

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4067869号
(P4067869)

(45) 発行日 平成20年3月26日(2008.3.26)

(24) 登録日 平成20年1月18日(2008.1.18)

(51) Int. Cl.		F 1
C09J 179/08	(2006.01)	C09J 179/08
C08G 73/10	(2006.01)	C08G 73/10

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-137542 (P2002-137542)	(73) 特許権者	000006644 新日鐵化学株式会社 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(22) 出願日	平成14年5月13日(2002.5.13)	(74) 代理人	100082739 弁理士 成瀬 勝夫
(65) 公開番号	特開2003-327697 (P2003-327697A)	(74) 代理人	100087343 弁理士 中村 智廣
(43) 公開日	平成15年11月19日(2003.11.19)	(74) 代理人	100088203 弁理士 佐野 英一
審査請求日	平成17年2月3日(2005.2.3)	(72) 発明者	徳久 極 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料研究所内
		(72) 発明者	王 宏遠 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料研究所内

最終頁に続く

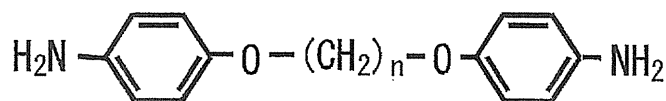
(54) 【発明の名称】 シロキサン変性ポリイミド樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

芳香族テトラカルボン酸二無水物(A)とジアミン(B)から得られるポリイミド樹脂からなる接着剤であって、前記ジアミン(B)が、下記一般式(1)で表される脂肪族直鎖を有する芳香族ジアミン(B1)と下記一般式(2)で表わされるシロキサンジアミン(B2)を必須成分として含有し、ジアミン(B)中の(B1)成分の含有量が30~95モル%であり、(B2)成分の含有量が5~70モル%の範囲にあることを特徴とするポリイミド樹脂からなる接着剤。

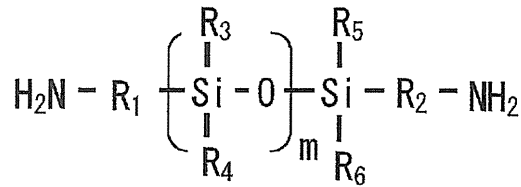
【化1】



(1)

(式中、nは平均繰り返し数であり、3~10を示す)

【化2】



(2)

(式中、 R_1 及び R_2 は2価の炭化水素基を、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ は炭素数1～6の炭化水素基を、 m は平均繰返し数であり、1～10を示す。)

10

【請求項2】

下記(1)、(2)及び(3)の特性を有する請求項1記載のポリイミド樹脂からなる接着剤。

(1)ガラス転移温度が、30～200℃、

(2)250℃におけるヤング率(貯蔵弾性率)が、 10^6 Pa以上、

(3)ポリイミド樹脂に270℃、5分間相当の熱履歴を与え、シリコンチップ被接着体の鏡面側を接着面として320℃、2MPaの条件でポリイミドフィルム層上加熱圧着した後における、シリコンチップ被接着体とポリイミドフィルム間の常温における90°ピール強度が、0.8kN/m以上。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シロキサン変性ポリイミド樹脂に関するものである。また、プリント基板等配線部品の層間絶縁膜や半導体パッケージ用ダイボンディング剤、その他電子材料用耐熱接着剤、ビルドアップ用絶縁材などに利用可能な接着用に適した接着用ポリイミド樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化、高密度化にともない、半導体チップの高集積化が進行している。それにともない半導体のパッケージ形態も種々のものが提案されている。例えばパッケージの絶縁基板には、エポキシ樹脂系やポリイミド樹脂系の有機パッケージ基板や、シリカなどの無機基板が使用される。更に導電材料として銅、アルミニウム、金などの金属材料が、また放熱のための金属プレートなどの金属素材が使用される。そのためこれら種々の異種材料の密着性が、パッケージ全体の信頼性を左右する重要な要素技術となっている。

