(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0069538
(43) 공개일자 2025년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) *B32B 27/18* (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) *C08G 59/50* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *H01L 21/683* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)
B32B 27/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7007634
(22) 출원일자(국제) 2023년09월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년03월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/032488
(87) 국제공개번호 WO 2024/062923
국제공개일자 2024년03월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-149958 2022년09월21일 일본(JP)
JP-P-2022-149959 2022년09월21일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌 2쪼메 1-1
(72) 발명자
다니가키, 유고
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
시마다, 아키라
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 홍미란, 박보현

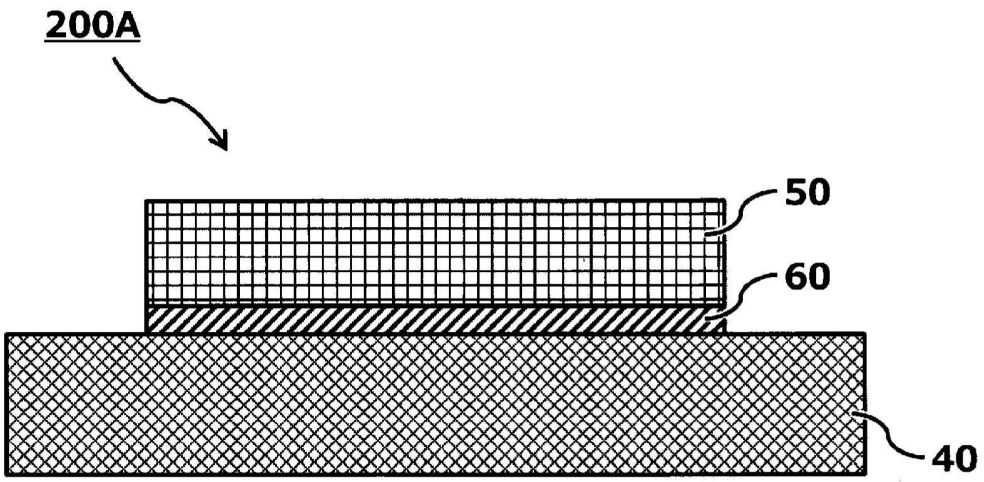
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **필름, 적층체, 플라스마 처리 장치, 및 적층체의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서도 부재끼리를 접합하는 밀착성이 우수하고, 높은 냉열 사이클 신뢰성을 갖는 필름을 제공하는 것을 과제로 하여 이루어진 것이다. 본 발명은, (SA) 바인더 수지 및 (SD) 열전도성 필러를 함유하는 필름이며, 해당 (SD) 열전도성 필러가, (SD1) 제1 열전도성 필러 및 (SD2) 제2 열전도성 필러를 포함하고, 해당 (SD1) 제1 열전도성 필러의 평균 1차 입자경이 1.0 내지 200㎛이며, 해당 (SD2) 제2 열전도성 필러의 평균 1차 입자경이 0.010㎛ 이상 1.0㎛ 미만이며, -50℃에서의 전단 변형이 0.70 내지 20이며, 25℃에서의 열전도율이 0.10 내지 5.0W/(m·K)인, 필름이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B32B 27/281 (2013.01)
C08G 59/50 (2013.01)
C08G 73/106 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 3/22 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
H01L 21/6833 (2013.01)
C08K 2003/2227 (2013.01)
(72) 발명자
다나카, 다이사쿠
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
사카베, 요헤이
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

(SA) 바인더 수지 및 (SD) 열전도성 필러를 함유하는 필름이며,

해당 (SD) 열전도성 필러가, (SD1) 제1 열전도성 필러 및 (SD2) 제2 열전도성 필러를 포함하고,

해당 (SD1) 제1 열전도성 필러의 평균 1차 입자경이 1.0 내지 200㎛이며,

해당 (SD2) 제2 열전도성 필러의 평균 1차 입자경이 0.010㎛ 이상 1.0㎛ 미만이며,

-50℃에서의 전단 변형이 0.70 내지 20이며,

25℃에서의 열전도율이 0.10 내지 5.0W/(m·K)인, 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, -50℃에서의 탄성률이 0.10 내지 200MPa인, 필름.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 이하의 (S1a), (S2a), (S3a), (S1b), (S2b) 및 (S3b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는, 필름.

(S1a) 필름 중의 붕소 원소의 함유량이 5.0질량% 이하

(S2a) 필름 중의 인 원소의 함유량이 1,000질량ppm 이하

(S3a) 필름 중의 염소 원소 및 브롬 원소의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하

(S1b) 필름 중의 붕소 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계가 5.0질량% 이하

(S2b) 필름 중의 인 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계가 5,000질량ppm 이하

(S3b) 필름 중의 염화물 이온 및 브롬화물 이온의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 이하의 (S4a) 및 (S4b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는, 필름.

(S4a) 필름 중의 백금 원소의 함유량이 1,000질량ppm 이하

(S4b) 필름 중의 백금 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계가 5,000질량ppm 이하

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 이하의 (S5a) 및 (S5b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는, 필름.

(S5a) 필름 중의 규소 원자를 1 내지 2개 갖는 오르가노실란 화합물의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하

(S5b) 필름 중의 환상 실리콘 화합물의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하

청구항 6

(SA) 바인더 수지 및 (SD) 열전도성 필러를 함유하는 필름이며,

-50℃에서의 탄성률이 0.10 내지 200MPa이며,

25℃에서의 열전도율이 0.10 내지 5.0W/(m·K)인, 필름.

청구항 7

제6항에 있어서, -50℃에서의 전단 변형이 0.70 내지 20인, 필름.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 이하의 (S1a), (S2a), (S3a), (S1b), (S2b) 및 (S3b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는, 필름.

(S1a) 필름 중의 붕소 원소의 함유량이 5.0질량% 이하

(S2a) 필름 중의 인 원소의 함유량이 1,000질량ppm 이하

(S3a) 필름 중의 염소 원소 및 브롬 원소의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하

(S1b) 필름 중의 붕소 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계가 5.0질량% 이하

(S2b) 필름 중의 인 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계가 5,000질량ppm 이하

(S3b) 필름 중의 염화물 이온 및 브롬화물 이온의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하

청구항 9

제6항 또는 제7항에 있어서, 이하의 (S4a) 및 (S4b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는, 필름.

(S4a) 필름 중의 백금 원소의 함유량이 1,000질량ppm 이하

(S4b) 필름 중의 백금 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계가 5,000질량ppm 이하

청구항 10

제6항 또는 제7항에 있어서, 이하의 (S5a) 및 (S5b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는, 필름.

(S5a) 필름 중의 규소 원자를 1 내지 2개 갖는 오르가노실란 화합물의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하

(S5b) 필름 중의 환상 실리콘 화합물의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하

청구항 11

제1항, 제2항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (SA) 바인더 수지가, (SA1) 수지의 구조 단위 중에 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는 수지를 함유하는, 필름.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 실리콘 구조 및/또는 상기 실록산 구조에 있어서의 규소 원자에 결합하는, 지방족기와 방향족기의 합계에 차지하는, 상기 지방족기의 함유 비율이 80 내지 100mol%인, 필름.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 (SA1) 수지의 구조 단위 중에 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는 수지가, (SA1-1) 수지의 구조 단위 중에 이미드 구조, 아미드 구조 및 옥사졸 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 수지를 함유하는, 필름.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 (SA1-1) 수지의 구조 단위 중에 이미드 구조, 아미드 구조 및 옥사졸 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 수지가, 이하의 (1) 및 (2)의 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는, 필름.

(1) 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는, 디아민 잔기, 디아민 유도체 잔기, 비스아미노페놀 화합물 잔기 또는 비스아미노페놀 화합물 유도체 잔기

(2) 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는, 테트라카르복실산 잔기, 테트라카르복실산 유도체 잔기, 트리카르복실산 잔기, 트리카르복실산 유도체 잔기, 디카르복실산 잔기 또는 디카르복실산 유도체 잔기

청구항 15

제1항, 제2항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, (SB) 에폭시 화합물 또는 에폭시 화합물에 유래하는 구조를 갖는 화합물(이하, 「(SB) 화합물」)을 함유하고,

해당 (SB) 화합물이, (SB1) 옥시알킬렌기를 포함하는 구조를 갖는 화합물, (SB2) 적어도 2개의 방향족 구조를 포함하는 구조를 가지며, 또한 옥시알킬렌기를 포함하는 구조를 갖는 화합물, 및 (SB3) 아릴렌기와 2개의 2가의 유기기에 결합하는, 3급 아민 구조를 갖는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유하는, 필름.

청구항 16

제1항, 제2항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, (SC) 아민 화합물 또는 아민 화합물에 유래하는 구조를 갖는 화합물(이하, 「(SC) 화합물」)을 함유하고,

해당 (SC) 화합물이, (SC1) 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 가지며, 또한 해당 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조에 있어서의 규소 원자에 결합하는, 적어도 2개의 알킬렌기를 갖는 화합물을 함유하는, 필름.

청구항 17

제1항, 제2항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 필름의 25℃에서의 탄성률이 0.010 내지 1.0MPa인, 필름.

청구항 18

제1항, 제2항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 필름이 조성물의 경화물인, 필름.

청구항 19

제1항, 제2항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 정전 척에 사용되는, 필름.

청구항 20

베이스 부재, 제1항, 제2항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 기재된 필름, 및 세라믹스 유전체 부재를 이 순으로 갖는 적층체이며,

해당 베이스 부재와 해당 세라믹스 유전체 부재의 열팽창 계수가 다른, 적층체.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 베이스 부재와 상기 세라믹스 유전체 부재의 열팽창 계수 차가 1.0 내지 30ppm/K인, 적층체.

청구항 22

플라스마 발생원 및 제20항에 기재된 적층체를 구비하는 플라스마 처리 장치.

청구항 23

베이스 부재를 배치하는 공정, 제1항, 제2항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 기재된 필름을 배치하는 공정, 및 세라믹스 유전체 부재를 배치하는 공정을 갖는 적층체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 필름, 적층체, 플라스마 처리 장치, 및 적층체의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근년, 전자 단말 기기의 고기능화, 소형화, 박형화 및 경량화가 진행되고 있다. 이들 전자 단말 기기에는 반도체 장치가 구비되어 있으며, 예를 들어 프로세서나 메모리 등을 들 수 있다. 이들 반도체 제조 공정에 있어서, 부재끼리의 접합이나 제조 공정에 있어서의 일시 보유 지지 등의 목적으로, 접착제 등의 도액이나 접착성을 갖는 시트가 사용되고 있다.

[0003] 또한 반도체 제조 공정에 있어서의 스퍼터링, 증착, 화학 기상 증착, 이온 주입, 에칭, 애싱, 노광, 또는 검사 등을 행하는 기판 처리 장치에 있어서, 반도체 웨이퍼나 유리 기판 등을 흡착 보유 지지하는 수단으로서 정전 척이 사용되고 있다. 예를 들어 플라스마 처리 장치에는, 진공 챔버의 내부에 반도체 웨이퍼를 설치하는 적재대가 마련되어 있고, 적재대는 주로 정전 척과 정전 척의 온도를 제어하는 냉각기로 구성된다. 정전 척은 세라믹스 유전체 부재 사이에 전극을 끼워 넣어, 소성함으로써 제작되고, 베이스 부재, 세라믹스로부터 형성된 세라믹스 유전체 부재, 및 베이스 부재와 세라믹스 유전체 부재를 접착하는 접착 부재를 구비하고 있다. 정전 척은, 내장하는 전극에 전압이 인가됨으로써 발생하는 정전 인력을 이용하여, 세라믹스 유전체 부재의 표면에 반도체 웨이퍼 등을 흡착하여 보유 지지하는 보유 지지 장치이다.

[0004] 한편, 반도체 장치의 제조에 있어서, 3D-NAND 메모리 등의 고밀도화·고집적화를 위해, 에칭 깊이를 크게 하는 고애스펙트비의 에칭 가공이 필요해지고 있다. 에칭 공정에 있어서의 애스펙트비 향상과 프로세스 타임 삭감을 위해, -30℃ 이하의 극저온에서 에칭하는 방법(예를 들어, 특허문헌 1 참조)을 들 수 있다. 그 때문에, -30℃ 이하의 극저온에서도 사용 가능한 접착 부재가 요구되고 있다. 이러한 극저온에서도 사용 가능한 접착 부재는 정전 척 이외에도, 진공 척 등의 다른 보유 지지 장치에 있어서도 필요해진다.

[0005] 정전 척 등에 있어서의 접착 부재로서는, 예를 들어 실리콘 수지계의 접착 부재나 아크릴 수지계의 접착 부재(예를 들어, 특허문헌 2 또는 특허문헌 3 참조)를 들 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 제6621882호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2011-151280호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2014-207374호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 특허문헌 2 또는 특허문헌 3에 기재된 접착 부재는, -30℃ 이하의 극저온에서는 기계 물성이 저하되기 때문에, 부재끼리를 접합하는 밀착성의 저하에 의한 부재의 박리나 접착 부재에의 크랙 발생 등의 과제가 있었다. 본 발명은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서도 부재끼리를 접합하는 밀착성이 우수하고, 높은 냉열 사이클 신뢰성을 갖는 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상술한 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 필름은, 이하의 [1] 내지 [20]의 구성을 갖는다.

[0009] [1] (SA) 바인더 수지 및 (SD) 열전도성 필러를 함유하는 필름이며,

[0010] 해당 (SD) 열전도성 필러가, (SD1) 제1 열전도성 필러 및 (SD2) 제2 열전도성 필러를 포함하고,

[0011] 해당 (SD1) 제1 열전도성 필러의 평균 1차 입자경이 1.0 내지 200㎛이며,

[0012] 해당 (SD2) 제2 열전도성 필러의 평균 1차 입자경이 0.010㎛ 이상 1.0㎛ 미만이며,

[0013] -50℃에서의 전단 변형이 0.70 내지 20이며,

[0014] 25℃에서의 열전도율이 0.10 내지 5.0W/(m·K)인, 필름.

[0015] [2] -50℃에서의 탄성률이 0.10 내지 200MPa인, 상기 [1]에 기재된 필름.

[0016] [3] 이하의 (S1a), (S2a), (S3a), (S1b), (S2b) 및 (S3b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 필름.

[0017] (S1a) 필름 중의 붕소 원소의 함유량이 5.0질량% 이하

[0018] (S2a) 필름 중의 인 원소의 함유량이 1,000질량ppm 이하

[0019] (S3a) 필름 중의 염소 원소 및 브롬 원소의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하

[0020] (S1b) 필름 중의 붕소 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계가 5.0질량% 이하

[0021] (S2b) 필름 중의 인 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계가 5,000질량ppm 이하

[0022] (S3b) 필름 중의 염화물 이온 및 브롬화물 이온의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하.

[0023] [4] 이하의 (S4a) 및 (S4b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는, 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 것에 기재된 필름.

[0024] (S4a) 필름 중의 백금 원소의 함유량이 1,000질량ppm 이하

[0025] (S4b) 필름 중의 백금 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계가 5,000질량ppm 이하.

[0026] [5] 이하의 (S5a) 및 (S5b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는, 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 것에 기재된 필름.

[0027] (S5a) 필름 중의 규소 원자를 1 내지 2개 갖는 오르가노실란 화합물의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하

[0028] (S5b) 필름 중의 환상 실리콘 화합물의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하.

[0029] [6] (SA) 바인더 수지 및 (SD) 열전도성 필러를 함유하는 필름이며,

[0030] -50℃에서의 탄성률이 0.10 내지 200MPa이며,

[0031] 25℃에서의 열전도율이 0.10 내지 5.0W/(m·K)인, 필름.

[0032] [7] -50℃에서의 전단 변형이 0.70 내지 20인, 상기 [6]에 기재된 필름.

[0033] [8] 이하의 (S1a), (S2a), (S3a), (S1b), (S2b) 및 (S3b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는, 상기 [6] 또는 [7]에 기재된 필름.

[0034] (S1a) 필름 중의 붕소 원소의 함유량이 5.0질량% 이하

[0035] (S2a) 필름 중의 인 원소의 함유량이 1,000질량ppm 이하

[0036] (S3a) 필름 중의 염소 원소 및 브롬 원소의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하

[0037] (S1b) 필름 중의 붕소 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계가 5.0질량% 이하

[0038] (S2b) 필름 중의 인 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계가 5,000질량ppm 이하

[0039] (S3b) 필름 중의 염화물 이온 및 브롬화물 이온의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하.

[0040] [9] 이하의 (S4a) 및 (S4b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는, 상기 [6] 내지 [8] 중 어느 것에 기재된 필름.

[0041] (S4a) 필름 중의 백금 원소의 함유량이 1,000질량ppm 이하

[0042] (S4b) 필름 중의 백금 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계가 5,000질량ppm 이하.

[0043] [10] 이하의 (S5a) 및 (S5b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는, 상기 [6] 내지 [9] 중 어느 것에 기재된 필름.

[0044] (S5a) 필름 중의 규소 원자를 1 내지 2개 갖는 오르가노실란 화합물의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하

[0045] (S5b) 필름 중의 환상 실리콘 화합물의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하.

[0046] [11] 상기 (SA) 바인더 수지가, (SA1) 수지의 구조 단위 중에 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는 수지를 함유하는, 상기 [1] 내지 [10] 중 어느 것에 기재된 필름.

[0047] [12] 상기 실리콘 구조 및/또는 상기 실록산 구조에 있어서의 규소 원자에 결합하는, 지방족기와 방향족기의 합계에 차지하는, 해당 지방족기의 함유 비율이 80 내지 100mol%인, 상기 [11]에 기재된 필름.

[0048] [13] 상기 (SA1) 수지의 구조 단위 중에 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는 수지가, (SA1-1) 수지의

구조 단위 중에 이미드 구조, 아미드 구조 및 옥사졸 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 수지를 함유하는, 상기 [11] 또는 [12]에 기재된 필름.

[0049] [14] 상기 (SA1-1) 수지의 구조 단위 중에 이미드 구조, 아미드 구조 및 옥사졸 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 수지가, 이하의 (1) 및 (2)의 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상이 갖는, 상기 [13]에 기재된 필름.

[0050] (1) 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는, 디아민 잔기, 디아민 유도체 잔기, 비스아미노페놀 화합물 잔기 또는 비스아미노페놀 화합물 유도체 잔기

[0051] (2) 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는, 테트라카르복실산 잔기, 테트라카르복실산 유도체 잔기, 트리카르복실산 잔기, 트리카르복실산 유도체 잔기, 디카르복실산 잔기 또는 디카르복실산 유도체 잔기.

[0052] [15] (SB) 에폭시 화합물 또는 에폭시 화합물에 유래하는 구조를 갖는 화합물(이하, 「(SB) 화합물」)을 함유하고,

[0053] 해당 (SB) 화합물이, (SB1) 옥시알킬렌기를 포함하는 구조를 갖는 화합물, (SB2) 적어도 2개의 방향족 구조를 포함하는 구조를 가지며, 또한 옥시알킬렌기를 포함하는 구조를 갖는 화합물, 및 (SB3) 아릴렌기와 2개의 2가의 유기기에 결합하는, 3급 아민 구조를 갖는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유하는, 상기 [1] 내지 [14] 중 어느 것에 기재된 필름.

[0054] [16] (SC) 아민 화합물 또는 아민 화합물에 유래하는 구조를 갖는 화합물(이하, 「(SC) 화합물」)을 함유하고,

[0055] 해당 (SC) 화합물이, (SC1) 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 가지며, 또한 해당 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조에 있어서의 규소 원자에 결합하는, 적어도 2개의 알킬렌기를 갖는 화합물을 함유하는, 상기 [1] 내지 [15] 중 어느 것에 기재된 필름.

[0056] [17] 상기 필름의 25℃에서의 탄성률이 0.010 내지 1.0MPa인, 상기 [1] 내지 [16] 중 어느 것에 기재된 필름.

[0057] [18] 상기 필름이 조성물의 경화물인, 상기 [1] 내지 [16] 중 어느 것에 기재된 필름.

[0058] [19] 정전 척에 사용되는, 상기 [1] 내지 [18] 중 어느 것에 기재된 필름.

[0059] [20] 베이스 부재, 상기 [1] 내지 [19] 중 어느 것에 기재된 필름, 및 세라믹스 유전체 부재를 이 순으로 갖는 적층체이며,

[0060] 해당 베이스 부재와 해당 세라믹스 유전체 부재의 열팽창 계수가 다른, 적층체.

[0061] [21] 상기 베이스 부재와 상기 세라믹스 유전체 부재의 열팽창 계수 차가 1.0 내지 30ppm/K인, 상기 [20]에 기재된 적층체.

[0062] [22] 플라스마 발생원 및 상기 [20] 또는 [21]에 기재된 적층체를 구비하는 플라스마 처리 장치.

[0063] [23] 베이스 부재를 배치하는 공정, 상기 [1] 내지 [19] 중 어느 것에 기재된 필름을 배치하는 공정, 및 세라믹스 유전체 부재를 배치하는 공정을 갖는 적층체의 제조 방법.

발명의 효과

[0064] 본 발명에 따르면, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서도 부재끼리를 접합하는 밀착성이 우수하고, 높은 냉열 사이클 신뢰성을 갖는 필름을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0065] 도 1은 제1 지지체, 필름 및 제2 지지체를 갖는 적층체인, 적층체의 실시 형태 1을 나타내는 모식적 단면도이다.

도 2는 베이스 부재, 필름 및 세라믹스 유전체 부재를 갖는 적층체인, 적층체의 실시 형태 2를 나타내는 모식적 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0066] 이하, 본 발명의 필름에 대하여 설명한다. 또한 본 발명의 필름라 기재하는 경우, 본 발명의 필름의 제1 양태

및 제2 양태에 대하여 공통되는 기재이다. 한편, 특정한 양태의 필름에 대하여 설명하는 경우, 본 발명의 필름의 제1 양태 등이라 기재한다. 단, 본 발명은 이하의 각 실시 형태에만 한정되는 것은 아니며, 발명의 목적을 달성할 수 있으며, 또한 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위 내에 있어서의 다양한 변경은 당연히 있을 수 있다.

[0067] 또한 수지의 주쇄란, 구조 단위를 포함하는 수지를 구성하는 쇄 중 가장 쇄 길이가 긴 것을 말한다. 수지의 측쇄란, 구조 단위를 포함하는 수지를 구성하는 쇄 중, 주쇄로부터 분지된 또는 주쇄에 결합한, 주쇄보다도 쇄 길이가 짧은 것을 말한다. 수지의 말단이란 주쇄를 밀봉하는 구조를 말하고, 예를 들어 말단 밀봉제 등에 유래하는 구조이다.

[0068] 본 명세서에 있어서 중첩된다는 것은, z 축방향에 대하여 직접적 또는 간접적으로 겹치는 것을 말한다. 즉, 어떤 층과 다른 층이 중첩되어 있을 때, 그들의 층은 접해 있어도 되고, 그들 층 사이에 다른 층이 존재해도 된다.

[0069] 본 명세서에 있어서 실리콘 구조란, Si-O-Si 결합을 주골격으로 하고, 규소 원자 상에 2개의 유기기를 갖는 구조를 말한다. 즉, 실리콘 구조에 있어서의 규소 원자는, 2개의 유기기와 2개의 산소 원자에 결합한다. 또한 실록산 구조란, Si-O-Si 결합을 주골격으로 하고, 규소 원자 상에 1개의 유기기를 갖는 구조를 말한다. 즉, 실록산 구조에 있어서의 규소 원자는, 1개의 유기기와 3개의 산소 원자에 결합한다.

[0070] <필름>

[0071] 본 발명의 필름의 제1 양태는, (SA) 바인더 수지 및 (SD) 열전도성 필러를 함유하는 필름이며,

[0072] 해당 (SD) 열전도성 필러가, (SD1) 제1 열전도성 필러 및 (SD2) 제2 열전도성 필러를 포함하고, 해당 (SD1) 제1 열전도성 필러의 평균 1차 입자경이 1.0 내지 200㎛이며, 해당 (SD2) 제2 열전도성 필러의 평균 1차 입자경이 0.010㎛ 이상 1.0㎛ 미만이며, -50℃에서의 전단 변형이 0.70 내지 20이며, 25℃에서의 열전도율이 0.10 내지 5.0W/(m·K)인, 필름이다. 상기와 같은 구성으로 함으로써, 본 발명은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서도 부재끼리를 접합하는 밀착성이 우수하고, 높은 냉열 사이클 신뢰성을 갖는 필름을 제공할 수 있다. 이것은 특정한 평균 1차 입자경의 필러 병용에 의한 앵커 효과에 의해, 종축을 응력 또한 횡축을 변형으로 하는 응력-변형 곡선에 있어서의 기울기가 감소하기(단위 응력당 변형이 증가) 때문에, -50℃에서의 전단 변형을 특정한 범위 내로 조정할 수 있기 때문이라고 생각된다. 그 때문에, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 고전단 변형화에 의해, 필름이 접합하는 부재간의 열팽창률차를 완화 가능한 유연성을 갖고 있고, 각 부재에의 추종성이 향상되기 때문에, 밀착성 및 냉열 사이클 신뢰성이 향상된다고 추정된다.

[0073] 또한 필름이 특정한 평균 1차 입자경을 갖는 2종류의 열전도성 필러를 함유함으로써, 접합하는 부재에 있어서 발생한 열을 효율적으로 방열할 수 있어, 부재의 온도 상승에 기인하는 내부 응력을 저감시킬 수 있기 때문이라고도 생각된다. 덧붙여, 필름에 축적되는 열도 저감시킬 수 있어, 필름의 온도 상승에 의한 기계 물성 변화를 억제할 수 있기 때문이라고도 추정된다.

[0074] 또한 필름의 고열전도율화에 의해, 접합하는 부재에 있어서 발생한 열을 효율적으로 방열할 수 있어, 부재의 온도 상승에 기인하는 내부 응력을 저감시킬 수 있기 때문이라고도 생각된다. 덧붙여, 필름에 축적되는 열도 저감시킬 수 있어, 필름의 온도 상승에 의한 기계 물성 변화를 억제할 수 있기 때문이라고도 추정된다.

[0075] 필름이란, 단막으로 자립막을 형성 가능한 막을 말한다. 필름은 접착성을 갖는 것이 바람직하고, 복수의 부재를 접합하고 있는 것도 바람직하다. 단막으로 자립막을 형성 가능하다는 것은, 지지체를 갖지 않는 상태에서, 폭 5.0cm 이상, 길이 5.0cm 이상, 또한 두께 5.0㎛ 이상의 막을 형성 가능한 것을 말한다.

[0076] 본 발명의 필름의 제2 양태는, (SA) 바인더 수지 및 (SD) 열전도성 필러를 함유하는 필름이며, -50℃에서의 탄성률이 0.10 내지 200MPa이며, 25℃에서의 열전도율이 0.10 내지 5.0W/(m·K)인, 필름이다.

[0077] 상기와 같은 구성으로 함으로써, 본 발명은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서도 부재끼리를 접합하는 밀착성이 우수하고, 높은 냉열 사이클 신뢰성을 갖는 필름을 제공할 수 있다. 이것은 -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 저탄성률화에 의해, 필름이 접합하는 부재간의 열팽창률차에 기인하는 내부 응력을 저감시킬 수 있고, 각 부재에의 추종성이 향상되기 때문에, 밀착성 및 냉열 사이클 신뢰성이 향상된다고 추측된다.

[0078] 또한 필름의 고열전도율화에 의해, 접합하는 부재에 있어서 발생한 열을 효율적으로 방열할 수 있어, 부재의 온도 상승에 기인하는 내부 응력을 저감시킬 수 있기 때문이라고도 생각된다. 덧붙여, 필름에 축적되는 열도 저감시킬 수 있어, 필름의 온도 상승에 의한 기계 물성 변화를 억제할 수 있기 때문이라고도 추측된다.

