

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580015687.5

[51] Int. Cl.

*C08G 73/10 (2006.01)*

*B32B 15/08 (2006.01)*

[43] 公开日 2007 年 4 月 25 日

[11] 公开号 CN 1954015A

[22] 申请日 2005.4.25

[21] 申请号 200580015687.5

[30] 优先权

[32] 2004.5.20 [33] JP [31] 150222/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/007766 2005.4.25

[87] 国际公布 WO2005/113645 日 2005.12.1

[85] 进入国家阶段日期 2006.11.16

[71] 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 渡边拓生

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 孙秀武 吴娟

权利要求书 3 页 说明书 35 页 附图 1 页

[54] 发明名称

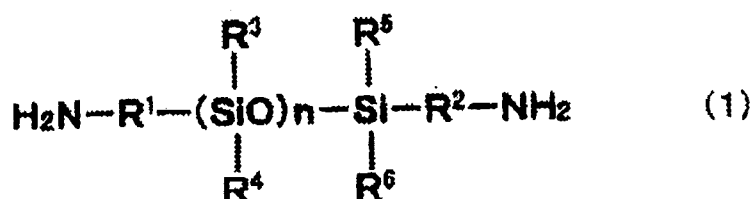
聚酰亚胺树脂、层压薄膜、带金属层的层压薄膜及半导体装置

[57] 摘要

本发明提供玻璃化转变温度为 200 ~ 320°C，以特定比例含有硅氧烷系二胺残基、苄系二胺残基和特定四羧酸二酐残基的聚酰亚胺树脂。本发明提供在有机溶剂中的可溶性高、具有优异耐热性的新型聚酰亚胺树脂组合物。另外，本发明提供粘合性、焊接耐热性高的层压薄膜以及带金属层的层压薄膜，提供使用了该带金属层的层压薄膜的可靠性高的半导体装置。

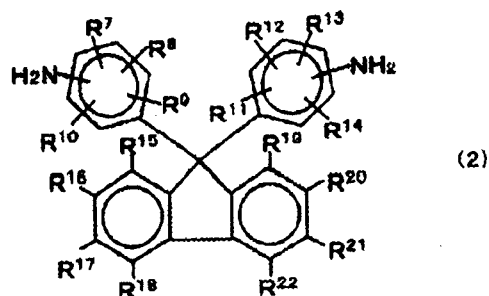
1. 一种聚酰亚胺树脂，至少含有酸二酐残基和二胺残基，其特征在于，玻璃化转变温度为 200~320℃，作为二胺残基含有通式(1)所示的硅氧烷系二胺残基和通式(2)所示的茆系二胺残基，在总二胺残基中含有 2~40 摩尔%的该硅氧烷系二胺残基、4~82 摩尔%的该茆系二胺残基，作为酸二酐残基含有选自通式(3)所示的四羧酸二酐和通式(4)所示四的羧酸二酐的至少 1 种酸二酐残基，

[化 1]



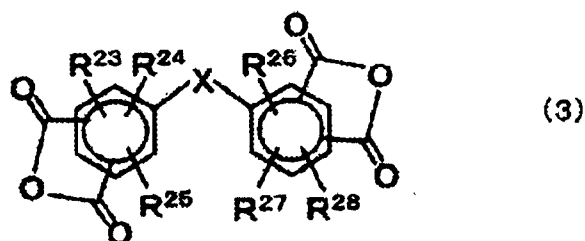
$n$  表示 1~30 的范围； $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  可分别相同或不同，表示低级亚烷基或亚苯基； $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$  可分别相同或不同，表示低级烷基、苯基或苯氧基；

[化 2]



$\text{R}^7 \sim \text{R}^{22}$  可分别相同或不同，选自氢原子、碳原子数 1~30 的烷基、碳原子数 1~30 的烷氧基、卤素、羟基、羧基、磺基、硝基和氰基；

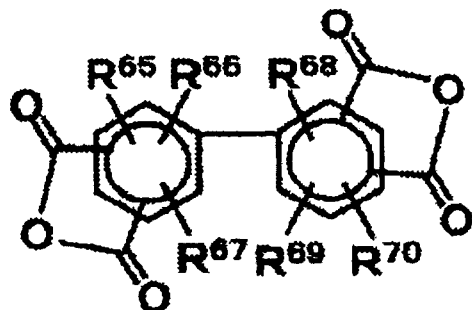
[化 3]



$X$  选自 O、CO、S、SO、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  及  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ； $\text{R}^{23} \sim \text{R}^{28}$  可

分别相同或不同，选自氢原子、碳原子数 1~30 的烷基、碳原子数 1~30 的烷氧基、卤素、羟基、羧基、磺基、硝基和氰基；

[化 4]

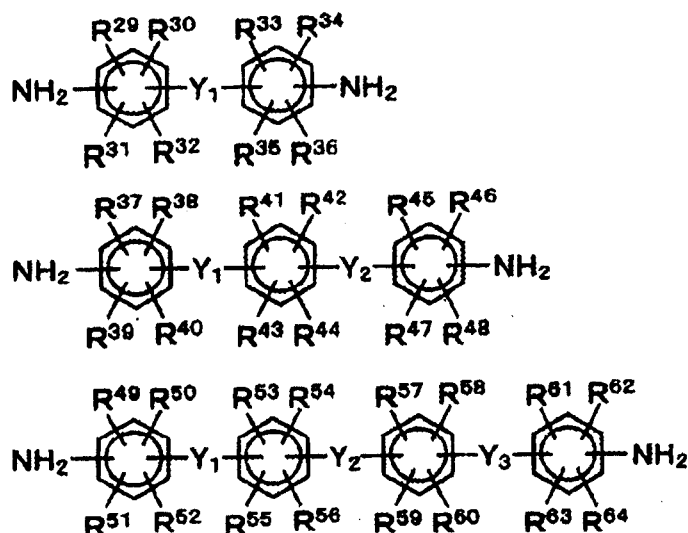


$R^{65} \sim R^{70}$  可分别相同或不同，选自氢原子、碳原子数 1~30 的烷基、碳原子数 1~30 的烷氧基、卤素、羟基、羧基、磺基、硝基和氰基。

2. 如权利要求 1 所述的聚酰亚胺树脂，其特征在于，通式 (3) 所示的四羧酸二酐的 X 为 O。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的聚酰亚胺树脂，其特征在于，作为聚酰亚胺树脂的二胺残基，进一步含有选自通式 (5) 所示的芳香族二胺中的 1 种以上的芳香族二胺残基，

[化 5]



$Y_1 \sim Y_3$  可相同也可不同，选自 O、CO、S、SO、SO<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>； $R^{29} \sim R^{64}$  可相同也可不同，选自氢原子、碳原子数 1~30 的烷基、碳原子数 1~30 的烷氧基、卤素、羟基、羧基、磺基、硝基

和氰基。

4. 一种聚酰亚胺树脂溶液，其特征在于，含有权利要求 1~3 中的任一项所述的聚酰亚胺树脂和有机溶剂，所述有机溶剂为选自 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N,N',N'-四甲基脲、二甲基亚砜、 $\gamma$ -丁内酯和乳酸乙酯中的至少 1 种。

5. 一种层压薄膜，其是在耐热性绝缘薄膜的至少一面上层压有耐热性树脂层的层压薄膜，其特征在于，耐热性树脂层含有权利要求 1~3 中的任一项所述的聚酰亚胺树脂。

6. 一种带金属层的层压薄膜，其中，在权利要求 5 所述的层压薄膜的耐热性树脂层侧层压有金属层。

7. 一种半导体装置，其使用了权利要求 6 所述的带金属层的层压薄膜。

## 聚酰亚胺树脂、层压薄膜、带金属层的层压薄膜及半导体装置

### 技术领域

本发明涉及新型的聚酰亚胺树脂。更详细地说，涉及能够溶解在有机溶剂中、耐热性优异、在液晶取向膜、封止剂、保护膜、多层基板用粘合剂、软性印刷电路板（FPC）用粘合剂等电子工业领域中广泛使用的聚酰亚胺树脂。

### 背景技术

由四羧酸二酐和二胺的反应得到的聚酰亚胺树脂具有优异的耐热性、耐溶剂性，因此在电子工业领域中被广泛使用。

在 FPC 用基材上广泛使用“3 层型层压”品，其在聚酰亚胺薄膜等具有可挠性的耐热性绝缘薄膜上介由含有环氧系树脂、酚醛系树脂、丙烯酸系树脂、丁二烯系树脂等的粘合剂层粘贴有铜箔。但是，

“3 层型层压”品由于用在粘合剂层中的树脂的耐热性弱于聚酰亚胺薄膜，因此如果用于加热 IC（半导体芯片）的粘合中需要 300~400℃ 热度的 COF（复晶薄膜）用途、具有高温加压工序的多层软基片（多层软性基板）用途中，则引起粘合剂层的热分解等，布线严重地沉降在粘合剂层中，发生断线等问题。另外，由于上述树脂中含有杂质离子，因此还有绝缘可靠性降低的问题。

近年来，关于“3 层型层压”品，提出了在聚亚胺基底膜的表面层压有作为粘合剂层的热塑性聚酰亚胺树脂的多层薄膜上，将铜箔等金属箔在 300℃ 以上的高温下加热压粘而层压了的 FPC 用基板（参照专利文献 1）。由于该 FPC 用基板具有高的耐热性，因此能够用在 COF 用途、多层软基片用途中，但在聚酰亚胺薄膜上层压热塑性聚酰亚胺树脂时，涂布作为热塑性聚酰亚胺树脂前体的聚酰胺酸溶液，加热处理，将聚酰胺酸转变为聚亚胺，因此必需在粘贴铜箔之前连续进行高温下的加热处理，在生产成本上有问题。

另一方面，提出了通过在粘合剂层中使用可溶于有机溶剂的可溶性聚酰亚胺树脂，可省去粘合剂层层压后的加热处理工序，并使用硅氧烷系二胺作为二胺成分的可溶性聚亚胺（参照专利文献 2）。如果聚

酰亚胺树脂主链中的硅氧烷成分变多，则在溶剂中的可溶性提高，但由于聚酰亚胺树脂的玻璃化转变温度变低，因此在 IC 的粘合、高温加压中会发生布线沉降在粘合剂层中等损害耐热性的问题。

另外提出了使用在二胺成分中具有茛骨架的二胺、具有高玻璃化转变温度的可溶性聚亚胺（参照专利文献 3）。但是，由于在聚酰亚胺树脂的侧链上具有茛骨架，因此在有剂溶剂中的可溶性提高，但如果二胺成分仅是具有茛骨架的二胺，则树脂的玻璃化转变温度达到 350℃ 以上，作为 FPC 用粘合剂层使用时，有粘合性降低的问题。另外，即便少量添加玻璃化转变温度也变高，因此为了调整玻璃化转变温度而并用脂肪族二胺，但如果添加了脂肪族二胺，则所得聚酰亚胺树脂容易热分解，因此在耐热性上具有问题，