30

【0003】

一方、パッケージの製造工程では、作業性の向上のため接着剤をあらかじめ片側の被着基板などの表面上に形成させることもある。そのような工程で用いられる接着剤は、基板の加工工程などを経るため、熱や薬品などの処理を受けたときに、特性が変化しないことが求められる。また、これらの半導体周辺に使用される接着剤は、リフロー工程なども経るため、高温時における接着力の低下が少なく、更に回路汚染の原因となる揮発成分の少ないことも重要である。

40

【0004】

これまで、これらの用途の接着剤には、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂などの熱硬化性樹脂や、ポリイミド系樹脂などの熱可塑性樹脂が使用されてきた。通常、接着工程は、接着剤(層)を片方の被着基材上に形成し、他方の被着体と熱、圧力などを利用して行われる。しかしながら、実際の製造工程では接着層が形成された基材は、接着前に乾燥や予備加熱などの加熱工程を経ることがある。このような工程を経ると前記の様な熱硬化性樹脂は容易に硬化し、接着剤としての特性を著しく低下させる。また、上記工程にさらされるのを避けようとする、接着剤用ワニスの塗布、あるいは接着剤用フィルムの張り付けを

50

、接着する直前に行う必要があり、作業工程の自由度を著しく阻害する。

【0005】

接着性に優れるシロキサンポリイミド樹脂を熱可塑性接着剤として利用することは、特開平11-255900号公報など既に種々提案されている。しかしながら、シロキサンポリイミド樹脂は加熱時の弾性率低下が著しく、加熱時の剥がれ等の問題があった。

【0006】

そのため、特開平13-262116号公報では、耐熱性を向上させるため、架橋基をシロキサンポリイミド樹脂に導入したものが提案されている。ここに提案された方法によれば、高温での弾性率低下は改善できるものの、硬化は不可逆反応であるため、製造プロセス中の多くの加熱により硬化が進行し、接着性が低下し、他の熱硬化性接着剤と同様に製造プロセスに対する制約が大きくなり、作業工程の自由度を阻害するという恐れがあった。

10

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、電子部品用に適して用いられる接着性樹脂として、電子部品接着前処理工程でかかる熱履歴を受けた後においても加熱圧着時の流れ性が良好で、高温での弾性率が高く、しかもシリコン、ポリイミド、各種金属に対する接着力とリフロー時の耐熱性に優れた接着性樹脂材料を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる課題について鋭意検討を重ねた結果、電子部品の接着に用いられるポリイミド樹脂として、脂肪族直鎖を有する芳香族ジアミンとシロキサンジアミンとを必須成分として含有するジアミン成分を用いて得られるポリイミド樹脂を用いることにより上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

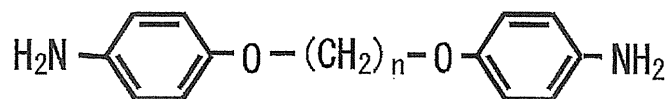
20

【0009】

すなわち、本発明は、芳香族テトラカルボン酸二無水物(A)とジアミン(B)から得られるポリイミド樹脂からなる接着剤であって、前記ジアミン(B)が、下記一般式(1)で表される脂肪族直鎖を有する芳香族ジアミン(B1)と下記一般式(2)で表わされるシロキサンジアミン(B2)を必須成分として含有し、ジアミン(B)中の(B1)成分の含有量が30~95モル%であり、(B2)成分の含有量が5~70モル%の範囲にあることを特徴とするポリイミド樹脂からなる接着剤である。

30

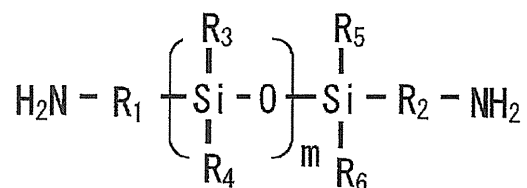
【化3】



(1)

(式中、nは平均繰り返し数であり、3~10を示す)

【化4】



(2)

(式中、R₁及びR₂は2価の炭化水素基を、R₃~R₆は炭素数1~6の炭化水素基を、mは平均繰り返し数であり、1~10を示す)