[0079] <(SA) 바인더 수지>

[0080] 본 발명의 필름은, (SA) 바인더 수지를 함유한다. (SA) 바인더 수지란, 본 발명의 필름을 성막하기 위한 조성물을 경화한 경화물 중에, 적어도 일부가 잔존하는 내열성을 갖는 수지이다. (SA) 바인더 수지는, 후술하는 (SB) 화합물과 가교 구조를 형성하는 수지 또는 형성하고 있는 수지가 바람직하다. 가교 구조는 반응에 의한 것이 바람직하고, 가열에 의한 것, 에너지선의 조사에 의한 것 등, 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0081] (SA) 바인더 수지는, 산성기 또는 산성기에 유래하는 구조를 갖는 것이 바람직하고, 수지의 반복 단위 중에 산성기 또는 산성기에 유래하는 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다. 상기 산성기는, 페놀성 수산기, 히드록시 이미드기, 히드록시아미드기, 실라놀기, 1,1-비스(트리플루오로메틸)메틸올기, 머캅토기, 카르복시기, 카르복실산무수물기 또는 술폰산기가 바람직하고, 페놀성 수산기, 카르복시기 또는 카르복실산무수물기가 보다 바람직하다. 또한 (SA) 바인더 수지가 후술하는 하기 (P1a) 및/또는 (P2a)의 조건을 만족시키는 경우, 또는 본 발명의 필름이 후술하는 이하의 (S3α) 및 (S3β)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는 경우, 상기 산성기는, 페놀성 수산기, 히드록시 이미드기, 히드록시아미드기, 실라놀기, 머캅토기, 카르복시기, 카르복실산무수물기 또는 술폰산기가 바람직하다.

[0082] (SA) 바인더 수지의 산 당량은, 밀착성 향상 및 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 200g/mol 이상이 바람직하고, 250g/mol 이상이 보다 바람직하고, 300g/mol 이상이 더욱 바람직하다. 한편, (SA) 바인더 수지의 산 당량 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 600g/mol 이하가 바람직하고, 500g/mol 이하가 보다 바람직하고, 450g/mol 이하가 더욱 바람직하다.

[0083] 상기 산성기 또는 산성기에 유래하는 구조를 갖는 (SA) 바인더 수지는 후술하는 (SB) 화합물과의 가교 구조 형성에 의해, -50℃에서의 전단 변형을 0.70 내지 20의 범위 내로 조정, 및/또는 -50℃에서의 탄성률을 0.10 내지 200MPa의 범위 내로 조정함에 있어서 적합하다. 또한 상기 산성기 또는 산성기에 유래하는 구조는, 후술하는 (SD) 열전도성 필러와의 상호 작용에 의해 필러의 분산성을 향상시킬 수 있어, 필름의 열전도율 향상의 효과가 현저해진다. 이들에 의해, 각 부재에의 추종성이 향상되기 때문에, 밀착성 및 냉열 사이클 신뢰성이 향상된다고 추정된다.

[0084] <(SA1) 수지>

[0085] (SA) 바인더 수지는, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, (SA1) 수지의 구조 단위 중에 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는 수지(이하, 「(SA1) 수지」)를 함유하는 것이 바람직하다.

[0086] (SA1) 수지가 갖는 실리콘 구조 및 실록산 구조는, 적어도 2개의 알킬렌기에 결합되어 있고, 이들 알킬렌기를 개재한 2가 이상의 구조인 것이 바람직하다. 상기 2가 이상의 구조는, 3가 이상이 보다 바람직하고, 4가 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 2가 이상의 구조는 6가 이하가 바람직하다.

[0087] (SA1) 수지 중의, 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조가 갖는 규소 원자수는, 5 이상이 바람직하고, 10 이상이 보다 바람직하고, 15 이상이 더욱 바람직하고, 20 이상이 특히 바람직하다. 한편, 상기 규소 원자수는, 30 이하가 바람직하고, 27 이하가 보다 바람직하고, 25 이하가 더욱 바람직하다.

[0088] (SA1) 수지에 있어서, 실리콘 구조는, 디알킬실리콘 구조 및/또는 모노알킬실리콘 구조인 것이 바람직하고, 실록산 구조는, 모노알킬실록산 구조인 것이 바람직하다.

[0089] 상기 디알킬실리콘 구조 및 모노알킬실리콘 구조가 갖는 알킬기의 탄소수는, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 알킬기의 탄소수는, 10 이하가 바람직하고, 8 이하가 보다 바람직하고, 6 이하가 더욱 바람직하다.

[0090] 상기 모노알킬실록산 구조가 갖는 알킬기의 탄소수는, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 알킬기의 탄소수는, 10 이하가 바람직하고, 8 이하가 보다 바람직하고, 6 이하가 더욱 바람직하다.

[0091] (SA1) 수지에 있어서, 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조에 있어서의 규소 원자에 결합하는, 지방족기와 방향족기의 합계에 차지하는, 상기 지방족기의 함유 비율은, 밀착성 향상 및 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 80mol% 이상이 바람직하고, 85mol% 이상이 보다 바람직하고, 90mol% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 지방족기와 방향족기의 합계에 차지하는 상기 지방족기의 함유 비율은, 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서,

100mol% 이하가 바람직하고, 99mol% 이하가 보다 바람직하고, 97mol% 이하가 더욱 바람직하다.

[0092] (SA1) 수지가 갖는 상기 지방족기는 알킬기가 바람직하다. 알킬기의 바람직한 탄소수도 상기와 마찬가지이다. 알킬기는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 또는 헥실기가 바람직하다. (SA1) 수지가 갖는 상기 방향족기의 탄소수는, 6 이상이 바람직하고, 7 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 방향족기의 탄소수는, 15 이하가 바람직하고, 12 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기 방향족은, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 페녹시기, 톨릴옥시기 또는 크실릴옥시기가 바람직하다.

[0093] 상기와 같은 (SA1) 수지는, 실리콘 구조 또는 실록산 구조에 유래하는 유연 골격에 의해, -50℃에서의 전단 변형을 0.70 내지 20의 범위 내로 조정, 및/또는 -50℃에서의 탄성률을 0.10 내지 200MPa의 범위 내로 조정함에 있어서 적합하다.

[0094] <(SA1-1) 수지>

[0095] (SA1) 수지는, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, (SA1-1) 수지의 구조 단위 중에 이미드 구조, 아미드 구조 및 옥사졸 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 수지 「이하, (SA1-1) 수지」를 함유하는 것이 바람직하다.

[0096] (SA1-1) 수지는, 폴리이미드, 폴리벤조옥사졸, 그들의 전구체, 및 그들 중 2종류 이상을 포함하는 공중합체 등, 수지의 구조 단위 중에 이미드 구조, 아미드 구조 및 옥사졸 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 수지이다.

[0097] (SA1-1) 수지는, 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 폴리이미드, 폴리이미드 전구체, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조옥사졸 전구체, 폴리아미드이미드, 폴리아미드이미드 전구체, 폴리아미드, 및 그들 중 2종류 이상을 포함하는 공중합체(이하, 「폴리이미드계의 수지」)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유하는 것이 바람직하다. (SA1-1) 수지는, 단일의 수지 또는 그들의 공중합체 중 어느 것이어도 된다.

[0098] (SA1-1) 수지는, 이하의 (1) 및 (2)의 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 것이 바람직하다.

[0099] (1) 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는, 디아민 잔기, 디아민 유도체 잔기, 비스아미노페놀 화합물 잔기 또는 비스아미노페놀 화합물 유도체 잔기

[0100] (2) 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는, 테트라카르복실산 잔기, 테트라카르복실산 유도체 잔기, 트리카르복실산 잔기, 트리카르복실산 유도체 잔기, 디카르복실산 잔기 또는 디카르복실산 유도체 잔기.

[0101] (SA1-1) 수지가 갖는 상기 (1)의 잔기는, 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는 디아민 잔기, 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는 디아민 유도체 잔기, 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는 비스아미노페놀 화합물 잔기 또는 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는 비스아미노페놀 화합물 유도체 잔기이다.

[0102] (SA1-1) 수지가 갖는 상기 (2)의 잔기는, (2) 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는 테트라카르복실산 잔기, 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는 테트라카르복실산 유도체 잔기, 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는 트리카르복실산 잔기, 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는 트리카르복실산 유도체 잔기, 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는 디카르복실산 잔기 또는 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는 디카르복실산 유도체 잔기이다.

[0103] (SA1-1) 수지가 갖는 상기 (1)의 잔기는 2가 이상이며, 3가 이상이 바람직하다. 한편, 상기 (1)의 잔기는, 6가 이하가 바람직하고, 4가 이하가 보다 바람직하다. 또한 (SA1-1) 수지가 갖는 상기 (2)의 잔기는 2가 이상이며, 3가 이상이 바람직하고, 4가 이상이 보다 바람직하다. 한편, 상기 (2)의 잔기는 6가 이하가 바람직하다.

[0104] (SA1-1) 수지가 갖는 상기 (2)의 잔기는, 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 포함하는, 테트라카르복실산이무수물 잔기, 트리카르복실산무수물 잔기 또는 디카르복실산무수물 잔기가 바람직하다. 또한 상기 (2)의 잔기는, 프탈산 구조를 포함하는 산무수물 잔기, 숙신산 구조를 포함하는 산무수물 잔기, 또는 말레산 구조를 포함하는 산무수물 잔기를 갖는 것이 바람직하다.

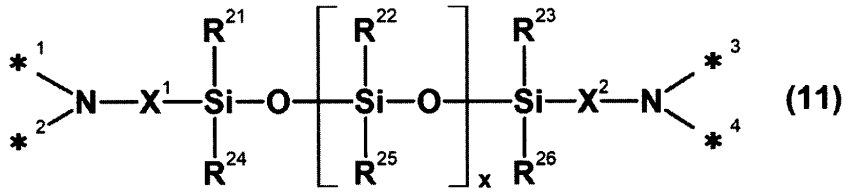
[0105] (SA1-1) 수지에 있어서, 전체 아민 잔기 및 전체 카르복실산 잔기의 합계에 차지하는 상기 (1)의 잔기 및 상기 (2)의 잔기의 함유 비율의 합계는, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 10mol% 이상이 바람직하고, 30mol% 이상이 보다 바람직하고, 40mol% 이상이 더욱 바람직하고, 60mol% 이상이 더욱 바람직하고, 80mol% 이상이 특히 바람직하다. 한편, 전체 아민 잔기 및 전체 카르복실산

잔기의 합계에 차지하는 상기 (1)의 잔기 및 상기 (2)의 잔기의 함유 비율의 합계는, 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 100mol% 이하가 바람직하고, 99mol% 이하가 보다 바람직하고, 97mol% 이하가 더욱 바람직하다.

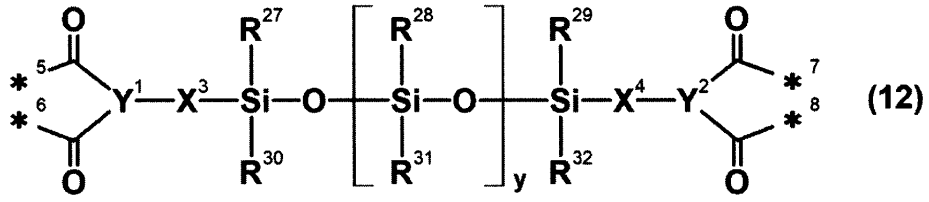
[0106] (SA1-1) 수지에 있어서, 전체 아민 잔기에 차지하는 상기 (1)의 잔기의 함유 비율의 합계는, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 10mol% 이상이 바람직하고, 30mol% 이상이 보다 바람직하고, 40mol% 이상이 더욱 바람직하고, 60mol% 이상이 더욱 바람직하고, 80mol% 이상이 특히 바람직하다. 한편, 전체 아민 잔기에 차지하는 상기 (1)의 잔기의 함유 비율의 합계는, 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 100mol% 이하가 바람직하고, 99mol% 이하가 보다 바람직하고, 97mol% 이하가 더욱 바람직하다.

[0107] (SA1-1) 수지에 있어서, 전체 카르복실산 잔기에 차지하는 상기 (2)의 잔기의 함유 비율의 합계는, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 10mol% 이상이 바람직하고, 30mol% 이상이 보다 바람직하고, 40mol% 이상이 더욱 바람직하고, 60mol% 이상이 더욱 바람직하고, 80mol% 이상이 특히 바람직하다. 한편, 전체 카르복실산 잔기에 차지하는 상기 (2)의 잔기의 함유 비율의 합계는, 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 100mol% 이하가 바람직하고, 99mol% 이하가 보다 바람직하고, 97mol% 이하가 더욱 바람직하다.

[0108] (SA1-1) 수지에 있어서의 상기 (1)의 잔기는, 일반식 (11)로 표시되는 구조를 갖는 것이 바람직하다. (SA1-1) 수지에 있어서의 상기 (2)의 잔기는, 일반식 (12)로 표시되는 구조를 갖는 것이 바람직하다.



(11)



(12)

[0109]

[0110] 일반식 (11) 및 일반식 (12)에 있어서, X^1 내지 X^4는 각각 독립적으로 직접 결합, 산소 원자, 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 30의 알킬렌옥시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기를 나타낸다. Y^1 및 Y^2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 3가의 유기기를 나타낸다. R^{21} 내지 R^{32}는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기를 나타낸다. x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 100의 정수를 나타낸다. $*^1$ 내지 $*^8$은 각각 독립적으로 기타 구조와의 결합점을 나타낸다.

[0111] 일반식 (11) 및 일반식 (12)에 있어서, 탄소수 1 내지 20의 3가의 유기기는, 탄소수 1 내지 20의 3가의 탄화수소기가 바람직하다. 탄소수 1 내지 30의 알킬기는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 또는 헥실기가 바람직하다. 탄소수 6 내지 30의 아릴기는, 페닐기, 톨릴기 또는 크실릴기가 바람직하다. 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기는, 페녹시기, 톨릴옥시기 또는 크실릴옥시기가 바람직하다. 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 또는 헥실렌기가 바람직하다. 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기는, 페닐렌기, 톨릴렌기 또는 크실릴렌기가 바람직하다. 또한 알킬기 및 알킬렌기는 직쇄 구조 또는 분지 구조이다. 상기 알킬기, 아릴기, 아릴옥시기, 알킬렌기 및 아릴렌기는, 헤테로 원자를 가져도 되고, 비치환체 또는 치환체 중 어느 것이어도 된다.

[0112] x는 -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 6 이상이 바람직하고, 15 이상이 보다 바람직하고, 24 이상이 더욱 바람직하고, 28 이상이 더욱 바람직하고, 32 이상이 특히 바람직하다. 한편, x는 -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 100 이하가 바람직하고, 70 이하가 보다 바람직하고, 50 이하가 더욱 바람직하고, 44 이하가 특히 바람직하다.

[0113] y는 -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 6 이상이 바람직하고, 11 이상이 보다 바람직하고, 15 이상이 더욱 바람직하고, 18 이상이 특히 바람직하다. 한편, y는 -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 100 이하가 바람직하고, 50 이하가 보다 바람직하고, 30 이하가 더욱 바람직하고, 26 이하가 특히 바람직하다.

[0114] (SA1-1) 수지에 있어서, 상기 (1)의 잔기에 차지하는 일반식 (11)로 표시되는 구조 중, x가 6 이상 또한 100 이하인 구조의 함유 비율의 합계는, 상기 발명의 효과의 관점에서, 50mol% 이상이 바람직하고, 70mol% 이상이 보다 바람직하고, 90mol% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 일반식 (11)로 표시되는 구조 중, x가 6 이상 또한 100 이하인 구조의 함유 비율의 합계는, 상기 발명의 효과의 관점에서, 100mol% 이하가 바람직하고, 99mol% 이하가 보다 바람직하고, 97mol% 이하가 더욱 바람직하다.

[0115] (SA1-1) 수지에 있어서, 상기 (2)의 잔기에 차지하는 일반식 (12)로 표시되는 구조 중, y가 6 이상 또한 100 이하인 구조의 함유 비율의 합계는, 상기 발명의 효과의 관점에서, 50mol% 이상이 바람직하고, 70mol% 이상이 보다 바람직하고, 90mol% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 일반식 (12)로 표시되는 구조 중, y가 6 이상 또한 100 이하인 구조의 함유 비율의 합계는, 상기 발명의 효과의 관점에서, 100mol% 이하가 바람직하고, 99mol% 이하가 보다 바람직하고, 97mol% 이하가 더욱 바람직하다.

[0116] 상기와 같은 (SA1-1) 수지는, 실리콘 구조 또는 실록산 구조에 유래하는 유연 골격에 더하여, 이미드 구조, 아미드 구조 또는 옥사졸 구조에 의한 기계 물성 향상에 의해, -50℃에서의 전단 변형을 0.70 내지 20의 범위 내로 조정, 및/또는 -50℃에서의 탄성률을 0.10 내지 200MPa의 범위 내로 조정함에 있어서 적합하다. 또한 (SA1-1) 수지는, 이미드 구조, 아미드 구조 또는 옥사졸 구조에 유래하는 각 부재에 대한 배위능에 의해, 극저온하에 있어서 부재의 계면에 있어서의 앵커로서 기능한다고 생각된다. 그 때문에 각 부재에의 추종성이 향상되어, 밀착성 및 냉열 사이클 신뢰성이 향상된다고 추정된다.

[0117] (SA1-1) 수지에 상기 (1)의 잔기를 도입하기 위한 아민 단량체로서는, 예를 들어 양쪽 말단 아미노기 변성 디메틸실리콘인 X-22-161A(아미노기 당량: 800g/mol), X-22-161B(아미노기 당량: 1,500g/mol), KF-8012(아미노기 당량: 2,200g/mol), KF-8010(아미노기 당량: 430g/mol), 혹은 KF-8008(아미노기 당량: 5,700g/mol)(이상, 모두 신에쓰 가가꾸사제), 또는 양쪽 말단 아미노기 변성 메틸페닐실리콘인 X-22-1660B-3(아미노기 당량: 2,200g/mol) 혹은 X-22-9409(아미노기 당량: 650g/mol)(이상, 모두 신에쓰 가가꾸사제)를 들 수 있다.

[0118] (SA1-1) 수지에 상기 (2)의 잔기를 도입하기 위한 산 단량체로서는, 예를 들어 X-22-168AS(산무수물기 당량: 500g/mol), X-22-168A(산무수물기 당량: 1,000g/mol), X-22-168B(산무수물기 당량: 1,600g/mol), 또는 X-22-168-P5-B(산무수물기 당량: 2,100g/mol)(이상, 모두 신에쓰 가가꾸사제)를 들 수 있다.

[0119] (SA1-1) 수지는, 산성기를 갖는 잔기 또는 산성기에 유래하는 구조를 갖는 잔기를 갖는 것이 바람직하고, 수지의 반복 단위 중에 산성기를 갖는 잔기 또는 산성기에 유래하는 구조를 갖는 잔기를 갖는 것이 보다 바람직하다. (SA1-1) 수지에 이러한 잔기를 도입하기 위한 아민 단량체 또는 산 단량체로서는, 예를 들어 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)술폰, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)에테르, 9,9-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)플루오렌, N,N'-비스[5,5'-헥사플루오로프로판-2,2-디일-비스(2-히드록시페닐)]비스(3-아미노벤조산아미드), 또는 N,N'-비스[5,5'-헥사플루오로프로판-2,2-디일-비스(2-히드록시페닐)]비스(3,4-디카르복시벤조산아미드)를 들 수 있다.

[0120] <폴리이미드계의 수지>

[0121] 폴리이미드 전구체로서는, 예를 들어 폴리아미드산, 폴리아미드산에스테르, 폴리아미드산아미드 또는 폴리이소이미드를 들 수 있다. 폴리이미드로서는, 예를 들어 폴리이미드 전구체를 가열 또는 촉매를 사용한 반응에 의해, 탈수 폐환시킴으로써 얻어지는 수지를 들 수 있다.

[0122] 폴리벤조옥사졸 전구체로서는, 예를 들어 폴리히드록시아미드를 들 수 있다. 폴리벤조옥사졸로서는, 예를 들어 폴리벤조옥사졸 전구체를 가열 또는 촉매를 사용한 반응에 의해, 탈수 폐환시킴으로써 얻어지는 수지를 들 수 있다.

[0123] 폴리아미드이미드 전구체로서는, 예를 들어 트리카르복실산무수물 등과, 디아민 등을 반응시킴으로써 얻어지는 수지를 들 수 있다. 폴리아미드이미드로서는, 예를 들어 폴리아미드이미드 전구체를 가열 또는 촉매를 사용한

반응에 의해, 탈수 폐환시킴으로써 얻어지는 수지를 들 수 있다.

[0124] 폴리아미드로서는, 예를 들어 디카르복실산 또는 대응하는 디카르복실산 활성 디에스테르 등과, 디아민 또는 디이소시아네이트 화합물 등을 반응시킴으로써 얻어지는 수지를 들 수 있다. 또한 상술한 폴리이미드, 폴리이미드 전구체, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조옥사졸 전구체, 폴리아미드이미드 및 폴리아미드이미드 전구체는, 폴리아미드와의 공중합체여도 된다.

[0125] 폴리이미드계의 수지는, 수지의 말단에 모노아민, 디카르복실산무수물 또는 모노카르복실산 유도체로 밀봉된 구조를 가져도 된다. 폴리이미드계의 수지는, 밀착성 향상 및 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 수지의 말단에, 수지 등과 반응 가능한 가교성기 또는 라디칼 중합성기를 갖는 것이 바람직하고, 말레이미드기 또는 나디이미드기를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0126] <(SA) 바인더 수지의 구조 중의 불소 원소의 함유량>

[0127] (SA) 바인더 수지는, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 하기 (P1a)의 조건을 만족시키는 것도 바람직하다. (SA) 바인더 수지는, 또한 하기 (P2a)의 조건을 만족시키는 것이 보다 바람직하다. (SA) 바인더 수지가 폴리이미드계의 수지인 경우도 마찬가지의 관점에서, 하기 (P1a)의 조건을 만족시키는 것도 바람직하고, 또한 하기 (P2a)의 조건을 만족시키는 것이 보다 바람직하다. 또한, (SA) 바인더 수지가 하기 (P2a)의 조건을 만족시키는 경우, (SA) 바인더 수지의 구조 중의 불화물 이온에 의해 하기 (P1a)의 조건을 만족시킨다.

[0128] (P1a) (SA) 바인더 수지의 구조 중에서 차지하는 불소 원소의 함유량이 10,000질량ppm 이하

[0129] (P2a) (SA) 바인더 수지의 구조 중에서 차지하는 불화물 이온의 함유량이 10,000질량ppm 이하.

[0130] (SA) 바인더 수지의 구조 중에서 차지하는 불소 원소의 함유량은 상기 발명의 효과의 관점에서, 0.000질량ppm보다도 많은 것이 바람직하고, 0.010질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 0.030질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.050질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.070질량ppm 이상이 특히 바람직하고, 0.10질량ppm 이상이 특히 바람직하다. 한편, 불소 원소의 함유량은 상기 발명의 효과의 관점에서, 10,000질량ppm 이하가 바람직하고, 5,000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 1,000질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 500질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 300질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 50질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 30질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 10질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 5질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 3질량ppm 이하가 특히 바람직하고, 1질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0131] 불소 원소는 비공유 전자쌍을 많이 갖고 있고, (SA) 바인더 수지의 구조 중에 불소 원소를 함유함으로써, 이들 전자쌍을 이용한 전자 공여에 의해, 부재의 표면에 대한 배위 결합을 형성하기 쉽다고 생각된다.

[0132] (SA) 바인더 수지의 구조 중에서 차지하는 불화물 이온의 함유량의 바람직한 범위도, 상한값 및 하한값 각각에 대하여 상기 (SA) 바인더 수지의 구조 중에서 차지하는 불소 원소의 함유량의 바람직한 범위와 마찬가지이다.

[0133] (SA) 바인더 수지의 구조 중에서 차지하는 불소 원소의 함유량은 0.000질량ppm이어도 상관없다. (SA) 바인더 수지의 구조 중에서 차지하는 불화물 이온의 함유량도 0.000질량ppm이어도 상관없다.

[0134] 필름 중에 불소 원소의 함유량이 특정 수치 이하인 (SA) 바인더 수지를 함유시킴으로써, 이들 수지 중의 불소 원소나 불화물 이온 또는 이들 수지에 유래하는 불소 원소를 포함하는 음이온의 함유량이 특정 수치 이하가 되기 때문에, 필름 중의 각 성분의 수소 결합이나 불소 원자의 전기 음성도 등에 의해, 접합하는 부재의 표면과의 국소적인 상호 작용이 향상된다고 추측된다. 또한 의도적으로 상기 성분의 함유량을 특정 수치 이하로 함으로써, 필름 중에 있어서의 분극 구조나 전하 밸런스가 제어되고, 냉열 사이클에 있어서 필름의 기계 물성에 악영향을 미치는 이온 성분 등의 영향을 억제할 수 있다고 생각된다. 이들의 작용에 의해, 극저온하에 있어서 부재의 계면에 있어서의 앵커로서 기능하기 때문에, 각 부재에의 추종성이 향상되어, 밀착성 및 냉열 사이클 신뢰성이 향상된다고 추측된다.

[0135] <(SA1-2) 수지>

[0136] (SA1) 수지는, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, (SA1-2) 실리콘 수지 및/또는 폴리실록산(이하, 「(SA1-2) 수지」)을 함유하는 것이 바람직하다.

[0137] (SA1-2) 수지로서는, 예를 들어 2관능 오르가노실란, 3관능 오르가노실란, 4관능 오르가노실란 및 1관능 오르가노실란으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 가수 분해하고, 탈수 축합시켜 얻어지는 수지를 들 수 있

다. 또한 (SA1-2) 수지는, 히드로실릴화에 의해 규소 원자 상의 유기기에 관능기를 도입해도 된다.

[0138] 실리콘 수지는, 실리콘 구조를 포함하는 구조 단위를 주골격으로 하는 수지이다. 즉, 규소 원자 상에 2개의 유기기를 갖고, 규소 원자가 2개의 산소 원자에 결합하는 2관능 오르가노실란 단위를 주골격으로 한다. 실리콘 수지에 있어서, 전체 오르가노실란 단위에 차지하는 2관능 오르가노실란 단위의 함유 비율은 50mol% 이상이며, 60mol% 이상이 바람직하고, 70mol% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 2관능 오르가노실란 단위의 함유 비율은, 100mol% 이하가 바람직하고, 90mol% 이하가 보다 바람직하고, 80mol%가 더욱 바람직하다.

[0139] 폴리실록산은, 실록산 구조를 포함하는 구조 단위를 주골격으로 하는 수지이다. 즉, 규소 원자 상에 2개의 유기기를 갖는 1개의 유기기를 갖고, 규소 원자가 3개의 산소 원자에 결합하는 3관능 오르가노실란 단위를 주골격으로 한다. 실리콘 수지에 있어서, 전체 오르가노실란 단위에 차지하는 3관능 오르가노실란 단위의 함유 비율은 50mol% 이상이며, 60mol% 이상이 바람직하고, 70mol% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 3관능 오르가노실란 단위의 함유 비율은, 100mol% 이하가 바람직하고, 90mol% 이하가 보다 바람직하고, 80mol%가 더욱 바람직하다.

[0140] (SA1-2) 수지는, 이하의 (3) 및 (4)의 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 갖는 것이 바람직하다.

[0141] (3) 지방족기를 갖는 2관능 오르가노실란 단위, 3관능 오르가노실란 단위, 4관능 오르가노실란 단위, 또는 1관능 오르가노실란 단위

[0142] (4) 방향족기를 갖는 2관능 오르가노실란 단위, 3관능 오르가노실란 단위, 4관능 오르가노실란 단위, 또는 1관능 오르가노실란 단위.

[0143] 실리콘 수지는, 지방족기를 갖는 2관능 오르가노실란 단위 및/또는 방향족기를 갖는 2관능 오르가노실란 단위를 갖는 것이 바람직하다. 또한 폴리실록산은, 지방족기를 갖는 3관능 오르가노실란 단위 및/또는 방향족기를 갖는 3관능 오르가노실란 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0144] (SA1-2) 수지가 갖는 상기 지방족기는 알킬기가 바람직하다. 알킬기의 탄소수는, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 알킬기의 탄소수는, 10 이하가 바람직하고, 8 이하가 보다 바람직하고, 6 이하가 더욱 바람직하다. 알킬기는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 또는 헥실기가 바람직하다.