另外，提出了在酸成分中使用二苯砜四羧酸二酐和/或乙二醇双偏苯三酸酐酯、在二胺成分中使用芳香族二胺和硅氧烷系二胺的可溶性聚亚胺（例如参照专利文献 4）。但是，在 FPC 用途中，粘合性、焊接耐热性等特性不充分。

专利文献 1: 日本特开 2002-114848 号公报（第 6-8 页）

专利文献 2: 日本特开平 1-121325 号公报（第 2-6 页）

专利文献 3: 日本特开平 5-39363 号公报（第 4-6 页）

专利文献 4: 日本特开平 9-67559 号公报（第 3-19 页）

## 发明内容

### 发明预解决的技术问题

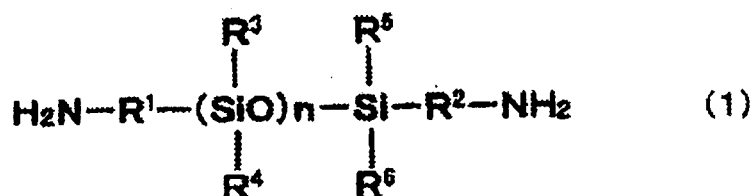
鉴于上述状况，本发明的目的在于提供在有机溶剂中的可溶性高、耐热性良好的新型聚酰亚胺树脂。本发明的其他目的在于提供粘合性和焊接耐热性高的层压薄膜和带金属层的层压薄膜。另外，本发明的其他目的在于提供可靠性高的半导体装置。

### 用于解决技术问题的方法

本发明为至少含有酸二酐残基和二胺残基的聚酰亚胺树脂，玻璃化转变温度为 200~320℃，作为二胺残基含有通式（1）所示的硅氧烷系二胺残基和通式（2）所示的茛系二胺残基，总二胺残基中含有 2~40 摩尔%的该硅氧烷系二胺残基、4~82 摩尔%的该茛系二胺残基；作为酸二酐残基，含有选自通式（3）所示四羧酸二酐和通式（4）所示

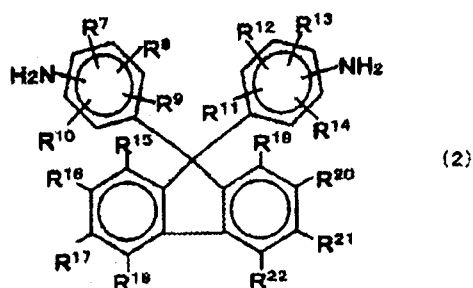
四羧酸二酐中的至少 1 种的酸二酐残基。

[化 1]



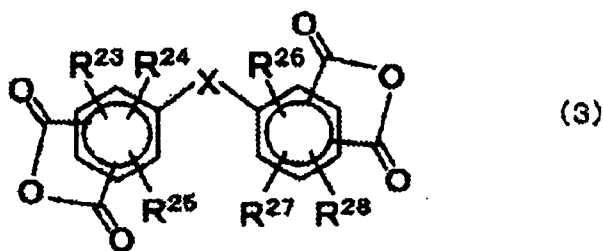
( $n$  表示 1~30 的范围。  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  可分别相同或不同，表示低级亚烷基或亚苯基。  $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$  可分别相同或不同，表示低级烷基、苯基或苯氧基。)

[化 2]



( $\text{R}^7 \sim \text{R}^{22}$  可分别相同或不同，选自氢原子、碳原子数 1~30 的烷基、碳原子数 1~30 的烷氧基、卤素、羟基、羧基、磺基、硝基和氰基。)

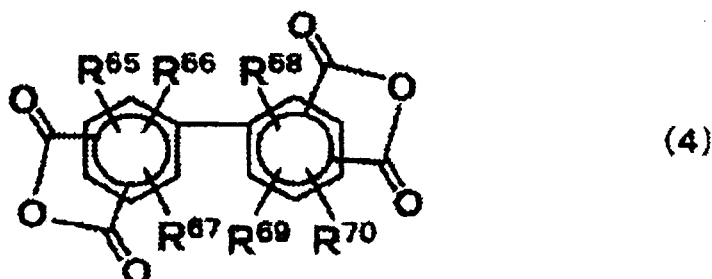
[化 3]



( $X$  选自  $\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{SO}$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ;  $\text{R}^{23} \sim \text{R}^{28}$  可分别相同或不同，选自氢原子、碳原子数 1~30 的烷基、碳原子数 1~30

的烷氧基、卤素、羟基、羧基、磺基、硝基和氰基。)

[化 4]



( $R^{65} \sim R^{70}$  可分别相同或不同, 选自氢原子、碳原子数 1~30 的烷基、碳原子数 1~30 的烷氧基、卤素、羟基、羧基、磺基、硝基和氰基。)

#### 发明的效果

通过本发明, 能够得到在有机溶剂中具有充分可溶性、耐热性良好的新型聚酰亚胺树脂。另外, 利用在耐热性绝缘薄膜上层压有该聚酰亚胺树脂的层压薄膜、进而在该层压薄膜上层压有金属层的带金属层的层压薄膜, 能够得到具有高粘合性和高焊接耐热性的层压薄膜。而且, 本发明的带金属层的层压薄膜在机械耐热性上也优异, 在 IC 的粘合、高温加压等高温下对树脂施加压力的工序中, 树脂的变形小, 因此能够提供可靠性高的半导体装置。

#### 附图说明

图 1 为显示可在本发明中使用的辊层压机一形态的概要图。

图 2 为显示可在本发明中使用的辊层压机其他形态的概要图。

图 3 为显示可在本发明中使用的辊层压机其他形态的概要图。

图 4 为显示可在本发明中使用的辊层压机其他形态的概要图。

#### 符号说明

1 加热辊 (上)

2 加热辊 (下)

3 金属箔缠绕展开辊



- 4 层压薄膜展开辊
- 5 制品缠绕辊
- 6 保护薄膜展开辊
- 7 保护薄膜缠绕辊
- 8 金属箔
- 9 层压薄膜
- 10 保护薄膜

#### 具体实施方式

本发明的聚酰亚胺树脂为在有机溶剂中可溶的可溶性聚酰亚胺树脂。以下，可溶性是指在有机溶剂中可溶的意思。本发明中，有机溶剂中可溶是指聚酰亚胺树脂以5重量%以上、优选10重量%以上、进一步优选15重量%以上的固体成分浓度溶解在有机溶剂中。

由于本发明的聚酰亚胺树脂优选作为FPC用的粘合剂层等使用，因此聚酰亚胺树脂的玻璃化转变温度为200~320℃，优选为220~300℃，进一步优选为240~280℃的范围。如果玻璃化转变温度在该范围，则在高温下向树脂施加压力的工序中，树脂的变形小且粘合性高，因此作为FPC用粘合剂层等使用时，能够提供可靠性高的半导体装置。

本发明的粘合性以在层压薄膜上层压金属层后立刻测定的常态下的粘合力进行评价。常态下的粘合力优选为6N/cm以上，更优选为8N/cm以上，进一步优选为10N/cm。粘合力如下测定，即使用在耐热性绝缘薄膜上层压含有上述聚酰亚胺树脂的耐热性树脂层，进而在该耐热性树脂层上层压有金属层的带金属层的层压薄膜进行测定。将带金属层的层压薄膜的金属层蚀刻成线宽50μm~2mm的图案，测定在相对于层压薄膜成90度的方向上以50mm/分的速度剥离该金属层时的剥离强度，将其值作为粘合力。测定的时候，进行耐热性绝缘薄膜/耐热性树脂层间的剥离、金属层/耐热性树脂层间的剥离、耐热性树脂层内的凝聚破坏中的任一个，或者将它们复合后剥离，但一般都在粘合性最弱的部分处进行剥离。

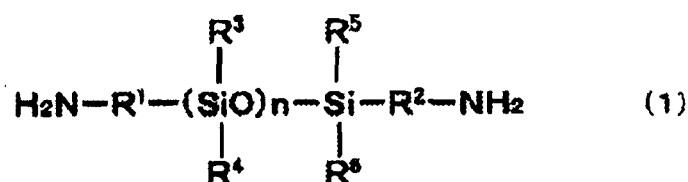
本发明的焊接耐热性测定带金属层的层压薄膜在吸湿后的焊接耐热性。将带金属层的层压薄膜在40℃/90%RH的条件下放置1~240小时使其吸湿后，浮在设定为规定温度的焊锡浴中1分钟，目测观察是

否有外观变化，将无外观变化时的最高焊锡浴温度作为焊接耐热性的值。应说明的是，这里所谓的外观变化是指金属层的膨胀或耐热性树脂层的变色等。

本发明中，焊接耐热性优选为 240℃ 以上，更优选为 260℃ 以上，进一步优选为 280℃ 以上。

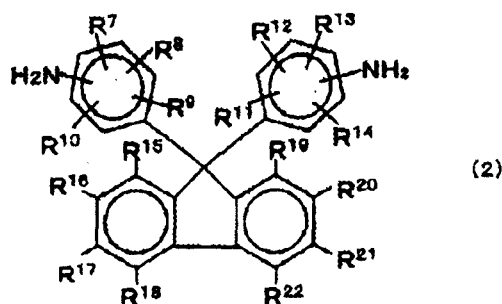
本发明中，在深入研究聚酰亚胺树脂的组成时发现，作为二胺残基并用通式 (1) 所示的硅氧烷系二胺残基和通式 (2) 所示的茛系二胺残基，并且，在总二胺残基中，以 2~40 摩尔%、优选 6~36 摩尔%、进一步优选 9~32 摩尔% 的范围含有硅氧烷系二胺的残基，以 4~82 摩尔%、优选 8~76 摩尔%、更优选 16~72 摩尔% 的范围含有茛系二胺的残基，由此能够得到具有上述特性的新型可溶性聚酰亚胺树脂。

[化 5]



(n 表示 1~30 的范围。R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 可分别相同或不同，表示低级亚烷基或亚苯基。R<sup>3</sup>~R<sup>6</sup> 可分别相同或不同，表示低级烷基、苯基或苯氧基。)

[化 6]



(R<sup>7</sup>~R<sup>22</sup> 可分别相同或不同，选自氢原子、碳原子数 1~30 的烷基、碳原子数 1~30 的烷氧基、卤素、羟基、羧基、磺基、硝基和氰基。)

应说明的是,在通式(1)中,低级亚苯基和低级烷基分别指碳原子数1~30的亚烷基和碳原子数1~30的烷基。

如果通式(1)所示的硅氧烷系二胺使用长链物质,则反应性变差,因此聚合物的聚合度降低、耐热性等恶化,因而不优选。通式(1)中n的数为1~30、优选1~15、进一步优选1~5的范围。

