

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3918290号
(P3918290)

(45) 発行日 平成19年5月23日(2007.5.23)

(24) 登録日 平成19年2月23日(2007.2.23)

(51) Int.C1.

F 1

C08L 101/02	(2006.01)	C08L 101/02
C08K 5/00	(2006.01)	C08K 5/00
C09D 201/02	(2006.01)	C09D 201/02
C09J 201/02	(2006.01)	C09J 201/02
H05K 3/30	(2006.01)	H05K 3/30

請求項の数 4 (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願平10-95412

(22) 出願日

平成10年3月24日(1998.3.24)

(65) 公開番号

特開平11-269394

(43) 公開日

平成11年10月5日(1999.10.5)

審査請求日

平成16年4月9日(2004.4.9)

(73) 特許権者 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目6番2号

(74) 代理人 100093528

弁理士 西川 繁明

(72) 発明者 小出村 順司

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

審査官 藤本 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】接着性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

数平均分子量5,000以上の、極性基を有する脂環式構造含有重合体100重量部に対して、分子量300~1,000の、重合性单量体のオリゴマー、炭化水素化合物、フェノール類、リン酸エステル類、亜リン酸エステル類、エステル類、エーテル類、チオエーテル類、ケトン類、アルコール類、及びこれらの混合物からなる群より選ばれる低分子量化合物5~15重量部を含有する、電子部品と基板との接着に使用する接着性樹脂組成物。

【請求項 2】

極性基が、エポキシ基、カルボニルオキシカルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、またはアミド基である請求項1記載の接着性樹脂組成物。 10

【請求項 3】

請求項1または2に記載の接着性樹脂組成物を有機溶媒に溶解または分散させてなるワニス。

【請求項 4】

請求項3記載のワニスを一方の被着体に塗布した後、溶剤を乾燥させて接着性樹脂層を形成し、次いで、該接着性樹脂層に他方の被着体を設置した後に、加熱圧着させる電子部品と基板との接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、接着性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、脂環式構造含有重合体を基材とする、接着性、耐熱性、耐湿性、低吸水性、誘電特性、長期信頼性に優れた接着性樹脂組成物に関する。本発明の接着性樹脂組成物は、配線基板や電子部品などの微細な凹凸面に対する接着性が良好で、しかも温度サイクル試験及び高温高湿試験による評価基準を満足することができる。したがって、本発明の接着性樹脂組成物は、例えば、電子部品の配線基板への接着・接合、電子部品の封止や絶縁、基板間の接続、層間絶縁膜、電子部品の搬送などの分野に好適に適用することができる。

【0002】**【従来の技術】**

従来より、エレクトロニクス実装技術の分野において、接着剤、絶縁材、封止材などとして、各種の接着性樹脂材料が用いられている。電子部品の接着・接合技術の分野では、可能な限り短い距離にて配線基板側の電極と半導体集積回路素子側の電極とを接続する技術が開発されている。その具体例として、例えば、半導体集積回路素子（半導体チップ）にバンプ（金属凸起；Auバンプやはんだバンプ）を形成し、配線基板上に絶縁樹脂層を形成し、圧接することにより、バンプを介してダイレクトに半導体素子の電極と配線基板の電極を最短距離で接合する方法が実用化されている。また、半導体集積回路素子の電極と配線基板上の導体パターンとの間に弾力性のある導電メッキ樹脂ボールを介在させ、絶縁樹脂の圧縮応力をを利用して圧接接合する方法がある。いずれの方法においても、絶縁樹脂として、通常、紫外線硬化型樹脂または熱硬化型樹脂が使用されている。

【0003】

基板間の接合においても、絶縁樹脂を接続媒体とする技術が開発されている。具体的には、光硬化絶縁樹脂を用いて、テープキャリアパッケージ（TCP）のフィルムリードと、回路基板の電極同士を接続する技術が開発されている。リードの表面には、加工時に形成された多数の凹凸が存在するが、このリード表面の凹凸が電極表面に接触することにより、多数の電気的接点を形成している。リードの周囲には、絶縁樹脂が充填され、この樹脂の接着力と収縮力により、リードは回路基板に固定された状態となる。

プリント配線板上への電子部品の搭載には、接着剤として、通常、紫外線硬化型樹脂が使用されている。半導体チップと基板との間の樹脂封止や樹脂封止型半導体パッケージなどには、封止材として、多くの場合、紫外線硬化型樹脂または熱硬化型樹脂が使用されている。

【0004】

しかしながら、紫外線硬化型樹脂や熱硬化型樹脂を用いて、ベアチップの実装や基板間の接続、樹脂封止、配線基板上への半導体部品の搭載などを行うと、組立工程で発生した接合不良や接着不良などにおけるリペア性に問題があった。半導体デバイスにおいて、一部の欠陥のために、全体をスクラップすることは、コスト的に多大の損失となる。したがって、配線修理やチップの交換、チップの再使用などの技術の確立が求められている。また、封止用樹脂などとして使用されているエポキシ樹脂は、耐熱性が低い。シリコーン樹脂は、接着性が乏しく、コスト高である。フェノール樹脂は、吸湿時電気絶縁性に乏しく实用性に問題がある。ポリイミド樹脂は、接着性に乏しいため、吸湿リフロー後の吸湿性が極めて悪い。ポリエチレン系、ポリプロピレン系、アクリル系、ポリフェニレンスルフィド系などの熱可塑性樹脂は、リペア性に優れているものの、接着性や高温・高湿などの長期信頼性に劣る。

【0005】

一方、エチレンとテトラシクロドデセンとの付加共重合体にエポキシ基などの極性基を付加させた脂環式構造含有重合体は、耐熱性、耐湿性、低吸水性、誘電特性などに優れることから、電子部品の絶縁材料として注目され、接着性樹脂材料としても有用であることが指摘されている（特開平62-27412号公報）。しかしながら、単に極性基を導入した熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、微細凹凸を有する配線基板や電子部品類の接着において、充分な接着性を発揮することができず、該熱可塑性ノルボルネン系樹脂を接着性

10

20

30

40

50

樹脂層として用いて、配線基板上に半導体部品を搭載した回路板などは、温度サイクル試験（TCT）及び高温高湿試験などの長期信頼性試験の合格率が下がる問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、脂環式構造含有重合体の持つ耐熱性、耐湿性、低吸水性、誘電特性などの諸特性を維持しつつ、微細な凹凸を有する配線基板や電子部品類に対する接着性に優れ、しかも長期信頼性に優れた接着性樹脂組成物を提供することにある。