[0145] (SA1-2) 수지가 갖는 상기 방향족기의 탄소수는, 6 이상이 바람직하고, 7 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 방향족기의 탄소수는, 15 이하가 바람직하고, 12 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기 방향족은, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 페녹시기, 톨릴옥시기 또는 크실릴옥시기가 바람직하다.

[0146] (SA1-2) 수지에 있어서, 전체 오르가노실란 단위에 차지하는 상기 (3)의 단위의 함유 비율의 합계는, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 70mol% 이상이 바람직하고, 80mol% 이상이 보다 바람직하고, 85mol% 이상이 더욱 바람직하고, 90mol% 이상이 특히 바람직하다. 한편, 전체 오르가노실란 단위에 차지하는 상기 (3)의 단위의 함유 비율의 합계는, 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 100mol% 이하가 바람직하고, 99mol% 이하가 보다 바람직하고, 97mol% 이하가 더욱 바람직하고, 95mol% 이하가 특히 바람직하다.

[0147] (SA1-2) 수지에 있어서, 전체 오르가노실란 단위에 차지하는 상기 (4)의 단위의 함유 비율의 합계는, 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 1.0mol% 이상이 바람직하고, 3.0mol% 이상이 보다 바람직하고, 5.0mol% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 전체 오르가노실란 단위에 차지하는 상기 (4)의 단위의 함유 비율의 합계는, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 20mol% 이하가 바람직하고, 15mol% 이하가 보다 바람직하고, 10mol% 이하가 더욱 바람직하다.

[0148] (SA1-2) 수지는, 추가로 이하의 (5)의 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0149] (5) 에폭시기를 갖는 2관능 오르가노실란 단위, 3관능 오르가노실란 단위, 4관능 오르가노실란 단위, 또는 1관능 오르가노실란 단위

[0150] (SA1-2) 수지는, 에폭시기를 갖는 2관능 오르가노실란 단위 및/또는 에폭시기를 갖는 3관능 오르가노실란 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0151] (SA1-2) 수지에 있어서, 전체 오르가노실란 단위에 차지하는 상기 (5)의 단위의 함유 비율의 합계는, -50℃ 정

도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 1.0mol% 이상이 바람직하고, 3.0mol% 이상이 보다 바람직하고, 5.0mol% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 전체 오르가노실란 단위에 차지하는 상기 (5)의 단위의 함유 비율의 합계는, 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 20mol% 이하가 바람직하고, 15mol% 이하가 보다 바람직하고, 10mol% 이하가 더욱 바람직하다.

[0152] 상기와 같은 (SA1-2) 수지는, 실리콘 구조 또는 실록산 구조를 포함하는 구조 단위가 주골격이며 유연성이 우수하기 때문에, -50℃에서의 전단 변형을 0.70 내지 20의 범위 내로 조정, 및/또는 -50℃에서의 탄성률을 0.10 내지 200MPa의 범위 내로 조정함에 있어서 적합하다.

[0153] <기타 (SA) 바인더 수지>

[0154] 본 발명의 필름은, 기타 (SA) 바인더 수지를 함유해도 된다. 기타 (SA) 바인더 수지는, 말레이미드 수지, 말레이미드-스티렌 수지, 말레이미드-트리아진 수지, 카르도계 수지, 에폭시(메트)아크릴레이트 수지, 아크릴 수지, 페놀 수지, 페놀아르알킬 수지, 폴리히드록시스티렌, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머, 폴리페닐렌에테르, 액정 폴리머, 시클로올레핀 폴리머, 또는 벤조시클로부텐 수지가 바람직하다. 이들 수지는 공지된 수지를 사용해도 된다. 기타 (SA) 바인더 수지는, 산성기 또는 산성기에 유래하는 구조를 갖는 것이 바람직하고, 수지의 반복 단위 중에 산성기 또는 산성기에 유래하는 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다. 상기 산성기의 예시 및 바람직한 기재도, 각각 상기 (SA) 바인더가 갖는 산성기와 마찬가지이다.

[0155] 말레이미드 수지는, 수지의 주쇄, 수지의 측쇄 및 수지의 말단 중 적어도 하나에, 적어도 2개의 말레이미드기를 갖는 수지이다. 또한 말레이미드 수지는 폴리이미드계의 수지와는 다른 수지이다.

[0156] 말레이미드-스티렌 수지로서는, 예를 들어 상기 말레이미드 수지에, 추가로 스티렌 유도체를 라디칼 공중합시켜 얻어지는 수지를 들 수 있다. 또한 말레이미드 화합물 및 스티렌 유도체와, (메트)아크릴산 유도체 등의 기타 공중합 성분을 라디칼 공중합시켜 얻어지는 수지도 들 수 있다.

[0157] 말레이미드-트리아진 수지로서는, 예를 들어 상기 말레이미드 수지에, 추가로 트리아진 구조를 갖는 화합물 및/또는 방향족 시안산에스테르 화합물을 반응시켜 얻어지는 수지를 들 수 있다. 또한 말레이미드 화합물과, 트리아진 구조를 갖는 화합물 및/또는 방향족 시안산에스테르 화합물을 반응시켜 얻어지는 수지도 들 수 있다.

[0158] 말레이미드-옥사진 수지로서는, 예를 들어 상기 말레이미드 수지에, 추가로 벤조옥사진 구조를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 수지를 들 수 있다. 또한 말레이미드 화합물과, 벤조옥사진 구조를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 수지도 들 수 있다.

[0159] (SA) 바인더 수지의 합계 100질량%에 차지하는, (SA1) 수지의 함유 비율의 합계는, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 50질량% 이상이 바람직하고, 60질량% 이상이 보다 바람직하고, 70질량% 이상이 더욱 바람직하고, 80질량% 이상이 특히 바람직하다. 한편, (SA1) 수지의 함유 비율의 합계는 밀착성 향상의 관점에서, 100질량% 이하가 바람직하고, 95질량% 이하가 보다 바람직하고, 90질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0160] 필름 중의 (SA) 바인더 수지의 함유 비율의 합계는, 10체적% 이상이 바람직하고, 15체적% 이상이 보다 바람직하고, 20체적% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 필름 중의 (SA) 바인더 수지의 함유 비율의 합계는, 50체적% 이하가 바람직하고, 40체적% 이하가 보다 바람직하고, 30체적% 이하가 더욱 바람직하다.

[0161] <(SB) 에폭시 화합물 또는 에폭시 화합물에 유래하는 구조를 갖는 화합물>

[0162] 본 발명의 필름은, (SB) 에폭시 화합물 또는 에폭시 화합물에 유래하는 구조를 갖는 화합물(이하, 「(SB) 화합물」)을 함유하는 것이 바람직하다. (SB) 화합물은, 에폭시 화합물이어도 되고, 에폭시 화합물에 유래하는 구조를 갖는 화합물이어도 된다. 에폭시 화합물은, 본 발명의 필름을 성막하기 위한 조성물 중 화합물이어도 된다. (SB) 화합물은, 상술한 바와 같이 (SA) 바인더 수지와 가교 구조를 형성하는 화합물 또는 형성하고 있는 화합물이 바람직하다.

[0163] (SB) 화합물이 갖는 에폭시기의 수는, 2개 이상이 바람직하고, 3개 이상이 보다 바람직하다. 한편, 상기 의 에폭시기의 수는, 6개 이하가 바람직하고, 4개가 보다 바람직하다.

[0164] 본 발명의 필름은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, (SB) 화합물을 함유하고,

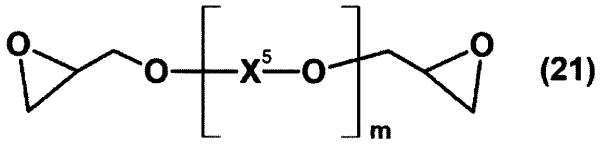
[0165] (SB) 화합물이, (SB1) 옥시알킬렌기를 포함하는 구조를 갖는 화합물(이하, 「(SB1) 화합물」), (SB2) 적어도 2

개의 방향족 구조를 포함하는 구조를 가지며, 또한 옥시알킬렌기를 포함하는 구조를 갖는 화합물(이하, 「(SB2) 화합물」) 및 (SB3) 아릴렌기와 2개의 2가의 유기기에 결합하는, 3급 아민 구조를 갖는 화합물(이하, 「(SB3) 화합물」)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 함유하는 것이 바람직하다. (SB1) 화합물, (SB2) 화합물 및 (SB3) 화합물은, 각각의 상기 화합물에 유래하는 구조를 갖는 화합물이어도 된다. 또한 (SB1) 화합물은 (SB2) 화합물과는 다른 화합물이며, 방향족 구조를 포함하는 구조를 갖지 않는다.

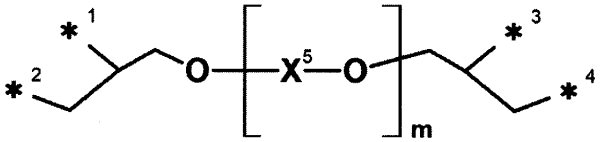
[0166] (SB1) 화합물이 갖는 옥시알킬렌기는, 2가 이상이 바람직하고, 3가 이상이 보다 바람직하다. 한편, (SB1) 화합물이 갖는 옥시알킬렌기는, 6가 이하가 바람직하고, 4가 이하가 보다 바람직하다.

[0167] (SB1) 화합물이 갖는 옥시알킬렌기의 수는, 1개 이상이 바람직하고, 4개 이상이 보다 바람직하고, 6개 이상이 더욱 바람직하고, 10개 이상이 특히 바람직하다. 한편, 상기 옥시알킬렌기의 수는, 20개 이하가 바람직하고, 17개 이하가 보다 바람직하고, 15개 이하가 더욱 바람직하다. (SB1) 화합물이 갖는 옥시알킬렌기의 탄소수는, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하다. 한편, 상기 옥시알킬렌기의 탄소수는, 6 이하가 바람직하고, 4 이하가 보다 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다.

[0168] (SB1) 화합물은, 일반식 (21)로 표시되는 화합물 및 일반식 (22)로 표시되는 구조를 갖는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 것이 바람직하다.



(21)



(22)

[0169]

[0170] 일반식 (21) 및 일반식 (22)에 있어서, X^5는 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기를 나타낸다. m은 1 내지 20의 정수를 나타낸다. $*^1$ 내지 $*^4$는 각각 독립적으로 기타 구조와의 결합점을 나타낸다.

[0171] 일반식 (21) 및 일반식 (22)에 있어서, 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 또는 헥실렌기가 바람직하다. 또한 알킬렌기는 직쇄 구조 또는 분지 구조이다. 상기 알킬렌기는, 헤테로 원자를 가져도 되고, 비치환체 또는 치환체 중 어느 것이어도 된다.

[0172] (SB2) 화합물이 갖는 적어도 2개의 방향족 구조를 포함하는 구조는, 적어도 2개의 옥시알킬렌기와 결합하는 것이 바람직하고, 이들의 적어도 2개의 옥시알킬렌기를 개재한 2가 이상의 구조인 것이 바람직하다. 상기 2가 이상의 구조는, 3가 이상이 보다 바람직하다. 한편, 상기 2가 이상의 구조는, 6가 이하가 바람직하고, 4가 이하가 보다 바람직하다.

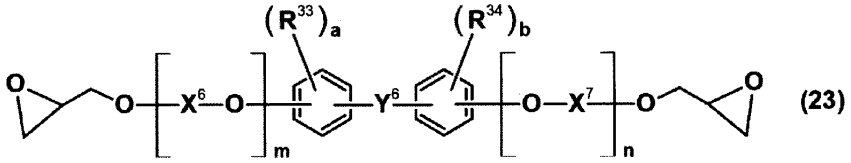
[0173] (SB2) 화합물이 갖는 방향족 구조의 탄소수는, 6 이상이 바람직하고, 7 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 방향족 구조의 탄소수는, 15 이하가 바람직하고, 12 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. (SB2) 화합물이 갖는 방향족 구조의 수는, 2개 이상이 바람직하고, 3개 이상이 보다 바람직하다. 한편, 상기 방향족 구조의 수는, 6개 이하가 바람직하고, 4개 이하가 보다 바람직하다.

[0174] (SB2) 화합물 중의 적어도 2개의 방향족 구조를 포함하는 구조는, 적어도 2개의 방향족 구조를 연결하는 기를 갖는 것이 바람직하다. 상기 연결하는 기는, 직접 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 6의 할로겐화알킬렌기, 탄소수 4 내지 10의 시클로알킬렌기, 탄소수 6 내지 15의 아릴렌기, 탄소수 6 내지 15의 옥시아릴렌옥시기, 에테르 결합, 카르보닐기, 카르복실산에스테르 결합, 아미드 결합, 우레아 결합, 우레탄 결합, 술포닐기 또는 탄산에스테르 결합이 바람직하다.

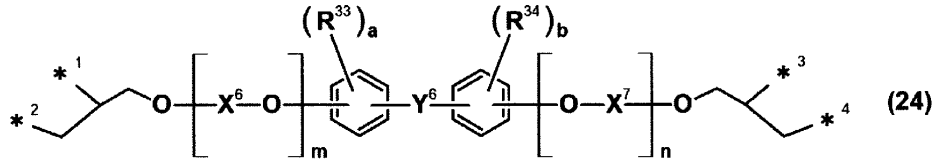
[0175] (SB2) 화합물이 갖는 옥시알킬렌기의 수는, 2개 이상이 바람직하고, 4개 이상이 보다 바람직하고, 6개 이상이 더욱 바람직하고, 10개 이상이 특히 바람직하다. 한편, 상기 옥시알킬렌기의 수는, 20개 이하가 바람직하고, 17개 이하가 보다 바람직하고, 15개 이하가 더욱 바람직하다. (SB2) 화합물이 갖는 옥시알킬렌기의 탄소수는, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하다. 한편, 상기 옥시알킬렌기의 탄소수는, 6 이하가 바람직하고,

4 이하가 보다 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다.

[0176] (SB2) 화합물은, 일반식 (23)으로 표시되는 화합물 및 일반식 (24)로 표시되는 구조를 갖는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 것이 바람직하다.



(23)



(24)

[0177]

[0178] 일반식 (23) 및 일반식 (24)에 있어서, X^6 및 X^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기를 나타낸다. Y^6은 직접 결합, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 6의 할로겐화알킬렌기, 탄소수 4 내지 10의 시클로알킬렌기, 탄소수 6 내지 15의 아릴렌기, 탄소수 6 내지 15의 옥시아릴렌옥시기, 에테르 결합, 카르보닐기, 카르복실산에스테르 결합, 아미드 결합, 우레아 결합, 우레탄 결합, 술포닐기 또는 탄산에스테르 결합이 바람직하다. R^{33} 및 R^{34}는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 4 내지 7의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 15의 아릴기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 히드록시기, 또는 환을 형성하는 기를 나타낸다. 환을 형성하는 기에 의해 연결하는 환은, 단환식 또는 축합 다환식의 탄화수소환을 나타낸다. a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수를 나타낸다. $*^1$ 내지 $*^4$는 각각 독립적으로 기타 구조와의 결합점을 나타낸다.

[0179] 일반식 (23) 및 일반식 (24)에 있어서, 탄소수 1 내지 6의 알킬기는, 메틸기, 에틸기 또는 프로필기가 바람직하다. 탄소수 4 내지 7의 시클로알킬기는, 시클로부틸기, 시클로펜틸기 또는 시클로헥실기가 바람직하다. 탄소수 6 내지 15의 아릴기는, 페닐기, 톨릴기 또는 크실릴기가 바람직하다. 탄소수 1 내지 6의 알콕시기는, 메톡시기, 에톡시기 또는 프로폭시기가 바람직하다. 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 또는 헥실렌기가 바람직하다. 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기는, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 프로필렌기가 바람직하다. 탄소수 4 내지 7의 시클로알킬렌기는, 시클로부틸렌기, 시클로펜틸렌기 또는 시클로헥실렌기가 바람직하다. 또한 알킬기 및 알킬렌기는 직쇄 구조 또는 분지 구조이다. 상기 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기, 알킬렌기 및 시클로알킬렌기는, 헤테로 원자를 가져도 되고, 비치환체 또는 치환체 중 어느 것이어도 된다.

[0180] (SB3) 화합물이 갖는 3급 아민 구조는, 아릴렌기와 2개의 2가의 유기기에 결합되어 있고, 이들 아릴렌기와 2개의 2가의 유기기를 개재한 3가 이상의 구조인 것이 바람직하다. 상기 3가 이상의 구조는, 6가 이하가 바람직하고, 4가 이하가 보다 바람직하다.

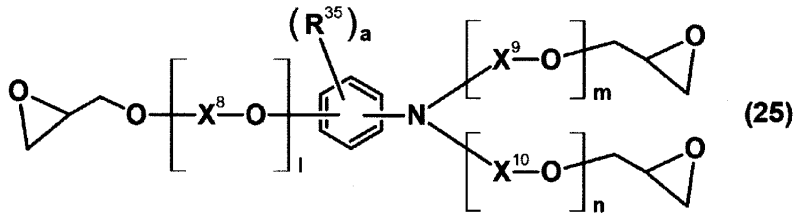
[0181] (SB3) 화합물이 갖는 아릴렌기의 탄소수는, 6 이상이 바람직하고, 7 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 아릴렌기의 탄소수는, 15 이하가 바람직하고, 12 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. (SB3) 화합물이 갖는 아릴렌기중의 방향환의 수는, 1개 이상이 바람직하고, 2개 이상이 보다 바람직하다. 한편, 상기 방향환의 수는, 6개 이하가 바람직하고, 4개 이하가 보다 바람직하고, 3개 이하가 더욱 바람직하다.

[0182] (SB3) 화합물은, 옥시알킬렌기를 갖는 것도 바람직하다. (SB3) 화합물이 옥시알킬렌기를 갖는 양태로서, (SB3) 화합물 중의 아릴렌기는, 옥시알킬렌기에 결합한 아릴렌기가 바람직하다. 또한 (SB3) 화합물 중의 2가의 유기기는, 2가의 지방족기가 바람직하고, 알킬렌기가 보다 바람직하다. (SB3) 화합물이 옥시알킬렌기를 갖는 양태로서, (SB3) 화합물 중의 2가의 지방족기는, 옥시알킬렌기에 결합한 2가의 지방족기가 바람직하다.

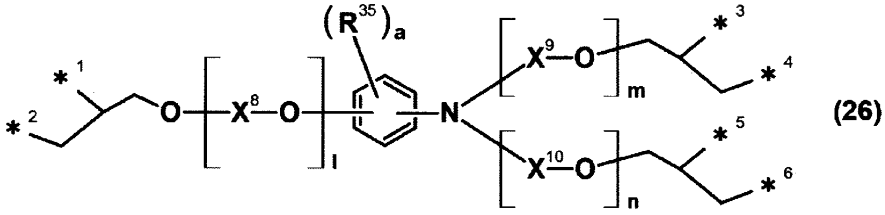
[0183] (SB3) 화합물이 갖는 옥시알킬렌기의 수는, 2개 이상이 바람직하고, 4개 이상이 보다 바람직하고, 6개 이상이 더욱 바람직하고, 10개 이상이 특히 바람직하다. 한편, 상기 옥시알킬렌기의 수는, 20개 이하가 바람직하고,

17개 이하가 보다 바람직하고, 15개 이하가 더욱 바람직하다. (SB3) 화합물이 갖는 옥시알킬렌기의 탄소수는, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하다. 한편, 상기 옥시알킬렌기의 탄소수는, 6 이하가 바람직하고, 4 이하가 보다 바람직하고, 3 이하가 더욱 바람직하다.

[0184] (SB3) 화합물은, 일반식 (25)로 표시되는 화합물 및 일반식 (26)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 것이 바람직하다.



(25)



(26)

[0185]

[0186] 일반식 (25) 및 일반식 (26)에 있어서, X^8, X^9, 및 X^{10}은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기를 나타낸다. R^{35}는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 4 내지 7의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 15의 아릴기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 히드록시기, 또는 환을 형성하는 기를 나타낸다. 환을 형성하는 기에 의해 연결하는 환은, 단환식 또는 축합 다환식의 탄화수소환을 나타낸다. a는 0 내지 4의 정수를 나타낸다. l, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수를 나타낸다. $*^1$ 내지 $*^6$은 각각 독립적으로 기타 구조와의 결합점을 나타낸다.

[0187] 일반식 (25) 및 일반식 (26)에 있어서, 탄소수 1 내지 6의 알킬기는, 메틸기, 에틸기 또는 프로필기가 바람직하다. 탄소수 4 내지 7의 시클로알킬기는, 시클로부틸기, 시클로펜틸기 또는 시클로헥실기가 바람직하다. 탄소수 6 내지 15의 아릴기는, 페닐기, 톨릴기 또는 크실릴기가 바람직하다. 탄소수 1 내지 6의 알콕시기는, 메톡시기, 에톡시기 또는 프로폭시기가 바람직하다. 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 또는 헥실렌기가 바람직하다. 또한 알킬기 및 알킬렌기는 직쇄 구조 또는 분지 구조이다. 상기 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 및 알킬렌기는, 헤테로 원자를 가져도 되고, 비치환체 또는 치환체 중 어느 것이어도 된다.

[0188] 상기와 같은 (SB1) 화합물, (SB2) 및 (SB3) 화합물은, 옥시알킬렌기에 유래하는 유연 골격에 의해, -50℃에서의 전단 변형을 0.70 내지 20의 범위 내로 조정, 및/또는 -50℃에서의 탄성률을 0.10 내지 200MPa의 범위 내로 조정함에 있어서 적합하다. 또한 (SB) 화합물은, 3급 아민 구조에 유래하는 각 부재에 대한 배위능에 의해, 극저온하에 있어서 부재의 계면에 있어서의 앵커로서 기능한다고 생각된다. 그 때문에 각 부재에의 추종성이 향상되어, 밀착성 및 냉열 사이클 신뢰성이 향상된다고 추정된다.

[0189] 필름 중의 (SB1) 화합물, (SB2) 및 (SB3) 화합물의 함유량의 합계는, (SA) 바인더 수지를 100질량부로 한 경우에 있어서, 0.10질량부 이상이 바람직하고, 0.50질량부 이상이 보다 바람직하고, 1.0질량부 이상이 더욱 바람직하고, 3.0질량부 이상이 더욱 바람직하고, 5.0질량부 이상이 특히 바람직하다. 한편, 필름 중의 (SB1) 화합물, (SB2) 및 (SB3) 화합물의 함유량의 합계는, 20질량부 이하가 바람직하고, 15질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0190] <(SC) 아민 화합물 또는 아민 화합물에 유래하는 구조를 갖는 화합물>

[0191] 본 발명의 필름은, (SC) 아민 화합물 또는 아민 화합물에 유래하는 구조를 갖는 화합물(이하, 「(SC) 화합물」)을 함유하는 것이 바람직하다. (SC) 화합물은 아민 화합물이어도 되고, 아민 화합물에 유래하는 구조를 갖는 화합물이어도 된다. 아민 화합물은, 본 발명의 필름을 성막하기 위한 조성물 중 화합물이어도 된다. (SC) 화합물은, 상기 (SB) 화합물과 가교 구조를 형성하는 화합물 또는 형성하고 있는 화합물이 바람직하다. 가교 구조는 반응에 의한 것이 바람직하고, 가열에 의한 것, 에너지선의 조사에 의한 것 등, 특별히 한정되는 것은

아니다.

[0192] (SC) 화합물이 갖는 아미노기의 수는, 2개 이상이 바람직하고, 3개 이상이 보다 바람직하다. 한편, 상기 아미노기의 수는, 6개 이하가 바람직하고, 4개가 보다 바람직하다.

[0193] 본 발명의 필름은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, (SC) 화합물을 함유하고,

[0194] (SC) 화합물이, (SC1) 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 가지며, 또한 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조에 있어서의 규소 원자에 결합하는, 적어도 2개의 알킬렌기를 갖는 화합물(이하, 「(SC1) 화합물」)을 함유하는 것이 바람직하다. (SC1) 화합물은, 상기 화합물에 유래하는 구조를 갖는 화합물이어도 된다.

[0195] (SC1) 화합물이 갖는 실리콘 구조 및 실록산 구조는, 적어도 2개의 알킬렌기에 결합되어 있고, 이들 알킬렌기를 개재한 2가 이상의 구조인 것이 바람직하다. 상기 2가 이상의 구조는, 3가 이상이 보다 바람직하다. 한편, 상기 2가 이상의 구조는, 6가 이하가 바람직하고, 4가 이하가 보다 바람직하다.

[0196] (SC1) 화합물이 갖는 규소 원자수는, 5 이상이 바람직하고, 10 이상이 보다 바람직하고, 15 이상이 더욱 바람직하고, 20 이상이 특히 바람직하다. 한편, (SC1) 화합물이 갖는 규소 원자수는, 30 이하가 바람직하고, 27 이하가 보다 바람직하고, 25 이하가 더욱 바람직하다.

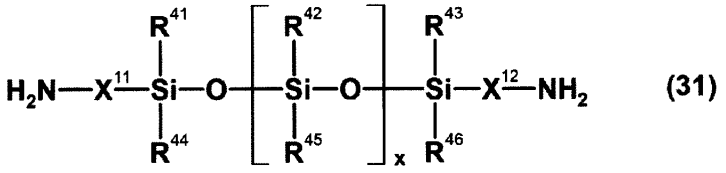
[0197] (SC1) 화합물에 있어서의 실리콘 구조는, 디알킬실리콘 구조 및/또는 모노알킬실리콘 구조가 바람직하다. 상기 디알킬실리콘 구조 및 모노알킬실리콘 구조가 갖는 알킬기의 탄소수는, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 알킬기의 탄소수는, 10 이하가 바람직하고, 8 이하가 보다 바람직하고, 6 이하가 더욱 바람직하다.

[0198] (SC1) 화합물에 있어서의 실록산 구조는, 모노알킬실록산 구조가 바람직하다. 상기 모노알킬실록산 구조가 갖는 알킬기의 탄소수는, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 알킬기의 탄소수는, 10 이하가 바람직하고, 8 이하가 보다 바람직하고, 6 이하가 더욱 바람직하다.

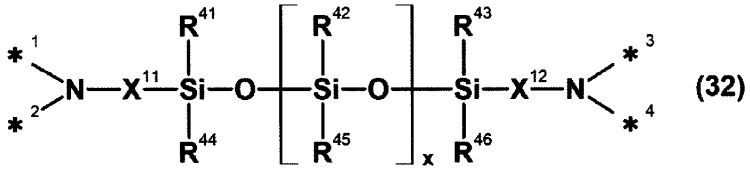
[0199] (SC1) 화합물 중의, 실리콘 구조 및 실록산 구조에 있어서의 규소 원자에 결합하는, 지방족기와 방향족기의 합계에 차지하는, 상기 지방족기의 함유 비율은, 80mol% 이상이 바람직하고, 85mol% 이상이 보다 바람직하고, 90mol% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 지방족기와 방향족기의 합계에 차지하는, 상기 지방족기의 함유 비율은, 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 100mol% 이하가 바람직하고, 99mol% 이하가 보다 바람직하고, 97mol% 이하가 더욱 바람직하다.

[0200] (SC1) 화합물이 갖는 상기 지방족기는 알킬기가 바람직하다. 알킬기의 바람직한 탄소수도 상기와 마찬가지이다. 알킬기는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 또는 헥실기가 바람직하다. (SC1) 화합물이 갖는 상기 방향족기의 탄소수는, 6 이상이 바람직하고, 7 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 방향족기의 탄소수는, 15 이하가 바람직하고, 12 이하가 보다 바람직하고, 10 이하가 더욱 바람직하다. 상기 방향족은, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 페녹시기, 톨릴옥시기 또는 크실릴옥시기가 바람직하다.

[0201] (SC1) 화합물은, 일반식 (31)로 표시되는 화합물 및 일반식 (32)로 표시되는 구조를 갖는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 것이 바람직하다.



