

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-90664  
(P2018-90664A)

(43) 公開日 平成30年6月14日(2018.6.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 79/08 (2006.01)	CO8L 79/08	4J002
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 A	
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	
CO8K 5/54 (2006.01)	CO8K 5/54	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2016-232790 (P2016-232790)	(71) 出願人	591252862 ナミックス株式会社 新潟県新潟市北区濁川3993番地
(22) 出願日	平成28年11月30日 (2016.11.30)	(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望稔
		(74) 代理人	100090217 弁理士 三和 晴子
		(72) 発明者	黒川 津与志 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内
		(72) 発明者	吉田 真樹 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、それを用いた熱硬化性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 硬化後に低CTEと高接着強度を両立する熱硬化性フィルム、および、その作製に用いられる樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) 溶剤可溶性ポリイミド樹脂、(B) アントラセン骨格を有するエポキシ樹脂、(C) 硬化触媒、および、(D) 無機フィラーを含むことを特徴とする樹脂組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- (A) 溶剤可溶性ポリイミド樹脂、
- (B) アントラセン骨格を有するエポキシ樹脂、
- (C) 硬化触媒、および、
- (D) 無機フィラー

を含むことを特徴とする樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記(A)溶剤可溶性ポリイミド樹脂が、テトラカルボン酸成分と、ダイマージアミンと、を反応させて得られるポリイミド樹脂である、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

10

## 【請求項 3】

前記(D)無機フィラーが、中空シリカを含む、請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 4】

さらに(E)シランカップリング剤を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物により形成される熱硬化性フィルム。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物または請求項 5 に記載の熱硬化性フィルムを硬化させた樹脂硬化物。

20

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載の樹脂硬化物を含む積層板。

## 【請求項 8】

請求項 6 に記載の樹脂硬化物を含む半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、樹脂組成物、および、それを用いた熱硬化性フィルムに関する。

また、本発明は、該樹脂組成物、または、該熱硬化性フィルムを用いた積層板、半導体装置に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

ICチップと基板間、あるいは積層板間等に形成される接着層は、温度変化に対する信頼性(剥離や割れ、そり等のないこと)の観点から熱膨張率(Coefficient of Thermal Expansion: CTE)が低いことが望まれる。

## 【0003】

ICチップ等からの発熱による温度上昇、使用後の温度下降による温度変化、あるいは車載部品に対する環境温度の変化等は、常温(25)~中温(100程度)にかけては、比較的緩やかであるため、温度変化に対する信頼性(剥離や割れ、そり等のないこと)が問題となることは少ないが、100以上の高温域では、短時間で温度変化しやすい傾向があるため、温度変化に対する信頼性(剥離や割れ、そり等のないこと)が問題となりやすい。

40

## 【0004】

接着層のCTEを低くする場合、通常はフィラー接着層に高充填する方法が取られる。しかしながら、接着層にフィラーを充填するほど、接着強度が低下してしまう。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明は、上記した従来技術における問題点を解決するため、硬化後に低CTEと高接

50

着強度を両立する熱硬化性フィルム、および、その作製に用いられる樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の目的を達成するため、本発明は、

- (A) 溶剤可溶性ポリイミド樹脂、
- (B) アントラセン骨格を有するエポキシ樹脂、
- (C) 硬化触媒、および、
- (D) 無機フィラー

を含むことを特徴とする樹脂組成物を提供する。

10

【0007】

本発明の樹脂組成物において、前記(A)溶剤可溶性ポリイミド樹脂が、テトラカルボン酸成分と、ダイマージアミンと、を反応させて得られるポリイミド樹脂であることが好ましい。

【0008】

本発明の樹脂組成物において、前記(D)無機フィラーが、中空シリカを含むことが好ましい。

【0009】

本発明の樹脂組成物は、さらに(E)シランカップリング剤を含有してもよい。

【0010】

また、本発明は、本発明の樹脂組成物により形成される熱硬化性フィルムを提供する。

20

【0011】

また、本発明は、本発明の樹脂組成物または本発明の熱硬化性フィルムを硬化させた樹脂硬化物を提供する。

【0012】

また、本発明は、本発明の樹脂硬化物を含む積層板を提供する。

【0013】

また、本発明は、本発明の樹脂硬化物を含む半導体装置を提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明の樹脂組成物では、(A)溶剤可溶性ポリイミド樹脂と、(B)アントラセン骨格のエポキシ樹脂と、を併用することで、樹脂組成物を用いて作製される熱硬化性フィルムの硬化後のCTEをより低くすることができるため、従来の熱硬化性フィルムより無機フィラーの添加量を減らしても、硬化後に従来の熱硬化性フィルムと同等のCTEを得ることができ、かつ、従来の熱硬化性フィルムより接着強度を向上させることができる。

30

また、無機フィラーの添加量を従来の熱硬化性フィルムと同程度にした場合、従来の熱硬化性フィルムと同等の接着強度を得ることができ、かつ、従来の熱硬化性フィルムより硬化後のCTEを低下させることができる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の樹脂組成物は、(A)溶剤可溶性ポリイミド樹脂、(B)アントラセン骨格を有するエポキシ樹脂、(C)硬化触媒、および、(D)無機フィラーを含む。本発明の樹脂組成物の各成分について、以下に記載する。

40

【0016】

(A) 溶剤可溶性ポリイミド樹脂

(A)成分の溶剤可溶性ポリイミドは、溶剤に可溶であればよく、構造などは特に限定されない。可溶性とは、以下より選ばれる溶剤の少なくとも一種に23で20重量%以上溶解することを意味する。炭化水素系溶剤のトルエン、キシレン、ケトン系溶剤のアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタ

