

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3950560号
(P3950560)

(45) 発行日 平成19年8月1日(2007.8.1)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 163/00 (2006.01)

C O 9 J 163/00

C O 9 J 183/10 (2006.01)

C O 9 J 183/10

C O 9 J 7/02 (2006.01)

C O 9 J 7/02

Z

H O 1 L 21/60 (2006.01)

H O 1 L 21/60

3 1 1 W

H O 5 K 3/32 (2006.01)

H O 5 K 3/32

B

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-229199

(22) 出願日 平成10年8月14日(1998.8.14)

(65) 公開番号 特開2000-63788(P2000-63788A)

(43) 公開日 平成12年2月29日(2000.2.29)

審査請求日 平成16年12月10日(2004.12.10)

(73) 特許権者 000153591

株式会社 巴川製紙所

東京都中央区京橋 1 丁目 5 番 1 5 号

(74) 代理人 100105555

弁理士 田中 靖紘

(72) 発明者 吉岡 建

静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社

巴川製紙所 電子材料事業部内

(72) 発明者 成嶋 均

静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社

巴川製紙所 電子材料事業部内

(72) 発明者 岡 修

静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社

巴川製紙所 電子材料事業部内

最終頁に続く

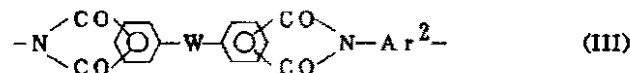
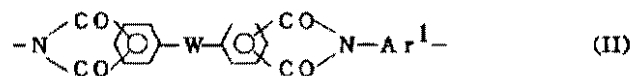
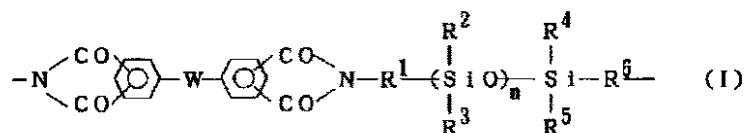
(54) 【発明の名称】 電子部品用接着剤および電子部品用接着テープ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

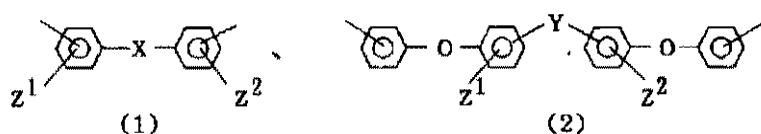
樹脂成分として、それぞれ互いに 20 以上異なるガラス転移温度を有する 2 種のポリイミド樹脂とエポキシ樹脂とを含有し、上記 2 種のポリイミド樹脂の少なくとも 1 種が、下記式(Ⅰ)で示される構造単位、下記式(Ⅱ)で示される構造単位および下記式(Ⅲ)で示される構造単位が不規則に配列された反応性ポリイミドであり、そして他の 1 種が、下記式(Ⅰ)で示される構造単位および下記式(Ⅱ)で示される構造単位が不規則に配列されたポリイミドであり、かつ、上記反応性ポリイミドが全ポリイミド樹脂 100 重量部に対して 25 重量部以上、エポキシ樹脂が全ポリイミド樹脂 100 重量部に対して 10 ~ 100 重量部の範囲で含有されることを特徴とする電子部品用接着剤。

【化 1】



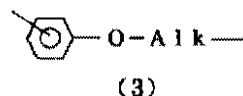
〔式中、Wは、直接結合、炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基、- O -、- S O₂ - または - C O - を表し、Ar¹ は下記式 (1) または (2) で示される 2 価の芳香族基を表し、

【化 2】



(式中、X は、直接結合、炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基、- O -、- S O₂ - または - C O - を表し、Y は、炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基を表し、Z¹ 及び Z² は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基または炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基を表す。)、Ar² は、1 個または 2 個の水酸基またはカルボキシル基を有する 2 価の芳香族基を表し、R¹ 及び R⁶ は、炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基または下記式 (3) で示される基を表し、

【化 3】



(式中、Alk はケイ素原子に結合する炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基を表す。)、R² ～ R⁵ は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表し、n は 0 ～ 31 の整数である。]

【請求項 2】

反応性ポリイミドにおける式 (I) で示される構造単位と式 (II) および式 (III) で示される構造単位との割合がモル比で 5 : 95 ～ 50 : 50 の範囲であり、かつ式 (II) で示される構造単位と式 (III) で示される構造単位との割合がモル比で 50 : 50 ～ 95 : 5 の範囲である請求項 1 記載の電子部品用接着剤。

【請求項 3】

式 (I) で示される構造単位および式 (II) で示される構造単位が不規則に配列されたポリイミドにおける式 (I) で示される構造単位と式 (II) で示される構造単位との割合がモル比で 5 : 95 ～ 50 : 50 の範囲である請求項 1 記載の電子部品用接着剤。

【請求項 4】

前記エポキシ樹脂がトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の電子部品用接着剤。

【請求項 5】

樹脂成分として、ノボラック型フェノール樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 記載の電子部品用接着剤。

【請求項 6】

10

20

30

40

50

樹脂成分として、ビスマレイミド樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 記載の電子部品用接着剤。

【請求項 7】

接着剤が T A B 用テープに使用するためのものである請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の電子部品用接着剤。