また、本発明は、下記(1)、(2)及び(3)の特性を有する前記ポリイミド樹脂からなる接

50

着剤である。

- (1) ガラス転移温度が、30～200、
 (2) 250 におけるヤング率（貯蔵弾性率）が、 10^6 Pa以上、
 (3) ポリイミド樹脂に270、5分間相当の熱履歴を与え、シリコンチップ被接着体の鏡面側を接着面として320、2MPaの条件でポリイミドフィルム層上に加熱圧着した後における、シリコンチップ被接着体とポリイミドフィルム間の常温における90°ピール強度が、0.8kN/m以上。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポリイミド樹脂の製造で用いられる芳香族テトラカルボン酸二無水物（A）は、特に限定されるものではないが、例を挙げると、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、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、ナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、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、1,4,5,8-テトラクロロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'',3,3''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3'',4''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2,3-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)メタン二無水物、ビス(2,3-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)スルホン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ペリレン-2,3,8,9-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-4,5,10,11-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-5,6,11,12-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,7,8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,9,10-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1,2,3,4-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、ピロリジン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2,3,4,5-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などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独で又は2種以上混合して用いることができる。

【0011】

これらの中でも、ピロメリット酸二無水物及び $0(\text{CO})_2\text{Ar-X-Ar}(\text{CO})_2\text{O}$ で示される酸二無水物から選ばれるものが好ましい。ここで、式中Xは不存在か、CO、O又は SO_2 のいずれかを示す。Arはベンゼン環又は置換基を有するベンゼン環を示すが、置換基としては炭素数1～4の低級アルキル基が好ましく、1つのAr中の置換基の数は0～2が好ましい。より好ましくは、4,4'-オキシジフタル酸二無水物（ODPA）又は3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）が、ポリイミド樹脂とした際の有機溶媒に対する溶解性、銅面等の被着物との密着性などに優れているので好適である。

【0012】

本発明のポリイミド樹脂の製造で用いられるジアミン（B）は、一般式（1）で表される脂

10

20

30

40

50

肪族直鎖を有する芳香族ジアミン (B1) と一般式 (2) で表わされるシロキサジアミン (B2) を必須成分として含有させることが接着性と耐熱性の点から望ましい。

【 0 0 1 3 】

ここで、一般式 (1) で表される脂肪族直鎖を有する芳香族ジアミン (B1) のメチレン基の平均繰り返し数 n は、3~10の範囲にあることが必要である。 n の値が3に満たないと、製膜性やラミネート性などの加工性が悪くなる恐れがあり、また、10を超えると、接着層としたときの弾性率が低くなりすぎる恐れがある。(B1) 成分の好ましい具体例を挙げると1,5-ビス(p-アミノフェノキシ)ペンタン、1,4-ビス(p-アミノフェノキシ)ブタンなどが挙げられる。

【 0 0 1 4 】

一般式 (2) で表されるシロキサジアミン (B2) は、 R_1 及び R_2 は、独立に2価の炭化水素基を示し、炭素数が2~6、より好ましくは3~5のアルキレン又はフェニレンが好ましい。 $R_3 \sim R_6$ は、独立に炭素数1~6の炭化水素基を示し、メチル基、エチル基、プロピル基又はフェニル基から選ばれるものが好ましい。また、 m は平均繰り返し単位で、1~10の数を示す。

【 0 0 1 5 】

シロキサジアミン (B2) の具体的化合物の例としては、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ ビス(2-アミノエチル)ポリジメチルシロキサン、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ ビス(4-アミノフェニル)ポリジメチルシロキサン、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ ビス(3-アミノプロピル)ポリジフェニルシロキサン、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ ビス(3-アミノプロピル)ポリメチルフェニルシロキサンなどが挙げられる。

【 0 0 1 6 】

ジアミン (B) 中、芳香族ジアミンシ (B1) は、30~95モル%の範囲、好ましくは40~70モル%の範囲で使用する。この割合が30モル%未満の場合は耐熱性の低いものとなり、95モル%を超えると接着性の低いものとなる。また、シロキサジアミン (B2) は、5~70モル%の範囲、好ましくは30~60モル%の範囲で使用する。この割合が5モル%に満たないと接着性の低いものとなり、70モル%を超えると耐熱性の低いものとなる。ただし、これら以外の他のジアミン (B3) も少量であれば用いることができる。

