

明 細 書

発明の名称：

接着剤組成物、接着剤シートおよびこれらを用いた半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、電子部品や電子材料において使用される接着剤組成物に関する。より詳しくは、放熱材料などに用いられる高熱伝導性の接着剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の高性能化、高機能化および軽量小型化に伴い、電子回路基板に多くの電子部品が高密度に実装されている。実装されている電子部品が発熱体として作用するものが多く、これらの電子部品から発生する熱が、電子機器の安全性と性能および信頼性に悪影響を及ぼす原因となり大きな問題となっている。そこで、電子部品から発生した熱を部品や回路基板から筐体やヒートシンクにロスなく伝える高熱伝導性接着剤の需要が大きくなっている。

[0003] 高熱伝導性接着剤に用いられる材料としては、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂に、放熱性の高い無機フィラーを添加して熱伝導率を高くした樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献1及び2参照）。また、ポリイミド樹脂やポリイミドシリコン樹脂を含む接着剤においても、放熱性の高い無機フィラーの添加により熱伝導性、耐熱性、接着性を改善した接着剤組成物が提案されている（例えば、特許文献3及び4参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2008-266378号公報
特許文献2：特開2009-292881号公報
特許文献3：特開2010-84072号公報
特許文献4：特開2005-113059号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

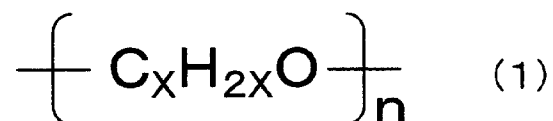
[0005] しかしながら、従来の組成物は、無機フィラーを多く含有すると樹脂中での分散性が悪くなり、熱伝導性があまり向上しないことや、靱性や接着性が著しく低下するという課題があった。

[0006] そこで本発明は、熱伝導性フィラーの分散性を制御し、高い熱伝導性と、発熱体やヒートシンク材との密着性に優れた接着剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するため、本発明は、(A) 可溶性ポリイミド、(B) エポキシ樹脂、(C) 熱伝導性フィラーを含有する接着剤組成物であって、(A) 可溶性ポリイミドが下記一般式(1)で示す構造をジアミンに由来する成分として含有し、接着剤組成物における(C) 熱伝導性フィラーの含有量が60vol.%以上である接着剤組成物である。

[0008] [化1]



[0009] (一般式(1)中、Xは1以上10以下の整数、nは1以上20以下の整数を示す。)

発明の効果

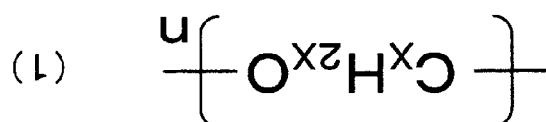
[0010] 本発明によれば、熱伝導性フィラーの分散性が制御され、高い熱伝導性、基板との密着性及び絶縁性に優れた接着剤組成物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の接着剤組成物は、(A) 可溶性ポリイミド、(B) エポキシ樹脂、(C) 熱伝導性フィラーを含有し、(A) 可溶性ポリイミドが下記一般式(1)で示す構造をジアミンに由来する成分として含有し、接着剤組成物に

おける (C) 熱伝導性フイラーの含有量が 60 v o l . % 以上である接着剤組成物である。

[0012] [化2]



[0013] (一般式 (1) 中、X は 1 以上 10 以下の整数、n は 1 以上 20 以下の整数を示す。)

本発明における (A) 可溶性ポリイミドとは、N-メチル-2-ピロリド

ン、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-ピロリド、N、N-ジエチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、γ

-ブチロラクトン、メチルモノグリタム、メチルジグリタム、メチルトリグリタム、エチルモノグリタム、エチルジグリタム、エチルモノ

メチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、

エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒のいずれかの有機溶媒 100 g に対して、25℃で 1

g 以上溶解するものを指す。

[0014] また、本発明における (A) 可溶性ポリイミドは、主としてテトラカルボ

ン酸二無水物とジアミンとの反応により得られ、テトラカルボン酸二無水物の残基とジアミンの残基を有する。ここで、本発明における (A) 可溶性ポリイミドは上記一般式 (1) で示される構造を、ジアミン残基中に含有する

。アルキレンオキサイド骨格は柔軟性が高いため、そのような構造を有するポリイミドを用いて得られる接着剤組成物は、基板に対する密着性が向上する。密着性向上の観点から、上記一般式 (1) で示される構造を有するジア

ミン残基の含有量は、全ジアミン残基中 20 mol % 以上であることが好ましく、30 mol % 以上であることがより好ましい。また耐熱性の観点から

90 mol % 以下であることが好ましく、80 mol % 以下であることがよ

り好ましい。

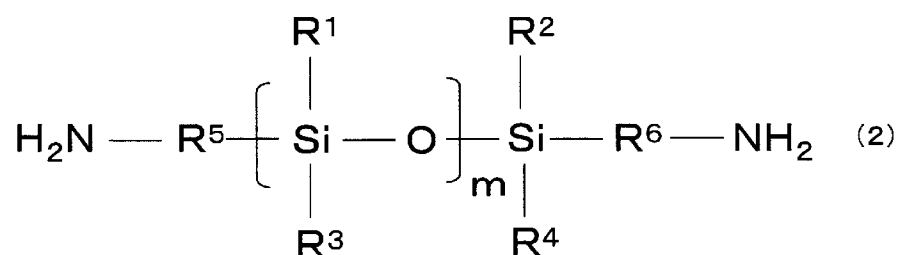
[0015] 一般式(1)で示される構造において、 C_xH_{2x} の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基などが挙げられる。また、直鎖構造である必要はなく、例えばプロピレン基の場合は、*n*-プロピレン基、*i*-プロピレン基のいずれでもよい。また、ブチレン基の場合は、*n*-ブチレン基、*i*-ブチレン基、*t*-ブチレン基のいずれでもよい。このことはより炭素数の大きいアルキレン基についても当てはまる。

[0016] 一般式(1)で示される構造を有するジアミンとしては、ポリオキシエチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシブチレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシ)メタン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ブタン、1,5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、トリメチレン-ビス(4-アミノベンゾエート)、テトラメチレン-ビス(4-アミノベンゾエート)、ポリテトラメチレンオキシド-ビス(4-アミノベンゾエート)、ポリ(テトラメチレン/3-メチルテトラメチレンエーテル)グリコールビス(4-アミノベンゾエート)などが挙げられる。またこれらのジアミンに対応する製品としては、BASF(株)製のD230、D400、D2000、T403、T5000、イハラケミカル(株)製のエラスマー250P、エラスマー650P、エラスマー1000P、エラスマー1000、ポレアSL-1000A、CUA-4などが挙げられる。なお、本発明に用いられる一般式(1)で示される構造を有するジアミンの例は上記に限られるものではない。

[0017] 本発明において、(A)可溶性ポリイミドはさらに下記一般式(2)で示されるジアミンの残基を有することが好ましい。かかるジアミン残基を有することによって、可溶性ポリイミドの有機溶媒に対する溶解性が向上する。また、シロキサン結合によってポリイミド骨格に柔軟性が付与されるため、そのような構造を有するポリイミドを用いて得られる接着剤組成物は、基板に対する密着性が向上する。密着性向上の観点から、下記一般式(2)で示

されるジアミン残基の含有量は、全ジアミン残基中50%以上であることが好ましい。また、シロキサン結合部分の疎水性による分散性を向上させる観点から50%以下であることが好ましい。

[0018] [化3]



[0019] 一般式(2)中、 m は1～30の整数を示す。 R^5 および R^6 は同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキレン基またはフェニレン基を示す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。炭素数1～30のアルキル基は特に制限はないが、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましい。また、炭素数1～30のアルキレン基は特に制限はないが、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が好ましい。なお、前記 C_xH_{2x} の説明と同様、アルキル基およびアルキレン基は直鎖構造である必要はない。

[0020] 一般式(2)で表されるジアミンの具体例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ビス(4-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルー1, 5-ビス(4-アミノフェニル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニルー3, 3-ジメチルー1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニルー3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェ

ニルー 3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (5-アミノペンチル) トリシロキサンの、1, 1, 3, 3-テトラメチルー 1, 3-ビス (2-アミノエチル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルー 1, 3-ビス (3-アミノプロピル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルー 1, 3-ビス (4-アミノブチル) ジシロキサン、1, 3-ジメチルー 1, 3-ジメトキシ-1, 3-ビス (4-アミノブチル) ジシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチルー 3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (2-アミノエチル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチルー 3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (4-アミノブチル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチルー 3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (5-アミノペンチル) トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルー 1, 5-ビス (3-アミノプロピル) トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチルー 1, 5-ビス (3-アミノプロピル) トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサプロピルー 1, 5-ビス (3-アミノプロピル) トリシロキサンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0021] 本発明において、(A) 可溶性ポリイミドの重量平均分子量は、5,000以上500,000以下であることが望ましい。可溶性ポリイミドを2種以上含有する場合、そのうちの少なくとも1種の重量平均分子量が上記範囲であればよい。重量平均分子量が5,000未満では、機械強度が著しく低下して接着強度が低くなる場合がある。好ましくは10,000以上である。一方、重量平均分子量が500,000を超えると、樹脂組成物の粘度が高くなり、熱伝導性フィラーの分散性が低下する場合がある。好ましくは100,000以下である。なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC法) によって測定しポリスチレン換算で算出する。