本発明者は、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意結果、数平均分子量5,000以上の脂環式構造含有重合体に、分子量300～3,000の低分子量化合物を配合した樹脂組成物が、脂環式構造含有重合体が本来有する優れた耐熱性、耐湿性、低吸水性、誘電特性（低誘電率、低誘電正接）などの諸特性を維持しつつ、微細な凹凸を有する配線基板や電子部品類に対する接着性に優れることを見いだした。この接着性樹脂組成物を、エレクトロニクス実装技術における接着性樹脂材料として用いて得られたデバイスや電子機器は、長期信頼性試験に合格し得るものである。また、脂環式構造含有重合体は、熱可塑性樹脂であるため、リペア性に優れている。本発明の接着性樹脂組成物は、配線基板等の上に塗布して接着性樹脂層を形成し得るワニスとして、あるいは接着性を有するシートとして、使用することが好ましい。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

かくして、本発明によれば、数平均分子量5,000以上の、極性基を有する脂環式構造含有重合体100重量部に対して、分子量300～1,000の、重合性单量体のオリゴマー、炭化水素化合物、フェノール類、リン酸エステル類、亜リン酸エステル類、エステル類、エーテル類、チオエーテル類、ケトン類、アルコール類、及びこれらの混合物からなる群より選ばれる低分子量化合物5～15重量部を含有する、電子部品と基板との接着に使用する接着性樹脂組成物が提供される。

また、本発明によれば、上記の接着性樹脂組成物を有機溶媒に溶解または分散させてなるワニスが提供される。

さらに、上記の接着性樹脂組成物を成形してなるシートが提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】

脂環式構造含有重合体

本発明で使用される脂環式構造含有重合体は、主鎖及び／または側鎖に脂環式構造を有するものであり、機械的強度、耐熱性などの観点から、主鎖に脂環式構造を含有するものが好ましい。脂環式構造としては、飽和環状炭化水素（シクロアルカン）構造、不飽和環状炭化水素（シクロアルケン）構造などが挙げられるが、誘電特性、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造を有するものが好ましい。脂環式構造を構成する炭素原子数は、格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲であるときに、機械的強度、耐熱性、及び成形性の特性が高度にバランスされ好適である。

【0009】

本発明に使用される脂環式構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。脂環式構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合が過度に少ないと、誘電特性、耐熱性、及び長期信頼性に劣り好ましくない。脂環式構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位以外の残部は、格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択される。

【0010】

このような脂環式構造を有する重合体の具体例としては、例えば、（1）ノルボルネン系重合体、（2）単環の環状オレフィン系重合体、（3）環状共役系ジエン系重合体、（4

10

20

30

40

50

) ビニル脂環式炭化水素重合体、及び(5)これらの水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系重合体及びその水素添加物などの熱可塑性ノルボルネン系樹脂、環状共役ジエン系重合体及びその水素添加物などが好ましく、ノルボルネン系重合体及びその水素添加物がより好ましい。

【0011】

(1) ノルボルネン系重合体

ノルボルネン系重合体としては、格別な制限はなく、例えば、特開平3-14882号公報や特開平3-122137号公報などに開示される方法によって、ノルボルネン系モノマーを重合したものが用いられる。具体的には、ノルボルネン系モノマーの開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系モノマーの付加重合体、ノルボルネン系モノマーとビニル化合物との付加共重合体などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性や誘電特性と接着性とを高度にバランスさせる上で、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物、ノルボルネン系モノマーの付加重合体、ノルボルネン系モノマーと共に重合体可能なビニル化合物の付加共重合体などが好ましく、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物が特に好ましい。

【0012】

ノルボルネン系モノマーとしては、例えば、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン(慣用名:ノルボルネン)、5-メチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5,5-ジメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-エチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-ブチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ[2.2.1]-ヘプタ-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-プロペニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカ-3,7-ジエン(慣用名:ジシクロペントジエン)、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]ウンデカ-3-エン、5-シクロペンチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン(慣用名:テトラシクロドデセン)、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-ビニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-シクロペンチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-シクロヘキセニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-フェニル-シクロペンチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン;テトラシクロ[7.4.0.1^{10,13}.0^{2,7}]トリデカ-2,4,6,11-テトラエン(1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレンともいう)、テトラシクロ[8.4.0.1^{11,14}.0^{3,8}]テトラデカ-3,5,7,12-テトラエン(1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンともいう)、ペンタシクロ[6.5.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカ-3,10-ジエン、ペンタシクロ[7.4.0.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}]ペンタデカ-4,11-ジエン、シクロペンタジエンの4量体以上の付加物、5-フェニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ[6.5.0.1^{2,5}.0^{8,13}]トリデカ-3,8,10,12-テトラエン

10

20

30

40

50

(1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレンともいう)、テトラシクロ[6.6.0.1^{2,5}.0^{8,13}]テトラデカ-3,8,10,12-テトラエン(1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンともいう)などの極性基を有さないノルボルネン系モノマーが挙げられる。

【0013】

ノルボルネン系モノマーとしては、極性基を有するものであってもよい。極性基としては、例えば、ヘテロ原子またはヘテロ原子を有する原子団などが挙げられる。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、ハロゲン原子などが挙げられるが、接着性の観点から、酸素原子や窒素原子が好ましい。かかる極性基の具体例としては、エポキシ基、カルボキシリル基、ヒドロキシリル基、オキシ基、エステル基、カルボニルオキシカルボニル基、シラノール基、シリル基、アミノ基、ニトリル基、スルホン基、アミド基などが挙げられる。

【0014】

極性基を有するノルボルネン系モノマーの具体例としては、例えば、5-メトキシ-カルボニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-i-プロピルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン；5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸イミド、8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - ドデカ-3-エン、8-カルボキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - ドデカ-3-エンなどが挙げられる。

これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。ノルボルネン系重合体中のノルボルネン系モノマー単位の結合量の割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上であり、それによって、誘電特性、耐熱性、長期信頼性などの諸特性が高度にバランスされる。

【0015】

ノルボルネン系モノマーと共に重合可能なビニル化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20のエチレンまたは-オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなどの非共役ジエン；などが挙げられる。これらのビニル化合物は、そ

10

20

30

40

50

それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

ノルボルネン系モノマーまたはノルボルネン系モノマーと共に重合可能なビニル化合物との重合方法及び水素添加方法は、格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

【0016】

ノルボルネン系モノマーの開環重合体は、ノルボルネン系モノマーを、開環重合触媒として、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒系、あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒系を用いて、溶媒中または無溶媒で、通常、-50 ~ 100 の重合温度、0 ~ 50 kg/cm²の重合圧力で、開環重合させることにより得ることができる。触媒系に、分子状酸素、アルコール、エーテル、過酸化物、カルボン酸、酸無水物、酸クロリド、エステル、ケトン、含窒素化合物、含硫黄化合物、含ハロゲン化合物、分子状ヨウ素、その他のルイス酸などの第三成分を加えて、重合活性や開環重合の選択性を高めることができる。