【請求項 8】

支持体の少なくとも一面に、請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかに記載の電子部品用接着剤を用いて形成された接着剤層を有することを特徴とする電子部品用接着テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体デバイスの組立工程において、多ピン化、小型化、高密度実装に適したテープキャリアパッケージ (T C P) 等の作製に好適な電子部品用接着剤及びそれを用いた電子部品用接着テープに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の電子部品用接着テープは、T A B 用テープ (Tape Automated Bonding) に代表されるように、耐熱性フィルム等の少なくとも一面に、脂肪族ポリアミド樹脂とエポキシ樹脂、ポリアミド樹脂とエポキシ樹脂とフェノール樹脂等よりなる接着剤層が形成されたものであり、そして、そのポリアミド樹脂としては、ナイロン、ダイマー酸ポリアミド等が使用されている。

20

【0003】

最近、T A B 方式に代表されるフィルムキャリアテープは、導体幅及び導体間を狭くしてファイン化することが求められており、上記従来のような接着剤では絶縁性、耐熱性が十分でなくなっている。また、ワイヤーボンディングにおいては、回路を構成する銅にはニッケルまたは金メッキが必要であり、そして従来、電解メッキが用いられているが、ファイン化に伴う薄膜メッキには無電解メッキが適している。ところで、従来から T A B 用テープに用いられている前記接着剤は、無電解メッキ時の高温による接着力の低下、メッキ液中の硫黄等の不純物成分の吸着によりワイヤーボンディング不良が生じ、電気的信頼性の低下等の問題が生じていた。

30

【0004】

近年、ポリイミドフィルム等に直接銅層を形成したアディティブタイプの回路基板材料が市販され始めているが、半導体装置の作製に際して、穿孔がレーザーおよびエッチングに頼ることになるため、半導体装置の生産性が低いという欠点を有している。また、アディティブタイプの回路基板材料自身もメッキにより導体層を形成するため、生産性が劣るという問題がある。

【0005】

このような状況から、現在まで、種々のポリイミド系接着剤が提案され、開発されている。例えば、特開平 5 - 2 5 4 5 3 号公報には、ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分、ジアミノポリシロキサン成分および芳香族ジアミン成分からなる可溶性ポリイミドシロキサン、エポキシ化合物およびエポキシ硬化剤を含有する耐熱性樹脂接着剤が開示され、特開平 5 - 2 5 4 5 2 号公報には、前記成分にさらにビスマレイミド樹脂を含有させた耐熱性接着剤が開示されている。また、特開平 6 - 2 0 0 2 1 6 号公報には、シリコンユニットを有するポリイミド樹脂とエポキシ樹脂を含有する耐熱性接着剤フィルムが開示され、そしてそのポリイミド樹脂の構成成分には官能基を有する 2 価の芳香族基を 1 m o l % 以上含有させることが好ましい旨の記載がある。

40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これら公報に開示されたシリコンユニットを含有するポリイミド樹脂については、耐熱性及び層形成の点と低温接着性の点の両者を満足するものではなかった。す

50

なわち、それらが耐熱性を有する場合には、従来のTAB用テープに用いられる接着剤よりも高温で接着させる必要があり、その場合、熱履歴による寸法安定性の悪化、TAB用テープのカール、銅箔の強度低下、TAB用テープの生産性の低下等の問題を生じていた。また、低温度接着が可能なポリイミド樹脂を作製して使用すると、耐熱性が不十分であり、溶融時の特性が接着剤層の形成に不適當になり、不均一な接着性を示してファイン化に適さないものとなり、TAB用テープの生産性の低下を引き起こす等の問題があった。

【0007】

したがって、本発明の目的は、耐熱性及び接着剤層の形成性の点と、低温接着性の点の両者を満足する電子部品用接着剤及びそれを用いた電子部品用接着テープを提供することにある。

10

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記問題に鑑み、耐熱性、安定した接着性等のファイン化に適した特性を有しつつ、低温接着性を向上させ、寸法安定性等の上記問題を解決する接着剤について検討を重ねた結果、ガラス転移温度(T_g)の異なる2種以上の特定のポリイミド樹脂とエポキシ樹脂とを用いると、上記の目的を達成する接着剤が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

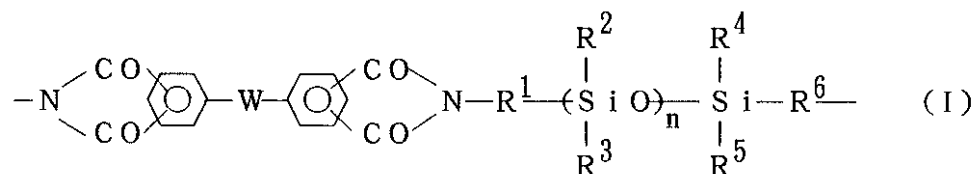
【0009】

本発明の電子部品用接着剤は、樹脂成分として、それぞれ互いに20以上異なるT_gを有する2種のポリイミド樹脂とエポキシ樹脂とを含有し、上記2種のポリイミド樹脂の少なくとも一方が、下記式(I)で示される構造単位、下記式(II)で示される構造単位および下記式(III)で示される構造単位が不規則に配列された反応性ポリイミドであり、そして他の1種が、下記式(I)で示される構造単位および下記式(II)で示される構造単位が不規則に配列されたポリイミドであり、かつ、上記反応性ポリイミドが全ポリイミド樹脂100重量部に対して25重量部以上、エポキシ樹脂が全ポリイミド樹脂100重量部に対して10～100重量部の範囲で含有されることを特徴とする。