50

ノン、エーテル系溶剤の 1, 4 - ジオキサソ、テトラヒドロフラン、ジグリム、グリコールエーテル系溶剤のメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、エステル系溶剤として、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、ガンマブチロラクトン、その他、ベンジルアルコール、N - メチルピロリドン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミドである。

【0017】

(A) 成分の溶剤可溶性ポリイミドは、ジアミンとテトラカルボン酸成分とを 130 以上の温度で反応させて、イミド化反応させることによって得ることができる。(A) 成分の溶剤可溶性ポリイミドとしては、テトラカルボン酸成分とダイマージアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂が接着性、柔軟性、強靱性、耐熱性に優れることから好ましい。また(A)成分の溶剤可溶性ポリイミドは、ダイマージアミンの一部をシリコーンジアミンに置き換えてもよい。

10

【0018】

ここで用いられるテトラカルボン酸成分としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレントテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレントテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジメチルジフェニルシラントテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - テトラフェニルシラントテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - フラントテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4' - パーフフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p - フェニレン - ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m - フェニレン - ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルメタン二無水物、4, 4' - (4, 4' - イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸二無水物等が挙げられる。

20

30

【0019】

また、ダイマージアミンは、例えば、パーサミン 551 (商品名、BASF ジャパン株式会社製; 3, 4 - ビス(1 - アミノヘプチル) - 6 - ヘキシル - 5 - (1 - オクテニル))シクロヘキセン)、パーサミン 552 (商品名、コグニクスジャパン株式会社製、; パーサミン 551 の水添物)、PRIAMINE 1075、PRIAMINE 1074 (いずれも商品名、クロージャパン株式会社製、)等が挙げられる。

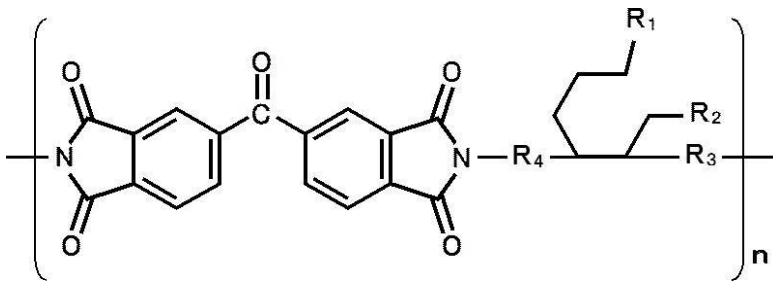
【0020】

(A) 成分の溶剤可溶性ポリイミド樹脂は、テトラカルボン酸成分とダイマージアミンが反応しイミド結合で重合した構造を持つ。ダイマージアミンの原料であるダイマー酸は、炭素数 18 の不飽和脂肪酸(オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の混合物)を 2 量化したものであり、2 量化する際にその反応確率によって、直鎖、脂環、二重結合を持つ脂環、芳香環を持つものなどが生成しこれらの混合物となっており、これをそのままアミン化したものがダイマージアミンである。そのため、テトラカルボン酸成分とダイマージアミンを重合して得られる(A)成分の溶剤可溶性ポリイミド樹脂の分子構造は、混合物であるダイマー酸の各分子が不規則に結合したものであって複雑であり、特定できない。推察できる分子構造としては、下記化学構造式に示すようなものが例として挙げられ、これらの混合物であると考えられる。(これら構造式はあくまで例であって、これらに限定されるものではない。)