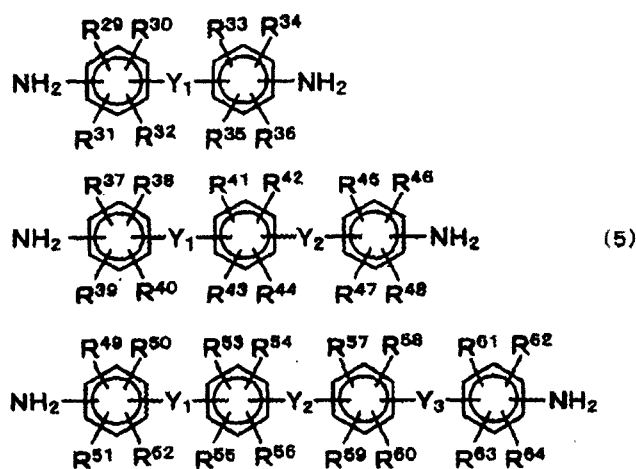
作为通式(1)所示的硅氧烷系二胺的具体例子,可以举出1,1,3,3-四甲基-1,3-双(4-氨基苯基)二硅氧烷、1,1,3,3-四苯氧基-1,3-双(4-氨基乙基)二硅氧烷、1,1,3,3,5,5-六甲基-1,5-双(4-氨基苯基)三硅氧烷、1,1,3,3-四苯基-1,3-双(2-氨基乙基)二硅氧烷、1,1,3,3-四苯基-1,3-双(3-氨基丙基)二硅氧烷、1,1,5,5-四苯基-3,3-二甲基-1,5-双(3-氨基苯基)三硅氧烷、1,1,5,5-四苯基-3,3-二甲基-1,5-双(4-氨基丁基)三硅氧烷、1,1,5,5-四苯基-3,3-二甲氧基-1,5-双(5-氨基戊基)三硅氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-双(2-氨基乙基)二硅氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-双(3-氨基丙基)二硅氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-双(4-氨基丁基)二硅氧烷、1,3-二甲基-1,3-二甲氧基-1,3-双(4-氨基丁基)二硅氧烷、1,1,5,5-四甲基-3,3-二甲氧基-1,5-双(2-氨基乙基)三硅氧烷、1,1,5,5-四甲基-3,3-二甲氧基-1,5-双(4-氨基丁基)三硅氧烷、1,1,5,5-四甲基-3,3-二甲氧基-1,5-双(5-氨基戊基)三硅氧烷、1,1,3,3,5,5-六甲基-1,5-双(3-氨基丙基)三硅氧烷、1,1,3,3,5,5-六乙基-1,5-双(3-氨基丙基)三硅氧烷、1,1,3,3,5,5-六丙基-1,5-双(3-氨基丙基)三硅氧烷等。上述硅氧烷系二胺可单独使用,也可混合2种以上使用。

作为通式(2)所示的苄系二胺的具体例子,可以举出9,9-双(4-氨基苯基)苄、9,9-双(3-氨基苯基)苄、9,9-双(3-甲基-4-氨基苯基)苄、9,9-双(3,5-二甲基-4-氨基苯基)苄、9,9-双(3-甲氧基-4-氨基苯基)苄、9,9-双(4-氨基苯基)苄-4-羧酸、9,9-双(4-氨基苯基)苄-4-甲基、9,9-双(4-氨基苯基)苄-4-甲氧基、9,9-双(4-氨基苯基)苄-4-乙基、9,9-双(4-氨基苯基)苄-4-砜、9,9-双(4-氨基苯基)苄-3-羧酸、9,9-双(4-氨基苯基)苄-3-甲基等。上述苄系二胺可单独使用,也可混合2种以上使用。

本发明的聚酰亚胺树脂中,除了硅氧烷系二胺和苄系二胺之外,如果含有选自通式(5)所示的芳香族二胺的1种以上芳香族二胺残基,

则容易将聚酰亚胺树脂的玻璃化转变温度调整到本发明适当范围内，因此是优选的。进而，当将该聚酰亚胺树脂使用在层压于耐热性绝缘薄膜上的层压薄膜中时，或者使用在将金属层层压于该层压薄膜的耐热性树脂层上的带金属层的层压薄膜中时，能够得到高粘合性和焊接耐热性，因此是优选的。

[化 7]



( $Y_1 \sim Y_3$ 可相同也可不同，选自 O、CO、S、SO、SO<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>； $R^{29} \sim R^{64}$ 可相同也可不同，选自氢原子、碳原子数 1~30 的烷基、碳原子数 1~30 的烷氧基、卤素、羟基、羧基、磺基、硝基和氰基。)

通式 (5) 所示的芳香族二胺的残基含量占总二胺残基的 0.1~94 摩尔%、优选为 0.5~70 摩尔%、进一步优选为 1~50 摩尔%。如果含量达到 94 摩尔%以上，则聚酰亚胺树脂在有机溶剂中的可溶性等降低。

作为通式 (5) 所示的芳香族二胺的具体例子，可以举出 4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基硫醚、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、2,2'-双[4-(4-

氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]甲烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]甲烷、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷等,这些芳香族二胺可单独使用,也可混合2种以上使用。

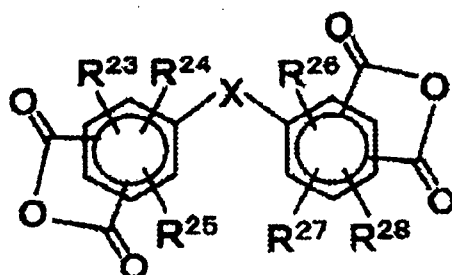
上述通式(5)所示的芳香族二胺中,优选使用4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯。

本发明中,除了上述二胺以外,还可以在不损害其有机溶剂可溶性、耐热性等特性的程度下使其含有包含其他脂肪族二胺、环状烃的脂环式二胺、芳香族二胺。

作为其具体例可以举出1,3-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、4,4'-亚甲基双(环己胺)、3,3'-亚甲基双(环己胺)、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基、对苯二胺、间苯二胺、2,5-二氨基甲苯、2,4-二氨基甲苯、3,5-二氨基安息香酸、2,6-二氨基安息香酸、2-甲氧基-1,4-苯二胺、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、3,4'-二氨基苯甲酰苯胺、3,3'-二氨基苯甲酰苯胺、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、联苯胺、2,2'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、2,4-二氨基吡啶、2,6-二氨基吡啶、1,5-二氨基萘、2,7-二氨基茛、对氨基苄胺、间氨基苄胺、1,3-双[3-(4-氨基苯氧基)苯氧基]苯、1,3-双[3-(3-氨基苯氧基)苯氧基]苯等。

优选本发明的可溶性聚酰亚胺树脂中至少含有1种在分子内具有如通式(3)所示的弯曲结构的四羧酸二酐残基。优选其含量占总四羧酸二酐残基中的40摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上。

## [化 8]



(X 选自 O、CO、S、SO、SO<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; R<sup>23</sup> ~ R<sup>28</sup> 可相同也可不同, 选自氢原子、碳原子数 1 ~ 30 的烷基、碳原子数 1 ~ 30 的烷氧基、卤素、羟基、羧基、磺基、硝基和氰基。)

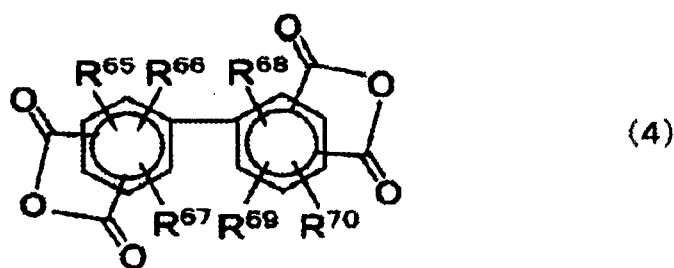
如果含有通式 (3) 所示的四羧酸二酐残基, 则聚酰亚胺树脂的有机溶剂可溶性良好, 而且对于层压有聚酰亚胺树脂的层压薄膜及在该层压薄膜上层压有金属箔的带金属层的层压薄膜而言, 得到高的粘合性。

作为通式 (3) 所示四羧酸二酐的具体例子, 可以举出 3, 3', 4, 4'-二苯基醚四羧酸二酐、2, 3, 3', 4'-二苯基醚四羧酸二酐、2, 3, 3', 4'-二苯基醚四羧酸二酐、2, 2', 3, 3'-二苯基醚四羧酸二酐、3, 3', 4, 4'-二苯基甲酮四羧酸二酐、2, 2', 3, 3'-二苯基甲酮四羧酸二酐、2, 3, 3', 4'-二苯基甲酮四羧酸二酐、3, 3', 4, 4'-二苯基亚砷四羧酸二酐、3, 3', 4, 4'-二苯基硫醚四羧酸二酐、3, 3', 4, 4'-二苯基亚甲基四羧酸二酐、4, 4'-亚异丙基双邻苯二甲酸酐、4, 4'-(六氟亚异丙基)双邻苯二甲酸酐等。上述四羧酸二酐可单独使用, 也可混合 2 种以上使用。

在上述通式 (3) 所示的四羧酸二酐中, 优选使用 3, 3', 4, 4'-二苯基醚四羧酸二酐、2, 3, 3', 4'-二苯基醚四羧酸二酐、2, 2', 3, 3'-二苯基醚四羧酸二酐等 X 为 O 的四羧酸二酐。

另外, 优选在本发明的可溶性聚酰亚胺树脂中含有至少 1 种的具有通式 (4) 所示的联苯骨架的四羧酸二酐残基。其含量占总四羧酸二酐残基中优选为 30 摩尔%以上、更优选为 50 摩尔%以上、进一步优选为 70 摩尔%以上。

## [化 9]



( $R^{65} \sim R^{70}$ 可相同也可不同,选自氢原子、碳原子数1~30的烷基、碳原子数1~30的烷氧基、卤素、羟基、羧基、磺基、硝基和氰基。)

通过含有通式(4)所示的四羧酸二酐残基,聚酰亚胺树脂的有机溶剂可溶性良好,而且对于层压有聚酰亚胺树脂的层压薄膜及在该层压薄膜上层压有金属箔的带金属层的层压薄膜而言,能够提高焊接耐热性。

作为通式(4)所示的四羧酸二酐的具体例子,可以举出3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐、2,3,3',4'-联苯基四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯基四羧酸二酐、2,2'-二甲基-3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐、5,5'-二甲基-3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐等。上述四羧酸二酐可单独使用,也可混合2种以上使用。