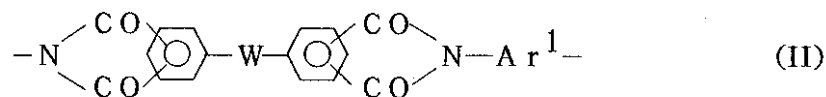
20

【0010】

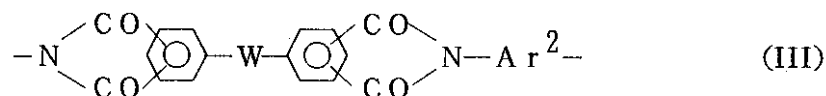
【化4】



30



40

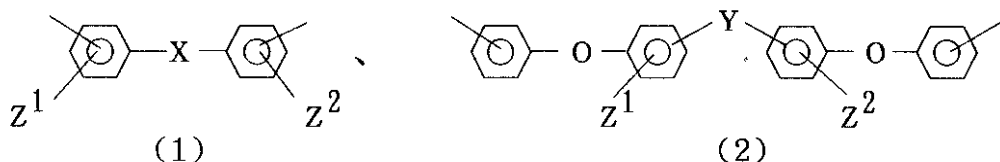


〔式中、Wは、直接結合、炭素数1～4のアルキレン基、-O-、-SO₂-または-CO-を表し、

Ar¹は下記式(1)または(2)で示される2価の芳香族基を表し、

【0011】

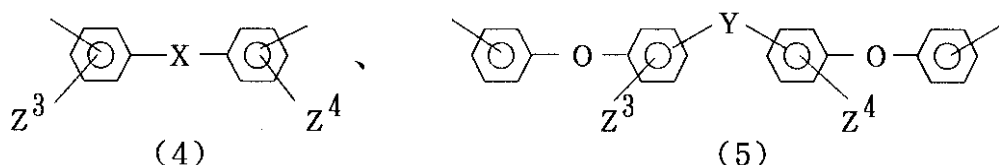
【化5】



(式中、Xは、直接結合、炭素数1～4のアルキレン基、-O-、-SO₂-または-CO-を表し、Yは、炭素数1～4のアルキレン基を表し、Z¹及びZ²は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を表す。)、

Ar²は、1個または2個の水酸基またはカルボキシル基を有する2価の芳香族基を表し、好ましくは、下記式(4)または(5)で示される2価の芳香族基を表し、

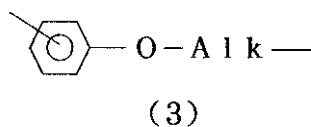
【化6】



(式中、XおよびYは、上記と同意義を有し、Z³及びZ⁴は、両者が水酸基またはカルボキシル基を表すか、または一方が水酸基またはカルボキシル基であり、他方が水素原子を表す。)、

R¹及びR⁶は、炭素数1～4のアルキレン基または下記式(3)で示される基を表し、

【化7】



(式中、Alkはケイ素原子に結合する炭素数1～4のアルキレン基を表す。)、

R²～R⁵は炭素数1～4のアルキル基を表し、nは0～31の整数である。]

【0012】

本発明の電子部品用接着剤においては、前記エポキシ樹脂がトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂であることが好ましい。また、本発明の電子部品用接着剤は、さらにノボラック型フェノール樹脂を含有してもよく、また、ビスマレイミド樹脂を含有してもよい。

本発明の電子部品用接着テープは、支持体の少なくとも一面に上記の電子部品用接着剤を用いて形成された接着剤層を有することを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の電子部品用接着剤において使用される上記ポリイミド樹脂について説明する。上記2種のポリイミド樹脂のうちの少なくとも1種は、エポキシ基と反応する官能基(以下、「エポキシ反応性基」という。)を有する反応性ポリイミドであって、下記式(IV)で示されるテトラカルボン酸二無水物と、下記式(V)で示されるシロキサン化合物、下記式(VI)で示されるジアミン化合物および下記式(VII)で示されるエポキシ反応性基を有するジアミン化合物とを、有機溶剤中で重縮合させ、得られたポリアミック酸を閉環によりイミド化することによって得ることができる。また、他の1種は、下記式(IV)で示されるテトラカルボン酸二無水物と、下記式(V)で示されるシロキサン化合物および下記式(VI)で示されるジアミン化合物とを、上記と同様に有機溶剤中で重縮合させ、得られたポリアミック酸を閉環によりイミド化することによって得ることができる。

10

20

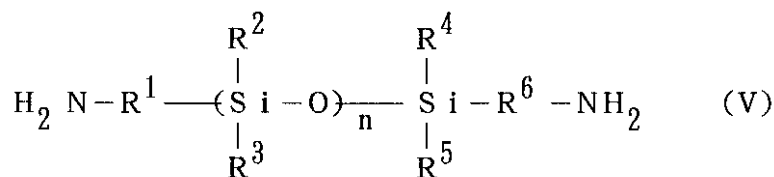
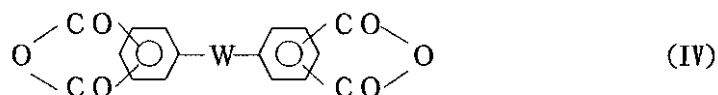
30

40

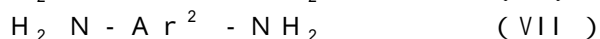
50

【 0 0 1 4 】

【 化 8 】



10



(式中、W、Ar¹、Ar²、R¹～R⁶、nは、前記した定義と同一のものを表す。)