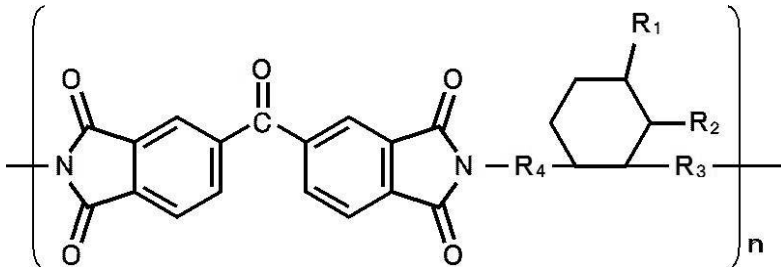
40

50

【化 1】

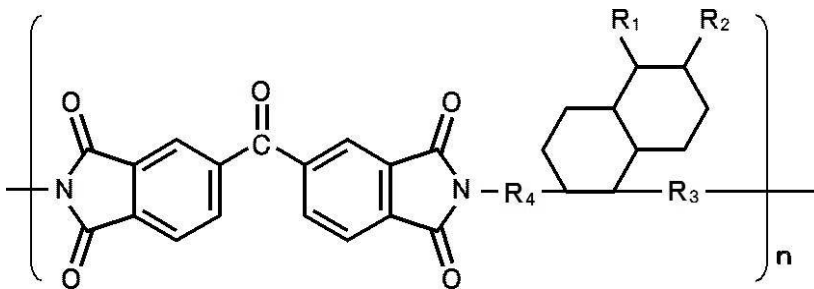


【化 2】



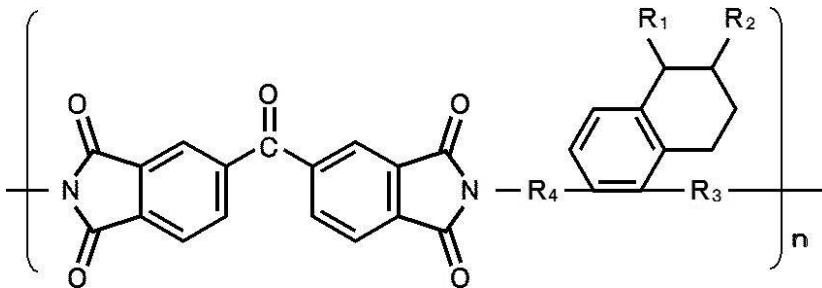
10

【化 3】



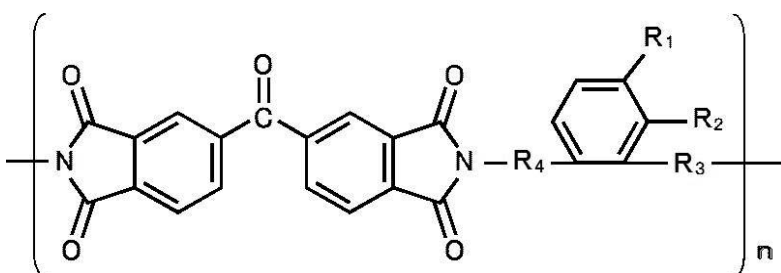
20

【化 4】



30

【化 5】



40

上記の化学式中、 $n$ は、整数を示し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は有機基を示し、例として、 $R_1$ 、 $R_2$ は、 $-(CH_2)_{n_1}-$ 、 $-(CH=C)_{n_2}-$ 、 $-(CH_2)_{n_3}-CH_3$ を示し、同じ場合も異なる場合もある。 $R_3$ 、 $R_4$ は、 $(CH_2)_{n_1}-$ 、 $(CH=CH)_{n_2}-$ 、 $(CH_2)_{n_3}-$ を示し、同じ場合も異なる場合もある。 $n_1$ 、 $n_3$ は、0～18の整数であり、 $n_2$ は0または1または2の整数である。またダイマージアミン成分における炭素数の合計は36である。

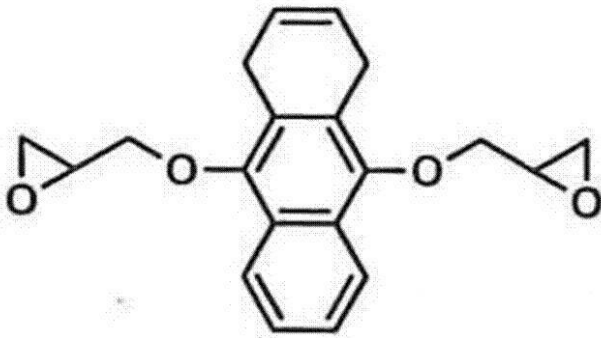
【0021】

(B) アントラセン骨格を有するエポキシ樹脂

50

(B)成分のエポキシ樹脂は、アントラセン骨格を有するエポキシ樹脂であれば特に限定されない。また、アントラセン骨格を有するエポキシ樹脂の具体例としては、下記式に示すものが例示される。

【化6】



また、市販品としては、j E R Y X 8 8 0 0 (商品名、三菱化学(株)製)が挙げられる。

【0022】

本発明の樹脂組成物は、(A)成分の溶剤可溶性ポリイミド、および、(B)成分のアントラセン骨格を有するエポキシ樹脂を必須成分とすることにより、樹脂組成物を用いて作製される熱硬化性フィルムの硬化後のCTEが低くなり、かつ、特異的な挙動を示す。通常、エポキシ樹脂等のCTEは、そのガラス点(Tg)以上の高温のCTE(2)が大きいが、本発明の樹脂組成物では、(A)成分の溶剤可溶性ポリイミド、および、(B)成分のアントラセン骨格を有するエポキシ樹脂を必須成分とすることにより、樹脂組成物を用いて作製される熱硬化性フィルムの硬化後の100以上の高温域のCTEが低くなる。すなわち、短時間で温度変化しやすい100以上の高温域において、CTEが低くなる。この結果、本発明の樹脂組成物を用いて作製される熱硬化性フィルムの硬化物は、低温から高温まで変化する温度域全体に渡っても寸法変化が小さく、ヒートサイクル等の温度変化による割れや剥離などの欠陥が生じにくい。

なお、溶剤可溶性ポリイミドは、特開2012-162658号公報等に掲載されており、各種エポキシ樹脂と組み合わせてもよい旨記載されているが、これらの文献にはCTEに関する記載はない。

【0023】

(B)成分のアントラセン骨格を有するエポキシ樹脂は、エポキシ当量が160~220であることが好ましい。160未満だと硬くもろくなりやすく、220超だと、樹脂組成物を用いて作製される熱硬化性フィルムの低CTE化を図れないおそれがある。(B)成分のエポキシ樹脂は、エポキシ当量が170~190であることがより好ましい。

【0024】

本発明の樹脂組成物において、(A)成分の溶剤可溶性ポリイミド樹脂と、(B)成分のアントラセン骨格を有するエポキシ樹脂と、の配合割合(質量比)((A):(B))が、95:5~70:30であることが好ましい。95:5よりも(A)成分の溶剤可溶性ポリイミド樹脂が多い場合、B成分の効果による低いCTEが得られないおそれがある。一方、70:30よりも(B)成分のアントラセン骨格を有するエポキシ樹脂が多い場合、硬化物が硬く脆くなり、接着性、柔軟性、強靭性が損なわれるおそれがある。

両者の配合割合((A):(B))は、90:10~80:20であることがより好ましい。

【0025】

(C)硬化触媒

(C)成分の硬化触媒は、本発明の樹脂組成物を用いて形成される熱硬化性フィルムの硬化、より具体的には、(A)成分の溶剤可溶性ポリイミド樹脂と(B)成分のアントラセン骨格を有するエポキシ樹脂との硬化反応、および、(B)成分のアントラセン骨格を

