

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4867073号  
(P4867073)

(45) 発行日 平成24年2月1日(2012.2.1)

(24) 登録日 平成23年11月25日(2011.11.25)

(51) Int. Cl. F 1  
**C09J 201/00 (2006.01)** C09J 201/00  
**C09J 11/06 (2006.01)** C09J 11/06  
**C09J 11/04 (2006.01)** C09J 11/04  
**C09J 179/08 (2006.01)** C09J 179/08  
**C09J 171/12 (2006.01)** C09J 171/12

Z

請求項の数 5 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-65655 (P2001-65655)  
 (22) 出願日 平成13年3月8日(2001.3.8)  
 (65) 公開番号 特開2002-265918 (P2002-265918A)  
 (43) 公開日 平成14年9月18日(2002.9.18)  
 審査請求日 平成20年1月11日(2008.1.11)

(73) 特許権者 000002141  
 住友ベークライト株式会社  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号  
 (72) 発明者 中村 謙介  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
 ベークライト株式会社内  
 (72) 発明者 奥川 良隆  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
 ベークライト株式会社内  
 (72) 発明者 青木 仁  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
 ベークライト株式会社内

審査官 松原 宜史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁接着剤

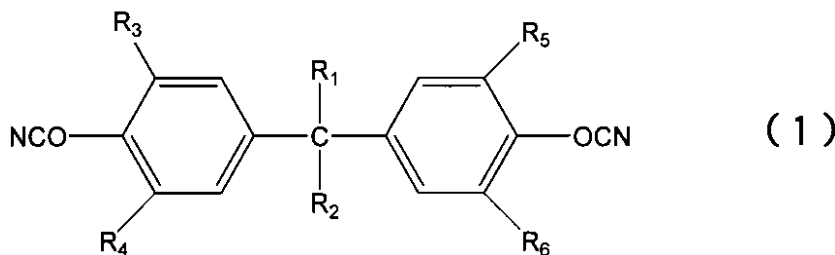
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シアネート化合物と、熱可塑性樹脂と、炭素数1～10のアルコール10～1000 ppmを含有したシリカフィラーとを含み、

前記シアネート化合物が、一般式(1)で表されるシアネート化合物、一般式(2)で表されるシアネート化合物、及び、これらの化合物のシアネート基が40%以下で3量化した、少なくとも二つ以上のシアネート基を有するシアネート化合物からなる群より選択された少なくとも一種以上であることを特徴とする絶縁接着剤。

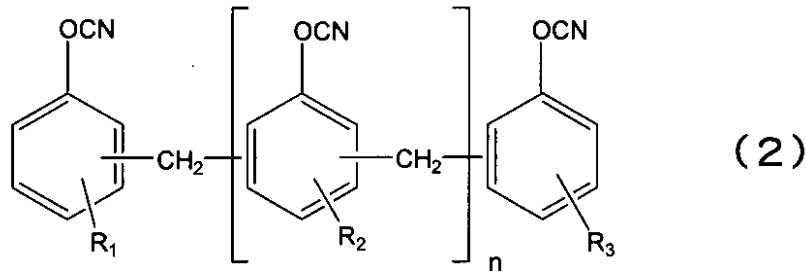
【化1】



(式(1)中、R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、フルオロアルキル基、

ハロゲン原子のいずれかを表す。)

【化 2】



10

(式(2)中、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、フルオロアルキル基、ハロゲン原子を示し、 $n$ は0～6の整数を表す。)

【請求項 2】

シアネート化合物 100 重量部に対して、熱可塑性樹脂 5～400 重量部、炭素数 1～10 のアルコール 10～1000 ppm を含有したシリカフィラー 5～400 重量部を含んでなることを特徴とする請求項 1 記載の絶縁接着剤。