10

【0017】

ノルボルネン系モノマーとビニル系化合物との付加共重合体は、例えば、モノマー成分を、溶媒中または無溶媒で、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系の存在下で、通常、-50 ~ 100 の重合温度、0 ~ 50 kg/cm²の重合圧力で、共重合させる方法により得ることができる。

20

水素添加ノルボルネン系重合体は、常法に従って、開環重合体を水素添加触媒の存在下に水素により水素化する方法により得ることができる。

【0018】

(2) 单環の環状オレフィン系重合体

单環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、特開昭64-66216号公報に開示されているシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクтенなどの单環の環状オレフィン系单量体の付加重合体を用いることができる。

【0019】

(3) 環状共役ジエン系重合体

環状共役ジエン系重合体としては、例えば、特開平6-136057号公報や特開平7-258318号公報に開示されているシクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン系单量体を1, 2 - または1, 4 - 付加重合した重合体及びその水素添加物などを用いることができる。

30

【0020】

(4) ビニル脂環式炭化水素系重合体

ビニル脂環式炭化水素系重合体としては、例えば、特開昭51-59989号公報に開示されているビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサンなどのビニル脂環式炭化水素单量体の重合体及びその水素添加物、特開昭63-43910号公報や特開昭64-1706号公報などに開示されているスチレン、-メチルスチレンなどのビニル芳香族系单量体の重合体の芳香環部分の水素添加物などを用いることができる。

40

【0021】

本発明において、特に高い接着性が要求される場合は、脂環式構造含有重合体の中でも、極性基を有する脂環式構造含有重合体、より好ましくは、活性水素含有の極性基を有する脂環式構造含有重合体が用いられる。極性基としては、例えば、ヘテロ原子またはヘテロ原子を有する原子団などを挙げられる。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、ハロゲン原子などが挙げられるが、接着性の観点からは、酸素原子や窒素原子が好ましい。極性基の具体例としては、エポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、オキシ基、エステル基、カルボニルオキシカルボニル基、シラノール基、シリル基、アミノ基、ニトリル基、スルホン基、アミド基などが挙げられる。これらの中でも、エポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、カルボニルオキシカルボニル基

50

、アミノ基、アミド基などが好ましく、カルボキシル基、及びヒドロキシル基が特に好ましい。

【0022】

このような極性基を有する脂環式構造含有重合体としては、前記極性基含有ノルボルネン系モノマーを単独で、あるいはその他のノルボルネン系モノマーやビニル化合物と(共)重合したものを用いてもよいが、変性反応によりノルボルネン系ポリマー中に極性基を導入した脂環式構造含有重合体が、高分子量でかつ極性基を多く導入できるので、高い接着強度が求められる場合に好適である。

このような極性基変性の脂環式構造含有重合体としては、格別な制限はなく、常法により変性反応を行ったものが用いられる。具体的には、脂環式構造含有重合体の塩素化物、クロロスルfonyl化物、極性基含有不飽和化合物のグラフト変性物などが挙げられ、好ましくは、極性基含有不飽和化合物のグラフト変性物である。

【0023】

極性基含有不飽和化合物としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリジルメタクリレート、p-スチリルカルボン酸グリシジル、エンド-シス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸、エンド-シス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2,3-ジカルボン酸、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、o-アリルフェノールのグリシジルエーテル、m-アリルフェノールのグリシジルエーテル、p-アリルフェノールのグリシジルエーテル等の不飽和エポキシ化合物；アクリル酸、メタクリル酸、-エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、エンドシス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸、メチル-エンドシス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸化合物；無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、ブテニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水シトラコン酸などの不飽和無水カルボン酸化合物；マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどの不飽和エステル化合物；アリルアルコール、2-アリル-6-メトキシフェノール、4-アリロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、3-アリロキシ-1,2-プロパンジオール、2-アリルシフェノール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどの不飽和アルコール化合物；クロロジメチルビニルシラン、トリメチルシリルアセチレン、5-トリメチルシリル-1,3-シクロ pentadien、3-トリメチルシリルアリルアルコール、トリメチルシリルメタクリレート、1-トリメチルシリロキシ-1,3-ブタジエン、1-トリメチルシリロキシ-シクロ penten、2-トリメチルシリロキシエチルメタクリレート、2-トリメチルシリロキシフラン、2-トリメチルシリロキシプロパン、アリロキシ-t-ブチルジメチルシラン、アリロキシトリメチルシランなどの不飽和シラン化合物；などが挙げられる。これらの中でも、不飽和エポキシ化合物や不飽和無水カルボン酸化合物が、変性率を高める上で好適である。

【0024】

ノルボルネン系重合体に極性基含有不飽和化合物を効率よくグラフト共重合させるためには、通常ラジカル開始剤の存在下に反応を実施することが好ましい。ラジカル開始剤としては、例えば、有機ペルオキシド、有機ペルエステルなどが好ましく使用される。このようなラジカル開始剤の具体的な例としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-t er t -ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペルオキシドベンゾエート)ヘキシン-3、1,4-ビス(t er t -ブチルペルオキシソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、t er t -ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t er t -ブチルペルオキシ)ヘキサン、t er t -ブチルペルベンゾエート、t er t -ブチルペルフェニルアセテート、t er t -ブチルペルイソブチレート、t er t -ブチルペル-sec-オクトエート、t er t -ブチルペルピバレーート、クミルペルピバレーート、及びt er t -ブチルペルジエチ

10

20

30

40

50

ルアセテートを挙げることができる。さらに、本発明においては、ラジカル開始剤としてアゾ化合物を使用することもできる。アゾ化合物の具体的な例としては、アゾビスイソブチロニトリル及びジメチルアゾイソブチレートを挙げることができる。