【 0 0 1 7 】

前記他のジアミン (B3) は、特に限定されるものではないが、以下の芳香族ジアミンが好ましく例示される。

3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノメシチレン、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-2,6-ジエチルアニリン、2,4-トルエンジアミン、m-フェニレン-ジアミン、p-フェニレン-ジアミン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルエタン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルメタン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、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、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、ベンジジン、3,3'-ジアミノ-ビフェニル、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、4,4'-ジアミノ-p-テルフェニル、3,3'-ジアミノ-p-テルフェニル、ビス(p-アミノ-シクロヘキシル)メタン、ビス(p-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-メチル-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(2-メチル-4-アミノ-ペンチル)ベンゼン、p-ビス(1,1-ジメチル-5-アミノ-ペンチル)ベンゼン、1,5-ジアミノ-ナフタレン、2,6-ジアミノ-ナフタレン、2,4-ビス(アミノ-t-ブチル)トルエン、2,4-ジアミノ-トルエン、m-キシレン-2,5-ジアミン、p-キシレン-2,5-ジアミン、m-キシリレン-ジアミン、p-キシリレン-ジアミン、2,6-ジアミノ-ピリジン、2,5-ジアミノ-ピリジン、2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、ピペラジン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンなどが挙げられる。これらは単独で又は2種以

10

20

30

40

50

上混合して用いることができる。これらの中でも、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンが、有機溶媒に対する溶解性などに優れているので反応に用い易く好適である。

【0018】

ジアミン(B3)を用いる場合、その好ましい使用割合は、全ジアミン(B)の0~30モル%、有利には0~15モル%の範囲である。この割合が50モル%以上の場合は接着性の低いものとなる。

【0019】

本発明のポリイミド樹脂は、これを構成する酸無水物とジアミンモノマーの中に、架橋のための反応基を実質的に含有しないことがよく、そのようにすることにより、加熱圧着前に多くの熱履歴を受けた場合でも加工流動性を維持することができる。本発明のポリイミド樹脂は、シロキサジアミンと、脂肪族直鎖を有するジアミンとをジアミン成分として含むため、熱可塑性、高温での弾性率等の性質に優れる。

【0020】

次に、本発明のポリイミド樹脂の製造方法について説明する。

本発明のポリイミド樹脂の重合方法は特に限定されるものではなく、公知の重合方法を用いることができる。以下、シロキサポリイミドポリアミック酸共重合樹脂溶液の製造方法について説明する。シロキサポリイミド前駆体樹脂は、芳香族ポリイミド前駆体樹脂に比較して加水分解性が高く、溶液中での保存安定性に劣るため、脂肪族直鎖を有する芳香族ジアミンを重合する前に、芳香族テトラカルボン酸二無水物とシロキサジアミンを反応させたアミック酸部位はあらかじめイミド化しておくことが好ましい。

【0021】

具体的には、まず予め芳香族テトラカルボン酸二無水物を有機溶媒中に溶解あるいは懸濁させておき、シロキサジアミンを徐々に添加する。その後、150~210の温度で、縮合水を除去しながら10~24時間重合及びイミド化を行い、末端に酸無水物基を有するシロキサポリイミドオリゴマーを得る。次に、一旦、反応混合物を室温付近まで冷却した後、酸無水物と全ジアミン成分が略等モル量になるように、脂肪族直鎖を有する芳香族ジアミン又はそれとその他のジアミン(B3)からなるジアミン混合物を添加し10~80で、1~3時間反応させて、ポリイミド前駆体樹脂溶液を得る。

【0022】

なお、反応に用いられる有機溶媒は特に限定されるものではないが、樹脂組成物の主成分を均一溶解可能なものならば、一種類あるいは二種類以上を併用した混合溶媒であっても差し支えない。例えば、フェノール系溶媒、アミド系溶媒(ピロリドン系溶媒、アセトアミド系溶媒など)、オキサソ系溶媒(ジオキサソ、トリオキサソなど)、ケトン系溶媒(シクロヘキサノンなど)、グライム系溶媒(メチルジグライム、メチルトリグライムなど)などがある。また必要に応じて、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒やヘキサソ、デカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒を、均一に溶解できる範囲で混合し使用することもできる。反応時間の短縮、溶媒散逸の問題により、沸点150以上のものがよく、特に200以上である有機極性溶媒(例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、メチルトリグライムなど)が最も好ましい。