【請求項 3】

さらに、金属アセチルアセトネート 0.0001～0.1 重量部を含んでなることを特徴とする請求項 2 記載の絶縁接着剤。

20

【請求項 4】

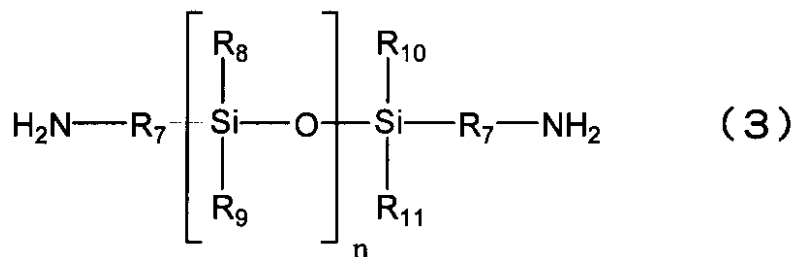
金属アセチルアセトネートが、二価状態の銅、マンガン、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛および錫、三価状態のアルミニウム、鉄、コバルトおよびマンガン、ならびに四価状態のチタンより選ばれる配位金属を含んでなることを特徴とする請求項 3 記載の絶縁接着剤。

【請求項 5】

熱可塑性樹脂が、3,3',4,4'-ビフェニル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、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物からなる群より選択された少なくとも一種以上の芳香族テトラカルボン酸成分と、一般式(3)で表されるジアミノポリシロキサン 10～80 モル%、及び芳香族ジアミン 20～90 モル% からなるジアミン成分とを反応させて合成された可溶性ポリイミドシロキサン、フェノキシ樹脂、あるいはポリエーテルスルホンであることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の絶縁接着剤。

30

【化 3】



40

(式(3)中、 $R_7$ は2価の炭化水素基を示し、 $R_8 \sim R_{11}$ は低級アルキル基又はフェニル基を示し、 $n$ は1～20の整数を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

50

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、絶縁接着剤に関するものであり、電子・電気部品等の用途、例えば、半導体装置等、特に半導体搭載用基板、多層配線基板に用いる絶縁接着剤に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

近年の電子機器の高機能化並びに軽薄短小化の要求に伴い、電子部品の高密度集積化、さらには高密度実装化が進んできており、これらの電子機器に使用される半導体パッケージは、従来にも増して益々小型化かつ多ピン化が進んできている。

**【0003】**

従来の回路基板はプリント配線板と呼ばれ、ガラス繊維の織布にエポキシ樹脂を含浸させた積層板からなる、ガラスエポキシ板に貼り付けられた銅箔をパターンニングした後、複数枚重ねて積層接着し、ドリルで貫通穴を開けて、この穴の壁面に銅メッキを行ってビアを形成し、層間の電気接続を行った配線基板の使用が主流であった。しかし、搭載部品の小型化、高密度化が進み、上記の配線基板では配線密度が不足して、部品の搭載に問題が生じるようになってきている。

**【0004】**

このような背景により、近年、ビルドアップ多層配線板が採用されている。ビルドアップ多層配線板は、樹脂のみで構成される絶縁層と、導体とを積み重ねながら成形される。ビア形成方法としては、従来のドリル加工に代わって、レーザ法、プラズマ法、フォト法等多岐にわたり、小径のビアホールを自由に配置することで、高密度化を達成するものである。層間接続部としては、ブラインドビア(Blind Via)やバリードビア(Buried Via:ビアを導電体で充填した構造)等があり、ビアの上にビアを形成するスタックドビアが可能な、バリードビアホールが特に注目されている。バリードビアホールとしては、ビアホールをメッキで充填する方法と、導電性ペースト等で充填する場合とに分けられる。一方、配線パターンを形成する方法として、銅箔をエッチングする方法(サブトラクティブ法)、電解銅メッキによる方法(アディティブ法)等があり、配線密度の高密度化に対応可能なアディティブ法が特に注目され始めている。

