

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4540964号
(P4540964)

(45) 発行日 平成22年9月8日 (2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年7月2日 (2010.7.2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 179/08 (2006.01)

C O 9 J 179/08

A

B 3 2 B 27/34 (2006.01)

C O 9 J 179/08

Z

C O 8 G 73/10 (2006.01)

B 3 2 B 27/34

C O 9 J 11/04 (2006.01)

C O 8 G 73/10

C O 9 J 11/04

請求項の数 1 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2003-361039 (P2003-361039)
 (22) 出願日 平成15年10月21日 (2003.10.21)
 (65) 公開番号 特開2004-176046 (P2004-176046A)
 (43) 公開日 平成16年6月24日 (2004.6.24)
 審査請求日 平成18年10月17日 (2006.10.17)
 (31) 優先権主張番号 10/305, 303
 (32) 優先日 平成14年11月26日 (2002.11.26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫
 (72) 発明者 クブサミー カナカラヤン
 アメリカ合衆国 43017 オハイオ州
 ダブリン エイボン コート 344
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温ポリイミド接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族酸二無水物をジアミン成分と接触させることによって合成されるポリイミドベ
 スポリマーを含むポリイミド接着剤組成物であって、

該ポリイミド接着剤のガラス転移温度は、165 から185 の範囲内であり、

前記ジアミン成分が、60～80モル%のヘキサメチレンジアミン(HMD)と、20
 ～40モル%の1,3-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-134, R
 ODA)であり、および

前記芳香族酸二無水物が、70～95モル%の3,3',4,4'-ベンゾフェノンテ
 トラカルボン酸二無水物(BTDA)と、5～30モル%の3,3',4,4'-ピフェ
 ニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)である

ことを特徴とするポリイミド接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的には、多層フレキシブル回路、リジッド-フレックス回路、チップス
 ケールパッケージングなどを形成するための結合フィルムのような、電子用途に適当な低
 温(約225 未満)ポリイミドをベースとする接着剤組成物に関する。本発明の組成物
 は、有利な耐熱性、 α -軸熱膨張係数(CTE)および弾性率特性を有する脂肪族-芳香
 族ポリイミド成分を含む。

【背景技術】

【0002】

特許文献1は、約250 から450 までの範囲内であると教示される結合温度を有するポリイミド接着剤組成物を指向する。

【0003】

本発明は、約250 から275 の結合温度を有するポリイミド接着剤に関する、特許文献2に記載の先の研究に関連する。特許文献2に記載される製造方法および用途は、同様に本発明のポリイミド接着剤に適用可能であり、したがって、その全ての教示に関して、特許文献2は参照により本明細書の一部をなすものとする。

【0004】

【特許文献1】米国特許第5,922,167号明細書

【特許文献2】米国特許第5,298,331号明細書

【特許文献3】米国特許第5,166,308号明細書

【特許文献4】米国特許第4,742,099号明細書

【特許文献5】米国特許第5,227,244号明細書

【特許文献6】米国特許第5,218,034号明細書

【特許文献7】米国特許第5,543,222号明細書

【特許文献8】米国特許第3,410,826号明細書

【特許文献9】米国特許第3,179,630号明細書

【特許文献10】米国特許第3,179,633号明細書

【特許文献11】米国特許第3,179,634号明細書

【特許文献12】米国特許第5,196,500号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、低ガラス転移温度(T_g)ポリイミドベースポリマーを含む接着剤組成物を指向する。本明細書において用いられる際に、「ベースポリマー」とは、主要(本発明の接着剤組成物中に存在する全てのポリマーの少なくとも50,55,60,65,70,75,80,85,90,95または100質量%)なポリマー成分を意味することを意図する。一般的に言えば、(ポリイミド)ベースポリマーは、本発明の接着剤組成物全体の少なくとも25,30,35,40,45,50,55,60,65,70,75,80,85,90,95または100質量%である。

【0006】

本発明のベースポリマーは、少なくとも2種のジアミン(芳香族ジアミンおよび脂肪族ジアミン)と1つまたは複数の芳香族酸二無水物の反応を伴う、ポリ縮合反応によって合成されるポリイミドである。実質的に全てのジアミンは、脂肪族または芳香族のいずれかであり、および脂肪族ジアミン対芳香族ジアミンのモル比はA:Bであり、ここでAは約50,55,60または65から約70,75,80,85または90までの範囲内であり、Bは約10,15,20または25から約30,35,40,45または50までの範囲内である。

【0007】

本明細書において用いられる際に、「芳香族ジアミン」とは少なくとも1つの芳香環を有するジアミンを意味し、該芳香環は単独(すなわち、置換または無置換、官能基化されたかまたは官能基化されていないベンゼンまたは同様の種類の芳香環)または他の(芳香族または脂肪族)環と連結されるかのいずれかである。そして、同様にジアミンの構成成分であってもよい非芳香族部分に無関係に、そのようなアミンを芳香族とみなすことを意図する。本明細書において用いられる際に、「脂肪族ジアミン」は、芳香族ジアミンの定義を満たさない任意の有機ジアミンを意味することを意図する。

【0008】

文脈に依存して、本明細書において用いられる「ジアミン」は、(i)未反応形態(す

10

20

30

40

50

なわち、ジアミンモノマー)、(ii)部分的に反応した形態(すなわち、ジアミンモノマーから誘導されるか、あるいは別の方法でジアミンモノマーに起因すると考えられるオリゴマーまたは他のポリイミド前駆体の一部(単数または複数))、あるいは(iii)完全に反応した形態(ジアミンモノマーから誘導されるか、あるいは別の方法でジアミンモノマーに起因すると考えられるポリイミドの一部(単数または複数))を意味することを意図する。本発明の実施において選択される個々の実施形態に依存して、ジアミンを1つまたは複数の部分を用いて官能基化することができる。

【0009】

実際、術語ジアミンは、ジアミン部分のアミン部分の数を限定する(すなわち、文字通りに解釈する)ことを意図していない。たとえば、前述の(ii)および(iii)は、2つまたは1つのアミン部分を有するか、あるいはアミン部分を持っていなくてもよいポリマー材料を含む。あるいはまた、ジアミンを、(モノマーの両端に位置し、酸二無水物と反応してポリマー鎖を成長させるアミン部分に加えて)追加のジアミン部分を用いて官能基化してもよい。そのような追加のアミン部分を用いて、ポリマーを架橋することもできるし、あるいはポリマーに対して他の官能基を提供することもできる。

【0010】

同様に、本明細書中で用いられる酸二無水物はジアミンと反応し(ジアミンと相補的であり)、組み合わせにおいて反応して中間体のポリアミック酸(次にポリイミドへと硬化することができる)を形成することができる成分を意味することを意図する。文脈に依存して、本明細書中で用いられる「酸二無水物」は、酸無水物部分それ自体のみならず、酸無水物部分の前駆体を意味することができる。該前駆体とは、(i)一対のカルボン酸基(脱水または同様の種類の反応により無水物へと変換することができる)または(ii)酸無水物官能基への変換が可能である、酸ハライド(たとえば、クロリド)エステル官能基(または現在知られているもしくは将来開発される任意の他の官能基)のようなものである。

【0011】

文脈に依存して、「酸無水物」は、(i)(i)未反応形態(すなわち、前段落で議論したように、無水物官能基が真の無水物形態であるか、酸無水物前駆体形態のいずれかである酸二無水物モノマー)、(ii)部分的に反応した形態(すなわち、酸二無水物モノマーから誘導されるか、あるいは別の方法で酸二無水物モノマーに起因すると考えられるオリゴマーまたは他の部分的に反応しているかまたは前駆体のポリイミド組成物の一部(単数または複数))、あるいは(iii)完全に反応した形態(酸二無水物モノマーから誘導されるか、あるいは別の方法で酸二無水物モノマーに起因すると考えられるポリイミドの一部(単数または複数))を意味することができる。