[0022] 本発明における (A) 可溶性ポリイミドは、上記ジアミン残基の他に、本発明の効果を損なわない程度に他のジアミン残基を含有していてもよい。例えば、1,4-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、2,4-ジ

アミノトルエン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジハロゲノベンゼンなどのベンゼン環1個を含むジアミン類、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、ビス(3-アミノフェニル)エーテル、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(3-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノフェニル)スルフィド、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、o-ジアニジン、o-トリジン、トリジンスルホン酸類などのベンゼン環2個を含むジアミン類、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェニル)ベンゼン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼンなどのベンゼン環3個を含むジアミン類、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4, 4'-bis(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、9, 9-bis(4-アミノフェニル)フルオレン、5, 10-bis(4-アミノフェニル)アントラセンなどのベンゼン環4個以上を含むジアミン類などのジアミン化合物の残基が挙げられる。なお、他のジアミン残基の例はこれらに限られない。

[0023] 本発明における(A)可溶性ポリイミドが有する酸二無水物残基としては特に限定がなく、例えば、無水ピロメリット酸(PMDA)、オキシジフタル酸二無水物(ODPA)、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(DSDA)、2, 2'-ビス[(ジカルボキシ

フェノキシ)フェニル]プロパン二無水物(BSAA)、4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物(6FDA)、1,2-エチレンビス(アンヒドロトリメリテート)(TMEG)などの酸二無水物の残基が挙げられる。なお、酸二無水物残基の例はこれらに限られない。

[0024] 上記の中で、テトラカルボン酸二無水物の残基とジアミンの残基は、1)ベンゼン環が少ない、2)分子量が大きく嵩高い、または3)エーテル結合などの屈曲部位が多い構造が好ましい。このような構造を有することにより分子鎖間の相互作用が弱くなり、可溶性ポリイミドの有機溶媒における溶解性が向上する。

[0025] 本発明における(A)可溶性ポリイミドは、ポリイミド構造単位からなるもののみであってもよいし、ポリイミド構造単位のほかに共重成分として他の構造も有する共重合体であってもよい。また、ポリイミド構造単位の前駆体(ポリアミック酸構造)が含まれていてもよい。またこれらの混合体であってもよい。さらに、これらのいずれかに他の構造で表されるポリイミドが混合されていてもよい。他の構造で表されるポリイミドが混合される場合は、本発明における(A)可溶性ポリイミドを50モル%以上含有していることが好ましい。共重合あるいは混合に用いられる構造の種類および量は、本発明の効果を損なわない範囲で選択することが好ましい。

[0026] 本発明に用いられる(A)可溶性ポリイミドの合成方法は特に限定されず、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を用いて、公知の方法で合成される。例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物(一部をアニリン誘導体に置換してもよい)を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとの反応によりジエステルを得、その後ジアミン(一部をアニリン誘導体に置換してもよい)と縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとの反応によりジエステルを得、その後残りの2つのカルボキシル基を酸クロリド化し、ジアミン(一部をアニリン誘導体に置換してもよい)と反応させる方法などの方法を利用して、ポリイミド前駆体を得、これを、公知のイミド化方法を利用して合成することが

できる。

[0027] 本発明の接着剤組成物は、(B) エポキシ樹脂を含有する。エポキシ樹脂を含有すると、Bステージまでは接着剤組成物の粘度が低くなることから、接着剤組成物をシート状に成型したもの（接着剤シート）と基板との熱圧着性が向上する。また硬化反応によって3次元で架橋反応が進むことから、接着後の機械強度や耐熱性及び基板に対する密着性が向上する。

[0028] 本発明に用いられる(B) エポキシ樹脂に特に制限はないが、高温での流動特性や硬化後の機械強度を高くして、熱膨張係数を低くする観点から結晶性のエポキシ樹脂が好ましい。結晶性のエポキシ樹脂とは、ビフェニル基、ナフタレン骨格、アントラセン骨格、フェニルベンゾエート基、ベンズアニリド基などのメソゲン骨格を有するエポキシ樹脂である。このようなエポキシ樹脂に対応する製品としては、三菱化学(株)製のJERYX4000、JERYX4000H、JERYX8800、JERYL6121H、JERYL6640、JERYL6677、JERYX7399や日本化薬(株)製のNC3000、NC3000H、NC3000L、CER-3000Lや新日鐵化学(株)製のYSLV-80XY、YDC1312やDIC(株)製のHP4032Dなどが挙げられる。

[0029] また、本発明に用いられる(B) エポキシ樹脂は、(C) 熱伝導性フィラーの分散性を向上して、硬化後の絶縁性を向上させる観点からフルオレン骨格を有するエポキシ樹脂が好ましい。このようなエポキシ樹脂として大阪ガスケミカル(株)製のPG100、CG500、CG300-M2、EG200、EG250などが挙げられる。

[0030] また、本発明に用いられる(B) エポキシ樹脂は、Bステージでの柔軟性や基板との密着強度の観点から室温で液状のエポキシ樹脂が好ましい。ここで液状のエポキシ樹脂とは、25℃、 $1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ で150 Pa・s以下の粘度を示すものであり、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、アルキレンオキサイド変性エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂などが挙げられる。このようなエ

ポキシ樹脂に対応する製品としては、三菱化学（株）製のJER827、JER828、JER806、JER807、JER801N、JER802、JER604、JER630、JER630LSDやDIC（株）製のエピクロン840S、エピクロン850S、エピクロン830S、エピクロン705、エピクロン707や新日鐵化学（株）製のYD127、YD128、PG207N、PG202などが挙げられる。

[0031] また、本発明に用いられる（B）エポキシ樹脂は1種類でもよく、2種類以上組み合わせてもよい。（B）エポキシ樹脂の含有量は、（A）可溶性ポリイミド100重量部に対して20重量部以上800重量部以下が好ましい。Bステージにおける接着剤シートの基板との熱圧着性の観点から50重量部以上がより好ましい。また、硬化後のエポキシ樹脂の架橋密度を下げて接着剤組成物の靱性及び基板との密着強度を向上させる観点から500重量部以下がより好ましい。

[0032] さらに本発明の接着剤組成物は必要により硬化剤を含有しても良い。エポキシ樹脂と硬化剤を組み合わせることにより、エポキシ樹脂の硬化を促進して短時間で硬化させることができる。硬化剤としては、イミダゾール類、多価フェノール類、酸無水物類、アミン類、ヒドラジド類、ポリメルカプタン類、ルイス酸－アミン錯体類、潜在性硬化剤などを用いることができる。その中でも、保存安定性と硬化物の耐熱性が優れるイミダゾール類、多価フェノール類、潜在性硬化剤が好ましく用いられる。これらは、単独または2種以上を混合して使用することができる。

[0033] イミダゾール類としてはキュアゾール2MZ、キュアゾール2PZ、キュアゾール2MZ-A、キュアゾール2MZ-OK（以上商品名、四国化成工業（株）製）などがあげられる。多価フェノール類としては、スミライトレジンPR-HF3、スミライトレジンPR-HF6（以上商品名、住友ベークライト（株）製）カヤハードKTG-105、カヤハードNHN（以上商品名、日本化薬（株）製）、フェノライトTD2131、フェノライトTD2090、フェノライトVH-4150、フェノライトKH-6021、フ

エノライトK A-1160、フェノライトK A-1165（以上商品名、DIC（株）製）などがあげられる。また、潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド型潜在性硬化剤、アミンアダクト型潜在性硬化剤、有機酸ヒドラジド型潜在性硬化剤、芳香族スルホニウム塩型潜在性硬化剤、マイクロカプセル型潜在性硬化剤、光硬化型潜在性硬化剤が挙げられる。

[0034] ジシアンジアミド型潜在性硬化剤としては、DICY7、DICY15、DICY50（以上商品名、ジャパンエポキシレジン（株）製）、アミキュアAH-154、アミキュアAH-162（以上商品名、味の素ファインテクノ（株）製）などが挙げられる。アミンアダクト型潜在性硬化剤としては、アミキュアPN-23、アミキュアPN-40、アミキュアMY-24、アミキュアMY-H（以上商品名、味の素ファインテクノ（株）製）、フジキュアFXR-1030（商品名、富士化成（株）製）などが挙げられる。有機酸ヒドラジド型潜在性硬化剤としては、アミキュアVDH、アミキュアUDH（以上商品名、味の素ファインテクノ（株）製）などが挙げられる。芳香族スルホニウム塩型潜在性硬化剤としては、芳香族スルホニウム塩としては、サンエイドSI100、サンエイドSI150、サンエイドSI180（以上商品名、三新化学工業（株）製）などが挙げられる。マイクロカプセル型潜在性硬化剤としては、上記の各硬化剤をビニル化合物、ウレア化合物、熱可塑性樹脂でカプセル化したものが挙げられる。中でも、アミンアダクト型潜在性硬化剤をイソシアネートで処理したマイクロカプセル型潜在性硬化剤としてはノバキュアHX-3941HP、ノバキュアHXA3922HP、ノバキュアHXA3932HP、ノバキュアHXA3042HP（以上商品名、旭化成ケミカルズ（株）製）などが挙げられる。また、光硬化型潜在性硬化剤としては、オプトマーSP、オプトマーCP（（株）ADEKA製）などが挙げられる。

