다. Y^1 및 Y^2는 각각 동일해도 상이해도 좋고, 탄소수 1~20의 3가의 탄화수소기를 나타낸다.

[0016] 일반식(1)으로 나타내어지는 테트라카르복실산 이무수물에 대응하는 제품으로서는 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제의 X-22-168AS, X-22-168A, X-22-168B, X-22-168-P5-B 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0017] 본 발명에 사용하는 (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지는, 실록산 골격을 포함한 테트라카르복실산 이무수물의 잔기 외에, 다른 테트라카르복실산 이무수물의 잔기를 함유하는 것은 당연히 허용된다. 그와 같은 테트라카르복실산 이무수물로서는, 예를 들면 무수 피로멜리트산(PMDA), 옥시디프탈산 이무수물(ODPA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물(DSDA), 2,2'-비스[(디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물(BSAA), 4,4'-헥사플루오로이소프로피리딘디프탈산 무수물(6FDA), 1,2-에틸렌비스(안히드로트리멜리테이트)(TMEG) 등의 테트라카르복실산 이무수물을 들 수 있다. 이들은 복수 수를 사용해도 좋다. 또한, 본 발명에 사용할 수 있는 테트라카르복실산 이무수물의 예는 이들에 한정되지 않는다.

[0018] 본 발명에 사용하는 (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지는, 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 구조를 갖는 디아민에 대응하는 잔기를, 디아민 잔기의 총량을 100몰%로 했을 때 50몰% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 실록산 골격은 유연성이 높기 때문에, 그와 같은 구조를 갖는 폴리이미드를 사용해서 얻어지는 접착 시트는, 탄성률이 낮아져 기판에 대한 밀착성이 향상된다. 탄성률을 낮게 하는 관점으로부터, 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 구조를 갖는 디아민 잔기에 대응하는 함유량은, 디아민 잔기의 총량을 100몰%로 했을 때 60몰% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 또한 (B) 에폭시 수지와의 상용성의 관점으로부터 상한으로서는 99몰% 이하인 것이 바람직하고, 95몰% 이하인 것이 보다 바람직하다.



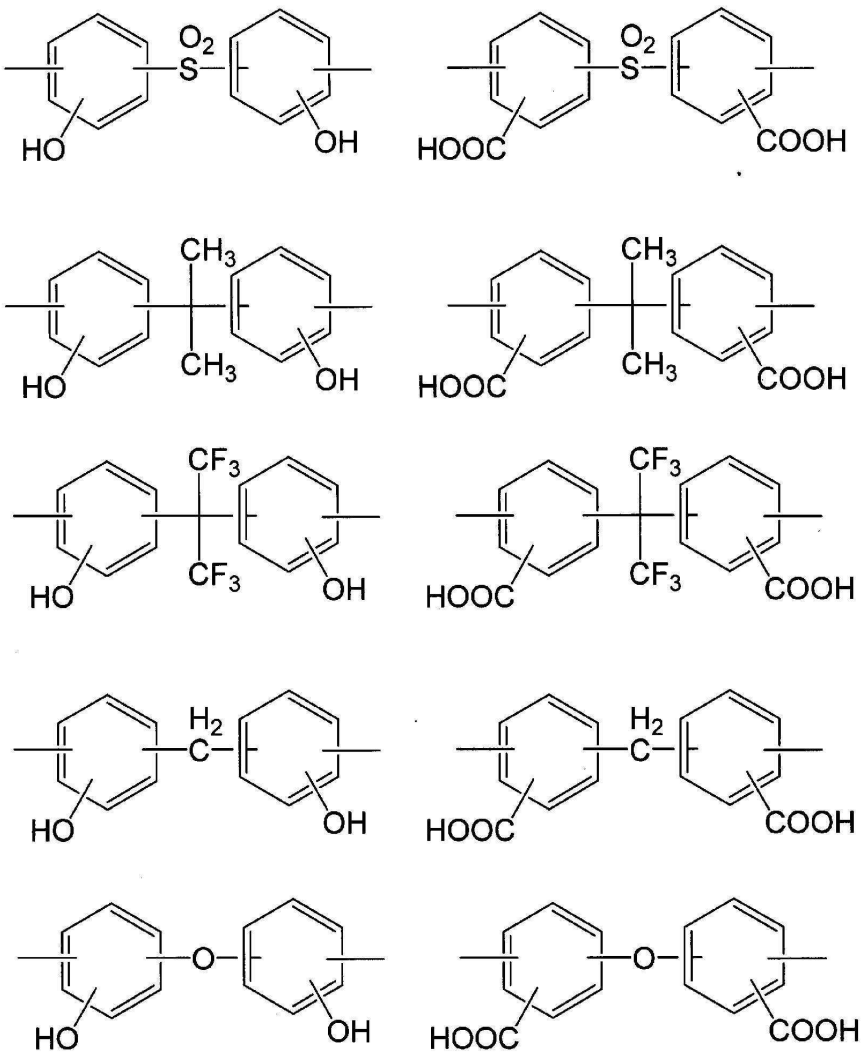
(2)

[0019]

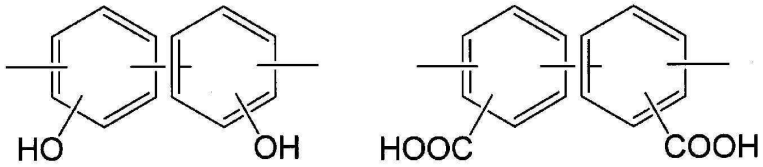
[0020] 일반식(2) 중, n은 1 이상 100 이하의 정수를 나타낸다. R^7 및 R^8은 동일해도 상이해도 좋고, 탄소수 1~30의 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다. 아릴렌기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기는 특별히 제한이 없지만 탄소수 1~24의 알킬기 등을 들 수 있다. R^1~R^6은 각각 동일해도 상이해도 좋고, 탄소수 1~30의 알킬기, 페닐기 또는 페녹시기를 나타낸다. 탄소수 1~30의 알킬기는 특별히 제한은 없지만 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기가 바람직하다. 또한, 탄소수 1~30의 알킬렌기는 특별히 제한은 없지만 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기가 바람직하다. 또한, 알킬기 및 알킬렌기는 직쇄 구조일 필요는 없다.

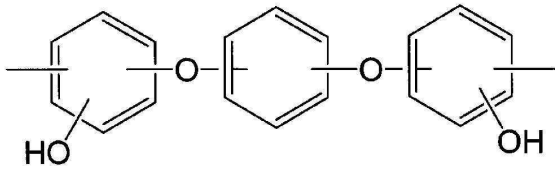
[0021] 일반식(2)으로 나타내어지는 디아민에 대응하는 제품으로서는 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제의 X-22-161A, X-22-161B, KF8012, KF8008, X-22-1660B-3 등을 들 수 있다.

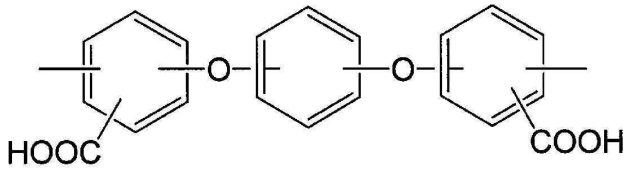
[0022] 본 발명에 사용하는 (A) 실록산 골격을 갖는 폴리이미드 수지는, 히드록실기 또는 카르복실기를 구비한 디아민 잔기를 함유하는 것이 바람직하다. 히드록실기 또는 카르복실기를 구비한 디아민 잔기를 가짐으로써, (B) 에폭시 수지와의 반응이 진행되어 경화 반응 후의 경화막의 인성을 향상시킬 수 있다. 특히, 카르복실기를 구비한 디아민은 산성도가 보다 강한 점에서 열전도성 필러의 분산성을 향상해서 열전도율을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하게 사용된다. 열전도성 시트의 강인성을 향상시키는 관점으로부터 히드록실기 또는 카르복실기를 구비한 디아민의 잔기는, 디아민 잔기의 총량을 100몰%로 했을 때 1㏖% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 접착 시트의 유연성을 향상하는 관점으로부터 40㏖% 이하로 하는 것이 바람직하고, 30㏖% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 히드록실기 또는 카르복실기를 구비한 디아민 잔기의 예로서 이하의 것을 들 수 있다.