【0023】

また、ポリイミド樹脂の分子量は、通常の高重合系ポリマーの場合と同様に、モノマー成分のモル比を調節することにより制御することができる。すなわち、芳香族テトラカルボン酸二無水物混合物1モルに対し、0.8~1.2モルのジアミン混合物を使用することが好ましい。このモル比が0.8以下及び1.2以上の場合は低分子量のものしか得られず、十分な耐熱性が得られない。より好ましくは、芳香族テトラカルボン酸二無水物混合物1モルに対し、0.95~1.05モル比のジアミン混合物の使用であり、特に好ましくは0.98~1.02モル比のジアミン混合物の使用である。

【0024】

溶液中で重合されたポリイミド前駆体樹脂溶液は、任意の基材上に塗布され、150以下

10

20

30

40

50

の温度で10～30分予備乾燥した後、溶剤除去、イミド化のために通常180～270 程度の温度で2～30分程度熱処理され、本発明のポリイミド樹脂となる。また、フィルム状にする必要がない場合は、任意の方法で溶剤除去、熱処理されて、本発明のポリイミド樹脂となる。なお、樹脂溶液中でイミド化を完了し、本発明のポリイミド樹脂を溶解した溶液とすることもできる。

【0025】

本発明のポリイミド樹脂は、接着剤として優れるが、接着剤として使用する場合は、ポリイミド前駆体樹脂溶液又はポリイミド樹脂溶液を、厚さ10～100 μ mのフィルム状にして使用することが好ましい。フィルム状にすることにより電子部品用途に適した接着用ポリイミドフィルムとすることができる。すなわち、基板にガラス板や離型処理の施されたフィルム等の剥離しやすい基材を用い、これにポリイミド前駆体樹脂溶液又はポリイミド樹脂溶液を、塗布し、乾燥、硬化すればこれを剥がして接着フィルムとして用いることができる。また、ポリイミド前駆体樹脂溶液又はポリイミド樹脂溶液を電子部品となる接着対象物のいずれかに直接塗布し、熱処理して接着層とすることも可能である。

10

【0026】

なお、上記180 以上での熱処理のあとは、イミド化が実質的に完了しているが、更に完全なイミド化及び低分子量成分の除去のために、270 で1～5分程度、熱処理を加えることが好ましい。このイミド化の完了は、イミド化率を測定することにより確認することができる。イミド化率は赤外吸収スペクトル分析法で測定でき、イミド化が実質的に完了したものは、アミド結合に起因する吸収ピークが実質的に観察されず、イミド閉環により生じるイミド環に起因する吸収ピークのみが観察されるようになる。

20

【0027】

本発明のポリイミド樹脂は、高温（例えば、270 程度）での熱履歴を受けても接着性を持つという特性を有することができる。本発明のポリイミド樹脂からなる接着用ポリイミド樹脂は、イミド化後、320 、10秒の熱処理した後のポリイミド樹脂は、ガラス転移温度が30～200 の範囲にあり、250 におけるヤング率（貯蔵弾性率）が 10^6 Pa以上を与えることがよい。200 でのヤング率（貯蔵弾性率）が 10^6 Pa未満では、赤外リフロー工程で膨れ、剥れが生じる可能性が高い。

【0028】

ポリイミド樹脂のガラス転移温度は、好ましく30～200 の範囲に、特に好ましくは、80～150 の範囲にあることがよい。このガラス転移温度は、DMA法によって測定されるものを言う。ガラス転移温度が30 未満になると、室温付近でのフィルムの機械的強度が著しく低下し、リフロー耐熱性の点で問題となり、またガラス転移温度が200 を超えると十分な接着のために、実用的な圧着温度で十分な流れ性を得ることが難しく、非常に高い熱圧着温度を必要とし、周辺材料やポリイミド樹脂自体に与えるダメージが大きいものとなる。