【0025】

これらのラジカル開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。ラジカル開始剤の使用割合は、未変性の脂環式構造含有重合体100重量部に対して、通常0.001～30重量部、好ましくは0.01～20重量部、より好ましくは0.1～10重量部の範囲である。グラフト変性反応は、特に限定はなく、常法に従って行うことができる。反応温度は、通常0～400、好ましくは60～350で、反応時間は、通常1分間～24時間、好ましくは30分間～10時間の範囲である。脂環式構造含有重合体のグラフト変性物のグラフト変性率は、使用目的に応じて適宜選択されるが、重合体中の総モノマー単位数を基準として、通常0.1～100モル%、好ましくは0.2～50モル%、より好ましくは1～30モル%の範囲である。変性ノルボルネン系重合体のグラフト変性率がこの範囲にあるときに、接着性、誘電特性、及び長期信頼性が高度にバランスされ好適である。グラフト変性率は、下式(1)で表される。

$$\text{グラフト変性率(モル\%)} = (X / Y) \times 100 \quad (1)$$

X：グラフトした不飽和化合物による重合体中の変性基の全モル数

Y：重合体の総モノマー単位数

Xは、グラフトモノマー変性残基全モル数ということができ、¹H-NMRにより測定することができる。Yは、重合体の重量平均分子量(Mw)/モノマーの分子量に等しい。共重合の場合には、モノマーの分子量は、モノマーの平均分子量とする。

【0026】

また、本発明において好適なヒドロキシル基またはカルボキシル基を有する脂環式構造含有重合体は、上記のようにして不飽和エポキシ化合物、不飽和無水カルボン酸化合物、不飽和エステル化合物をグラフト変性させた後に、(a)活性水素含有化合物を反応させる方法、(b)活性水素含有化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を反応させ、次いで、加水分解させる方法などの方法によっても得ることができる。

【0027】

活性水素含有化合物としては、電気陽性の炭素に求核攻撃可能な物質であれば特に限定されないが、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基、及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物が好ましく用いられる。具体的には、水；アンモニア；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、アリルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、メタリルアルコール、1-ペントノール、2-ペントノール、3-ペントノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、シクロペントノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、ゲラニオール、シトロネロール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどのアルコール類；モノメチルアミン、モノエチルアミン、n-プロピルアミン、i-プロピルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシリルアミン、ゲラニルアミン、ベンジルアミン、アニリン、エタノールアミン、ジエチルアミン、ジフェニルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ビペリジン、ピロリジンなどのアミン類；メタンチオール、エタンチオール、ベンゼンチオール、チオフェノール、メルカプトアセチックアシド、2-メルカプトニコチックアシド、2-メルカプトベンゾイックアシド、3-メルカプトプロピオニックアシド、2-メルカプトプロピオニックアシド、メルカプトサクシニックアシド、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシンなどのチオール類；2-アミノ-2-ノルボルナンカルボキシリックアシド、2-アミノ-1-ナフタレンスルフォニックアシド、4-アミノ-1-ナフタレンスルフォニックアシド、5-アミノ-2-ナフタレンスルフォニックアシド、8-アミノ-2-ナフタレ

10

20

30

40

50

ンスルフォニックアシド、4 - アミノ - 1 , 8 - ナフトリックアンヒドリド、3 - アミノ - 2 - ナフトイックアシド、3 - アミノ - 2 , 7 - ナフタレンジスルフォニックアシド、7 - アミノ - 1 , 3 - ナフタレンジスルフォニックアシド、2 - アミノ - a - (メトキシイミノ) - 4 - チアゾレアセチックアシド、1 - アミノ - 1 - シクロヘキサンカルボキシリックアシド、1 - アミノ - 1 - シクロペンタンカルボキシリックアシド、1 - アミノ - 1 - シクロプロパンカルボキシリックアシド、イソニペコティックアシド、ニコペチックアシド、ピペコリニックアシド、p - アミノ安息香酸などのアミノ酸類；などが挙げられる。

【0028】

これらの活性水素含有化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。活性水素含有化合物の使用量は、反応条件により適宜選択されるが、グラフト反応で導入されたオキシ基、エポキシ基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基またはカルボニルオキシカルボニル基に対して、通常0.1～100当量、好ましくは0.3～50当量、より好ましくは0.5～20当量の範囲である。

活性水素含有化合物の反応は、常法に従えばよく、グラフト反応終了後、グラフト変性ポリマーを単離し反応させてもよいし、グラフト反応終了後の反応溶液に直接活性水素含有化合物を添加させて反応させることもできる。反応条件は、反応温度が通常0～250、好ましくは50～200、反応時間が通常10分～15時間、好ましくは30分～5時間である。

【0029】

活性水素含有化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩としては、例えば、上記活性水素含有化合物のリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム塩等の化合物が挙げられる。活性水素含有化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩反応は、常法に従えばよく、グラフト反応終了後、グラフト変性ポリマーを単離し反応させてもよいし、グラフト反応終了後の反応溶液に直接活性水素含有化合物を添加させて反応させることもできる。反応条件は、反応温度が通常-50～200、好ましくは0～100、反応時間が通常10分～24時間、好ましくは30分～10時間である。加水分解は、通常、活性水素含有化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩反応後の反応液に、加水分解試薬を添加して行うことができる。加水分解試薬としては、特に限定されず、例えば、水、希塩酸、塩化アンモニウム飽和水溶液、有機酸類を用いることができる。加水分解の反応は、反応温度が通常-50～100、好ましくは0～50、反応時間が通常1分～24時間、好ましくは10分～10時間である。

極性基含有の脂環式構造含有重合体中の極性基の割合は、使用目的に応じて適宜選択すればよいが、重合体全繰り返し単位当たり、通常0.1～100モル%、好ましくは0.2～50モル%、より好ましくは1～30モル%の範囲であるときに、接着性と長期信頼性が高度にバランスされ好適である。

【0030】

本発明で使用される脂環式構造含有重合体（極性基含有の脂環式構造含有重合体も含む）の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液（重合体が溶解しない場合はトルエン溶液）のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法で測定したポリスチレン換算の数平均分子量で、5,000以上、好ましくは5,000～500,000、より好ましくは8,000～200,000、特に好ましくは10,000～100,000の範囲である。脂環式構造含有重合体の数平均分子量が過度に小さいと、長期信頼性に劣り、好ましくない。一方、脂環式環状構造含有重合体の数平均分子量が過度に大きいと、微細な凹凸を有する回路基板や電子部品類に対する接着性が低下する。

本発明で使用される脂環式構造含有重合体のガラス転移温度(Tg)は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、接着された電子部品類の使用環境からみて、できるだけ高い方が好ましく、通常50以上、好ましくは70以上、より好ましくは100以上である。

【0031】

10

20

30

40

50

低分子量化合物

本発明は、上記脂環式構造含有重合体に特定の分子量範囲の低分子量化合物を配合することにより、接着性と長期信頼性を高める点に特徴がある。詳細な機構については、現段階では明らかではないが、低分子量化合物を添加することにより、脂環式構造含有重合体の粘度を低下させ、また、被着体の微細凹凸面に対する樹脂組成物の濡れ性を向上させて、被着体同士の接着性を向上させているものと推定される。