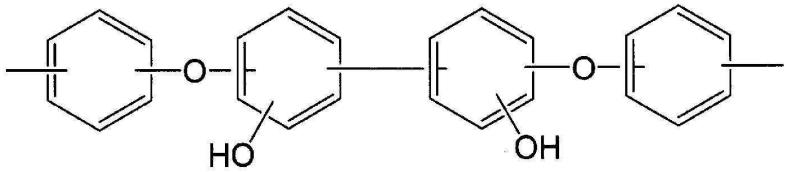


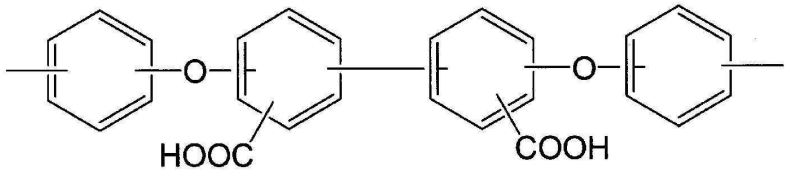
[0023]

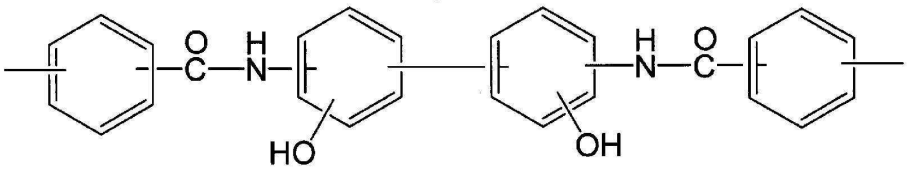

HO
OH
HOOC
COOH


O
O
HO
OH

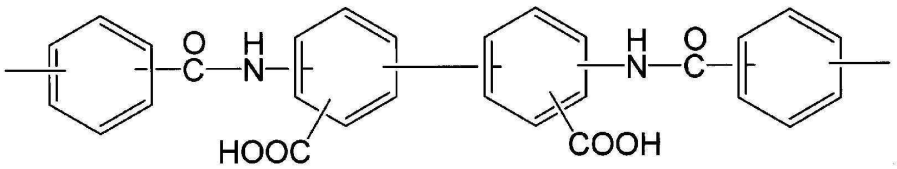

O
O
HOOC
COOH

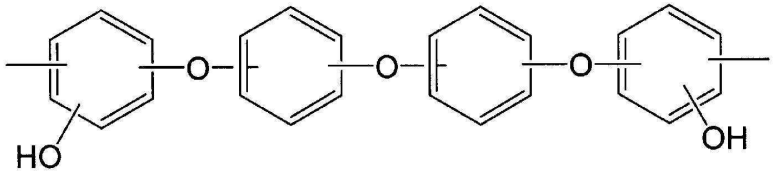

O
O
HO
OH

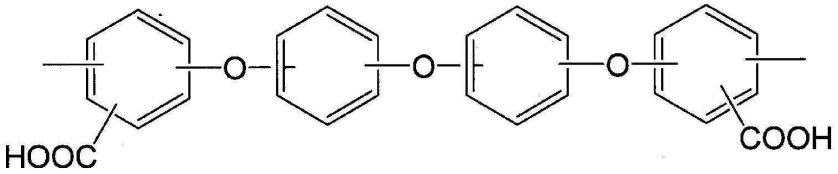

O
O
HOOC
COOH

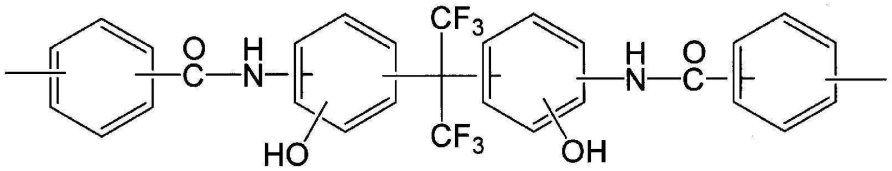

O
H
C
N
HO
H
N
O
C
OH

[0024]









[0025]

[0026] 본 발명에 사용하는 (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지는, 실록산 골격을 포함한 디아민의 잔기 외에 다른 디아민의 잔기를 함유하는 것은 당연히 허용된다. 그와 같은 디아민으로서는, 예를 들면 1,4-디아미노벤젠, 1,3-디아미노벤젠, 2,4-디아미노톨루엔, 1,4-디아미노-2,5-디할로게노벤젠 등의 벤젠환 1개를 포함하는 디아민류, 비스(4-아미노페닐)에테르, 비스(3-아미노페닐)에테르, 비스(4-아미노페닐)술폰, 비스(3-아미노페닐)술폰, 비스(4-아미노페닐)메탄, 비스(3-아미노페닐)메탄, 비스(4-아미노페닐)술피드, 비스(3-아미노페닐)술피드, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(3-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, o-디아니시딘, o-톨리딘, 톨리딘술폰산류 등의 벤젠환 2개를 포함하는 디아민류, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페닐)벤젠, α,α'-비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, α,α'-비스(4-아미노페닐)-1,3-디이소프로필벤젠 등의 벤젠환 3개를 포함하는 디아민류, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 4,4'-(4-아미노페녹시)비페닐, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 5,10-비스(4-아미노페닐)안트라센 등의 벤젠환 4개 이상을 포함하는 디아민류 등의 디아민을 들 수 있다. 이들은 복수 수를 사용해도 좋다. 또한, 본 발명에 사용할 수 있는 다른 디아민은 이들에 한정되지 않는다.

[0027] (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지에 있어서, 테트라카르복실산 이무수물의 잔기와 디아민의 잔기는 1) 벤젠환이 적은 것, 2) 분자량이 크고 부피가 큰 것, 3) 에테르 결합 등의 굴곡 부위가 많은 것 중 어느 하나 또는 이들 중 복수를 충족하는 것이 바람직하다. 이와 같은 구조를 가짐으로써 분자쇄 간의 상호 작용이 약해지고, 폴리이미드의 유기 용매에 있어서의 용해성이 향상된다.

[0028] 본 발명에 있어서의 (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지는 폴리이미드 구조 단위로 이루어지는 것뿐이어도 좋고, 폴리이미드 구조 단위 외에 공중합 성분으로서 다른 구조도 갖는 공중합체이어도 좋다. 또한, 폴리이미드 구조 단위의 전구체(폴리아믹산 구조)가 포함되어 있어도 좋다. 또한, 이들의 혼합체이어도 좋다. 또한, 이들 중 어느 하나에 다른 구조로 나타내어지는 폴리이미드가 혼합되어 있어도 좋다. 다른 폴리이미드가 혼합되는 경우에는, 실록산 골격을 포함한 폴리이미드를 50몰% 이상 함유하고 있는 것이 바람직하다. 공중합 또는 혼합에 사용되는 구조의 종류 및 양은 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 선택하는 것이 바람직하다.

[0029] 본 발명에 사용하는 (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지의 합성 방법은 특별히 한정되지 않고, 디아민과 테트라카르복실산 이무수물을 사용해서 공지의 방법으로 합성할 수 있다. 예를 들면, 저온 중에서 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물(일부를 아닐린 유도체로 치환해도 좋다)을 반응시키는 방법, 테트라카르복실산

이무수물과 알코올의 반응에 의해 디에스테르를 얻고, 그 후 디아민(일부를 아닐린 유도체로 치환해도 좋다)과 축합제의 존재하에서 반응시키는 방법, 테트라카르복실산 이무수물과 알코올의 반응에 의해 디에스테르를 얻고, 그 후 나머지 2개의 카르복실기를 산클로라이드화하고, 디아민(일부를 아닐린 유도체로 치환해도 좋다)과 반응시키는 방법 등의 방법을 이용해서 폴리이미드 전구체를 얻고, 이것을 공지의 이미드화 방법을 이용해서 합성할 수 있다.

[0030] 본 발명의 수지 조성물은 (B) 에폭시 수지를 함유한다. 에폭시 수지를 함유하면, (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지의 가교 반응이 진행되어 접착 시트의 인성이 향상되고, 접착 강도가 향상된다.

[0031] 본 발명에 사용하는 (B) 에폭시 수지는 경화 후의 접착 시트의 탄성률을 낮게 하고, 유연성을 향상하는 관점으로부터 실록산 골격을 함유하는 에폭시 수지가 바람직하다. 이와 같은 에폭시 수지로서 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제의 X-40-2695B, X-22-2046 등을 들 수 있다.

[0032] 본 발명에 사용하는 (B) 에폭시 수지는 접착 시트의 경화 후의, 에폭시 수지의 가교 밀도를 낮게 억제하고, 유리 전이 온도를 낮게 하는 관점으로부터 에폭시 당량이 400g/eq 이상인 것이 바람직하다. 이와 같은 에폭시 수지로서 Mitsubishi Chemical Corporation제의 YX7105, YX7110, YX7400, YX7400N, JER871, DIC Corporation제의 EXA-4850-150 등을 들 수 있다.

[0033] 본 발명에 사용하는 (B) 에폭시 수지는 접착 시트의 구조 규칙성을 향상해서 열전도율을 향상하는 관점으로부터, 결정성의 에폭시 수지가 바람직하다. 결정성의 에폭시 수지란, 비페닐기, 나프탈렌 골격, 안트라센 골격, 페닐벤조에이트기, 벤즈아닐라이드기 등의 메소겐 골격을 갖는 에폭시 수지이다. 이와 같은 에폭시 수지에 대응하는 제품으로서는 Mitsubishi Chemical Corporation제의 JERYX4000, JERYX4000H, JERYX8800, JERYL6121H, JERYL6640, JERYL6677, JERYX7399나 Nippon Kayaku Co., Ltd.제의 NC3000, NC3000H, NC3000L, CER-3000L이나 Nippon Steel Chemical Co., Ltd.제의 YSLV-80XY, YDC1312나 DIC Corporation제의 HP4032, HP4032D, HP4700 등을 들 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명에 사용하는 (B) 에폭시 수지는 (D) 열전도성 필러의 분산성을 향상하고, 열전도율을 향상시키는 관점으로부터 플루오렌 골격을 갖는 에폭시 수지가 바람직하다. 이와 같은 에폭시 수지로서 Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.제의 PG100, CG500, CG300-M2, EG 200, EG250 등을 들 수 있다.