30

【0029】

更に、本発明のポリイミド樹脂からなる接着用ポリイミド樹脂は、270 、5分間相当の熱履歴を経て、シリコンチップ被接着体を320 、2Mpaの条件でポリイミド接着層上加熱圧着した後に、シリコンチップ被接着体と接着剤層間の常温における90ピール強度が、0.8kN/m以上、好ましく1.5kN/m以上であることが必要である。

40

なお、本発明のポリイミド樹脂からなる接着用ポリイミド樹脂の被着対象物はシリコンチップに限定されるものではない。つまり、本発明においては、ポリイミド樹脂の特性が上記特性を有するものであればよいという意味であって、被着対象物はシリコンチップや銅箔、その他の電子部品等限定されるものではない。本発明でいうガラス転移温度、ヤング率（貯蔵弾性率）及び接着強度の詳細な測定条件は、実施例に記載されたものによる。

【0030】

本発明のポリイミド樹脂のガラス転移温度、ヤング率（貯蔵弾性率）、被着体とのピール強度は、モノマー成分の種類及びモル比を調節することにより制御することができる。すなわち、これらの制御には、前記例示したテトラカルボン酸二無水物とジアミンを適宜選

50

折して制御することができる。ジアミン(B)として脂肪族直鎖を有する芳香族ジアミン(B1)及びシロキサンジアミンジアミン(B2)を特定の割合で用い、その使用量を調整することにより、所定のガラス転移温度、ヤング率(貯蔵弾性率)及びシリコン基板や金属に対する接着性が向上したポリイミド樹脂が得られる。また、テトラカルボン酸二無水物の種類は限定されるものではないが、これらを選択することにより、上記物性値を制御することができる。

【0031】

本発明のポリイミド樹脂による接着フィルムは、熱可塑性でありながら高弾性の特性を有する。特に高温での弾性率が高いことから加熱圧着時の十分な流動性を示し、硬化後のリフロー耐熱性を保持しているため、配線形成工程、半導体組み立て工程で多くの熱履歴がかかる半導体パッケージ用フィルム基板の材料として好適である。例えば、あらかじめ、

10

パンプ付きシリコンウエハに対して本発明のポリイミド樹脂層を貫通した金属パンプを形成しておけば、簡単に配線基板との接着や固定を行うことができる。また、熱履歴を経た後においても加熱圧着時の十分な流動性を示すことが可能である。

【0032】

なお、本発明のポリイミド樹脂には、その用途に応じて公知のカップリング剤、充填剤、顔料、チクソトロピー性付与剤、消泡剤等を、適宜配合してもよい。これらのものは、30

0 程度の温度で、分解、揮散しないものが好ましい。本発明の接着剤用ポリイミド樹脂は、上記添加剤や、他の樹脂と混合して使用することもできるが、その場合には他の樹脂成分の量は30wt%以下、好ましくは20wt%以下とすることが好ましい。

20

【0033】

次に、本発明の接着剤用ポリイミド樹脂を用いた電子部品の接着方法について説明する。まず、ポリイミド樹脂となるポリイミド樹脂溶液を準備する。この樹脂溶液は、芳香族テトラカルボン酸二無水物(A)と脂肪族直鎖を有する芳香族ジアミン(B1)とシロキサンジアミン(B2)を必須成分として含有するジアミン(B)を反応させたポリイミド樹脂溶液又は前駆体樹脂溶液である。この樹脂溶液を支持基材上に塗布し、溶剤乾燥のために150

以下の温度で10~30分予備乾燥した後、樹脂溶液がポリイミド前駆体樹脂溶液の場合にはイミド化のため通常180~270 程度の温度で2~30分程度熱処理される。

このようにして得られたポリイミド樹脂を接着層とする場合、1)配線基板やシリコンウエハ等の基板状の部品を支持基材として使用し、接着剤付き基板に直接他の電子部品を

30

適当な温度、圧力下で接着することもでき、また、2)フィルム化した接着フィルムを基板と被接着部品等の部品間に介在させ、適当な温度、圧力下で接着することもできる。

【0034】

【実施例】

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

なお、本実施例に用いた略号は以下の化合物を示す。

PSX: $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(平均シロキサンユニット数 $n=7.98$ 、平均分子量766)