【 0 0 1 5 】

前記式 (IV) で示されるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2, 3, 3, 4 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3, 4 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2, 3 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、3, 4, 3, 4 - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4 - ビフタル酸二無水物等があげられる。

20

【 0 0 1 6 】

前記式 (V) で示される両末端にアミノ基を有するシロキサン化合物としては、1, 3 - ビス (3 - アミノプロピル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ビス (3 - アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン (例えば、アミノプロピル末端のジメチルシロキサンの4量体ないし8量体等)、1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシメチル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシメチル) ポリジメチルシロキサン、1, 3 - ビス (2 - (3 - アミノフェノキシ) エチル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ビス (2 - (3 - アミノフェノキシ) エチル) ポリジメチルシロキサン、1, 3 - ビス (3 - (3 - アミノフェノキシ) プロピル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ビス (3 - (3 - アミノフェノキシ) プロピル) ポリジメチルシロキサン等があげられる。上記のシロキサン化合物において、ポリシロキサンの場合は平均重合度が2～31、好ましくは2～16のものが使用される。

30

【 0 0 1 7 】

前記式 (VI) で示されるジアミン化合物としては、3, 4 - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4 - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3 - ジメチル - 4, 4 - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3 - 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、3, 3 - ジメチル - 4, 4 - ジアミノベンゾフェノン、3, 3 - ジアミノジフェニルメタン、3, 3 - ジメトキシ - 4, 4 - ジアミノジフェニルメタン、2, 2 - ビス (3 - アミノフェニル) プロパン、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、ベンジジン、3, 3 - ジメチルベンジジン、3, 3 - ジメトキシベンジジン、3, 3 - ジアミノビフェニル、1, 3 - ビス (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、2, 2 - ビス [3 - メチル - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [3 - クロロ - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [3, 5 - ジメチル - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 1 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1 - ビス [

40

50

3 - クロロ - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3 - メチル - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、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、4, 4 - [1, 3 - フェニレンビス (1 - メチルエチリデン)] ビスアニリン、4, 4 - [1, 4 - フェニレンビス (1 - メチルエチリデン)] ビス (2, 6 - ジメチルビスアニリン) 等があげられる。これらのジアミン化合物は2種以上を併用してもよい。

【0018】

また、前記式 (VII) で示されるエポキシ反応性基を有するジアミン化合物としては、2, 5 - ジヒドロキシ - p - フェニレンジアミン、3, 3 - ジヒドロキシ - 4, 4 - ジアミノジフェニルエーテル、4, 3 - ジヒドロキシ - 3, 4 - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3 - ジヒドロキシ - 4, 4 - ジアミノベンゾフェノン、3, 3 - ジヒドロキシ - 4, 4 - ジアミノジフェニルメタン、3, 3 - ジヒドロキシ - 4, 4 - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4 - ジヒドロキシ - 3, 3 - ジアミノジフェニルスルホン、2, 2 - ビス [3 - ヒドロキシ - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、ビス [3 - ヒドロキシ - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、3, 3 - ジカルボキシ - 4, 4 - ジアミノジフェニルエーテル、4, 3 - ジカルボキシ - 3, 4 - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3 - ジカルボキシ - 4, 4 - ジアミノベンゾフェノン、3, 3 - ジカルボキシ - 4, 4 - ジアミノジフェニルメタン、3, 3 - ジカルボキシ - 4, 4 - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4 - ジカルボキシ - 3, 3 - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3 - ジカルボキシベンジジン、2, 2 - ビス [3 - カルボキシ - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、ビス [3 - カルボキシ - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン等があげられる。これらのジアミン化合物は2種以上を併用してもよい。

【0019】

本発明におけるポリイミド樹脂を得るためには、上記のテトラカルボン酸二無水物と、両末端にアミノ基を有するシロキサン化合物と、ジアミン化合物とを溶媒存在下で - 20 ~ 150、好ましくは0 ~ 60 の温度で数十分間ないし数日間反応させて、ポリアミク酸を生成させ、さらにイミド化することにより製造することができる。溶媒としては、例えば、N, N - ジメチルホルミアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン等の硫黄含有溶媒、フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール系溶媒、アセトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、テトラメチル尿素等をあげることができる。

【0020】

イミド化の方法としては加熱により脱水閉環させる方法及び脱水閉環触媒を用いて化学的に閉環させる方法がある。加熱により脱水閉環させる場合、反応温度は150 ~ 400、好ましくは180 ~ 350 であり、反応時間は数十分 ~ 数日間、好ましくは2時間 ~ 12時間である。化学的に閉環させる場合の脱水閉環触媒としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸等の酸無水物があり、閉環反応を促進させるピリジン等を併用することが好ましい。該触媒の使用量はジアミン総量の200モル%以上、好ましくは300 ~ 1000モル%である。

【0021】

本発明において使用する上記反応性ポリイミドにおいて、上記式 (I) で示される構造単位と上記式 (II) および式 (III) で示される構造単位は、5 / 95 ~ 50 / 50 のモル比で配列されているのが好ましい。また、式 (II) で示される構造単位と式 (III) で示される構造単位との割合は、モル比で好ましくは80 : 20 ~ 95 : 5、さらに好ましくは50 : 50 ~ 95 : 5 の範囲である。また、反応性ポリイミドの数平均分子量は、5,000 ~ 40,000 の範囲が好ましい。また、上記エポキシ反応性基を有しないポリイミドの場合、上記式 (I) で示される構造単位と上記式 (II) で示される構造単位は、5