【0012】

本発明の実施において選択される個々の実施形態に依存して、酸二無水物を1つまたは複数の部分を用いて官能基化することができる。実際、術語「酸二無水物」は、酸二無水物成分中の酸無水物部分の数を限定する(すなわち、文字通りに解釈する)ことを意図していない。たとえば、(前のパラグラフの)(i)、(ii)および(iii)は、酸無水物が前駆体段階にあるかまたは反応した形態にあるかに依存して、2つまたは1つの酸二無水物部分を有するか、あるいは酸二無水物部分を持っていなくてもよい有機物質を含む。あるいはまた、酸二無水物成分を、(ジアミンと反応してポリマー鎖を与える酸無水物部分に加えて)追加の酸無水物型部分を用いて官能基化してもよい。そのような追加の酸無水物部分を用いて、ポリマーを架橋させてもよいし、あるいはポリマーに対して他の官能基を提供してもよい。

【0013】

本発明のポリイミド組成物を調製するには、本発明の実施において選択される個々のモノマーおよび個々のポリイミド製造プロセスに依存して、通常の技術および実験が必要である。一つの実施形態において、本発明の接着剤組成物は、十分な粘度まで重合され、そして以下の特性を提供するのに十分な程度まで硬化される：

10

20

30

40

50

A . 80 , 85 , 90 , 95 , 100 , 105 , 110 , 115 , 120 , 125 , 130 , 135 , 140 , 145 または 150 ppm / の z - 軸寸法安定性 (z - 軸熱膨張係数要因) (ASTM 方法 IPC-650 2.4.41) 、

B . 約 150 , 160 , 170 , 180 または 185 から 190 , 195 , 197 または 200 までのガラス転移温度、および

C . 1 , 5 , 10 , 25 , 50 , 75 または 100 から約 125 , 150 , 175 , または 200 , 250 , 300 , 400 , 500 , 600 , 700 , 800 , 900 , 1000 , 1200 k p s i またはそれ以上までの弾性率。

【 0014 】

本発明の実施において有用である全ての可能なポリイミド製造プロセスを議論ないし記載することは不可能である。本発明のモノマー系が、種々の製造プロセスにおいて前述の有利な特性を与えることができることを理解すべきである。本発明の組成物は、本明細書中に記載されるように製造することもできるし、慣用のまたは慣用ではないポリイミド製造技術を用いて、当該技術の通常の知識を有する者が多くの (おそらく無数の) 方法の任意のものによって容易に製造することもできる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0015 】

1 つの実施形態において、本発明のポリイミド接着剤は、有機溶媒中において、脂肪族および芳香族ジアミンの混合物を、芳香族酸二無水物の混合物と、以下のように反応させることによって調製される。

【 0016 】

I . 有機溶媒

本発明の低 T g ポリイミドの合成に有用な有機溶媒は、好ましくはポリイミド前駆体材料を溶解することができる。また、そのような溶媒は、225 未満のような比較的低い沸点を有すべきであり、その結果、ポリイミドを中程度 (より好都合であり、かつより低コストである) 温度において乾燥させることができる。210 , 205 , 200 , 195 , 190 または 180 未満の沸点が好ましい。

【 0017 】

本発明の溶媒は、単独でまたは他の溶媒 (すなわち、共溶媒) と組み合わせて用いてもよい。有用な有機溶媒は : N - メチルピロリドン (NMP) 、ジメチルアセトアミド (DMAc) 、 N , N - ジメチルホルムアミド (DMF) 、ジメチルスルホキシド (DMSO) 、テトラメチル尿素 (TMU) 、ジエチレングリコールジエチルエーテル、1 , 2 - ジメトキシエタン (モノグライム) 、ジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグライム) 、1 , 2 - ビス (2 - メトキシエトキシ) エタン (トリグライム) 、ビス [2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル] エーテル (テトラグライム) 、 - ブチロラクトンおよびビス (2 - メトキシエチル) エーテル、テトラヒドロフランを含む。1 つの実施形態において、好ましい溶媒は、N - メチルピロリドン (NMP) およびジメチルアセトアミド (DMAc) を含む。

【 0018 】

共溶媒は、一般的には、全溶媒の約 5 ~ 50 質量 % において用いることができ、および有用な共溶媒は、キシレン、トルエン、ベンゼン、「セロソルブ」 (グリコールエチルエーテル) 、および「セロソルブアセテート」 (ヒドロキシエチルアセテートグリコールモノアセテート) を含む。

【 0019 】

II . 脂肪族ジアミン

1 つの実施形態において、有用な脂肪族ジアミンは以下の構造式 : $H_2N - R - NH_2$ (式中、R は、4 , 5 , 6 , 7 または 8 炭素原子から約 9 , 10 , 11 , 12 , 13 , 14 , 15 または 16 炭素原子までの範囲内の置換または無置換の炭化水素のような脂肪族部分である) を有し、1 つの実施形態において脂肪族部分は $C_6 \sim C_8$ の脂肪族である。

【 0020 】

1つの実施形態において、RはC₆直鎖炭化水素であり、ヘキサメチレンジアミン（HMD、すなわち1,6-ヘキサレンジアミン）として知られる。別の実施形態において、脂肪族ジアミンは、
-ジアミンである。そのような
-ジアミンは、
-脂肪族ジアミンよりも高反応性であることができる。

【0021】

1つの実施形態において、低温結合（「低温結合」とは約180, 185または190から約195, 200, 205, 210, 215, 220, 225, 230, 235, 240, 245および250までの範囲内での結合を意味することを意図する）を実現するために、脂肪族ジアミンのモル%（全ジアミンに基づく）は、約50, 55, 60, 65または70モル%から約75, 80, 85または90モル%までの範囲内である。この実施形態において、50モル%未満のジアミン成分が脂肪族ジアミンである場合、得られるポリイミドは、時として過度に高いガラス転移温度（T_g）を有し、それは低温結合に対して有害である恐れがある。1つの実施形態において、90モル%を超えるジアミンが脂肪族ジアミンであるならば、得られるポリイミドフィルムは、いくつかの柔軟性材料の用途に関して脆くなりすぎる恐れがある。

10

【0022】

1つの実施形態において、脂肪族ジアミン対芳香族ジアミンの比率が増大するにつれて、ポリイミドのガラス転移温度（T_g）および積層温度は一般的に低下する傾向にある。1つの実施形態において、金属に対する結合を適切に起こすためには、積層温度は、典型的には、ポリイミド接着剤のガラス転移温度よりも約25 高い。たとえば、ポリイミドのガラス転移温度が約150~200の範囲内であるならば、最適結合温度は、約180~250の範囲内である。

20

【0023】

1つの実施形態において、脂肪族ジアミンは75±10, 8, 6, 4, 2または1モル%のヘキサメチレンジアミン（HMD）であり、および芳香族ジアミンは25±10, 8, 6, 4, 2または1モル%の1,3-ビス-（4-アミノフェノキシ）ベンゼン（APB-134, RODA）である。ここで、ポリイミド接着剤のガラス転移温度は、約175±10の範囲内である。約200±10, 8, 6, 4, 2または1の積層温度（結合温度）において、ポリイミド接着剤は、アクリル性カバレー組成物またはエポキシカバレー組成物、電子用途における相似被覆および封入剤として一般的に使用される組成物の実用的代替品となり得る。

30

【0024】

本発明の個々の実施形態に依存して、他の適当な脂肪族ジアミンは、1,4-テトラメチレンジアミン、1,5-ペンタメチレンジアミン（PMD）、1,7-ヘプタメチレンジアミン、1,8-オクタメチレンジアミン、1,9-ノナメチレンジアミン、1,10-デカメチレンジアミン（DMD）、1,11-ウンデカメチレンジアミン、1,12-ドデカメチレンジアミン（DDD）、1,16-ヘキサデカメチレンジアミンを含む。好ましい脂肪族ジアミンはヘキサメチレンジアミン（HMD）である。

【0025】

III. 芳香族ジアミン

40

1つの実施形態において、本発明のポリイミド接着剤の、約5, 10, 15, 20または25モル%から約30, 35, 40, 45以上だが50モル%未満までのジアミン成分は、芳香族ジアミンである。他の適当な芳香族ジアミンは、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-1,4-ジアミノベンゼン、トリフルオロメチル-2,4-ジアミノベンゼン、トリフルオロメチル-3,5-ジアミノベンゼン、2,5-ジメチル-1,4-フェニレンジアミン（DPX）、2,2-ビス-（4-アミノフェニル）プロパン、4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス（4-（4-アミノフェノキシ）フェニルスルホン（BAPS）、4,4'-ビス-（ア