(31)



(32)

[0202]

[0203] 일반식 (31) 및 일반식 (32)에 있어서, X^{11} 및 X^{12}는 각각 독립적으로 직접 결합, 산소 원자, 탄소수 1 내지 30

의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 30의 알킬렌옥시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기를 나타낸다. R^{41} 내지 R^{46}은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기를 나타낸다. x는 1 내지 100의 정수를 나타낸다. $*^1$ 내지 $*^4$는 각각 독립적으로 기타 구조와의 결합점을 나타낸다.

[0204] 일반식 (31) 및 일반식 (32)에 있어서, 탄소수 1 내지 30의 알킬기는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 또는 헥실기가 바람직하다. 탄소수 6 내지 30의 아릴기는, 페닐기, 톨릴기 또는 크실릴기가 바람직하다. 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기는, 페녹시기, 톨릴옥시기 또는 크실릴옥시기가 바람직하다. 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 또는 헥실렌기가 바람직하다. 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기는, 페닐렌기, 톨릴렌기 또는 크실릴렌기가 바람직하다. 또한 알킬기 및 알킬렌기는 직쇄 구조 또는 분지 구조이다. 상기 알킬기, 아릴기, 아릴옥시기, 알킬렌기 및 아릴렌기는, 헤테로 원자를 가져도 되고, 비치환체 또는 치환체 중 어느 것이어도 된다.

[0205] 상기와 같은 (SC1) 화합물은, 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조에 유래하는 유연 골격에 의해, -50℃에서의 전단 변형을 0.70 내지 20의 범위 내로 조정, 및/또는 -50℃에서의 탄성률을 0.10 내지 200MPa의 범위 내로 조정함에 있어서 적합하다.

[0206] 필름 중의 (SC1) 화합물의 함유량은, (SA) 바인더 수지, (SB) 화합물 및 (SC) 화합물의 합계를 100질량부로 한 경우에 있어서, 1.0질량부 이상이 바람직하고, 3.0질량부 이상이 보다 바람직하고, 5.0질량부 이상이 더욱 바람직하고, 6.0질량부 이상이 특히 바람직하다. 한편, 필름 중의 (SC1) 화합물의 함유량은, 20질량부 이하가 바람직하고, 15질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0207] <(SD) 열전도성 필러>

[0208] 본 발명의 필름은, (SD) 열전도성 필러를 함유한다. (SD) 열전도성 필러란, 25℃에서의 열전도율이 2.0W/(m·K) 이상인 무기 입자를 말한다. 열전도율은, 두께가 1.0mm 전후에서 기공률이 10체적% 이하인 소결체를 얻은 후, 「JIS R1611(2010)」을 따라서 측정하여 구할 수 있다. 또한 「JIS R1611(2010)」의 「7.2 측정 방법」에 있어서, 「c) 부피 밀도 열확산율의 측정은, 「JIS R1634」 등에 의함」이라고 기재되어 있지만, 본 발명에 있어서의 측정에서는, 「c) 부피 밀도」의 측정은 「JIS R1634(1998)」을 따라서 측정한 값을 말한다.

[0209] 또한 (SD) 열전도성 필러의 형상으로서는, 예를 들어 진구상, 구상, 인편상, 플레이크상, 박편상, 섬유상 또는 바늘상을 들 수 있다. 필러의 고밀도 충전에 의한 필름의 열전도율 향상의 관점에서, 진구상의 (SD) 열전도성 필러가 바람직하다.

[0210] (SD) 열전도성 필러의 25℃에서의 열전도율은, 밀착성 향상 및 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 2.0W/(m·K) 이상이 바람직하고, 5.0W/(m·K) 이상이 보다 바람직하고, 10W/(m·K) 이상이 더욱 바람직하고, 20W/(m·K) 이상이 더욱 바람직하고, 30W/(m·K) 이상이 특히 바람직하고, 40W/(m·K) 이상이 특히 바람직하다. 한편, (SD) 열전도성 필러의 25℃에서의 열전도율은 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 300W/(m·K) 이하가 바람직하고, 200W/(m·K) 이하가 보다 바람직하고, 150W/(m·K) 이하가 더욱 바람직하고, 100W/(m·K) 이하가 특히 바람직하다.

[0211] (SD) 열전도성 필러는, 밀착성 향상 및 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 알루미늄, 붕소, 규소, 마그네슘, 아연, 티타늄, 지르코늄, 이트륨 또는 철을 주성분의 원소로서 포함하는 것이 바람직하고, 알루미늄, 붕소, 규소, 마그네슘, 또는 아연을 주성분의 원소로서 포함하는 것이 보다 바람직하다. 또한 주성분의 원소란, 구성 성분에 있어서 질량을 기준으로 하여 가장 많이 포함되는 원소를 말한다.

[0212] (SD) 열전도성 필러는, 알루미나 입자, 질화알루미늄 입자, 질화붕소 입자, 실리카 입자, 탄화규소 입자, 질화규소 입자, 산화마그네슘 입자, 탄산마그네슘 입자, 수산화마그네슘 입자, 산화아연 입자, 탄화티타늄 입자, 질화티타늄 입자, 산화티타늄 입자, 산화지르코늄 입자, 산화이트륨 입자 및 산화철 입자로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0213] 상기와 같은 (SD) 열전도성 필러는, 그의 견고한 구조와 높은 열전도율에 의해, 필름의 기계 물성을 유지하면서, 필름의 25℃에서의 열전도율을 0.10 내지 5.0W/(m·K)의 범위 내로 조정함에 있어서 적합하다.

[0214] 본 발명의 필름의 제1 양태는, (SD) 열전도성 필러가, (SD1) 제1 열전도성 필러 및 (SD2) 제2 열전도성 필러를 포함하고,

[0215] (SD1) 제1 열전도성 필러의 평균 1차 입자경이 1.0 내지 200㎛이며,

[0216] (SD2) 제2 열전도성 필러의 평균 1차 입자경이 0.010㎛ 이상 1.0㎛ 미만이다.

[0217] 본 발명의 필름의 제2 양태에 있어서, (SD) 열전도성 필러는, 밀착성 향상 및 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, (SD1) 제1 열전도성 필러 및 (SD2) 제2 열전도성 필러를 포함하는 것이 바람직하고,

[0218] (SD1) 제1 열전도성 필러의 평균 1차 입자경이 1.0 내지 200㎛이며,

[0219] (SD2) 제2 열전도성 필러의 평균 1차 입자경이 0.010㎛ 이상 1.0㎛ 미만인 것이 보다 바람직하다.

[0220] (SD1) 제1 열전도성 필러의 평균 1차 입자경은, 필러의 고밀도 충전 및 필러 계면의 명확화의 관점에서, 2.0㎛ 이상이 바람직하고, 3.0㎛ 이상이 보다 바람직하다.

[0221] 상기와 같은 구성으로 함으로써, 입자경이 큰 필러끼리의 공극을 입자경이 작은 필러가 충전되기 때문에, 필러의 고밀도 충전에 의한 필름의 열전도율 향상의 효과가 현저해진다. 또한 효율적인 방열에 의해 부재의 온도 상승에 기인하는 내부 응력을 저감시킬 수 있고, 각 부재에의 추종성이 향상되기 때문에, 밀착성 및 냉열 사이클 신뢰성이 향상된다고 추정된다.

[0222] (SD1) 제1 열전도성 필러의 평균 1차 입자경은 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 5.0㎛ 이상이 바람직하고, 10㎛ 이상이 보다 바람직하고, 15㎛ 이상이 더욱 바람직하고, 20㎛ 이상이 더욱 바람직하고, 25㎛ 이상이 특히 바람직하고, 30㎛ 이상이 특히 바람직하다. 한편, 상기 평균 1차 입자경은 밀착성 향상의 관점에서, 150㎛ 이하가 바람직하고, 100㎛ 이하가 보다 바람직하고, 80㎛ 이하가 더욱 바람직하다. 또한, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 60㎛ 이하가 바람직하고, 50㎛ 이하가 보다 바람직하고, 45㎛ 이하가 더욱 바람직하고, 40㎛ 이하가 특히 바람직하다.

[0223] (SD2) 제2 열전도성 필러의 평균 1차 입자경은 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 0.050㎛ 이상이 바람직하고, 0.10㎛ 이상이 보다 바람직하고, 0.15㎛ 이상이 더욱 바람직하고, 0.20㎛ 이상이 특히 바람직하다. 한편, 상기 평균 1차 입자경은 밀착성 향상의 관점에서, 0.80㎛ 이하가 바람직하고, 0.60㎛ 이하가 보다 바람직하고, 0.40㎛ 이하가 더욱 바람직하다.

[0224] (SD) 열전도성 필러의 1차 입자경이란, 필러의 1차 입자에 있어서의 장축 직경을 말한다. 필름 중의 (SD) 열전도성 필러의 평균 1차 입자경은, 투과형 전자 현미경(이하, 「TEM」)을 사용하여 필름의 단면을 촬상 및 해석하고, 필러의 1차 입자 30개를 측정한 평균값으로서 산출할 수 있다. 또한 (SD1) 제1 열전도성 필러의 평균 1차 입자경은, TEM을 사용한 측정에 있어서 1차 입자경이 1.0㎛ 이상인 필러의 1차 입자 30개를 측정한 평균값이다. 또한 (SD2) 제2 열전도성 필러의 평균 1차 입자경은, TEM을 사용한 측정에 있어서 1차 입자경이 1.0㎛ 미만인 필러의 1차 입자 30개를 측정한 평균값이다. (SD) 열전도성 필러가 포함하는 원소는, 투과형 전자 현미경-에너지 분산형 X선 분광법(이하, 「TEM-EDX」)을 사용하여 필름의 단면을 촬상 및 해석하여 검출할 수 있다. TEM-EDX를 사용한 측정에 의해, 2종류 이상의 필러의 구별이나, 필러 계면의 명확화도 가능해진다. 필러 분산액 중의 열전도성 필러의 평균 1차 입자경은, 레이저 회절·산란법에 의해 입도 분포를 측정하여 구해진다. 측정기로서는, 예를 들어 시마즈 세이사쿠쇼사제의 SLD3100 또는 호리바 세이사꾸쇼사제의 LA-920 혹은 그의 동등품을 들 수 있다.

[0225] (SD1) 제1 열전도성 필러의 비표면적은 밀착성 향상의 관점에서, 0.023m^2/g 이상이 바람직하고, 0.031m^2/g 이상이 보다 바람직하고, 0.047m^2/g 이상이 더욱 바람직하고, 0.059m^2/g 이상이 특히 바람직하다. 또한, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 0.080m^2/g 이상이 바람직하고, 0.11m^2/g 이상이 보다 바람직하고, 0.15m^2/g 이상이 더욱 바람직하고, 0.18m^2/g 이상이 더욱 바람직하고, 0.20m^2/g 이상이 특히 바람직하고, 0.23m^2/g 이상이 특히 바람직하다. 특히 -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상의 관점에서, 0.18m^2/g 이상이 바람직하고, 0.20m^2/g 이상이 보다 바람직하고, 0.23m^2/g 이상이 더욱 바람직하다.

[0226] 한편, (SD1) 제1 열전도성 필러의 비표면적은, 필러의 고밀도 충전 및 필러 계면의 명확화의 관점에서, 5.90m^2/g 이하가 바람직하고, 3.00m^2/g 이하가 보다 바람직하고, 2.00m^2/g 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 1.20m^2/g 이하가 바람직하고, 1.00m^2/g 이하가 보다 바람직하고, 0.80m^2/g 이하

가 더욱 바람직하고, 0.60m^2/g 이하가 더욱 바람직하고, 0.50m^2/g 이하가 특히 바람직하고, 0.40m^2/g 이하가 특히 바람직하다. 특히 -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상의 관점에서, 2.00m^2/g 이하가 바람직하고, 1.20m^2/g 이하가 보다 바람직하고, 1.00m^2/g 이하가 더욱 바람직하고, 0.80m^2/g 이하가 더욱 바람직하고, 0.60m^2/g 이하가 더욱 바람직하고, 0.50m^2/g 이하가 더욱 바람직하고, 0.40m^2/g 이하가 특히 바람직하다.

[0227] 상기와 같은 구성으로 함으로써, 특정한 비표면적의 필러에 의한 앵커 효과에 의해, 종축을 응력 또한 횡축을 변형으로 하는 응력-변형 곡선에 있어서의 기울기가 감소하기(단위 응력당의 변형이 증가) 때문에, -50℃에서의 전단 변형을 0.70 내지 20의 범위 내로 조정함에 있어서 적합하다. 그 때문에, 극저온하에 있어서도 부재간의 열팽창률차를 완화 가능한 유연성을 갖고 있고, 각 부재에의 추종성이 향상되기 때문에, 밀착성 및 냉열 사이클 신뢰성이 향상된다고 추정된다.

[0228] (SD2) 제2 열전도성 필러의 비표면적은 밀착성 향상의 관점에서, 5.91m^2/g 이상이 바람직하고, 8.00m^2/g 이상이 보다 바람직하고, 12.0m^2/g 이상이 더욱 바람직하고, 14.6m^2/g 이상이 더욱 바람직하고, 16.1m^2/g 이상이 특히 바람직하고, 19.5m^2/g 이상이 특히 바람직하다. 한편, (SD2) 제2 열전도성 필러의 비표면적은 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 590m^2/g 이하가 바람직하고, 120m^2/g 이하가 보다 바람직하고, 60.0m^2/g 이하가 더욱 바람직하고, 50.0m^2/g 이하가 더욱 바람직하고, 40.0m^2/g 이하가 특히 바람직하고, 30.0m^2/g 이하가 특히 바람직하다.

[0229] 상기와 같은 구성으로 함으로써, 입자경이 큰 필러끼리의 공극을 입자경이 작은 필러가 충전되기 때문에, 접합하는 부재에 있어서 발생한 열을 효율적으로 방열할 수 있어, 부재의 온도 상승에 기인하는 내부 응력을 저감시킬 수 있다고 생각된다. 덧붙여, 필름에 축적되는 열도 저감시킬 수 있어, 필름의 온도 상승에 의한 기계 물성 변화를 억제할 수 있다고도 추정된다.

[0230] (SD) 열전도성 필러의 비표면적은, 가스 흡착법에 의해 BET 비표면적을 측정함으로써 산출할 수 있다. 먼저 필름을 600 내지 900℃에서 가열하여 수지 등의 유기 성분을 열분해 및/또는 휘발시키고, 잔존한 (SD) 열전도성 필러의 질량을 측정한다. 이어서, 가스 분자를 흡착시켜 단분자 흡착량으로부터 BET 비표면적을 산출한다. 또한 상기 잔존한 (SD) 열전도성 필러를, TEM을 사용하여 촬상 및 해석하고, 필러의 1차 입자경을 측정함으로써, (SD1) 제1 열전도성 필러와 (SD2) 제2 열전도성 필러 중 어느 것에 상당하는지를 판별할 수 있다. 또한 상기 잔존한 (SD) 열전도성 필러가 (SD1) 제1 열전도성 필러와 (SD2) 제2 열전도성 필러의 혼합물이었을 경우, 건식 분급기 또는 습식 분급기를 사용하여 2종류의 필러를 구분함으로써, 각각의 비표면적을 측정할 수 있다.

[0231] (SD1) 제1 열전도성 필러의 함유 비율은, 밀착성 향상 및 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, (SD1) 제1 열전도성 필러 및 (SD2) 제2 열전도성 필러의 합계를 100체적%로 한 경우에 있어서, 40체적% 이상이 바람직하고, 50체적% 이상이 보다 바람직하고, 60체적% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, (SD1) 제1 열전도성 필러의 함유 비율은, 밀착성 향상 및 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 80체적% 이하가 바람직하고, 75체적% 이하가 보다 바람직하고, 70체적% 이하가 더욱 바람직하다.

[0232] (SD2) 제2 열전도성 필러의 함유 비율은, 밀착성 향상 및 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, (SD1) 제1 열전도성 필러 및 (SD2) 제2 열전도성 필러의 합계를 100체적%로 한 경우에 있어서, 20체적% 이상이 바람직하고, 25체적% 이상이 보다 바람직하고, 30체적% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, (SD1) 제1 열전도성 필러의 함유 비율은, 밀착성 향상 및 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 60체적% 이하가 바람직하고, 50체적% 이하가 보다 바람직하고, 40체적% 이하가 더욱 바람직하다.

[0233] 본 발명의 필름은, 기타 (SD) 열전도성 필러를 함유해도 된다. 기타 (SD) 열전도성 필러로서는, 예를 들어 카본 블랙 또는 알루미늄 입자, 마그네슘 입자, 은 입자, 아연 입자, 철 입자, 혹은 납 입자 등의 금속 필러를 들 수 있다.

[0234] 필름 중의 (SD) 열전도성 필러의 함유 비율은, 50체적% 이상이 바람직하고, 60체적% 이상이 보다 바람직하고, 70체적% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 필름 중의 (SD) 열전도성 필러의 함유 비율은, 90체적% 이하가 바람직하고, 85체적% 이하가 보다 바람직하고, 80체적% 이하가 더욱 바람직하다.

[0235] (SD) 열전도성 필러의 함유율은, 열중량 분석에 의해 측정하는 방법이나 그것과 동등한 방법을 사용하여 산출할 수 있다. 먼저 필름을 600 내지 900℃에서 가열하여 수지 등의 유기 성분을 열분해 및/또는 휘발시키고, 잔존

한 (SD) 열전도성 필러의 질량을 측정하고, 또한 차분으로부터, 수지 등의 유기 성분의 질량을 산출한다. 이어서, 얻어진 질량을 각각의 비중으로 제산함으로써, (SD) 열전도성 필러 및 수지 등의 유기 성분의 체적을 산출하는 방법을 들 수 있다.

[0236] <필름 중의 특정 원소의 함유량 및 특정 이온의 함유량>

[0237] 본 발명의 필름은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 이하의 (S1a), (S2a), (S3a), (S1b), (S2b) 및 (S3b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는 것이 바람직하다. 본 발명의 필름은 마찬가지의 관점에서, 이하의 (S1a), (S2a) 및 (S3a)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는 것이 보다 바람직하고, 이하의 (S1a), (S2a) 및 (S3a)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키고, 또한 이하의 (S1b), (S2b) 및 (S3b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는 것이 더욱 바람직하다. 이하의 (S1a)를 만족시키는 경우, 이하의 (S1b)를 만족시키는 것이 바람직하다. 이하의 (S2a)를 만족시키는 경우, 이하의 (S2b)를 만족시키는 것이 바람직하다. 이하의 (S3a)를 만족시키는 경우, 이하의 (S3b)를 만족시키는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 필름이 하기 (S1b)의 조건을 만족시키는 경우, 필름 중의 붕소 원소를 포함하는 이온에 의해 하기 (S1a)의 조건을 만족시키는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 필름이 하기 (S2b)의 조건을 만족시키는 경우, 필름 중의 인 원소를 포함하는 이온에 의해 하기 (S2a)의 조건을 만족시키는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 필름이 하기 (S3b)의 조건을 만족시키는 경우, 필름 중의 염화물 이온 및 브롬화물 이온에 의해 하기 (S3a)의 조건을 만족시킨다.

[0238] (S1a) 필름 중의 붕소 원소의 함유량이 5.0질량% 이하

[0239] (S2a) 필름 중의 인 원소의 함유량이 1,000질량ppm 이하

[0240] (S3a) 필름 중의 염소 원소 및 브롬 원소의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하

[0241] (S1b) 필름 중의 붕소 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계가 5.0질량% 이하

[0242] (S2b) 필름 중의 인 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계가 5,000질량ppm 이하

[0243] (S3b) 필름 중의 염화물 이온 및 브롬화물 이온의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하.

[0244] 상기와 같은 구성으로 하는 경우, 본 발명의 필름은, 이하의 (I) 및/또는 (II)를 함유하는 것이 바람직하다.

[0245] (I) 붕소 원소를 포함하는 성분, 인 원소를 포함하는 성분, 염소 원소를 포함하는 성분, 및 브롬 원소를 포함하는 성분으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상

[0246] (II) 붕소계 양이온을 포함하는 성분, 이하의 붕소계 음이온을 포함하는 성분, 인계 양이온을 포함하는 성분, 이하의 인계 음이온을 포함하는 성분, 및 이하의 할로겐 음이온을 포함하는 성분으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상

[0247] 붕소계 음이온: 붕산 이온, 보론산 이온, 보린산 이온, 테트라페닐붕산 이온, 테트라플루오로붕산 이온 및 트리플루오로붕산 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상

[0248] 인계 음이온: 인산 이온, 아인산 이온, 차아인산 이온 및 헥사플루오로인산 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상

[0249] 할로겐 음이온: 염화물 이온 및/또는 브롬화물 이온.

[0250] 필름 중의 붕소 원소의 함유량은, 0.010질량% 이상이 바람직하고, 0.030질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.050질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.070질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.10질량% 이상이 특히 바람직하다. 한편, 필름 중의 붕소 원소의 함유량은, 4.0질량% 이하가 바람직하고, 3.0질량% 이하가 보다 바람직하고, 2.0질량% 이하가 더욱 바람직하고, 1.0질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0251] 필름 중의 인 원소의 함유량은, 0.010질량ppm 이상이 바람직하고, 0.030질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 0.050질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.070질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.10질량ppm 이상이 특히 바람직하다. 한편, 필름 중의 인 원소의 함유량은, 500질량ppm 이하가 바람직하고, 300질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 50질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 30질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 10질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 5.0질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 3.0질량ppm 이하가 특히 바람직하고, 1.0질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0252] 필름 중의 염소 원소 및 브롬 원소의 함유량의 합계의 바람직한 범위도, 상한값 및 하한값 각각에 대하여 상기

인 원소의 함유량과 마찬가지이다.

[0253] 필름 중의 붕소 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계는, 0.010질량% 이상이 바람직하고, 0.030질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.050질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.070질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.10질량% 이상이 특히 바람직하다. 한편, 필름 중의 붕소 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계는, 4.0질량% 이하가 바람직하고, 3.0질량% 이하가 보다 바람직하고, 2.0질량% 이하가 더욱 바람직하고, 1.0질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0254] 필름 중의 인 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계는, 0.010질량ppm 이상이 바람직하고, 0.030질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 0.050질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.070질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.10질량ppm 이상이 특히 바람직하다. 한편, 필름 중의 인 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계는, 3,000질량ppm 이하가 바람직하고, 1,000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 500질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 300질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 50질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 30질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 10질량ppm 이하가 특히 바람직하고, 5.0질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0255] 필름 중의 염화물 이온 및 브롬화물 이온의 함유량의 합계는, 0.010질량ppm 이상이 바람직하고, 0.030질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 0.050질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.070질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.100질량ppm 이상이 특히 바람직하다. 한편, 필름 중의 염화물 이온 및 브롬화물 이온의 함유량의 합계는, 500질량ppm 이하가 바람직하고, 300질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 50질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 30질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 10질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 5.0질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 3.0질량ppm 이하가 특히 바람직하고, 1.0질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0256] 상기와 같은 구성으로 함으로써, 붕소 원소, 인 원소, 염소 원소 또는 브롬 원소가 접합하는 부재의 표면과 상호 작용을 한다고 생각된다. 붕소 원소는 빈 3p 궤도를 갖고 있고, 이 빈 궤도를 이용한 전자 수용에 의해, 부재의 표면으로부터의 배위 결합을 형성하기 쉽다고 생각된다. 또한 인 원소는 비공유 전자쌍을 갖고 있고, 또한 빈 원자 궤도인 3d 궤도를 이용한 효율적인 전자 공여에 의해, 부재의 표면에 대한 배위 결합을 형성하기 쉽다고 생각된다. 또한 염소 원소 및 브롬 원소는 비공유 전자쌍을 많이 갖고 있고, 이들 전자쌍을 이용한 전자 공여에 의해, 부재의 표면에 대한 배위 결합을 형성하기 쉽다고 생각된다. 이들의 작용에 의해, 극저온하에 있어서 부재의 계면에 있어서의 앵커로서 기능하기 때문에, 각 부재에의 추종성이 향상되어, 밀착성 및 냉열 사이클 신뢰성이 향상된다고 추정된다.

[0257] <필름 중의 불소 원소의 함유량 및 불화물 이온의 함유량>

[0258] 본 발명의 필름은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 이하의 (S3α) 및 (S3β)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는 것이 바람직하다. 본 발명의 필름은 마찬가지의 관점에서, 이하의 (S3α)의 조건을 만족시키는 것이 보다 바람직하고, 이하의 (S3α)의 조건을 만족시키고, 또한 이하의 (S3β)의 조건을 만족시키는 것이 더욱 바람직하다. 또한 본 발명의 필름이 하기 (S3β)의 조건을 만족시키는 경우, 필름 중의 불화물 이온에 의해 하기 (S3α)의 조건을 만족시킨다.

[0259] (S3α) 필름 중의 불소 원소의 함유량이 1,000질량ppm 이하

[0260] (S3β) 필름 중의 불화물 이온의 함유량이 1,000질량ppm 이하.

[0261] 상기와 같은 구성으로 하는 경우, 본 발명의 필름은, 이하의 (III) 및/또는 (IV)를 함유하는 것이 바람직하다.

[0262] (III) 불소 원소를 포함하는 성분

[0263] (IV) 불화물 이온을 포함하는 성분.

[0264] 필름 중의 불소 원소의 함유량은, 0.000질량ppm보다도 많은 것이 바람직하고, 0.010질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 0.030질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.050질량ppm 이상이 더욱 보다 바람직하고, 0.070질량ppm 이상이 특히 바람직하고, 0.10질량ppm 이상이 특히 바람직하다. 한편, 필름 중의 불소 원소의 함유량은, 500질량ppm 이하가 바람직하고, 300질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 50질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 30질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 10질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 5.0질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 3.0질량ppm 이하가 특히 바람직하고, 1.0질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0265] 필름 중의 불화물 이온의 함유량은, 0.000질량ppm보다도 많은 것이 바람직하고, 0.010질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 0.030질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.050질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.070질량ppm 이상이 특

히 바람직하고, 0.10질량ppm 이상이 특히 바람직하다. 한편, 필름 중의 불화물 이온의 함유량은, 500질량ppm 이하가 바람직하고, 300질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 50질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 30질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 10질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 5.0질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 3.0질량ppm 이하가 특히 바람직하고, 1.0질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0266] 불소 원소는 비공유 전자쌍을 많이 갖고 있고, 필름 중에 불소 원소를 함유함으로써, 이들 전자쌍을 이용한 전자 공여에 의해, 부재의 표면에 대한 배위 결합을 형성하기 쉽다고 생각된다.

[0267] 필름 중의 불소 원소의 함유량은 0.000질량ppm이어도 된다. 필름 중의 불화물 이온의 함유량도 0.000질량ppm이어도 된다. 필름 중의 불소 원소의 함유량 및/또는 불화물 이온의 함유량이 0.000질량ppm을 초과하는 경우, 본 발명의 필름은, (SA) 바인더 수지 혹은 (SD) 열전도성 필러가 구조 중에 불소 원자 혹은 불화물 이온을 갖거나, 또는 추가로 불소 원소를 포함하는 성분 및/또는 불화물 이온을 포함하는 성분을 함유하는 것이 바람직하다.

[0268] 본 발명의 필름이, (SB) 화합물 또는 (SC) 화합물을 함유하고, 또한 필름 중의 불소 원소의 함유량 및/또는 불화물 이온의 함유량이 0.000질량ppm을 초과하는 경우, 본 발명의 필름은, (SA) 바인더 수지, (SD) 열전도성 필러, (SB) 화합물, 혹은 (SC) 화합물이 구조 중에 불소 원자 혹은 불화물 이온을 갖거나, 또는 추가로 불소 원소를 포함하는 성분 및/또는 불화물 이온을 포함하는 성분을 함유하는 것이 바람직하다.