10

20

30

40

50

/ 95 ~ 50 / 50 のモル比で配列されているのが好ましく、また、その数平均分子量は、5,000 ~ 40,000 の範囲が好ましい。上記各ポリイミドの数平均分子量が5,000未満の場合は成膜性が損なわれ、また、40,000よりも大きい場合は溶剤溶解性が低下し、加工性が劣るので、上記の範囲が好ましい。なお、数平均分子量は、GPC法によるものであって、溶離液としてテトラヒドロフランを用い、カラムとしてShodex 80M x 2 (昭和電工社製)を用い、標準物質としてポリスチレンを用いて行った値である。

【0022】

本発明の電子部品用接着剤において、2種のポリイミド樹脂のうち、少なくとも1種は、エポキシ反応性基を有する反応性ポリイミドであることが必要である。また、本発明において、これら2種のポリイミド樹脂は、そのTgが20以上異なることが必要であり、25 ~ 180 の差があるのが好ましい。その場合、いずれのポリイミド樹脂のTgが高くてもよい。Tgが20以上異なるポリイミド樹脂2種以上を併用することにより、シロキサン変性ポリイミド樹脂の特徴であるフレキシビリティの調整が容易になり、接着温度の低温化を可能にしつつ熔融時の特性に悪影響を与えないため接着剤層の形成が容易になる。すなわち、接着剤は低温で軟化し始め、粘度が急激に変化しなく、かつ、優れた耐熱性を有するものになる。そして、エポキシ樹脂により硬化された硬化物にフレキシビリティが付与されるという効果を奏する。これらポリイミド樹脂のTgが20以上異なる場合には、耐熱性および接着剤層の形成性と低温接着性との両者の要求を満足することができなくなる。また、差が180よりも大きくなると、ポリイミド樹脂同士の相溶性が低下し、相分離等を生じて接着剤層が形成されなくなる。なお、Tgは、オリエンテック社製のレバイブロン (Model DDV-01 / 25FP) により測定した。測定条件として、サンプル長さ: 5 cm、幅: 0.2 cm、厚さ: 一般には約50 μm、測定温度: 25 ~ 300、昇温速度: 3 / min. の下で、110 Hz の合成波を与えて測定し、tan の最大値をTgとした。

【0023】

なお、ポリイミド樹脂のTgは、上記原材料、すなわちテトラカルボン酸二無水物、ジアミン化合物、シロキサン化合物の種類の變更、シロキサン単位の含有割合の變更によって、任意に設定することができる。一般に、シロキサン単位の含有割合が大きくなると、Tgは低下する傾向になる。

【0024】

Tgの異なるポリイミド樹脂の配合割合は、一方のポリイミド樹脂100重量部に対して、他方(その他)のポリイミド樹脂が25 ~ 400重量部の範囲にあるのが好ましい。また、上記エポキシ反応性基を有する反応性ポリイミド樹脂は、全ポリイミド樹脂100重量部に対して25重量部以上含有させる必要があり、好ましくは25 ~ 75重量部の範囲で含有される。その量が25重量部より少なくなると耐熱性が低下するという問題が生じる。

【0025】

本発明の接着剤において、ポリイミド樹脂の総含有量は、全樹脂成分に対して30重量%以上であることが必要である。ポリイミド樹脂の総含有量は30重量%よりも少なくなると、フレキシビリティが損なわれ、また、有機フィルム等との接着性が低下する等の問題が生じる。

【0026】

本発明の電子部品用接着剤の他の主要な構成成分であるエポキシ樹脂としては、公知のものならば如何なるものでも使用でき、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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂等があげられるが、特にトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂の配合割合は、全ポリイミド樹脂100重量部に対してエポキシ樹脂10 ~ 100重量部、更に好ましくは30 ~ 70重量部の範囲である。エポキシ樹脂の配合量が10

10

20

30

40

50

重量部より少ないと耐熱性が向上しなく、100重量部より多いと樹脂のフレキシビリティがなくなる。

【0027】

本発明の電子部品用接着剤には、必要に応じてノボラック型フェノール樹脂を含有させることができる。ノボラック型フェノール樹脂としては、公知のものが使用できるが、ビスフェノールA型ノボラックフェノール樹脂及びアルキルフェノール型ノボラックフェノール樹脂が好ましく使用される。ノボラック型フェノール樹脂の好ましい使用量は、全ポリイミド樹脂100重量部に対して80重量部以下、好ましくは10～80重量部、更に好ましくは20～70重量部の範囲である。

【0028】

本発明の電子部品用接着剤には、さらにマレイミド樹脂を含有させることが好ましい。使用できるマレイミド樹脂としては、マレイミド基を2つ有するビスマレイミド樹脂が好ましいものとしてあげられる。ビスマレイミド樹脂としては、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、N,N'-m-トルイレンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ビフェニレンビスマレイミド、N,N'-(3,3'-ジメチルフェニルメタン)ビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジメチルフェニルプロパンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジメチルフェニルエーテルビスマレイミド、N,N'-3,3'-ジメチルフェニルスルホンビスマレイミド等があげられる。マレイミド樹脂の配合割合は、全ポリイミド樹脂100重量部に対して、50重量部以下、好ましくは1～50重量部、更に好ましくは5～30重量部の範囲である。