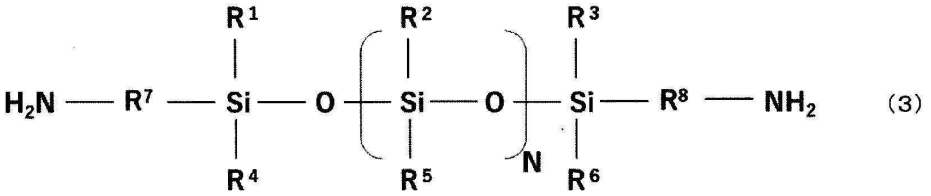
[0035] 또한, 본 발명에 사용하는 (B) 에폭시 수지는 (D) 열전도성 필러를 분산시킬 때의 점도를 낮게 하는 관점으로부터, 액상의 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 여기에서 액상의 에폭시 수지란, 25℃, 1.013×10^{5}N/㎡로 150Pa·s 이하의 점도를 나타내는 것이며, 예를 들면 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 알킬렌옥사이드 변성 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이와 같은 에폭시 수지에 대응하는 제품으로서는 Mitsubishi Chemical Corporation제의 JER827, JER828, JER806, JER807, JER801N, JER802, JER604, JER630, JER630LSD나 DIC Corporation제의 EPICLON 840S, EPICLON 850S, EPICLON 830S, EPICLON 705, EPICLON 707이나 Nippon Steel Chemical Co., Ltd.제의 YD127, YD128, PG207N, PG202나 Nissan Chemical Corporation 제의 TEPIC-PASB26L, TEPIC-PASB22, TEPIC-VL, TEPIC-FL, TEPIC-UC 등을 들 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명에 사용되는 (B) 에폭시 수지는 1종류이어도 좋고, 2종류 이상 조합해서 사용해도 좋다. (B) 에폭시 수지의 함유량은, 접착 시트의 인성과 접착 강도를 향상하는 관점으로부터 (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지 100중량부에 대해서 0.1중량부 이상이 바람직하고, 접착 시트의 유연성을 향상하고, 저온에서의 탄성률을 낮게 억제하는 관점으로부터 15중량부 이하가 바람직하다.

[0037] 또한, 본 발명의 수지 조성물은 (C) 실록산 디아민을 함유한다. 이 실록산 디아민은 (B) 에폭시 수지에 대해서 경화제로서 작용할 수 있다. (B) 에폭시 수지와 (C) 실록산 디아민을 조합함으로써, 에폭시 수지의 경화를 촉진해서 단시간에 경화할 수 있다. 실록산 디아민은 실록산 골격의 유연성이 높고, 특히 경화 후의 저온에서의 탄성률을 낮게 할 수 있다. 또한, (B) 에폭시 수지가 (C) 실록산 디아민과 반응함으로써, 가교 밀도가 낮고 유연성이 높은 점에서 저온에서의 전단 변형을 크게 할 수 있다. (C) 실록산 디아민으로서는, 일반식(3)으로 나타내어지는 구조를 갖는 것이 바람직하다. 접착 시트의 경화 후의 탄성률을 낮게 하는 관점으로부터, N은 6 이상이 보다 바람직하다. 또한, (B) 에폭시 수지와의 경화 반응으로 가교 밀도를 향상하여 접착 강도를 높게 하는 관점으로부터 N은 30 이하가 바람직하고, 25 이하가 보다 바람직하다. 일반식(3)으로 나타내어지는 디아민에 대응하는 제품으로서는 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제의 KF8010, X-22-161A, X-22-9409 등을 들 수 있다. (C) 실록산 디아민의 함유량은 (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지, 상기 (B) 에폭시 수지, 및 (C) 실록산 디아민의 합계를 100중량%로 했을 때에 5중량% 이상 20중량% 이하인 것이 바람직하다. (B) 에폭시 수지의 경화 반응

을 촉진하는 관점으로부터 5중량% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 6중량% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 경화 반응 후의 가교 밀도를 억제해서 탄성률을 낮게 억제하는 관점으로부터 20중량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 15중량% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0038]



(3)

[0039] (일반식(3) 중 N은 5 이상 30 이하의 정수. R^7 및 R^8은 동일해도 상이해도 좋고, 탄소수 1~30의 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다. R^1~R^6은 각각 동일해도 상이해도 좋고, 탄소수 1~30의 알킬기, 페닐기 또는 페녹시기를 나타낸다.)

[0040] 또한, 본 발명의 수지 조성물은 필요에 따라 경화 촉진제를 함유해도 좋다. (B) 에폭시 수지와 경화 촉진제를 조합함으로써, 에폭시 수지의 경화를 촉진해서 단시간에 경화시킬 수 있다. 경화 촉진제로서는 이미다졸류, 다가 페놀류, 산무수물류, 아민류, 히드라지드류, 폴리메르캅탄류, 루이스산-아민 착체류, 잠재성 경화제 등을 사용할 수 있다.

[0041] 이미다졸류로서는 CUREZOL 2MZ, CUREZOL 2PZ, CUREZOL 2MZ-A, CUREZOL 2MZ-OK(이상 상품명, SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION제) 등을 들 수 있다. 다가 페놀류로서는 SUMILITERESIN PR-HF3, SUMILITERESIN PR-HF6(이상 상품명, Sumitomo Bakelite Co., Ltd.제) KAYAHARD KTG-105, KAYAHARD NHN(이상 상품명, Nippon Kayaku Co., Ltd.제), PHENOLITE TD2131, PHENOLITE TD2090, PHENOLITE VH-4150, PHENOLITE KH-6021, PHENOLITE KA-1160, PHENOLITE KA-1165(이상 상품명, DIC Corporation제) 등을 들 수 있다. 또한, 잠재성 경화 촉진제로서는 디시안디아미드형 잠재성 경화 촉진제, 아민 어덕트형 잠재성 경화 촉진제, 유기산 히드라지드형 잠재성 경화 촉진제, 방향족 술포늄염형 잠재성 경화 촉진제, 마이크로캡슐형 잠재성 경화 촉진제, 광경화형 잠재성 경화 촉진제를 들 수 있다.

[0042] 아민 어덕트형 잠재성 경화 촉진제로서는 AJICURE PN-23, AJICURE PN-40, AJICURE MY-24, AJICURE MY-H(이상 상품명, Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.제), FUJICURE FXR-1030(상품명, FUJI KASEI CO., LTD.제) 등을 들 수 있다. 유기산 히드라지드형 잠재성 경화 촉진제로서는 AJICURE VDH, AJICURE UDH(이상 상품명, Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.제) 등을 들 수 있다. 방향족 술포늄염형 잠재성 경화 촉진제로서는 SAN-AID SI100, SAN-AID SI150, SAN-AID SI180(이상 상품명, SANSHIN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.제) 등을 들 수 있다. 마이크로캡슐형 잠재성 경화 촉진제로서는 상기 각 경화제를 비닐 화합물, 우레아 화합물, 열가소성 수지로 캡슐화한 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 아민 어덕트형 잠재성 경화 촉진제를 이소시아네이트로 처리한 마이크로캡슐형 잠재성 경화 촉진제로서는 NOVACURE HX-3941HP, NOVACURE HXA3922HP, NOVACURE HXA3932HP, NOVACURE HXA3042HP(이상 상품명, Asahi Kasei Corp.제) 등을 들 수 있다. 또한, 광경화형 잠재성 경화 촉진제로서는 OTOMER SP, OTOMER CP(이상 상품명, ADEKA CORPORATION제) 등을 들 수 있다.

[0043] 수지 조성물에 경화 촉진제가 포함될 경우, 그 함유량은 (B) 에폭시 수지 100중량부에 대해서 0.1중량부 이상 35중량부 이하인 것이 바람직하다.

[0044] 본 발명의 수지 조성물은 (D) 열전도성 필러를 함유한다. 본 발명에 있어서, 열전도성 필러란 25℃에 있어서 열전도율이 2W/m·K 이상인 무기 입자를 말한다. 열전도율은, 두께가 1㎜ 전후이며 기공률이 10체적% 이하인 소결체를 얻은 후, JIS R1611(2010)에 따라 측정해서 구할 수 있다. 또한, JIS R1611(2010)의 「7.2 측정 방법」에 있어서 「c) 부피 밀도 열 확산율의 측정은 JIS R1634 등에 의한다」라고 기재되어 있지만, 본 발명에 있어서의 측정에서는, 「c) 부피 밀도」의 측정은 JIS R1634(1998)에 따라 구한 값을 말한다. (D) 열전도성 필러의 예로서는, 예를 들면 카본 블랙, 실리카, 산화마그네슘, 산화아연, 알루미나, 질화알루미늄, 질화붕소, 탄화규소, 질화규소 등의 무기 필러나 구리, 알루미늄, 마그네슘, 은, 아연, 철, 납 등의 금속 필러를 들 수 있다. 이들 필러는 단독으로 사용되거나, 또는 복수의 필러를 조합해서 사용해도 좋다. 또한, 필러의 형상은 특별히 제한이 없고, 진구상, 구상, 인편상, 플레이크상, 박편상, 섬유상, 바늘상 등을 들 수 있다. 고밀도로 열전도성 필러를 함유시키는 관점에서는, 진구상의 필러를 사용하는 것이 바람직하다.