低分子量化合物の分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（G P C）で測定されるポリスチレン換算の分子量で 300 ~ 1,000 であり、好ましくは 350 ~ 1,000 の範囲である。配合する低分子量化合物の分子量が過度に小さい場合は、機械的強度、耐熱性、及び長期信頼性に劣り、また、低分子量化合物がブリードアウトしやすくなる。逆に、低分子量化合物の分子量が大きすぎると、樹脂流れ性、接着性、及び長期信頼性に劣る。

【0032】

本発明に使用される低分子量化合物は、格別限定されるものではないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどの重合性単量体のオリゴマー；パラフィンオイル、ワックスなどの炭化水素化合物；2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4-ブチリデン-ビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)、4,4-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[（ヘキシル）オキシ]-フェノール、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(, -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-t-オクチルフェニル)ベンゾトリゾール、2,5,7,8-テトラメチル-2-(4,8,12-トリメチルトリデシル)クロマン-6-オールなどのフェノール類；トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、トリクレジルフォスフェート、トリキシリルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリエチルフェニルフォスフェート、ジフェニルクレジルフォスフェート、モノフェニルジクレジルフォスフェート、ジクレジルモノキシレニルフォスフェート、ジフェニルモノキシレニルフォスフェート、モノフェニルジキシレニルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、2-[[2,4,8,10-テトラキス(1,1-ジメチルエテル)ジベンゾ[d, f] [1,3,2]ジオキサフオスフェピン-6-イル]オキシ]-N,N-ビス[2-[[2,4,8,10-テトラキス(1,1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d, f] [1,3,2,]ジオキサフオスフェピン-6-イル]オキシ]-エチル]エタナミンなどの(亜)リン酸エステル類；ソルビタンパルミテート、ソルビタンステアレート、ソルビタンベヘネート、ソルビタンステアレート・エチレンオキサイド2モル付加物、ソルビタンステアレート・プロピレンオキサイド3モル付加物、ソルビトールステアレート、ソルビトールステアレート・エチレンオキサイド3モル付加物、グリセリンジパルミテート、グリセリンジステアレート、グリセリンパルミテート・エチレンオキサイド2モル付加物、ソルビタンステアレートアジペート・エチレンオキサイド3モル付加物、ソルビトールステアレートアジペート・エチレンオキサイド2モル付加物、ジグリセリンパルミテートセバケート・プロピレンオキサイド3モル付加物、ソルビトールパルミテートアジペート・エチレンオキサイド3モル付加物フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸

10

20

30

40

50

ジイソノニル、フタル酸オクチルデシル、5,7-ジ-t-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンなどのエステル；3,3-チオビスプロピオン酸ジドデシルエステル、3,3-チオビスプロピオン酸ジオクタデシルエステル等の(チオ)エーテル類；ケトン類；アルコール類；などが挙げられる。

【0033】

これらの低分子量化合物の中でも、フタル酸ジオクチル、グリセリンジステアレートなどのエステル類や(亜)リン酸エステル類などが好ましい。これらの低分子量化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上で組み合せて用いることが出来る。低分子量化合物の配合量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、脂環式構造含有重合体樹脂100重量部当り、5~15重量部の範囲であるときに、接着性と長期信頼性が高度にバランスされて好適である。
10

【0034】

接着性樹脂組成物

本発明の接着性樹脂組成物は、脂環式構造含有重合体及び低分子量化合物を必須成分として、所望により、エラストマーや樹脂などのその他のポリマー、及びその他の配合剤を添加することができる。その他のポリマー及びその他の配合剤の添加量は、本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。

エラストマーは、ガラス転移温度が40以下の重合体であって、通常のゴム質重合体及び熱可塑性エラストマーが含まれる。なお、ブロック共重合したゴム質重合体などでガラス転移温度が2点以上ある場合は、最も低いガラス転移温度が40以下であれば本発明のガラス転移温度が40以下のゴム質重合体として用いることができる。
20

【0035】

エラストマーの例としては、イソプレン・ゴム、その水素添加物；クロロブレンゴム、その水素添加物；エチレン・プロピレン共重合体、エチレン-オレフィン共重合体、プロピレン-オレフィン共重合体などの飽和ポリオレフィンゴム；エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、-オレフィン・ジエン共重合体、ジエン共重合体、イソブチレン・イソプレン共重合体、イソブチレン・ジエン共重合体などのジエン系共重合体、これらのハロゲン化物、ジエン系重合体またはそのハロゲン化物の水素添加物；アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、その水素添加物；フッ化ビニリデン・三フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン・四フッ化エチレン共重合体、プロピレン・四フッ化エチレン共重合体などのフッ素ゴム；ウレタンゴム、シリコーンゴム、ポリエーテル系ゴム、アクリルゴム、クロルスルホン化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、プロピレンオキサイドゴム、エチレンアクリルゴムなどの特殊ゴム；ノルボルネン系单量体とエチレンまたは-オレフィンの共重合体、ノルボルネン系单量体とエチレンと-オレフィンの三元共重合体、ノルボルネン系单量体の開環重合体、ノルボルネン系单量体の開環重合体水素添加物などのノルボルネン系ゴム質重合体；乳化重合または溶液重合したスチレン・ブタジエン・ゴム、ハイスクレンゴムなどのランダムまたはブロック・スチレン・ブタジエン系共重合体、これらの水素添加物；スチレン・ブタジエン・スチレン・ゴム、スチレン・イソブレン・スチレン・ゴム、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン・ゴムなどの芳香族ビニル系モノマー・共役ジエンのランダム共重合体、これらの水素添加物；スチレン・ブタジエン・スチレン・ゴム、スチレン・イソブレン・スチレン・ゴム、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン・ゴムなどの芳香族ビニル系モノマー・共役ジエンの直鎖状または放射状ブロック共重合体、それらの水素添加物などのスチレン系熱可塑性エラストマーをはじめ、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、1,2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーなどの熱可塑性エラストマー；等のものが挙げられる。
30
40

【0036】

これらの中でも、芳香族ビニル系モノマーと共にジエン系モノマーの共重合体、およびその水素添加物が、脂環式構造含有熱可塑性樹脂との分散性が良く、好ましい。芳香族ビニ
50

ル系モノマーと共にジエン系モノマーの共重合体は、ブロック共重合体でもランダム共重合体でもよい。耐熱性の点から、芳香環以外の部分を水素添加しているものがより好ましい。具体的には、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソブレン・ブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・ランダム共重合体、及びこれらの水素添加物などが挙げられる。