[0035] 接着剤組成物に硬化剤が含まれる場合、その含有量は、（B）エポキシ樹脂100重量部に対し、0.1重量部以上35重量部以下であることが好ましい。

[0036] 本発明の接着剤組成物は（C）熱伝導性フィラーを含有する。本発明において、熱伝導性フィラーとは、25℃において熱伝導率が $2\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であるフィラーをいう。フィラーの熱伝導率は、厚みが1mm前後で気孔率が10%以下の焼結体を得た後、JIS R1611（2010）に準じて測定して求めることができる。このようなフィラーであれば制限がなく、例としてカーボンブラック、シリカ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、炭化珪素、窒化珪素などの無機フィラーや銅、アルミニウム、マグネシウム、銀、亜鉛、鉄、鉛などの金属フィラーなどが挙げられる。これらのフィラーは単独で用いられるか、または複数のフィラーを組み合わせで用いられてもよい。またフィラーの形状は特に制限がなく、真球状、球状、鱗片状、フレーク状、箔片状、繊維状、針状などが挙げられる。高密度に熱伝導性フィラーを含有させる観点では、真球状のフィラーが好ましい。

[0037] 本発明において、（C）熱伝導性フィラーの含有量は、接着剤組成物において60vol.%以上である。60vol.%以上であることにより接着剤組成物の熱伝導率が高くなる。より好ましくは65vol.%以上である。なお、接着剤組成物を後述のようにシートとして用いる場合は、シートにおける（C）熱伝導性フィラーの含有量が60vol.%以上であり、65vol.%以上であることがより好ましい。

[0038] フィラーの体積含有量は、接着剤組成物に含まれる成分のそれぞれの重量含有量と比重から、各成分の体積含有量を算出することで求める。ここで、接着剤組成物およびシートにおけるフィラーの体積含有率（vol.%）の算出においては、接着剤組成物およびシートが溶媒を含む場合には、その溶媒は計算に含めないものとする。すなわち、接着剤組成物またはシートに含まれる成分のうち溶媒を除いた成分の体積含有量の合計を分母として、フィラーの体積含有率を計算する。

[0039] シートの硬化物からフィラーの体積含有率を算出する方法としては、以下のような熱重量分析を利用する方法が挙げられるが、これに限られない。ま

ずシートの硬化物を600～900℃まで昇温して樹脂分を分解・揮発させ、含有するフィラー重量を測定し、さらに樹脂の重量を算出する。その後、フィラーおよび樹脂の比重で除して体積を算出して、計算する方法が挙げられる。

[0040] (C) 熱伝導性フィラーは、異なる平均粒子径のフィラーを2種以上組み合わせ用いることが好ましい。このとき、少なくとも1種のフィラーの平均粒子径が6 μm 以上であることが好ましい。平均粒子径が6 μm 以上の熱伝導性フィラーを含有することにより高い熱伝導率が得られる。また平均粒子径は100 μm 以下であることが望ましい。平均粒子径を100 μm 以下にすることによって、接着剤樹脂組成物のBステージでの表面粗度を低くすることができより接着強度を高くすることができる。

[0041] また、平均粒子径が6 μm 以上の熱伝導性フィラーの含有量は、熱伝導率の向上の観点から接着剤組成物において40 vol. %以上であることが好ましく、50 vol. %以上であることがより好ましい。なお、接着剤組成物を後述のようにシートとして用いる場合は、シートにおける、平均粒子径が6 μm 以上の熱伝導性フィラーの含有量が40 vol. %以上であることが好ましく、50 vol. %以上であることがより好ましい。

[0042] また、本発明に使用される(C)熱伝導性フィラーは、異なる平均粒子径のフィラーを2種以上含み、少なくとも(C-1)平均粒子径が6 μm 以上15 μm 以下と、(C-2)平均粒子径が30 μm 以上、より好ましくは40 μm 以上のフィラーを含有することがより好ましい。(C-1)のフィラーの平均粒子径は、下限としてはより好ましくは8 μm 以上であり、上限としてはより好ましくは12 μm 以下であり、さらに好ましくは10 μm 以下である。また(C-2)のフィラーの平均粒子径の上限としては特に制限されないが、90 μm 以下が好ましく、70 μm 以下がより好ましく、50 μm 以下がさらに好ましい。熱伝導性フィラーをこのような組み合わせで含有することによってより高い熱伝導率が得られる。

[0043] また、平均粒子径が30 μm 以上、より好ましくは40 μm 以上の熱伝導

性フィラーの含有量は、熱伝導率の向上の観点から10 vol. %以上であることが好ましく、20 vol. %以上であることがより好ましい。また、耐電圧を向上する観点から35 vol. %以下であることが好ましく、30 vol. %以下であることがより好ましい。

[0044] また、平均粒子径が6 μm 以上の熱伝導性フィラーと組み合わせて用いられる熱伝導性フィラーとしては、上記の他、平均粒子径が6 μm 未満のフィラーが含まれることが望ましい。これにより粒子径の大きいフィラーの隙間に粒子径の小さいフィラーが分散し、接着剤組成物中においてより高密度に熱伝導性フィラーを含有させることができ、接着剤組成物の熱伝導率を向上させることができる。平均粒子径の下限としては特に制限されないが、0.01 μm 以上が好ましく、0.1 μm 以上がさらに好ましい。

[0045] なお、本発明において平均粒子径とは凝集していない1次粒子の平均粒子径であり、1次粒子が凝集したものはその凝集体の粒子径である。ペースト組成物中の熱伝導性フィラーの平均粒子径を測定する方法としては、SEM（走査型電子顕微鏡）やTEM（透過型電子顕微鏡）により直接粒子を観察し、粒子径の数平均を計算する方法が挙げられる。

[0046] 平均粒子径が6 μm 以上のフィラーとしてはアルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、シリカなどが好ましい。フィラーの熱伝導率が高く、接着剤樹脂組成物の熱伝導率を高くする効果が高いためである。

[0047] また本発明に用いられる（C）熱伝導性フィラーは、該熱伝導性フィラー10gを水100gに添加した際、その液のpHが6.0以下を示すものであることが好ましい。以下、このようなフィラーを単に「pHが6.0以下の熱伝導性フィラー」ということがある。接着剤組成物中の（A）可溶性ポリイミドはアミンなどの塩基性官能基の残基を有する為、酸塩基の相互作用により熱伝導性フィラーの分散性を向上させることができる。これにより、接着剤組成物の硬化後の基板との接着力が向上する。pHが6.0以下の熱伝導性フィラーは、フィラー自体の種類に限定されることなく、フィラー表

面にカルボキシル基やヒドロキシル基などの酸性官能基が多いフィラー、フィラー表面を高級脂肪酸やシランカップリング剤による処理をしたフィラーなどが挙げられる。フィラー表面にカルボキシル基やヒドロキシル基などの酸性官能基が多いフィラーとしてカーボンブラックやアルミナが挙げられる。絶縁性の観点からアルミナが好ましい。例えばこのようなアルミナ粒子として、アドマテックス（株）製のA0802、A0809、A0820、A0502、A0509、A0520や電気化学工業（株）製のDAW-03、DAM-03、DAW-05、DAM-05、DAW-07、DAM-07、DAW-45、DAM-45、DAW-70、DAM-70などが挙げられる。

[0048] また、pHが6.0以下の熱伝導性フィラーとそれ以外のフィラーを混合して使用しても良い。混合して使用する場合はpHが6.0以下の熱伝導性フィラーの含有量が接着剤組成物において40vol.%以上であることが好ましい。より好ましくは50vol.%以上である。40vol.%以上であることによって、熱伝導性フィラーの分散性を向上することができより高い熱伝導率をえることができる。なお、接着剤組成物を後述のようにシートとして用いる場合は、シートにおける、pHが6.0以下の熱伝導性フィラーの含有量が40vol.%以上であることが好ましく、50vol.%以上であることがより好ましい。

[0049] 本発明の接着剤組成物は必要に応じて界面活性剤を含有してもよく、基板との塗れ性を向上させることができる。また、メチルメタクリロキシジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、チタンキレート剤などを接着剤組成物中0.5～10重量%含有してもよい。

[0050] 次に本発明の接着剤組成物をシート状に加工する方法について説明する。本発明の接着剤組成物をシート状に加工するには、例えば支持体上に接着剤組成物を溶媒中で混合してワニス状としたものを塗布、乾燥してシート状に加工することができる。

[0051] ここで用いる溶媒としては前記成分を溶解するものを適宜選択すればよく、たとえばケトン系溶剤のアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、エーテル系溶剤の1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグリム、グリコールエーテル系溶剤のメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、その他ベンジルアルコール、プロパノール、N-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトン、酢酸エチル、N, N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。特に大気圧下沸点が120℃以下であるものを含むと、低温、短時間で脱溶媒化できるためシート化が容易となる。

[0052] 本発明の接着剤組成物をワニス状にする方法は特に限定されるものではないが、(A)可溶性ポリイミド、(B)エポキシ樹脂および(C)熱伝導性フィラー並びに必要なに応じ含まれる他の成分を上記溶媒中でプロペラ攪拌機、ホモジナイザー、混練機などを用いて混合させた後、(C)熱伝導性フィラーの分散性を向上させる観点から、ビーズミル、ボールミル、3本ロールミル等で混合することが好ましい。

[0053] 支持体へワニスを塗布する方法としては、スピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷、あるいは、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター、バーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター、スリットダイコーターなどを用いた塗布方法が挙げられる。