[0045] 본 발명에 있어서, (D) 열전도성 필러는 구상인 것이 바람직하다. 구상의 필러를 사용함으로써, 수지 조성물의 점도를 낮게 해서 기재와의 밀착성을 높게 할 수 있다. 본 발명에서의 구상이란, 열전도성 필러의 1차 입자를 주사형 전자 현미경(예를 들면, Hitachi, Ltd.제, 상품명: FE-SEM S4700)으로 관찰하고, 임의로 선택된 1차 입자 50개를 대상으로 해서 최대 길이의 평균값과 최소 길이의 평균값을 구하고, (최대 길이의 평균값)÷(최소 길이의 평균값)이 1.0 이상 1.9 이하인 것으로 정의한다. 또한 여기에서, 「길이」는 측정 대상의 입자의 상의 외측 가장자리에 상이한 개소에서 접하는 평행한 2개의 직선 사이의 거리로서 구해진다.

[0046] 본 발명에 있어서, (D) 열전도성 필러의 함유량은 경화막으로 했을 때에 50체적% 이상을 차지하는 것이 바람직하다. 50체적% 이상임으로써 경화막으로 했을 때의 열전도율이 높아진다. 보다 바람직하게는 60체적% 이상이다. 또한, 접착 강도를 향상하는 관점으로부터, (D) 열전도성 필러의 함유량은 90체적% 이하가 바람직하고, 80체적% 이하가 보다 바람직하다.

[0047] 경화막으로부터 필러의 체적 함유율을 산출하는 방법으로서는, 이하와 같은 열 중량 분석을 이용하는 방법, 또는 이것과 동등한 방법을 사용해서 산출한다. 우선, 시트상으로 성형한 경화물을 600~900℃까지 승온해서 수지분을 분해·휘발시키키고, 함유하는 필러 중량을 측정하고, 또한 수지의 중량을 산출한다. 그 후, 필러 및 수지의 비중으로 나누어 체적을 산출해서 계산하는 방법을 들 수 있다.

[0048] (D) 열전도성 필러는 상이한 2종 이상의 평균 입자 지름의 필러를 포함하는 것이 바람직하다. 또한 여기에서, 2종 이상과는 동 조성이며 평균 입자 지름으로서 상이한 경우는 물론이지만, 이조성이어도 상관없다. 또한, 그 입도 분포 곡선에 있어서, 피크 분할을 행했을 때에 적어도 2개의 피크를 나타내고, 그 중 1개의 피크를 구성하는 열전도성 입자의 평균 입자 지름은 2㎛ 이상, 바람직하게 2.5㎛ 이상이며, 열전도성을 높게 하는 관점으로부터 25㎛ 이상이 보다 바람직하다. 다른 1개의 피크를 구성하는 열전도성 입자의 평균 입자 지름은 1㎛ 이하, 바람직하게는 0.8㎛ 이하인 것이 바람직하다. (D) 열전도성 필러의 입도 분포는 레이저 회절·산란법에 의해 측정하고, 측정기로서는 SHIMADZU CORPORATION제의 SLD3100이나 HORIBA, Ltd.제의 LA920 또는 그 동등품으로 측정한다. 이와 같은 상이한 평균 입자 지름의 필러를 2종 이상 포함함으로써 (D) 열전도성 필러를 고밀도로 충전할 수 있고, 보다 높은 열전도율을 얻을 수 있다. 한편, 필러의 분산성을 향상하는 관점으로부터 가장 평균 입자 지름이 작은 피크의 평균 입자 지름은 0.001㎛ 이상인 것이 바람직하고, 경화막으로 했을 때의 막의 표면을 평활하게 하는 관점으로부터 가장 평균 입자 지름이 큰 피크의 평균 입자 지름은 100㎛ 이하인 것이 바람직하다.

[0049] 이와 같이 입도 분포 곡선에 있어서, 피크 분할을 행했을 때에 2개 이상의 피크를 나타내도록 하기 위한 방법으로서 특별히 제한되는 것은 없지만, 예를 들면 1.0㎛ 이하의 빈도 피크를 갖는 것으로써 평균 입자 지름이 1.0㎛ 이하인 열전도성 필러를 배합하고, 2㎛ 이상의 빈도 피크를 갖는 것으로써 평균 입자 지름이 2㎛ 이상인 열전도성 필러를 배합하고, 이들을 혼합해서 수지 조성물로 하는 방법을 들 수 있다.

[0050] 또한, 입도 분포 곡선에 있어서, 피크 분할을 행했을 때에 2㎛ 이상에 피크를 갖는 열전도성 필러의 함유량은, 높은 열전도율을 얻는 관점으로부터 (D) 열전도성 필러 전체의 체적을 100체적%로 했을 때, 40체적% 이상인 것이 바람직하고, 50체적% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 열전도성 필러를 고밀도로 충전해서 높은 열전도성을 얻는 관점으로부터 80체적% 이하인 것이 바람직하고, 70체적% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0051] 또한, 열전도성 필러는 알루미나, 질화붕소, 질화알루미늄, 산화아연, 산화마그네슘, 실리카를 사용하는 것이 바람직하다. 필러의 열전도율이 높고, 수지 조성물의 열전도율을 높게 하는 효과가 높기 때문이다. 특히, 질화알루미늄을 사용하는 것이 바람직하다. 질화알루미늄은 절연성의 열전도성 필러로서 열전도율이 170W/m·K 정도로 높기 때문에, 보다 높은 열전도율이 얻어진다. 예를 들면, 이와 같은 질화알루미늄 입자로서 Furukawa Denshi Co., Ltd.제의 FAN-f10, FAN-f30, FAN-f50, FAN-f80이나 MARUWA Co., Ltd.제의 M30, M50, M80 등을 들 수 있다.

[0052] (D) 열전도성 필러에 있어서, 평균 입자 지름이 2㎛ 이상인 입자의 비표면적은 0.2㎡/g 이상인 것이 바람직하다. 0.2㎡/g 이상임으로써 수지와의 상호 작용을 보다 강하게 해서, 수지 조성물의 경화 후의 전단 변형을 크게 할 수 있다. 비표면적은 0.2㎡/g 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.25㎡/g 이상이다. 비표면적은 JIS R 1626에 의거하여 가스 흡착법에 의해 BET 비표면적을 측정함으로써 산출할 수 있다. 열전도성 필러의 질량을 측정하고, 이어서 질소 가스 또는 헬륨 가스 등의 불활성 가스의 가스 분자를 흡착시켜서 단분자 흡착량으로부터 BET 비표면적을 산출한다. 비표면적은 열전도성 필러의 1차 입자 지름 크기나 형상, 응집 상태에 크게 좌우된다. 비표면적을 크게 하기 위해서는 열전도성 필러를 건식의 제트밀이나 파쇄기 등으로, 응집되어 있는 입자를 파쇄하는 방법을 들 수 있다.

[0053] 본 발명의 수지 조성물은 필요에 따라 계면활성제를 함유해도 좋고, 경화막의 표면 평활성이나, 기재와의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 또한, 메틸메타크릴옥시디메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란 등의 실란 커플링제 티탄 킬레이트제 등을 수지 조성물 중 0.5~10중량% 함유해도 좋다.

[0054] 이어서, 본 발명의 수지 조성물을 지지체 상에 부여해서 적층체로 하는 방법에 대해서 설명한다. 본 발명의 수지 조성물을 적층체로 가공하기 위해서는, 예를 들면 지지체 상에 수지 조성물을 용매 중에서 혼합해서 바니시상으로 한 것을 도포, 건조해서 시트상으로 가공할 수 있다.

[0055] 여기에서 사용하는 용매로서는 상기 성분을 용해하는 것을 적당히 선택하면 좋고, 예를 들면 케톤계 용제의 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜탄온, 시클로헥사논, 에테르계 용제의 1,4-디옥산, 테트라히드로푸란, 디글라임, 글리콜에테르계 용제의 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 그 외 벤질알코올, 프로판올, N-메틸피롤리돈, γ-부티로락톤, 아세트산 에틸, N,N-디메틸포름아미드 등을 들 수 있다. 특히, 대기압하 비점이 120℃ 이하인 것을 포함하면 저온, 단시간에 탈용매화할 수 있기 때문에 시트화가 용이해진다.

[0056] 본 발명의 수지 조성물을 바니시상으로 하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, (A) 실록산 골격을 포함한 폴리이미드 수지, (B) 에폭시 수지, (C) 실록산 디아민, (D) 열전도성 필러, 필요에 따라 포함되는 다른 성분을 상기 용매 중에서 프로펠러 교반기, 호모지나이저, 혼련기 등을 사용해서 혼합시킨 후, (D) 열전도성 필러의 분산성을 향상시키는 관점으로부터 비즈밀, 볼밀, 3개 롤밀 등으로 혼합하는 것이 바람직하다.

[0057] 지지체에 바니시를 도포하는 방법으로서는 스피너를 사용한 회전 도포, 스프레이 도포, 롤 코팅, 스크린 인쇄, 또는 블레이드 코터, 다이 코터, 캘린더 코터, 메니스커스 코터, 바 코터, 롤 코터, 콤마 롤 코터, 그라비어 코터, 스크린 코터, 슬릿 다이 코터 등을 사용한 도포 방법을 들 수 있다.