**【0005】**

多層配線板の高密度化・高速化に伴い、配線回路の高密度化、ビアの小径化はもちろんのこと、絶縁樹脂に対する要求特性も益々厳しくなりつつある。特に、電気特性に関する要求は厳しく、従来の低コスト、高いハンドリング性を有すエポキシ樹脂系の処方では、限界が見え始めている。そこで、ハイエンドの多層配線板では、電気特性、信頼性、耐熱性に優れるポリイミド樹脂が盛んに使用されているが、高耐熱ポリイミド樹脂では、ポリアミック酸からポリイミドへ閉環時に高温プロセスを必要とし、また、耐熱性に非常に優れる樹脂であるが故に、加工性が非常に悪く、またコストも高いといった問題がある。

**【0006】**

また、半導体が直接搭載される半導体パッケージ基板において、半導体と半導体パッケージ基板の熱膨張係数の違いに起因する熱応力が問題となる。そこで、半導体パッケージ基板に用いられる樹脂には、電気特性だけでなく絶縁樹脂の熱膨張係数が小さいことが重要となる。絶縁樹脂層の厚みが100ミクロン以上である場合、絶縁樹脂をガラスクロスに含浸させることで低膨張化を達成してきたが、より高密度の半導体パッケージ基板では、絶縁樹脂層の厚みが50ミクロン以下と薄く、ガラスクロスを使用することができない。そこで、低膨張化のために、もともと膨張率が低い高耐熱ポリイミド樹脂を使用したり、絶縁樹脂に無機フィラーを充填する手法が取られている。高耐熱ポリイミド樹脂を使用した場合、上述した問題があり、また、絶縁樹脂に無機フィラーを充填する手法は、ある程度低膨張化が達成できるものの、絶縁樹脂層がより薄くなるに従い、絶縁信頼性、加工性の点で無機フィラーの充填率に制限があり、低膨張化が達成できない。

**【0007】**

一方、半導体パッケージ基板のインピーダンス制御の観点から、絶縁樹脂層の膜厚制御も重要となる。パッケージ基板に直接絶縁樹脂を塗布する方法では、膜厚制御が困難である

10

20

30

40

50

ため、銅箔上もしくは、PET上に予め、絶縁樹脂層を形成した、ドライフィルムタイプが膜厚制御に適している。ドライフィルムの絶縁樹脂に必要な特性は、十分なフィルム性を有しており、さらに、生産性の観点から、低温加工性、フィルム保存性が重要となる。しかしながら、ドライフィルムタイプの絶縁樹脂であり、且つ上述の電気特性、低膨張係数、高加工性等のすべての特性を満たす絶縁樹脂は存在しない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような現状の問題点に鑑みなされたものであって、電気特性、加工性、保存性、信頼性に優れた絶縁接着剤を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

即ち本発明は、シアネート化合物と、熱可塑性樹脂と、炭素数1~10のアルコール10~1000ppmを含有したシリカフィラーとを含んでなることを特徴とする絶縁接着剤である。

【0010】

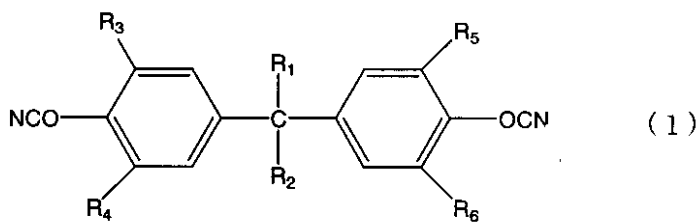
本発明は、好ましくは、シアネート化合物100重量部に対して、熱可塑性樹脂5~400重量部、炭素数1~10のアルコール10~1000ppmを含有したシリカフィラー5~400重量部を含んでなり、さらに、金属アセチルアセトネート0.0001~0.1重量部を含んでなることが好ましい。より好ましくは、金属アセチルアセトネートが、二価状態の銅、マンガン、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛および錫、三価状態のアルミニウム、鉄、コバルトおよびマンガン、ならびに四価状態のチタンより選ばれる配位金属を含んでなる。

【0011】

さらに、好ましくは、本発明に用いるシアネート化合物が、一般式(1)で表されるシアネート化合物、一般式(2)で表されるシアネート化合物、及び、これらの化合物のシアネート基が40%以下で3量化した、少なくとも二つ以上のシアネート基を有するシアネート化合物からなる群より選択された少なくとも一種以上である。