[0054] 塗工機としては、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター、スリットダイコーターなどを用いることができるが、スリットダイコーターがコーティング時の溶媒の揮発が少なく塗布性が安定するため好ましく使用される。シート化した接着剤組成物（接着剤シート）の厚みは特に限定されるものではないが、耐電圧などの絶縁性や放熱

特性の観点から20～200 μ mの範囲が好ましい。

- [0055] 乾燥には、オーブン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度および乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、接着剤シートが未硬化または半硬化状態（Bステージ状態）となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、40℃から120℃の範囲で1分間から数十分間保持することが好ましい。また、これらの温度を組み合わせで段階的に昇温してもよく、例えば、70℃、80℃、90℃で各1分間ずつ熱処理してもよい。
- [0056] 支持体は特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。
- [0057] 支持体の接着剤組成物との接合面は、密着性と剥離性を向上させるために、シリコン、シランカップリング剤、アルミキレート剤、ポリ尿素などの表面処理が施されていてもよい。また、支持体の厚みは特に限定されないが、作業性の観点から、10～100 μ mの範囲であることが好ましい。
- [0058] また、接着剤シートは、その表面を保護するために保護フィルムを有してもよい。これにより、大気中のゴミやチリ等の汚染物質から接着剤シート表面を保護することができる。
- [0059] 保護フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレン（PP）フィルム、ポリエステルフィルム等が挙げられる。保護フィルムは、接着剤シートとの接着力が小さいものであると好ましい。
- [0060] 次に、本発明の接着剤組成物または接着剤シートを利用して基板や部材を接着する方法について、例を挙げて説明する。接着剤組成物は上記のようなワニス状にして用いることが好ましい。まず、接着剤組成物ワニスを用いて接着すべき基板または部材の一方の面に接着剤組成物被膜を形成する。基板や部材としては銅やSUSなど金属素材の薄板や、それと貼り合わせるべき半導体装置（そのリードフレーム部分等）などが挙げられる。接着剤組成物ワニスの塗布方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロー

ルコーティング、スクリーン印刷などの方法が挙げられる。また、塗布膜厚は、塗布手法、樹脂組成物の固形分濃度および粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるように塗布することが好ましい。次に、接着剤組成物ワニス塗布した基板を乾燥して、接着剤組成物被膜を得る。乾燥はオーブン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度および乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、接着剤樹脂組成物被膜が未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲で1分から数時間行うのが好ましい。

[0061] 一方、接着剤シートは、保護フィルムを有する場合にはこれを剥離し、接着剤シートと基板を対向させて熱圧着により貼り合わせる。熱圧着は、熱プレス処理、熱ラミネート処理、熱真空ラミネート処理等によって行うことができる。貼り付け温度は、基板への密着性、埋め込み性の点から 40°C 以上が好ましい。また、貼り付け時に温度が高くなると接着剤シートが硬化する時間が早くなり、作業性が低下するため貼り付け温度は 250°C 以下が好ましい。接着剤シートが支持体を有する場合、支持体は貼り合わせ前に剥離してもよいし、熱圧着工程のいずれかの時点または熱圧着後に剥離してもよい。

[0062] このようにして得られた接着剤組成物被膜が形成された基板を基板や他部材に熱圧着する。熱圧着温度は樹脂のガラス転移温度以上であればよく、 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲が好ましい。また圧着時の圧力は $0.01\sim 10\text{ MPa}$ の範囲が好ましい。時間は1秒～数分間が好ましい。

[0063] 熱圧着後、 120°C から 400°C の温度を加えて硬化膜にする。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分から5時間実施する。一例としては、 130°C 、 200°C で各30分間ずつ熱処理する。あるいは室温より 250°C まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。この際、加熱温度は 150°C 以上、 300°C 以下の温度が好ましく、 180°C 以上、 250°C 以下であること

がさらに好ましい。

[0064] このように熱圧着して得られた接着体はその剥離強度が、接着信頼性の観点から 2 N/mm 以上であることが望ましい。より望ましいのは 5 N/mm 以上である。

[0065] 硬化膜の膜厚は、任意に設定することができるが、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0066] 次に本発明における接着剤組成物の用途について一例を挙げて説明するが、本発明の接着剤組成物の用途は以下に限定されるものではない。

[0067] 本発明における接着剤組成物は、半導体装置の接着剤として広く使用できるが、特にパワー IC パッケージに好適に用いられる。パワー IC とは電力制御用の IC のことで、従来の Si 半導体に加え、SiC 半導体なども用いられているものであって、演算用の IC に比較して高温で動作させたり、発熱量が大きかったりする IC である。金属基板からなる放熱フィンに接着シートを貼り付けるか、または接着剤組成物のワニスを塗布、乾燥することにより、接着層を形成する。その後パワー IC が実装された半導体装置の銅からなるリードフレームに熱圧着して放熱フィンを接着させることによってパワー IC パッケージが得られる。なお、本発明でいう半導体装置とは半導体素子を基板に接続したものや、半導体素子同士または基板同士を接続したものだけでなく、半導体素子の特性を利用することで機能しうる装置全般を指し、電気光学装置、半導体回路基板及びこれらを含む電子部品は全て半導体装置に含まれる。

実施例

[0068] 以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、各実施例において略号で示した原料の詳細を以下に示す。

[0069] <ポリイミドの原料>

ODPA : 4, 4'-オキシジフタル酸二無水物 (マナック (株) 製)

BAHF : 2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサ

フルオロプロパン (AZエレクトロニクス株式会社) 製)

MBA A : [エス (4-アミノ-3-カルボキシ) フェニル] メタン (和

歌山精化工業 (株) 製)

SIDA : エス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン (信越

化学 (株) 製)

MAP : 3-アミノフェニル (東京化成 (株) 製)

エラストマー-1000 : ポリテトラメチレンオキシド-ジ-パラ-アミノベ

ンゼート

D-400 : ポリオキシプロピレンジアミン (BASF (株) 製、商品名 “ジ

エフアーミン” D-400 一般式 (1) の $n = 5 \sim 7$) 。

[0070] <エポキシ樹脂>

EPICLON 850 S : エスフェノール A 型液状エポキシ樹脂

EXA-4850-150 : オリゴマー型変性ビスフェノール A 型液状エ

ポキシ樹脂 (DIC (株) 製) 。

[0071] NC3000 : エフェニル骨格を有するエポキシ樹脂 (日本化薬 (株) 製

)

PG100 : フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂 (大阪ガスケミカル (

株) 製)

<熱伝導性フイラー>

DAW-45 : アルミナ粒子 (平均粒子径 : $4.5 \mu\text{m}$ 、熱伝導率 : 2.6 W

$\text{m} \cdot \text{K}$) (電気化学工業 (株) 製)

AO820 : アルミナ粒子 (平均粒子径 : $2.0 \mu\text{m}$ 、熱伝導率 : 2.0 W

$\text{m} \cdot \text{K}$) (アトラックス (株) 製 : 商標名アトラックス)

AO509 : アルミナ粒子 (平均粒子径 : $9 \mu\text{m}$ 、熱伝導率 : 2.0 W

$\cdot \text{K}$) (アトラックス (株) 製 : 商標名アトラックス)

AO502 : アルミナ粒子 (平均粒子径 : $0.7 \mu\text{m}$ 、熱伝導率 : 2.0 W

$\text{m} \cdot \text{K}$) (アトラックス (株) 製 : 商標名アトラックス)

FAN-30 : 窒化アルミニウム粒子 (平均粒子径 : $3.0 \mu\text{m}$ 、熱伝導率

: 170 W/m · K) (古河電子(株)製)

FAN-50: 窒化アルミニウム粒子(平均粒子径: 50 μm、熱伝導率: 170 W/m · K) (古河電子(株)製)

FAN-05: 窒化アルミニウム(平均粒子径: 5 μm、熱伝導率: 170 W/m · K) (古河電子(株)製)

HP-40: 窒化ホウ素(平均粒子径: 8 μm、熱伝導率: 40 W/m · K) (水島合金鉄(株)製)

MBN-010T: 窒化ホウ素(平均粒子径: 0.9 μm、熱伝導率: 40 W/m · K) (三井化学(株)製)。

[0072] <硬化剤>

2PZ: 2-フェニルイミダゾール。

[0073] <溶剤>

γBL: γ-ブチロラクトン。

[0074] 各実施例・比較例における評価方法を次に示す。

[0075] <合成したポリイミドの分子量>

ポリイミドをNMPに溶解した固形分濃度0.1重量%の溶液を用い、下に示す構成のGPC装置Waters 2690 (Waters (株)製)によりポリスチレン換算の重量平均分子量を算出した。GPC測定条件は、移動層をLICとリン酸をそれぞれ濃度0.05 mol/lで溶解したNMPとし、展開速度を0.4 ml/分とした。

検出器: Waters 996

システムコントローラー: Waters 2690

カラムオープン: Waters HTR-B

サーモコントローラー: Waters TCM

カラム: TOSOH guard column

カラム: TOSOH TSK-GEL α-4000

カラム: TOSOH TSK-GEL α-2500。

[0076] <合成したポリイミドのイミド化率>

まず、ポリマーの赤外吸収スペクトルを測定し、ポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピーク（ 1780 cm^{-1} 付近、 1377 cm^{-1} 付近）の存在を確認した。次に、そのポリマーについて、 350°C で1時間熱処理した後、再度、赤外吸収スペクトルを測定し、熱処理前と熱処理後の 1377 cm^{-1} 付近のピーク強度を比較した。熱処理後のポリマーのイミド化率を 100% として、熱処理前のポリマーのイミド化率を求めた。