[0058] 도포기로서는 롤 코터, 콤마 롤 코터, 그라비어 코터, 스크린 코터, 슬릿 다이 코터 등을 사용할 수 있지만, 슬릿 다이 코터가 코팅 시의 용매의 휘발이 적고 도포성이 안정적이기 때문에 바람직하게 사용된다. 시트화한 수지 조성물(접착 시트)의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 기재와의 밀착성이나 접착 시트의 핸들링성, 방열성의 관점으로부터 100~500㎛ 이하의 범위가 바람직하다.

[0059] 건조에는 오븐, 핫플레이트, 적외선 등을 사용할 수 있다. 건조 온도 및 건조 시간은 유기 용매를 휘발시키는 것이 가능한 범위이면 좋고, 접착 시트가 미경화 또는 반경화 상태(B 스테이지 상태)가 되는 것 같은 범위를 적당히 설정하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 40℃로부터 120℃의 범위에서 1분간으로부터 수십분간 유지하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 온도를 조합해서 단계적으로 승온해도 좋고, 예를 들면 70℃, 80℃, 90℃에서 각 1분간씩 열처리해도 좋다.

[0060] 지지체는 특별히 한정되지 않지만, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리페닐렌술피드 필름, 폴리이미드 필름 등, 통상 시판되어 있는 각종 필름이 사용 가능하다.

[0061] 지지체의 수지 조성물과의 접합면은, 밀착성과 박리성을 향상시키기 위해 실리콘, 실란 커플링제, 알루미늄 킬레이트제, 폴리요소 등의 표면 처리가 실시되어 있어도 좋다. 또한, 지지체의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 작업성의 관점으로부터 10~200㎛의 범위인 것이 바람직하다.

[0062] 또한, 시트상으로 가공된 적층체는, 그 표면을 보호하기 위해 보호 필름을 가져도 좋다. 이것에 의해, 대기 중의 먼지나 티끌 등의 오염 물질로부터 시트 표면을 보호할 수 있다.

[0063] 보호 필름으로서는 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌(PP) 필름, 폴리에스테르 필름 등을 들 수 있다. 보호 필름은 시트상으로 가공된 적층체와의 접착력이 작은 것이면 바람직하다.

[0064] 이어서, 본 발명의 접착제 조성물 또는 시트상으로 가공된 적층체를 이용해서 다른 부재를 접착하는 방법에 대해서, 예를 들어 설명한다. 수지 조성물은 상기와 같은 바니시상으로 해서 사용하는 것이 바람직하다. 우선, 수지 조성물 바니시를 사용해서 접착해야 하는 기판 또는 부재의 일방의 면에 수지 조성물의 막을 형성한다. 다른 부재로서는 구리나 SUS(스테인리스강) 등 금속 소재의 박판이나, 그것과 접합해야 하는 반도체 장치(그 리드 프레임 부분 등) 등을 들 수 있다. 바니시상의 수지 조성물의 도포 방법으로서는 스피너를 사용한 회전 도포, 스프레이 도포, 롤 코팅, 스크린 인쇄 등의 방법을 들 수 있다. 또한, 도포막 두께는 도포 방법, 수지 조성물의 고형분 농도 및 점도 등에 따라 상이하지만, 통상 건조 후의 막 두께가 50㎛ 이상 400㎛ 이하가 되도록 도포하는 것이 바람직하다. 이어서, 접착제 조성물 바니시를 도포한 기판을 건조해서 접착제 조성물 피막을 얻는다. 건조는 오븐, 핫플레이트, 적외선 등을 사용할 수 있다. 건조 온도 및 건조 시간은 유기 용매를 휘발시키는 것

이 가능한 범위이면 좋고, 접착제 수지 조성물 피막이 미경화 또는 반경화 상태가 되는 것 같은 범위를 적당히 설정하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 50~150℃의 범위에서 1분간으로부터 수시간 행하는 것이 바람직하다.

[0065] 한편, 시트상으로 가공된 적층체를 사용하는 경우에는, 보호 필름을 갖는 경우에는 이것을 박리하고, 적층체와 다른 부재를 대향시켜서 압착에 의해 접합한다. 압착은 온도를 가해도 좋고, 열 프레스 처리, 열 라미네이트 처리, 열 진공 라미네이트 처리 등에 의해 행할 수 있다. 온도를 가할 경우, 부착 온도는 기판으로의 밀착성, 매입성의 점으로부터 40℃ 이상이 바람직하다. 또한, 부착 시에 온도가 높아지면 수지 조성물이 경화하는 시간이 빨라져, 작업성이 저하되기 때문에 부착 온도는 250℃ 이하가 바람직하다. 시트상으로 가공된 적층체가 지지체를 가질 경우, 지지체는 접합 전에 박리해도 좋고, 열 압착 공정 중 어느 시점 또는 열 압착 후에 박리해도 좋다.

[0066] 이와 같이 해서 얻어진 수지 조성물의 막이 형성된 기판을 기판이나 타부재에 열 압착한다. 열 압착 온도는 100~400℃의 온도 범위가 바람직하다. 또한, 압착 시의 압력은 0.01~10㎫의 범위가 바람직하다. 시간은 1초~수시간이 바람직하다. 또한, 열 압착 시에 경화물로 하는 것이 바람직하고, 일례로서는 100℃에서 0.5㎫의 압력으로 24시간 열처리한다.

[0067] 한편, 열 압착 후 120℃로부터 400℃의 온도를 가해서 경화물로 해도 좋다. 이 가열 처리는 온도를 선택하고 단계적으로 승온하거나, 어느 온도 범위를 선택하고 연속적으로 승온하면서 5분간으로부터 24시간 실시한다. 일례로서는 130℃, 200℃에서 각 30분간씩 열처리한다. 또는, 실온으로부터 250℃까지 1시간 걸쳐 직선적으로 승온하는 등의 방법을 들 수 있다. 이때, 가열 온도는 100℃ 이상, 300℃ 이하의 온도가 바람직하고, 120℃ 이상, 200℃ 이하인 것이 더 바람직하다.

[0068] 이와 같이 해서 얻어진 것은, 시트상의 수지 조성물 또는 경화막이 기재 계면의 접촉 열 저항을 저감할 수 있고, 보다 저온까지 냉각할 수 있다.

[0069] 이때, 시트의 열 저항을 저감하기 위해, -70℃에서의 접착 시트의 열전도율은 0.8W/m·K 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0W/m·K 이상이다.

[0070] 또한, 시트상의 수지 조성물 또는 경화막의 -50℃에서의 탄성률은 1㎫ 이상 100㎫ 이하인 것이 바람직하고, 또한 -70℃에서의 탄성률에 대해서도 1㎫ 이상 100㎫ 이하인 것이 바람직하다. 이들은 -50℃에서의 접착 강도를 향상하는 관점으로부터 1㎫ 이상이 바람직하고, 2㎫ 이상이 보다 바람직하다. 또한, 저온에서의 적층체의 열응력을 낮게 해서 시트상의 수지 조성물 또는 경화막의 박리나 크랙을 방지하는 관점으로부터 100㎫ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50㎫ 이하이다. 또한, 경화막의 탄성률은 실시예의 항에 나타낸 방법으로 구해진다.

[0071] 또한, 시트상의 수지 조성물 또는 경화막의 -50℃에서의 전단 변형은 2 이상 10 이하인 것이 바람직하다. 전단 변형은 JIS K 6850(강성 피착재의 당김 전단 접착 강도 시험 방법)에 준해서 시험했을 때에, 파단될 때까지의 변형량을 접착 시트의 두께로 나누었을 때의 값이다. 접착되어 있는 기재의 온도 변화에 의한 치수 변화에 추종해서, 박리나 크랙을 억제하는 관점으로부터 2 이상이 바람직하고, 3 이상이 보다 바람직하다. 또한, 시트상의 수지 조성물 또는 경화막의 치수 변화를 억제하는 관점으로부터 10 이하인 것이 바람직하고, 8 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 전단 변형은 실시예의 항에 나타낸 방법으로 구해진다.

[0072] 경화막의 막 두께는 임의로 설정할 수 있지만, 100㎛ 이상 500㎛ 이하인 것이 바람직하다.

[0073] 이어서, 본 발명에 있어서의 수지 조성물 및 시트상으로 가공된 적층체의 용도에 대해서 일례를 들어 설명하지만, 본 발명의 수지 조성물 및 시트상으로 가공된 적층체의 용도는 이하에 한정되는 것은 아니다.

[0074] 본 발명에 있어서의 수지 조성물 및 시트상으로 가공된 적층체는, 반도체 장치의 접착 시트로서 널리 사용할 수 있지만, 반도체 제조 공정에서 사용되는 플라즈마 처리 장치에 특히 적합하게 사용된다. 반도체 제조 공정에서 사용되는 플라즈마 처리 장치에 있어서는, 처리 체임버 내에 설치된 정전 척 상에 반도체 웨이퍼 등의 피처리 기판을 적재하고, 진공 환경하에서 처리 체임버에 고주파 전압을 인가함으로써, 플라즈마를 발생시키고 에칭 등을 행한다. 정전 척은 히터 전극 및 정전 전극이 내장된 세라믹 플레이트와, 내부에 냉매 유로가 형성된 냉각 플레이트를 접착 시트로 접합한 적층체이다. 최근, 반도체 가공 정밀도가 높아져, 고애스펙트비의 비어를 형성하는 가공에서는 -30℃ 이하의 저온에서 에칭 가공된다. 이때, 냉각 플레이트로 -30℃ 이하의 온도로 냉각하여 세라믹 플레이트를 냉각할 필요가 있기 때문에, 여기에서 본 발명의 접착 시트로 계면의 열 저항을 저감해서 효율 좋게 냉각할 수 있다. 냉각 플레이트에 접착 시트를 부착하거나, 또는 수지 조성물의 바니시를 도포, 건조함으로써 접착층을 형성한다. 그 후 세라믹 플레이트를 압착 또는 가열 압착함으로써, 저온에서도 박리나 크랙이

없는 정전 척이 얻어진다.