【0012】

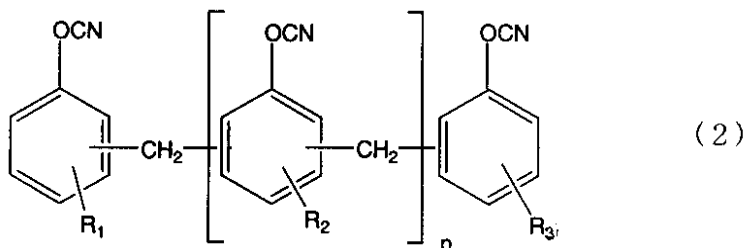
【化4】



(式(1)中、 $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、フルオロアルキル基、ハロゲン原子のいずれかを表す。)

【0013】

【化5】



(式(2)中、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、フルオロアルキル基、ハロゲン原子を示し、 $n$ は0~6の整数を表す。)

10

20

30

40

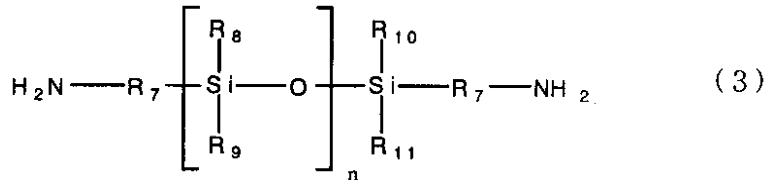
50

## 【0014】

さらに好ましくは、本発明に用いる熱可塑性樹脂が、3, 3', 4, 4' - ビフェニル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、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物、4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物からなる群より選択された少なくとも一種以上の芳香族テトラカルボン酸成分と、一般式(3)で表されるジアミノポリシロキサン10~80モル%、及び芳香族ジアミン20~90モル%からなるジアミン成分とを反応させて合成された可溶性ポリイミドシロキサン、フェノキシ樹脂、あるいはポリエーテルスルホンである。

## 【0015】

## 【化6】



(式(3)中、 $\text{R}_7$ は2価の炭化水素基を示し、 $\text{R}_8 \sim \text{R}_{11}$ は低級アルキル基又はフェニル基を示し、 $n$ は1~20の整数を示す。)

## 【0016】

## 【本発明の実施の形態】

本発明に用いるシアネート化合物は、好ましくは、一般式(1)で表される化合物、一般式(2)で表される化合物、または、これらの化合物のシアネート基が1%以上40%以下3量化した、少なくとも二つ以上のシアネート基を有する化合物からなる群より選択された少なくとも一種以上であり、具体的には、ビスフェノール-Aジシアネートエチリデンビス-4, 1-フェニレンジシアネート、テトラオルトメチルビスフェノール-Fジシアネート、フェノールノボラックポリシアネート、クレゾールノボラックポリシアネート、ジシクロペンタジエニルビスフェノールジシアネート、ヘキサフルオロビスフェノールAジシアネート等及びこれらのシアネート基を前記の範囲で3量化した化合物が挙げられる。これらの内、特に、フェノールノボラックポリシアネート、クレゾールノボラックポリシアネートは好適である。

前記シアネート化合物を用いることにより、低温での加工性、熱時の弾性率が高く200を越す高温での耐熱信頼性に優れ、低膨張率、低誘電率、および、低誘電正接を有した絶縁接着剤を得ることができる。

## 【0017】

本発明に用いる熱可塑性樹脂は、好ましくは、3, 3', 4, 4' - ビフェニル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、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物、4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物からなる群より選択された少なくとも一種以上である芳香族テトラカルボン酸成分と、一般式(3)で表されるジアミノポリシロキサン10~80モル%、及び芳香族ジアミン20~90モル%からなるジアミン成分とを、重合およびイミド化することにより得られた可溶性のポリイミドシロキサン、フェノキシ樹脂、並びにポリエーテルスルホンが挙げられ、それらのいずれかを用いることができる。