50

ミノフェノキシ)ピフェニル(BAPB)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-イソプロピリデンジアニリン、2,2-ビス-(3-アミノフェニル)プロパン、N,N-ビス(4-アミノフェニル)-n-ブチルアミン、N,N-ビス(4-アミノフェニル)メチルアミン、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノピフェニル、m-アミノベンゾイル-p-アミノアニリド、4-アミノフェニル-3-アミノベンゾエート、N,N-ビス(4-アミノフェニル)アニリン、2,4-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノ-5-クロロトルエン、2,4-ジアミノ-6-クロロトルエン、2,4-ビス-(
-アミノ-t-ブチル)トルエン、ビス-(p-アミノ-t-ブチルフェニル)エー
テル、p-ビス-2-(2-メチル-4-アミノペンチル)ベンゼン、m-キシリレンジ
アミンおよびp-キシリレンジアミンを含む。

10

【0026】

他の有用な芳香族ジアミンは、1,2-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,2-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1-(4-アミノフェノキシ)-3-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、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-アミノフェノキシ)-4-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-[4-ア
ミノフェノキシ]フェニル)プロパン(BAPP)、2,2-ビス-(4-アミノフェニ
ル)-ヘキサフルオロプロパン(6Fジアミン)、2,2-ビス-(4-フェノキシアニ
リン)イソプロピリデン、2,4,6-トリメチル-1,3-ジアミノベンゼン、4,4'
'-ジアミノ-2,2'-トリフルオロメチルジフェニルオキシド、3,3'-ジアミ
ノ-5,5'-トリフルオロメチルジフェニルオキシド、4,4'-トリフルオロメチル-
2,2'-ジアミノピフェニル、2,4,6-トリメチル-1,3-ジアミノベンゼン、
4,4'-オキシ-ビス-[(2-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン](1,2,4-
-OBABTF)、4,4'-オキシ-ビス-[(3-トリフルオロメチル)ベンゼンア
ミン]、4,4'-チオ-ビス-[(2-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン]、4,
4'-チオビス[(3-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン]、4,4'-スルホキシル-
ビス-[(2-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン]、4,4'-スルホキシル-
ビス-[(3-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン]および4,4'-ケト-ビス-
[(2-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン]を含む。

20

30

【0027】

1つの実施形態において、好ましい芳香族ジアミンは、ビス-アミノフェノキシベンゼン類の異性体類、アミノフェノキシフェニルプロパン(BAPP)、ジメチルフェニレンジアミン(DPX)、ビスアニリンP(4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、Mitsui Chemical America Inc.)およびそれらの組合せである。特定の実施形態において、これらの個々のジアミンは、接着剤の積層温度を低下させることができ、そして他の材料(特に、金属)に対する接着剤の剥離強度を増大させる。

40

【0028】

IV. 芳香族酸二無水物

この実施形態において、任意の芳香族酸二無水物または芳香族酸二無水物の組合せを、ポリイミドを形成する際の酸二無水物モノマーとして使用することができる。これらの酸二無水物は、単独で用いてもよいし、あるいはもう1つの別のものとの組合せにおいて用いてもよい。酸二無水物は、それらのテトラ酸形態(または、該テトラ酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルまたはテトラエステル)において、またはそれらのジエステル酸ハライド(クロリド)として用いることができる。しかしながら、いくつかの実施形態においては、酸二無水物形態が好ましい。なぜなら酸二無水物形態は、それらの酸またはそれらのエステルよりも、一般的に反応性が高いからである。

50

【 0 0 2 9 】

適当な芳香族酸二無水物の例は、1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2 - (3', 4' - ジカルボキシフェニル) 5, 6 - ジカルボキシベンゾイミダゾール二無水物、2 - (3', 4' - ジカルボキシフェニル) 5, 6 - ジカルボキシベンゾオキサゾール二無水物、2 - (3', 4' - ジカルボキシフェニル) 5, 6 - ジカルボキシベンゾチアゾール二無水物、2, 2', 3, 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BDTA)、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)、ビスクロ - [2.2.2] - オクテン - (7) - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸 - 2, 3, 5, 6 - 二無水物、4, 4' - チオ - ジフタル酸無水物、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) スルホキシド二無水物 (DSDA)、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニルオキサジアゾール - 1, 3, 4) p - フェニレン二無水物、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) 2, 5 - オキサジアゾール 1, 3, 4 - 二無水物、ビス 2, 5 - (3', 4' - ジカルボキシフェニルエーテル) 1, 3, 4 - オキサジアゾール二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸無水物 (OPDA)、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) チオエーテル二無水物、ビスフェノール A 二無水物 (BPADA)、ビスフェノール S 二無水物、2, 2 - ビス - (3, 4 - ジカルボキシフェニル) 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA)、5, 5 - [2, 2, 2] - トリフルオロ - 1 - (トリフルオロメチル) エチリデンビス - 1, 3 - イソベンゾフランジオン、1, 4 - ビス (4, 4' - オキシフタル酸無水物) ベンゼン、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ペリレン 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物 (PMDA)、1, 3 - ビス - (4, 4' - オキシフタル酸二無水物) ベンゼン、2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 6 - ジクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、2, 7 - ジクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - テトラクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、フェナントレン - 1, 8, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物、ピラジン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ベンゼン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物およびチオフエン - 2, 3, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物を含む。

【 0 0 3 0 】

この実施形態において、好ましい酸二無水物は B T D A および B P D A である。なぜなら、それらは容易に入手可能であり、かつ優秀な特性を与えることが見出されたからである。

【 0 0 3 1 】

V. ポリイミド接着剤の調製

本発明によるポリイミドフィルムは、溶媒とともにジアミンおよび酸二無水物 (モノマーまたは他のポリイミド前駆体の形態) を組み合わせ、ポリアミック酸 (ポリアミド酸とも呼ばれる) 溶液を形成することによって製造することができる。酸二無水物とジアミンとは、約 0.90 ~ 1.10 のモル比で組み合わせることができる。酸二無水物およびジアミンのモル比を調整することにより、それから形成されるポリアミック酸の分子量を調整することができる。

【 0 0 3 2 】

1つの実施形態において、ポリアミック酸溶液からポリアミック酸キャスト溶液を誘導する。好ましくは、ポリアミック酸キャスト溶液は、(i) 脂肪族酸無水物 (無水酢酸など) および/または芳香族酸無水物のような1つまたは複数の脱水剤、(ii) 脂肪族第3級アミン (トリエチルアミンなど)、芳香族第3級アミン (ジメチルアニリンなど) およ

10

20

30

40

50

び複素環式第3級アミン（ピリジン、ピコリン、イソキノリンなど）のような1つまたは複数の触媒のような変換化学物質と組み合わせられた、ポリアミック酸溶液を含む。無水物脱水材料は、多くの場合、ポリアミック酸中のアミド酸基の量に比較して、モル過剰の状態 で用いられる。用いられる無水酢酸の量は、典型的にはポリアミック酸の当量当たり約2.0～3.0モルである。一般的に、相当する量の第3級アミン触媒が用いられる。

【0033】

1つの実施形態において、ポリアミック酸溶液、および/またはポリアミック酸キャスト溶液は、約5.0または10質量%から約15, 20, 25, 30, 35および40質量%までの濃度において、有機溶媒中に溶解される。

【0034】

ポリアミック酸（およびキャスト溶液）は、加工助剤（たとえば、オリゴマー類）、酸化防止剤、光安定化剤、難燃剤、耐電防止剤、熱安定化剤、紫外線吸収剤、無機充填剤または種々の補強剤のような、多くの添加剤の任意のものをさらに含むことができる。これらの無機充填剤は、金属酸化物のような熱伝導性充填剤、金属および電気伝導性ポリマーのような電気伝導性充填剤を含む。一般的な無機充填剤は、アルミナ、シリカ、シリコンカーバイド、ダイヤモンド、クレー、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、二酸化チタン、リン酸ニカルシウム、およびヒュームド金属酸化物である。一般的な有機充填剤は、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリジアルキルフルオレン、カーボンブラック、およびグラファイトを含む。