10

20

30

40

50

有するエポキシ樹脂の硬化反応を促進する触媒である。

(C)成分の硬化触媒としては、アミン系硬化触媒、および、イミダゾール系硬化触媒が、硬化性が良好なことから好ましい。保存安定性が比較的良好的なことからイミダゾール系硬化触媒がより好ましい。

アミン系硬化触媒としては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プロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン等の芳香族アミン類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪族アミン類、その他N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

イミダゾール系硬化触媒としては、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、などが挙げられる。市販品としては、EH-2021、EH-5010S(商品名、株式会社ADEKA製)、EMI24、BMI12、IBMI12(商品名、三菱化学株式会社製)等が挙げられる。

#### 【0026】

(C)成分の含有量は、(C)成分として使用する硬化触媒の種類に応じて適宜選択する。(C)成分としてイミダゾール系硬化触媒を使用する場合は、(A)成分の溶剤可溶性ポリイミド樹脂および、(B)成分のアントラセン骨格を有するエポキシ樹脂の合計100質量部に対して0.1質量部以上5.0質量部以下であることが好ましく、0.5質量部以上3.0質量部以下であることがより好ましい。

(C)成分の含有量が少なすぎると、本発明の樹脂組成物を用いて作製される熱硬化性フィルムの硬化性が悪化し、接着性、強靱性、耐熱性が低下するおそれがある。一方、(C)成分の含有量が多すぎると本発明の樹脂組成物を用いて作製される熱硬化性フィルムのシェルライフが悪化するおそれがあり、また硬化物において樹脂本来の物性を損ね、接着性、強靱性、耐熱性が低下するおそれがある。

#### 【0027】

(D)無機フィラー

(D)成分の無機フィラーとしては、シリカ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、クレー、窒化ホウ素、窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、および、アルミナより選択される少なくとも一種が好ましく、低CTEの観点からシリカがより好ましい。また、本発明の樹脂組成物を用いて作製した熱硬化性フィルムについて、高周波領域での電気特性、具体的には、周波数1~100GHzの領域で低誘電率( )、および、低誘電正接(tan )が要求される場合、シリカ、および、中空シリカが好ましく、中空シリカがより好ましい。

#### 【0028】

(D)成分の無機フィラーは、平均粒径が20μm以下であることが、要求されるフィルム膜厚を30μmまで薄くできる理由から好ましく、15μm以下であることがより好ましい。

ここで、フィラーの形状は特に限定されず、球状、不定形、りん片状等のいずれの形態であってもよいが、分散性、塗布適正の観点から球状が望ましい。

本明細書において、平均粒径は、レーザー回折・散乱法によって測定した、体積基準での粒度分布における積算値50%での粒径である。平均粒径は、例えば、レーザー散乱回折法粒度分布測定装置：LS13320(ベックマンコールター社製、湿式)により測定できる。

#### 【0029】

(D)成分の無機フィラーとして、シランカップリング剤等で表面処理が施されたものを使用してもよい。表面処理が施された無機フィラーを使用した場合、無機フィラーの分散性、樹脂成分との濡れ性や接合性が向上することにより、硬化物の強靱性が向上する効果が期待される。

10

20

30

40

50

## 【0030】

本発明の樹脂組成物において、(D)成分の無機フィラーの含有量は、溶剤を除く本発明の樹脂組成物の全成分中、45体積%以上70体積%以下であることが好ましく、45体積%以上65体積%以下であることがより好ましく、47体積%以上55体積%以下であることが最も好ましい。

上述したように、本発明の樹脂組成物は、(A)成分の溶剤可溶性ポリイミド、および、(B)成分のアントラセン骨格を有するエポキシ樹脂を必須成分とすることにより、樹脂組成物を用いて作製される熱硬化性フィルムの硬化後のCTEをより低くすることができるため、従来の熱硬化性フィルムより無機フィラーの添加量を減らしても、従来の熱硬化性フィルムと同等のCTEを得ることができ、かつ、従来の熱硬化性フィルムより接着強度を向上させることができる。

また、無機フィラーの添加量を従来の熱硬化性フィルムと同程度にした場合、従来の熱硬化性フィルムと同等の接着強度を得ることができ、かつ、従来の熱硬化性フィルムよりCTEを低下させることができる。

## 【0031】

本発明の樹脂組成物は、さらに以下の成分を任意成分として含有してもよい。

## 【0032】

## (E)シランカップリング剤

本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物を用いて作製した熱硬化性フィルムの硬化後のピール強度を向上させるために、(E)成分としてシランカップリング剤を含有してもよい。

(E)成分のシランカップリング剤としては、メルカプト系シランカップリング剤、アミノ系シランカップリング剤、およびグリシジル系シランカップリング剤より選択される少なくとも一種を含むことが、樹脂組成物を用いて作製した熱硬化性フィルムのピール強度を向上させるのに好ましい。

## 【0033】

メルカプト系シランカップリング剤の具体例としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(商品名KBM803、信越化学工業株式会社製)、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン(商品名KBM802、信越化学工業株式会社製)が挙げられる。

アミノ系シランカップリング剤の具体例としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン(商品名KBM-602、信越化学工業株式会社製)、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(商品名KBM-603、信越化学工業株式会社製)、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(商品名KBM-903、信越化学工業株式会社製)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(商品名KBE-903、信越化学工業株式会社製)、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン(商品名KBE-9103、信越化学工業株式会社製)、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(商品名KBM573、信越化学工業株式会社製)が挙げられる。

グリシジル系シランカップリング剤の具体例としては、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン(商品名KBM-402、信越化学工業株式会社製)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(商品名KBM-403、信越化学工業株式会社製)、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン(商品名KBE-402、信越化学工業株式会社製)、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(商品名KBE-403、信越化学工業株式会社製)が挙げられる。