【0037】

また、その他のポリマーとしては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ポリブテン、ポリベンテン、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド；ポリカーボネート、ポリイミド、エポキシ樹脂などのその他の樹脂；などが挙げられる。

その他の配合剤としては、フィラー、難燃剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、レベリング剤、滑剤などが挙げられる。また、本発明の接着性樹脂組成物の使用時に架橋構造を導入する必要がある場合には、脂環式構造含有重合体の各極性基に適した硬化剤、硬化促進剤、硬化助剤などを適宜配合してもよい。

【0038】

使用形態

本発明の接着性樹脂組成物の使用形態は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、回路基板や電子部品などの微細凹凸面の接着に用いる場合は、ワニスやシートの形状で用いるのが好適である。

本発明のワニスは、前記接着性樹脂組成物を有機溶媒に溶解または分散させて調製される。有機溶媒としては、成分を溶解または分散させるものであれば格別な限定はないが、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；n-ペントン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；クロロベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；メチルエチルケトン、2-ペントノン、シクロヘキサン等のケトン類；エーテル類；アルコール類；等が挙げられる。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。有機溶媒の使用量は、脂環式構造含有重合体及び低分子量化合物、必要に応じて含有されるその他の成分を、均一に溶解ないしは分散するに足りる量比であればよいが、通常、固形分濃度が1～80重量%、好ましくは5～60重量%、より好ましくは10～50重量%になる範囲で用いられる。

【0039】

シートは、前記接着性樹脂組成物をシート状に成形して得ることができる。シートの成形方法としては、常法に従えばよく、例えば、上記本発明のワニスを鏡面処理した金属板や樹脂製のキャリアフィルム等の平滑面に塗布した後溶媒を乾燥させる方法、あるいは、前記本発明の接着性樹脂組成物をTダイから溶融押出する方法などが選択される。シートの厚みは、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常1～1.000μm、好ましくは5～500μm、より好ましくは10～100μmの範囲であるときに、接着性と長期信頼性が高度にバランスされ、好適である。

【0040】

接着方法

本発明の接着性樹脂組成物、ワニス、及びシートは、接着性に優れ、かつ長期信頼性にも優れるので、多機種の接着用途に使用できる。被着体同士を接着する方法としては、例えば、(1)本発明のワニスを一方の被着体に塗布した後、溶剤を乾燥させて接着性樹脂層を形成し、次いで、該接着性樹脂層に他方の被着体を加熱圧着させる方法、(2)一方の被着体上にシートを積層し、その上に他方の被着体を設置した後に、加熱圧着させる方法などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0041】

被着体としては、格別限定されるものではないが、被着体が表面に微細な凹凸面を有する配線基板や電子部品などであるときに、本発明の改良効果が顕著に表れて好適である。表面に微細凹凸面を有する配線基板や電子部品等としては、例えば、有機材料や無機材料の基板上に金属導体の配線や電極などが形成されている配線基板（例えば、多層配線基板、高密度実装基板、フレキシブルプリント基板などのプリント配線板、シリコンウェハ基板、セラミック基板）、中央演算処理装置（CPU）、半導体メモリ（DRAM）などのICチップや、LSIチップなどの半導体素子、ボールグリッドアレイ（BGA）、チップサイズパッケージ（CSP）などの半導体パッケージなどが挙げられる。

本発明の接着性樹脂組成物は、エレクトロニクス実装技術において、接着性樹脂材料として使用することができる。本発明の接着性樹脂組成物は、例えば、電子部品の回路基板への接着・接合、電子部品の封止や絶縁、基板間の接続、層間絶縁膜、電子部品の搬送などの分野に好適に適用することができる。10

【0042】

【実施例】

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、実施例及び比較例中の〔部〕及び〔%〕は、特に断りのない限り、それぞれ重量基準である。物性の測定法及び評価法は、以下の通りである。

(1) ガラス転移温度は、DSC法により測定した。

(2) 分子量は、特に記載しない限り、クロロホルムを溶媒とするゲル・パーミエーショ20
ン・クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算値として測定した。

(3) 主鎖の水素添加率及びポリマーの変性率は、それぞれ¹H-NMRにより測定した。
。

(4) 1MHzにおける誘電率及び誘電正接は、JIS C 6481に準じて測定した。

【0043】

(5) 接着強度は、接着性樹脂組成物を短冊状の厚さ0.8mmのガラスエポキシ基板（FR-4）とシリコンウェハにて挟み込み、200の熱プレスで圧着した。接着面積は、10×10mmである。このサンプルの剪断強度を引張試験機によって測定し、接着強度として。接着力は、以下の基準で評価した。

：50kgf/cm²超過、30

：20kgf/cm²超過、50kgf/cm²以下、

：10kgf/cm²超過、20kgf/cm²以下、

×：10kgf/cm²未満。

(6) 耐熱性

接着性樹脂組成物のガラス転移温度（Tg）を測定し、以下の基準で耐熱性を評価した。

：125超過、

：115超過、125以下、

：105超過、115以下、

×：105以下。

【0044】

(7) 温度サイクル試験（TCT）は、前述のガラスエポキシ基板に接着性樹脂組成物を介して半導体チップを加熱圧着してサンプルを調整した後、「-30（15分間）室温（5分間）130（15分間）室温（5分間）」の温度サイクルを1サイクルとし、これを繰り返すことで温度衝撃を加え、不良発生（剥離）の有無を調べ、以下の基準で評価した。40

：500回以上不良の発生が観察されないもの、

：300以上500回未満で不良が観察されたもの、

：100以上300回未満で不良が観察されたもの、

×：100回未満で不良が観察されたもの。

(8) 高温高湿試験は、前記と同様にして調製したサンプルを用いて、湿度100%、50

10 の環境下に一定時間(H R)放置し、不良発生(剥離)の有無を調べ、以下の基準で評価した。

- ： 250 H R 以上不良の発生が観察されないもの、
- ： 150 H R 以上 250 H R 未満で不良の発生が観察されたもの、
- ： 100 H R 以上 150 H R 未満で不良の発生が観察されたもの、
- ×： 100 H R 未満で不良の発生が観察されたもの。

【 0045 】

[合成例 1]

六塩化タンゲステン、トリイソブチルアルミニウム、イソブチルアルコールからなる重合触媒系を用い、公知の方法により 8 - エチルテトラシクロ [4 . 4 . 1^{2,5} . 1^{7,10} . 0] - 3 - ドデセン(以下、 E T D と略す)を重合した後、得られた開環重合体をニッケルアセチルアセトナートとトリイソブチルアルミニウムからなる水素添加触媒を用いて公知の方法により水素化反応を行い、開環重合体水素添加重合体を得た。得られた重合体 100 部に対して、無水マレイン酸 8 部、ジクミルペルオキシド 4 部、 t e r t - ブチルベンゼン 300 部を混合し、オートクレーブ中にて 135 ℃ 、 4 時間反応を行った後、反応液を上記と同様にして凝固、乾燥し、無水マレイン酸変性ポリマー(A)を得た。物性を表 1 に示した。10