[0269] 필름 중에 있어서의, 구조 중에 불소 원자를 포함하는 화합물이나 불소 원소를 포함하는 성분 등의 함유량을 특정 수치 이하로 함으로써, 이들 성분 중의 불소 원소나 불화물 이온 또는 이들 성분에 유래하는 불소 원소를 포함하는 음이온의 함유량이 특정 수치 이하가 되기 때문에, 필름 중의 각 성분의 수소 결합이나 불소 원자의 전기 음성도 등에 의해, 접합하는 부재의 표면과의 국소적인 상호 작용이 향상된다고 추측된다. 또한 의도적으로 상기 성분의 함유량을 특정 수치 이하로 함으로써, 필름 중에 있어서의 분극 구조나 전하 밸런스가 제어되고, 냉열 사이클에 있어서 필름의 기계 물성에 악영향을 미치는 이온 성분 등의 영향을 억제할 수 있다고 생각된다. 이들의 작용에 의해, 극저온하에 있어서 부재의 계면에 있어서의 앵커로서 기능하기 때문에, 각 부재에의 추종성이 향상되어, 밀착성 및 냉열 사이클 신뢰성이 향상된다고 추측된다.

[0270] <필름 중의 백금 원소의 함유량 및 백금 원소를 포함하는 이온의 함유량>

[0271] 본 발명의 필름은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 이하의 (S4a) 및 (S4b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는 것이 바람직하다. 본 발명의 필름은 마찬가지의 관점에서, 이하의 (S4a)의 조건을 만족시키는 것이 보다 바람직하고, 이하의 (S4a)의 조건을 만족시키고, 또한 이하의 (S4b)의 조건을 만족시키는 것이 더욱 바람직하다. 또한 본 발명의 필름이 하기 (S4b)의 조건을 만족시키는 경우, 필름 중의 백금 원소를 포함하는 이온에 의해 하기 (S4a)의 조건을 만족시킨다.

[0272] (S4a) 필름 중의 백금 원소의 함유량이 1,000질량ppm 이하

[0273] (S4b) 필름 중의 백금 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계가 5,000질량ppm 이하.

[0274] 상기와 같은 구성으로 하는 경우, 본 발명의 필름은, 백금 원소를 포함하는 성분 및/또는 백금 양이온을 포함하는 성분을 함유하는 것이 바람직하다. 백금 원소를 포함하는 성분은, 백금 단체 또는 유기 백금 화합물이 바람직하다. 백금 양이온을 포함하는 성분은, 백금 할로겐화물, 백금 수산화물, 백금 알콕시드 화합물, 백금 킬레이트 화합물, 또는 백금 카르복실산염이 바람직하다.

[0275] 필름 중의 백금 원소의 함유량은, 0.010질량ppm 이상이 바람직하고, 0.030질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 0.050질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.070질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.10질량ppm 이상이 특히 바람직하다. 한편, 필름 중의 백금 원소의 함유량은, 500질량ppm 이하가 바람직하고, 300질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 50질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 30질량ppm 이하가 특히 바람직하고, 10질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0276] 필름 중의 백금 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계는, 0.010질량ppm 이상이 바람직하고, 0.030질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 0.050질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.070질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.10질량ppm 이상이 특히 바람직하다. 한편, 필름 중의 백금 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계는, 3,000질량ppm 이하가 바람직하고, 1,000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 500질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 300질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 100질량ppm 이하가 특히 바람직하고, 50질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0277] 상기와 같은 구성으로 함으로써, 백금 원소가 접합하는 부재의 표면에 배위하여, 극저온하에 있어서 부재의 계면에 있어서의 앵커로서 기능한다고 생각된다. 그 때문에, 각 부재에의 추종성이 향상되어, 밀착성 및 냉열 사

이클 신뢰성이 향상된다고 추정된다.

[0278] <필름 중의 특정한 규소 화합물의 함유량 및 환상 실리콘 화합물의 함유량>

[0279] 본 발명의 필름은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 이하의 (S5a) 및 (S5b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는 것이 바람직하다. 본 발명의 필름은 마찬가지의 관점에서, 이하의 (S5a)의 조건을 만족시키는 것이 보다 바람직하고, 이하의 (S5a)의 조건을 만족시키고, 또한 이하의 (S5b)의 조건을 만족시키는 것이 더욱 바람직하다.

[0280] (S5a) 필름 중의 규소 원자를 1 내지 2개 갖는 오르가노실란 화합물(이하, 「특정한 규소 화합물」)의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하

[0281] (S5b) 필름 중의 환상 실리콘 화합물의 함유량의 합계가 1,000질량ppm 이하.

[0282] 상기 특정한 규소 화합물은, 메틸기, 페닐기, 히드록시기, 에폭시기, 아미노기, 스티릴기, (메트)아크릴로일기, 비닐기 또는 알릴기를 갖는 것이 바람직하다.

[0283] 상기 환상 실리콘 화합물이 갖는 규소 원자수는, 4 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하다. 10 이상이 특히 바람직하다. 한편, 상기 규소 원자수는, 20 이하가 바람직하고, 16 이하가 보다 바람직하고, 12 이하가 더욱 바람직하다.

[0284] 상기 특정한 규소 화합물 및 환상 실리콘 화합물은, 알콕시기 및/또는 실라놀기를 갖는 것이 바람직하다. 상기 알콕시기 및 실라놀기의 수의 합계는, 1개 이상이 바람직하고, 2개 이상이 보다 바람직하고, 3개 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 알콕시기 및 실라놀기의 수의 합계는, 10개 이하가 바람직하고, 8개 이하가 보다 바람직하고, 6개 이하가 더욱 바람직하다.

[0285] 필름 중의 특정한 규소 화합물의 함유량의 합계는, 0.010질량ppm 이상이 바람직하고, 0.030질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 0.050질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.070질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.10질량ppm 이상이 특히 바람직하다. 한편, 필름 중의 특정한 규소 화합물의 함유량의 합계는, 500질량ppm 이하가 바람직하고, 300질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 50질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 30질량ppm 이하가 특히 바람직하고, 10질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0286] 필름 중의 환상 실리콘 화합물의 함유량의 합계는, 0.010질량ppm 이상이 바람직하고, 0.030질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 0.050질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.070질량ppm 이상이 더욱 바람직하고, 0.10질량ppm 이상이 특히 바람직하다. 한편, 필름 중의 환상 실리콘 화합물의 함유량의 합계는, 500질량ppm 이하가 바람직하고, 300질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 50질량ppm 이하가 더욱 바람직하고, 30질량ppm 이하가 특히 바람직하고, 10질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0287] 상기와 같은 구성으로 함으로써, 상기 특정한 규소 화합물이 부재 표면의 히드록시기 및/또는 실라놀기와 반응한다고 생각된다. 그 때문에, 극저온하에 있어서 부재의 계면에 있어서의 앵커로서 기능하기 때문에, 각 부재에의 추종성이 향상되어, 밀착성 및 냉열 사이클 신뢰성이 향상된다고 추정된다.

[0288] <가교제 또는 가교제에 유래하는 구조를 갖는 화합물>

[0289] 본 발명의 필름은, 가교제 또는 가교제에 유래하는 구조를 갖는 화합물(이하, 「가교제 등 화합물」)을 함유하는 것이 바람직하다. 가교제 등 화합물은 가교제여도 되고, 가교제에 유래하는 구조를 갖는 화합물이어도 된다. 가교제는 본 발명의 필름을 성막하기 위한 조성물 중 화합물이어도 된다. 가교제란, 수지 등과 반응 가능한 가교성기, 라디칼 중합성기, 양이온 중합성기 또는 음이온 중합성기를 갖는 화합물을 말한다.

[0290] 가교제 등 화합물은, 상술한 바와 같이 (SA) 바인더 수지와 가교 구조를 형성하는 화합물 또는 형성하고 있는 화합물이 바람직하다. 가교제는, 알콕시메틸기, 메틸올기, 옥세타닐기, 블록 이소시아네이트기, 스티릴기, 신나모일기, 말레이미드기, 나디이미드기, (메트)아크릴로일기, 비닐기 또는 알릴기를 적어도 2개 갖는 것이 바람직하다. 또한 가교제는 상기 (SB) 화합물과는 다른 화합물이며, 상기 (SB) 화합물과는 다른 에폭시기를 갖는 화합물이어도 된다.

[0291] 상기와 같은 가교제 등 화합물은, (SA) 바인더 수지와 형성하는 가교 구조에 의해, 필름의 기계 물성을 향상시킴에 있어서 적합하다. 또한 가교제에 유래하는 구조에 의한 각 부재에 대한 상호 작용 등에 의해, 밀착성 등이 향상된다고 추정된다.

[0292] <경화 촉진제 또는 경화 촉진제에 유래하는 구조를 갖는 화합물>

[0293] 본 발명의 필름은, 경화 촉진제 또는 경화 촉진제에 유래하는 구조를 갖는 화합물(이하, 「경화 촉진제 등 화합물」)을 함유하는 것이 바람직하다. 경화 촉진제 등 화합물은 경화 촉진제여도 되고, 경화 촉진제에 유래하는 구조를 갖는 화합물이어도 된다. 경화 촉진제는, 본 발명의 필름을 성막하기 위한 조성물 중 화합물이어도 된다. 경화 촉진제란, 상기 (SB) 화합물 또는 가교제의 반응을 촉진시키는 구조를 갖는 화합물을 말한다.

[0294] 경화 촉진제 등 화합물은, 상기 (SB) 화합물 또는 가교제와 가교 구조를 형성하는 화합물 또는 형성하고 있는 화합물이 바람직하다. 가교 구조는 반응에 의한 것이 바람직하고, 가열에 의한 것, 에너지선의 조사에 의한 것 등, 특별히 한정되는 것은 아니다. 경화 촉진제는, 이미다졸기, 다가 페놀 구조, 산무수물기, 히드라지드기, 머캅토기, 또는 루이스산-아민 착체 구조를 갖는 것이 바람직하다. 또한 경화 촉진제는 상기 (SC) 화합물과는 다른 화합물이며, 상기 (SC) 화합물과는 다른 아미노기를 갖는 화합물이어도 된다. 경화 촉진제는, 반응, 가열, 또는 에너지선의 조사에 의해 상기 치환기나 구조를 유리하는 잠재성 경화 촉진제도 바람직하다.

[0295] 상기와 같은 경화 촉진제 등 화합물은, (SB) 화합물 또는 가교제와 형성하는 가교 구조에 의해, 필름의 기계 물성을 향상시킴에 있어서 적합하다. 또한 경화 촉진제에 유래하는 구조에 의한 각 부재에 대한 상호 작용 등에 의해, 밀착성 등이 향상된다고 추정된다.

[0296] 경화 촉진제는, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 실리콘 구조 및/또는 실록산 구조를 가지며, 또한 실리콘 구조 또는 실록산 구조에 있어서의 규소 원자에 결합하는, 적어도 2개의 알킬렌기를 갖고, 또한 산무수물기를 갖는 화합물(이하, 「특정한 산무수물 화합물」)이 바람직하다.

[0297] 특정한 산무수물 화합물이 갖는 실리콘 구조 및 실록산 구조는, 적어도 2개의 알킬렌기에 결합되어 있고, 이들 알킬렌기를 개재한 2가 이상의 구조인 것이 바람직하다. 특정한 산무수물 화합물이 갖는 규소 원자수는, 5 이상이 바람직하고, 10 이상이 보다 바람직하고, 15 이상이 더욱 바람직하고, 20 이상이 특히 바람직하다. 한편, 특정한 산무수물 화합물이 갖는 규소 원자수는, 30 이하가 바람직하다. 특정한 산무수물 화합물에 있어서의 실리콘 구조는, 디알킬실리콘 구조 및/또는 모노알킬실리콘 구조가 바람직하다. 특정한 산무수물 화합물에 있어서의 실록산 구조는, 모노알킬실록산 구조가 바람직하다.

[0298] 상기와 같은 특정한 산무수물 화합물은, 실리콘 구조 또는 실록산 구조에 유래하는 유연 골격에 의해, -50℃에서의 전단 변형을 0.70 내지 20의 범위 내로 조정, 및/또는 -50℃에서의 탄성률을 0.10 내지 200MPa의 범위 내로 조정함에 있어서 적합하다.

[0299] <기타 화합물 또는 기타 화합물에 유래하는 구조를 갖는 화합물>

[0300] 본 발명의 필름은, 기타 화합물 또는 기타 화합물에 유래하는 구조를 갖는 화합물을 함유해도 된다. 이들 화합물은 기타 화합물이어도 되고, 기타 화합물에 유래하는 구조를 갖는 화합물이어도 된다. 기타 화합물은 본 발명의 필름을 성막하기 위한 조성물 중 화합물이어도 된다. 기타 화합물은, 금속 알콕시드 화합물, 금속 킬레이트 화합물 또는 계면 활성제가 바람직하다.

[0301] 금속 알콕시드 화합물 및 금속 킬레이트 화합물은, 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 마그네슘, 아연, 인듐, 주석 또는 구리를 주성분의 원소로서 포함하는 것이 바람직하다. 상기와 같은 금속 알콕시드 화합물 및 금속 킬레이트 화합물은, (SA) 바인더 수지, (SB) 화합물 또는 가교제와 형성하는 가교 구조에 의해, 필름의 기계 물성을 향상시킴에 있어서 적합하다. 또한 이들 화합물이 부재의 계면에 있어서의 앵커로서 기능하기 때문에, 밀착성 등이 향상된다고 추정된다.

[0302] 계면 활성제는, 불소 수지계 계면 활성제, 실리콘계 계면 활성제 또는 아크릴 수지계 계면 활성제가 바람직하다. 상기와 같은 계면 활성제는, 필름의 표면에 있어서의 돌기 억제에 의해, 필름의 표면에 다른 부재를 접합함에 있어서 적합하다. 이러한 표면에 있어서의 돌기 억제에 의해, 다른 부재와의 접지 면적의 증가나 상호 작용 등에 의해, 밀착성 등이 향상된다고 추정된다.

[0303] <용제>

[0304] 본 발명의 필름은, 후술하는 반경화 상태(B 스테이지)인 경우, 용제의 일부가 잔존하여도 된다. 용제는, 본 발명의 필름을 성막하기 위한 조성물 중 용제 일부가 잔존하여도 된다. 용제는, 알코올성 수산기, 카르보닐기, 에스테르 결합, 아미드 결합, 또는 적어도 3개의 에테르 결합을 갖는 화합물이 바람직하다.

[0305] <본 발명의 필름의 제조 방법>

[0306] 본 발명의 필름을 성막하기 위한 조성물의 제조 방법에 대하여 예시한다. 수지, 각종 첨가제, 필러 성분 및 용제를 첨가하고, 교반기나 혼련기 등을 사용하여 혼합한 후, 비즈 밀이나 3개 롤 밀 등으로 혼합하는 방법을 들 수 있다.

[0307] 본 발명의 필름의 제조 방법에 대하여 예시한다. 후술하는 지지체 상에, 도포나 인쇄 등의 방법으로 조성물의 도막을 성막한 후, 필요에 따라서 도막을 감압 건조시켜 용제를 증류 제거시키고, 이어서 도막을 40 내지 150℃에서 가열하는 방법을 들 수 있다. 그 후, 필요에 따라서 성막한 필름 상에 후술하는 보호 필름을 적층해도 된다.

[0308] <필름의 물성값>

[0309] 본 발명의 필름의 제1 양태는, -50℃에서의 탄성률이 0.10 내지 200MPa인 것이 바람직하다. 본 발명의 필름의 제2 양태는, -50℃에서의 탄성률이 0.10 내지 200MPa이다. 본 발명의 필름에 있어서 -50℃에서의 탄성률은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 0.10MPa 이상이 바람직하고, 0.30MPa 이상이 보다 바람직하고, 0.50MPa 이상이 더욱 바람직하고, 0.70MPa 이상이 더욱 바람직하고, 1.0MPa 이상이 특히 바람직하다. 한편, 상기 -50℃에서의 탄성률은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 200MPa 이하가 바람직하고, 130MPa 이하가 보다 바람직하고, 100MPa 이하가 더욱 바람직하다. 또한 상기 -50℃에서의 탄성률은, 50MPa 이하가 바람직하고, 30MPa 이하가 보다 바람직하고, 10MPa 이하가 더욱 바람직하고, 5.0MPa 이하가 특히 바람직하다.

[0310] 상기와 같은 구성으로 함으로써, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 저탄성률화에 의해, 필름이 접합하는 부재간의 열팽창률차에 기인하는 내부 응력을 저감시킬 수 있고, 각 부재에의 추종성이 향상되기 때문에, 밀착성 및 냉열 사이클 신뢰성이 향상된다고 추정된다.

[0311] 본 발명의 필름은, 25℃에서의 열전도율이 0.10 내지 5.0W/(m·K)이다. 본 발명의 필름에 있어서 25℃에서의 열전도율은, 밀착성 향상 및 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 0.30W/(m·K) 이상이 바람직하고, 0.50W/(m·K) 이상이 보다 바람직하고, 0.70W/(m·K) 이상이 더욱 바람직하고, 1.0W/(m·K) 이상이 특히 바람직하다. 한편, 상기 25℃에서의 열전도율은 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 4.0W/(m·K) 이하가 바람직하고, 3.0W/(m·K) 이하가 보다 바람직하고, 2.5W/(m·K) 이하가 더욱 바람직하고, 2.0W/(m·K) 이하가 특히 바람직하다.

[0312] 본 발명의 필름의 제1 양태는, -50℃에서의 전단 변형이 0.70 내지 20이다. 본 발명의 필름의 제2 양태는, -50℃에서의 전단 변형이 0.70 내지 20인 것이 바람직하다. 본 발명의 필름에 있어서 -50℃에서의 전단 변형은 -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 1.0 이상이 바람직하고, 1.5 이상이 보다 바람직하고, 2.0 이상이 더욱 바람직하고, 2.5 이상이 특히 바람직하다. 한편, 상기 -50℃에서의 전단 변형은 -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 17 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하고, 12 이하가 더욱 바람직하고, 10 이하가 특히 바람직하다.

[0313] 상기와 같은 구성으로 함으로써, 극저온하에 있어서도 부재간의 열팽창률차를 완화 가능한 유연성을 갖고 있고, 각 부재에의 추종성이 향상되기 때문에, 밀착성 및 냉열 사이클 신뢰성이 향상된다고 추측된다.

[0314] 본 발명의 필름의 두께는 밀착성 향상의 관점에서, 5.0㎛ 이상이 바람직하고, 20㎛ 이상이 보다 바람직하고, 50㎛ 이상이 더욱 바람직하고, 100㎛ 이상이 더욱 바람직하고, 150㎛ 이상이 특히 바람직하다. 한편, 본 발명의 필름의 두께는 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 500㎛ 이하가 바람직하고, 400㎛ 이하가 보다 바람직하고, 350㎛ 이하가 더욱 바람직하고, 300㎛ 이하가 특히 바람직하다.

[0315] <적층체>

[0316] 이하, 본 발명의 적층체에 대하여 설명한다. 또한 본 발명의 적층체라 기재하는 경우, 본 발명의 필름을 갖는 본 발명의 적층체의 제1 양태 및 제3 양태에 대하여 공통되는 기재이다. 한편, 특정한 양태의 적층체에 대하여 설명하는 경우, 본 발명의 적층체의 제1 양태 등이라 기재한다. 단, 본 발명은 이하의 각 실시 형태에 한정되는 것은 아니며, 발명의 목적을 달성할 수 있으며, 또한 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위 내에 있어서의 다양한 변경은 당연히 있을 수 있다.

[0317] <반경화 상태인 필름 및 적층체>

[0318] 본 발명의 필름에 있어서 25℃에서의 탄성률은 밀착성 향상의 관점에서, 0.010MPa 이상이 바람직하고, 0.050MPa 이상이 보다 바람직하고, 0.10MPa 이상이 더욱 바람직하고, 0.30MPa 이상이 특히 바람직하다. 한편, 상기 25℃에서의 탄성률은 밀착성 향상의 관점에서, 1.0MPa 이하가 바람직하고, 0.70MPa 이하가 보다 바람직하고, 0.50MPa 이하가 더욱 바람직하다.

[0319] 본 발명의 필름은 밀착성 향상의 관점에서, 반경화 상태(B 스테이지)인 것이 바람직하다. 반경화 상태란, 가교 구조를 형성하고 있지 않거나, 일부 반응에 의해 가교 구조가 형성되어 있지만, 막이 유동성을 갖고 있는 것, 또한 그 상태를 말한다. 예를 들어, 기판 등에 도포한 후, 도막을 감압 건조시켜 용제를 증류 제거시킨 상태, 또는 도막을 40 내지 150℃에서 가열하여 건조시킨 상태를 들 수 있고, 유기 용제 또는 알칼리 용액에 가용인 상태를 말한다.

[0320] 본 발명의 적층체의 제1 양태는, 지지체 및 본 발명의 필름을 갖는 적층체이며, 본 발명의 필름이 지지체 상에 배치되어 있는, 적층체이다. 본 발명의 적층체의 제1 양태는, 필름의 25℃에서의 탄성률이 0.010 내지 1.0MPa인 것이 바람직하고, 필름이 반경화 상태인 것이 바람직하다.

[0321] 상기와 같은 구성으로 하는 것이, 밀착성 향상 및 핸들링성의 관점에서 적합하고, 필름을 후술하는 베이스 부재 상 또는 세라믹스 유전체 부재 상에 배치하기에 적합하다.

[0322] <지지체>

[0323] 본 발명의 적층체의 제1 양태는, 지지체를 갖는다. 지지체는, 필름과의 밀착성 향상, 플렉시블성 및 핸들링성의 관점에서, 플렉시블 기판이 바람직하다. 플렉시블 기판은, 폴리이미드 기판, 폴리페닐렌술피드 기판, 실리콘 기판, 아크릴 수지 기판, 에폭시 수지 기판, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판, 폴리부틸렌테레프탈레이트 기판, 폴리에틸렌나프탈레이트 기판 또는 폴리카르보네이트 기판이 바람직하다. 지지체는 리지드 기판이어도 된다. 리지드 기판으로서는, 예를 들어 유리 기판, 석영 기판, 수정 기판 또는 사파이어 기판을 들 수 있다. 지지체의 필름측의 표면은, 필름과의 밀착성 향상 및 박리성 향상의 관점에서, 실란 커플링제 등의 표면 처리가 되어 있어도 된다. 지지체의 두께는 핸들링성의 관점에서, 10 내지 200㎛가 바람직하다.

[0324] 본 발명의 적층체의 제1 양태는, 핸들링성 향상 및 필름의 표면 보호의 관점에서, 제1 지지체, 본 발명의 필름 및 제2 지지체를 이 순으로 갖는 적층체인 것이 바람직하다. 또한 제1 지지체와 제2 지지체의 두께가 다른 것이 바람직하다.

[0325] 제1 지지체 및 제2 지지체의 예시 및 바람직한 기재도, 각각 상기 지지체와 마찬가지이다. 제2 지지체는 보호 필름인 것이 바람직하고, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리에스테르 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름 또는 폴리에틸렌나프탈레이트 필름이 바람직하다. 제2 지지체는 핸들링성의 관점에서, 필름과의 접착력이 작은 것이 바람직하다.

[0326] <적층체의 실시 형태 1>

[0327] 적층체의 실시 형태 1의 일 구성예에 있어서의 모식적 단면도를 도 1에 나타낸다. 도 1에 나타내는 적층체(100A)는, 제1 지지체(10), 본 발명의 필름(30) 및 제2 지지체(20)를 이 순으로 갖는 적층체이다. 제1 지지체(10) 및 제2 지지체(20)는 상기한 바와 같다. 필름(30)은 본 발명의 필름이며, 반경화 상태(B 스테이지)인 것이 바람직하다. 필름(30)은 본 발명의 필름을 성막하기 위한 조성물로부터 성막한 층이 바람직하다.

[0328] <조성물의 경화물인 필름 및 적층체>

[0329] 본 발명의 필름은, 조성물의 경화물인 것이 바람직하다. 조성물은, 본 발명의 필름을 성막하기 위한 조성물이 바람직하다. 경화란, 반응에 의해 가교 구조가 형성되어, 막의 유동성이 없어지는 것, 또한 그 상태를 말한다. 반응은, 가열에 의한 것, 에너지선의 조사에 의한 것 등, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 가열에 의한 것이 바람직하다. 가열에 의해 가교 구조가 형성되어, 막의 유동성이 없어진 상태를 열경화라고 한다.

[0330] 가열 조건으로서는, 예를 들어 150 내지 500℃에서 5 내지 300분간 가열하는 등의 조건이다. 가열 방법으로서는, 예를 들어 오븐, 핫 플레이트, 적외선, 플래시 어닐 장치 또는 레이저 어닐 장치를 사용하여 가열하는 방법을 들 수 있다. 처리 분위기로서는, 예를 들어 공기, 산소, 질소, 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤 혹은 크세논 분위기 하, 산소를 1.0질량ppm 이상 10,000질량ppm 미만(0.00010질량% 이상 1.0질량% 미만) 함유하는 가스 분위기 하, 산소를 10,000질량ppm(1.0질량%) 이상 함유하는 가스 분위기 하 또는 진공 하를 들 수 있다.

[0331] 본 발명의 필름은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서도 부재끼리를 접합하는 높은 밀착성과, 높은 냉열 사이클 신뢰성을 겸비하는 것이 가능하다. 그 때문에 본 발명의 필름은, 0℃ 이하의 온도에서의 기판 처리 공정에 사용되는 것이 바람직하고, 0℃ 이하의 온도에서 기판 처리 공정을 행하는 적층체의 형성에 사용되는 것이 보다 바람직하다. 적층체가 사용되는 기판 처리 공정의 온도는, -20℃가 더욱 바람직하고, -40℃ 이하가 더욱 바람직하고, -50℃ 이하가 더욱 바람직하고, -60℃ 이하가 특히 바람직하다. 한편, 상기 기판 처리 공정의 온도는, -150℃ 이상이 바람직하고, -100℃ 이상이 보다 바람직하고, -80℃ 이상이 더욱 바람직하다. 기판 처리 공정은, 스퍼터링, 증착, 화학 기상 증착, 이온 주입, 에칭, 애싱, 노광 및 검사로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상이 바람직하다.

[0332] 또한 본 발명의 필름은, 0℃를 초과하는 온도에서의 기판 처리 공정에 사용해도 되고, 0℃를 초과하는 온도에서 기판 처리 공정을 행하는 적층체의 형성에 사용해도 된다. 그 경우, 적층체가 사용되는 기판 처리 공정의 온도는, 20℃ 이상이 바람직하고, 40℃ 이상이 보다 바람직하고, 60℃ 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 기판 처리 공정의 온도는, 150℃ 이하가 바람직하고, 100℃ 이하가 보다 바람직하고, 80℃ 이하가 더욱 바람직하다.

[0333] 필름은, 복수의 관통 구멍을 갖는 것이 바람직하다. 관통 구멍의 가공 방법은, 펀치 홀법, 프레스 가공법, 레이저 가공법, 레이저 다이렉트 이미징법, 레이저 다이렉트 스트럭처링법, 인쇄법, 잉크젯법, 에칭법 또는 포토리소그래피법이 바람직하다.

[0334] 본 발명의 적층체의 제2 양태는, 베이스 부재, 본 발명의 필름 및 세라믹스 유전체 부재를 이 순으로 갖는 적층체이며, 베이스 부재와 세라믹스 유전체 부재의 열팽창 계수가 다른, 적층체이다. 본 발명의 적층체의 제2 양태는, 필름이 조성물의 경화물인 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 적층체의 제2 양태는, 필름의 25℃에서의 탄성률이 0.010 내지 1.0MPa인 것도 바람직하고, 필름이 반경화 상태인 것도 바람직하다.

[0335] 상기와 같은 구성으로 하는 것이, 베이스 부재와 세라믹스 부재를 접합하는 경우에 있어서의 밀착성 향상의 관점에서 적합하고, 베이스 부재와 세라믹스 유전체 부재와의 열팽창 계수가 다른 경우에도 부재의 박리 억제 효과가 현저해진다.

[0336] 베이스 부재와 세라믹스 유전체 부재의 열팽창 계수 차는, 밀착성 향상 및 기판 처리 공정에서의 방열 효율의 관점에서, 1.0ppm/K 이상이 바람직하고, 5.0ppm/K 이상이 보다 바람직하고, 10ppm/K 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 열팽창 계수 차는 30ppm/K 이하가 바람직하고, 25ppm/K 이하가 보다 바람직하고, 20ppm/K 이하가 더욱 바람직하다.