熱可塑性樹脂を用いることにより、未硬化状態でのシート性に優れ、硬化物のフィルム強度、可撓性に優れた絶縁接着剤を得ることができる。

## 【0018】

前記一般式(3)で表されるジアミノポリシロキサンとしては、1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル)テトラメチルシロキサンや、 - ビス(3 - アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン等であり、得られたポリアミド酸およびポリイミド樹脂の有機溶剤への溶解性および熱可塑性に寄与する。また、この構造を用いることによって、ガラス転移温度を低くすることが可能で、特に低温加工が必要な用途に適している。

10

20

30

40

50

前記ジアミノポリシロキサンの全ジアミン成分中の量比は、溶解性、熱可塑性の点から全ジアミン成分の10～80モル%の範囲内で用いることができるが、耐熱性の観点から考えると10～50モル%の範囲内であることがより好ましい。特に、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルシロキサンを用いた場合には耐熱性を落とさずに溶解性、熱可塑性が向上し好ましい。

#### 【0019】

前記の芳香族ジアミンとしては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、2,4-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノ-p-キシレン、2,5-ジアミノ-m-キシレン、2,5-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3,3'-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、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ベンジジン、3,3'-ジアミノビフェニル、3,3'-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フィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフォン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフォン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-メチレンジ-*o*-トルイジン、4,4'-メチレンジ-2,6-キシリジン、4,4'-メチレンジ-2,6-ジエチルアニリン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシベンジジン、1,3-ビス(3-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、1,4-ビス(4-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[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、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフォン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフォン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテルなどが挙げられる。これらの中から選択された一種または2種以上の芳香族ジアミンを用いることが好ましい。

#### 【0020】

ポリイミドシロキサンの重合反応における芳香族テトラカルボン酸成分と全ジアミン成分の当量比は、得られるポリイミドシロキサンの分子量を決定する重要な因子である。ポリマーの分子量と物性、特に数平均分子量と機械的性質の間に相関があることは良く知られている。数平均分子量が大きいほど機械的性質が優れている。従って、実用的に優れた強度を得るためには、ある程度高分子量であることが必要である。

本発明では、酸成分とアミン成分の当量比 $r$ が $0.95 \leq r \leq 1.05$ のモル比であることが好ましい。また、機械的強度および耐熱性の両面から、 $0.97 \leq r \leq 1.03$ の範囲が、より好ましい。また、分子量を制御するためにエンドキャップ剤を用いても何ら問題ない。エンドキャップ剤としては、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸などが挙げられる。

#### 【0021】

芳香族テトラカルボン酸成分とジアミン成分との反応は、非プロトン性極性溶媒中で公知の方法で行われ、最終的なイミド閉環は、程度が高いほど良く、イミド化率が低いと、使用時の熱でイミド化が起こり、水が発生して好ましくないため、95%以上、より好ましくは98%以上のイミド化率が達成されることが望ましい。

#### 【0022】

前記フェノキシ樹脂としては、ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、及びビスフェノール-Sの一種又は、複数種からなるフェノキシ樹脂であれば種類を問わない。耐熱性のために、残存モノマー量は、500ppm以下であることが好ましい。

#### 【0023】

本発明の最大の特徴は、炭素数1～10のアルコール10～1000ppmを含有したシリカフィラーを用いる点である。シリカフィラーに、炭素数1～10のアルコール10～

10

20

30

40

50

1000 ppmを含有させることにより、シリカフィラーと樹脂とのなじみが格段に向上する。そのため絶縁接着剤の粘度が低下し、作業性・成形性が向上する。

また、本発明の絶縁接着剤を支持フィルム上に塗工し、ドライフィルム化した場合、樹脂とシリカフィラーのなじみが良いためフィルム表面粗度が低くなり、平滑なドライフィルムを得ることができる。好ましくは、炭素数1～8のアルコール10～500 ppmを含有したシリカフィラーである。