【 0046 】

[合成例 2]

無水マレイン酸 8 部を 2 部に、ジクミルペルオキシド 4 部を 1 部に、それぞれ変えたこと以外は、合成例 1 と同様にして無水マレイン酸変性ポリマーを得た。得られた重合体 100 部に対して、イソプロピルアルコール 3 部を添加し 135 ℃ で 1 時間分解反応を行い、マレイン酸ハーフエステル変性ポリマー(B)を得た。物性を表 1 に示した。20

【 0047 】

[合成例 3]

無水マレイン酸をアリルアルコールに代えたこと以外は、合成例 1 と同様にしてアリルアルコール変性ポリマー(C)を得た。物性を表 1 に示した。

【 0048 】

「 合成例 4 」

無水マレイン酸 8 部をアリルグリシジルエーテル 10 部に代えたこと以外は、合成例 1 と同様にして、エポキシ変性ポリマー(D)を得た。物性を表 1 に示した。30

【 0049 】

[合成例 5]

合成例 4 と同様にしてエポキシ変性ポリマーを合成し、得られた重合体 100 部に対してアンモニア 3 部を添加して 135 ℃ で 1 時間分解反応を行い、アルコール変性ポリマー(E)を得た。物性を表 1 に示した。

【 0050 】

[合成例 6]

テトラシクロ [4 . 4 . 1^{2,5} . 1^{7,10} . 0] - 3 - ドデセン(以下、 T C D と略す)とエチレンを公知の方法により付加共重合して得た付加共重合体(T C D / エチレン = 38 / 62 モル %)を用いたこと以外は、合成例 2 と同様にしてマレイン酸ハーフエステル変性ポリマー(F)を得た。それぞれの物性を表 1 に示した。40

【 0051 】

[合成例 7]

特開平 7 - 258318 号公報に記載されている L i 系リビングアニオン重合触媒(n - B u L i / テトラメチレンジアミン(T M E D A : リビングアニオン安定化剤) = 1 / 1 (モル比))を用いて 1 , 3 - シクロヘキサジエン(C - H D)を重合して 1 , 4 - 付加重合体を調製し、次いで、該重合体を水素添加して水素化重合体を得た。この重合体を用いたこと以外は、合成例 2 と同様にしてマレイン酸ハーフエステル変性ポリマー(G)を得た。物性を表 1 に示した。50

【0052】

【合成例8】

無水マレイン酸をアクリルアミドに代えたこと以外は、合成例1と同様にしてアミド変性ポリマー(H)を得た。物性を表1に示した。

【0053】

【表1】

ポリマー	重合方式	水添率(%)	Tg(℃)	水添後分子量		変性基	変性率(%)	Tg(℃)	変性後分子量		吸水率(%)	誘電率ε	誘電正接tanδ	ポリマーNo.
				Mn × 10 ⁴	Mw × 10 ⁴				Mn × 10 ⁴	Mw × 10 ⁴				
合成例1	ETD	閉環重合	≥ 99	140	2.21	3.94	無水マレイン酸	11	150	2.22	4.20	0.01	2.34	0.0010 A
合成例2	ETD	閉環重合	≥ 99	140	2.21	3.94	アリゾン酸ル-ガラスル	2	148	1.76	3.66	0.01	2.38	0.0005 B
合成例3	ETD	閉環重合	≥ 99	140	2.21	3.94	アリゾン酸ル-ガラスル	8	135	1.44	3.74	0.01	2.38	0.0010 C
合成例4	ETD	閉環重合	≥ 99	140	2.21	3.94	アリゾン酸ル-ガラスル	7	141	2.11	4.13	0.02	2.38	0.0010 D
合成例5	ETD	閉環重合	≥ 99	140	2.21	3.94	アリゾン酸ル-ガラスル開環(*2)	8	142	1.44	3.74	0.01	2.41	0.0010 E
合成例6	TCD/ズチソウ(*1)	付加重合	-	135	1.52	3.56	マレイン酸	2	140	1.42	3.41	0.03	2.37	0.0005 F
合成例7	C-HD	付加重合	≥ 99	219	5.34	7.80	マレイン酸	2	225	1.68	2.79	0.03	2.40	0.0007 G
合成例8	ETD	閉環重合	≥ 99	140	2.21	3.94	アリゾン酸	10	131	1.45	3.88	0.12	2.65	0.0080 H

(註 汎)

(* 1) T C D / エチレン = 3 8 / 6 2 (モル %)

(* 2) エポキシ基を分解してアルコール変性としたポリマー。

【 0 0 5 4 】

[実施例 1]

合成例 1 で得られたポリマー (A) 1 0 0 部に対して、表 2 に示した配合比でフタル酸ジオクチル (低分子量化合物) を添加し、次いで、樹脂成分量が 3 0 % となるようにキシレンに溶解した。この溶液を用いて、厚さ 1 2 5 μm のポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルム上にドクターブレードによって、厚さ 2 0 0 ~ 3 0 0 μm に塗工し、1 6 0 で 1 時間、窒素中で乾燥させて厚さ 5 0 ~ 7 0 μm のシートを形成した。得られたシート P E T フィルムから剥してガラスエポキシ基板上に置き、その上にシリコンを基体とする半導体部品 (1 2 5 μm ピッチ、3 6 0 ピン) を載せ、2 0 0 で 3 0 秒間加熱、圧着して接着した。このようにして得られたサンプルを用いて、初期の接着力と耐熱性、温度サイクル試験 (T C T) 、高温高湿試験における不良発生の有無を調査した。評価結果を表 2 に示したが、このサンプルは、優れた結果を示した。また、接着性樹脂層からの低分子量成分の溶出は、観察されなかった。10

【 0 0 5 5 】

[実施例 2 ~ 1 1 、比較例 4 、 5]

表 2 に示す低分子量化合物を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてサンプルを作成し、評価した。結果を表 2 に示す。なお、これらの実施例、比較例において、接着性樹脂層からの低分子量成分の溶出は、観察されなかった。20

【 0 0 5 6 】

[実施例 1 2]