[0337] <적층체가 갖는 필름 중의 특정 원소 함유량 및 특정 이온 함유량>

[0338] 본 발명의 적층체가 갖는 필름은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 본 발명의 필름과 마찬가지로 상기 (S1a), (S2a), (S3a), (S1b), (S2b) 및 (S3b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는 것이 바람직하다. 상기와 같은 구성으로 하는 경우, 본 발명의 적층체가 갖는 필름은, 본 발명의 필름과 마찬가지로 상기 (I) 및/또는 (II)를 함유하는 것이 바람직하다.

[0339] 적층체가 갖는 필름 중의 붕소 원소의 함유량의 바람직한 범위, 인 원소의 함유량의 바람직한 범위, 그리고 염소 원소 및 브롬 원소의 함유량의 합계의 바람직한 범위도, 각각 본 발명의 필름과 마찬가지이다. 적층체가 갖는 필름 중의 붕소 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계의 바람직한 범위, 인 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계의 바람직한 범위, 그리고 염화물 이온 및 브롬화물 이온의 함유량의 합계의 바람직한 범위도, 각각 상기와 마찬가지이다.

[0340] 본 발명의 적층체가 갖는 필름은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 본 발명의 필름과 마찬가지로 상기 (S4a) 및 (S4b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는 것이 바람직하다. 상기와 같은 구성으로 하는 경우, 본 발명의 적층체가 갖는 필름은, 본 발명의 필름과 마찬가지로 백금 원소를 포함하는 성분 및/또는 백금 양이온을 포함하는 성분을 함유하는 것이 바람직하다.

[0341] 적층체가 갖는 필름 중의 백금 원소의 함유량의 바람직한 범위도 본 발명의 필름과 마찬가지이다. 적층체가 갖는 필름 중의 백금 원소를 포함하는 이온의 함유량의 합계의 바람직한 범위도 본 발명의 필름과 마찬가지이다.

[0342] <적층체가 갖는 필름 중의 특정한 규소 화합물의 함유량 및 환상 실리콘 화합물의 함유량>

[0343] 본 발명의 적층체가 갖는 필름은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서의 밀착성 향상과 냉열 사이클 신뢰성 향상의 관점에서, 본 발명의 필름과 마찬가지로 상기 (S5a) 및 (S5b)의 조건 중 적어도 하나를 만족시키는 것이 바람직하다. 상기와 같은 구성으로 하는 경우, 특정한 규소 화합물 및 환상 실리콘 화합물에 관한 예시 및 바람직한

기재도, 마찬가지로 상기한 바와 같다.

[0344] 적층체가 갖는 필름 중의 특정한 규소 화합물의 함유량의 합계의 바람직한 범위 및 환상 실리콘 화합물의 함유량의 합계의 바람직한 범위도, 각각 상기와 마찬가지이다.

[0345] <베이스 부재>

[0346] 본 발명의 적층체의 제2 양태는, 베이스 부재를 갖는다. 베이스 부재는, 금속 및 각종 복합 재료로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 상기 금속은, 알루미늄, 티타늄 또는 그들의 합금이 바람직하다. 상기 복합 재료는, 탄화규소를 주성분으로서 포함하는 다공질 세라믹스에, 알루미늄을 주성분으로서 포함하는 알루미늄 합금을 용융시켜 가압 침투시킨 것이 바람직하다. 상기 복합 재료 중의 알루미늄 합금은 규소 또는 마그네슘을 포함해도 되고, 기타 원소를 포함해도 된다.

[0347] <세라믹스 유전체 부재>

[0348] 본 발명의 적층체의 제2 양태는, 세라믹스 유전체 부재를 갖는다. 세라믹스 유전체 부재는, 소결 세라믹에 의한 평판상의 기재가 바람직하다. 세라믹스 유전체 부재는, 기계 강도, 내마모성, 내플라스마성, 열전도성 및 절연성의 관점에서, 산화알루미늄(알루미나: Al_2O_3), 질화알루미늄, 탄화규소, 질화규소 및 산화이트륨(이트리아: Y_2O_3)으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상을 포함하는 것이 바람직하고, 산화알루미늄 또는 질화알루미늄을 주성분으로서 포함하는 것이 보다 바람직하다. 또한 주성분이란, 구성 성분에 있어서 질량을 기준으로 하여 가장 많이 포함되는 성분을 말한다.

[0349] <적층체의 실시 형태 2>

[0350] 적층체의 실시 형태 2의 일 구성예에 있어서의 모식적 단면도를 도 2에 나타낸다. 도 2에 나타내는 적층체(200A)는, 베이스 부재(40), 본 발명의 필름(60) 및 세라믹스 유전체 부재(50)를 이 순으로 갖는 적층체이다. 베이스 부재(40) 및 세라믹스 유전체 부재(50)는 상기한 바와 같다. 필름(60)은 본 발명의 필름이며, 조성물의 경화물인 것이 바람직하다. 필름(60)은 본 발명의 필름을 성막하기 위한 조성물로부터 성막한 층이 바람직하다.

[0351] <적층체를 구비하는 정전 척>

[0352] 본 발명의 정전 척은, 본 발명의 필름을 갖는 적층체를 구비한다. 또한 본 발명의 필름은, -50℃ 정도의 극저온하에 있어서도 부재끼리를 접합하는 높은 밀착성과, 높은 냉열 사이클 신뢰성을 겸비하는 것이 가능하다. 따라서, 본 발명의 필름은, 0℃ 이하의 온도에서의 기판 처리 공정에 사용되는 것이 바람직하고, 0℃ 이하의 온도에서의 기판 처리 공정에서의 정전 척의 형성에 사용되는 것이 보다 바람직하다. 즉, 본 발명의 필름은 정전 척의 용도에 있어서 적합하다. 또한 본 발명의 필름은 0℃ 이하에서 사용되는 정전 척의 용도에 있어서 특히 적합하며, 또한 -50℃ 이하에서 사용되는 정전 척의 용도에 있어서 특히 적합하다. 정전 척이 사용되는 기판 처리 공정의 온도의 바람직한 범위도, 각각 상기 적층체가 사용되는 기판 처리 공정의 온도와 마찬가지이다. 기판 처리 공정은, 스퍼터링, 증착, 화학 기상 증착, 이온 주입, 에칭, 애싱, 노광 및 검사로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상이 바람직하다.

[0353] 또한 본 발명의 필름은, 0℃를 초과하는 온도에서의 기판 처리 공정에 사용해도 개의치 않고, 0℃를 초과하는 온도에서의 기판 처리 공정에 있어서의 정전 척의 형성에 사용해도 된다. 그 경우, 정전 척이 사용되는 기판 처리 공정의 온도의 바람직한 범위도, 각각 상기 적층체가 사용되는 기판 처리 공정의 온도와 마찬가지이다.

[0354] <적층체를 구비하는 물품>

[0355] 본 발명의 적층체는, 각종 물품에 적용 가능하다. 관계되는 물품으로서는, 본 발명의 적층체를 구비하는 정전 척을 구비하는 것이 바람직하다. 상기와 같은 적층체를 구비하는 물품 또는 정전 척을 구비하는 물품으로서는, 예를 들어 전자 장치, 이동체, 건조물 또는 창 등을 들 수 있다. 전자 장치로서는, 예를 들어 표시 장치, 반도체 장치, 금속 피복 적층판, 산업용 장치, 의료용 장치 또는 건축용 장치 등을 들 수 있다. 이동체로서는, 예를 들어 차량, 철도, 비행기 또는 중기 등을 들 수 있다. 건조물로서는, 예를 들어 주거, 점포, 오피스, 빌딩 또는 공장 등을 들 수 있다. 창으로서는, 예를 들어 전자 장치 창, 이동체 창 또는 건조물 창 등을 들 수 있다.

[0356] <적층체를 구비하는 플라스마 처리 장치>

[0357] 본 발명의 플라스마 처리 장치는, 플라스마 발생원 및 본 발명의 적층체를 구비한다. 본 발명의 플라스마 처리 장치는, 플라스마 발생원 및 본 발명의 적층체를 구비하는 정전 척을 구비하는 것이 바람직하다. 이러한 구성으로 하는 것이, 에칭 공정에 있어서의 애스펙트비 향상과 프로세스 타임 삭감의 관점에서 적합하고, 3D-NAND 메모리 등의 고밀도화 · 고집적화에 바람직하게 사용된다.

[0358] 본 발명의 플라스마 처리 장치는, 진공 챔버 내에 마련된 적층체(바람직하게는 정전 척) 상에 반도체 웨이퍼 등의 피처리 기판을 적재하고, 진공 환경 하에서 고주파 전압을 인가함으로써 플라스마를 발생시켜 에칭 등을 행하는 장치이다. 플라스마 처리 장치에 있어서의 정전 척은, 히터 전극 및 정전 전극이 내장된 세라믹 유전체 부재와, 내부에 냉매 유로가 형성된 냉각 플레이트인 베이스 부재를, 필름으로 접합한 적층체이다.

[0359] 플라스마 처리 장치에는, 진공 챔버의 내부에 반도체 웨이퍼를 설치하는 적재대가 마련되어 있고, 적재대는 주로, 정전 척과 정전 척의 온도를 제어하는 냉각기로 구성된다. 근년, 반도체 장치의 제조에 있어서 고가공 정밀도가 요구되고 있으며, 고애스펙트비의 비아 형성에서는 -30℃ 이하의 극저온에서의 에칭 가공이 필요해진다. 그 때문에, 냉각 플레이트인 베이스 부재를 -30℃ 이하로 냉각시켜 세라믹 유전체 부재를 냉각시킬 필요가 있고. 이들을 접합하는 본 발명의 필름은, 양쪽 부재의 계면에 있어서의 열저항을 저감시킬 수 있기 때문에, 냉각 효율 향상이 가능해진다.

[0360] <필름을 구비하는 물품 및 적층체를 구비하는 물품>

[0361] 본 발명의 필름을 구비하는 물품 및 본 발명의 필름을 갖는 적층체는, 정전 척 이외의 용도에 사용하는 경우에 있어서도 적합하다. 기타 용도는, 상기에 예시한 물품 이외에도, 예를 들어 진공 척을 들 수 있다.

[0362] <적층체의 제조 방법>

[0363] 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 베이스 부재를 배치하는 공정, 본 발명의 필름을 배치하는 공정, 및 세라믹스 유전체 부재를 배치하는 공정을 갖는 적층체의 제조 방법이다.

[0364] 본 발명의 필름을 배치하는 공정은, 베이스 부재를 배치하는 공정 후가 바람직하고, 베이스 부재 상에 배치하는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 베이스 부재를 배치하는 공정 후, 본 발명의 필름을 배치하는 공정을 가지며, 또한 본 발명의 필름을 배치하는 공정 후, 세라믹스 유전체 부재를 배치하는 공정이 바람직하다.

[0365] 본 발명의 필름을 배치하는 공정은, 세라믹스 유전체 부재를 배치하는 공정 후도 바람직하고, 세라믹스 유전체 부재 상에 배치하는 것도 바람직하다. 즉, 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 세라믹스 유전체 부재를 배치하는 공정 후, 본 발명의 필름을 배치하는 공정을 가지며, 또한 본 발명의 필름을 배치하는 공정 후, 베이스 부재를 배치하는 공정도 바람직하다.

[0366] <베이스 부재를 배치하는 공정>

[0367] 베이스 부재를 배치하는 공정은, 베이스 부재를 물품에 배치하는 공정이 바람직하고, 물품에 고정된 베이스 부재를 배치하는 공정도 바람직하다. 베이스 부재를 배치하는 공정이, 본 발명의 필름을 배치하는 공정 후의 경우, 본 발명의 필름 상에 배치하는 것이 바람직하다. 또한 베이스 부재를 배치하는 공정은, 지지체 상에 베이스 부재를 형성하고, 지지체를 갖는 베이스 부재를 배치한 후, 베이스 부재로부터 지지체를 박리하는 공정도 바람직하다. 지지체를 갖는 베이스 부재는, 접착제 등으로 접합하여 배치되어 있는 것이 바람직하다.

[0368] 물품으로서는, 예를 들어 전자 장치, 이동체, 건조물 또는 창 등을 들 수 있다. 전자 장치로서는, 예를 들어 표시 장치, 반도체 장치, 금속 피복 적층판, 산업용 장치, 의료용 장치 또는 건축용 장치 등을 들 수 있다. 이동체로서는, 예를 들어 차량, 철도, 비행기 또는 중기 등을 들 수 있다. 건조물로서는, 예를 들어 주거, 점포, 오피스, 빌딩 또는 공장 등을 들 수 있다. 창으로서는, 예를 들어 전자 장치 창, 이동체 창 또는 건조물 창 등을 들 수 있다.

[0369] 베이스 부재는, 시판되고 있는 금속 부재여도 된다. 베이스 부재를 배치하는 공정은, 시판되고 있는 금속 부재를 베이스 부재로서 물품에 배치하는 공정이어도 된다.

[0370] <세라믹스 유전체 부재를 배치하는 공정>

[0371] 세라믹스 유전체 부재를 배치하는 공정은, 세라믹스 유전체 부재를 물품에 배치하는 공정이 바람직하다. 세라믹스 유전체 부재를 배치하는 공정이, 본 발명의 필름을 배치하는 공정 후의 경우, 본 발명의 필름 상에 배치하는 것이 바람직하다. 또한 세라믹스 유전체 부재를 배치하는 공정은, 지지체 상에 세라믹스 유전체 부재를 형

성하고, 지지체를 갖는 세라믹스 유전체 부재를 배치한 후, 세라믹스 유전체 부재로부터 지지체를 박리하는 공정도 바람직하다. 지지체를 갖는 세라믹스 유전체 부재는, 접착제 등으로 접합하여 배치되어 있는 것이 바람직하다. 물품으로서는, 예를 들어 상기 베이스 부재에서 예시한 물품을 들 수 있다.

[0372] 세라믹스 유전체 부재는, 시판되고 있는 세라믹스 부재여도 된다. 세라믹스 유전체 부재를 배치하는 공정은, 시판되고 있는 세라믹스 부재를 세라믹스 유전체 부재로서 물품에 배치하는 공정이어도 된다.

[0373] <필름을 배치하는 공정>

[0374] 본 발명의 필름을 배치하는 공정은, 본 발명의 필름을 열 압착하여 접합하는 공정이 바람직하고, 베이스 부재 상에 열 압착하여 접합하는 것이 바람직하다. 마찬가지로, 세라믹스 유전체 부재 상에 열 압착하여 접합하는 것도 바람직하다. 또한 상기 베이스 부재를 배치하는 공정은, 본 발명의 필름 상에 열 압착하여 접합하는 것도 바람직하다. 마찬가지로, 상기 세라믹스 유전체 부재를 배치하는 공정은, 본 발명의 필름 상에 열 압착하여 접합하는 것도 바람직하다. 열 압착하여 접합하는 방법은, 열 프레스 처리, 열 라미네이트 처리 또는 열 진공 라미네이트 처리가 바람직하다.

[0375] 제1 지지체 및 제2 지지체를 갖는 본 발명의 필름을 사용하는 경우, 제2 지지체를 박리한 후, 본 발명의 필름을 배치하는 것이 바람직하다. 제1 지지체는, 본 발명의 필름을 배치한 후에 박리해도 되고, 또한 본 발명의 필름을 열 압착 등의 방법으로 접합하는 도중 또는 접합한 후에 박리해도 된다.

[0376] **실시예**

[0377] 이하에 실시예, 참고예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 범위에 한정되지 않는다. 또한, 이하의 설명 또는 표에서 사용한 화합물 중 약어를 사용하고 있는 것에 대해서, 약어에 대응하는 명칭을 이하에 나타낸다. 또한 KF-8010, X-22-161A, X-22-161B, X-22-168A 및 X-22-168AS의 구조를 이하에 나타낸다. 또한 주성분이란, 구성 성분에 있어서 질량을 기준으로 하여 가장 많이 포함되는 성분을 말한다.

[0378] ABPS: 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)술폰

[0379] BAHF: 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판

[0380] BAP: 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)프로판

[0381] BAPF: 9,9-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)플루오렌

[0382] cyEpoTMS: 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란

[0383] DMeDMS: 디메틸디메톡시실란

[0384] DPhDMS: 디페닐디메톡시실란

[0385] KF-8010: 일반식 (11a)로 표시되는 양쪽 말단 아미노기 변성 디메틸실리콘(x=7 내지 11이 주성분), 수평균 분자량: 860, 아미노기 당량: 430g/mol

[0386] MePhDMS: 메틸디메톡시실란

[0387] MeTMS: 메틸트리메톡시실란

[0388] ODPA: 4,4'-옥시디프탈산이무수물

[0389] PET: 폴리에틸렌테레프탈레이트

[0390] PhTMS: 페닐트리메톡시실란

[0391] TEGDM: 트리에틸렌글리콜디메틸에테르

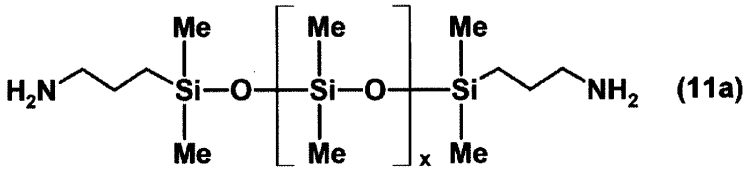
[0392] X-22-161A: 일반식 (11a)로 표시되는 양쪽 말단 아미노기 변성 디메틸실리콘(x=15 내지 23이 주성분), 수평균 분자량: 1,600, 아미노기 당량: 800g/mol

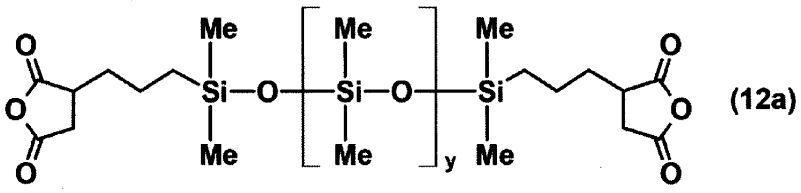
[0393] X-22-161B: 일반식 (11a)로 표시되는 양쪽 말단 아미노기 변성 디메틸실리콘(x=32 내지 44가 주성분), 수평균 분자량: 3,000, 아미노기 당량: 1,500g/mol

[0394] X-22-168A: 일반식 (12a)로 표시되는 양쪽 말단 카르복실산무수물기 변성 디메틸실리콘(y=18 내지 26이 주성

분), 수평균 분자량: 2,000, 산무수물기 당량: 1,000g/mol

[0395] X-22-168AS: 일반식 (12a)로 표시되는 양쪽 말단 카르복실산무수물기 변성 디메틸실리콘(y=6 내지 10이 주성분), 수평균 분자량: 1,000, 산무수물기 당량: 500g/mol.





[0396]

[0397] <각 수지의 합성예>

[0398] (SA) 바인더 수지로서, 합성예 1 내지 19에서 얻어진 각 수지의 조성을, 통합하여 표 1 내지 표 2에 나타낸다.

[0399] 합성예 1 폴리이미드 (PI-1)의 합성

[0400] 300mL의 4구 플라스크에 교반기, 온도계, 질소 도입관 및 적하 깔때기를 설치하고, 건조 질소 기류 하, X-22-168AS를 40.00g(0.040mol; 전체 카르복실산 잔기에 대하여 100mol%; 산무수물기를 기준으로 한 mol비=100), TEGDM을 79.33g 칭량하여 60℃에서 교반 용해시켰다. 이어서, 60℃에서 교반하면서, BAHF를 7.33g(0.020mol; 전체 아민 잔기에 대하여 50mol%; 아미노기를 기준으로 한 mol비=50), X-22-161A를 32.00g(0.020mol; 전체 아민 잔기에 대하여 50mol%; 아미노기를 기준으로 한 mol비=50) 첨가하여 1시간 교반하였다. 그 후, 180℃까지 승온시켜 3시간 교반한 후, 실온까지 냉각시켜 고형분 농도 50질량%의 폴리이미드 (PI-1) 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드의 중량 평균 분자량은 29,000, 이미드화율은 99%였다.

[0401] 합성예 2 내지 11은, 각 수지를 상기 합성예 1에 기재된 방법에 의해, 적절히 모노머가 되는 단량체 화합물이나 공중합 비율을 변경하여 폴리이미드 (PI-2) 내지 (PI-11)을 합성하였다. 모노머의 공중합 비율은 표 1과 같다.

[0402] 합성예 12 실리콘 수지 (SR-1)의 합성

[0403] 3구 플라스크에 DMeDMS를 52.30g(87mol%), DPhDMS를 2.73g(3mol%), MeTMS를 3.41g(5mol%), cyEpoTMS를 6.16g(5mol%), PGMEA를 61.63g 투입하였다. 플라스크 내에 공기를 0.05L/분으로 흘리고, 혼합 용액을 교반하면서 오일 배스로 40℃에서 가열하였다. 혼합 용액을 더 교반하면서, 물 19.37g에 인산 0.194g를 녹인 인산 수용액을 10분에 걸쳐 첨가하였다. 첨가 종료 후, 40℃에서 30분간 교반하여, 실란 화합물을 가수 분해시켰다. 가수 분해 종료 후, 배스 온도를 70℃로 하여 1시간 교반한 후, 계속해서 배스 온도를 115℃까지 승온시켰다. 승온 개시 후, 약 1시간 후에 용액의 내온이 100℃에 도달하고, 거기에서 2시간 가열 교반하였다(내온은 100 내지 110℃). 2시간 가열 교반하여 얻어진 수지 용액을 빙욕에서 냉각시켜, 고형분 농도 40질량%의 실리콘 수지 (SR-1) 용액을 얻었다. 얻어진 실리콘 수지의 중량 평균 분자량은 4,000이었다.

[0404] 합성예 13 내지 15는, 각 수지를 상기 합성예 12에 기재된 방법에 의해, 적절히 모노머가 되는 단량체 화합물이나 공중합 비율을 변경하여 실리콘 수지 (SR-2) 내지 (SR-4)를 합성하였다. 모노머의 공중합 비율은 표 2와 같다.

[0405] 합성예 16 폴리실록산 (PS-1)의 합성

[0406] 3구 플라스크에 MeTMS를 38.82g(57mol%), PhTMS를 2.97g(3mol%), DMeDMS를 21.04g(35mol%), cyEpoTMS를 6.16g(5mol%), PGMEA를 57.15g 투입하였다. 플라스크 내에 공기를 0.05L/분으로 흘리고, 혼합 용액을 교반하면서 오일 배스로 40℃에서 가열하였다. 혼합 용액을 더 교반하면서, 물 24.33g에 인산 0.207g를 녹인 인산 수용액을 10분에 걸쳐 첨가하였다. 첨가 종료 후, 40℃에서 30분간 교반하여, 실란 화합물을 가수 분해시켰다. 가수 분해 종료 후, 배스 온도를 70℃로 하여 1시간 교반한 후, 계속해서 배스 온도를 115℃까지 승온시켰다.

승온 개시 후, 약 1시간 후에 용액의 내온이 100℃에 도달하고, 거기에서 2시간 가열 교반하였다(내온은 100 내지 110℃). 2시간 가열 교반하여 얻어진 수지 용액을 빙욕에서 냉각시켜, 고형분 농도 40질량%의 폴리실록산(PS-1) 용액을 얻었다. 얻어진 폴리실록산의 중량 평균 분자량은 5,500이었다.

[0407] 합성예 17 내지 19는, 각 수지를 상기 합성예 16에 기재된 방법에 의해, 적절히 모노머가 되는 단량체 화합물이나 공중합 비율을 변경하여 폴리실록산 (PS-2) 내지 (PS-4)를 합성하였다. 모노머의 공중합 비율은 표 2과 같다.

표 1

[0408]

	폴리머	모노머[mol%]				중량 평균 분자량	이미드화율 [%]
		산 단량체(산무수물기 기준 몰비)		아민 단량체(아미노기 기준 몰비)			
합성예 1	폴리이미드 (PI-1)	X-22-168AS (100)	-	X-22-161A (50)	-	BAHF (50)	29,000	99
합성예 2	폴리이미드 (PI-2)	X-22-168AS (100)	-	X-22-161A (70)	-	BAHF (30)	20,000	99
합성예 3	폴리이미드 (PI-3)	X-22-168AS (100)	-	X-22-161A (90)	-	BAHF (10)	19,000	99
합성예 4	폴리이미드 (PI-4)	X-22-168AS (100)	-	-	X-22-161B (90)	BAHF (10)	19,000	99
합성예 5	폴리이미드 (PI-5)	-	X-22-168A (100)	X-22-161A (90)	-	BAHF (10)	17,000	99
합성예 6	폴리이미드 (PI-6)	X-22-168AS (50)	-	X-22-161A (90)	-	BAHF (10)	24,000	99
합성예 7	폴리이미드 (PI-7)	X-22-168AS (10)	-	X-22-161A (90)	-	BAHF (10)	30,000	99
합성예 8	폴리이미드 (PI-8)	X-22-168AS (100)	-	X-22-161A (90)	-	BAP (10)	19,000	99
합성예 9	폴리이미드 (PI-9)	X-22-168AS (100)	-	X-22-161A (90)	-	ABPS (10)	19,000	99
합성예 10	폴리이미드 (PI-10)	X-22-168AS (100)	-	X-22-161A (90)	-	BAPF (10)	19,000	99
합성예 11	폴리이미드 (PI-11)	-	-	ODPA (100)	-	BAHF (100)	39,000	99

표 2

	폴리머	모노머[mol%]						중량 평균 분자량
		2관능 오르가노실란		3관능 오르가노실란				
합성예 12	실리콘 수지 (SR-1)	DMeDMS (87)	DPhDMS (3)	MeTMS (5)	-	cyEpoTMS (5)		4,000
합성예 13	실리콘 수지 (SR-2)	DMeDMS (85)	DPhDMS (5)	MeTMS (5)	-	cyEpoTMS (5)		3,700
합성예 14	실리콘 수지 (SR-3)	DMeDMS (80)	DPhDMS (10)	MeTMS (5)	-	cyEpoTMS (5)		3,500
합성예 15	실리콘 수지 (SR-4)	DMeDMS (75)	DPhDMS (15)	MeTMS (5)	-	cyEpoTMS (5)		3,200
합성예 16	폴리실록산 (PS-1)	DMeDMS (35)	-	MeTMS (57)	PhTMS (3)	cyEpoTMS (5)		5,500
합성예 17	폴리실록산 (PS-2)	DMeDMS (35)	-	MeTMS (55)	PhTMS (5)	cyEpoTMS (5)		5,200
합성예 18	폴리실록산 (PS-3)	DMeDMS (35)	-	MeTMS (50)	PhTMS (10)	cyEpoTMS (5)		5,000
합성예 19	폴리실록산 (PS-4)	DMeDMS (35)	-	MeTMS (45)	PhTMS (15)	cyEpoTMS (5)		4,700

[0409]

[0410] 각 합성예에서 얻어진 수지, 그리고 각 실시예, 참고예 및 비교예에서 사용한 수지에 대해서, 각 수지가 갖는 구조 단위와 구조를, 이하에 나타낸다.

[0411] 폴리이미드 (PI-1) 내지 (PI-7)

[0412] 이들 폴리이미드는, 폴리이미드 구조를 포함하는 주쇄, 일반식 (11)로 표시되는 구조를 갖는 디아민 잔기, 및 일반식 (12)로 표시되는 구조를 갖는 테트라카르복실산무수물 잔기를 갖는다. 이들 폴리이미드의, 수지의 구조 중에서 차지하는 불소 원소의 함유량은 각각, (PI-1)이 29,300질량ppm, (PI-2)가 15,600질량ppm, (PI-3)이 4,700질량ppm, (PI-4)가 3,100질량ppm, (PI-5)가 3,300질량ppm, (PI-6)이 5,400질량ppm, (PI-7)이 6,200질량ppm이다.