[0077] <基板への貼り付け性>

各実施例および比較例で作製した接着剤組成物をコンマロールコーターを用いて、厚さ $38\text{ }\mu\text{m}$ のPETフィルム上に塗布し、 100°C で30分間乾燥を行った後、保護フィルムとして、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ のPPフィルムをラミネートし、接着剤シートを得た。接着剤シートの膜厚は $120\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗工を行った。その後保護フィルムを剥離し、該剥離面を、銅箔（NA-VLP厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ ：三井金属（株）製）上に、ラミネート装置（（株）タカトリ製、VTM-200M）を用いて、ステージ温度 130°C 、ロール温度 130°C 、貼付速度 2 mm/秒 、貼付圧力 0.4 MPa の条件でラミネートした。そして、支持体フィルムを剥がした時、接着剤シートが支持体フィルムに残らず、銅箔に貼り付けされたものを良（○）、貼り付けできず支持体フィルムに残っているものを否（×）とした。

[0078] <接着強度>

上記の方法で得られた接着剤シートの保護フィルムを剥がし、剥離面を銅箔上にラミネート装置を用いて、ステージ温度 130°C 、ロール温度 130°C 、貼付速度 2 mm/秒 、貼付圧力 0.4 MPa の条件でラミネートした。支持体フィルムを剥がした後、 180°C のホットプレート上に銅箔を下にして置き30秒間保持した。その後、加熱された接着剤組成物の上に銅箔を積層して、 0.2 MPa の圧力で1分間熱圧着した。その後 180°C の熱風循環型乾燥機で1時間かけて熱硬化した。このようにして得られた積層体の銅箔を片側のみ第二塩化鉄水溶液でエッチング除去して線幅 5 mm の回路加工をおこなった。その後、プッシュゲルゲージで 5 mm 幅の銅箔を積層体に対し

て90℃の方向に持ち上げて引っ張り、接着強度を測定した。

[0079] <熱伝導率>

上記の方法で得られた接着シートの保護フィルムを剥がし、剥離面を銅箔上にラミネート装置を用いて、ステージ温度130℃、ロール温度130℃、貼付速度2mm/秒、貼り付け圧力0.4MPaの条件でラミネートした。支持体フィルムを剥がした後、180℃の熱風循環型乾燥機で1時間かけて熱硬化した。このようにして得られた積層体の銅箔を全て第二塩化鉄水溶液でエッチング除去し、厚みが120μmの接着剤組成物の硬化物を得た。その後、ネッチ（株）製のレーザーフラッシュ法熱拡散率測定装置LFA447で硬化物の熱拡散率を測定した。またアルキメデス法で硬化物の比重を測定し、DSC法で硬化物の比熱を測定して、熱拡散率×比重×比熱で熱伝導率を算出した。フィラーの体積含有率は、添加した樹脂組成物の各成分の重量を比重で割って体積を計算して、算出した。

[0080] <耐電圧>

接着剤組成物の硬化物の厚みが200μmとなるようにしたこと以外は上記と同様にして、接着剤組成物の硬化物を得た。これについて、菊水電子工業（株）製の耐電圧試験器TOS5101で温度23℃、湿度50%RHにおける耐電圧を測定した。測定は、交流で昇圧速度5.0kV/秒で実施して、0.2mA以上の電流が流れた時の電圧を耐電圧とした。

[0081] 各実施例および比較例で用いたポリイミドは以下の方法により合成した。

[0082] 実施例1

300mlの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、窒素導入管および滴下ポートを設置して、窒素雰囲気下、 γ BL105.68g、ODPA11.79gを仕込み、60℃で攪拌溶解させた。その後、60℃で攪拌しながらエラマー1000 29.71g、SiDA2.98g、BAHF1.47gを添加して1時間攪拌した。その後180℃まで昇温させて2時間攪拌した後、室温まで冷却してポリイミド溶液A（固形分濃度30.0重量%）を得た。ポリイミドの重量平均分子量を測定した結果、29,000であり、

イミド化率を測定した結果、99%であった。

[0083] 上記の方法により得られたポリイミド溶液A20、83gに、EPICLON850Sを12.5g、EXA-4850-150を6.25g、2PZを0.8gを添加して混合攪拌し、これにA0820を180g、MBN-010Tを25g添加して3本ロールミルで5回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧について測定した。

[0084] 実施例2

300mlの4つコラスコに攪拌機、温度計、窒素導入管および滴下ポートを設置して、窒素雰囲気下、γBL138、53g、ODPA14、74gを仕込み、60℃で攪拌溶解させた。その後、60℃で攪拌しながらエラストマー1000 37.14g、D-400 6.53g、BAHF1、83gを添加して1時間攪拌した。その後180℃まで昇温させて2時間攪拌した後、室温まで冷却してポリイミド溶液B（固形分濃度30.0重量%）を得た。ポリイミドの重量平均分子量を測定した結果、26,800であり、イミド化率を測定した結果、98%であった。このようにして得られたポリイミドB20、83gについて、実施例1と同様の方法で各成分と混合し、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0085] 実施例3

300mlの4つコラスコに攪拌機、温度計、窒素導入管および滴下ポートを設置して、窒素雰囲気下、γBL104、94g、ODPA11、79gを仕込み、60℃で攪拌溶解させた。その後、60℃で攪拌しながらエラストマー1000 29.71g、SIDA2、98g、MBA A1、15gを添加して1時間攪拌した。その後180℃まで昇温させて2時間攪拌した後、室温まで冷却してポリイミド溶液C（固形分濃度30.0重量%）を得た。ポリイミドの重量平均分子量を測定した結果、30,500であり、

イミド化率を測定した結果、99%であった。このようにして得られたポリイミドC20.83gについて、実施例1と同様の方法で各成分と混合し、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0086] 実施例4

実施例1で得られたポリイミド溶液A20.83gにEPICLON850Sを12.5g、EXA-4850-150を6.25g、2PZを0.8gを添加して混合攪拌し、これにDAW-45を180g、MBN-010Tを25g添加して3本ロールミルで5回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0087] 実施例5

実施例1で得られたポリイミド溶液A20.83gにEPICLON850Sを12.5g、EXA-4850-150を6.25g、2PZを0.8gを添加して混合攪拌し、これにAO509を180g、MBN-010Tを25g添加して3本ロールミルで5回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0088] 実施例6

実施例1で得られたポリイミド溶液A20.83gにEPICLON850Sを12.5g、EXA-4850-150を6.25g、2PZを0.8gを添加して混合攪拌し、これにAO502を180g、MBN-010Tを25g添加して3本ロールミルで5回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0089] 実施例7

実施例3で得られたポリイミド溶液C20.83gにEPICLON850Sを12.5g、EXA-4850-150を6.25g、2PZを0.

8 g を添加して混合攪拌し、これに A O 5 0 9 を 1 8 0 g、M B N - 0 1 0 T を 2 5 g 添加して 3 本ロールミルで 5 回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0090] 実施例 8

実施例 3 で得られたポリイミド溶液 C 2 0. 8 3 g に E P I C L O N 8 5 O S を 1 2. 5 g、E X A - 4 8 5 0 - 1 5 0 を 6. 2 5 g、2 P Z を 0. 8 g を添加して混合攪拌し、これに A O 5 0 9 を 1 8 0 g、F A N - 3 0 を 3 3 g、M B N - 0 1 0 T を 2 5 g 添加して 3 本ロールミルで 5 回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0091] 実施例 9

実施例 3 で得られたポリイミド溶液 C 2 0. 8 3 g に E P I C L O N 8 5 O S を 1 2. 5 g、E X A - 4 8 5 0 - 1 5 0 を 6. 2 5 g、2 P Z を 0. 8 g を添加して混合攪拌し、これに A O 5 0 9 を 1 8 0 g、F A N - 3 0 を 6 6 g、M B N - 0 1 0 T を 2 5 g 添加して 3 本ロールミルで 5 回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0092] 実施例 1 0

3 0 0 m l の 4 つ口フラスコに攪拌機、温度計、窒素導入管および滴下ポートを設置して、窒素雰囲気下、 γ B L 1 2 7. 6 1 g、O D P A 1 3. 1 8 g を仕込み、6 0 °C で攪拌溶解させた。その後、6 0 °C で攪拌しながらエラスマー 1 0 0 0 3 7. 1 4 g、S i D A 3. 7 3 g、M B A A 1. 4 3 g を添加して 1 時間攪拌した。その後 1 8 0 °C まで昇温させて 2 時間攪拌した後、室温まで冷却してポリイミド溶液 D (固形分濃度 3 0. 0 重量%) を得た。ポリイミドの重量平均分子量を測定した結果、1 2, 0 0 0 であり、

イミド化率を測定した結果、99%であった。このようにして得られたポリイミドD20.83gについて、実施例9と同様の方法で各成分と混合し、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0093] 実施例11

実施例10で得られたポリイミド溶液D20.83gにEPICLON850Sを12.5g、NC3000を6.25g、2PZを0.8gを添加して混合攪拌し、これにAO509を180g、FAN-30を66g、MBN-010Tを25g添加して3本ロールミルで5回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0094] 実施例12