本发明中,如果共聚通式(3)所示的四羧酸二酐和通式(4)所示的四羧酸二酐来使用,则能够提高粘合性和焊接耐热性两者,因此更为优选。此时的共聚比为9:1~1:9,优选为4:1~1:4,进一步优选为7:3~3:7。此时,通式(3)所示的四羧酸二酐残基和通式(4)所示的四羧酸二酐残基的总含量在总四羧酸二酐残基中优选为40摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上。

本发明的可溶性聚酰亚胺树脂中,除了上述四羧酸二酐之外,还可以在不损害其有机溶剂可溶性、耐热性等特性的程度下含有其它四羧酸二酐。其具体例子可以举出苯均四酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯基砒四羧酸二酐、3,4,9,10-四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、3,3'',4,4''-对三联苯四羧酸二酐、3,3'',4,4''-间三联苯四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、1,2,7,8-菲四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环

戊基醋酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,3,5-环戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-双环己烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧化-3-咪喃基)-萘并[1,2-C]咪喃-1,3-二酮等。

在制造本发明的聚酰亚胺树脂时，四羧酸/二胺的摩尔比通常设为100/100，但在树脂溶液的粘度过高时，优选在100/100~95或100~95/100的范围内破坏四羧酸/二胺的摩尔平衡来进行调整，使得树脂溶液粘度进入到涂布性等没有问题的范围内。但是，如果破坏了摩尔平衡，则树脂分子量降低而形成的膜或成形体的机械强度变低，例如作为带金属层的层压薄膜的粘合剂层使用时，有与金属层或耐热性绝缘薄膜的粘合性也变低的倾向，因此优选在粘合性不变弱的范围内调整摩尔比。

当使四羧酸或二胺的任一个过量时，还可以用酸成分或胺成分等封端剂将聚合物链末端封闭。作为酸成分的封端剂优选使用安息香酸、邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、苯胺等二羧酸或其酸酐。作为胺成分的封端剂优选使用单胺。此时，优选把含有酸成分或胺成分的封端剂的四羧酸成分的酸当量和胺成分的胺当量设为等摩尔。

合成本发明可溶性聚酰亚胺树脂的方法没有特别限制。例如可以使用热亚胺化法、化学亚胺化法、二异氰酸酯法等公知的方法。

对于热亚胺化法而言，首先在有机溶剂中、于室温~100℃下搅拌四羧酸二酐和二胺1~100小时进行聚合，形成聚酰胺酸。其后将温度提高到120~300℃搅拌1~100小时，将聚酰胺酸加热脱水，转变为聚酰亚胺。此时，也可以在反应溶液中添加甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯等，使在亚胺化反应中产生的水与这些溶剂共沸来除去。

对于化学亚胺化法而言，在有机溶剂中、于室温~200℃下添加醋酸酐、三氟醋酸酐、对羟基苯基醋酸等亚胺化催化剂和吡啶、甲基吡啶、咪唑、喹啉、三乙胺等使四羧酸二酐和二胺反应。也可以单独使用亚胺化催化剂。

对于二异氰酸酯法而言，在有机溶剂中、于80~300℃下加热四羧酸二酐和取代二胺的二异氰酸酯而使其发生反应，则随着二氧化碳的脱离，在一定阶段形成聚酰亚胺。

在合成本发明可溶性聚酰亚胺树脂时使用的溶剂可以举出N-甲基



-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基己内酰胺等胺系极性溶剂， $\beta$ -丙内酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\gamma$ -己内酯、 $\epsilon$ -己内酯等内酯系极性溶剂，N,N,N',N'-四甲基脲、二甲基亚砷、乳酸乙酯、乳酸丁酯、苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、甲基卡必醇、乙基卡必醇、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚等。这些溶剂可单独使用，也可混合2种以上使用。

合成时的聚酰亚胺浓度为5~60重量%，优选为10~40重量%。

通过上述方法得到的聚酰亚胺溶液可原样使用或者注入到水、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、甲苯、二甲苯等不良溶剂中使聚酰亚胺粉末析出。这些不良溶剂的使用量没有特别限制，使用合成时所用溶剂的5~100倍，优选10~50倍。将析出的聚酰亚胺粉末进行过滤、洗涤、干燥。

本发明中，将所得聚酰亚胺粉末再次溶解在有机溶剂中，可以作为聚酰亚胺溶液使用。作为此时所用的有机溶剂可以举出N-甲基-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基己内酰胺等酰胺系极性溶剂， $\beta$ -丙内酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\gamma$ -己内酯、 $\epsilon$ -己内酯等内酯系极性溶剂，N,N,N',N'-四甲基脲、二甲基亚砷、乳酸乙酯、乳酸丁酯、苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、甲基卡必醇、乙基卡必醇、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二噁烷、四氢呋喃、乙腈、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、乙二醇一甲醚乙酸酯、乙二醇一乙醚乙酸酯等，这些溶剂可单独使用，也可混合2种以上使用。

本发明中优选使用选自N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N,N',N'-四甲基脲、二甲基亚砷、 $\gamma$ -丁内酯和乳酸乙酯中的至少1种作为溶剂。

本发明的聚酰亚胺树脂还可以在不损害本发明效果的范围内添加其他树脂或填充材料作为组合物使用。作为其他树脂可以举出丙烯酸系树脂、丙烯腈系树脂、丁二烯系树脂、尿烷系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚酰胺酰亚胺系树脂、环氧系树脂、酚醛系树脂等耐热性高分子树脂。填充材料可以举出有机或无机微粒子、填充物等。

微粒子、填充物的具体例子可以举出二氧化硅、氧化铝、氧化钛、石英粉、碳酸镁、碳酸钾、硫酸钡、云母、滑石等。

本发明的聚酰亚胺树脂可以在以液晶取向膜、封止剂、保护膜、多层基板用粘合剂、FPC用粘合剂等电子工业领域为代表的领域中所有领域中使用，特别优选作为FPC用粘合剂使用。作为FPC用粘合剂使用时，作为形成有耐热性树脂层的层压薄膜、或者作为在该层压薄膜的耐热性树脂层上进一步形成有金属层的带金属层的层压薄膜来使用，其中，所述耐热性树脂层在耐热性绝缘薄膜的一面或两面含有本发明的聚酰亚胺树脂并作为粘合剂层发挥作用。在本发明层压薄膜或带金属层的层压薄膜中使用的耐热性绝缘薄膜是含有耐热性高分子的薄膜。作为优选的耐热性高分子，可以举出芳香族聚酰亚胺系树脂、聚苯硫醚系树脂、芳香族聚酰亚胺系树脂、聚酰胺酰亚胺系树脂、芳香族聚酯系树脂等，具体制品可以举出Du Pont Toray(株)生产的“KAPTON(注册商标)”、宇部兴产(株)生产的“UPILEX(注册商标)”、钟渊化学工业(株)生产的“アピカル(注册商标)”、TORAY(株)“MICTRON(注册商标)”、(株)KURARAY生产的“VECSTAR(注册商标)”等。其中，特别优选使用芳香族聚亚胺系树脂。

耐热性绝缘薄膜的厚度没有特别限定，优选为3~150 $\mu\text{m}$ ，更优选为5~75 $\mu\text{m}$ ，特别优选为10~50 $\mu\text{m}$ 。其原因为，如果低于3 $\mu\text{m}$ ，则作为支撑体的强度往往不足；另一方面，如果超过150 $\mu\text{m}$ ，则往往柔软性下降、弯曲变得困难。

在本发明中使用的耐热性绝缘薄膜的一面或两面优选根据目的实施粘合性改良处理。

粘合性改良处理包括通过以高速将在喷砂或水等中分散有玻璃微珠等微粒子的液体喷射到薄膜上的湿鼓风法等在薄膜表面上物理地形成凹凸的处理，利用高锰酸溶液或碱溶液等在薄膜表面上化学地形成凹凸的处理、常压等离子体处理、电晕放电处理、低温等离子体处理等放电处理。本发明中，优选通过实施常压等离子体处理、电晕放电处理、低温等离子体处理等放电处理来进行粘合性改良处理。

常压等离子体处理是指在Ar、N<sub>2</sub>、He、CO<sub>2</sub>、CO、空气、水蒸气等气氛中进行放电处理的方法。处理的条件随处理装置、处理气体的种类、流量、电源频率数等不同，但可以适当选择最佳条件。

低温等离子体处理可以在减压下进行，作为其方法没有特别限定，例如优选使用下述方法，即在具有由鼓状电极和多个棒状电极构成的对电极的内部电极型放电处理装置中安装被处理基材，在将处理气体调整到1~1000Pa、优选5~100Pa的状态下，在电极间施加直流或交流的高电压进行放电，使其产生上述处理气体的等离子体，使基材表面暴露于该等离子体来进行处理的方法。作为低温等离子体处理的条件，虽然随处理装置、处理气体的种类、压力、电源的频率数等不同，但可以适当选择最佳条件。作为处理气体的种类，可以单独或混合使用Ar、N<sub>2</sub>、He、CO<sub>2</sub>、CO、空气、水蒸气、O<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>等。

还可以使用电晕放电处理，但使用电晕放电处理时由于粘合性提高效果小于低温等离子体处理，因此层压的耐热性树脂层优选选择易粘合的物质。

本发明的带金属层的层压薄膜的金属层可以单独或组合2种以上下述方法形成，所述方法为金属箔的层压、真空蒸镀、溅射、离子电镀、无电解电镀、电解电镀等方法。本发明中，从生产率、成本方面出发，优选使用通过在层压薄膜的耐热性树脂层侧粘合金属箔进行加热压粘，从而形成金属层，制造带金属层的层压薄膜的层压法来形成金属层。

本发明的金属层由铜箔、铝箔、SUS箔等金属箔形成，通常使用铜箔。铜箔包括电解铜箔和压延铜箔，可以使用任一种。

以下，以铜箔为例进行说明，其他金属箔也同样。

为了提高铜箔与树脂等的粘合性，往往对铜箔的粘合面侧进行粗糙化处理。通常将铜箔的两面分别称为S面（光滑面）、M面（粗糙面），形成树脂等时，通常将树脂等粘贴在M面侧。因此，粗糙化处理通常多在M面侧实施。在将树脂等粘贴在铜箔两面上时，有时也对S面、M面都进行粗糙化处理。这里，粗糙化处理是指在通过电解电镀制膜得到的原箔的一面或两面上，通过电极沉积等使1~5 $\mu$ m的铜微粒子析出，在表面上形成凹凸的工序。

随着FPC布线图案的微细化，铜箔表面的凹凸在S面上当然要尽量地小，优选在M面上也要尽量地小，更优选铜箔表面未进行粗糙化处理的两面平滑面的铜箔。铜箔表面的粗糙度在S面上Ra（中心线平均粗糙度）优选为0.5 $\mu$ m以下、更优选为0.4 $\mu$ m以下，Rz（十点平均