【0029】

本発明の電子部品用接着剤には、所望により、エポキシ樹脂用の硬化剤および硬化促進剤を含有させることができる。例えば、イミダゾール類、第3アミン類、フェノール類、ジシアンジアミド類、芳香族ジアミン類、有機過氧化物等をあげることができる。また、有機および/または無機充填材を含有させてもよい。有機および/または無機充填材については、例えば、アルミナ、窒化ケイ素、窒素化ホウ素等は、絶縁性および熱伝導性の付与の目的で、銀、銅、ニッケル等の金属粉末は、熱伝導性の付与の目的で、また、酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム等は、誘電特性、熱膨張率、粘弾性、タック性の調整の目的で含有させることができる。それらの好ましい含有量は、接着剤樹脂全固型分量の1～70重量%の範囲であり、より好ましくは5～50重量%の範囲である。

【0030】

本発明の電子部品用接着テープは、支持体の少なくとも一面に上記の電子部品用接着剤を用いて形成された接着剤層を有するものであって、支持体としては、剥離性フィルム、耐熱性絶縁フィルム、表面に離型処理を施した紙、金属箔および金属板が好ましく、特に耐熱性絶縁フィルムが好ましい。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素系樹脂、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂フィルムがあげられ、その厚さが10～300μmの範囲のものが好ましく使用される。金属箔および金属板としては、銅、白銅、銀、鉄、42合金、ステンレス鋼等よりなるものがあげられ、その厚さが10～1000μmの範囲のものが好ましく使用される。

【0031】

接着剤層の形成は、上記の電子部品用接着剤を支持体表面に塗工する方法、射出成形してフィルム状にした後、支持体と貼り合わせる方法等が採用できる。塗工により接着剤層を形成する場合は、樹脂成分を、例えば、前記した極性溶媒に溶解した接着剤溶液を用い、公知の塗布方法で塗布することによって形成すればよい。形成された接着剤層は、所望により加熱してB-ステージの半硬化状にしてもよい。接着剤層の好ましい厚さは5～100μm、さらに好ましくは10～50μmの範囲である。

【0032】

本発明の電子部品用接着テープは、接着剤層の表面に、必要に応じて保護フィルムを貼着してもよい。保護フィルムとしては、剥離処理を施した紙、ポリエチレン、ポリプロピレ

10

20

30

40

50

ン、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂フィルムが使用される。

また、支持体が剥離性フィルムまたは表面に離型処理を施した紙の場合には、使用に際してそれら支持体を剥離して接着剤層のみを接着テープとして使用すればよい。

【0033】

【実施例】

(合成例1) <エポキシ反応性基を有しないポリイミド(ポリイミド樹脂A)>
 攪拌機を備えたフラスコに、3,4-ジアミノジフェニルエーテル10.33g(52ミリモル)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン18.23g(48ミリモル)、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物32.22g(100ミリモル)およびN-メチル-2-ピロリドン(NMP)300mlを氷温下導入し、1時間攪拌を続けた。次いで、得られた溶液を窒素雰囲気下、室温で3時間反応させてポリアミック酸を合成した。得られたポリアミック酸溶液に、トルエン50mlおよびp-トルエンスルホン酸1.0gを加え、160℃に加熱した。トルエンと共沸してきた水を分離しながら3時間イミド化反応を行った。トルエンを留去し、得られたポリイミドワニスをメタノール中に注ぎ、得られた沈殿を分離し、粉碎、洗浄、乾燥させる工程を経ることにより、ポリイミド54.3g(収率95%)を得た。このポリイミドについて、赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718および1783 cm^{-1} に、典型的なイミドの吸収が認められた。また、その分子量、ガラス転移温度および熱分解開始温度を測定した。それらの結果を表1に示す。

10

【0034】

(合成例2) <反応性ポリイミド(ポリイミド樹脂a)>
 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン16.10g(39ミリモル)、3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン1.25g(5ミリモル)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン21.25g(56ミリモル)、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物32.22g(100ミリモル)およびN-メチル-2-ピロリドン(NMP)300mlを用いて、合成例1と同様の方法で反応性ポリイミド62.5g(収率93%)を得た。このポリイミドについて、赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718および1783 cm^{-1} に、典型的なイミドの吸収が認められた。また、その分子量、ガラス転移温度および熱分解開始温度を測定した。それらの結果を表1に示す。

20

30

【0035】

(合成例3) <エポキシ反応性基を有しないポリイミド(ポリイミド樹脂B)>
 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン33.65g(82ミリモル)、アミノプロピル末端ジメチルシロキサン8量体13.84g(18ミリモル)、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物29.42g(100ミリモル)およびN-メチル-2-ピロリドン300mlを用いて、合成例1と同様の方法でポリイミド67.4g(収率92%)を得た。このポリイミドについて、赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718および1783 cm^{-1} に、典型的なイミドの吸収が認められた。また、その分子量、ガラス転移温度および熱分解開始温度を測定した。それらの結果を表1に示す。

40

【0036】

(合成例4) <反応性ポリイミド(ポリイミド樹脂b)>
 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン30.38g(74ミリモル)、3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン2.35g(8ミリモル)、アミノプロピル末端ジメチルシロキサン8量体13.64g(18ミリモル)、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物29.42g(100ミリモル)およびN-メチル-2-ピロリドン300mlを用いて、合成例1と同様の方法で反応性ポリイミド67.8g(収率94%)を得た。このポリイミドについて、赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718および1783 cm^{-1} に、典型的なイミドの

50

吸収が認められた。また、その分子量、ガラス転移温度および熱分解開始温度を測定した。それらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 7 】