## 【0034】

(E)成分としてシランカップリング剤を含有させる場合、本発明に係る樹脂成分((A)成分及び(B)成分)と(後述する(F)成分を含有する場合は)(F)成分の合計100質量部に対し、0.1質量部以上5.0質量部以下であることが好ましく、0.3質量部以上3.0質量部以下であることがより好ましく、0.5質量部以上3.0質量部以下であることが最も好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0035】

## (F) 難燃剤

本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物を用いて作製した熱硬化性フィルムの硬化後の難燃性を向上させるために、(F)成分として難燃剤を含有してもよい。

(F)成分の難燃剤としては、リン系難燃剤、例えば、レゾルシノールビス-ジキシレニルホスフェート(商品名PX-200、大八化学工業株式会社製)等の芳香族縮合リン酸エステルや、ジエチルホスフィン酸アルミニウム(商品名Exolit OP935、クラリアントジャパン株式会社製)等のホスフィン酸金属塩や、メラミン系難燃剤、例えば、メラミンシアヌレート(商品名XS-MC-15、株式会社尾関製)等の公知の難燃剤を使用できる。

難燃剤を含有させる場合、(A)成分と(B)成分の合計を100質量部としたとき、30質量部以上150質量部以下であることが好ましく、50質量部以上120質量部以下であることがより好ましい。

## 【0036】

本発明の樹脂組成物は、上記(A)~(D)成分、および、必要に応じて添加する(E)成分、(F)成分、ならびに、その他の成分を含む原料を、有機溶剤に溶解又は分散させることにより、得ることができる。これらの原料の溶解又は分散等の装置としては、特に限定されるものではないが、加熱装置を備えた攪拌機、デゾルパー、プラネタリーミキサー、ライカイ機、3本ロールミル、ポールミル、ビーズミル等を使用することができる。また、これら装置を適宜組み合わせ使用してもよい。

## 【0037】

本発明の樹脂組成物は、以下に示す好適な特性を有している。

本発明の樹脂組成物は、その樹脂硬化物が十分な接着強度を有している。具体的には、樹脂硬化物は、JIS C6471に準拠して測定した銅箔粗化面に対するピール強度(180度ピール)が3.5N/cm以上あることが好ましく、より好ましくは4.5N/cm以上、さらに好ましくは7N/cm以上である。

## 【0038】

本発明の樹脂組成物は、その樹脂硬化物の線膨張係数(CTE)が低い。具体的には、後述する実施例に記載の手順で測定されるCTEが20ppm以下であることが好ましく、より好ましくは15ppm以下である。

## 【0039】

本発明の樹脂組成物は、その樹脂硬化物が高周波での誘電特性に優れていることが好ましい。具体的には、周波数1~100GHzの領域での誘電率( )が3.5以下であることが好ましく、3.0以下であることがより好ましい。また、周波数1~100GHzの領域での誘電正接(tan )が0.0050以下であることがより好ましく、0.0040以下であることがより好ましい。

## 【0040】

任意成分として難燃剤を添加した本発明の樹脂組成物は、その樹脂硬化物が難燃性に優れている。具体的には、UL94に基づく難燃性がVTM-0を満足する。

## 【0041】

本発明の熱硬化性フィルムは、上述の樹脂組成物により形成される。具体的には、樹脂組成物を、所望の支持体の少なくとも一面に塗布した後、乾燥することにより得られる。

支持体は、熱硬化性フィルムの製造方法における所望の形態により適宜選択され、特に限定されないが、例えば、銅、アルミニウム等の金属箔、ポリエステル、ポリエチレン等の樹脂のキャリアフィルム等が挙げられる。本発明の熱硬化性フィルムを、支持体から剥離したフィルムの形態として提供する場合、支持体は、シリコン化合物等の離型剤で離型処理されていることが好ましい。

## 【0042】

樹脂組成物を支持体に塗布する方法は、特に限定されないが、薄膜化・膜厚制御の点からはマイクログラビア法、スロットダイ法、ドクターブレード法が好ましい。スロットダ

10

20

30

40

50

イ法により、厚さが、例えば、5 ~ 500  $\mu\text{m}$ のフィルムを得ることができる。

【0043】

乾燥条件は、樹脂組成物に使用される有機溶剤の種類や量、塗布の厚み等に応じて、適宜、設定することができ、例えば、50 ~ 120 で、1 ~ 30分程度とすることができる。なお、フィルムは、所望のタイミングで、支持体から剥離することができる。

【0044】

上記の手順で得られるフィルムは、例えば、130 以上250 以下、好ましくは150 以上200 以下の温度で、30 ~ 180分間熱硬化させることができる。上記の手順で得られるフィルムを電気・電子用途の接着フィルムや層間接着フィルムとして使用する場合、上記硬化条件でプレス硬化させることが好ましい。

10

【0045】

上記の手順で得られるフィルムの厚さは、10  $\mu\text{m}$ 以上200  $\mu\text{m}$ 以下であると好ましく、フィルムの厚さが10  $\mu\text{m}$ 未満の場合、使用するフィラーの粒径がフィルムの厚さより大きくなり、絶縁性などの要求されるフィルム特性を得られなくなるおそれがある。フィルムの厚さは、15  $\mu\text{m}$ 以上150  $\mu\text{m}$ 以下であるとより好ましく、20  $\mu\text{m}$ 以上100  $\mu\text{m}$ 以下であると更に好ましい。