PSX($n=1$): $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$ -ビス(3-アミノプロピル)ジメチルシロキサン(シロキサンユニット数 $n=1$ 、分子量248.52)

40

ODPA: 3,3',4,4'-オキシジフタル酸二無水物

BPDA: 3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物

DA5MG: 1,5-ビス(p-アミノフェノキシ)ペンタン

DA4MG: 1,4-ビス(p-アミノフェノキシ)ブタン

BAPP: 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン

DAPE: 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

EPPN-502H: 多官能基エポキシ樹脂(日本化薬社製)

【0035】

また、実施例中の各種特性の測定方法と条件を以下に示す。

50

[ガラス転移温度 T_g 、ヤング率 E']

各合成例で得た樹脂溶液をテフロン（登録商標）離形処理PET基材（厚み $38\mu\text{m}$ ）に塗布し、熱風オープンにて 80°C 、15分間の予備乾燥後、 140°C 、 180°C 、 270°C で各5分間、 320°C 、10秒間の順に熱処理を行い膜厚約 $60\mu\text{m}$ の樹脂フィルムを得た。得られたフィルムをDMAにて 0°C から 350°C まで $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させたときの動的粘弾性を測定し、ガラス転移温度（ $\tan\delta$ 極大値）及び 25°C 、 250°C のヤング率（貯蔵弾性率 E' ）を求めた。

【0036】

[シリコンチップとのピール強度測定]

厚さ $35\mu\text{m}$ の電解銅箔（三井金属鉱業製3EC-III箔、 $R_z = 6.0\mu\text{m}$ ）粗化面に各合成例で得た樹脂溶液を乾燥後の厚みが $60\mu\text{m}$ になるようにナイフコーターで塗工し、 80°C -15分、 180°C -5分、 270°C -5分の順に熱処理を行って得た銅箔層 $35\mu\text{m}$ 、ポリイミド接着剤層 $60\mu\text{m}$ の接着剤付き銅箔について、加熱圧着装置を用いて $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ の面積の単結晶シリコンチップ鏡面を、温度 320°C 、圧力 2MPa 、時間10秒で熱圧着した。これを引張試験機にて接着層付き銅箔を引き剥がしたときの 90° 方向の剥離強度を常温で測定した（引張り速度 $50\text{mm}/\text{min}$ ）。

10

【0037】

[赤外リフロー炉耐熱性試験]

加熱圧着装置を用いて $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ の面積のシリコンチップを、予め準備しておいたポリイミド接着剤付き電解銅箔（三井金属鉱業製3EC-III箔、 $R_z = 6.0\mu\text{m}$ ）に温度 300°C 、圧力 2MPa 、時間10秒で熱圧着したサンプルを、熱恒温恒湿器中温度 85°C 、湿度 85% にて168時間加湿させた後、赤外リフロー炉にて 260°C 、60秒間加熱し、その際のシリコンチップと接着層付き銅箔との界面の膨れ発生の有無について判定した。

20

【0038】

[線膨張係数の測定]

熱機械分析（TMA）装置を用いて $3\text{mm} \times 15\text{mm}$ のサイズの樹脂フィルム試料を、 5.0g 荷重を加えることによって一定の昇温速度で 30°C ～ 350°C の温度範囲で引張り試験を行った。温度に対する樹脂フィルムの伸び量から線膨張係数を測定した。融解に伴って、TMA曲線がある温度から急激に軟化する軟化点以下の温度範囲で測定した線膨張係数を1とし、軟化点以上の温度範囲で測定した線膨張係数を2とした。結果を表1に示す。

【0039】

合成例1

攪拌器、窒素導入管を備えたディーンスターク型の反応器に、ODPA 71.59g (0.2308mol)とトリグリム 130g を仕込み、窒素雰囲気下において、PSX 100.00g (0.1316mol)を滴下ポートを用いて添加し、室温で約2時間攪拌した。続いて、この反応溶液を窒素雰囲気下において 190°C に加熱して、縮合水を除去しながら15時間加熱攪拌した。次いで、この反応溶液を室温まで冷却し、DA5MG 28.41g (0.0992mol)及びトリグリム 150g を加え、この反応溶液を窒素雰囲気下 40°C に加熱して約2時間攪拌し、更に固形分濃度 35% になる様にトリグリムを添加し、ポリイミド前駆体樹脂溶液1を得た。

