

(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2005-112891

(P2005-112891A)

(43) 公開日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 73/10

H01L 23/14

F I

C08G 73/10

H01L 23/14

テーマコード (参考)

4J043

R

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2003-345232 (P2003-345232)

(22) 出願日 平成15年10月3日 (2003.10.3)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 前田 郷司

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 河原 恵造

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体実装用フィルムサブストレート

(57) 【要約】

【課題】導電材料や半導体チップにクラックが発生することを防止すると同時に信号処理の高速化にも対処することが可能な半導体実装用フィルムサブストレートを提供する。

【解決手段】一層、または二層以上の導電層を有する半導体実装用フィルムサブストレートにおいて、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドからなるフィルムを基材として用いたことを特徴とする半導体実装用フィルムサブストレート。好ましくは導電層と基材を接着する接着剤が特定の引張弾性率を有する上記半導体実装用フィルムサブストレートである。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一層、または二層以上の導電層を有する半導体実装用フィルムサブストレートにおいて、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドからなるフィルムが基材であることを特徴とする半導体実装用フィルムサブストレート。

【請求項 2】

導電層と基材を接着する接着剤の引張弾性率が、基材の引張弾性率に対して下式の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体実装用フィルムサブストレート。

$$0.01 \leq \frac{\text{接着剤の引張弾性率}}{\text{基材の引張弾性率}} \leq 0.7$$

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィルム基板上にフリップチップボンディング技術を用いて半導体チップを実装するいわゆる COF に適用して好適なフィルムサブストレートに関するものである。

【背景技術】

【0002】

COF 技術は、TAB 技術に代わる新しい半導体実装用フィルムサブストレート技術として注目を集めている。最近では従来 TAB 技術が用いられていた、半導体装置の実装、特に液晶表示素子、EL 表示素子、電気泳動表示素子、粒子回転型表示素子、等、薄型ディスプレイ、電子ペーパーなどの駆動 IC の実装方法として広く用いられている。また最近では半導体実装用フィルムサブストレートを經て、BGA：ボールグリッドアレイ、マイクロ・ボールグリッドアレイ、チップスケールパッケージを得るパッケージ方法が広く実用化されている。

20

COF 技術は、回路素子パッケージの薄型化や多ピン化への対応が容易であることのほか、半導体チップ等の実装において一括ボンディングを採用することが可能であること等、数多くの優れた特徴を有する。特に一括ボンディングは、リードフレームを使用したワイヤボンディングの場合に比較して、ボンディング時間を著しく短縮することが可能であり、例えば 300 ピンのパッケージの場合、ワイヤボンディング法によっては 45 ~ 60 秒を必要とするボンディング作業を僅か 1 ~ 2 秒程度で完了することが出来る。

30

【0003】

フィルムサブストレートは、通常、長尺の絶縁材料製フィルム（例えばポリイミドフィルム）に導電材料として機能する銅箔を貼り合わせたような構造となっており、銅箔に所定のエッチングを施すことによって所望のパターンのパッドを形成する。これらのパッド部分には、半導体チップのボンディング作業を容易かつ確実にするため、必要な箇所に金、錫又は半田めっき、あるいは金めっきが行われる。また接合部には場合によってバンブと呼ばれる突起が形成される。

【0004】

COF 技術を用いて生産した半導体回路素子パッケージの信頼性を阻害する一つの大きな要因は、冷却と加熱の繰返しの結果として発生する熱歪によるクラック（導電材料や半導体チップ、チップ / 導体間の接続部などの破断又は亀裂）である。この種のクラックは、導電材料である銅と、半導体（シリコン）チップ、および支持基材との間の熱膨張差に起因するものである。信頼性を阻害する他の要因として、支持体フィルムの吸湿による伸縮の結果として発生する歪によるクラックを、同様に例示する事ができる。

40

COF 技術が適用される、最も大きな用途は液晶表示素子などの平面型ディスプレイの駆動用 IC の実装である。かかる駆動用 IC は平面型ディスプレイの 2 辺ないし 4 辺に取り付けられる。COF のいわゆるアウターリードが、平面型表示素子の 2 辺ないし 4 辺から引き出されている電極に接続される訳である。組立工程の合理化の観点よりは、この接続が、なるべく一度に行えることが好ましい、つまり COF のアウターリード側のワーク幅、リード数は多ければ多いほど良いということである。現状では、ワーク幅が広がる以