実施例10で得られたポリイミド溶液D20.83gにEPICLON850Sを6.25g、NC3000を9.25g、PG100を3.25g、2PZを0.8gを添加して混合攪拌し、これにAO509を180g、FAN-30を66g、MBN-010Tを25g添加して3本ロールミルで5回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0095] 実施例13

実施例10で得られたポリイミド溶液D20.83gにEPICLON850Sを6.25g、NC3000を9.25g、PG100を3.25g、2PZを0.8gを添加して混合攪拌し、これにAO509を180g、FAN-30を99g、MBN-010Tを25g添加して3本ロールミルで5回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0096] 実施例 14

実施例 10 で得られたポリイミド溶液 D20.83 g に EPICLON 850S を 6.25 g、NC3000 を 9.25 g、PG100 を 3.25 g、2PZ を 0.8 g を添加して混合攪拌し、これに AO509 を 180 g、FAN-50 を 66 g、MBN-010T を 25 g 添加して 3 本ロールミルで 5 回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0097] 実施例 15

実施例 10 で得られたポリイミド溶液 D20.83 g に EPICLON 850S を 6.25 g、NC3000 を 9.25 g、PG100 を 3.25 g、2PZ を 0.8 g を添加して混合攪拌し、これに AO509 を 180 g、FAN-50 を 99 g、MBN-010T を 25 g 添加して 3 本ロールミルで 5 回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

実施例 16

実施例 1 で得られたポリイミド溶液 A20.83 g に EPICLON 850S を 6.25 g、NC3000 を 9.25 g、PG100 を 3.25 g、2PZ を 0.8 g を添加して混合攪拌し、これに AO509 を 180 g、FAN-50 を 66 g、MBN-010T を 25 g 添加して 3 本ロールミルで 5 回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

実施例 17

300 ml の 4 つ口フラスコに攪拌機、温度計、窒素導入管および滴下ロートを設置して、窒素雰囲気下、 γ BL128.53 g、ODPA13.18 g を仕込み、60℃で攪拌溶解させた。その後、60℃で攪拌しながらエラ

スマー１０００ ３７．１４ｇ、ＳｉＤＡ３．７３ｇ、ＢＡＨＦ１．８３ｇを添加して１時間攪拌した。その後１８０℃まで昇温させて２時間攪拌した後、室温まで冷却してポリイミド溶液Ｅ（固形分濃度３０．０重量％）を得た。ポリイミドの重量平均分子量を測定した結果、１３，０００であり、イミド化率を測定した結果、９９％であった。このようにして得られたポリイミドＥ２０．８３ｇについて、実施例１４と同様の方法で各成分と混合し、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

実施例１８

実施例１０で得られたポリイミド溶液Ｄ４１．７ｇにＮＣ３０００を９．２５ｇ、ＰＧ１００を３．２５ｇ、２ＰＺを０．８ｇを添加して混合攪拌し、これにＡＯ５０９を１８０ｇ、ＦＡＮ－５０を６６ｇ、ＭＢＮ－０１０Ｔを２５ｇ添加して３本ロールミルで５回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

実施例１９

実施例１０で得られたポリイミド溶液Ｄ５５．０ｇにＮＣ３０００を６．２５ｇ、ＰＧ１００を２．２５ｇ、２ＰＺを０．８ｇを添加して混合攪拌し、これにＡＯ５０９を１８０ｇ、ＦＡＮ－５０を６６ｇ、ＭＢＮ－０１０Ｔを２５ｇ添加して３本ロールミルで５回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0098] 実施例２０

実施例１０で得られたポリイミド溶液Ｄ２０．８３ｇにＥＰＩＣＬＯＮ８５０Ｓを６．２５ｇ、ＮＣ３０００を９．２５ｇ、ＰＧ１００を３．２５ｇ、２ＰＺを０．８ｇを添加して混合攪拌し、これにＡＯ５０９を２６０ｇ、ＭＢＮ－０１０Ｔを２５ｇ添加して３本ロールミルで５回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上

記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0099] 実施例 2 1

実施例 1 で得られたポリイミド溶液 A 2 0 . 8 3 g に E P I C L O N 8 5 O S を 1 2 . 5 g 、 E X A - 4 8 5 0 - 1 5 0 を 6 . 2 5 g 、 2 P Z を 0 . 8 g を添加して混合攪拌し、これに A O 8 2 0 を 1 8 0 g 、 F A N - 3 0 を 3 3 g 、 M B N - 0 1 0 T を 2 5 g 添加して 3 本ロールミルで 5 回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0100] 実施例 2 2

実施例 1 で得られたポリイミド溶液 A 2 0 . 8 3 g に E P I C L O N 8 5 O S を 1 2 . 5 g 、 E X A - 4 8 5 0 - 1 5 0 を 6 . 2 5 g 、 2 P Z を 0 . 8 g を添加して混合攪拌し、これに A O 8 2 0 を 1 2 0 g 、 F A N - 3 0 を 3 3 g 、 M B N - 0 1 0 T を 2 5 g 添加して 3 本ロールミルで 5 回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0101] 実施例 2 3

実施例 1 で得られたポリイミド溶液 A 2 0 . 8 3 g に E P I C L O N 8 5 O S を 1 2 . 5 g 、 E X A - 4 8 5 0 - 1 5 0 を 6 . 2 5 g 、 2 P Z を 0 . 8 g を添加して混合攪拌し、これに A O 8 2 0 を 1 2 0 g 、 F A N - 0 5 を 3 3 g 、 M B N - 0 1 0 T を 2 5 g 添加して 3 本ロールミルで 5 回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0102] 実施例 2 4

実施例 1 で得られたポリイミド溶液 A 2 0 . 8 3 g に E P I C L O N 8 5

OSを12.5g、EXA-4850-150を6.25g、2PZを0.8gを添加して混合攪拌し、これにFAN-30を140g、MBN-010Tを25g添加して3本ロールミルで5回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0103] 実施例25

300mlの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、窒素導入管および滴下ポートを設置して、窒素雰囲気下、 γ BL104.00g、ODPA20.63gを仕込み、60℃で攪拌溶解させた。その後、60℃で攪拌しながらエラマー1000 8.67g、SiDA13.92g、BAHF2.56gを添加して1時間攪拌した。その後180℃まで昇温させて2時間攪拌した後、室温まで冷却してポリイミド溶液F（固形分濃度30.0重量%）を得た。ポリイミドの重量平均分子量を測定した結果、31,400であり、イミド化率を測定した結果、98%であった。このようにして得られたポリイミドF20.83gについて、実施例1と同様の方法で各成分と混合し、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0104] 実施例26

実施例2で得られた可溶性ポリイミド溶液B20.83gに、EPICLON850Sを12.5g、EXA-4850-150を6.25g、2PZを0.8gを添加して混合攪拌し、これにAO820を180g、FAN-30を33g、MBN-010Tを25g添加して3本ロールミルで5回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0105] 実施例27

実施例1で得られた接着剤組成物を銅箔の上にバーコーターで塗布して、100℃の熱風乾燥機で30分間乾燥した。このようにして120 μ m厚み

の接着剤組成物が銅箔上に積層された積層体を得た。この積層体を 130°C のホットプレート上に銅箔を下にしておいて、接着剤組成物の上に銅箔をのせて 0.4MPa で5分間プレスした。その後、この積層体を 180°C で60分間熱硬化した。このようにして得られた積層体を上記の方法で接着強度、熱伝導率の評価をおこなった。銅箔への接着強度は 8.2N/cm 、熱伝導率は 6.6W/mK であり、実施例1と同等の結果が得られた。また、上記と同様の方法で得られた $200\mu\text{m}$ 厚みの接着剤組成物が銅箔上に積層された積層体の耐電圧を測定した。耐電圧は 2.3kV であり、実施例1と同等の結果が得られた。

[0106] 実施例28～39

実施例8～19で得られた接着剤組成物について、実施例27と同様の操作を行い接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価をおこなった。実施例28～39のそれぞれにおいて、実施例8～19と同等の結果が得られた。

[0107] 比較例1

300ml の4つ口フラスコに攪拌機、温度計、窒素導入管および滴下ポートを設置して、窒素雰囲気下、 $\gamma\text{BL}106$ 、 45g 、 $\text{ODPA}23.58\text{g}$ を仕込み、 60°C で攪拌溶解させた。その後、 60°C で攪拌しながら SiDA を 13.92g 、 BAHF を 8.79g を添加して1時間攪拌した。その後 180°C まで昇温させて2時間攪拌した後、室温まで冷却してポリイミド溶液G（固形分濃度 30.0% 重量%）を得た。ポリイミドの重量平均分子量を測定した結果、 $26,700$ であり、イミド化率を測定した結果、 99% であった。このようにして得られたポリイミドG 20.83g について、実施例1と同様の方法で各成分と混合し、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率熱の評価を行ったが、銅箔に貼り付けることができなかった。そこで接着剤組成物を支持基板から剥がして、“テフロン”（登録商標）製のシャーレの上で熱硬化して、熱伝導率および耐電圧を測定した。

[0108] 比較例2

実施例1で得られたポリイミド溶液A 83.3 gにAO 820を180 g、MBN-010Tを25 g添加して3本ロールミルで5回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度および熱伝導率の評価を行ったが、銅箔に貼り付けることができなかった。そこで接着剤組成物を支持基板から剥がして、“テフロン”（登録商標）製のシャーレの上で熱硬化して、熱伝導率および耐電圧を測定した。