実施例 2 で用いたポリマーと低分子量化合物のキシレン溶液を、直接ガラスエポキシ基板上に塗布し、1 6 0 で 1 時間、窒素中で乾燥させた。その上にシリコンを基体とする半導体部品 (1 2 5 μm ピッチ、3 6 0 ピン) を載せ、実施例 1 ~ 1 1 と同様にして加熱圧着し、各試験を行った。実施例 2 と同様に優れた結果を示した。また、接着性樹脂層からの低分子量成分の溶出は、観察されなかった。

【 0 0 5 7 】

[実施例 1 3]

実施例 5 で用いたポリマーと低分子量化合物のキシレン溶液を用いたこと以外は、実施例 1 2 と同様にして各試験を行った。実施例 5 と同様に優れた結果を示した。また、接着性樹脂層からの低分子量成分の溶出は、観察されなかった。30

【 0 0 5 8 】

[実施例 1 4]

ポリマー (A) の代わりに合成例 8 で得たアクリルアミド変性ポリマー (H) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして各試験を行った。接着力及び耐熱性は優れていたが、温度サイクル試験 (T C T) 及び高温高湿試験の結果は、やや不満足なものであった。

【 0 0 5 9 】

[比較例 1]

フタル酸ジオクチル 1 代わりにフタル酸ジメチルを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてサンプルを作成し、評価した。結果を表 2 に示す。接着力の低下が著しく、耐熱性も不満足で、しかも接着性樹脂層からの低分子量成分の溶出が観察され、信頼性が低下しているのが確認された。40

【 0 0 6 0 】

[比較例 2]

フタル酸ジオクチル 1 0 部の代わりにトリエチルホスフェートを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてサンプルを作成し、評価した。結果を表 2 に示す。諸物性の低下が著しく、しかも接着性樹脂層からの低分子量成分の溶出が観察され、信頼性が低下しているのが確認された。

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

[比較例3]

フタル酸ジオクチル10部の代わりに三井ハイワックス4052E(三井石油化学製、分子量3,200、酸価20KOHmg/g)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作成し、評価した。結果を表2に示す。耐熱性以外の諸物性の低下が著しく、信頼性が低下しているのが確認された。

【0062】

【表2】

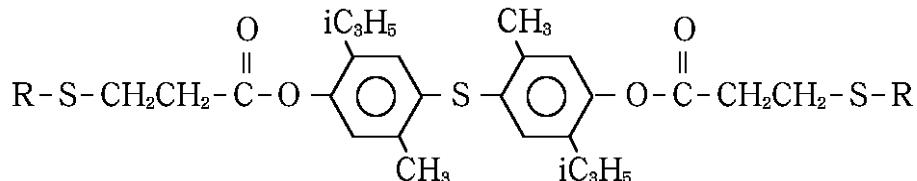
	ポリマー (部)	配合剤		接着 形態	接着 力	耐熱性	試験結果	
		種類(wt%)	分子量 (Mn)				TCT	高温 高湿
実施例1	A(100)	フタル酸ジオクチル	(10)	390	シート	○	○	○
実施例2	A(100)	グリセリンジステアレート	(10)	433	シート	○	○	○
実施例3	A(100)	A0-23(*1)	(10)	900	シート	○	○	○
実施例4	B(100)	フタル酸ジオクチル	(10)	390	シート	○	○	○
実施例5	B(100)	グリセリンジステアレート	(10)	433	シート	○	○	○
実施例6	B(100)	A0-23	(10)	900	シート	○	○	○
実施例7	C(100)	A0-23	(10)	900	シート	○	○	○
実施例8	D(100)	A0-23	(10)	900	シート	○	○	○
実施例9	E(100)	A0-23	(10)	900	シート	○	○	○
実施例10	F(100)	A0-23	(10)	900	シート	○	○	○
実施例11	G(100)	A0-23	(10)	900	シート	○	○	○
実施例12	A(100)	グリセリンジステアレート	(10)	433	塗布	○	○	○
実施例13	B(100)	グリセリンジステアレート	(10)	433	塗布	○	○	○
実施例14	H(100)	フタル酸ジオクチル	(10)	390	シート	○	○	△
比較例1	A(100)	フタル酸ジオクチル	(10)	194	シート	△	×	△
比較例2	A(100)	トリエチルホスフェート	(10)	182	シート	×	×	×
比較例3	A(100)	酸変性ワックス	(10)	3,200	シート	×	×	×
比較例4	A(100)	552A(*2)	(10)	1,831	シート	○	○	○
比較例5	B(100)	552A	(10)	1,831	シート	○	○	○

(脚注)

(*1) A0-23:旭電化工業社製

【0063】

【化1】



(R = C₁₂ ~ C₁₄ のアルキル基、MW = 約 900)

(*2) 552A:旭電化工業社製

10

20

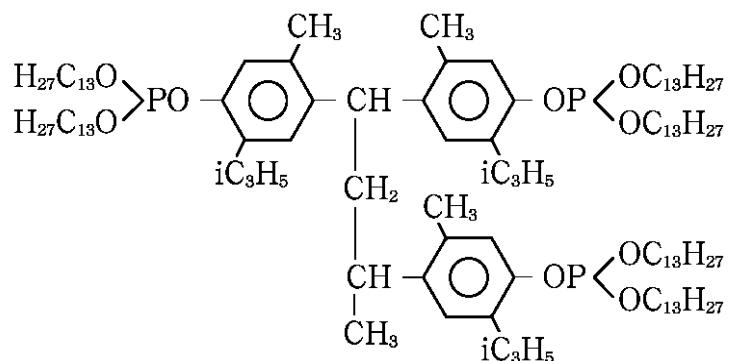
30

40

50

【0064】

【化2】



【0065】

【発明の効果】

本発明によれば、脂環式構造含有重合体を基材とする、接着性、耐熱性、耐湿性、低吸水性、誘電特性、長期信頼性に優れた接着性樹脂組成物が提供される。本発明の接着性樹脂組成物は、配線回路や電子部品など微細な凹凸面に対する接着性が良好で、しかも、温度サイクル試験及び高温高湿試験による評価基準を満足することができる。また、本発明の接着性樹脂組成物は、エレクトロニクス実装において、リペア性に優れている。本発明の接着性樹脂組成物は、例えば、電子部品の回路基板への接着・接合、電子部品の封止や絶縁、基板間の接続、層間絶縁膜、電子部品の搬送などの分野に、特に好適に適用することができる。

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平08-259784(JP,A)
特開平08-020692(JP,A)
国際公開第98/005715(WO,A1)
国際公開第97/033198(WO,A1)
特開昭50-076144(JP,A)
特開平04-065450(JP,A)
特開平05-039403(JP,A)
特開昭52-040561(JP,A)
特開昭62-054744(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L1/00-101/16
C08K3/00-13/08
C09D5/00-201/10
C09J5/00-201/10