50

上にリード数が増えており、リード線幅とリード線間は非常に狭くなってきている。かかる狭い間隔のリード線が広いワーク幅に配置された場合、一般に累積ピッチ問題と呼ばれる誤差の累積によるリード端子の位置ずれが発生する。誤差は熱膨張係数の差、湿度膨張係数の差によって生ずるため、これらの特性は非常に重要である。

【0005】

また近年ではチップ面積が大きくなり、同時に入力、出力信号線の数も増えているため、同様の問題は半導体との接続部であるパッド側でも生じている。

これらの問題の解決のために、基材に用いられる材料に、温度膨張係数、湿度膨張係数のなるべく小さい材料を用いようとする考え方は広く一般化しているが、現実には、適当な材料が無く、実用化には、至っていない。

10

また導体側の観点より、導電材料に不純物を添加し、熱膨張係数を半導体であるシリコンに近づけようとする提案が成されている。例えば、導電材料として42アロイ（ニッケル42%、残部鉄である合金材料）や、コバル（ニッケル29重量%、コバルト17重量%、残部鉄である合金）を半導体実装用フィルムサブストレートの導電材料として使用することが開示されている（特許文献1参照）。しかしながら導電材料を合金とすることは、その導電性を著しく低下せしめ、また、回路パターンを形成するエッチングに使う薬液が限定される等の問題点がある。導電材料の導電性は電気信号の伝送速度に著しい悪影響を与え、また回路の発熱も増加する。

以上述べてきたように、従来の半導体実装用フィルムサブストレートにおいては、温湿度による膨張係数の差に起因する位置ずれや、端子間の接続信頼性低化、導電材料や半導体チップに応力歪みが生じ、クラックが発生する可能性があるといった問題点を持つ物であった。

20

【特許文献1】特開平5-275494号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、温湿度による伸び縮みが小さく、結果として高い信頼性を与える半導体実装用フィルムサブストレートを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち本発明は、一層、または二層以上の導電層を有する半導体実装用フィルムサブストレートにおいて、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドからなるフィルムが基材であることを特徴とする半導体実装用フィルムサブストレートである。好ましい態様は、導電層と基材を接着する接着剤の引張弾性率が、基材の引張弾性率に対して下式の範囲であることを特徴とする請求項1記載の半導体実装用フィルムサブストレートである。

30

$$0.01 \leq \frac{\text{接着剤の引張弾性率}}{\text{基材の引張弾性率}} \leq 0.7$$

【発明の効果】

【0008】

本発明では、剛性が高く、寸法安定性の高い基材上に、基材より柔らかい接着層を挟んで導電層（金属箔など）と半導体チップを搭載するため、半導体チップ/導体間の接続部には、基材の影響が及ぶことなく、また、線膨張係数の離れた基板/導電体の応力歪みを接着剤層で緩和吸収することが出来るため、結果として半導体と導電層との接続信頼性が著しく向上するという効果を得ることが出来るという利点がある。

40

【発明を実施するための最良の形態】

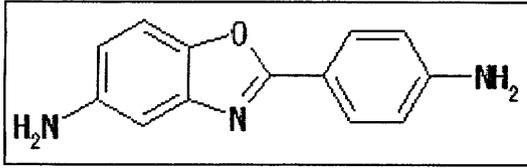
【0009】

本発明のポリイミドはベンゾオキサゾール構造を有するジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類の縮合により得られる物である。

本発明におけるベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類としては、具体的には以下のものが挙げられる。

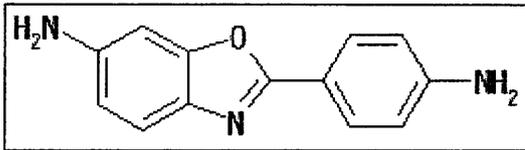
50

【化1】



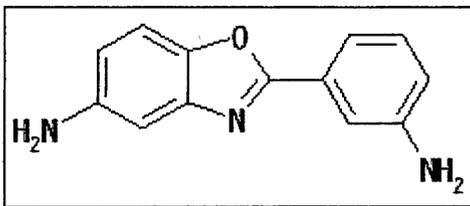
5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズオキサゾール、