[0109] 比較例3

実施例1で得られたポリイミド溶液A 20.83 gにEPICLON 850Sを12.5 g、EXA-4850-150を6.25 g、2PZを0.8 gを添加して混合攪拌し、これにAO 502を83 g添加して3本ロールミルで5回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。

[0110] 比較例4

実施例1で得られたポリイミド溶液A 20.83 gにEPICLON 850Sを12.5 g、4850-150を6.25 g、2PZを0.8 gを添加して混合攪拌し、これにHP-40を35 g、MBN-010Tを25 g添加して3本ロールミルで5回繰り返し混練して、粘性液体である接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物について、上記の方法で、銅箔への貼り付け性、接着強度、熱伝導率および耐電圧の評価を行った。しかし熱伝導性フィラーの分散性が悪く、良好な表面状態の接着シートが得られなかった。

[0111] 各実施例および比較例で得られた接着剤組成物の組成を表1～4、評価結果を表5～7に示す。

[0112] 各実施例と比較例の対比から、(A)可溶性ポリイミド、(B)エポキシ樹脂、および(C)熱伝導性フィラーを含有し、(A)ポリイミドが一般式(1)で示す構造をジアミンに由来する成分として含有し、(C)熱伝導性フィラーの樹脂組成物全体における含有量が60 vol. %以上である接着

剤組成物または接着剤シートを用いることで、銅箔への貼り付け性、接着強度および熱伝導率の全てに優れた結果が得られることが分かった。

[0113] また、実施例 5 と実施例 6 の対比から、接着剤組成物または接着剤シートが平均粒子径が $6\ \mu\text{m}$ 以上の熱伝導性フィラーを含むことが、接着強度と熱伝導率をより向上させる点で好ましいことが分かった。

[0114] また、実施例 22 と実施例 23 の対比から、平均粒子径が $6\ \mu\text{m}$ 以上の熱伝導性フィラーの含有量が、接着剤組成物または接着剤シートにおいて 50 vol. % 以上であることが、熱伝導率をより向上させる点でより好ましいことが分かった。

[0115] また、実施例 1 と実施例 24 の対比から、接着剤組成物または接着剤シートが、(C) 熱伝導性フィラーとして、該熱伝導性フィラー 10 g を水 100 g 中に添加した際、その液の pH が 6.0 以下を示すものを含むことが、接着強度と熱伝導率をより向上させる点で好ましいことが分かった。

[0116] また、実施例 1 と実施例 2 の対比および実施例 21 と実施例 26 の対比から、接着剤組成物または接着剤シートにおいて、(A) 可溶性ポリイミドが一般式 (2) で示されるジアミンの残基を有することが、接着強度をより向上させる点で好ましいことが分かった。

[0117] また、実施例 1 と実施例 25 の対比から、接着剤組成物または接着剤シートが、(A) 可溶性ポリイミドとして、一般式 (1) で示される構造を有するジアミン残基を全ジアミン残基中 20 mol % 以上有することが、接着強度をより向上させる点で好ましいことが分かった。

[0118] また、実施例 7 および 20 と、実施例 8 ~ 13 の対比から、接着剤組成物と接着剤シートが平均粒子径が $6\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下のフィラーと、平均粒子径が $30\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $40\ \mu\text{m}$ 以上のフィラーを含有することが熱伝導率をより向上させる点で好ましいことが分かった。

[0119]

[表1]

【表1】

項目			平均粒子径 (μm)	pH	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9		
ポリイミド 組成 (モル比)	テトラカルボン酸 二無水物	ODPA			95	95	95	95	95	95	95	95	95		
	式(1)の ジアミン	D400			—	30	—	—	—	—	—	—	—		
		エラスマー1000			60	60	60	60	60	60	60	60	60		
	式(2)の ジアミン	SiDA			30	—	30	30	30	30	30	30	30		
	その他の ジアミン	MBAA			—	—	10	—	—	—	10	10	10		
		BAHF			10	10	—	10	10	10	—	—	—		
ポリイミドイミド化率(%)					99	98	99	99	99	99	99	99	99	99	
ポリイミド重量平均分子量					29000	26800	30500	29000	29000	29000	30500	30500	30500		
接着剤 樹脂 組成 (重量部)	(A) ポリイミド				6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25
	エポキシ樹脂	EPICLON850S			12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
		EXA-4850-150			6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25
		NC3000			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		PG100			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		硬化剤			2PZ	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	熱伝導性フィラー	DAW-45	45	5.7	—	—	—	180	—	—	—	—	—	—	
		AO820	20	5.2	180	180	180	—	—	—	—	—	—	—	
		AO509	9	5.4	—	—	—	—	180	—	180	180	180	180	
		AO502	0.7	5.5	—	—	—	—	—	180	—	—	—	—	
		FAN-50	50	10.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		FAN-30	30	10.5	—	—	—	—	—	—	—	—	33	66	
		FAN-05	5	10.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		HP-40	8	6.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		MBN-010T	0.9	7.5	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
	平均粒子径6 μm 以上の熱伝導性フィラーの添加量 (vol.%)			58	58	58	58	58	0	58	63	67			
	平均粒子径6~15 μm の熱伝導性フィラーの添加量 (vol.%)			0	0	0	0	58	0	58	51	46			
	平均粒子径30 μm 以上の熱伝導性フィラーの添加量 (vol.%)			0	0	0	58	0	0	0	12	21			
	熱伝導性フィラーの添加量 (vol.%)			73	73	73	73	73	73	73	76	79			

[0120]

[表2]

【表2】			項目	平均粒子径 (μm)	pH	実施例 1 0	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7	実施例 1 8	実施例 1 9	実施例 2 0	
ポリイミド 組成 (モル比)	テトラカルボン酸 二無水物	ODPA			85	85	85	85	85	85	95	85	85	85	85	85	
	式(1)の ジアミン	D400			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		エラスマー1000			60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
	式(2)の ジアミン	SIDA			30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	その他の ジアミン	MBAA			10	10	10	10	10	10	—	—	10	10	10	10	
		BAHF			—	—	—	—	—	—	10	10	—	—	—	—	
	ポリイミドイミド化率(%)				99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
ポリイミド重量平均分子量		12000			12000	12000	12000	12000	12000	29000	13000	12000	12000	12000	12000		
接着剤 樹脂 組成 (重量部)	(A) ポリイミド				6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	12.5	16.5	6.25
	エポキシ樹脂	EPICLON850S			12.5	12.5	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	—	—	6.25
		EXA-4850-150			6.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		NC3000			—	6.25	9.25	9.25	9.25	9.25	9.25	9.25	9.25	9.25	9.25	6.25	9.25
		PG100			—	—	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	2.25	3.25
		硬化剤			2PZ	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	熱伝導性フィラー	DAW-45	45	5.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		AO820	20	5.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		AO509	9	5.4	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	260	
		AO502	0.7	5.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		FAN-50	50	10.5	—	—	—	—	66	99	66	66	66	66	66	—	
		FAN-30	30	10.5	66	66	66	99	—	—	—	—	—	—	—	—	
		FAN-05	5	10.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		HP-40	8	6.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		MBN-010T	0.9	7.5	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
	平均粒子径6 μm 以上の熱伝導性フィラーの添加量 (vol.%)		67	67	67	70	67	70	67	67	67	67	67	67	67		
	平均粒子径6~15 μm の熱伝導性フィラーの添加量 (vol.%)		46	46	46	42	46	42	46	46	46	46	46	46	46	67	
	平均粒子径30 μm 以上の熱伝導性フィラーの添加量 (vol.%)		21	21	21	28	21	28	21	21	21	21	21	21	21	0	
	熱伝導性フィラーの添加量 (vol.%)		79	79	79	81	79	81	79	79	79	79	79	79	79	79	

[0121]

[表3]

【表3】			項目	平均粒子径 (μm)	pH	実施例 2 1	実施例 2 2	実施例 2 3	実施例 2 4	実施例 2 5	実施例 2 6
ポリイミド 組成 (モル比)	テトラカルボン酸 二無水物	ODPA			95	95	95	95	95	95	
	式(1)の ジアミン	D400			—	—	—	—	—	30	
		エラスマー1000			60	60	60	60	10	60	
	式(2)の ジアミン	SIDA			30	30	30	30	80	—	
	その他の ジアミン	MBAA			—	—	—	—	—	—	
		BAHF			10	10	10	10	10	10	
ポリイミドイミド化率(%)					99	99	99	99	99	98	98
ポリイミド重量平均分子量					29000	29000	29000	29000	31400	26800	
接着剤 樹脂 組成 (重量部)	(A) ポリイミド				6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25
	エポキシ樹脂	EPICLON850S			12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
		EXA-4850-150	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25		
		NC3000	—	—	—	—	—	—	—		
		PG100	—	—	—	—	—	—	—		
	硬化剤	2PZ	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8		
	熱伝導性フィラー	DAW-45	45	5.7	—	—	—	—	—	—	
		AO820	20	5.2	180	120	120	—	180	180	
		AO509	9	5.4	—	—	—	—	—	—	
		AO502	0.7	5.5	—	—	—	—	—	—	
		FAN-50	50	10.5	—	—	—	—	—	—	
		FAN-30	30	10.5	33	33	—	140	—	33	
		FAN-05	5	10.2	—	—	33	—	—	—	
		HP-40	8	6.8	—	—	—	—	—	—	
	MBN-010T		0.9	7.5	25	25	25	25	25	25	
	平均粒子径6 μm 以上の熱伝導性フィラーの添加量 (vol.%)			63	55	42	58	58	63		
	平均粒子径6~15 μm の熱伝導性フィラーの添加量 (vol.%)			0	0	0	0	0	0		
	平均粒子径30 μm 以上の熱伝導性フィラーの添加量 (vol.%)			12	14	0	57	0	12		
	熱伝導性フィラーの添加量 (vol.%)			76	71	71	72	73	76		