【0035】

次に、溶媒化された混合物（ポリアミック酸キャスト溶液）を、エンドレスベルトまたは回転ドラムのような支持体上に、キャストまたは付着させてフィルムを与えることができる。次に、溶媒を含有するフィルムを、変換化学物質反応剤（化学的硬化）とともに適切な温度（熱的硬化）においてベーキングすることによって、自立フィルムへと変換することができる。次に、フィルムを支持体から分離し、幅出しなどによって配向させ、引き続いて熱的および化学的硬化を実施して、ポリイミドフィルムを与える。

【0036】

本発明によるポリイミドフィルムを製造するのに有用な方法は、特許文献3および特許文献2中に見出すことができ、それらの全ての教示は、参照により本明細書の一部をなすものとする。

【0037】

また、以下のような多くの変形も可能である。

(a) ジアミン成分および酸二無水物成分を予め一緒に混合し、次に攪拌しながら、溶媒に対してその混合物を少しずつ添加する方法。

(b) ジアミンおよび酸二無水物成分の攪拌されている混合物に対して溶媒を添加する方法（前述の（a）の逆）。

(c) ジアミンのみを溶媒中に溶解させ、それに対して、反応速度を制御すること可能にするような比率において酸二無水物を添加する方法。

(d) 酸二無水物成分のみを溶媒中に溶解させ、それに対して、反応速度を制御すること可能にするような比率においてアミン成分を添加する方法。

(e) ジアミン成分および酸二無水物成分を別個に溶媒中に溶解させ、次にこれら溶液を反応器中で混合する方法。

(f) 過剰のアミン成分を有するポリアミック酸と過剰の酸二無水物成分を有する別のポリアミック酸とをあらかじめ形成し、次に、特に、非ランダムすなわちブロックコポリマーを生成するような方法において、反応器中で互いを反応させる方法。

(g) アミン成分の特定の一部と酸二無水物成分を最初に反応させ、次に残余のジアミン成分を反応させる方法、またはその逆の方法。

(h) 変換化学物質をポリアミック酸と混合して、ポリアミック酸キャスト溶液を形成し、次にキャストしてゲルフィルムを形成する方法。

(i) 溶媒の一部または全部のいずれかに対して、任意の順序で、それら成分を一部ま

10

20

30

40

50

たは全部として添加する方法であって、同様に任意の成分の一部または全部は、溶媒の一部または全部の溶液として添加することができる方法。

(j) 酸二無水物成分の1つをジアミン成分の1つと最初に反応させて第1のポリアミク酸を与え、次に他の酸二無水物成分を他のアミン成分と反応させて第2のポリアミク酸を与え、次に、フィルム形成の前に、多数の方法の任意の1つによってそれらアミク酸を組み合わせる方法。

【0038】

ポリイミドフィルムの厚さを、フィルムの意図される目的または最終用途の仕様に依存して調整してもよい。一般的に、フィルムの厚さは、2, 3, 5, 7, 8, 10, 12, 15, 20または25 μm から約25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 80, 100, 125, 150, 175, 200, 300, 400または500 μm までの範囲で変動することが好ましい。厚さは、好ましくは約8 ~ 約125 μm まで、より好ましくは12 ~ 25 μm までである。

【0039】

本発明によるポリイミドフィルムを、フレキシブル印刷回路板(PFC)への組み込みのための積層物用のベースフィルム接着剤として用いることができる。1つの実施形態において、フレキシブル印刷回路板(PFC)を以下のように製造することができる：

1. 接着性ポリイミドに対して、銅または他の導電性ホイル(すなわち導電性層)を積層する；
2. 回路パターンを形成する(一般的に言えば、レジストの付着、レジストのフォトリソグラフィおよび現像、銅のエッチング、そしてレジストの除去)。

【0040】

1つの実施形態において、本発明のフィルムをカバーレイ(coverlay)フィルムとして用いることができる。カバーレイフィルムは、フレキシブル印刷回路板のエッチングされた回路トレース(金属トレース)に積層される。本発明のフィルムを用いて被覆されるフレキシブル印刷回路板は、片面であっても、両面であっても、あるいはいくつかの独立したフレキシブル印刷回路の堆積物中に組み込まれて一般的に多層板と呼ばれるものを形成してもよい。これらの種類の回路の任意のものを、単独のフレキシブル印刷回路において用いてもよいし、リジッド(剛直)な回路の用途と組み合わせて、リジッド/フレキシブル印刷配線板またはフレキシブル/リジッド印刷配線板を形成してもよい。

【0041】

本発明のポリイミドフィルムは、該フィルムに結合される他のポリイミドを有してもよい。そのようなポリイミドの例は、2層または3層の共押出される製品におけるベース層として用いられる、より高いTgのポリイミドである。そのような共押出される製品においては、本発明のポリイミド接着剤は、高弾性率ポリイミドとともに同時に溶液キャストされる。キャストイングの時に、ポリイミドはポリアミク酸溶液の形態にある。キャスト溶液は、未硬化のポリアミク酸フィルムを形成し、該フィルムは後にポリイミドへと硬化される。1つの実施形態において、ポリイミド接着剤は、より高いTgのポリイミドの単一層とともにキャストされる。

【0042】

別の実施形態においては、本発明のポリイミド接着剤は、より高いTgのポリイミドの2つの面上にキャストされる。さらに別の実施形態においては、本発明のポリイミドを単独でキャストして、金属積層構造の中央層としてあるいは印刷回路板のカバーレイ材料として有用であるシート接着剤材料を形成する。

【0043】

前述の積層物の接着力は、接着力を高める種々の技術を用いることによって向上させることができる。たとえば、金属ホイルまたはカバーレイ用途における露出された回路に対して本発明の接着剤を付着させる前に、ポリイミドを前処理工程にさらすことができる。これらの前処理工程は、熱処理、コロナ処理、大気圧下におけるプラズマ処理、減圧下におけるプラズマ処理、シラン類およびチタネート類のようなカップリング剤による処理、

サンドブラスト、アルカリ処理、酸処理、およびポリアミッ酸を被覆することを含む。接着力を向上させるためには、一般的には、参照により本明細書の一部をなすものとする特許文献４～７に開示される種々の金属化合物を添加することが可能である。

【００４４】

加えて、本発明の接着剤と金属ホイルまたはカバーレイ用途における露出された回路との間の接着力を向上させるために、金属表面を種々の有機または無機処理を用いて処理してもよい。これらの処理は、シラン類を用いること、イミダゾール類を用いること、トリアゾール類を用いること、酸化物および還元された酸化物処理、スズ酸化物処理、酸またはアルカリ反応剤による表面洗浄／粗面化（マイクロエッチングと呼ばれる）を含む。

【００４５】

また、本発明のポリイミド接着剤を、完全に硬化したポリイミドベースフィルムに付着することもできるし、「ゲル」フィルムまたは「グリーン」フィルムのような、ポリイミドフィルムの中間製造段階の１つに対して付着することもできる。

【００４６】

術語「ゲル」フィルムとは、ポリアミッ酸がゲル膨潤すなわちゴム状態である程度まで、揮発物（主として溶媒）を含むポリアミッ酸シートを意味する。揮発物含有量は通常ゲルフィルムの７０～９０質量％の範囲内であり、およびポリマー含有量は通常ゲルフィルムの１０～３０質量％の範囲内である。最終フィルムは、ゲルフィルム段階で「自立性」になる。それはキャストされ最終硬化温度に加熱された時点において、支持体から剥ぎ取ることができる。一般的に、ゲルフィルムは、１０：９０と５０：５０の間、最も多くの場合は３０：７０のアミッ酸対イミド比を有する。

【００４７】

特許文献８に記載される方法によって、ゲルフィルム構造を調製することができる。この先行技術は、低温において、ポリアミッ酸中に、低級脂肪酸無水物および第３級アミンのような化学変換剤および触媒を混合することを開示している。これに引き続いて、ポリアミッ酸溶液をキャストリングドラム上へキャストしてフィルム形態とする。キャストフィルムをポリアミッ酸／ポリイミドゲルフィルムへと転換するために、キャストリング後に、このフィルムを穏やかに加熱（たとえば１００）に加熱して変換剤および触媒を活性化する。