10



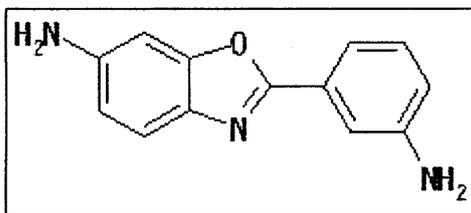
6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズオキサゾール、

20



5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンズオキサゾール、

30

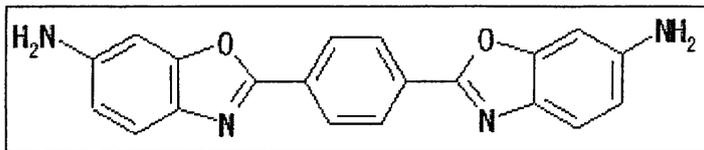


6-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンズオキサゾール、

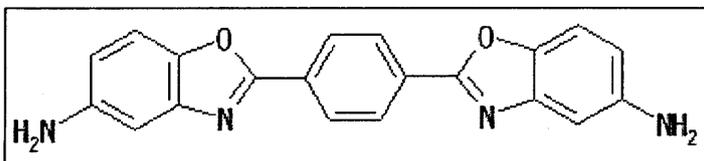
40

【0010】

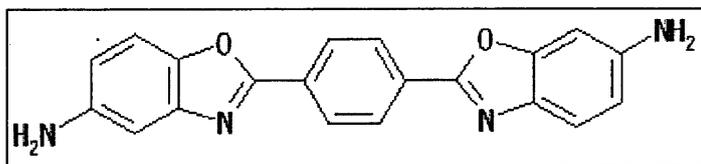
【化 2】



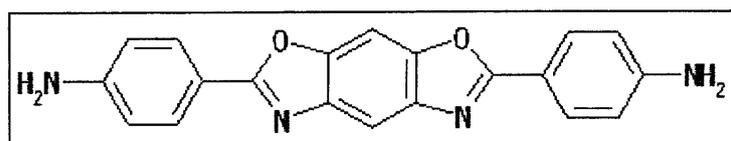
2, 2'-p- フェニレンビス(5-アミノベンズオキサゾール)、



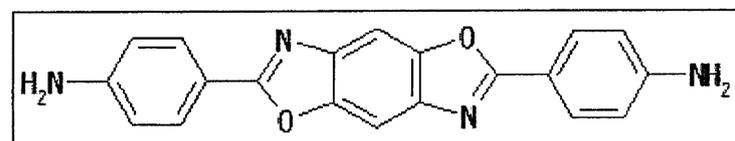
2, 2'-p- フェニレンビス(6-アミノベンズオキサゾール)、



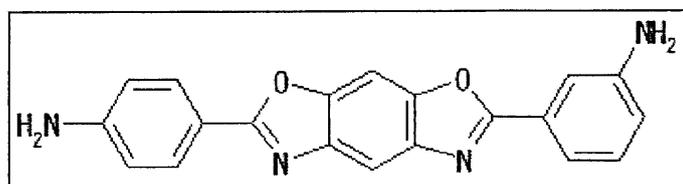
1-(5-アミノベンズオキサゾロ)-4-(6-アミノベンズオキサゾロ)ベンゼン、



2, 6-(4, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:5, 4-d']ビスオキサゾール、



2, 6-(4, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:4, 5-d']ビスオキサゾール、



2, 6-(3, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:5, 4-d']ビスオキサゾール、

10

20

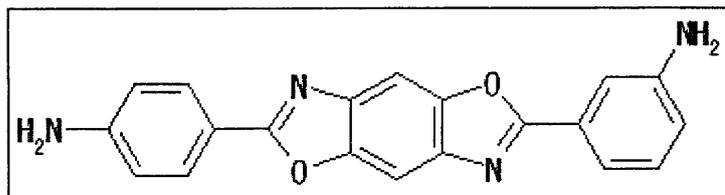
30

40

50

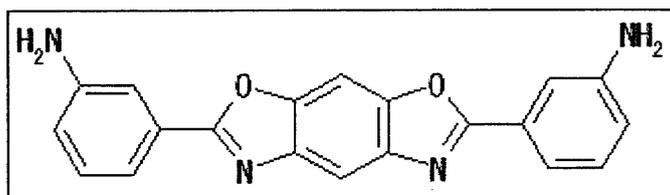
【 0 0 1 1 】

【 化 3 】



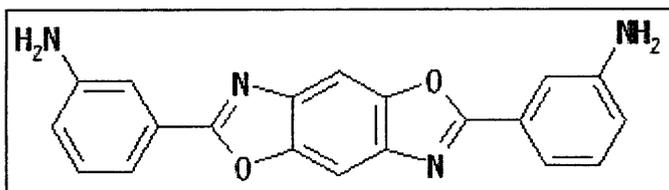
2, 6-(3, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:4, 5-d']ビスオキサゾール、