粗糙度) 优选为  $2.0\mu\text{m}$  以下、更优选为  $1.8\mu\text{m}$  以下。在 M 面上 Ra 优选为  $0.7\mu\text{m}$  以下、更优选为  $0.5\mu\text{m}$  以下、进一步优选为  $0.4\mu\text{m}$  以下, Rz 优选为  $3.0\mu\text{m}$  以下、更优选为  $2.0\mu\text{m}$  以下、进一步优选为  $1.8\mu\text{m}$  以下。

铜箔的膜厚优选为  $1\sim 150\mu\text{m}$  的范围, 根据用途可适当使用。随着 FPC 布线图案的微细化, 铜箔的膜厚也优选更薄。但是, 由于铜箔变薄时作为单体难以处理, 因此  $3\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$  厚的铜箔作为附着在  $20\sim 50\mu\text{m}$  左右厚的树脂或金属箔等支撑体(载体)上的带载体铜箔处理, 加热压粘在树脂等上后, 将支撑体剥离后使用。本发明中的铜箔的厚度优选为  $20\mu\text{m}$  以下、更优选为  $15\mu\text{m}$  以下、进一步优选为  $10\mu\text{m}$  以下。另外, 本发明的铜箔的厚度优选为  $1\mu\text{m}$  以上、更优选为  $3\mu\text{m}$  以上、进一步优选为  $5\mu\text{m}$  以上。

为了防止变色, 铜箔的表面可进行防锈处理。防锈处理通常通过将镍、锌、铬化合物等薄膜层层压在铜箔表面上实施。另外, 为了改良与树脂等的粘合性, 铜箔表面还可进一步进行硅烷偶联处理。

本发明的层压薄膜或者带金属层的层压薄膜的耐热性树脂层的玻璃化转变温度为  $200\sim 320^\circ\text{C}$ 、优选为  $220\sim 300^\circ\text{C}$ 、更优选为  $240\sim 280^\circ\text{C}$  的范围。耐热性树脂层的玻璃化转变温度如果小于  $200^\circ\text{C}$ , 则在 IC 的粘合或高温下的加压中, 会产生布线沉降在耐热性树脂层中等机械耐热性的问题。玻璃化转变温度如果超过  $320^\circ\text{C}$ , 则与金属层的粘合性变差。

本发明的耐热性树脂层的玻璃化转变温度的测定可以使用各种测定方法进行。例如, 可以举出使用了示差扫描热量分析装置的测定法(DSC法)、使用了热机械分析装置的测定法(TMA法)、使用了动态热机械测定装置的动态粘弹性测定法(DMA法)。在 DMA 法中,  $\tan \delta$  的最大值表示为玻璃化转变温度。

举出下述例子说明本发明层压薄膜和带金属层的层压薄膜的制造方法。

在聚酰亚胺薄膜等耐热性绝缘薄膜的一面或两面上, 使用棒式涂布机、辊式涂布机、刮刀涂布机、双辊筒、反向涂料器、刮刀浮涂机、凹板涂布机、狭缝模具式涂布机等涂布本发明的聚酰亚胺树脂组合物, 在  $60\sim 250^\circ\text{C}$  左右的温度下、用  $1\sim 60$  分钟的时间将聚酰亚胺树脂

组合物中所含溶剂连续或间断地加热除去，得到层压薄膜。耐热性树脂层在干燥后的膜厚优选为  $0.2 \sim 12\mu\text{m}$ ，更优选为  $0.5 \sim 10\mu\text{m}$ ，进一步优选为  $1 \sim 7\mu\text{m}$ 。在耐热性树脂层中所含的剩余溶剂量优选为 10 重量%以下，更优选为 5 重量%以下，进一步优选为 2 重量%以下。如果剩余溶剂的量多，则缠绕层压薄膜后，层压薄膜之间凝固，不能进行之后的缠绕展开，成为层压金属层时耐热性树脂层发泡的原因。

接着，在上述所得层压薄膜的耐热性树脂层上粘贴铜箔等金属箔后进行加热压粘，得到带金属层的层压薄膜。

加热压粘可以使用热冲压、加热辊层压机等进行。由于加热辊层压机能够连续地加热压粘长尺状的薄膜、金属箔，因此从生产率方面出发优选使用。表示利用加热辊层压机进行的加热压粘流程的概要图示于图 1 和图 2 中。如图所示，加热辊层压机具备 1 对以上的加热辊 1、2。通过加热辊加热压粘从金属箔展开辊 3 中展开的金属箔 8 和从层压薄膜展开辊 4 中展开的层压薄膜 9。所得的带金属层的层压薄膜被缠绕在制品缠绕辊 5 上。这里，图 1 为制造一面带金属层的层压薄膜时的概要图，图 2 为制造双面带金属层的层压薄膜时的概要图。

在加热辊层压机中使用的辊可以使用金属辊-金属辊、金属辊-橡胶辊、橡胶辊-橡胶辊等各种组合。通常，在制造一面带金属层的层压薄膜时使用金属辊-橡胶辊的组合，进行加热压粘使得金属箔粘贴在金属辊侧、耐热性绝缘薄膜粘贴在橡胶辊侧。但是，辊温度在  $200^\circ\text{C}$  以上时，优选金属辊-金属辊的组合。另外，制造两面带金属层的层压薄膜时使用金属辊-金属辊的组合。

加热辊层压机的辊温度、辊咬合压、搬送速度等条件根据所用耐热性树脂层的种类、组成、制造方法等适当选择。一般来说，辊温度优选设定为  $50 \sim 500^\circ\text{C}$ ，更优选为  $100 \sim 450^\circ\text{C}$ ，进一步优选为  $150 \sim 400^\circ\text{C}$  的范围。辊的加热可仅加热单侧的辊，也可以加热两个辊。更优选为可以加热两个辊、分别独立进行温度控制。加热辊层压机的辊咬合压以线压来说，通常优选设定为  $0.5 \sim 200\text{N/mm}$ 、更优选为  $2 \sim 150\text{N/mm}$ 、进一步优选为  $5 \sim 100\text{N/mm}$  的范围。搬送速度通常优选设定为  $0.1 \sim 50\text{m/分}$ 、更优选为  $0.4 \sim 30\text{m/分}$ 、进一步优选为  $1 \sim 10\text{m/分}$  的范围。

使辊温度达到  $300^\circ\text{C}$  以上进行层压时，为了防止铜箔等金属箔氧

化,可以在氮气氛中或真空中进行。另外,在加热压粘过程中,如图3和图4所示,可以使保护薄膜10夹在加热辊1、2和金属箔3或层压薄膜4之间进行加热压粘。作为保护薄膜,可以使用聚酰亚胺薄膜等耐热性树脂薄膜、SUS、铝等金属箔。保护薄膜10从保护薄膜展开辊6中展开,与金属箔3和层压薄膜4一起通过加热辊1、2后,缠绕到保护薄膜缠绕辊7上。这里,图3为制造一面带金属层的层压薄膜时的概要图,图4为制造双面带金属层的层压薄膜时的概要图。

本发明中,加热压粘层压薄膜和金属箔后,可以进一步进行加热处理。此时的热处理方法可以使用将带金属层的层压薄膜进行辊缠绕的分批式处理、以辊对辊方式的连续处理、以单页纸进行的单张处理的任一个。热处理优选在200~400℃、更优选240~350℃、进一步优选260~320℃的温度范围下进行1~48小时热处理,可以梯度升温至目标温度。另外,为了防止金属层的氧化,优选在真空中或氮气氛中进行处理。

对本发明的带金属层的层压薄膜的金属层进行图案加工、形成布线图案,由此能够制造FPC基板。布线图案的间隔没有特别限定,但优选为10~150 $\mu\text{m}$ ,更优选为15~100 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为20~80 $\mu\text{m}$ 的范围。

本发明的半导体装置为在上述FPC基板上安装了IC的装置。半导体装置用于液晶显示器的驱动器IC等中。本发明的半导体装置通过COF方式或TAB(柔性带自动连接)方式等制造。

说明作为安装IC制作半导体装置的方法的一例,即通过利用使用了倒装芯片技术的COF方式进行的制作例。

将本发明的带金属层的层压薄膜切为目标宽度。接着,在该带金属层的层压薄膜的金属层上涂布光致抗蚀剂膜,利用掩模曝光形成布线图案后,对金属层进行湿法蚀刻处理,除去剩余的光致抗蚀剂膜而形成金属布线图案。在所形成的金属布线图案上以0.2~0.8 $\mu\text{m}$ 的厚度镀锡或金,之后在布线图案上涂布防焊剂,得到COF型。

利用倒装芯片安装接合在通过上述方法所得的COF型内引线上形成有金属凸块的IC,利用树脂进行封闭,从而能够得到本发明的半导体装置。

IC的安装方法包括将布线和IC凸块群焊的金属接合方式、利用丝

焊将 IC 的接合部和 COF 型内引线接合的丝焊方式、介由在粘合剂层中含有导电性填充物的粘合薄膜进行接合的 ACF 方式、使用非导电性粘合剂进行接合的 NCP 方式。ACF 方式和 NCP 方式能够在较低温度下进行接合，但从连接可靠性等方面出发，通常广泛使用金属接合方式、特别是利用金-锡共结晶进行的接合方式。

利用金-锡共结晶进行的接合为了吸收 IC 侧凸块与布线侧布线的高度偏差，在每个凸块上施加 20~30g 的荷重。另外，由于为了金和锡形成共结晶、可靠性高地进行接合，需要 280℃以上的高温，因此通常按照接合面的温度达到 300~400℃进行设定。

### 实施例

以下举出实施例说明本发明，但本发明并不限于这些实施例。对于在有机溶剂中的可溶性、玻璃化转变温度、粘合力、金-锡接合耐热性、焊接耐热性的测定方法进行说明。

#### (1) 在有机溶剂中的可溶性

在 DMAc (N,N-二甲基乙酰胺) 或 NMP (N-甲基-2-吡咯烷酮) 中添加聚酰亚胺粉末，使得固体成分浓度分别达到 10 重量%、15 重量%、20 重量%，在室温下搅拌 1 小时后，静置 3 小时，目视观察状态。聚酰亚胺粉末溶解、无法确认不溶的聚酰亚胺树脂者在表 1 和表 2 中作为 A。溶解后凝胶化者作为 B，确认了不溶的聚酰亚胺树脂者作为 C。

#### (2) 玻璃化转变温度的测定

利用棒涂机将聚酰亚胺树脂溶液涂布在厚度为 18 μm 的电解铜箔的光滑面上，使其达到规定厚度后，在 80℃下干燥 10 分钟、150℃下干燥 10 分钟，进而在氮气气氛下于 280℃加热处理 1 小时，得到电解铜箔和耐热性树脂层的层压薄膜。接着，利用氯化铁溶液全面蚀刻该层压薄膜的电解铜箔，得到耐热性树脂的单膜。