【００４８】

別の種類のポリイミドベースフィルムは、部分的にポリアミッ酸であり部分的にポリイミドである「グリーン」フィルムである。グリーンフィルムは、通常約５０～７５質量％のポリマーおよび約２５～５０質量％の溶媒を含む。それは、自立性であるのに十分に強い。キャストリングドラムまたはベルトのような適当な支持体上にポリアミッ酸溶液をキャストしてフィルム形態とし、１５０までの穏やかな加熱により溶媒を除去することによって、グリーンフィルムを調製することができる。ポリマー中の小比率（たとえば２５％まで）のアミッ酸単位を、イミド単位へと変換してもよい。

【００４９】

本発明の接着剤の付着は、多くの方法において実施することができる。そのような方法は、スロットダイを用いること、フィルムをディップコーティングまたはキスロールコーティングし、引き続いてドクターナイフ、ドクターロール、スクイズロールまたはエアナイフを用いて計量することを含む。同様に、コーティングを刷毛塗りまたは吹付によって付着してもよい。そのような技術を用いることによって、片面塗布積層物および両面塗布積層物の両方を調製することができる。両面塗布構造の調製においては、ポリイミドの硬化および乾燥段階に進む前に、同時あるいは連続的のいずれかにおいて、ポリイミドの２つの面に対してコーティングを付着することができる。

【００５０】

さらなる実施形態において、ポリアミッ酸接着剤を、完全に硬化したポリイミドベースフィルム上に、または直接的に金属支持体上に被覆し、そして引き続いて熱処理によりイミド化してもよい。ポリイミドベースフィルムは、化学変換プロセスまたは熱変換プロ

10

20

30

40

50

セスのいずれかにおいて調製してもよく、かつ接着を改善するために、たとえば化学エッチング、コロナ処理、レーザエッチングなどにより表面処理してもよい。

【0051】

本発明の単一ポリイミド金属クラッドは、銅、アルミニウム、ニッケル、鋼またはこれら金属の1つまたは複数を含有する合金のような金属ホイルに接着される柔軟なポリイミド層を含む。ポリイミド層は金属に対して堅固に接着し、2ポンド毎線状インチ(pounds per linear inch)以上の剥離強度を有する。金属をポリイミド層の片面または両面に接着してもよい。

【0052】

本発明のポリイミド接着剤フィルムは、銅に対して、約2ポンド毎線状インチから約15ポンド毎線状インチまでにおいて結合する。典型的には、結合温度は180 および250 との間である。1つの実施形態において、本発明にポリイミド接着剤は、約8ポンド毎線状インチの結合強度、200 の結合温度、約165 ~ 185 のガラス転移温度を有して、銅に結合した。

【0053】

本明細書において用いられる際に、術語「導電性層」および「導電性ホイル」は、金属層または金属ホイルを意味する。導電性ホイルは、典型的には金属ホイルである。金属ホイルは、純粋な形態の元素として用いられる必要はなく；それらは、ニッケル、クロム、鉄および他の金属を含有する銅合金のような金属ホイルアロイとして用いることもできる。同様に、導電性層も金属の合金であってもよく、および典型的には、スパッタ工程、引き続き行われる電気メッキ工程によって、本発明のポリイミドに対して付着される。これらの種類のプロセスにおいて、ポリイミド接着剤上に、金属シードコート層が最初にスパッタされる。最後に、電気メッキまたは電着によって、金属のより厚いコーティングがシードコートに付着される。また、剥離強度を向上させるために、前述のスパッタにより形成される金属層を、ポリマーのガラス転移温度より高い温度で熱プレスしてもよい。

【0054】

同様に、導電性ホイルも有用である。特に適当な金属性支持体は、圧延され焼鈍された銅または圧延され焼鈍された銅合金のホイルである。多くの場合、被覆の前に金属性支持体を前処理することが有利であると証明されている。この前処理は、金属上への銅、亜鉛、クロム、スズ、ニッケル、コバルト、他の金属およびこれらの金属の合金の薄層の電着または浸漬析出を含んでもよいが、それに限定されるものではない。前処理は、化学的処理または機械的粗面化処理から構成されてもよい。この前処理がポリイミド層の接着力したがって剥離強度をさらに増大させることができることが見出されている。また、表面の粗面化とは別に、化学的前処理は、金属酸化物基の形成をもたらし、ポリイミド層に対する金属の接着力をさらに増大させることができる。この前処理を金属の両面に適用して、支持体に対する接着力を両面において高めることができる。

【0055】

両面の銅クラッドを含む本発明のポリイミドマルチクラッドは、接着剤が塗布された誘電性ポリイミドフィルムの両面に対して銅ホイルを積層することによって調製することができる。また、その構成は、誘電性ポリイミドフィルムの両面に対して、または接着剤が塗布された誘電性ポリイミドフィルムの両面に対して、接着剤が塗布された銅ホイルを積層することによって作製することができる。

【0056】

本発明のポリイミドは、約180 ~ 250 の温度範囲において結合する材料にとって一般的でない、多くの属性を付与する。第1に、本発明のポリイミド接着剤は、優れた耐熱性およびz - 軸寸法安定性を与える。薄膜または積層物の構成において、寸法安定性はppm / の単位で測定され、かつ典型的にはx - y平面に関して調べられる。しかしながら、最新の回路用途において、特に誘電体が25 μm未満であるフィルムにおいて、z - 軸の寸法安定性(フィルム厚さを貫く)がますます重要である。大抵のアクリル樹脂が約300 ~ 400 ppm / であるのに対して、本発明のフィルムは120 ppm /

未満、典型的には90ppm/未満の膨張係数を提供することにより、z-軸寸法安定性(z-軸の熱膨張係数)に優れている。熱膨張係数は、ASTMの方法IPC-650 2.4.41(参照により本明細書の一部をなすものとする)により測定される。

【0057】

優れたz-軸寸法安定性(熱膨張係数)を提供することに加えて、本発明のポリイミド接着剤フィルムは、低い損失-タンジェント値を有する。損失-タンジェントは、典型的には10GHzにおいて測定され、金属回路トレースを通して通過する近接デジタル信号の誘電性材料による劣化を測定するのに用いられる。別個の誘電性材料に関して、別個の損失-タンジェント値が存在する。所与の誘電性材料に関する損失-タンジェント値が小さいほど、材料はデジタル回路用途に優れている。本発明のポリイミド接着剤は、優れた低い損失-タンジェント値を示す。1つの実施形態において、ポリイミド接着剤の損失-タンジェント値は、10GHzにおいて0.010未満、約0.004であった。また、本発明のポリイミドを、1~100GHzの範囲内の用途に用いてもよく、1~20GHzが最も一般的である。アクリルおよびエポキシ誘電性材料に関しては、典型的には、10GHzにおいて約0.025の劣悪な損失-タンジェント値が観察される。

【0058】

別の実施形態において、本発明のポリイミドは、平面状の変圧器部品を構築するのに用いられる。これらの平面状変圧器部品は、電源装置中に一般的に用いられる。さらに別の実施形態において、本発明のポリイミド接着剤を厚い金属ホイル(インコネルのようなもの)とともに用いて、可撓性のヒーターを形成してもよい。これらのヒーターは、典型的には自動車用途および航空宇宙用途において用いられる。

【0059】

本発明のポリイミドフィルムは、従来技術のアクリルおよびエポキシと比較して優れた減衰を示す。本発明のポリイミド接着剤は、50マイクロストリップを用い10GHzにおいて約0.3の減衰値(デシベル毎インチ単位で測定される)を示す。同一の試験におけるアクリ材料は約0.9の減衰値を示す。そのように、本発明のポリイミド接着剤は、優れたz-軸寸法安定性、低損失-タンジェントおよび低減衰により、アクリルおよびエポキシよりも優れている。

【0060】

本発明の1つの実施形態において、ポリイミド接着剤を前述のより高いTgのポリイミドと組み合わせて用いて、ポリイミド金属-クラッド積層物を形成する。本明細書において用いられる際に、より高いTgのポリイミドは、熱硬化性ポリイミドとして広く検討されているポリイミドであり、一般的に「熱硬化」ポリイミドと呼ばれる。これらのポリイミドは、PMDA、BPDA、BTDAなどの酸二無水物と、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、3,4'-オキシジアニリン、4,4'-オキシジアニリンおよびビフェニルジアミンのようなジアミンとから誘導される。前述のより高いTgのポリイミドフィルムは、好ましくは約0.3~0.5ミルの厚さである。これらのより高いTgのポリイミドは、たとえば、参照により本明細書の一部をなすものとする特許文献3および9~12に開示されるような方法で、適当な酸二無水物と適当なジアミンの反応から誘導されるポリアミック酸前駆体から得ることができる。