10



2, 6-(3, 3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:5, 4-d']ビスオキサゾール、

20



2, 6-(3, 3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:4, 5-d']ビスオキサゾール、

30

を例示することができる。該ジアミンは、単独であっても良いし、2種以上を併用しても良い。

【 0 0 1 2 】

本発明においては、全ジアミンの30モル%以下であれば下記に例示されるベンゾオキサゾール構造を有しないジアミン類を一種または二種以上を併用しても構わない。例えば

4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、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スルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジアミノ

40

50

ジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 4 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - メチルフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - メチルフェニル]プロパン、2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、1, 4 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 4 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 1 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2 - ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、4, 4' - ビス[3 - (4 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス[4 - (4 - アミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4' - ビス[4 - (4 - アミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4 - {4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1, 4 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - トリフルオロメチルフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - フルオロフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - メチルフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - シアノフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4, 5' - ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4 - フェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5 - フェノ

10

20

30

40

50

キシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4 - フェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 5' - フェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジビフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4, 5' - ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4 - ビフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5 - ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4 - ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 5' - ビフェノキシベンゾフェノン、1, 3 - ビス(3 - アミノ - 4 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノ - 4 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノ - 5 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノ - 5 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノ - 4 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノ - 4 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノ - 5 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノ - 5 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、2, 6 - ビス[4 - (4 - アミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾニトリル、および上記芳香族ジアミンの芳香環上の水素原子の一部もしくは全てがハロゲン原子、炭素数1~3のアルキル基またはアルコキシ基、シアノ基、またはアルキル基またはアルコキシ基の水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換された炭素数1~3のハロゲン化アルキル基またはアルコキシ基で置換された芳香族ジアミン等が挙げられる。

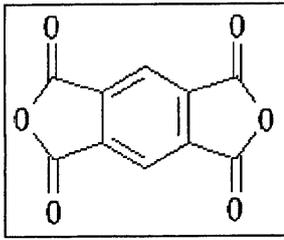
10

【0013】

本発明において用いられるテトラカルボン酸無水物は芳香族テトラカルボン酸無水物類である。芳香族テトラカルボン酸無水物類としては、具体的には、以下のものが挙げられる。

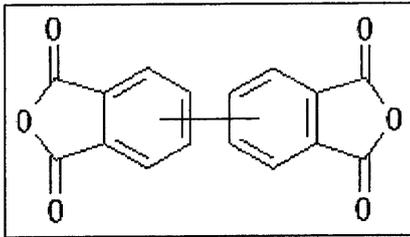
20

【化4】



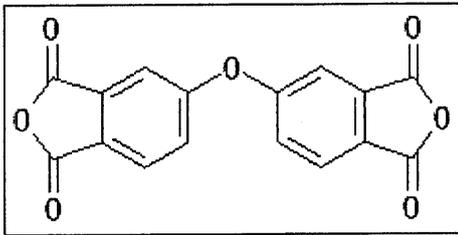
ピロメリット酸無水物、

10



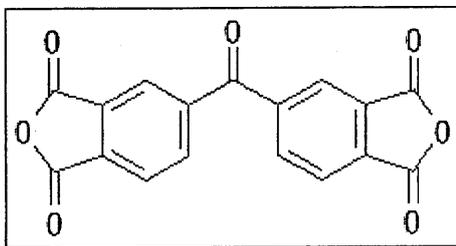
3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物、