【0024】

シリカフィラーとしては、高純度の球状合成石英フィラーが好ましく、0.5 μmより大きく15 μmより小さい最大粒径を有することが好ましい。炭素数1～10のアルコールとしては、具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチルヘキサノール、2-エチルヘキサノール、2-プロピルヘキサノール、2-ブチルヘキサノールの一種又は、複数種である。

10

【0025】

シリカフィラーに、炭素数1～10のアルコール10～1000 ppmを含有させる方法としては、シリカフィラーを過剰量のアルコール中に、超音波などの方法で分散させ、24時間放置後、加熱した噴霧乾燥機ですばやく乾燥させる方法等がある。加熱・乾燥の際、全てのアルコールが蒸発しないよう細心の注意を払う必要がある。残存アルコールの量が1000 ppmより多い場合は、得られたシリカフィラー粉末がだまになり好ましくない。残存アルコールの量が10 ppmより少ない場合、樹脂とシリカフィラーのなじみが悪く好ましくない。

20

【0026】

本発明に用いる金属アセチルアセトネートは、中心金属原子に2以上のアセチルアセトネート配位子が結合した金属キレートである。好ましい、配位性金属の例は、二価状態をとる銅、マンガン、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛および錫、三価状態をとるアルミニウム、鉄、コバルトおよびマンガン、ならびに四価状態のチタンである。

金属アセチルアセトネートは、シアネート化合物の硬化触媒として作用し、その配合量により自在に絶縁接着剤の反応性を制御することが可能であり、保存性にも優れる。

【0027】

本発明の絶縁接着剤において、各成分の好ましい配合量としては、シアネート化合物100重量部に対して、熱可塑性樹脂5～400重量部、炭素数1～10のアルコール10～1000 ppmを含有したシリカフィラー5～400重量部であり、より好ましくは、熱可塑性樹脂15～200重量部、炭素数1～10のアルコール10～1000 ppmを含有したシリカフィラー20～400重量部である。また、好ましい、金属アセチルアセトネートの配合量は、シアネート化合物100重量部に対して0.0001～0.1重量部であり、より好ましくは、0.005～0.05重量部である。

30

【0028】

本発明の絶縁接着剤に、目的に応じて、レベリング剤、消泡剤などの添加剤を用いることができる。

40

【0029】

本発明の絶縁接着剤は、前記成分を混合することにより得られるが、これを使用する際は、溶媒に溶解してワニスとして用いると良い。溶媒としては、具体的には、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,4-ジオキサン、 $\gamma$ -ブチラクトン、ジグライム、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等である。溶媒は、一種類のみ用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

【0030】

本発明の絶縁接着剤は、未硬化の樹脂成分からなる組成物において、その軟化点が、200以下であることが好ましい。好ましくは、150以下、さらに好ましくは100

50

以下である。また、耐熱性接着剤の加熱硬化温度としては、120 ~ 300 が好ましく、さらに好ましくは、130 ~ 250 で、熱硬化できることが好ましい。

【0031】

本発明の絶縁接着剤の用い方としては、絶縁接着剤ワニス、金属箔、又は、芳香族ポリイミド、ポリエチレン、ポリエステル等の基材フィルム上に、厚みを、例えば1~100 μmで塗布し、その塗布層を80 ~ 200 の温度で、20秒~30分間乾燥することで、ワニス中の溶媒が0.5重量%程度以下になるまで除去して、未硬化状態あるいは半硬化の絶縁接着剤の薄膜を形成することができる。このようにして製造された未硬化あるいは半硬化の絶縁接着剤の薄膜は、柔軟性を有しており、紙管などに巻き付けたりカッターでカットすることもできる。さらに、保存性にも優れており、室温保管1ヶ月後の使用にも十分耐えうる。

10

【0032】

前述のようにして製造された未硬化あるいは半硬化の絶縁性接着剤の薄膜を、プリント配線板の回路が形成された面にラミネートするには、真空ラミネータ、真空プレスなどを用いることができる。ラミネートは、60 ~ 200、特に70 ~ 150 の温度で行うことができる。