【0046】

樹脂硬化物が上述した特性を有する本発明の熱硬化フィルムは、電気・電子用途の接着フィルムや、層間接着フィルム、特に、使用環境が100 以上の高温になる場合がある用途に用いられる接着フィルムや層間接着フィルムに好適である。但し、本発明の熱硬化フィルムは上記以外の用途、たとえば、プリント配線板のカバーレイフィルムにも用いることができる。

20

【0047】

本発明の半導体装置は、半導体装置の構成要素の層間接着に本発明の樹脂組成物を用いたものである。具体的には、たとえば、電子部品と基板との層間接着などに本発明の樹脂組成物を用いたもの、または、電子部品を含む装置内に、本発明の樹脂組成物により形成される熱硬化性フィルム、を用いたものである。

【実施例】

【0048】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【0049】

(実施例1 ~ 12、比較例1 ~ 7)

下記表に示す配合で、各樹脂(A - 1, A - 2, A - 3, B - 1, B' - 1, B' - 2)、エラストマー(A')、溶解性の難燃剤(F - 1)、およびトルエンの所定量を容器に量り取り、加熱攪拌機を用いて加熱溶解し、室温まで冷却した後、そこに非溶解性の難燃剤(F - 2)、硬化触媒(C - 1)、フィラー(D - 1, D - 2)、シランカップリング剤(E - 1, E - 2, E - 3)の所定量を計り入れ、自転・公転式の攪拌機(マゼルスター(商品名)、倉敷紡績株式会社製)で3分間攪拌混合した後、ビーズミルを使用して分散を行い、トルエンで粘度調整して樹脂組成物を含む塗工液を調製した。

40

【0050】

樹脂組成物の作成時に使用した成分は以下の通り。

(A)成分：溶剤可溶性ポリイミド樹脂

(A - 1)：下記手順で合成した溶剤可溶性ポリイミド樹脂

攪拌機、分水器、温度計および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、市販の芳香族テトラカルボン酸二無水物(BisDA1000(商品名)、SABICジャパン株式会社製)65.0g、シクロヘキサノン266.5g、メチルシクロヘキサン44.4gを仕込み、溶液を60 まで加熱した。次いで、市販のダイマージアミン(PRIAMINE(商品名)1075、クローダジャパン株式会社製)43.7g、および、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン5.4gを滴下した後、140 で10時間かけてイミド化反

50

応させることにより、溶剤可溶性ポリイミド樹脂（A - 1）の溶液（不揮発分 29.5%）を得た。GPC 測定を行ったところ、数平均分子量（Mn）は 15000 であった。

（A - 2）：下記手順で合成した溶剤可溶性ポリイミド樹脂

（A - 1）と同様の反応容器に、市販の芳香族テトラカルボン酸二無水物（BTDT-UP（商品名）、エポニックジャパン株式会社製）210.0g、シクロヘキサノン 1008.0g、メチルシクロヘキサノール 201.6g を仕込み、溶液を 60℃ まで加熱した。次いで、市販のダイマージアミン（PRIAMINE（商品名）1075、クローダジャパン株式会社製）341.7g を滴下した後、140℃ で 10 時間かけてイミド化反応させた後、溶剤の減圧留去、および、トルエン置換を行うことにより、溶剤可溶性ポリイミド樹脂（A - 2）の溶液（不揮発分 30.1%）を得た。GPC 測定を行ったところ、数平均分子量（Mn）は 15000 であった。

10

（A - 3）：下記手順で合成した溶剤可溶性ポリイミド樹脂

（A - 1）と同様の反応容器に、市販の芳香族テトラカルボン酸二無水物（BTDA-PF（商品名）、エポニックジャパン株式会社製）190.0g、シクロヘキサノン 912.0g、メチルシクロヘキサノール 182.4g を仕込み、溶液を 60℃ まで加熱した。ついで、市販のダイマージアミン（PRIAMINE 1075（商品名）、クローダジャパン株式会社製）288.1g、および、市販のシリコーンジアミン（KF-8010（商品名）、信越化学工業株製）24.7g を滴下した後、140℃ で 10 時間かけてイミド化反応させることにより、ポリイミド樹脂の溶液（不揮発分 30.8%）を得た。GPC 測定を行ったところ、数平均分子量（Mn）は 14000 であった。

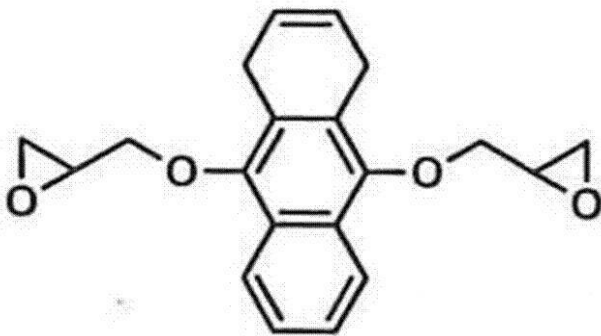
20

A'：エラストマー（SEEPS）、セプトン 4044（商品名）、株式会社クラレ製

（B）成分：アントラセン骨格を有するエポキシ樹脂

（B - 1）：JER YX 8800（商品名）、三菱化学株式会社製（下記式に示す構造）、エポキシ当量 180

【化 7】



30

（B'）成分：アントラセン骨格を持たないエポキシ樹脂

（B' - 1）：ピフェニル骨格を有するエポキシ樹脂、NC - 3000H（商品名）、日本化薬株式会社製、エポキシ当量 288

（B' - 2）：ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、HP - 6000（商品名）、DIC 株式会社製、エポキシ当量 250