(合成例 5) <エポキシ反応性基を有しないポリイミド (ポリイミド樹脂 C) >
2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン 3 1 . 9 8 g (7 8 ミリモル)、アミノプロピル末端ジメチルシロキサン 8 量体 1 6 . 9 5 g (2 2 ミリモル)、ビス (3 , 4 - ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物 3 5 . 8 3 g (1 0 0 ミリモル) および N - メチル - 2 - ピロリドン 3 0 0 m l を用いて、合成例 1 と同様の方法でポリイミド 7 8 . 7 g (収率 9 7 %) を得た。このポリイミドについて、赤外吸収スペクトルを測定したところ、1 7 1 8 および 1 7 8 3 cm^{-1} に、典型的なイミドの吸収が認められた。また、その分子量、ガラス転移温度および熱分解開始温度を測定した。それらの結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 3 8 】

(合成例 6) <反応性ポリイミド (ポリイミド樹脂 c) >
2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン 3 0 . 3 8 g (7 4 ミリモル)、3, 3 - ジカルボキシ - 4, 4 - ジアミノジフェニルメタン 1 . 1 2 g (4 ミリモル)、アミノプロピル末端ジメチルシロキサン 8 量体 1 6 . 8 5 g (2 2 ミリモル)、ビス (3 , 4 - ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物 3 5 . 8 3 g (1 0 0 ミリモル) および N - メチル - 2 - ピロリドン 3 0 0 m l を用いて、合成例 1 と同様の方法で反応性ポリイミド 7 5 . 0 g (収率 9 3 %) を得た。このポリイミドについて、赤外吸収スペクトルを測定したところ、1 7 1 8 および 1 7 8 3 cm^{-1} に、典型的なイミドの吸収が認められた。また、その分子量、ガラス転移温度および熱分解開始温度を測定した。それらの結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 3 9 】

(合成例 7) <エポキシ反応性基を有しないポリイミド (ポリイミド樹脂 D) >
1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン 2 6 . 1 3 g (8 9 ミリモル)、アミノプロピル末端ジメチルシロキサン 8 量体 8 . 1 4 g (1 1 ミリモル)、ビス (3 , 4 - ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物 2 0 . 0 2 g (1 0 0 ミリモル) および N - メチル - 2 - ピロリドン 3 0 0 m l を用いて、合成例 1 と同様の方法でポリイミド 4 7 . 1 g (収率 9 3 %) を得た。このポリイミドについて、赤外吸収スペクトルを測定したところ、1 7 1 8 および 1 7 8 3 cm^{-1} に、典型的なイミドの吸収が認められた。また、その分子量、ガラス転移温度および熱分解開始温度を測定した。それらの結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 4 0 】

(合成例 8) <反応性ポリイミド (ポリイミド樹脂 d) >
1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン 2 3 . 5 5 g (8 1 ミリモル)、3, 3 - ジヒドロキシ - 4, 4 - ジアミノジフェニルメタン 2 . 0 6 g (9 ミリモル)、アミノプロピル末端ジメチルシロキサン 8 量体 8 . 0 5 g (1 0 ミリモル)、ビス (3 , 4 - ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物 2 0 . 0 2 g (1 0 0 ミリモル) および N - メチル - 2 - ピロリドン 3 0 0 m l を用いて、合成例 1 と同様の方法でポリイミド 4 5 . 6 g (収率 9 1 %) を得た。

40

このポリイミドについて、赤外吸収スペクトルを測定したところ、1 7 1 8 および 1 7 8 3 cm^{-1} に、典型的なイミドの吸収が認められた。また、その分子量、ガラス転移温度および熱分解開始温度を測定した。それらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 1 】

【表 1】

ポリイミド	エポキシ反応性基	数平均分子量	ガラス転移温度 (°C)	熱分解開始温度 (°C)
合成例 1	なし	27000	185	420
合成例 2	あり	18000	160	421
合成例 3	なし	28000	80	425
合成例 4	あり	25000	80	425
合成例 5	なし	22000	50	421
合成例 6	あり	21000	50	420
合成例 7	なし	17000	100	430
合成例 8	あり	16000	105	425

10

【0042】

(実施例 1)

ポリイミド樹脂 A 25 重量部、反応性ポリイミド樹脂 a 25 重量部、トリヒドロキシメタン型エポキシ樹脂（油化シェル社製、商品名：エピコート 1032）20 重量部、p - t
- ブチル型フェノール樹脂（昭和高分子社製、商品名：CKM2432）20 重量部、ビスマレイミド樹脂（三井東圧化学社製、商品名：BMI - MP）10 重量部、2 - エチル
- 4 - メチルイミダゾール 0.1 重量部をテトラヒドロフラン（以下、「THF」という。）に溶解して、樹脂固型分 40 重量%の接着剤を調製した。

20

【0043】

(実施例 2)

ポリイミド樹脂 A 25 重量部を 40 重量部に、反応性ポリイミド樹脂 a 25 重量部を 10 重量部に代えた以外は、実施例 1 と同様にして接着剤を調製した。

(実施例 3)

ポリイミド樹脂 A を反応性ポリイミド樹脂 b に代えた以外は、実施例 1 と同様にして接着剤を調製した。

30

(実施例 4)

ポリイミド樹脂 A をポリイミド樹脂 B に、反応性ポリイミド樹脂 a を反応性ポリイミド樹脂 d に代えた以外は、実施例 1 と同様にして接着剤を調製した。

【0044】

(比較例 1)