【0033】

【実施例】

以下、実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。

20

【0034】

(ポリイミドシロキサン(PI)-1の合成)

乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、攪拌機を備えた四口フラスコに、脱水精製したN-メチル-2-ピロリドン(NMP)791gを入れ、窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜる。次に、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン(BAPP)73.8926g(0.180モル)、1,3-ジ(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB)17.5402g(0.060モル)、2,2-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(APPS)50.2200g(平均分子量837、0.060モル)を投入し、系を60 に加熱し、均一になるまでかき混ぜる。均一に溶解後、系を氷水浴で5 に冷却し、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)44.1330g(0.150モル)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)48.4110g(0.150モル)を、粉末状のまま15分間かけて添加し、その後3時間攪拌を続けた。この間、フラスコは5 に保った。

30

その後、窒素ガス導入管と冷却器を外し、キシレンを満たしたディーン・スターク管をフラスコに装着し、系にキシレン198gを添加した。油浴に代えて、系を175 に加熱し、発生する水を系外に除いた。4時間加熱したところ、系からの水の発生は認められなくなった。冷却後、この反応溶液を大量のメタノール中に投入し、ポリイミドシロキサンを析出させた。固形分を濾過後、80 で12時間減圧乾燥し溶剤を除き、227.79g(収率92.1%)の固形樹脂を得た。KBr錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定したところ、環状イミド結合に由来する5.6 μmの吸収を認めたと、アミド結合に由来する6.06 μmの吸収を認めることはできず、この樹脂はほぼ100%イミド化していることが確かめられた。

40

【0035】

(ポリイミドシロキサン(PI)-2の合成)

ジアミン成分として、4,4-メチレンジ-2,6-キシリジン(MDX)0.15モル、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン(BAPP)0.09モル、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルシロキサン(APDS)0.06モル、芳香族テトラカルボン酸成分として、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)0.135モル、3,3',4,4'-ベンゾフェノン

50

テトラカルボン酸二無水物 (BTDA) 0.015 モルを使用した以外は、ポリイミド樹脂 PI-1 の合成と同様にして可溶性のポリイミドシロキサンを合成した。

【0036】

(実施例1)

フェノールノボラックポリシアネート樹脂 (ロンザ (株) 製、商品名: Primaset PT-15) 100g、球状合成シリカフィラー (アドマテックス (株) 製 SE2100、平均粒径 0.5 μm、イソプロピルアルコール含有量 120 ppm) 250g を混合した後、更に、上記で得られたポリイミドシロキサン-2 の 50g、コバルト (III) アセチルアセトネート (Co(AA)) (和光純薬工業 (株) 製) 0.02g と、NMP 160g 中に加えて、攪拌、溶解し絶縁接着剤ワニス を調製した。

この絶縁接着剤ワニスを 25 μm 厚のポリエステルフィルム (PET) (三菱化学ポリエステルフィルム (株) 社製、商品名: T-100G) 上に、コンマコーターを用いて塗布し、80 で 10 分、130 で 10 分乾燥し、25 μm 厚の絶縁接着剤層を形成した。この PET 上に塗工した絶縁接着剤層を、25 の温度で 1 ヶ月保管し、DSC 測定により、保管前後のフィルムの反応熱量を測定し、保存性を評価した。結果を表 2 に示す。反応熱量に変化がないものを とし、反応熱量が減少しているものを × とした。

線幅 / 線間 / 厚み = 40 μm / 40 μm / 12 μm の配線パターンが形成された配線パターンと前記絶縁接着剤層を、真空中、100 に加熱したラミネートロール間で、圧力を加えながら通過させることで真空圧着し、さらに、100 の乾燥機で 10 分熱処理することで、配線パターンを埋め込んだ。ここでの回路埋込性、作業性を加工性とし、表 2 に結果を示した。加工性が良好であるものを、不良であるものを × とした。