20



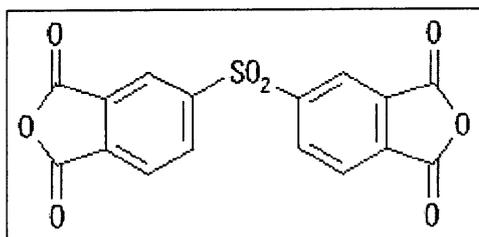
4, 4'-オキシジフタル酸無水物、

30



3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、

40

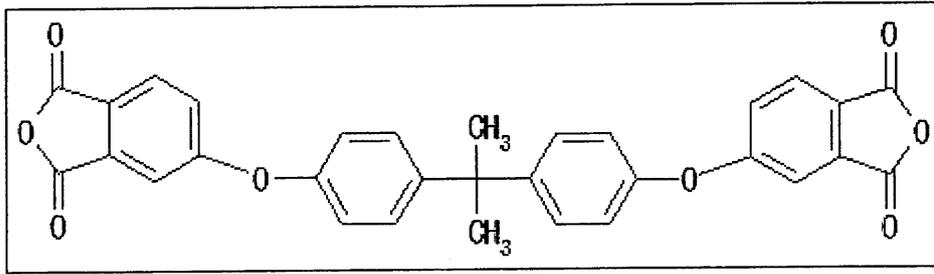


3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物、

50

【 0 0 1 4 】

【 化 5 】



2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸無水物、

10

の使用が好ましい。これらのテトラカルボン酸二無水物は単独でも二種以上を用いることも可能である。

【 0 0 1 5 】

本発明においては、全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以下であれば下記に例示される非芳香族のテトラカルボン酸二無水物類を一種または二種以上を併用しても構わない。用いられるテトラカルボン酸無水物としては、例えば、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ビフェニル二無水物、2, 2-ビス[(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ペンタン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、シクロブタン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、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサ-1-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1, 2), 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサン-3-(1, 2), 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1, 2), 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-エチルシクロヘキサン-1-(1, 2), 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、1-プロピルシクロヘキサン-1-(2, 3), 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジプロピルシクロヘキサン-1-(2, 3), 3-(2, 3)-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-プロピルシクロヘキサン-1-(2, 3), 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジプロピルシクロヘキサン-1-(2, 3), 3-(2, 3)-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ[2.2.2]オクタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン

20

30

40

50

酸二無水物、ピシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物等である。これらのテトラカルボン酸二無水物は単独でも二種以上を用いることも可能である。

また、本発明の線状ポリイミドまたは線状ポリアミド酸の分子末端を炭素-炭素二重結合を有する末端基で封止するために無水マレイン酸等を用いることが出来る。無水マレイン酸の使用量は、芳香族ジアミン成分1モル当たり0.001~1.0モル比である。

【0016】

本発明のポリイミドは、有機溶媒中で前記のジアミン類と前記のテトラカルボン酸無水物を反応して得られるポリアミド酸溶液を、支持体に塗布・乾燥してグリーンフィルムと成し、さらに支持体上で、あるいは支持体から剥がした状態でグリーンフィルムを高温熱処理することにより脱水閉環反応を行うことによって得られる物である。

10

【0017】

本発明で使用する有機溶媒としては、原料モノマーおよび生成するポリアミド酸のいずれをも溶解するものであれば特に限定されないが、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックアミド、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、スルホラン、ハロゲン化フェノール類等があげられ、これらの有機溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。有機溶媒の使用量は、仕込みモノマーを溶解するのに十分な量であればよく、通常は5~50重量%であり、好ましくは10~20重量%の固

20

形分を含むものであればよい。本発明で用いるポリアミド酸の有機溶媒溶液は、固形分を好ましくは5~40重量%、より好ましくは10~30重量%を含有するものであって、またその粘度はブルックフィールド粘度計による測定で10~2000Pa·s、好ましくは100~1000Pa·sのものが、安定した送液が可能であることから好ましい。重合反応は、有機溶媒中で攪拌および/または混合しながら、0~80の温度範囲で、10分~30時間連続して進められるが、必要により重合反応を分割したり、温度を上下させてもかまわない。この場合に、両反応体の添加順序には特に制限はないが、芳香族ジアミン類の溶液中に芳香族テトラカルボン酸類を添加するのが好ましい。

30

【0018】

また、重合反応の前に芳香族ジアミン類に少量の末端封鎖剤を添加して重合を制御することを行ってもよい。

本発明で使用される閉環触媒の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミンおよびイソキノリン、ピリジン、ベータピコリンなどの複素環式第3級アミンなどが挙げられるが、複素環式第3級アミンから選ばれる少なくとも一種のアミンを使用するのが好ましい。

【0019】

重合反応中に真空脱泡することは、良質なポリアミド酸の有機溶媒溶液を製造するのに有効な方法である。また、重合反応の前に芳香族ジアミン類に少量の末端封鎖剤を添加して重合を制御することを行ってもよい。