[0075] 실시예

[0076] 이하에, 본 발명을 실시예에 의거하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정해서 해석되는 것은 아니다. 또한, 각 실시예에 있어서 약호로 나타낸 원료의 상세를 이하에 나타낸다.

[0077] <폴리이미드의 원료>

[0078] ODPA: 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(Manac Incorporated.제)

[0079] X-22-168AS: 양 말단 무수 말레산 변성 폴리실록산(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제)

[0080] X-22-168A: 양 말단 무수 말레산 변성 폴리실록산(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제)

[0081] BAHF: 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(Merck제)

[0082] X-22-161A: 양 말단 아민 변성 폴리실록산(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제)

[0083] X-22-161B: 양 말단 아민 변성 폴리실록산(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제).

[0084] <에폭시 수지>

[0085] YX7400N: 고무 탄성 액상 에폭시 수지(Mitsubishi Chemical Corporation제)

[0086] <경화제>

[0087] LP7100: 비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제)

[0088] KF8010: 디아미노폴리실록산(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제)

[0089] X-22-161A: 디아미노폴리실록산(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제)

[0090] X-22-161B: 디아미노폴리실록산(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제)

[0091] 3,3'-DDS: 3,3'-디아미노디페닐술폰(Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.제).

[0092] <구상 열전도성 필러>

[0093] DAW45: 알루미나 입자(평균 입자 지름: 45㎛, 비표면적: 0.21㎡/g, 열전도율: 26W/m·K)(Denka Company Limited제)

[0094] AA3: 알루미나 입자(평균 입자 지름: 3㎛, 비표면적: 0.60㎡/g, 열전도율: 20W/m·K)(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED제)

[0095] AA04: 알루미나 입자(평균 입자 지름: 0.4㎛, 비표면적: 4.10㎡/g, 열전도율: 20W/m·K)(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED제)

[0096] FAN-30: 질화알루미늄 입자(평균 입자 지름: 30㎛, 비표면적: 0.15㎡/g, 열전도율: 170W/m·K)(Furukawa Denshi Co., Ltd.제)

[0097] 또한, 상기 구상 열전도성 필러는 1차 입자의 주사형 전자 현미경에 의한 관찰에 의해, 각각 구상인 것을 확인했다.

[0098] <인편상 열전도성 필러>

[0099] UHP-2: 질화붕소 입자(평균 입자 지름: 10㎛, 비표면적: 3.8㎡/g, 열전도율: 80W/m·K)(Resonac Holdings Corporation제).

[0100] <경화 촉진제>

[0101] 2P4MZ: 2-페닐-4-메틸이미다졸.

[0102] <용제>

[0103] 트리글라임: 트리에틸렌글리콜디메틸에테르.

[0104] 각 실시예·비교예에 있어서의 평가 방법을 다음에 나타낸다.

[0105] <폴리이미드의 중량 평균 분자량>

[0106] 폴리이미드를 N-메틸-2-피롤리돈(이하, NMP라고 한다)에 용해한 고형분 농도 0.1중량%의 용액을 사용하고, 아래에 나타내는 구성의 GPC 장치 Waters2690(Nihon Waters K.K.제)에 의해 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 산출했다. GPC 측정 조건은, 이동층을 LiCl과 인산을 각각 농도 0.05㏖/ℓ로 용해한 NMP로 하고, 전개 속도를 0.4㎖/분으로 했다.

[0107] 검출기: Waters996

[0108] 시스템 컨트롤러: Waters2690

[0109] 컬럼 오븐: Waters HTR-B

[0110] 사모 컨트롤러: Waters TCM

[0111] 컬럼: TOSOH grard comn

[0112] 컬럼: THSOH TSK-GEL α-4000

[0113] 컬럼: TOSOH TSK-GEL α-2500.

[0114] <폴리이미드의 이미드화율>

[0115] 우선, 폴리머의 적외 흡수 스펙트럼을 측정하고, 폴리이미드에 기인하는 이미드 구조의 흡수 피크(1780㎝$^{-1}$ 부근, 1377㎝$^{-1}$ 부근)의 존재를 확인했다. 이어서, 그 폴리머에 대해서 350℃에서 1시간 열처리한 후, 다시 적외 흡수 스펙트럼을 측정하고, 열처리 전과 열처리 후의 1377㎝$^{-1}$ 부근의 피크 강도를 비교했다. 열처리 후의 폴리머의 이미드화율을 100%로 해서 열처리 전의 폴리머의 이미드화율을 구했다.

[0116] <열전도성 필러의 평균 입자 지름>

[0117] 필러를 메탄올 중에 분산시키고, 레이저 회절·산란법으로 HORIBA, Ltd.제의 LA920을 사용해서 입자 지름 분포를 측정했다. 체적을 기준으로 한 소입자 지름측으로부터의 적산 입경 분포가 50%가 되는 입자 지름 D50을 평균 입자 지름으로 했다.

[0118] <열전도성 필러의 비표면적>

[0119] Mountech Co., Ltd.제의 전자동 비표면적 측정 장치 Macsorb를 사용해서, BET 유동법에 의해 1점법으로 측정했다.

[0120] <열전도성 필러의 함유량>

[0121] 각 성분의 중량을 비중으로 나누어 체적을 산출하고, 폴리이미드 수지, 에폭시 수지, 실록산 디아민, 및 열전도성 필러의 합계 100체적부에 대한 열전도성 필러의 함유량을 산출했다.

[0122] <열전도율>

[0123] 수지 조성물을, 두께 38㎛의 PET 필름 상에 콤마 롤 코터를 사용해서, 경화막의 막 두께가 250㎛가 되도록 수지 조성물을 도포하고, 100℃에서 30분간 건조를 행한 후, 180℃에서 4시간 열경화하여 시트상의 적층체를 얻었다. 그 후, PET 필름을 박리하고, Netch Co., Ltd.제의 레이저 플래시법 열 확산율 측정 장치 LFA447을 사용해서 경화막의 열 확산율을 측정했다. 또한, 아르키메데스법에 의해 경화막의 비중을 측정하고, DSC법에 의해 접착 시트의 비열을 측정했다. 얻어진 측정값으로부터 열 확산율(㎡/s)×비중(kg/㎥)×비열(J/kg·K)의 계산식에 의해 열전도율을 산출했다.

[0124] <탄성률>

[0125] 상기 방법으로 얻어진 시트상의 적층체의 PET 필름을 벗기고, 시트를 30㎜×5㎜의 형상으로 커팅하고, IT KEISOKU SEIGYO CO., LTD.제의 동적 점탄성 측정 장치 DVA-200으로 필름의 탄성률을 측정했다. 측정 조건은 승온 속도를 5℃/분, 측정 주파수를 1Hz로 측정하고, -100℃~300℃까지의 범위에서 각 온도에서의 저장 탄성률을 측정하고, -50℃에 있어서의 탄성률을 구했다.

[0126] <전단 접착 강도·전단 변형>

[0127] 수지 조성물을, 두께 38㎛의 PET 필름 상에 콤마 롤 코터를 사용해서, 경화막의 막 두께가 250㎛가 되도록 수지 조성물을 도포하고, 100℃에서 30분간 건조함으로써 경화 전의 적층체를 얻었다. 이 경화 전의 적층체를 12.5×25㎜로 커팅하고, 100×25㎜로 두께가 1.6㎜인 알루미늄판 상에 60℃에서 0.1㎫의 조건으로 라미네이트하고, PET 필름을 박리한 후, 100×25㎜로 두께가 1.6㎜인 알루미늄판을 적층해서 180℃, 0.5㎫로 1시간 가열 프레스했다. 그 후, JIS K 6850에 준거해서 SHIMADZU CORPORATION제의 만능 시험기 AGX-V로 -50℃의 분위기하에서 2㎜/분의 당김 속도로 전단 시험을 행하고, 파단했을 때의 응력을 전단 접착 강도, 전단 변형을 측정했다.

[0128] <냉열 사이클 신뢰성 시험>

[0129] 수지 조성물을, 두께 38㎛의 PET 필름 상에 콤마 롤 코터를 사용해서, 경화막의 막 두께가 250㎛가 되도록 수지 조성물을 도포하고, 100℃에서 30분간 건조함으로써 경화 전의 적층체를 얻었다. 이 경화 전의 적층체를 150㎜로 커팅하고, φ100㎜로 두께가 3㎜인 알루미늄판 상에 60℃에서 0.1㎫의 조건으로 라미네이트하고, PET 필름을 박리한 후, φ100㎜로 두께가 3㎜인 알루미나 기판을 적층해서 120℃, 0.5㎫로 24시간 가열 프레스했다. 이와 같이 해서 얻어진 적층체를 Hitachi Power Solutions Co., Ltd.제의 초음파 탐심 장치 FS300으로 관찰하여 박리 부분이 없는지 관찰했다. 그 후, 냉열 충격 시험기를 사용해서 -65℃에서 30분, 100℃에서 30분의 처리를 1사이클로 하고, 250사이클, 500사이클, 1000사이클 경과 시점의 박리 상태나 외관으로 알루미나 기판에 크랙이 없는지 확인했다. 적층체를 제작한 직후에 박리나 크랙이 발생해 있는 것은 발생한 각각의 현상을 표에 기재하고, 또한 사이클 시험에 있어서 박리나 크랙이 보인 경우에는, 확인을 행했을 때에 처음으로 박리나 크랙이 확인된 사이클 수를 기재했다.