将所得耐热性树脂的单膜约 10mg 装在铝制标准容器中，使用示差扫描热量计 DSC-50 (岛津制作所 (株) 生产) 进行测定 (DSC 法)，由所得 DSC 曲线的拐点计算玻璃化转变温度。DSC 法的测定是在 80℃预备干燥 1 小时样品后，以升温速度 20℃/分进行测定的。

#### (3) 粘合力 (常态) 的测定

利用氯化铁溶液蚀刻在各实施例中所得带铜层的层压薄膜的铜

层，使得宽度为 2mm。使用 TOYO BOLDWIN 公司生产的“TENSILON” UTM-4-100，以拉伸速度 50mm/分在相对于层压薄膜成 90°的方向剥离 2mm 宽的铜层，测定此时的剥离强度，将其值作为粘合力。

#### (4) 金-锡粘合耐性

在各实施例中所得带铜层的层压薄膜的铜层表面上涂布东京应化(株)生产的阳性抗蚀剂 300RH，使得干燥后的膜厚达到 4μm，之后介由形成有粘合用图案的掩模进行曝光，使用东京应化(株)生产的显影液 PMER P-1S 在抗蚀剂膜上形成粘合用布线图案。将其作为掩模，在氯化铁溶液中蚀刻铜层、在碱水溶液除去抗蚀剂膜，由此粘合部分形成 200 根铜布线图案。

结合是如下进行的：使用 TORAY ENGINEERING (株)生产的 Flip Chip Bonder FC2000，阶段温度 80℃，荷重 40N，挤入时间 3 秒，设定密封侧的温度使得接合界面的温度达到 300℃，调整带有 200 针金属凸块的 IC 芯片，粘合在形成有布线图案的带铜层的层压薄膜上。除去 IC 芯片后，使用 SEM 观察接合部分的布线在耐热性树脂层中的沉降状态以及接合部分周围的布线剥离，进行评价。

#### (5) 焊接耐热性

将在各实施例中得到的带铜层的层压薄膜切成 20×40mm，做成样品。在 40℃、90%RH 的条件下将该样品放在高温高湿烘箱中 24 小时后，将样品浮在焊锡浴槽中 1 分钟，目测观察是否有铜层膨胀等外观变化，将无外观变化时的焊锡浴槽的最高温度作为该样品的焊接耐热性温度。

以下制造例所示的酸二酐、二胺的缩写符号的名称如下所示。

OPDA: 3, 3', 4, 4'-二苯基醚四羧酸二酐

DSDA: 3, 3', 4, 4'-二苯基砜四羧酸二酐

BPDA: 3, 3', 4, 4'-联苯四羧酸二酐

SiDA: 1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-双(3-氨基丙基)二硅氧烷

FDA: 9, 9-双(4-氨基苯基)芴

44DAE: 4, 4'-二氨基二苯基醚

34DAE: 3, 4'-二氨基二苯基醚

PDA: 对苯二胺



**BAB:** 1,3-双(4-氨基苯氧基)苯

**APB:** 1,3-双(3-氨基苯氧基)苯

**BAPS:** 双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砒

**DABA:** 4,4'-二氨基苯甲酰苯胺

**BAPB:** 1,3-双[3-(4-氨基苯氧基)苯氧基]苯

**m-TB:** 2,2'-二甲基联苯胺

**NMP:** N-甲基-2-吡咯烷酮

**DMAc:** N,N-二甲基乙酰胺

#### 制造例 1

在带有温度计、干燥氮导入口、利用温水·冷凝水进行的加热·冷凝装置和搅拌装置的反应釜中，与 3158g NMP 一起装入 12.4g (0.05mol) SiDA、104.6g (0.3mol) FDA、130.1g (0.65mol) 44DAE，使其溶解。其后，添加 310.2g (1mol) OPDA，在 70℃下使其反应 4 小时，聚合聚酰胺酸，得到 15 重量%的聚酰胺酸溶液。在所得聚酰胺酸溶液中添加 500g 甲苯，在 200℃下加热，随着反应的进行，一边将与甲苯共沸的水分分离，一边进行 3 小时的亚胺化反应。其后，蒸馏除去甲苯，将所得聚酰亚胺涂漆注入到水中，将所得沉淀物分离、粉碎和干燥，由此得到聚酰亚胺粉末 (P1)。所得聚酰亚胺粉末 (P1) 在 DMAc 或 NMP 中的溶剂可溶性示于表 1 中。

#### 制造例 2~25

除了将酸二酐、二胺的种类和投入量改变成如表 1 所示以外，进行与制造例 1 同样的操作，得到聚酰亚胺粉末 (P2~P25)。所得聚酰亚胺粉末 (P2~P25) 在 DMAc 或 NMP 中的溶剂可溶性示于表 1 中。

[表 1-1]

表1

	酸成分				二胺成分								溶剂	溶剂可溶性					
	OPDA		DSDA		SIDA	FDA	44DAE	34DAE	PDA	BAB	NMP	DMAC			NMP				
	1	310.2	1	310.2	0.05	0.3	0.65	12.4	104.6	130.1		10重量%		15重量%	20重量%	10重量%	15重量%	20重量%	
制造例1	P1	1	310.2	0.05	0.3	0.65					3158	A	A	A	A	A	A		
制造例2	P2	1	310.2	0.1	0.2	0.7					3088	A	A	A	A	A	A		
		1	310.2	24.9	69.7	140.1					3424	A	A	A	A	A	A		
制造例3	P3	1	310.2	0.1	0.6	0.3					3018	A	A	A	A	A	A		
		1	310.2	24.9	209.1	60.1					3186	A	A	A	A	A	A		
制造例4	P4	1	310.2	0.15	0.1	0.75					3424	A	A	A	A	A	A		
		1	310.2	37.3	34.9	150.2					3283	A	A	A	A	A	A		
制造例5	P5	1	310.2	0.15	0.3	0.55					3535	A	A	A	A	A	A		
		1	310.2	37.3	104.6	110.1					3297	A	A	A	A	A	A		
制造例6	P6	1	310.2	0.15	0.5	0.35					3465	A	A	A	A	A	A		
		1	310.2	37.3	174.3	70.1					3406	A	A	A	A	A	A		
制造例7	P7	1	310.2	0.2	0.4	0.4					3504	A	A	A	A	A	A		
		1	310.2	49.7	139.4	80.1					3172	A	A	A	A	A	A		
制造例8	P8	1	310.2	0.2	0.7	0.1													
		1	310.2	49.7	244	20													
制造例9	P9	1	310.2	0.25	0.4	0.35													
		1	310.2	62.1	139.4	70.1													
制造例10	P10	1	310.2	0.25	0.6	0.15													
		1	310.2	62.1	209.1	30													
制造例11	P11	1	310.2	0.1	0.05						0.85								
		1	310.2	24.9	17.4						248.5								
制造例12	P12	1	310.2	0.15	0.4						0.45								
		1	310.2	37.3	139.4						131.5								
制造例13	P13	1	310.2	0.1	0.3						0.6								
		1	310.2	24.9	104.6						120.1								

上层: 摩尔数/下层: 投入量 (g)

[表 1-2]

表1 (续)

制造例	酸成分										二胺成分										溶剂	溶剂可溶性					
	OPDA		DSDA		SIDA		FDA		44DAE		34DAE		PDA		BAB		DMAC					NMP					
	1	310.2	1	358.3	0.3	74.6	0.35	87.0	0.25	62.1	0.1	69.7	0.2	21.6	0.85	248.5	10重量%	15重量%	20重量%	10重量%		15重量%	20重量%	10重量%	15重量%	20重量%	
制造例14 P14	1	310.2			0.3	0.5											3291	A	B	C	A	A	A	A	B		
制造例15 P15			1	358.3	0.35	0.55	0.1	20									3723	A	A	A	A	A	A	A	A		
制造例16 P16			1	358.3	0.25	0.2	0.55	110.1									3401	A	A	A	A	A	A	A	A		
制造例17 P17	0.6	186.1	143.3	24.9	0.1	0.05	17.4								0.85	248.5	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
制造例18 P18	1	310.2						1	200.2								2892	C	C	C	A	A	A	C	C		
制造例19 P19	1	310.2			0.1	24.9									0.9	263.1	B	C	C	C	A	A	A	A	C		
制造例20 P20	1	310.2			0.3	74.6		0.7	140.1								2974	B	C	C	C	A	A	A	C		
制造例21 P21	1	310.2				0.2	69.7			0.8	160.2						3061	A	B	C	A	A	A	A	B		
制造例22 P22	1	310.2				1	348.5										3733	A	A	A	A	A	A	A	A		
制造例23 P23	1	310.2			0.1	0.9											3677	A	A	A	A	A	A	A	A		
制造例24 P24			1	358.3	0.1	0.85	0.05	10									3907	A	A	A	A	A	A	A	A		
制造例25 P25	1	310.2			0.45	0.55	111.8	191.7									3478	A	A	A	A	A	A	A	A		

上层: 摩尔数/下层: 投入量 (g)

**制造例 26 ~ 52**

除了将酸二酐、二胺的种类和投入量改变成如表 2 所示以外，进行与制造例 1 同样的操作，得到聚酰亚胺粉末 (P26 ~ P52)。所得聚酰亚胺粉末 (P26 ~ P52) 在 DMAc 或 NMP 中的溶剂可溶性示于表 2 中。

[表 2-1]

表2

制造例	酸成分										二胺成分										溶剂	溶剂可溶性									
	OPDA		BPDA		SDA		FDA		3,4-DAE		BAB		APB		BAPS		BAPB		m-TB			PDA		DABA		DMAc			NMP		
	1	310.2	0.8	0.2	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.4	0.45		0.15	37.3	0.15	37.3	10重量%	15重量%	20重量%	10重量%	15重量%	20重量%
制造例26	P26	1	310.2	0.8	0.2	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	A	A	A	A	A	A
制造例27	P27	248.2	58.8	0.8	0.2	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	A	A	A	A	A	A
制造例28	P28	186.1	117.7	0.8	0.4	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	A	A	A	A	A	A
制造例29	P29	0.4	0.6	124.1	176.5	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	A	A	A	A	A	A
制造例30	P30	0.2	0.8	62	235.4	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	A	A	A	A	A	A
制造例31	P31	1	294.2	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	A	A	A	A	A	A
制造例32	P32	1	310.2	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	A	A	A	A	A	A
制造例33	P33	1	310.2	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	A	A	A	A	A	A
制造例34	P34	1	310.2	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	A	A	A	A	A	A
制造例35	P35	1	310.2	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	A	A	A	A	A	A
制造例36	P36	1	310.2	0.25	0.55	62.1	191.7	0.25	0.55	62.1	191.7	0.25	0.55	62.1	191.7	0.25	0.55	62.1	191.7	0.25	0.55	62.1	191.7	0.25	0.55	A	B	C	A	A	B
制造例37	P37	1	310.2	0.25	0.55	62.1	191.7	0.25	0.55	62.1	191.7	0.25	0.55	62.1	191.7	0.25	0.55	62.1	191.7	0.25	0.55	62.1	191.7	0.25	0.55	A	B	C	A	A	B
制造例38	P38	0.6	0.40	186.1	117.7	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	A	A	A	A	A	A
制造例39	P39	0.6	0.40	186.1	117.7	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.4	0.45	0.15	37.3	0.15	37.3	A	A	A	A	A	A