【0061】

1つの実施形態において、本発明の接着性ポリイミドおよびより高いTgのポリイミドを、それらのポリアミック酸前駆体形態において、多ポートのダイを用いてキャストして、2層または3層のいずれかであるポリイミドを形成する。次に、これらの多層ポリイミドを、ポリイミド接着剤を金属に対する結合媒質として用いて、金属に結合する。そのようにして、形成されるポリイミドフィルム金属-クラッド積層物は、少なくとも1つの層のポリイミドベースフィルム(高弾性率層)と、少なくとも1つの層のポリイミド接着剤フィルム(本発明のフィルム)とを含む。

【0062】

通常、金属に対する多層ポリイミドの結合は、ロール対ロール加工におけるダブルベル

10

20

30

40

50

トプレスにおいて、またはシート対シート加工におけるオートクレーブ中で実施される。あるいはまた、本発明のポリイミド接着剤を、金属支持体の片面または両面に直接的に結合して、ポリイミド金属 - クラッド積層物を形成してもよい。さらに、ポリイミド金属 - クラッド積層物を形成する別の方法は、予め形成されたより高いTgおよび/または高弾性率ポリイミドに、本発明のポリイミド接着剤を塗布し、そして次に金属に対して多層ポリイミドを結合させることである。最後に、ポリイミド金属 - クラッド積層物を形成するさらに別の方法は、存在するポリイミド接着剤層またはポリイミド多層の上に、金属シールドコートをスパッタし、次により厚い金属層を電着することである。

【0063】

そのようにして、本発明のポリイミド金属 - クラッドは、少なくとも1つの層の金属と、1つの層の本発明のポリイミド接着剤とを含む。いくつかの場合には、より高いTgおよび/または高弾性率ポリイミドが同様に組み込まれ、他の場合には、2層の金属および2層のポリイミド接着剤を用いてもよい。

【0064】

本発明のポリイミドフィルムは、任意選択的により高いTgのポリイミドフィルムを伴う接着剤フィルムとして用いることができる。この発明の目的のためには、より高いTgのポリイミドとは、測定可能なガラス転移温度を持たないか、あるいは250より高いガラス転移温度を有するかのいずれかであるポリイミドフィルムであることを意味する。これらのポリイミドは、電子部品、電子回路板および電子装置を絶縁するために用いられる。

【0065】

より高いTgのポリイミドフィルムとともに用いられる場合、本発明のフィルムは、フレキシブル印刷接続板または半導体装置のダイパッドボンディング、あるいはCSP（チップスケールパッケージ）、チップオンフレックス（COF）、COL（チップオンリード）、LOC（リードオンチップ）、多チップモジュール（「MCM」）、ボールグリッドアレイ（BGAまたはマイクロボールグリッドアレイ）および/またはテープオートメーテッドボンディング（「TAB」）のためのパッケージ材料として特に有用である。

【0066】

1つの実施形態において、本発明は、集積回路チップをリードフレームに結合する方法を含む。該方法は、最初に、芳香族酸二無水物およびジアミンを含む成分の反応生成物を含むポリアミック酸の有機溶媒溶液を調製することを含む。ジアミンは、約50～約90モル%の脂肪族ジアミンと、約10～約50モル%の芳香族ジアミンとから本質的に構成される。次に、集積回路チップまたはリードフレームのいずれかにポリアミック酸を付着させる。加熱下で、有機溶媒を除去し、そしてイミド化によりポリアミック酸をポリイミドへと変換する。次に、圧力および熱の下で、集積回路チップとリードフレームとを結合させる。

【0067】

本発明の別の実施形態において、本発明のポリイミド接着剤フィルムは、ウェーハレベルでの集積回路パッケージングに用いられる。該パッケージングにおいては、100μm未満の厚さを有する導電性層（典型的には金属）の間に挿入された本発明にしたがう支持体と、複数の集積回路ダイとを含む複合体が作製される。ここで、本発明の接着剤は、高弾性率のポリイミド支持体に対して導電性層を結合する接着層として用いられる。1つの（ウェーハレベルでの集積回路パッケージングの）実施形態において、ワイヤボンド、導電性金属、ハンダバンプなどのような導電性通路によって、導電性通路がダイに接続される。

【0068】

本発明の有利な特性は、本発明を例示するが制限するものではない、以下の実施例を参照することによって理解することができる。特に記載のない限り、全ての部およびパーセントは質量による。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

[1] 芳香族酸二無水物をジアミン成分と接触させることによって合成されるポリアミドベースポリマーを含むポリイミド接着剤組成物であって、前記ジアミン成分は、約 50 ~ 約 90 モル%の脂肪族ジアミンと、約 10 ~ 約 50 モル%の芳香族ジアミンとを含み、前記ポリイミドベースポリマーは、約 150 , 160 , 170 , 180 または 185 から約 190 , 195 , 197 または 200 までのガラス転移温度を有することを特徴とするポリイミド接着剤組成物。

[2] i . 前記脂肪族ジアミンは、構造式 $H_2N - R_1 - NH_2$ (式中、 R_1 は $C_4 \sim C_{16}$ の置換または無置換の炭化水素である) を有し、ii . 前記ポリイミドベースポリマーは、ASTM 方法 IPC-650 2.4.41 にしたがって、80 , 85 , 90 , 95 , 100 , 105 , 110 , 115 , 120 , 125 , 130 , 135 , 140 , 145 または 150 ppm / 未満の α - 軸熱膨張係数によってさらに規定されることを特徴とする [1] に記載のポリイミド接着剤組成物。

10

[3] 前記脂肪族ジアミンは、構造式 $H_2N - R_2 - NH_2$ (式中、 R_2 は $C_6 \sim C_8$ の炭化水素である) を有することを特徴とする [1] に記載のポリイミド接着剤組成物。

[4] 該ポリイミド接着剤のガラス転移温度は、165 から 185 の範囲内であることを特徴とする [1] に記載のポリイミド接着剤組成物。

[5] 前記脂肪族ジアミンは、1, 4 - テトラメチレンジアミン、1, 5 - ペンタメチレンジアミン (PMD)、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、1, 7 - ヘプタメチレンジアミン、1, 8 - オクタメチレンジアミン、1, 9 - ノナメチレンジアミン、1, 10 - デカメチレンジアミン (DMD)、1, 11 - ウンデカメチレンジアミン、1, 12 - ドデカメチレンジアミン (DDD)、および 1, 16 - ヘキサデカメチレンジアミンからなる群から選択されることを特徴とする [1] に記載のポリイミド接着剤組成物。

20

[6] 前記芳香族ジアミンは、1, 2 - ビス - (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス - (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 2 - ビス - (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス - (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、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、および (4 - アミノフェノキシ) - 4 - (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、2, 2 - ビス (4 - [4 - アミノフェノキシ] フェニル) プロパン (BAPP) および 2, 5 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンジアミン (DPX) からなる群から選択されることを特徴とする [1] に記載のポリイミド接着剤組成物。

30

[7] 前記芳香族酸二無水物は、2, 2' , 3, 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3' , 3, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3' , 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、2, 2' , 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3' , 3, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3' , 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)、4, 4' - オキシジフタル酸無水物 (ODPA)、2, 2 - ビス - (3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA) および無水ピロメリット酸 (PMDA) からなる群から選択されることを特徴とする [1] に記載のポリイミド接着剤組成物。

40

[8] 前記脂肪族ジアミンはヘキサメチレンジアミン (HMD) であり、前記芳香族ジアミンが 1, 3 - ビス - (4 - アミノフェノキシ) ベンゼンであり、前記芳香族酸二無水物が 3, 3' , 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) と 3, 3' , 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) との組み合わせであることを特徴とする [1] に記載のポリイミド接着剤組成物。

[9] 前記芳香族酸二無水物が、70 ~ 95 モル%の 3, 3' , 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) と、5 ~ 30 モル%の 3, 3' , 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) であり、前記ジアミン成分が、60 ~ 80 モル%のヘキサメチレンジアミン (HMD) と、20 ~ 40 モル%の 1, 3 - ビス - (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン (APB - 134 , RODA) であることを特徴とす