[0413] 폴리이미드 (PI-8) 내지 (PI-10)

[0414] 이들 폴리이미드는, 폴리이미드 구조를 포함하는 주쇄, 일반식 (11)로 표시되는 구조를 갖는 디아민 잔기, 및

일반식 (12)로 표시되는 구조를 갖는 테트라카르복실산무수물 잔기를 갖는다.

[0415] 이들 폴리이미드의, 수지의 구조 중에서 차지하는 불소 원소의 함유량은 0.000질량ppm이다.

[0416] 폴리이미드 (PI-11)

[0417] 이 폴리이미드는, 폴리이미드 구조를 포함하는 주쇄를 갖는다. 이 폴리이미드의, 수지의 구조 중에서 차지하는 불소 원소의 함유량은 168,500질량ppm이다.

[0418] 실리콘 수지 (SR-1) 내지 (SR-4)

[0419] 이들 실리콘 수지는, 실리콘 수지 구조를 포함하는 주쇄, 지방족기를 갖는 2관능 오르가노실란 단위 및 3관능 오르가노실란 단위, 방향족기를 갖는 3관능 오르가노실란 단위, 및 에폭시기를 갖는 3관능 오르가노실란 단위를 갖는다.

[0420] 폴리실록산 (PS-1) 내지 (PS-4)

[0421] 이들 폴리실록산은, 폴리실록산 구조를 포함하는 주쇄, 지방족기를 갖는 2관능 오르가노실란 단위 및 3관능 오르가노실란 단위, 방향족기를 갖는 3관능 오르가노실란 단위, 및 에폭시기를 갖는 3관능 오르가노실란 단위를 갖는다.

[0422] <각 실시예, 참고예 및 비교예에 있어서의 평가 방법>

[0423] 각 실시예, 참고예 및 비교예에 있어서의 평가 방법을 이하에 나타낸다.

[0424] (1) 수지의 중량 평균 분자량

[0425] 상기 폴리이미드 (PI-1) 내지 (PI-11)은, 각 수지를 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켜, 0.10질량%의 N-메틸-2-피롤리돈 용액을 조제하였다. GPC 분석 장치(Waters 2690; Waters사제)를 사용하여, 하기 측정 조건에서 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하여 구하였다.

[0426] <GPC 측정 조건>

[0427] 검출기: Waters 996

[0428] 시스템 컨트롤러(system controller): Waters 2690

[0429] 칼럼 오븐: Waters HTR-B

[0430] 서모 컨트롤러: Waters TCM

[0431] 칼럼: TOSOH Guard Column

[0432] 칼럼: TOSOH TSK-GEL α-4000

[0433] 칼럼: TOSOH TSK-GEL α-2500

[0434] 유동층: 염화리튬과 인산을 각각 0.050mol/L로 용해시킨 N-메틸-2-피롤리돈

[0435] 전개 속도: 0.40mL/min.

[0436] 상기 실리콘 수지 (SR-1) 내지 (SR-4) 및 상기 폴리실록산 (PS-1) 내지 (PS-4)는, GPC 분석 장치(HLC-8220; 도소사제)를 사용하고, 유동층으로서 테트라히드로푸란 또는 N-메틸-2-피롤리돈을 사용하여, 「JIS K7252-3(2008)」에 기초하여, 상온 부근에서의 방법에 의해 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하여 구하였다.

[0437] (2) 폴리이미드의 이미드화율

[0438] 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-720; 호리바 세이사꾸쇼사제)를 사용하여, 각 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정하여, 폴리이미드의 이미드 구조의 흡수 피크(1,780cm^{-1} 부근의 피크 및 1,377cm^{-1} 부근의 피크)의 유무를 확인하였다. 측정한 각 폴리이미드를 350℃에서 1시간 가열하여, 각 폴리이미드 중의 폴리이미드 전구체 구조(폴리아미드산 구조 및 폴리아미드산에스테르 구조 등)를 이미드 폐환시켰다. 가열 후의 각 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정하여, 가열 전후에 있어서의 1,377cm^{-1} 부근의 피크 강도를 비교하였다. 가열 후의 폴리이미드 피크 강도를 이미드화율 100%로 하여, 가열 전의 폴리이미드 이미드화율을 산출하였다.

[0439] (3) 필러 분산액 중의 필러의 평균 1차 입자경

[0440] 각 필러를 메탄올 중에 분산시켜, 메탄올 분산액을 조제하였다. 레이저 회절/산란식 입자경 분포 측정 장치(LA-920; 호리바 세이사꾸쇼사제)를 사용하여, 레이저 회절·산란법으로 각 필러의 입자경 분포를 측정하였다. 입자경 분포로부터, 체적 기준의 소입자경측으로부터의 적산 입자경 분포가 50%가 되는 D50을 산출하였다. 측정 횟수를 2회로 하고, 평균값을 필러 분산액 중의 필러의 평균 1차 입자경으로 하였다.

[0441] (4) 필름 중의 필러의 평균 1차 입자경

[0442] 하기 실시예 1 기재의 방법으로, 두께 38㎛의 PET 필름 상에, 조성물의 경화막인 두께 250㎛의 필름을 제작하였다. PET 필름을 박리하고, 투과형 전자 현미경을 사용하여 필름의 단면을 촬상 및 해석하고, 필러의 1차 입자경을 측정하였다. 필러의 1차 입자 30개를 측정한 평균값을, 필름 중의 필러의 평균 1차 입자경으로서 구하였다.

[0443] (5) 필름 중의 필러의 체적 함유 비율

[0444] 필름을 800℃에서 가열하여 수지 등의 유기 성분을 열 분해 및/또는 휘발시켰다. 잔존한 필러의 질량을 측정하고, 또한 차분으로부터, 수지 등의 유기 성분의 질량을 산출하였다. 얻어진 질량을 각각의 비중으로 제산하여, 각 성분의 체적을 구하였다. 각 성분의 체적 합계를 100체적%로 하여, 필러의 체적 함유 비율을 산출하였다.

[0445] (6) 필름 중의 붕소 원소, 인 원소, 염소 원소, 브롬 원소 및 불소 원소 함유량

[0446] 붕소 원소, 인 원소, 염소 원소, 브롬 원소 및 불소 원소의 함유량은, 하기 측정 조건에서 연소 이온 크로마토그래피에 의해 측정하였다. 필름을 분석 장치의 연소관 내에서 연소·분해시켜, 발생한 가스를 흡수액에 흡수 후, 흡수액의 일부를 이온 크로마토그래피에 의해 분석하였다. 원소 함유량의 기재가 없는 것은, 당해 원소가 검출되지 않은 것을 나타낸다.

[0447] <연소·흡수 조건>

[0448] 시스템: AQF-2100H, GA-210(미쯔비시 가가꾸사제)

[0449] 전기로 온도: 입구 900℃, 출구 1000℃

[0450] 가스: Ar/O_2 200mL/min, O_2 400mL/min

[0451] 흡수액: H_2O_2 0.1질량%

[0452] 흡수액량: 5mL

[0453] <이온 크로마토그래피·음이온 분석 조건>

[0454] 시스템: ICS1600(DIONEX사제)

[0455] 이동상: 2.7mmol/L Na_2CO_3, 0.3mmol/L $NaHCO_3$

[0456] 유속: 1.50mL/min

[0457] 검출기: 전기 전도도 검출기

[0458] 주입량: 100μL.

[0459] (7) 필름 중의 백금 원소 함유량

[0460] 백금 원소의 함유량은, 표준 물질에 의한 검량선을 사용한 유도 결합 플라스마 질량 분석 및 유도 결합 플라스마 발광 분광 분석에 의해 측정하였다.

[0461] (8) 필름 중의 특정 이온 함유량

[0462] 붕소 원소를 포함하는 이온, 인 원소를 포함하는 이온, 염화물 이온, 브롬화물 이온, 백금 원소를 포함하는 이온 및 불화물 이온의 함유량은, 하기 측정 조건에서 이온 크로마토그래피에 의해 측정하였다. 10mmol/L의 수산화칼륨 수용액에 필름을 첨가하여 2시간 진탕하고, 이온 성분을 추출하였다. 추출액을 이하의 조건에서 여과 처리한 후, 이온 크로마토그래피로 양이온 성분 및 음이온 성분을 분석하였다. 이온 함유량의 기재가 없는 것은, 당해 이온이 검출되지 않은 것을 나타낸다.

[0463] <여과 처리 조건>

[0464] 멤브레인 필터: 0.22㎛Φ, PVDF(Merck Millipore사제)

[0465] 고상 추출용 카트리지: InertSep Slim-J PLS-3(지엘 사이언스사제)

[0466] 양이온 교환 카트리지: OnGuard II H(Thermo Fisher Scientific사제)

[0467] <이온 크로마토그래피 분석 조건>

[0468] 장치: ICS-5000^{+}(Thermo Fisher Scientific사제)

[0469] 분리 칼럼: 2㎜Φ×250㎜, IonPac AS11-HC-4㎛

[0470] 용리액: 수산화칼륨/구배

[0471] 검출기: 전기 전도도 검출기

[0472] 시료 주입량: 100μL.

[0473] (9) 필름의 열전도율

[0474] 하기 실시예 1 기재의 방법으로, 두께 38㎛의 PET 필름 상에, 조성물의 경화막인 두께 250㎛의 필름을 제작하였다. PET 필름을 박리하고, 레이저 플래시법 열확산율 측정 장치(LFA447; 넷치사제)를 사용하여 필름의 열확산율을 측정하였다. 또한 아르키메데스법에 의해 필름의 비중을 측정하고, 시차 주사 열량 측정법에 의해 필름의 비열을 측정하였다. 얻어진 측정값과 하기 식으로부터, 25℃에서의 열전도율을 산출하였다.

[0475] 열전도율 [W/(m·K)]=열확산율[m^2/s]×비중[kg/m^3]×비열[J/(kg·K)].

[0476] (10) 필름의 탄성률

[0477] 하기 실시예 1 기재의 방법으로, 두께 38㎛의 PET 필름 상에, 조성물의 경화막인 두께 250㎛의 필름을 제작하였다. PET 필름을 박리하여, 필름을 폭 5.0㎜×길이 30㎜의 형상으로 커트하고, 동적 점탄성 측정 장치(DVA-200; 아이 티 계측 제어사제)를 사용하여 필름의 탄성률을 측정하였다. 측정 조건은 승온 속도를 5.0℃/min, 측정 주파수를 1Hz로 하여 -100 내지 300℃의 각 온도에서의 저장 탄성률을 측정하고, -50℃에서의 탄성률을 구하였다.

[0478] (11) 필름의 전단 변형 및 전단 접착 강도(접합 밀착성)

[0479] 하기 실시예 1 기재의 방법으로, 두께 38㎛의 PET 필름 상에, 경화막의 두께가 250㎛가 되도록 조성물의 반경화 상태의 막을 제작하였다. 반경화 상태의 막을 형성한 적층체를 폭 12.5㎜×길이 25㎜의 형상으로 커트하고, 폭 25㎜×길이 100㎜×두께 1.6㎜의 알루미늄판 상에 60℃, 0.10MPa의 조건에서 열 라미네이트 처리하였다. 이어서, PET 필름을 박리하고, 폭 25㎜×길이 100㎜×두께 1.6㎜의 알루미늄판을 적층하여 180℃, 0.50MPa의 조건에서 1시간 열 프레스 처리하여, 적층체를 제작하였다. 만능 시험기(AGX-V; 시마즈 세이사쿠쇼사제)를 사용하여, 「JIS K6850」에 기초하여, 얻어진 적층체에 대하여 전단 시험을 행하였다. 시험 조건은 온도를 -50℃, 인장 속도를 2.0㎜/min으로 하여, 파단 시의 응력과 전단 변형을 측정하였다. 전단 변형으로부터 -50℃에서의 전단 변형을 산출하여, 접합 밀착성의 지표로서, 파단 시의 응력을 -50℃에서의 전단 접착 강도로 하였다. 하기와 같이 판정하여, 전단 접착 강도가 0.5MPa 이상이 되는 A+, A, B+, B, C+ 및 C를 합격으로 하고, 전단 접착 강도가 1.5MPa 이상이 되는 A+, A, B+ 및 B를 양호로 하고, 전단 접착 강도가 1,000 이상이 되는 A+ 및 A를 우수로 하였다.

[0480] A+: 전단 접착 강도가 3.0 이상

[0481] A: 전단 접착 강도가 2.5 이상, 또한 3.0 미만

[0482] B+: 전단 접착 강도가 2.0 이상, 또한 2.5 미만

[0483] B: 전단 접착 강도가 1.5 이상, 또한 2.0 미만

[0484] C+: 전단 접착 강도가 1.0 이상, 또한 1.5 미만

[0485] C: 전단 접착 강도가 0.5 이상, 또한 1.0 미만

[0486] D: 전단 접착 강도가 0.1 이상, 또한 0.5 미만

[0487] E: 전단 접착 강도가 0.1 미만 또는 측정 불능.

[0488] (12) 필름의 냉열 사이클 신뢰성

[0489] 하기 실시예 1 기재의 방법으로, 두께 38㎛의 PET 필름 상에, 경화막의 두께가 250㎛가 되도록 조성물의 반경화 상태의 막을 제작하였다. 반경화 상태의 막을 형성한 적층체를 150㎜Φ의 형상으로 커트하고, 100㎜Φ로 두께 3.0㎜의 알루미늄판 상에 60℃, 0.10MPa의 조건에서 열 라미네이트 처리하였다. 이어서, PET 필름을 박리하고, 100㎜Φ로 두께 3.0㎜의 알루미나 기판을 적층하여 120℃, 0.50MPa의 조건에서 24시간 열 프레스 처리하여, 적층체를 제작하였다. 초음파 탐상 장치(FS300; 히타치 파워 솔루션즈사제)를 사용하여, 얻어진 적층체에 있어서의 박리 개소의 유무를 관찰하였다. 또한 외관에 대한 눈으로 본 검사로, 알루미나 기판에 있어서의 크랙 등의 유무를 관찰하였다. 이어서, 냉열 충격 시험기(TSE-11; 에스펙사제)를 사용하여, 서멀 사이클 시험을 행하였다. 시험 조건은, -65℃에서 30분의 처리와 100℃에서 30분의 처리를 1 사이클로 하고, 250 사이클, 500 사이클 및 1,000 사이클 경과 후의 적층체에 있어서의 박리 개소의 유무를 관찰하였다. 또한 외관에 대한 눈으로 본 검사로, 알루미나 기판에 있어서의 크랙 등의 유무를 관찰하였다. 냉열 사이클 신뢰성의 지표로서, 적층체 및 알루미나 기판에 있어서의 박리나 크랙 등이 발생한 사이클수를 측정하였다. 또한 적층체의 제작 후에 박리나 크랙 등이 발생한 것은, 상기 서멀 사이클 시험은 행하지 않고, 사이클수는 0으로 하였다. 또한 1,000 사이클 경과 후에 박리나 크랙 등이 발생하지 않은 것은, 사이클수는 >1,000으로 하였다. 하기와 같이 판정하여, 사이클수가 250 이상이 되는 A+, A, B 및 C를 합격으로 하고, 사이클수가 500 이상이 되는 A+, A 및 B를 양호로 하고, 사이클수가 1,000 이상이 되는 A+ 및 A를 우수로 하였다.

[0490] A+: 1,000 사이클 경과 후에 박리나 크랙 등의 발생 없음

[0491] A: 박리나 크랙 등이 발생한 사이클수가 1,000

[0492] B: 박리나 크랙 등이 발생한 사이클수가 500

[0493] C: 박리나 크랙 등이 발생한 사이클수가 250

[0494] D: 적층체의 제작 후에 박리나 크랙 등이 발생하고, 사이클수가 0.

[0495] <각 실시예, 참고예 및 비교예에서 사용한 화합물>

[0496] 각 실시예, 참고예 및 비교예에서 사용한 (SD) 열전도성 필러로서, (sd-1) 내지 (sd-10)의 일람과 설명을, 통합하여 하기에 나타낸다.

[0497] [(SD) 열전도성 필러]

[0498] (sd-1): 알루미나 입자(필러 분산액 중의 평균 1차 입자경: 3.0㎛, 열전도율: 20W/(m·K), 비표면적: 1.62m^2/g)

[0499] (sd-2): 알루미나 입자(필러 분산액 중의 평균 1차 입자경: 45㎛, 열전도율: 26W/(m·K), 비표면적: 0.108m^2/g)

[0500] (sd-3): 질화알루미늄 입자(필러 분산액 중의 평균 1차 입자경: 30㎛, 열전도율: 170W/(m·K), 비표면적: 0.196m^2/g)

[0501] (sd-4): 알루미나 입자(필러 분산액 중의 평균 1차 입자경: 0.40㎛, 열전도율: 20W/(m·K), 비표면적: 12.2m^2/g)

[0502] (sd-5): 알루미나 입자(필러 분산액 중의 평균 1차 입자경: 10㎛, 열전도율: 26W/(m·K), 비표면적: 0.486m^2/g)

[0503] (sd-6): 알루미나 입자(필러 분산액 중의 평균 1차 입자경: 60㎛, 열전도율: 26W/(m·K), 비표면적: 0.081m^2/g)

[0504] (sd-7): 질화알루미늄 입자(필러 분산액 중의 평균 1차 입자경: 10㎛, 열전도율: 170W/(m·K), 비표면적: 0.589m^2/g)

[0505] (sd-8): 질화알루미늄 입자(필러 분산액 중의 평균 1차 입자경: 50㎛, 열전도율: 170W/(m·K), 비표면적: 0.118m^2/g)

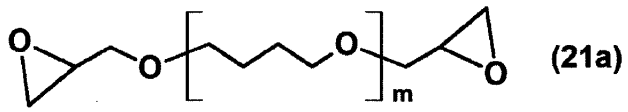
[0506] (sd-9): 알루미나 입자(필러 분산액 중의 평균 1차 입자경: 0.20㎛, 열전도율: 20W/(m·K), 비표면적: 24.3m^2/g)

[0507] (sd-10): 알루미나 입자(필러 분산액 중의 평균 1차 입자경: 0.80㎛, 열전도율: 20W/(m·K), 비표면적: 6.08m^2/g).

[0508] 또한 각 실시예, 참고예 및 비교예에서 사용한 (SB) 화합물인 (sb-1); (SC) 화합물인 (sc-1), (sc-2), (sc-3) 및 (sc-4); 경화 촉진제인 (ad-1); 비교예에서 사용한 아민 화합물인 (r-1)의 각각에 대응하는 화합물도, 통합하여 하기에 나타낸다.

[0509] [(SB) 화합물]

[0510] (sb-1)은 일반식 (21a)로 표시되는 옥시알킬렌기를 포함하는 구조를 갖는 2관능 에폭시 화합물이며, m=10.3이 주성분이다. (sb-1)의 중량 평균 분자량은 870, 에폭시기 당량은 435g/mol이다.



(21a)

[0511]

[0512] [(SC) 화합물]

[0513] (sc-1): KF-8010

[0514] (sc-2): X-22-161A

[0515] (sc-3): X-22-161B

[0516] (sc-4): 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산

[0517] [경화 촉진제]

[0518] (ad-1): 2-페닐-4-메틸이미다졸

[0519] [아민 화합물]

[0520] (r-1): 3,3'-디아미노디페닐술폰.

[0521] 또한 각 실시예, 참고예 및 비교예에서 사용한, 붕소 원소, 인 원소, 염소 원소, 브롬 원소, 백금 원소, 혹은 불소 원소를 포함하는 화합물, 및 붕소 원소를 포함하는 이온, 인 원소를 포함하는 이온, 염화물 이온, 브롬화물 이온, 백금 원소를 포함하는 이온, 혹은 불화물 이온을 함유하는 화합물(이하, 「특정 원소 화합물」); 상기 특정한 규소 화합물; 상기 환상 실리콘 화합물, 각각에 대응하는 화합물도, 하기에 나타낸다.

[0522] (B-1): 붕산트리페닐

[0523] (B-2): 테트라플루오로붕산테트라에틸암모늄

[0524] (P-1): 트리페닐포스핀

[0525] (P-2): 인산테트라에틸암모늄

[0526] (Cl-1): 염화벤질

[0527] (Cl-2): 염화테트라에틸암모늄

[0528] (Br-1): 브롬화벤질

[0529] (Br-2): 브롬화테트라에틸암모늄

[0530] (Pt-1): 백금 단체

[0531] (Pt-2): 아세틸아세토네이트백금(II)

[0532] (Si-1): 디메틸디메톡시실란

[0533] (Si-2): 디페닐디메톡시실란

[0534] (Si-3): 옥타메틸시클로테트라실록산

[0535] (Si-4): 옥타페닐시클로테트라실록산

[0536] (F-1): 불화도데실

[0537] (F-2): 불화(부틸트리에틸)암모늄클로라이드.

[0538] <필름 형성용 조성물의 조제>

[0539] 표 3 내지 표 10에 기재된 조성으로, 필름의 형성에 사용되는 조성물 1 내지 조성물 67을 조제하였다. 표 3 내지 표 10에 있어서 괄호 내의 수치는 각 성분의 고형분의 질량부를 나타낸다. 각 성분을 혼합한 후, 3개 롤 밀로 5회 반복 혼련하여 점성 액체인 조성물을 얻었다. 조성물 1 내지 조성물 67은, 용제로서 상기 각 폴리이미드 용액에 포함되는 TEGDM을 함유하고 있으며, 조성물 22 내지 조성물 29는, 용제로서 상기 각 실리콘 수지 용액 또는 상기 폴리실록산 용액에 포함되는 PGMEA를 함유하고 있다.

[0540] 또한 조성물 1의 고형분 농도는 87질량%였다.

[0541] 특정 원소 화합물의 첨가량은, 조성물 중에 차지하는 붕소 원소, 인 원소, 염소 원소, 브롬 원소, 백금 원소 및 불소 원소의 함유량, 그리고 붕소 원소를 포함하는 이온, 인 원소를 포함하는 이온, 염화물 이온, 브롬화물 이온, 백금 원소를 포함하는 이온 및 불화물 이온의 함유량이, 표 3 내지 표 10에 기재된 조성으로 되도록 조제하였다. 특정한 규소 화합물 및 환상 실리콘 화합물의 첨가량은 표 3 내지 표 10에 기재된 조성으로 되도록 조제하였다.

표 3

	조성물	조성[질량부]						특정 원소 화합물 특정한 규소 화합물 환상 실리콘 화합물	조성물 중의 특정 원소 특정 이온 함유량	조성물 중의 특정 원소 함유량	용제
		(SA) 바인더 수지	(SB) 화합물	(SC) 화합물	(SD) 열전도성 필러 (SD1) 제1 열전도성 필러	(SD) 열전도성 필러 (SD2) 제2 열전도성 필러	경화 촉진제				
실시예 1	1	PI-1 (100)	sb-1 (5.6)	sc-1 (5.6)	sd-1 (333)	sd-4 (222)	ad-1 (0.37)	B-1	B 원소 (1.5질량%)	F 원소 (4,396질량ppm)	TEGDM =100
실시예 2	2	PI-2 (100)								F 원소 (2,340질량ppm)	
실시예 3	3	PI-3 (100)								F 원소 (705질량ppm)	
실시예 4	4	PI-4 (100)								F 원소 (465질량ppm)	
실시예 5	5	PI-5 (100)								F 원소 (495질량ppm)	
실시예 6	6	PI-6 (100)								F 원소 (810질량ppm)	
실시예 7	7	PI-7 (100)								F 원소 (930질량ppm)	
실시예 8	8	PI-8 (100)								-	
실시예 9	9	PI-9 (100)								-	
실시예 10	10	PI-10 (100)								-	
실시예 11	11	PI-3 (100)	sb-1 (9.3)	sc-4 (1.9)						F 원소 (705질량ppm)	
실시예 12	12		sb-1 (4.6)	sc-2 (6.5)						F 원소 (705질량ppm)	
실시예 13	13		sb-1 (3.7)	sc-3 (7.4)						F 원소 (705질량ppm)	
실시예 14	14		sb-1 (21.4)	sc-1 (21.4)	sd-1 (429)	sd-4 (286)	ad-1 (0.48)			F 원소 (548질량ppm)	
실시예 15	15		sb-1 (50)	sc-1 (50)	sd-1 (600)	sd-4 (400)	ad-1 (0.67)			F 원소 (391질량ppm)	

sd-1의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:3.0μm
sd-4의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:0.40μm

[0542]

표 4

조성물		조성 [질량부]						특정 원소 화합물 특정한 규소 화합물 환상 실리콘 화합물	조성물 중의 특정 원소 이온 함유량	조성물 중의 특정 원소 함유량	용제
		(SA) 바인더 수지	(SB) 화합물	(SC) 화합물	(SD) 열전도성 필러		경화 촉진제				
					(SD1) 제1 열전도성 필러	(SD2) 제2 열전도성 필러					
실시예 3	**3**	**PI-3 (100)**	**sb-1 (5.6)**	**sc-1 (5.6)**	**sd-1 (333)**	**sd-4 (222)**	**ad-1 (0.37)**	**B-1**	B 원소 (1.5질량%)	F 원소 (705질량ppm)	**TEGDM =100**
실시예 16	**16**				**sd-2 (333)**	**sd-4 (222)**				F 원소 (705질량ppm)	
실시예 17	**17**				**sd-1 (407)**	**sd-4 (278)**				F 원소 (590질량ppm)	
실시예 18	**18**				**sd-3 (306)**	**sd-4 (185)**				F 원소 (780질량ppm)	
실시예 19	**19**				-	**sd-4 (556)**				F 원소 (704질량ppm)	
실시예 20	**20**				**sd-1 (556)**	-				F 원소 (704질량ppm)	
실시예 21	**21**				**sd-2 (556)**	-				F 원소 (704질량ppm)	

sd-1의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:3.0μm

sd-2의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:45μm

sd-3의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:30μm

sd-4의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:0.40μm

[0543]

표 5

조성물		조성 [질량부]						조성물 중의 특정 원소 함유량		용제
		(SA) 바인더 수지	(SB) 화합물	(SC) 화합물	(SD) 열전도성 필러		경화 촉진제	특정 원소 화합물 특정한 규소 화합물 환상 실리콘 화합물	조성물 중의 특정 원소 함유량	
					(SD1) 제1 열전도성 필러	(SD2) 제2 열전도성 필러			F 원소 (705질량ppm)	
실시예 3	**3**	**PI-3 (100)**								**TEGDM =100**
실시예 22	**22**	**SR-1 (100)**							-	
실시예 23	**23**	**SR-2 (100)**							-	
실시예 24	**24**	**SR-3 (100)**							-	
실시예 25	**25**	**SR-4 (100)**	**sb-1 (5.6)**	**sc-1 (5.6)**	**sd-1 (333)**	**sd-4 (222)**	**ad-1 (0.37)**	**B-1**	B 원소 (1.5질량%)	-
실시예 26	**26**	**PS-1 (100)**								-
실시예 27	**27**	**PS-2 (100)**								-
실시예 28	**28**	**PS-3 (100)**								-
실시예 29	**29**	**PS-4 (100)**								-

sd-1의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:3.0μm
sd-4의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:0.40μm

[0544]

표 6

	조성물	조성[질량부]			특정 원소 화합물 특정한 규소 화합물 환상 실리콘 화합물	조성물 중의 특정 원소 함유량		조성물 중의 특정 이온 함유량	용제
		(SA) 바인더 수지 (SB) 화합물 (SC) 화합물 경화 촉진제	(SD) 열전도성 필러						
			(SD1) 제1 열전도성 필러	(SD2) 제2 열전도성 필러					
실시예 3	3	PI-3 (100) sb-1 (5.6) sc-1 (5.6) ad-1 (0.37)	sd-1 (333)	sd-4 (222)	B-1	B 원소 (1.5질량%)	F 원소 (705질량ppm)	-	TEGDM =100
실시예 30	30				B-1	B 원소 (0.5질량%)	F 원소 (705질량ppm)	-	
실시예 31	31				B-1	B 원소 (3.0질량%)	F 원소 (705질량ppm)	-	
실시예 32	32				B-2	B 원소 (0.19질량%)	F 원소 (13,805질량ppm)	테트라플루오로 붕산 이온 (1.5질량%)	
실시예 33	33				P-1	P 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	-	
실시예 34	34				P-2	P 원소 (0.96질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	인산 이온 (3질량ppm)	
실시예 35	35				Cl-1	Cl 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	-	
실시예 36	36				Cl-2	Cl 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	염화물 이온 (3질량ppm)	
실시예 37	37				Br-1	Br 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	-	
실시예 38	38				Br-2	Br 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	브롬화물 이온 (3질량ppm)	
실시예 39	39				Pt-1	Pt 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	-	
실시예 40	40				Pt-2	Pt 원소 (0.5질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	Pt 이온 (0.5질량ppm)	
실시예 41	41				Pt-2	Pt 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	Pt 이온 (3질량ppm)	
실시예 42	42				Pt-2	Pt 원소 (40질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	Pt 이온 (40질량ppm)	

sd-1의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:3.0μm

sd-4의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:0.40μm

[0545]