40

（C）成分：硬化触媒

（C - 1）：イミダゾール系触媒、EH - 2021（商品名）、株式会社 ADEKA 製

（D）成分：無機フィラー

（D - 1）：中空シリカ、BA - 1（商品名）、日揮触媒化成株式会社製

（D - 2）：溶融シリカ、MP - 15EF（商品名）、株式会社龍森製

（E）成分：シランカップリング剤

（E - 1）：3 -メルカプトメチルジメトキシシラン、KBM - 802（商品名）、信越化学工業株式会社製

（E - 2）：N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、KBM - 573（商品名）、信越化学工業株式会社製

50

( E - 3 ) : 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、K B M - 4 0 3 ( 商品名 )、信越化学工業株式会社製

( F ) 成分 : 難燃剤

( F - 1 ) : レゾルシノールビス - ジキシレニルホスフェート、P X - 2 0 0 ( 商品名 )、大八化学工業株式会社製

( F - 2 ) : メラミンシアヌレート、X S - M C - 1 5 ( 商品名 )、株式会社尾関製

( F - 3 ) : ジエチルホスフィン酸アルミニウム、O P - 9 3 5 ( 商品名、クラリアントジャパン製 )

#### 【 0 0 5 1 】

上記の手順で作製した塗工液に対し、以下の評価を実施した。

10

##### 1 . ピール強度

得られた塗工液を、離型剤を施した  $50 \mu\text{m}$  厚の P E T フィルムを基材としこの上に、乾燥塗膜が  $25 \pm 5 \mu\text{m}$  の膜厚になるよう塗布機を用いて塗布し、 $80 \times 15 \text{min}$  間乾燥し、未硬化フィルムを作製した。このフィルムの基材を剥離し、フィルムの両面に銅箔を貼りあわせ、真空プレス機でプレス硬化 ( $200 \times 60 \text{分}$   $1 \text{MPa}$ ) したのち、 $10 \text{mm}$  幅にカットして試験片とし、オートグラフで銅箔を  $180^\circ$  方向に引きはがし、ピール強度を測定した。各  $N = 5$  の平均値を測定値とした。

##### 2 . 線膨張係数

1 . で得られた未硬化フィルムの基材を剥離し、これを重ね合わせて約  $300 \mu\text{m}$  の厚さにし、真空プレス機でプレス硬化 ( $200 \times 60 \text{min}$   $1 \text{MPa}$ ) したのち、 $20 \times 5 \text{mm}$  に裁断して試験片とし、T M A にて引張りモードで温度変化に対する変位を測定し線膨張係数を算出した。測定温度範囲は  $25 \sim 250$  とし、 $110 \sim 140$  の温度域内での線膨張係数を算出した。

20

##### 3 . 誘電率 ( )、誘電正接 ( t a n )

1 . で得られた未硬化フィルムを  $200 \times 60 \text{min}$  間硬化した後、基材を剥離し、 $130 \times 70 \text{mm}$  に裁断し、S P D R 法により誘電体共振周波数  $2 \text{GHz}$  にて、 $\epsilon'$ 、 $t a n \delta$  を測定した。

結果を下記表に示す。

#### 【 0 0 5 2 】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
成分	(A-1)	35.4	35.4	22.1	-	-	44.2
	(A-2)	8.8	8.8	22.1	44.2	44.2	-
	(A-3)	-	-	-	-	-	-
	(A <sup>′</sup> )	-	-	-	-	-	-
	(B-1)	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
	(B <sup>′</sup> -1)	-	-	-	-	-	-
	(B <sup>′</sup> -2)	-	-	-	-	-	-
	(C)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	(D-1)	137	137	137	137	137	137
	vol%	52	52	52	52	52	52
	(D-2)	-	-	-	-	-	-
	vol%						
	(E-1)	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0
	(E-2)	1.0	-	1.0	1.0	-	1.0
	(E-3)	-	1.0	-	-	-	-
	(F-1)	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0
	(F-2)	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	(F-3)	-	-	-	-	-	-
	溶剤(トルエン)		適宜	適宜	適宜	適宜	適宜
評価	銅箔180°ピール強度(N/cm)	5.9	5.0	6.1	6.7	5.0	5.5
	線膨張係数(ppm)	13	11	15	11	20	13
	$\epsilon$	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
	$\tan \delta$	0.0030	0.0028	0.0028	0.0027	0.0027	0.0030

10

20

【表 2】

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
成分	(A-1)	-	-	-	-	35.4	40.8
	(A-2)	41.6	46.8	44.2	80.0	-	10.2
	(A-3)	-	-	-	-	8.8	-
	(A <sup>′</sup> )	-	-	-	-	-	-
	(B-1)	10.4	5.2	7.8	20.0	7.8	9.0
	(B <sup>′</sup> -1)	-	-	-	-	-	-
	(B <sup>′</sup> -2)	-	-	-	-	-	-
	(C)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	(D-1)	137	137	-	-	137	137
	vol%	52	52			52	52
	(D-2)	-	-	337	337	-	-
	vol%			60	60		
	(E-1)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	(E-2)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	(E-3)	-	-	-	-	-	-
	(F-1)	36.0	36.0	36.0	-	36.0	-
	(F-2)	12.0	12.0	12.0	-	12.0	-
	(F-3)	-	-	-	-	-	40.0
	溶剤(トルエン)		適宜	適宜	適宜	適宜	適宜
評価	銅箔180°ピール強度(N/cm)	6.5	5.0	6.8	7.2	6.2	7.0
	線膨張係数(ppm)	10	20	15	18	13	13
	$\epsilon$	2.5	2.3	3.5	3.5	2.4	2.4
	$\tan \delta$	0.0035	0.0025	0.0038	0.0042	0.0030	0.0028