上层：摩尔数/下层：投入量 (g)



### 实施例 1

在 DMAc 中溶解聚酰亚胺粉末 (P1), 使得固体成分浓度达到 15 重量%, 得到 15 重量%的聚酰亚胺树脂溶液 (PS1)。

使用反向涂布机将上述所得聚酰亚胺树脂溶液 (PS1) 涂布在预先在氩气氛中进行了低温等离子体处理的厚度 25 $\mu$ m 的聚酰亚胺薄膜 (“KAPTON (注册商标)” 100ENDu Pont Toray (株) 生产) 上, 使得干燥后的膜厚达到 3 $\mu$ m, 在 150 $^{\circ}$ C 下干燥 2 分钟后, 再在 180 $^{\circ}$ C 下干燥 1 小时, 得到聚酰亚胺薄膜/耐热性树脂层的层压薄膜。

在上述制成的聚酰亚胺薄膜/耐热性树脂层的层压薄膜的耐热性树脂层上粘贴粘合面侧经粗糙化处理的厚度为 18 $\mu$ m 的压延铜箔 (BHY、Kikko Materials (株) 生产), 利用将辊的表面温度加热到 360 $^{\circ}$ C 的缠绕辊层压机, 以线压 70N/mm、速度 1m/分进行加热压粘, 得到一面带铜层的层压薄膜。进行加热压粘时, 如图 3 所示, 作为保护薄膜将厚度 125 $\mu$ m 的聚酰亚胺薄膜 (“KAPTON(注册商标)” 500HDu Pont Toray (株) 生产) 放在两辊和层压薄膜/铜箔之间。

测定所得一面带铜层的层压薄膜的粘合性, 为 8N/cm, 焊接耐热性为 290 $^{\circ}$ C。另外, 耐热性树脂层的玻璃化转变温度为 289 $^{\circ}$ C。测定粘合耐性时, 布线不会沉降在耐热性树脂层中, 布线剥离也没有。

### 实施例 2-17

在 DMAc 中溶解聚酰亚胺粉末 (P2~P13、P17), 使得固体成分浓度达到 15 重量%, 得到 15 重量%的聚酰亚胺树脂溶液 (PS2~PS13、PS17)。在 DMAc 中溶解聚酰亚胺粉末 (P14), 使得固体成分浓度达到 10 重量%, 得到 10 重量%的聚酰亚胺树脂溶液 (PS14)。在 NMP 中溶解聚酰亚胺粉末 (P5、P14), 使得固体成分浓度达到 15 重量%, 得到 15 重量%的聚酰亚胺树脂溶液 (PS18、PS19)。

除了将聚酰亚胺树脂溶液、聚酰亚胺薄膜、铜箔按照表 3 改变之外, 进行与实施例 1 相同的操作, 得到一面带铜层的层压薄膜。这里所用的聚酰亚胺薄膜为 “Du Pont Toray (株) 生产的 “KAPTON (注册商标)” 100EN (厚度 25 $\mu$ m)、KAPTON (注册商标)” 100H (厚度 25 $\mu$ m)、宇部兴产 (株) 生产的 “UPILEX (注册商标)” 25S (厚度 25 $\mu$ m)。另外, 铜箔为粘合面侧经粗糙化处理的 Kikko Materials (株) 生产的压延铜箔 BHY (厚度 18 $\mu$ m)、三井金属 (株) 生产的

电解铜箔 TQ-VLP (厚度 12 $\mu$ m)。所得一面带铜层的层压薄膜的粘合性、焊接耐热性、耐热性树脂层的玻璃化转变温度、粘合耐性的结果示于表 3 中。

#### 比较例 1 ~ 10

由于聚酰亚胺粉末 (P18) 在 DMAc 中的溶解性差、或者在 NMP 中的溶解性不充分, 因此按照固体成分浓度达到 10 重量%的方式溶解在 NMP 中, 得到 10 重量%的聚酰亚胺树脂溶液 (PS20)。

由于聚酰亚胺粉末 (P19 ~ P21) 在 DMAc 中的溶解性差, 因此按照固体成分浓度达到 15 重量%的方式溶解在 NMP 中, 得到 15 重量%的聚酰亚胺树脂溶液 (PS21 ~ PS23)。

在 DMAc 中溶解聚酰亚胺粉末 (P22 ~ P25、P15 ~ 16), 使得固体成分浓度达到 15 重量%, 得到 15 重量%的聚酰亚胺树脂溶液 (PS24 ~ PS27、PS15 ~ 16)。

除了将聚酰亚胺树脂溶液、聚酰亚胺薄膜、铜箔按照表 3 改变之外, 进行与实施例 1 相同的操作, 得到一面带铜层的层压薄膜。所得一面带铜层的层压薄膜的粘合性、焊接耐热性、耐热性树脂层的玻璃化转变温度、粘合耐性的结果示于表 3 中。



表 3-1

表 3

	聚酰亚胺树脂溶液			铜箔	粘接 耐热度 (°C)	耐热性树脂层 玻璃化转变 温度 (°C)	粘合耐性	
	浓度 (重量%)	聚酰亚 胺粉末	溶剂				布线沉降	布线剥离高
实施例1	PS1	P1	DMAC	BHY	290	289	无	无
实施例2	PS2	P2	DMAC	TQ-VLP	270	262	无	无
实施例3	PS3	P3	DMAC	TQ-VLP	280	302	无	无
实施例4	PS4	P4	DMAC	BHY	260	236	无	无
实施例5	PS5	P5	DMAC	BHY	270	257	无	无
实施例6	PS6	P6	DMAC	BHY	270	275	无	无
实施例7	PS7	P7	DMAC	TQ-VLP	260	251	无	无
实施例8	PS8	P8	DMAC	BHY	260	279	无	无
实施例9	PS9	P9	DMAC	TQ-VLP	250	237	无	无
实施例10	PS10	P10	DMAC	BHY	260	255	无	无
实施例11	PS11	P11	DMAC	BHY	250	241	无	无
实施例12	PS12	P12	DMAC	TQ-VLP	270	262	无	无
实施例13	PS13	P13	DMAC	BHY	270	258	无	无
实施例14	PS14	P14	DMAC	TQ-VLP	260	234	无	无

表 3-2

表3 (续)

	聚酰亚胺树脂溶液			铜箔	粘接 耐热度 (°C)	耐热性 玻璃化转变 温度 (°C)	粘合耐性	
	浓度 (重量%)	聚酰亚 胺粉末	溶剂				布线沉降	布线剥离高
实施例15	PS17	P17	DMAc	BHY	240	260	无	无
实施例16	PS18	P5	NMP	BHY	270	257	无	无
实施例17	PS19	P14	NMP	TQ-VLP	260	234	无	无
比较例1	PS20	P18	NMP	BHY	230	268	无	无
比较例2	PS21	P19	NMP	BHY	220	231	无	无
比较例3	PS22	P20	NMP	BHY	200	184	有(大)	有(大)
比较例4	PS23	P21	NMP	BHY	290	283	无	无
比较例5	PS24	P22	DMAc	TQ-VLP	300	384	无	无
比较例6	PS25	P23	DMAc	BHY	300	330	无	无
比较例7	PS26	P24	DMAc	BHY	300	364	无	无
比较例8	PS27	P25	DMAc	TQ-VLP	220	186	有(大)	有(大)
比较例9	PS15	P15	DMAc	BHY	220	252	无	无
比较例10	PS16	P16	DMAc	BHY	210	255	无	无

### 比较例 11

在带有温度计、干燥氮导入口、利用温水·冷凝水进行的加热·冷凝装置和搅拌装置的反应釜中，与 2892g DMAc 一起装入 200.2g (1mol) 44DAE，使其溶解。其后，添加 310.2g (1mol) OPDA，在 70℃下使其反应 4 小时，聚合聚酰胺酸，得到 15 重量%的聚酰胺酸溶液 (PA1)。

使用反向涂布机将上述所得的聚酰胺酸溶液 (PA1) 涂布在预先在氩气氛中进行了低温等离子体处理的厚度 25 $\mu$ m 的聚酰亚胺薄膜 (KAPTON (注册商标)™ 100ENDu Pont Toray (株) 生产) 上，使得干燥后的膜厚达到 3 $\mu$ m，在 150℃下干燥 2 分钟后，再在 180℃下干燥 1 小时，得到聚酰亚胺薄膜/耐热性树脂层的层压薄膜。

在上述制成的聚酰亚胺薄膜/耐热性树脂层的层压薄膜的耐热性树脂层上粘贴粘合面侧经粗糙化处理的厚度为 18 $\mu$ m 的压延铜箔 (BHY、Kikko Materials (株) 生产)，利用将辊的表面温度加热到 360℃的缠绕辊层压机，以线压 70N/mm、速度 1m/分进行加热压粘时，在耐热性树脂层中多发生发泡，无法得到一面带铜层的层压薄膜。进行加热压粘时，如图 3 所示，作为保护薄膜将厚度 125 $\mu$ m 的聚酰亚胺薄膜 (“KAPTON (注册商标)™ 500HDu Pont Toray (株) 生产) 分别放在两辊和层压薄膜/铜箔之间。

### 实施例 18

使用反向涂布机将聚酰亚胺树脂溶液 (PS5) 涂布在预先在氩气氛中进行了低温等离子体处理的厚度 25 $\mu$ m 的聚酰亚胺薄膜 (KAPTON (注册商标)™ 100ENDu Pont Toray (株) 生产) 上，使得干燥后的膜厚达到 3 $\mu$ m，在 150℃下干燥 2 分钟后，再在另一面用反向涂布机涂布聚酰亚胺树脂溶液 (PS5)，使得干燥后的膜厚达到 3 $\mu$ m，在 150℃下干燥 2 分钟后，再在 180℃下干燥 1 小时，得到聚酰亚胺薄膜/耐热性树脂层的层压薄膜。

在上述制成的聚酰亚胺薄膜/耐热性树脂层的层压薄膜的耐热性树脂层两面上分别粘贴粘合面侧经粗糙化处理的厚度为 18 $\mu$ m 的压延铜箔 (BHY、Kikko Materials (株) 生产)，利用将辊的表面温度加热到 360℃的缠绕辊层压机，以线压 70N/mm、速度 1m/分进行加热压粘，得到两面带铜层的层压薄膜。进行加热压粘时，如图 4 所示，作为保