[0130] 실시예 1

[0131] 300㎖의 4구 플라스크에 교반기, 온도계, 질소 도입관 및 적하 로트를 설치하고, 질소 분위기하, 트리글라임 78.53g, X-22-168AS 40.40g을 주입하고, 60℃에서 교반 용해시켰다. 그 후, 60℃에서 교반하면서 BAHF 7.33g, X-22-161A 30.80g을 첨가해서 1시간 교반했다. 그 후 180℃까지 승온시켜서 3시간 교반한 후, 실온까지 냉각해서 폴리이미드 용액 A(고형분 농도 50.0중량%)를 얻었다. 폴리이미드의 중량 평균 분자량을 측정한 결과, 28,600이며, 이미드화율을 측정한 결과, 99%이었다.

[0132] 상기 방법에 의해 얻어진 폴리이미드 용액 A 10.8g(고형분 5.4g)에 YX7400N을 0.3g, KF8010을 0.3g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반하고, 이것에 AA3을 18g, AA04를 12g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0133] 실시예 2

[0134] 300㎖의 4구 플라스크에 교반기, 온도계, 질소 도입관 및 적하 로트를 설치하고, 질소 분위기하, 트리글라임 87.92g, X-22-168AS 40.40g을 주입하고, 60℃에서 교반 용해시켰다. 그 후, 60℃에서 교반하면서 BAHF 4.40g, X-22-161A 43.12g을 첨가해서 1시간 교반했다. 그 후 180℃까지 승온시켜서 3시간 교반한 후, 실온까지 냉각해서 폴리이미드 용액 B(고형분 농도 50.0중량%)를 얻었다. 폴리이미드의 중량 평균 분자량을 측정한 결과, 19,400이며, 이미드화율을 측정한 결과, 99%이었다. 이와 같이 해서 얻어진 폴리이미드 B 10.8g(고형분 5.4g)에 대해서, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 표 2에 기재된 각 성분과 혼합하여 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0135] 실시예 3

[0136] 300㎖의 4구 플라스크에 교반기, 온도계, 질소 도입관 및 적하 로트를 설치하고, 질소 분위기하, 트리글라임 72.98g, X-22-168AS 30.30g을 주입하고, 60℃에서 교반 용해시켰다. 그 후, 60℃에서 교반하면서 BAHF 1.10g, X-22-161A 41.58g을 첨가해서 1시간 교반했다. 그 후 180℃까지 승온시켜서 3시간 교반한 후, 실온까지 냉각해서 폴리이미드 용액 C(고형분 농도 50.0중량%)를 얻었다. 폴리이미드의 중량 평균 분자량을 측정한 결과, 18,800이며, 이미드화율을 측정한 결과, 99%이었다. 이와 같이 해서 얻어진 폴리이미드 C 10.8g(고형분 5.4g)에 대해서, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 표 2에 기재된 각 성분과 혼합하여 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0137] 실시예 4

[0138] 300㎖의 4구 플라스크에 교반기, 온도계, 질소 도입관 및 적하 로트를 설치하고, 질소 분위기하, 트리글라임 74.93g, X-22-168AS 20.20g을 주입하고, 60℃에서 교반 용해시켰다. 그 후, 60℃에서 교반하면서 BAHF 0.73g, X-22-161B 54.00g을 첨가해서 1시간 교반했다. 그 후 180℃까지 승온시켜서 3시간 교반한 후, 실온까지 냉각해서 폴리이미드 용액 D(고형분 농도 50.0중량%)를 얻었다. 폴리이미드의 중량 평균 분자량을 측정한 결과, 19,200이며, 이미드화율을 측정한 결과, 99%이었다. 이와 같이 해서 얻어진 폴리이미드 D 10.8g(고형분 5.4g)에 대해서, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 표 2에 기재된 각 성분과 혼합하여 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0139] 실시예 5

[0140] 300㎖의 4구 플라스크에 교반기, 온도계, 질소 도입관 및 적하 로트를 설치하고, 질소 분위기하, 트리글라임 68.45g, X-22-168A 40.00g을 주입하고, 60℃에서 교반 용해시켰다. 그 후, 60℃에서 교반하면서 BAHF 0.73g, X-22-161A 27.72g을 첨가해서 1시간 교반했다. 그 후 180℃까지 승온시켜서 3시간 교반한 후, 실온까지 냉각해서 폴리이미드 용액 E(고형분 농도 50.0중량%)를 얻었다. 폴리이미드의 중량 평균 분자량을 측정한 결과, 16,520이며, 이미드화율을 측정한 결과, 99%이었다. 이와 같이 해서 얻어진 폴리이미드 E 10.8g(고형분 5.4g)에 대해서, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 표 2에 기재된 각 성분과 혼합하여 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0141] 실시예 6

[0142] 300㎖의 4구 플라스크에 교반기, 온도계, 질소 도입관 및 적하 로트를 설치하고, 질소 분위기하, 트리글라임 83.31g, X-22-168A 20.20g, ODPA 6.20g을 주입하고, 60℃에서 교반 용해시켰다. 그 후, 60℃에서 교반하면서 BAHF 1.47g, X-22-161A 55.44g을 첨가해서 1시간 교반했다. 그 후 180℃까지 승온시켜서 3시간 교반한 후, 실온까지 냉각해서 폴리이미드 용액 F(고형분 농도 50.0중량%)를 얻었다. 폴리이미드의 중량 평균 분자량을 측정한 결과, 23,900이며, 이미드화율을 측정한 결과, 99%이었다. 이와 같이 해서 얻어진 폴리이미드 F 10.8g(고형분 5.4g)에 대해서, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 표 2에 기재된 각 성분과 혼합하여 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0143] 실시예 7

[0144] 300㎖의 4구 플라스크에 교반기, 온도계, 질소 도입관 및 적하 로트를 설치하고, 질소 분위기하, 트리글라임 72.11g, X-22-168A 4.04g, ODPA 11.17g을 주입하고, 60℃에서 교반 용해시켰다. 그 후, 60℃에서 교반하면서 BAHF 1.47g, X-22-161A 55.44g을 첨가해서 1시간 교반했다. 그 후 180℃까지 승온시켜서 3시간 교반한 후, 실온까지 냉각해서 폴리이미드 용액 G(고형분 농도 50.0중량%)를 얻었다. 폴리이미드의 중량 평균 분자량을 측정한 결과, 30,100이며, 이미드화율을 측정한 결과, 99%이었다. 이와 같이 해서 얻어진 폴리이미드 G 10.8g(고형분 5.4g)에 대해서, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 표 2에 기재된 각 성분과 혼합하여 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0145] 실시예 8

[0146] 실시예 3에서 얻어진 폴리이미드 용액 C 10.8g(고형분 5.4g)에 YX7400N을 0.5g, LP7100을 0.1g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반하고, 이것에 AA3을 18g, AA04를 12g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0147] 실시예 9

[0148] 실시예 3에서 얻어진 폴리이미드 용액 C 10.8g(고형분 5.4g)에 YX7400N을 0.25g, X-22-161A를 0.35g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반하고, 이것에 AA3을 18g, AA04를 12g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0149] 실시예 10

[0150] 실시예 3에서 얻어진 폴리이미드 용액 C 10.8g(고형분 5.4g)에 YX7400N을 0.2g, X-22-161B을 0.4g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반하고, 이것에 AA3을 18g, AA04를 12g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0151] 실시예 11

[0152] 실시예 3에서 얻어진 폴리이미드 용액 C 8.4g(고형분 4.2g)에 YX7400N을 0.9g, KF8010을 0.9g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반하고, 이것에 AA3을 18g, AA04를 12g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0153] 실시예 12

[0154] 실시예 3에서 얻어진 폴리이미드 용액 C 6.0g(고형분 3.0g)에 YX7400N을 1.5g, KF8010을 1.5g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반하고, 이것에 AA3을 18g, AA04를 12g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0155] 실시예 13

[0156] AA3 18g을 DAW45 18g으로 변경한 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0157] 실시예 14

[0158] 실시예 3에서 얻어진 폴리이미드 용액 C 10.8g(고형분 5.4g)에 YX7400N을 0.3g, KF8010을 0.3g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반하고, 이것에 AA3을 22g, AA04를 15g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0159] 실시예 15

[0160] 실시예 3에서 얻어진 폴리이미드 용액 C 10.8g(고형분 5.4g)에 YX7400N을 0.3g, KF8010을 0.3g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반하고, 이것에 FAN-30을 16.5g, AA04를 10g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0161] 실시예 16

[0162] 실시예 3에서 얻어진 폴리이미드 용액 C 10.8g(고형분 5.4g)에 YX7400N을 0.3g, KF8010을 0.3g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반하고, 이것에 AA04를 30g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0163] 실시예 17