30

40

【表 3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
成分	(A-1)	44.2	44.2	44.2	-	44.2	-	-
	(A-2)	-	-	-	44.2	-	-	80.0
	(A-3)	-	-	-	-	-	-	-
	(A <sup>^</sup> )	-	-	-	-	-	42.3	-
	(B-1)	-	-	-	-	-	12.7	-
	(B <sup>^</sup> -1)	7.8	-	7.8	7.8	-	-	20.0
	(B <sup>^</sup> -2)	-	7.8	-	-	7.8	-	-
	(C)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.4	1.0
	(D-1)	166	166	137	151	137	193	-
	vol%	57	57	52	54	52	60	-
	(D-2)	-	-	-	-	-	-	337
	vol%	-	-	-	-	-	-	60
	(E-1)	1.0	1.0	1.0	-	1.0	0.5	1.0
	(E-2)	1.0	1.0	1.0	-	1.0	0.5	1.0
	(E-3)	-	-	-	-	-	-	-
	(F-1)	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	34.0	-
(F-2)	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	11.0	-	
(F-3)	-	-	-	-	-	-	-	
溶剤(トルエン)		適宜	適宜	適宜	適宜	適宜	適宜	適宜
評価	銅箔180°ピール強度(N/cm)	1.5	2.6	5.5	3.0	5.3	0.0	7.5
	線膨張係数(ppm)	14	14	25	20	23	38	25
	$\epsilon$	2.3	2.2	2.5	2.4	2.4	2.3	3.5
	$\tan \delta$	0.0026	0.0025	0.0029	0.0027	0.0030	0.0011	0.0041

10

20

実施例 1 ~ 12 はいずれも銅箔 180°ピール強度が 3.0 N/cm 以上であり、線膨張係数が 20 ppm 以下であった。なお、実施例 2 は、実施例 1 に対し、(E) 成分のシランカップリング剤を変えた実施例である。実施例 3 は、実施例 1 に対し、(A) 成分の溶剤可溶性ポリイミドの配合割合を変えた実施例である。実施例 4 は、(A) 成分の溶剤可溶性ポリイミドを 1 種のみ添加した実施例であり、実施例 6 は (A) 成分の溶剤可溶性ポリイミドを実施例 4 とは別の 1 種のみ添加した実施例である。実施例 5 は、実施例 4 に対し、(E) 成分のシランカップリング剤を添加しなかった実施例である。実施例 7, 8 は、実施例 4 に対し (B) 成分のアントラセン骨格を有するエポキシ樹脂の配合割合を変えた実施例である。実施例 9 は、実施例 4 に対し (D) 成分の無機フィラーの種類を変えた実施例である。実施例 10 は、実施例 9 に対し (F) 成分の難燃剤を添加しなかった実施例である。実施例 11 は、実施例 1 に対し (A) 成分の溶剤可溶性ポリイミドについて (A-2) を (A-3) に変えた実施例である。実施例 12 は、実施例 1 の (F) 成分の難燃剤を (F-3) の 1 種のみ添加し、かつその添加量を減量した実施例であり、このことにより銅箔 180°ピール強度が向上し、難燃性の低下はなく実施例 1 と同等であり、VTM-0 相当であった。(F) 成分の難燃剤として (F-3) を使用すると、他の難燃剤より添加量を減らしても難燃効果があるので、相対的に樹脂量を増やせ、接着強度の向上、あるいは (D) 成分の無機フィラーを増やせるので更なる低 CTE につながる。

30

比較例 1, 2 は、実施例 6 に対し (B) 成分のアントラセン骨格を有するエポキシ樹脂の代わりに、ピフェニル骨格を有するエポキシ樹脂 (B<sup>^</sup>-1)、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂 (B<sup>^</sup>-2) を使用した比較例であり、線膨張係数を調節する目的で (D) 成分の無機フィラーの配合割合を増やしたところ、銅箔 180°ピール強度が低下した。比較例 3 は、実施例 6 に対し (B) 成分のアントラセン骨格を有するエポキシ樹脂の代わりに、ピフェニル骨格を有するエポキシ樹脂 (B<sup>^</sup>-1)、を使用した比較例であり、(D) 成分の無機フィラーの配合割合を実施例 6 と同じにしたところ、線膨張係数が上昇した。比較例 4 は、実施例 5 に対し (B) 成分のアントラセン骨格を有するエポキシ樹脂の代わりに、ピフェニル骨格を有するエポキシ樹脂 (B<sup>^</sup>-1)、を使用した比較例であり、(D) 成分の無機フィラーの配合割合を 54 vol% まで増量したところ、実施例 5 に対して、CTE は同等となったが、銅箔 180°ピール強度が低下した。比較例 5 は、実施例 6 に対し (B) 成分のアントラセン骨格を有するエポキシ樹脂の代わりに、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂 (B<sup>^</sup>-2)、を使用した比較例であり、(D) 成分の無

40

50

機フィラーの配合割合を実施例 6 と同じにしたところ、線膨張係数が上昇した。比較例 6 は、実施例 1 に対し ( A ) 成分の溶剤可溶性ポリイミド樹脂の代わりにエラストマー ( S E E P S ) を添加した比較例であり、銅箔 180 °ピール強度が 0 N / c m であり、線膨張係数も上昇した。比較例 7 は、実施例 10 に対し ( B ) 成分のアントラセン骨格を有するエポキシ樹脂の代わりに、ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂 ( B ' - 1 )、を使用した比較例であり、線膨張係数が上昇した。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CD03X CM04W DE077 DE147 DE237 DF017 DG047 DJ017 DJ037 DJ047  
DK007 EN006 EN076 EU116 EX008 EX058 EX078 EX088 FA087 FB097  
FD017 FD130 FD146 GQ00 GQ05 GT00 HA05