30

【0040】

合成例2

合成例1と同じ重合方法で、モノマーの量をそれぞれODPA 82.21g (0.2648mol)、PSX 70.00g (0.0978mol)、DA5MG 47.84g (0.1671mol)に変えて、固形分濃度 35% のポリイミド前駆体樹脂溶液2を得た。

40

【0041】

合成例3

合成例1と同じ重合方法で、モノマーの種類と量をそれぞれODPA 107.17g (0.3455mol)、PSX($n=1$) 40.00g (0.1610mol)、DA5MG 52.83g (0.1845mol)に変えて、固形分濃度 35% のポリイミド前駆体樹脂溶液3を得た。

【0042】

合成例4

50

合成例1と同じ重合方法で、モノマーの種類と量をそれぞれODPA108.54g (0.3499mol)、PSX(n=1)40.00g(0.1610mol)、DA4MG 51.46g (0.1889mol)に変えて、固形分濃度35重量%のポリイミド前駆体樹脂溶液4を得た。

【0043】

合成例5

合成例1と同じ重合方法で、モノマーの種類と量をそれぞれBPDA104.40g (0.3552mol)、PSX(n=1)40.00g(0.1610mol)、DA5MG 55.72g (0.1942mol)に変えて、固形分濃度35重量%のポリイミド前駆体樹脂溶液5を得た。

【0044】

合成例6

合成例1と同じ重合方法で、モノマーの種類と量をそれぞれODPA67.72g (0.2182mol)、PSX100.00g(0.1396mol)、BAPP 32.34g (0.0786mol)に変えて、固形分濃度35重量%のポリイミド前駆体樹脂溶液6を得た。

【0045】

合成例7

合成例1と同じ重合方法で、モノマーの種類と量をそれぞれODPA67.84g (0.2186mol)、PSX120.00g(0.1676mol)、DAPE 10.24g (0.0510mol)に変えて、固形分濃度35重量%のポリイミド前駆体樹脂溶液7を得た。

【0046】

実施例1~7

上記合成例で得られた前駆体樹脂溶液1~7を用いて、接着強度及び赤外リフロー炉による耐熱試験、ガラス転移点、ヤング率及び熱膨張係数を測定した。結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
前駆体樹脂溶液	1	2	3	4	5	6	7
Tg (°C)	48	70	115	114	151	40	50
弾性率[25°C] (MPa)	415	730	2100	1900	4920	148	210
弾性率[250°C] (MPa)	26	32	60	45	470	測定 不可	測定 不可
接着強度(kN/m)	>1.0	>1.5	>2.0	>1.5	>1.5	>3.0	>1.5
TMA α1	135	137	79	66	58	1270	1110
TMA α2	215	215	156	154	162	5341	6590
赤外リフロー炉 耐熱性	膨れ なし	膨れ なし	膨れ なし	膨れ なし	膨れ なし	膨れ 発生	膨れ 発生

【0048】

【発明の効果】

本発明のポリイミド樹脂は、熱可塑性であることから電子部品製造工程でかかる多くの熱履歴を受けた後においても高温の加熱圧着が可能で、また、シリコンチップ及び配線板導体等との優れた接着性を示す。更に、高弾性で特に高温で高い弾性率を示すことから優れたリフロー耐熱性を有し、電子部品接着用材料として広く用いることができ、特に半導体パッケージの製造で使用される接着用樹脂に適している。

フロントページの続き

審査官 松岡 弘子

- (56)参考文献 特開平10-123532(JP,A)
特開平08-114808(JP,A)
特開平11-322925(JP,A)
特開平11-202339(JP,A)
特開2001-354767(JP,A)
特開平11-072794(JP,A)
特開平10-265760(JP,A)
特開平11-255900(JP,A)
特開2001-262116(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 179/08
C08G 73/10
CA(STN)