护薄膜将厚度 125 $\mu$ m 的聚酰亚胺薄膜(“KAPTON(注册商标)”500HDu Pont Toray (株)生产)分别放在两辊和铜箔之间。测定所得两面带铜层的层压薄膜的粘合性,为 9N/cm。

#### 实施例 19~46

在 DMAc 中溶解聚酰亚胺粉末(P26~P35、P38~P41、P45~P49),使得固体成分浓度达到 15 重量%,得到 15 重量%的聚酰亚胺树脂溶液(PS28~PS37、PS40~43、PS47~51)。

由于聚酰亚胺粉末(P36~P37、P42~P44)在 DMAc 中的溶解性不充分,因此按照固体成分浓度达到 15 重量%的方式溶解在 NMP 中,得到 15 重量%的聚酰亚胺树脂溶液(PS38~PS39、PS44~PS46)。

在 NMP 中溶解聚酰亚胺粉末(P26、P28、P45、P46),使得固体成分浓度达到 15 重量%,得到 15 重量%的聚酰亚胺树脂溶液(PS52~PS55)。

除了将聚酰亚胺树脂溶液、聚酰亚胺薄膜、铜箔按照表 4 改变之外,进行与实施例 1 相同的操作,得到一面带铜层的层压薄膜。所得一面带铜层的层压薄膜的粘合性、焊接耐热性、耐热性树脂层的玻璃化转变温度、粘合耐性的结果示于表 4 中。

#### 比较例 12~14

由于聚酰亚胺粉末(P50~P51)在 DMAc 中的溶解性差、而且在 NMP 中的溶解性也不充分,因此按照固体成分浓度达到 10 重量%的方式溶解在 NMP 中,得到 10 重量%的聚酰亚胺树脂溶液(PS56~PS57)。

在 DMAc 中溶解聚酰亚胺粉末(P52),使得固体成分浓度达到 15 重量%,得到 15 重量%的聚酰亚胺树脂溶液(PS58)。

除了将聚酰亚胺树脂溶液、聚酰亚胺薄膜、铜箔按照表 4 改变之外,进行与实施例 1 相同的操作,得到一面带铜层的层压薄膜。所得一面带铜层的层压薄膜的粘合性、焊接耐热性、耐热性树脂层的玻璃化转变温度、粘合耐性的结果示于表 4 中。

表 4-1

表 4

	聚酰亚胺树脂溶液			聚酰亚胺薄膜	铜箔	粘合力 (N/cm)	焊接 耐热性 (°C)	耐热性树脂层 玻璃化转变 温度 (°C)	粘合耐性		
	浓度 (重量%)	聚酰亚 胺粉末	溶剂						布纹沉降	布纹剥离	
实施例19	PS28	15	P26	DMAC	カ7TON100EN	BHY	12	270	253	无	无
实施例20	PS29	15	P27	DMAC	ユ-ビシクク25S	TQ-VLP	12	280	263	无	无
实施例21	PS30	15	P28	DMAC	カ7TON100EN	BHY	11	280	270	无	无
实施例22	PS31	15	P29	DMAC	カ7TON100EN	TQ-VLP	11	280	278	无	无
实施例23	PS32	15	P30	DMAC	カ7TON100H	BHY	10	300	288	无	无
实施例24	PS33	15	P31	DMAC	カ7TON100EN	BHY	9	300	296	无	无
实施例25	PS34	15	P32	DMAC	ユ-ビシクク25S	TQ-VLP	11	280	219	有(小)	有(少)
实施例26	PS35	15	P33	DMAC	カ7TON100EN	BHY	9	270	237	无	无
实施例27	PS36	15	P34	DMAC	カ7TON100EN	BHY	10	240	203	有(小)	有(少)
实施例28	PS37	15	P35	DMAC	カ7TON100EN	BHY	6	300	289	无	无
实施例29	PS38	15	P36	NMP	カ7TON100EN	BHY	6	290	287	无	无
实施例30	PS39	15	P37	NMP	カ7TON100EN	TQ-VLP	6	290	283	无	无
实施例31	PS40	15	P38	DMAC	ユ-ビシクク25S	BHY	8	280	280	无	无
实施例32	PS41	15	P39	DMAC	カ7TON100EN	TQ-VLP	10	280	239	无	无
实施例33	PS42	15	P40	DMAC	カ7TON100EN	BHY	8	280	254	无	无
实施例34	PS43	15	P41	DMAC	カ7TON100EN	BHY	9	240	219	有(小)	有(少)

表 4-2

表 4 (续)

	聚酰亚胺树脂溶液			聚酰亚胺薄膜	铜箔	粘合力 (N/cm)	焊接 耐热性 (°C)	耐热性树脂层 玻璃化转变 温度 (°C)	粘合耐性	
	浓度 (重量%)	聚酰亚 胺粉末	溶剂						布线沉降	布线剥离高
实施例36	PS45	P43	NMP	カ7ト>100EN	BHY	6	300	305	无	无
实施例37	PS46	P44	NMP	カ7ト>100EN	TQ-VLP	6	300	314	无	无
实施例38	PS47	P45	DMAc	カ7ト>100EN	BHY	12	280	249	无	无
实施例39	PS48	P46	DMAc	カ7ト>100EN	BHY	11	300	273	无	无
实施例40	PS49	P47	DMAc	カ7ト>100EN	TQ-VLP	8	280	270	无	无
实施例41	PS50	P48	DMAc	カ7ト>100EN	BHY	6	270	250	无	无
实施例42	PS51	P49	DMAc	カ7ト>100EN	TQ-VLP	6	280	288	无	无
实施例43	PS52	P26	NMP	カ7ト>100EN	BHY	12	270	253	无	无
实施例44	PS53	P28	NMP	ユ-ビ>カ725S	TQ-VLP	11	290	270	无	无
实施例45	PS54	P45	NMP	ユ-ビ>カ725S	TQ-VLP	12	280	249	无	无
实施例46	PS55	P46	NMP	カ7ト>100EN	BHY	11	300	273	无	无
比较例12	PS56	P50	NMP	カ7ト>100EN	BHY	3	230	254	无	无
比较例13	PS57	P51	NMP	カ7ト>100EN	BHY	3	290	301	无	无
比较例14	PS58	P52	DMAc	カ7ト>100EN	TQ-VLP	6	220	210	有(小)	有(少)

如上所述，本发明的实施例中，不仅对 NMP、对 DMAc 也显示了优异的可溶性，带铜层的层压薄膜显示了优异的粘合性和焊接耐热性。另外，由于耐热性树脂层的玻璃化转变温度在适当的范围内，因此在高温高压所需的粘合耐性中，也几乎不会发生布线的沉降、剥离。

与此相对，比较例在溶剂中的可溶性不充分或者即便在溶剂中的可溶性充分但在带铜层的层压薄膜中的粘合性低和/或焊接耐热性低。在比较例 8 中，在溶剂中的可溶性、在带铜层的层压薄膜中的粘合性良好，但焊接耐热性低，另外由于耐热性树脂层的玻璃化转变温度低于适当范围，因此在粘合耐性中，布线的沉降大、布线的剥离也多。

在比较例 11 中，由于耐热性树脂层还是聚酰胺酸的状态，因此层压时会发生耐热性树脂层的亚胺化反应，由于伴随亚胺化所产生的水，耐热性树脂层发泡，无法得到良好的带铜层的层压薄膜。

#### 产业实用性

根据本发明，能够得到对于有机溶剂具有充分的可溶性、耐热性良好的新型聚酰亚胺树脂。另外，将该聚酰亚胺树脂层压在耐热性绝缘薄膜的层压薄膜、进而在该层压薄膜上层压金属层的带金属层的层压薄膜，由此能够得到具有高粘合性和高焊接耐热性的层压薄膜。进而，本发明的带金属层的层压薄膜在机械耐热性上也优异，在 IC 的粘合、高温加压等在高温下对树脂施加压力的工序中，树脂的变形小，因此能够提供可靠性高的半导体装置。

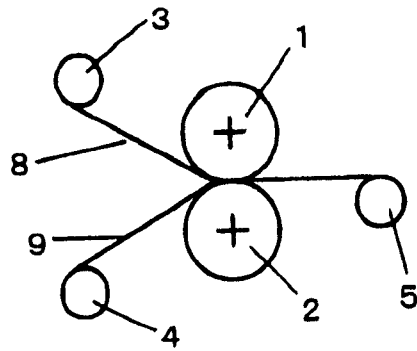


图 1

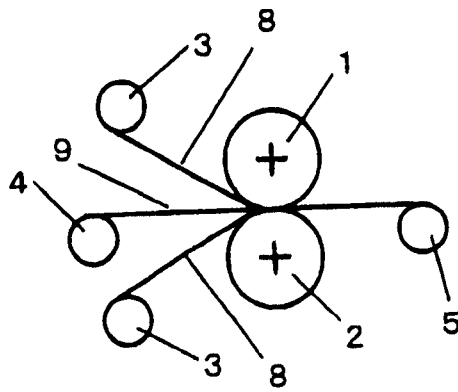


图 2

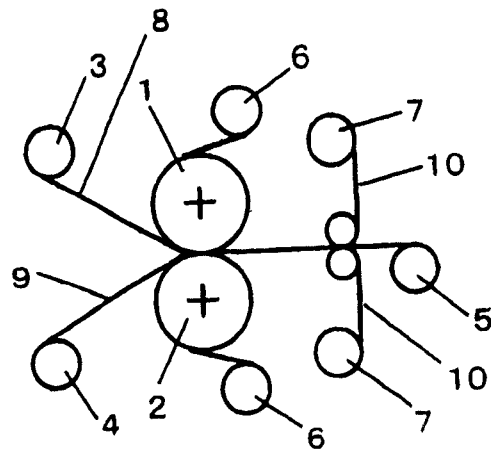


图 3

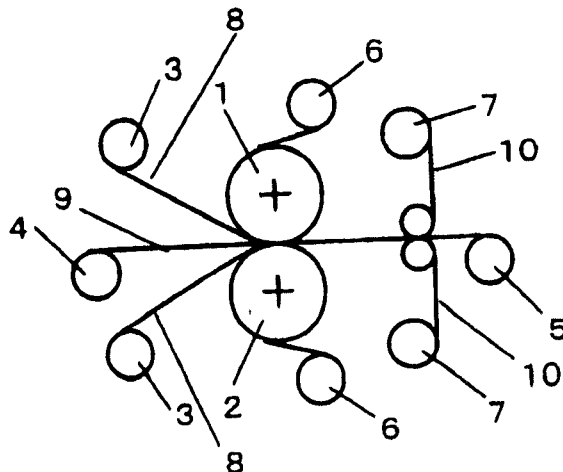


图 4