표 7

	조성물	조성[질량부] (SA) 바인더 수지 (SB) 화합물 (SC) 화합물 경화 촉진제	(SD) 열전도성 필러 (SD1) 제1 열전도성 필러	(SD) 열전도성 필러 (SD2) 제2 열전도성 필러	특정 원소 화합물 특정한 규소 화합물 환상 실리콘 화합물	조성물 중의 특정 원소 함유량		조성물 중의 특정 이온 함유량	조성물 중의 특정한 규소 화합물 환상 실리콘 화합물 함유량	용제
실시예 3	**3**	**PI-3 (100) sb-1 (5.6) sc-1 (5.6) ad-1 (0.37)**	**sd-1 (333)**	**sd-4 (222)**	**B-1**	B 원소 (1.5질량%)	F 원소 (705질량ppm)	-	-	**TEGDM =100**
실시예 43	**43**				**Si-1**	-	F 원소 (705질량ppm)	-	Si-1 (3질량ppm)	
실시예 44	**44**				**Si-2**	-	F 원소 (705질량ppm)	-	Si-2 (3질량ppm)	
실시예 45	**45**				**Si-3**	-	F 원소 (705질량ppm)	-	Si-3 (0.5질량ppm)	
실시예 46	**46**				**Si-3**	-	F 원소 (705질량ppm)	-	Si-3 (3질량ppm)	
실시예 47	**47**				**Si-3**	-	F 원소 (705질량ppm)	-	Si-3 (40질량ppm)	
실시예 48	**48**				**Si-4**	-	F 원소 (705질량ppm)	-	Si-4 (3질량ppm)	
실시예 49	**49**				**B-1 Cl-2**	B 원소 (1.5질량%) Cl 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	염화물 이온 (3질량ppm)	-	
실시예 50	**50**				**B-1 Pt-2**	B 원소 (1.5질량%) Pt 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	Pt 이온 (3질량ppm)	-	
실시예 51	**51**				**B-1 Si-3**	B 원소 (1.5질량%)	F 원소 (705질량ppm)	-	Si-3 (3질량ppm)	
실시예 52	**52**				**Pt-2 Si-3**	Pt 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	Pt 이온 (3질량ppm)	Si-3 (3질량ppm)	
실시예 53	**53**				**B-1 Cl-2 Si-3**	B 원소 (1.5질량%) Cl 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	염화물 이온 (3질량ppm)	Si-3 (3질량ppm)	
실시예 54	**54**				**B-1 Pt-2 Si-3**	B 원소 (1.5질량%) Pt 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	Pt 이온 (3질량ppm)	Si-3 (3질량ppm)	

sd-1의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:3.0μm

sd-4의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:0.40μm

[0546]

표 8

조성물		조성 [질량부]			조성물 중의 특정 원소 함유량		용제
		(SA) 바인더 수지 (SB) 화합물 (SC) 화합물 경화 촉진제	(SD) 열전도성 필러 (SD1) 제1 열전도성 필러	(SD) 열전도성 필러 (SD2) 제2 열전도성 필러	특정 원소 화합물 특정한 규소 화합물 환상 실리콘 화합물		
실시예 8	**8**				**B-1**	B 원소 (1.5질량%)	**TEGDM =100**
실시예 55	**55**	**PI-8 (100) sb-1 (5.6) sc-1 (5.6) ad-1 (0.37)**	**sd-1 (333)**	**sd-4 (222)**	**B-1 F-1**	B 원소 (1.5질량%) F 원소 (3질량ppm)	-
실시예 56	**56**					B 원소 (1.5질량%) F 원소 (0.5질량ppm)	붕화물 이온 (0.5질량ppm)
실시예 57	**57**				**B-1 F-2**	B 원소 (1.5질량%) F 원소 (3질량ppm)	붕화물 이온 (3질량ppm)
실시예 58	**58**					B 원소 (1.5질량%) F 원소 (40질량ppm)	붕화물 이온 (40질량ppm)

sd-1의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:3.0μm
sd-4의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:0.40μm

[0547]

표 9

조성물		조성 [질량부]						특정 원소 화합물 특정한 규소 화합물 환상 실리콘 화합물	조성물 중의 특정 원소 함유량	용제
		(SA) 바인더 수지	(SB) 화합물	(SC) 화합물	(SD) 열전도성 필러		경화 촉진제			
					(SD1) 제1 열전도성 필러	(SD2) 제2 열전도성 필러				
실시예 3	**3**	**PI-3 (100)**	**sb-1 (5.6)**	**sc-1 (5.6)**	**sd-1 (333)**	**sd-4 (222)**	**ad-1 (0.37)**	**B-1**	B 원소 (1.5질량%) F 원소 (705질량ppm)	**TEGDM =100**
실시예 59	**59**				**sd-5 (333)**					
실시예 60	**60**				**sd-6 (333)**					
실시예 61	**61**				**sd-7 (333)**					
실시예 62	**62**				**sd-8 (333)**					
실시예 63	**63**				**sd-1 (333)**	**sd-9 (222)**				
실시예 64	**64**					**sd-10 (222)**				

sd-1의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:3.0μm
sd-2의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:45μm
sd-3의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:30μm
sd-4의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:0.40μm
sd-5의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:10μm
sd-6의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:60μm
sd-7의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:10μm
sd-8의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:50μm
sd-9의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:0.20μm
sd-10의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:0.80μm

[0548]

표 10

조성물	조성 [질량부]						특정 원소 화합물 특정한 규소 화합물 환상 실리콘 화합물	조성물 중의 특정 원소 특정 이온 함유량	용제
	(SA) 바인더 수지	(SB) 화합물	(SC) 화합물	(SD) 열전도성 필러		경화 촉진제			
				(SD1) 제1 열전도성 필러	(SD2) 제2 열전도성 필러				
비교예 1 65	PI-3 (100)	sb-1 (6.5)	r-1 (4.6)	sd-1 (333)	sd-4 (222)	ad-1 (0.37)	-	F 원소 (705질량ppm)	TEGDM =100
비교예 2 66		sb-1 (11.1)	-				-	F 원소 (705질량ppm)	
비교예 3 67	PI-11 (100)	sb-1 (5.6)	sc-1 (5.6)				-	F 원소 (25,279질량ppm)	

sd-1의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:3.0μm
sd-4의 필러 분산액 중의 평균 1차 입자경:0.40μm

[0549]

[0550] <실시예 1>

[0551] <필름의 평가용 샘플의 제작>

[0552] 두께 38㎛의 PET 필름 상에, 콤마 롤 코터를 사용하여 경화막의 두께가 250㎛가 되도록 조성물 1을 도포하고, 이어서 100℃에서 30분간 건조시켜 성막하고, 조성물 1의 반경화 상태의 막을 제작하였다. 제작한 반경화 상태의 막을, 180℃에서 4시간 가열하여, 조성물 1의 경화막인 두께 250㎛의 필름을 제작하였다.

[0553] 이 평가용 샘플을 사용하여, 필름 중의 필러의 체적 함유 비율과, 필름의 열전도율, 탄성률, 전단 접착 강도, 전단 변형 및 냉열 사이클 신뢰성의 평가를 행하였다. 결과를 표 11에 나타낸다.

[0554] <실시예 2 내지 64 및 비교예 1 내지 3>

[0555] 표 3 내지 표 10에 나타내는 각 조성물을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지의 조작 및 평가를 행하였다. 이들 평

가 결과를, 통합하여 표 11 내지 표 18에 나타낸다. 또한 비교하기 쉽게 하기 위해서, 표 12 내지 표 15 및 표 17에는 실시예 3의 평가 결과를, 표 16에는 실시예 8의 평가 결과를 각각 기재하였다. 또한 실시예 1 내지 실시예 7, 실시예 11 내지 실시예 21, 실시예 30 내지 실시예 64, 및 비교예 1 내지 비교예 3에 있어서의, 조성물 중에 차지하는 불소 원소의 함유량은 표 3, 표 4 및 표 6 내지 표 10에 기재된 대로이며, 필름 중의 불소 원소의 함유량은 표 11, 표 12 및 표 14 내지 18에 기재된 바와 같다.

표 11

	조성물	필름 중의 열전도성 필러				필름 중의 특정 원소 특정 이온 함유량	필름의 특성				필름의 평가	
		제1 열전도성 필러의 비표면적 [m^2/g]	제2 열전도성 필러의 비표면적 [m^2/g]	제1 열전도성 필러의 함유 비율 [체적%]	제2 열전도성 필러의 함유 비율 [체적%]		열전도율 (25℃) [W/(m·K)]	탄성률 (-50℃) [MPa]	전단 변형 (-50℃)	전단 절착 강도 (-50℃) [MPa]	냉열 사이클 신뢰성 (사이클수)	
실시예 1	1	1.62	12.2	38	25	F 원소 (4,396질량ppm)	1.4	150	1.5	2.1 B+	500 B	
실시예 2	2	1.62	12.2	38	25	F 원소 (2,340질량ppm)	1.3	100	2.1	2.5 A	1,000 A	
실시예 3	3	1.62	12.2	38	25	F 원소 (705질량ppm)	1.2	7.0	3.1	2.9 A	>1,000 A+	
실시예 4	4	1.62	12.2	38	25	F 원소 (465질량ppm)	1.2	1.0	3.5	3.1 A+	>1,000 A+	
실시예 5	5	1.62	12.2	38	25	F 원소 (495질량ppm)	1.2	0.80	3.6	3.1 A+	>1,000 A+	
실시예 6	6	1.62	12.2	38	25	F 원소 (810질량ppm)	1.2	75	2.3	2.6 A	1,000 A	
실시예 7	7	1.62	12.2	38	25	F 원소 (930질량ppm)	1.2	135	1.6	2.2 B+	500 B	
실시예 8	8	1.62	12.2	38	25	-	1.2	5.0	3.2	2.9 A	>1,000 A+	
실시예 9	9	1.62	12.2	38	25	-	1.2	5.0	3.2	2.9 A	>1,000 A+	
실시예 10	10	1.62	12.2	38	25	-	1.2	5.0	3.2	2.9 A	>1,000 A+	
실시예 11	11	1.62	12.2	38	25	F 원소 (705질량ppm)	1.2	80	2.2	2.6 A	500 B	
실시예 12	12	1.62	12.2	38	25	F 원소 (705질량ppm)	1.2	4.0	3.4	3.0 A+	>1,000 A+	
실시예 13	13	1.62	12.2	38	25	F 원소 (705질량ppm)	1.2	1.0	3.5	3.1 A+	>1,000 A+	
실시예 14	14	1.62	12.2	37	25	F 원소 (548질량ppm)	1.2	68	2.3	2.6 A	1,000 A	
실시예 15	15	1.62	12.2	36	24	F 원소 (391질량ppm)	1.2	110	1.8	2.4 B+	500 B	

B 원소 (1.5질량%)

[0556]

표 12

	조성물	필름 중의 열전도성 필러				필름 중의 특정 원소 함유량	필름의 특성			필름의 평가	
		제1 열전도성 필러의 비표면적 [m^2/g]	제2 열전도성 필러의 비표면적 [m^2/g]	제1 열전도성 필러의 함유 비율 [체적%]	제2 열전도성 필러의 함유 비율 [체적%]		열전도율 (25℃) [W/(m·K)]	탄성률 (-50℃) [MPa]	전단 변형 (-50℃)	전단 접착 강도 (-50℃) [MPa]	냉열 사이클 신뢰성 (사이클수)
실시예 3	3	1.62	12.2	38	25	F 원소 (705질량ppm)	1.2	7.0	3.1	2.9	>1,000
실시예 16	16	0.108	12.2	38	25	F 원소 (705질량ppm)	1.2	20	2.9	2.2	1,000
실시예 17	17	1.62	12.2	40	28	F 원소 (590질량ppm)	1.5	35	2.6	2.8	1,000
실시예 18	18	0.196	12.2	42	21	F 원소 (780질량ppm)	1.6	30	2.7	2.8	1,000
실시예 19	19	-	12.2	0	63	F 원소 (704질량ppm)	0.8	10	3.0	2.9	500
실시예 20	20	1.62	-	63	0	F 원소 (704질량ppm)	1.0	20	2.9	2.8	500
실시예 21	21	0.108	-	63	0	F 원소 (704질량ppm)	1.1	75	2.3	2.6	500
						B 원소 (1.5질량%)					

[0557]

표 13

	조성물	필름 중의 열전도성 필러				필름 중의 특정 원소 이온 함유량	필름 중의 특정 원소 함유량	필름의 특성			필름의 평가	
		제1 열전도성 필러의 비표면적 [m^2/g]	제2 열전도성 필러의 비표면적 [m^2/g]	제1 열전도성 필러의 함유 비율 [체적%]	제2 열전도성 필러의 함유 비율 [체적%]		F 원소 (705질량ppm)	열전도율 (25℃) [W/(m·K)]	탄성률 (-50℃) [MPa]	전단 변형 (-50℃)	전단 접착 강도 (-50℃) [MPa]	냉열 사이클 신뢰성 (사이클수)
실시예 3	3	1.62	12.2	38	25	B 원소 (1.5질량%)	-	1.2	7.0	3.1	2.9 A	>1,000 A+
실시예 22	22	1.62	12.2	38	25		-	1.2	25	2.8	2.8 A	1,000 A
실시예 23	23	1.62	12.2	38	25		-	1.2	8.0	3.0	2.9 A	>1,000 A+
실시예 24	24	1.62	12.2	38	25		-	1.2	2.0	3.4	3.1 A+	>1,000 A+
실시예 25	25	1.62	12.2	38	25		-	1.2	1.0	3.5	3.1 A+	>1,000 A+
실시예 26	26	1.62	12.2	38	25		-	1.2	160	1.4	2.1 B+	500 B
실시예 27	27	1.62	12.2	38	25		-	1.2	110	1.8	2.4 B+	500 B
실시예 28	28	1.62	12.2	38	25		-	1.2	80	2.2	2.6 A	1,000 A
실시예 29	29	1.62	12.2	38	25		-	1.2	50	2.5	2.7 A	1,000 A

[0558]

표 14

	조성물	필름 중의 열전도성 필러				필름 중의 특정 원소 함유량		필름의 특성				필름의 평가	
		제1 열전도성 필러의 비표면적 [m^2/g]	제2 열전도성 필러의 비표면적 [m^2/g]	제1 열전도성 필러의 함유 비율 [체적%]	제2 열전도성 필러의 함유 비율 [체적%]			열전도율 (25℃) [W/(m·K)]	탄성률 (-50℃) [MPa]	천단 변형 (-50℃)	천단 절곡 강도 (-50℃) [MPa]	냉열 사이클 신뢰성 (사이클수)	
실시예 3	3	1.62	12.2	38	25	B 원소 (1.5질량%)	F 원소 (705질량ppm)	1.2	7.0	3.1	2.9 A	>1,000 A+	
실시예 30	30	1.62	12.2	38	25	B 원소 (0.5질량%)	F 원소 (705질량ppm)	1.2	6.5	3.2	3.1 A+	>1,000 A+	
실시예 31	31	1.62	12.2	38	25	B 원소 (3.0질량%)	F 원소 (705질량ppm)	-	1.2	8.0	2.8	2.7 A	1,000 A
실시예 32	32	1.62	12.2	38	25	B 원소 (0.19질량%)	F 원소 (13,805질량ppm)	테트라플루오로 붕산 이온 (1.5질량%)	1.2	7.1	3.0	2.9 A	>1,000 A+
실시예 33	33	1.62	12.2	38	25	P 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	-	1.2	7.0	3.1	2.9 A	>1,000 A+
실시예 34	34	1.62	12.2	38	25	P 원소 (0.96질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	인산 이온 (3질량ppm)	1.2	7.1	3.0	2.9 A	>1,000 A+
실시예 35	35	1.62	12.2	38	25	Cl 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	-	1.2	7.2	3.1	2.9 A	>1,000 A+
실시예 36	36	1.62	12.2	38	25	Cl 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	염화물 이온 (3질량ppm)	1.2	7.3	3.0	2.9 A	>1,000 A+
실시예 37	37	1.62	12.2	38	25	Br 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	-	1.2	7.4	2.9	2.8 A	>1,000 A+
실시예 38	38	1.62	12.2	38	25	Br 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	브롬화물 이온 (3질량ppm)	1.2	7.5	2.8	2.8 A	>1,000 A+
실시예 39	39	1.62	12.2	38	25	Pt 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	-	1.2	7.1	3.0	2.9 A	>1,000 A+
실시예 40	40	1.62	12.2	38	25	Pt 원소 (0.5질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	Pt 이온 (0.5질량ppm)	1.2	6.6	3.2	3.1 A+	>1,000 A+
실시예 41	41	1.62	12.2	38	25	Pt 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	Pt 이온 (3질량ppm)	1.2	7.1	3.1	2.9 A	>1,000 A+
실시예 42	42	1.62	12.2	38	25	Pt 원소 (40질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	Pt 이온 (40질량ppm)	1.2	8.1	2.8	2.7 A	1,000 A

[0559]

표 15

	조성물	필름 중의 열전도성 필러				필름 중의 특정 원소 함유량		필름 중의 특정 이온 함유량	필름의 특성				필름의 평가	
		제1 열전도성 필러의 비표면적 [m^2/g]	제2 열전도성 필러의 비표면적 [m^2/g]	제1 열전도성 필러의 함유 비율 [체적%]	제2 열전도성 필러의 함유 비율 [체적%]				열전도율 (25℃) [W/(m·K)]	탄성률 (-50℃) [MPa]	천단 변형 (-50℃)	천단 파괴 강도 (-50℃) [MPa]	냉열 사이클 신뢰성 (사이클수)	
실시예 3	3	1.62	12.2	38	25	B 원소 (1.5질량%)	F 원소 (705질량ppm)	-	1.2	7.0	3.1	2.9	>1,000	A+
실시예 43	43	1.62	12.2	38	25	-	F 원소 (705질량ppm)	-	1.2	7.4	2.9	2.9	>1,000	A+
실시예 44	44	1.62	12.2	38	25	-	F 원소 (705질량ppm)	-	1.2	7.5	2.8	2.8	>1,000	A+
실시예 45	45	1.62	12.2	38	25	-	F 원소 (705질량ppm)	-	1.2	6.6	3.2	3.1	>1,000	A+
실시예 46	46	1.62	12.2	38	25	-	F 원소 (705질량ppm)	-	1.2	7.1	3.1	2.9	>1,000	A+
실시예 47	47	1.62	12.2	38	25	-	F 원소 (705질량ppm)	-	1.2	8.1	2.8	2.7	1,000	A
실시예 48	48	1.62	12.2	38	25	-	F 원소 (705질량ppm)	-	1.2	7.2	3.0	2.9	>1,000	A+
실시예 49	49	1.62	12.2	38	25	B 원소 (1.5질량%) Cl 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	염화물 이온 (3질량ppm)	1.2	6.5	3.2	3.1	>1,000	A+
실시예 50	50	1.62	12.2	38	25	B 원소 (1.5질량%) Pt 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	Pt 이온 (3질량ppm)	1.2	6.6	3.2	3.1	>1,000	A+
실시예 51	51	1.62	12.2	38	25	B 원소 (1.5질량%)	F 원소 (705질량ppm)	-	1.2	6.6	3.2	3.1	>1,000	A+
실시예 52	52	1.62	12.2	38	25	Pt 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	Pt 이온 (3질량ppm)	1.2	6.6	3.2	3.1	>1,000	A+
실시예 53	53	1.62	12.2	38	25	B 원소 (1.5질량%) Cl 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	염화물 이온 (3질량ppm)	1.2	6.0	3.4	3.2	>1,000	A+
실시예 54	54	1.62	12.2	38	25	B 원소 (1.5질량%) Pt 원소 (3질량ppm)	F 원소 (705질량ppm)	Pt 이온 (3질량ppm)	1.2	6.1	3.4	3.2	>1,000	A+

[0560]

표 16

	조성물	필름 중의 열전도성 필러				필름 중의 특정 원소 함유량	필름 중의 특정 이온 함유량	필름의 특성			필름의 평가	
		제1 열전도성 필러의 비표면적 [m^2/g]	제2 열전도성 필러의 비표면적 [m^2/g]	제1 열전도성 필러의 함유 비율 [체적%]	제2 열전도성 필러의 함유 비율 [체적%]			열전도율 (25℃) [W/(m·K)]	탄성률 (-50℃) [MPa]	전단 변형 (-50℃)	전단 접착 강도 (-50℃) [MPa]	냉열 사이클 신뢰성 (사이클수)
실시예 8	8	1.62	12.2	38	25	B 원소 (1.5질량%)	-	1.2	5.0	3.1	2.9 A	>1,000 A+
실시예 55	55	1.62	12.2	38	25	B 원소 (1.5질량%) F 원소 (3질량ppm)	-	1.2	4.6	3.2	3.1 A+	>1,000 A+
실시예 56	56	1.62	12.2	38	25	B 원소 (1.5질량%) F 원소 (0.5질량ppm)	붕화물 이온 (0.5질량ppm)	1.2	4.0	3.4	3.2 A+	>1,000 A+
실시예 57	57	1.62	12.2	38	25	B 원소 (1.5질량%) F 원소 (3질량ppm)	붕화물 이온 (3질량ppm)	1.2	4.5	3.2	3.1 A+	>1,000 A+
실시예 58	58	1.62	12.2	38	25	B 원소 (1.5질량%) F 원소 (40질량ppm)	붕화물 이온 (40질량ppm)	1.2	4.8	3.2	3.0 A+	>1,000 A+

[0561]

표 17

	조성물	필름 중의 열전도성 필러				필름 중의 특정 원소 특정 이온 함유량	필름의 특성				필름의 평가	
		제1 열전도성 필러의 비표면적 [m^2/g]	제2 열전도성 필러의 비표면적 [m^2/g]	제1 열전도성 필러의 함유 비율 [체적%]	제2 열전도성 필러의 함유 비율 [체적%]		열전도율 (25℃) [W/(m·K)]	탄성률 (-50℃) [MPa]	천단 변형 (-50℃)	천단 접착 강도 (-50℃) [MPa]	냉열 사이클 신뢰성 (사이클수)	
실시예 3	3	1.62	12.2	38	25		1.2	7.0	3.1	2.9 A	>1,000 A+	
실시예 59	59	0.486	12.2	38	25		1.2	12	3.0	2.9 A	>1,000 A+	
실시예 60	60	0.08	12.2	38	25	B 원소 (1.5질량%) F 원소 (705질량ppm)	1.2	30	2.7	2.1 B+	1,000 A	
실시예 61	61	0.589	12.2	43	23		1.6	15	3.0	2.8 A	>1,000 A+	
실시예 62	62	0.118	12.2	43	23		1.6	35	2.5	2.1 B+	1,000 A	
실시예 63	63	1.62	24.3	38	25		1.2	8.0	3.0	2.8 A	>1,000 A+	
실시예 64	64	1.620	6.1	38	25		1.2	8.0	3.0	2.7 A	>1,000 A+	

[0562]

표 18

	조성물	필름 중의 열천도성 필러				필름 중의 특정 원소 함유량	필름의 특성				필름의 평가	
		제1 열천도성 필러의 비표면적 [m^2/g]	제2 열천도성 필러의 비표면적 [m^2/g]	제1 열천도성 필러의 함유 비율 [체적%]	제2 열천도성 필러의 함유 비율 [체적%]		열천도율 (25℃) [W/(m·K)]	탄성률 (-50℃) [MPa]	천단 변형 (-50℃)	천단 접착 강도 (-50℃) [MPa]	냉열 사이클 신뢰성 (사이클수)	
비교예 1	65	1.62	12.2	38	25	F 원소 (705질량ppm)	1.2	310	0.4	1.0 C+	0 (박리) D	0 (박리) D
비교예 2	66	1.62	12.2	38	25	F 원소 (705질량ppm)	1.2	210	0.6	1.5 B	0 (박리) D	0 (크랙) D
비교예 3	67	1.62	12.2	38	25	F 원소 (25,279질량ppm)	1.0	18,000	0.2	0.5 C		

[0563]

[0564] 비교예 1은 (SC) 화합물 대신에 아민 화합물로 하고, (r-1)을 함유하여, (r-1)의 유연성이 부족하기 때문에, 필름의 -50℃에서의 탄성률이 200MPa를 크게 상회하고 있으며, -50℃에서의 전단 변형도 0.70을 하회하고 있다. 그 때문에, 필름의 냉열 사이클 신뢰성이 떨어져 있다.

[0565] 비교예 2는 (SC) 화합물을 함유하지 않고, -50℃에서의 탄성률이 0.10 내지 200MPa의 범위를 벗어나 있으며, -50℃에서의 전단 변형도 0.70 내지 20의 범위를 벗어나 있다. 그 때문에, 필름의 냉열 사이클 신뢰성의 특성이 떨어져 있다.

[0566] 비교예 3은 (SA) 바인더 수지로서 폴리이미드 (PI-11)을 함유한다. 폴리이미드 (PI-11)의 유연성이 부족하기 때문에, 필름의 -50℃에서의 탄성률이 현저하게 크고, 또한 -50℃에서의 전단 변형이 현저하게 작다. 그 때문

에, 필름의 냉열 사이클 신뢰성이 떨어져 있다.

부호의 설명

[0567] 10: 제1 지지체

20: 제2 지지체

30: 필름

40: 베이스 부재

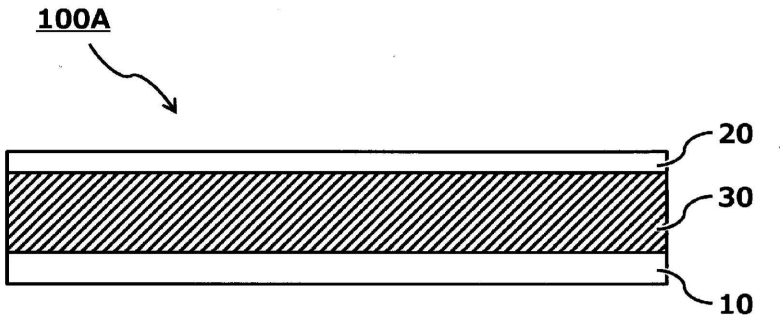
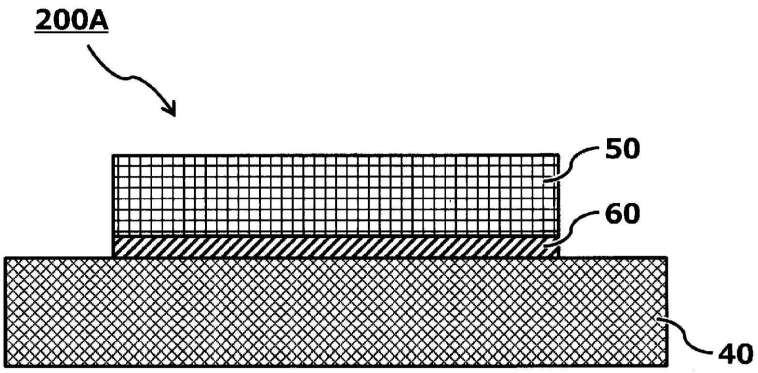
50: 세라믹스 유전체 부재

60: 필름

100A, 200A: 적층체

도면

도면1



도면2