[0164] 실시예 3에서 얻어진 폴리이미드 용액 C 10.8g(고형분 5.4g)에 YX7400N을 0.3g, KF8010을 0.3g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반하고, 이것에 AA3을 30g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0165] 실시예 18

[0166] 실시예 3에서 얻어진 폴리이미드 용액 C 10.8g(고형분 5.4g)에 YX7400N을 0.3g, KF8010을 0.3g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반하고, 이것에 DAW45를 30g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0167] 실시예 19

[0168] 실시예 3에서 얻어진 폴리이미드 용액 C 10.8g(고형분 5.4g)에 YX7400N을 0.3g, KF8010을 0.3g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반하고, 이것에 AA3을 18g, AA04를 12g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0169] 실시예 20

[0170] 실시예 3에서 얻어진 폴리이미드 용액 C 10.8g(고형분 5.4g)에 YX7400N을 0.3g, KF8010을 0.3g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반했다. FAN-30을 유발로 갈아 으깨어 파쇄함으로써 비표면적을 0.26㎡/g으로 했다. 이와 같이 파쇄한 FAN-30을 16.5g, AA04를 10g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0171] 실시예 21

[0172] 실시예 3에서 얻어진 폴리이미드 용액 C 10.8g(고형분 5.4g)에 YX7400N을 0.3g, KF8010을 0.3g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반했다. FAN-30을 유발로 갈아 으깨어 파쇄함으로써 비표면적을 0.36㎡/g으로 했다. 이와 같이 파쇄한 FAN-30을 16.5g, AA04를 10g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0173] 실시예 22

[0174] 실시예 3에서 얻어진 폴리이미드 용액 C 10.8g(고형분 5.4g)에 YX7400N을 0.3g, KF8010을 0.3g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반했다. FAN-30을 유발로 갈아 으깨어 파쇄함으로써 비표면적을 0.51㎡/g으로 했다. 이와 같이 파쇄한 FAN-30을 16.5g, AA04를 10g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0175] 비교예 1

[0176] 실시예 3에서 얻어진 폴리이미드 용액 C 10.8g(고형분 5.4g)에 YX7400N을 0.35g, 3,3'-DDS를 0.25g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반하고, 이것에 AA3을 18g, AA04를 12g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0177] 비교예 2

[0178] 실시예 3에서 얻어진 폴리이미드 용액 C 10.8g(고형분 5.4g)에 YX7400N을 0.6g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반하고, AA3을 18g, AA04를 12g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

[0179] 비교예 3

[0180] 300㎖의 4구 플라스크에 교반기, 온도계, 질소 도입관 및 적하 로트를 설치하고, 질소 분위기하, 트리글라임 135.3g, ODPA 62.40g을 주입하고, 60℃에서 교반 용해시켰다. 그 후, 60℃에서 교반하면서 BAHF 73.25g을 첨가해서 1시간 교반했다. 그 후 180℃까지 승온시켜서 3시간 교반한 후, 실온까지 냉각해서 폴리이미드 용액 H(고형분 농도 50.0중량%)를 얻었다. 폴리이미드의 중량 평균 분자량을 측정한 결과, 38,500이며, 이미드화율을 측정한 결과 99%이었다.

[0181] 상기 방법에 의해 얻어진 폴리이미드 용액 H 10.8g(고형분 5.4g)에, YX7400N을 0.3g, KF8010을 0.3g, 2P4MZ를 0.02g 첨가해서 혼합 교반하고, 이것에 AA3을 18g, AA04를 12g 첨가해서 3개 롤밀로 5회 반복하여 혼련해서 점성 액체인 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해서, 상기 방법으로 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형, 냉열 사이클 신뢰성 시험에 대해서 측정했다.

표 1

항목		폴리이미드 A	폴리이미드 B	폴리이미드 C	폴리이미드 D	폴리이미드 E	폴리이미드 F	폴리이미드 G	폴리이미드 H
산무수물 모노머 (몰%)	ODPA						50	90	100
	X-22-168AS	100	100	100	100		50	10	
	X-22-168A					100			
디아민 모노머 (몰%)	BAHF	50	30	10	10	10	10	10	100
	X-22-161A	50	70	90		90	90	90	
	X-22-161B				90				
특성	이미드화율 (%)	99	99	99	99	99	99	99	99
	중량 평균 분자량	28600	19400	18800	19200	16520	23900	30100	38500

[0182]

표 2

항목		평균 입자 지름 (μm)	비표면적 (m^2/g)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
폴리이미드 수지 (g)	폴리이미드 A			5.4								
	폴리이미드 B				5.4							
	폴리이미드 C					5.4						5.4
	폴리이미드 D						5.4				5.4	5.4
	폴리이미드 E							5.4				
	폴리이미드 F								5.4			
	폴리이미드 G									5.4		
	폴리이미드 H											
에폭시 수지 (g)	YX7400N			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.25
경화제 (g)	LP7100										0.1	
	KF8010			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
	X-22-161A											0.35
	X-22-161B											
	3,3'-DDS											
열전도성 필러 (g)	DAW45	45	0.21									
		30	0.15									
	FAN-30	30	0.26									
		30	0.36									
		29	0.51									
	AA3	3	0.60	18	18	18	18	18	18	18	18	18
	AA04	0.4	4.1	12	12	12	12	12	12	12	12	12
인편상 열전도성 필러 (g)	UHP-2	10	3.8									
경화 촉진제 (g)	2P4MZ			0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

[0183]

표 3

항목		평균 입자 지름 (μm)	비표면적 (m^2/g)	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18
폴리이미드 수지 (g)	폴리이미드 A											
	폴리이미드 B											
	폴리이미드 C			5.4	4.2	3	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
	폴리이미드 D											
	폴리이미드 E											
	폴리이미드 F											
	폴리이미드 G											
	폴리이미드 H											
에폭시 수지 (g)	YX7400N			0.2	0.9	1.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
경화제 (g)	LP7100											
	KF8010				0.9	1.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	X-22-161A											
	X-22-161B			0.4								
	3,3'-DDS											
	DAW45	45	0.21				18					30
구상 열전도성 필러 (g)	FAN-30	30	0.15						16.5			
		30	0.26									
		29	0.36									
		29	0.51									
	AA3	3	0.60	18	18	18		22			30	
	AA04	0.4	4.1	12	12	12	12	15	10	30		
인편상 열전도성 필러 (g)	UHP-2	10	3.8									
경화 촉진제 (g)	2P4MZ			0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

[0184]

표 4

항목		평균 입자 지름 (μm)	비표면적 (m^2/g)	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	비교예 1	비교예 2	비교예 3
폴리이미드 수지 (g)	폴리이미드 A									
	폴리이미드 B									
	폴리이미드 C			5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	
	폴리이미드 D									
	폴리이미드 E									
	폴리이미드 F									
	폴리이미드 G									
	폴리이미드 H									5.4
에폭시 수지 (g)	YX7400N			0.3	0.3	0.3	0.3	0.35	0.6	0.3
경화제 (g)	LP7100									
	KF8010			0.3	0.3	0.3	0.3			0.3
	X-22-161A									
	X-22-161B									
	3,3'-DDS							0.25		
열전도성 필러 (g)	DAW45	45	0.21							
		30	0.15							
	FAN-30	30	0.26		16.5					
		29	0.36			16.5				
		29	0.51				16.5			
	AA3	3	0.60	14				18	18	18
	AA04	0.4	4.1	12	10	10	10	12	12	12
인편상 열전도성 필러 (g)	UHP-2	10	3.8	2.2						
경화 촉진제 (g)	2P4MZ			0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

[0185]

표 5

항목	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
열전도율 (W/mK)	1.4	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
-50℃에서의 탄성률 (MPa)	150	100	8	1	0.8	75	135	80	4
-50℃에서의 전단 접착 강도 (MPa)	4.0	3.2	2.6	1.2	1.0	2.9	2.8	2.6	2.0
-50℃에서의 전단 변형	1.5	2.1	3.5	2.2	2.0	2.8	2.3	1.6	3.0
냉열 사이클 신뢰성 시험	500	1000	1000	1000	1000	1000	500	500	1000

[0186]

표 6

항목	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18
열전도율 (W/mK)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.5	1.6	0.8	1.0	1.1
-50℃에서의 탄성률 (MPa)	1	68	110	20	35	30	10	20	75
-50℃에서의 전단 접착 강도 (MPa)	1.0	3.6	4.5	2.5	2.9	2.6	1.6	1.1	1.2
-50℃에서의 전단 변형	2.5	2.2	1.6	3.0	2.4	2.4	1.8	1.5	1.3
냉열 사이클 신뢰성 시험	1000	1000	500	1000	1000	1000	500	500	500

[0187]

표 7

항목	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	비교예 1	비교예 2	비교예 3
열전도율 (W/mK)	1.4	1.6	1.6	1.6	1.2	1.2	1.0
-50℃에서의 탄성률 (MPa)	5	30	30	30	210	120	18000
-50℃에서의 전단 접착 강도 (MPa)	1.0	2.8	2.8	2.8	1.5	1	5.5
-50℃에서의 전단 변형	1.2	2.8	3.0	3.3	0.4	0.6	0.2
냉열 사이클 신뢰성 시험	500	1000	1000	1000	박리	박리	크랙

[0188]