続いて、PET フィルムを剥離し、絶縁接着剤付き配線パターンと 18 μm 厚の銅箔 (三井金属 (株) 社製、商品名: 3EC-VLP) を、120 に加熱したラミネートロール間で、圧力を加えながら通過させることで真空圧着した。この圧着した積層体を、180 で 1 時間、220 で 1 時間、250 で 1 時間熱処理することで、絶縁接着剤層を硬化させた。この積層体を、温度 30、湿度 70% の恒温恒湿槽に 168 時間処理後、ピークトップ 240 に設定した IR リフロー装置に、二回投入し、膨れの有無を確認し、耐リフロー性を評価し表 2 に示した。膨れがないものを、膨れたものを × とした。

また、70 μm 厚の銅箔 (三井金属 (株) 社製、商品名: 3EC-VLP) と PET 上に塗工した絶縁接着剤層を、真空中、100 に加熱したラミネートロール間で、圧力を加えながら通過させることで真空圧着し、続いて PET フィルムを剥離し、180 で 1 時間、220 で 1 時間、250 で 1 時間で硬化した。さらに、70 μm 厚の銅箔をエッチングで除去することで、絶縁接着剤フィルム単体を得、誘電率 (1 MHz)、誘電正接 (1 MHz)、線膨張係数の結果を表 2 に示した。

【0037】

(実施例 2 ~ 4、比較例 1 ~ 3)

各成分の組成を表 1 に示すようにした他は、実施例 1 と同様にして積層体を製造した。評価した結果をまとめて表 2 に示す。

【0038】

【表 1】

表 1

	シアネート樹脂		熱可塑性樹脂		金属アセチルアセトネート		シリカフィラー	
	種類	配合量 (g)	種類	配合量 (g)	種類	配合量 (g)	種類	配合量 (g)
実施例 1	PrimasetPT15	100	PI-2	50	Co(AA)	0.02	SE2100	250
実施例 2	AroCyB30	100	PI-1	40	Cu(AA)	0.01	SE2100	250
実施例 3	PrimasetPT15	100	YP-70	40	Co(AA)	0	SE2100	250
比較例 1	PrimasetPT15	100	PI-2	40	Co(AA)	0.02	SO-25H	250

【0039】

【表 2】

表2

	誘電率	誘電正接	線膨張係数(ppm)	加工性	保存性	耐リフロー性
実施例1	3.5	0.005	20	○	○	○
実施例2	3.5	0.005	18	○	○	○
実施例3	3.7	0.008	22	○	○	○
比較例1	3.5	0.008	25	×	○	○

## 【0040】

表1において、実施例2のAroCyB30は、旭チバ(株)製のビスフェノール-Aジシアネート(シアネート基3量化率30%)であり、Cu(AA)は、和光純薬工業(株)製の銅(II)アセ

チルアセトネートであり、実施例3のYP-70は、東都化成(株)製の(ビスフェノール-A/ビスフェノール-F)共重合フェノキシ樹脂であり、比較例1のSO-25Hはアドマテックス(株)製の球状合成シリカフィラー(平均粒径0.6μm、イソプロピルアルコール含有量0ppm)である。

## 【0041】

## 【発明の効果】

本発明は、絶縁接着剤を支持フィルム上に塗工、乾燥することによって、未硬化状態での保存性、作業性に優れた薄層フィルムを得ることができ、回路が形成された基板上に低温で張り合わせることができ、支持フィルムを剥離することで、絶縁接着剤層を転写でき、さらに、その絶縁接着剤層の上に、銅箔、回路加工物などを積層でき、得られた積層体は、優れた電気特性、信頼性を示す絶縁接着剤を提供することができる。

10

20

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 0 9 J 181/06 (2006.01) C 0 9 J 181/06  
H 0 5 K 3/46 (2006.01) H 0 5 K 3/46 T

(56) 参考文献 特開平 1 0 - 1 7 8 0 3 9 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 3 0 2 6 2 0 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 1 0 2 5 6 4 ( J P , A )  
特開平 0 2 - 2 7 2 0 4 1 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 0 9 2 8 0 3 ( J P , A )  
特開平 0 2 - 0 6 0 9 5 8 ( J P , A )

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