50

る〔１〕に記載のポリイミド接着剤組成物。

〔１０〕 該ポリイミド接着剤がフィルムであり、ＡＳＴＭ方法IPC-650 2.4.41によって決定される前記フィルムの z -軸熱膨張係数が 120 ppm/ 未満であることを特徴とする〔１〕に記載のポリイミド接着剤組成物。

〔１１〕 第１層および第２層を含み、第１層は〔２〕に記載のポリイミド接着剤組成物を含み、第２層は 250 より高いガラス転移温度を有するポリイミドであることを特徴とする多層ポリイミド複合体。

〔１２〕 ２つの外側層と１つの内側層を含み、該２つの外側層は〔３〕に記載のポリイミド接着剤組成物を含み、該内側層は 250 より高いガラス転移温度を有するポリイミドであることを特徴とする３層ポリイミド複合体。

10

〔１３〕 第１層および第２層を含む２層ポリイミド複合体であって、第１層は〔３〕に記載のポリイミド接着剤組成物を含み、第２層は 250 より高いガラス転移温度を有するポリイミドであり、該２層ポリイミド複合体は前記第１層に結合された金属層をさらに含むことを特徴とする２層ポリイミド複合体。

〔１４〕 ２つの外側層と１つの内側層を含む３層ポリイミド複合体であって、該２つの外側層は〔２〕に記載のポリイミド接着剤組成物を含み、該内側層は 250 より高いガラス転移温度を有するポリイミドであり、該３層ポリイミド複合体は上部金属層および下部金属層の２つの金属層をさらに含み、該上部金属層は前記外側層の一方に結合され、および該下部金属層は前記外側層の他方と結合されていることを特徴とする３層ポリイミド複合体。

20

〔１５〕 回路カバレイ層を含み、該回路カバレイ層はジアミン成分と酸二無水物成分を接触させることにより合成されるポリイミドベースポリマーを含むポリマー接着剤であり、該ジアミン成分は $50\sim90$ モル%の脂肪族ジアミンおよび $10\sim50$ モル%の芳香族ジアミンであり、該ポリイミドベースポリマーは約 150 、 160 、 170 、 180 または 185 から約 190 、 195 、 197 または 200 までのガラス転移温度を有することを特徴とする印刷回路板。

〔１６〕 ポリイミド接着剤層および金属層を有し、該ポリイミド接着剤はポリイミドベースポリマーを含み、該ポリイミドベースポリマーはジアミン成分と酸二無水物成分を接触させることにより合成され、該ジアミン成分は $50\sim90$ モル%の脂肪族ジアミンおよび $10\sim50$ モル%の芳香族ジアミンであり、該ポリイミドベースポリマーは約 150 、 160 、 170 、 180 または 185 から約 190 、 195 、 197 または 200 までのガラス転移温度を有することを特徴とするフレキシブルポリイミド金属-クラッド積層物。

30

〔１７〕 前記金属層は、前記ポリイミド接着剤の表面に対して複数の金属原子を最初にスパッタし、次いで電着することによって、前記ポリイミド接着剤フィルムの上に形成されていることを特徴とする〔１６〕に記載のフレキシブルポリイミド金属-クラッド積層物。

〔１８〕 前記ポリイミド接着剤層は、ポリアミック酸の形態で前記金属層上にキャストされ、次いで乾燥および硬化されてポリイミドが形成されていることを特徴とする〔１６〕に記載のフレキシブルポリイミド金属-クラッド積層物。

40

〔１９〕 ＡＳＴＭ方法IPC-TM-650方法No.2.4.9.Dによって測定される際に、前記ポリイミド層と前記金属層との間の結合強度は、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 または 10 ポンド毎線状インチ(pli)より大きいことを特徴とする〔１６〕に記載のフレキシブルポリイミド金属-クラッド積層物。

〔２０〕 前記金属ホイルに対する前記ポリイミド接着剤フィルムの積層温度は $180\sim250$ の範囲内であることを特徴とする〔１６〕に記載のフレキシブルポリイミド金属-クラッド積層物。

〔２１〕 電子回路をパッケージングするのに有用な組成物であって、〔１〕に記載のポリイミド接着剤が前記組成物の成分であり、前記組成物はチップオンリード(COL)パッケージ、チップオンフレックス(COF)パッケージ、リードオンチップ(LOC)パ

50

パッケージ、多チップモジュール(MCM)パッケージ、ボールグリッドアレイ(BGAまたは μ BGA)パッケージ、チップスケールパッケージ(CSP)またはテープオートメーテッドボンディング(TAB)であることを特徴とする組成物。

[22] (i) [1]に記載のポリイミド接着剤と、

(ii) 100, 80, 60または50 μ m未満の厚さを有する導電性層と、

(iii) 複数の集積回路チップを含むウェーハと

を含むことを特徴とするウェーハレベルでの集積回路パッケージング。

[23] 導電性通路をさらに含み、該導電性通路は、ワイヤボンド、導電性金属またはハンダバンプの1つまたは複数の構成要素を含むことを特徴とする[22]に記載のウェーハレベルでの集積回路パッケージング。

[24] 前記ポリイミドベースポリマーは、10GHzにおいて0.010未満の損失タンジェント値を有することを特徴とする[1]に記載のポリイミド接着剤複合物。

[25] [1]に記載のポリイミド接着剤を含み、1~100GHzにおいて作動することが可能であることを特徴とする印刷配線板。

[26] [1]に記載のポリイミド接着剤を含むことを特徴とする電力供給装置用の平面状変圧器部品。

[27] [1]に記載のポリイミド接着剤を含むことを特徴とするフレキシブルヒータ回路。

[28] [1]に記載のポリイミド接着剤を含むことを特徴とするフレキシブル/剛直または剛直/フレキシブル配線板。

[29] 剛直な部分とフレキシブルな部分を含む回路板であって、前記回路板は[1]に記載のポリイミド接着剤の層を含み、該ポリイミド接着剤は、回路板の前記剛直な部分と前記フレキシブルな部分の両方に接触していることを特徴とする回路板。

[30] アルミナ、シリカ、窒化ホウ素、シリコンカーバイド、クレイ、ダイヤモンド、リン酸2カルシウム、窒化アルミニウム、二酸化チタン、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリジアルキルフルオレン、カーボンブラックおよびグラファイトからなる群から選択される充填剤材料をさらに含むことを特徴とする[1]に記載のポリイミド接着剤組成物。

【実施例】

【0069】

ジメチルアセトアミド(DMAc)溶媒中で適切なモル当量のモノマーを反応させて、ポリアミック酸溶液を調製した。典型的には、DMAcに溶解させたジアミンを窒素下で攪拌し、そして、数分の期間をかけて酸二無水物を固体として添加した。攪拌を継続して、最大粘度のポリアミック酸を得た。粘度は、ポリアミック酸組成物中の酸二無水物の量を制御することにより調整した。

【0070】

ピロメリット酸二無水物および4,4'-ジアミノジフェニルエーテルから誘導され、完全に硬化され、コロナ処理されたベースフィルム上に、ポリアミック酸を塗布した。熱変換プロセス、あるいは脱水剤として無水酢酸および触媒として - ピコリンを用いる化学的変換プロセスにより、ポリアミック酸をポリイミドに変換した。

【0071】

塗布バーを用いて、ポリアミック酸をベースのポリイミドフィルム上に0.5ミルの厚さで塗布し、加熱により溶媒を除去した。しかし、個々の実施形態に依存して、約5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20, 22.5または25から約30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80 μ mまたはそれ以上の塗布厚さが適切である可能性がある。塗布されたポリイミドフィルムをピンフレーム上に配置し、そして硬化させた。

【0072】

引き続いて、180 ~ 250 の温度において、圧延焼鈍された銅に対して、塗布されたポリイミドフィルムを積層して、ポリイミド-金属クラッドを形成した。

【0073】

10

20

30

40

50

また、圧延クラッド積層物は、高温ダブルベルトプレスまたは高温ニップロールラミネータを用いる、銅ホイルに対する接着剤を塗布した誘電体フィルムの連続積層により作製することができる。ポリイミド銅 - クラッド積層物の剥離強度の結果は、A S T M方法IPC-TM-650、方法No.2.4.9Dにより決定した。