40

【0020】

本発明では閉環触媒を用いても良い。本発明で使用される閉環触媒の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミンおよびイソキノリン、ピリジン、ベータピコリンなどの複素環式第3級アミンなどが挙げられるが、複素環式第3級アミンから選ばれる少なくとも一種のアミンを使用することが好ましい。

【0021】

本発明で使用される脱水剤の具体例としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸などの脂肪族カルボン酸無水物、および無水安息香酸などの芳香族カルボン酸無水物などが挙げられるが、無水酢酸および/または無水安息香酸が好ましい。ポリアミド酸に対する閉環触媒の含有量は、閉環触媒の含有量(モル)/ポリアミド酸の含有量(モル)が0

50

． 5 ～ 8 となる範囲が好ましい。また、ポリアミド酸に対する脱水剤の含有量は、脱水剤の含有量（モル）／ポリアミド酸の含有量（モル）が 0．1 ～ 4 となる範囲が好ましい。尚、この場合には、アセチルアセトンなどのゲル化遅延剤を併用してもよい。

【 0 0 2 2 】

本発明のポリイミドフィルムは、ポリアミド酸溶液を支持体にフィルム状に連続的に押し出し又は塗布し、次いで乾燥することにより得たグリーンフィルムを、前記支持体から剥離し、延伸、乾燥、熱処理することにより製造されるが、ポリアミド酸の有機溶媒からポリイミドフィルムを製造する代表的な方法としては、閉環触媒および脱水剤を含有しないポリイミド酸の有機溶媒溶液をスリット付き口金から支持体上に流延してフィルムに成形し、支持体上で加熱乾燥することにより自己支持性を有するグリーンフィルムにした後、支持体よりフィルムを剥離し、更に高温下で乾燥熱処理することによりイミド化する熱閉環法、および閉環触媒および脱水剤を含有せしめたポリド酸の有機溶媒をスリット付き口金から支持体上に流延してフィルム状に成形し、支持体上でイミド化を一部進行させて自己支持性を有するフィルムとした後、支持体よりフィルムを剥離し、加熱乾燥／イミド化し、熱処理を行う化学閉環法が挙げられる。

10

【 0 0 2 3 】

上記支持体とは、ポリアミド酸溶液をフィルム状に成形する際に用いられる例えばドラム状またはベルト状の回転体である。ポリアミド酸溶液は支持体上に塗布され、加熱乾燥により自己支持性を与えられる。支持体の表面は金属、プラスチック、ガラス、磁器などが挙げられ、好ましくは金属であり、更に好ましくは錆びなくて耐腐食に優れる S U S 材である。また、C r、N i、S n などの金属めっきをしても良い。本発明における支持体表面は必要に応じて鏡面にしたり、あるいは梨地状に加工することができる。

20

【 0 0 2 4 】

次に本発明の半導体実装用フィルムサブストレート、いわゆる C O F テープの製法を、図 1 を用いて説明する。本発明の C O F テープは通常法により作製される。

(1) まず、所定の幅にスリットされたポリイミドフィルムを基材テープとして用いる。

(2) 接着剤は、基材テープの両端部分を除いて基材にコーティングされる。

(3) 次いで、導電層（銅箔などの金属箔）を張り合わせる。

(4) 必要により搬送用、位置合わせ用の穴開けを行う。

30

(5) 通常の子トラクティブ法により銅箔をパターン化し表面処理、常法により接続用パンプを形成する。

(6) 必要に応じ、半田レジスト、あるいはカバーコートを塗布する。

ここまでが半導体実装用フィルムサブストレートの製法となる。得られた C O F テープは、さらに、

(7) I C チップを実装する。

(8) I C チップを封止する工程を経て、主基板に実装される。

【 0 0 2 5 】

ここでは、基本的な構成として導電層が 1 層の場合について説明したが、2 層以上の場合についても、一般的に知られている方法を適用することが出来る。

40

本発明に用いられる接着剤としては、請求項 2 に記載のごとく接着剤の引張弾性率が基材の引張弾性率より小さいことが好ましい。接着剤の引張弾性率／基材の引張弾性率（引張弾性率の比）が 0．0 1 ～ 0．7 が好ましく、0．5 以下がさらに好ましく、0．2 以下がなお好ましく、0．1 以下が特に好ましい。接着剤の引張弾性率が基材フィルムのそれより高いと線膨張係数の離れた基板／導電体の応力歪みを接着剤層で緩和吸収することが出来なくなり、結果として半導体と導電層との接続信頼性が向上するという効果が発現されなくなるので好ましくない。