ポリイミド樹脂として、反応性ポリイミド樹脂 a のみを 50 重量部用いた以外は、実施例 1 と同様にして接着剤を調製した。

(比較例 2)

ポリイミド樹脂として、ポリイミド樹脂 A のみを 50 重量部用いた以外は、実施例 1 と同様にして接着剤を調製した。

40

(比較例 3)

ポリイミド樹脂 A をポリイミド樹脂 C に、反応性ポリイミド樹脂 a を反応性ポリイミド樹脂 c に代えた以外は、実施例 1 と同様にして接着剤を調製した。

【0045】

(比較評価試験およびその結果)

上記の方法によって調製された接着剤を、厚さ 38 μm のポリエステルフィルムに塗布し、100 で 5 分乾燥して、厚さ 25 μm の接着剤層を有する積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムに 1 cm \times 1 cm の孔を穿孔により形成し、銅箔（三井金属鉱業社製、3EC - VLP 箔、厚さ 25 μm ）の粗面化面に上記接着剤層が面するように重ね合

50

わせ、ゴムロールとゴムロール構成のラミネーターにより、速度 1 m/min 、線圧 1 kg/cm の条件で貼り合わせた。貼り合わせた積層フィルムについて、銅箔の粗面化面への接着剤の埋め込み程度と、孔からの接着剤のはみ出しを調査した。その結果を表 2 に示す。

【0046】

【表 2】

	Tg 差 (°C)	ラミネート温度適性範囲		熱圧による形状変化率	
		(°C)	実用性	(%)	実用性
実施例 1	25	145~170	あり	2	あり
実施例 2	25	160~180	あり	4	あり
実施例 3	80	105~140	あり	2	あり
実施例 4	25	90~130	あり	6	あり
比較例 1	0	170	なし	8	あり
比較例 2	0	170~175	なし	20	なし
比較例 3	0	70~75	なし	10	あり

【0047】

埋め込み性は、目視により判定した。また、はみ出しは、光学顕微鏡にて、反射型で倍率 100 倍で穿孔された孔の各辺について、最大はみ出し部の樹脂のはみ出し距離を測定し、4 辺のはみ出し量中で、最大値をはみ出し量とした。すなわち上記の手順で貼り合わせ温度を 5 ごとに昇温し、各温度での銅箔への接着剤の生め込み性とはみ出し量を測定した。はみ出し量として実用に供するレベルは $100\text{ }\mu\text{m}$ であるので、埋め込みが十分であり、はみ出し量が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下になる貼り合わせ温度を、ラミネート温度適性範囲として評価した。ラミネート温度適性範囲は、実用に供するためには工程上のマージンを考慮すると最低 20 であることが必要であるが、表 2 に示すように、比較例 1 ないし 3 の場合は、ラミネート温度適性範囲が狭く、実用に供することができないものであった。

【0048】

上記接着剤を TAB テープ用として使用する場合、IC チップと TAB テープに形成された回路パターンとをワイヤボンディングする場合が多いので、その際の実用性について、代替特性として、高温での耐熱圧性を評価した。評価方法は、上記積層テープのポリエステルフィルムを除き、接着剤のみを 160°C で 6 時間熱硬化させて硬化された接着剤フィルムを作製した。この接着剤フィルムを 1 cm 角に切断し、ホットプレスにて 200°C 、 100 kg/cm^2 、30 秒間熱圧した。熱圧した後の面積を測定し、次式により形状変化率を測定した。

形状変化率 (%) = $100 \times (\text{熱圧後の面積} - 1)$

形状変化率が 10 % 以下の場合を、熱圧性に優れ、実用上ワイヤボンディング可能であるものとして評価した。例えば、ワイヤボンディング時に高温下キャピラリが回路パターンに圧着される際、パターン下にある接着剤が軟化等すると、ボンディングする力が吸収され、ワイヤと回路パターンの十分な接着が得られないことになるので、熱圧性は優れていることが必要である。表 2 に示すように、実施例 1 ~ 4 の場合は、熱圧性に優れているが、比較例 2 の場合はポリイミド樹脂の Tg が高いが、反応性ポリイミドを使用していないため熱圧性が悪く、実用性がないものであった。

【0049】

表 2 に示す結果から明らかなように、実施例 1 ~ 4 の場合は、ラミネート温度適性範囲が大きく、また、形状変化率が低いため、実用上優れたものであるが、比較例 1 の場合は、ラミネート温度適性範囲がピンポイントであり、実用性がない。比較例 2 の場合は、ラミ

ネット温度適性範囲が狭く、また形状変化率が高いので、実用性がない。また、比較例 3 の場合は、T_g が同一のポリイミド樹脂を用いているため、粘度変化が激しく、ラミネート温度適性範囲が狭く、実用性がない。

【 0 0 5 0 】

【 発明の効果 】

本発明の電子部品用接着剤は、上記の構成を有するから、それを支持体上に塗布して接着剤層を形成した場合、十分な柔軟性を有する均一な低温接着性を示すものとなり、かつ加熱により硬化された後であっても十分な可撓性を有しており、かつ耐熱性、熱履歴による寸法安定性が優れたものとなる。したがって、本発明の電子部品用接着剤は、フレキシブル配線基板、T A B 用銅張り基板等の柔軟性を必要とする積層材料の接着剤として好適であり、特に T A B 用テープとして優れたものになる。

フロントページの続き

審査官 油科 壮一

(56)参考文献 特開平06-200216(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 163/00 - 183/10