[0122]

[表4]

【表 4】

項目			平均粒子径 (μm)	pH	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリイミド 組成 (モル比)	テトラカルボン酸 二無水物	ODPA			95	95	95	95
	式 (1) の ジアミン	D 4 0 0			—	—	—	—
		エラスマー 1 0 0 0			—	60	60	60
	式 (2) の ジアミン	S i D A			70	30	30	30
	その他の ジアミン	M B A A			—	—	—	—
		B A H F			30	10	10	10
ポリイミドイミド化率 (%)					99	99	99	99
ポリイミド重量平均分子量					26700	29000	29000	29000
接着剤 樹脂 組成 (重量部)	(A) ポリイミド				6.25	25	6.25	6.25
	(B) エポキシ樹脂	E P I C L O N 8 5 0 S			12.5	—	12.5	12.5
		E X A - 4 8 5 0 - 1 5 0	6.25	—	6.25	6.25		
	硬化剤	2 P Z	0.8	—	0.8	0.8		
	(C) 熱伝導性フィ ラー	DAW - 4 5	45	5.7	—	—	—	
		AO 8 2 0	20	5.2	180	180	—	—
		AO 5 0 9	9	5.4	—	—	—	—
		AO 5 0 2	0.7	5.5	—	—	83	—
		FAN - 3 0	30	10.5	—	—	—	—
		FAN - 0 5	5	10.2	—	—	—	—
		HP - 4 0	8	6.8	—	—	—	35
		MBN - 0 1 0 T	0.9	7.5	25	25	—	25
	平均粒子径 $6\mu\text{m}$ 以上の熱伝導性フィラーの添加量 (vol.%)			58	58	0	33	
	熱伝導性フィラーの添加量 (vol.%)			73	73	50	56	

【表4】

[0123]

[表5]

【表 5】

項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
貼り付け性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
接着強度 (N/cm)	8.5	7.7	8.2	6.5	8.6	5.7	8.8	8.6	8.2	8.9
熱伝導率 (W/mK)	6.6	6.3	6.4	7.8	4.4	2.2	4.6	7.2	8.2	9.2
耐電圧 (kV)	2.6	2.4	1.9	2.8	4.7	1.1	4.8	4.1	3.5	4.6

[0124]

[表6]

【表6】

項目	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
貼り付け性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
接着強度 (N/cm)	8.8	8.8	9.2	9.0	9.0	8.5	9.2	8.5	7.8	9.9	6.4	7.2	7.5	5.8	6.2	4.9	—	—	8.8	0.1
熱伝導率 (W/mK)	9.2	9.5	11.2	10.9	13.3	10.5	10.9	11.0	11.0	5.2	8.9	6.4	5.6	4.5	6.3	8.8	6.0	6.2	0.8	2.6
耐電圧 (kV)	5.0	6.0	4.9	5.4	4.8	4.6	5.2	6	6.5	5.2	1.0	2.0	1.6	1.2	2.2	1.2	1.1	1.5	2.0	1.6

[0125] [表7]

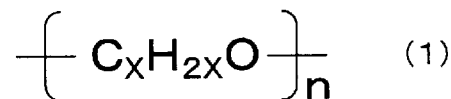
【表7】

項目	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39
貼り付け性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
接着強度 (N/cm)	8.2	8.5	8.2	8.9	9.0	8.6	9.0	9.0	9.2	8.8	9.0	8.8	7.8
熱伝導率 (W/mK)	6.6	7.4	8.4	9	9.0	9.8	11.2	10.6	13.2	10.5	10.9	10.8	11.0
耐電圧 (kV)	2.3	4.1	3.6	4.6	5.0	6.5	5.2	5.4	4.8	4.9	5.0	6.0	6.8

請求の範囲

- [請求項1] (A) 可溶性ポリイミド、(B) エポキシ樹脂、および(C) 熱伝導性フィラーを含有する接着剤組成物であって、(A) 可溶性ポリイミドが下記一般式(1)で示す構造をジアミンに由来する成分として含有し、接着剤組成物における(C) 熱伝導性フィラーの含有量が60 vol. %以上である接着剤組成物。

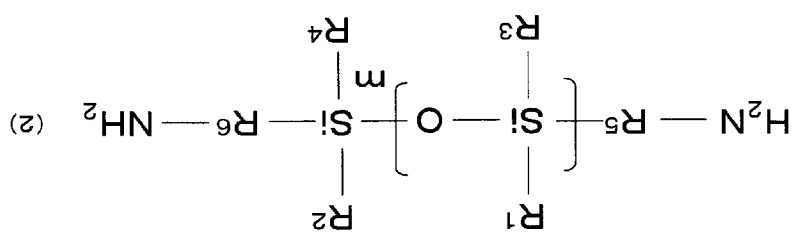
[化1]



(一般式(1)中、Xは1以上10以下の整数、nは1以上20以下の整数を示す。)

- [請求項2] (C) 熱伝導性フィラーが異なる平均粒子径のフィラーを2種以上含み、少なくとも1種のフィラーの平均粒子径が6 μm以上である請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項3] (C) 熱伝導性フィラーが、異なる平均粒子径のフィラーを2種以上含み、少なくとも平均粒子径が6 μm以上15 μm以下のフィラーと平均粒子径が30 μm以上のフィラーを含有することを特徴とする請求項1または2に記載の接着剤組成物。
- [請求項4] (C) 熱伝導性フィラーが、該熱伝導性フィラー10gを水100g中に添加した際、その液のpHが6.0以下を示すものを含む請求項1～3のいずれかに記載の接着剤組成物。
- [請求項5] (C) 熱伝導性フィラーがアルミナを含む請求項1～4のいずれかに記載の接着剤組成物。
- [請求項6] (A) 可溶性ポリイミドが下記一般式(2)で示されるジアミンの残基を有する請求項1～5のいずれかに記載の接着剤組成物。

[化2]

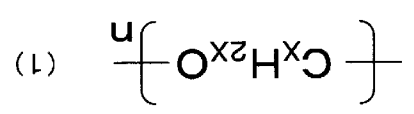


(上記一般式(2)中、mは1～30の範囲を示す。また、R⁵およびR⁶は同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキル基またはフェニル基またはフェニルエニル基を示す。R¹～R⁴はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキル基、フェニル基またはフェニルエニル基を示す。)

[請求項7]

(A) 可溶性ポリイミド、(B) エポキシ樹脂、および(C) 熱伝導性フイラーを含有する接着剤シートであって、(A) 可溶性ポリイミドが下記一般式(1)で示す構造をジアミンに由来する成分として含有し、シートにおける(C) 熱伝導性フイラーの含有量が60vol%以上である接着剤シート。

[化3]



(一般式(1)中、Xは1以上10以下の整数、nは1以上20以下の整数を示す。)

(C) 熱伝導性フイラーが異なる平均粒子径のフイラーを2種以上含み、少なくとも1種のフイラーの平均粒子径が6μm以上である請求項7に記載の接着剤シート。

[請求項8]

[請求項9]

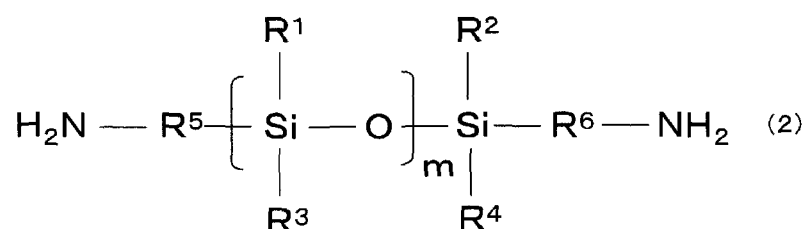
(C) 熱伝導性フイラーが異なる平均粒子径のフイラーを2種以上含み、少なくとも平均粒子径が6μm以上15μm以下のフイラーと平均粒子径が30μm以上のフイラーを含有することを特徴とする請求項7または8に記載の接着剤シート。

[請求項10] (C) 熱伝導性フィラーが、該熱伝導性フィラー 10 g を水 100 g 中に添加した際、その pH が 6.0 以下を示すものを含む請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載の接着剤シート。

[請求項11] (C) 熱伝導性フィラーがアルミナを含む請求項 7 ～ 10 のいずれかに記載の接着剤シート。

[請求項12] (A) 可溶性ポリイミドが下記一般式 (2) で示されるジアミンの残基を有する請求項 7 ～ 11 のいずれかに記載の接着剤シート。

[化4]



(上記一般式 (2) 中、m は 1 ～ 30 の範囲を示す。また、R⁵ および R⁶ は同じでも異なってもよく、炭素数 1 ～ 30 のアルキレン基またはフェニレン基を示す。R¹ ～ R⁴ はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。)

[請求項13] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の接着剤組成物または請求項 7 ～ 12 のいずれかに記載の接着剤シートの硬化物。

[請求項14] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の接着剤組成物または請求項 7 ～ 12 のいずれかに記載の接着剤シートの硬化物を有する半導体装置。