【 0 0 7 4 】

(実施例 1 ~ 9)

1 リットルのピーカーを用い、1, 3 - ビス - (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン (A P B - 1 3 4) および 1, 6 - ヘキサメチレンジアミン (H M D) を乾燥ジメチルアセトアミド (D M A c) 中に溶解させた。ピーカーは、ドライボックス中に配置された。該混合物を十分に攪拌し、そして温度が 5 0 °C に上昇した。

【 0 0 7 5 】

ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (B P D A) およびベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (B T D A) を、酸二無水物混合物として準備した。酸二無水物混合物の 9 5 質量 % を、1 0 分間の期間をかけて、ジアミンに対してゆっくりと添加した。

【 0 0 7 6 】

発熱反応は 8 0 °C まで上昇するままにされ、ポリアミック酸溶液を形成するためのジアミンと酸二無水物との反応が完了するのを確実にした。残余の酸二無水物の一部を添加することにより、ポリアミック酸溶液の粘度を、5 0 ポイズから 1 0 0 0 ポイズの任意の点である所望される値に調整した。ポリアミック酸溶液を、3 5 °C においてさらに 1 時間にわたって攪拌した。

【 0 0 7 7 】

少量のポリアミック酸をガラス板上にキャストした。キャストしたものを、8 0 °C のホットプレート上で、3 0 分間にわたって乾燥させた。2 ミル (2 / 1 0 0 0 インチ) 厚のフィルムが製造された。

【 0 0 7 8 】

フィルムを、ガラス板から剥がし、鋼製ピンフレーム上に配置した。次に、高温のオーブン中でフィルムを乾燥させ (、および部分的に硬化させ) た。開始温度は 8 0 °C であり、5 °C / 分の速度で温度を 2 5 0 °C まで上昇させた。オーブンからフィルムを取り出し、そして、3 3 0 °C に設定されたオーブン中で、さらに 5 . 0 分間にわたって硬化させた。

【 0 0 7 9 】

1 オンス R A 銅ホイルの処理された面に接して硬化したフィルムを配置することによって、銅積層物を作製した。結合は、真空積層プロセスを用い、3 5 0 p s i の圧力において、1 8 0 °C ~ 2 5 0 °C において実施された。接着強度に関して、A S T M方法IPC-TM-650、方法No.2.4.9Dにしたがって、インストロン試験器を用い、ポリアミド - 銅積層物を試験した。これらの結果を、以下の第 1 表および第 2 表に示す。剥離数は、2 0 0 より高い積層において一般的に高く、約 2 ポンド毎線状インチ (p l i)、一般的に 8 ポンド毎線状インチ (p l i) の範囲内である。

【 0 0 8 0 】

また、フィルムを、カバーレイおよびボンドブライ (bond-ply) として使用した。カバーレイ組成物を用いて、そうでなければフレキシブル回路上に露出され、損傷を受けやすいであろう、繊細な回路トレース (脆弱な金属の回路パターン) を保護した。回路トレース上に、カバーレイ組成物をシートとして配置し、次に真空圧接および / またはローラ圧接して、回路トレースに対してカバーレイを直接的に結合させた。2 0 0 °C および 3 5 0 p s i の圧力において、銅導電体ライン (回路トレース) の良好な封止が行われた。ボンドブライは、銅層またはリジッドなボード集成体に対してポリイミドの第 2 層を結合するために用いられる材料の層である。典型的には、結合層材料を別のポリイミドのいずれかの面において用いて、外側の 2 つの層の接着性構造の内部にそのポリイミドを包み込む。そのようにして、第 2 のポリイミドは 2 つのポリイミド接着剤層を用いて包み込まれ、ここで、内側層は、高度に寸法的に安定な材料、熱伝導性ポリイミド、高弾性率ポリイミドまたは単に低コストなポリイミドとして用いられる。ここで形成されるカバーレイ積層物お

10

20

30

40

50

よびボンドブライ構造は、高い番手、多層、またはリジッド/フレキシブル印刷配線板集成体の製造に適當である。

【 0 0 8 1 】

【 表 1 】

第1表

実施例 番号	接着剤組成 (モル%)	剥離強度				硬化	T _g
		積層温度 180°C	積層温度 190°C	積層温度 200°C	積層温度 250°C		
実施例1	BPDA/BTDA/RODA/HMD 90%/10%/35%/65%	接着せず	2.7PLI	6PLI	8.5PLI	70-150°C、1時間 150-250°C、1時間 320°C、5分	181.8
実施例2	BPDA/BTDA/RODA/HMD 90%/10%/30%/70%	1.2PLI	6PLI	7.4PLI	9PLI	同	178.2
実施例3	BPDA/BTDA/RODA/HMD 90%/10%/20%/80%	1.5PLI	4.5PLI	6.8PLI	6.5PLI	70-150°C、1時間 150-250°C、1時間 300°C、5分	164.7
実施例4	BPDA/BTDA/RODA/HMD 90%/10%/25%/75%	1.8PLI	6.5PLI	8PLI	8PLI	70-150°C、1時間 150-250°C、1時間 320°C、5分	175.2
実施例5	BPDA/BTDA/RODA/HMD 70%/30%/25%/75%	2PLI	4PLI	8PLI	8PLI	同	169.6
実施例6	BPDA/BTDA/RODA/HMD 50%/50%/25%/75%	1.8PLI	1.8PLI	4.5PLI	6.8PLI	同	169.7
実施例7	BPDA/BTDA/RODA/HMD 30%/70%/25%/75%	接着せず	1.5PLI	5.7PLI	6.5PLI	同	168.1
実施例8	BPDA/BTDA/RODA/HMD 10%/90%/25%/75%	接着せず	1.5PLI	4PLI	6.3PLI	同	166.6
実施例9	BPDA/BTDA/RODA/HMD 0%/100%/25%/75%	接着せず	3.5PLI	4.5PLI	5.6PLI	同	160.2

【 0 0 8 2 】

(比較例 1 ~ 7)

以下の比較例を、実施例にしたがって調製した。同一の成分、加工条件および手順にしたがった。しかしながら、用いられる成分のモル比を変更した。

【 0 0 8 3 】

【 表 2 】

第2表

比較例 番号	接着剤組成 (モル%)	剥離強度				硬化	T _g
		積層温度 180℃	積層温度 190℃	積層温度 200℃	積層温度 250℃		
比較例1	BPDA/BTDA/RODA/HMD 90%/10%/100%/0%	接着せず	接着せず	接着せず	接着せず	70-150℃、1時間 150-250℃、1時間 330℃、5分	231.5
比較例2	BPDA/BTDA/RODA/HMD 90%/10%/90%/10%	接着せず	接着せず	接着せず	接着せず	70-150℃、1時間 150-250℃、1時間 320℃、5分	203
比較例3	BPDA/BTDA/RODA/HMD 90%/10%/75%/25%	接着せず	接着せず	接着せず	5.5PLI	同	206.9
比較例4	BPDA/BTDA/RODA/HMD 90%/10%/65%/35%	接着せず	接着せず	接着せず	10.0PLI	70-150℃、1時間 150-250℃、1時間 300℃、5分	206.1
比較例5	BPDA/BTDA/RODA/HMD 90%/10%/55%/45%	接着せず	接着せず	接着せず	11.0PLI	70-150℃、1時間 150-250℃、1時間 320℃、5分	199.4
比較例6	BPDA/BTDA/RODA/HMD 90%/10%/10%/90%	非フィルム 碎け落ちる ガラス	非フィルム 碎け落ちる ガラス	非フィルム 碎け落ちる ガラス	非フィルム 碎け落ちる ガラス	同	-
比較例7	BPDA/BTDA/RODA/HMD 90%/10%/0%/100%	非フィルム 碎け落ちる ガラス	非フィルム 碎け落ちる ガラス	非フィルム 碎け落ちる ガラス	非フィルム 碎け落ちる ガラス	同	-

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 松原 宜史

(56)参考文献 特開昭63-295633(JP,A)
特開平10-183097(JP,A)
特開平09-001723(JP,A)
特開平11-322928(JP,A)
特開平10-204405(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00-201/10