【 0 0 2 6 】

本発明に用いられる接着剤としてはエポキシ系、ウレタン系、アクリル系、シリコーン系、ポリエステル系、イミド系、ポリアミドイミド系等を用いることができる。またさら

50

に詳しくは、例えば、主としてポリアミド樹脂等のフレキシブルな樹脂とフェノール等の硬質の材料とを主成分として、エポキシ樹脂、イミダゾール類等を含むものが例示される。さらに具体的には、ダイマー酸ベースのポリアミドイミド樹脂、常温固体のフェノール、常温液状のエポキシ等を適度に混合したものを例示できる、適度な軟らかさ、硬さ、接着性等を有し、半硬化状態を容易にコントロールできる。また、ポリアミドイミド樹脂としては重量平均分子量が5000~100000のものが好適である。さらに、ポリアミドイミド樹脂原料のカルボン酸とアミンとによりアミドイミド樹脂の凝集力も変化するため、適宜フェノールやエポキシ樹脂の分子量、軟化点等を選択することが好ましい。また、ポリアミドイミド樹脂の代わりにポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリロニトリルブタジエン樹脂、ポリイミド樹脂、ブチラール樹脂等が使用できる。さらにこれらのシリコン変性された材料などはフレキシビリティも発現するのでより好ましい。また、フェノール樹脂やエポキシ樹脂だけでなく、マレイミド樹脂、レゾール樹脂、トリアジン樹脂等も使用できる。またニトリルブタジエンゴムなどを配合、共重合する事も可能である。

10

20

30

40

50

【0027】

本発明の接着剤は硬化状態を半硬化状態にコントロールされるが、硬化状態をコントロールする方法としては、例えば、接着剤を基材上に塗布、乾燥させる際の温風による加熱、遠/近赤外線による加熱、電子線の照射などが挙げられる。加熱によるコントロールでは、100~200 で、1~60分加熱することが好ましく、130~160 で、5~10分加熱することがさらに好ましい。また、TAB用テープをロール状に巻回した状態で、例えば40~90 程度の比較的低温で数時間~数百時間熱処理することにより硬化状態をコントロールすることもできる。なお、硬化状態をコントロールする際の条件は、接着剤の組成や硬化機構、硬化速度を考慮して決定することが好ましい。このようにして、硬化状態をコントロールすることにより、半硬化状態の接着剤を得ることが可能となる。

【0028】

本発明の接着剤は、いったん半硬化状態とされた状態で用いられる。ここで、半硬化状態とは、加熱することにより軟化又は溶融することが可能な固相状態のことである。本発明の接着剤には、半硬化状態を維持できるように、基本的にはフレキシビリティを与える成分と耐熱性を付与する成分とが含まれている。

なお、接着剤を塗布する前にポリイミドフィルム表面をプラズマ処理、コロナ処理、アルカリ処理することは、接着力を高めるために好ましい方法である。

【実施例】

【0029】

以下、本発明の有効性を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例における物性の評価方法は以下の通りである。

1. ポリアミド酸の還元粘度 (sp / C)

ポリマー濃度が0.2 g / dlとなるようにN-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液をウペローデ型の粘度管により30 で測定した。

2. フィルム厚さ

フィルムの厚さは、マイクロメーター(ファインリ्यूフ社製、ミリトロン1245D)を用いて測定した。

【0030】

3. ポリイミドフィルムの引張弾性率、引張破断強度および破断伸度

乾燥後のフィルムを長手方向(MD方向)および幅方向(TD方向)にそれぞれ長さ100mm、幅10mmの短冊状に切り出して試験片とし、引張試験機(島津製作所製オートグラフ(R)機種名AG-5000A)を用い、引張速度50mm/分、チャック間距離40mmで測定し、引張弾性率、引張破断強度及び破断伸度を求めた。

4. 接着剤の引張弾性率

ポリテトラフルオロエチレンシートに接着剤を乾燥後厚さが10μmとなるように塗布

し、実施例に示される各々の接着剤の所定の硬化条件（温度、時間）にて硬化させた。該硬化膜をポリテトラフルオロエチレンシートより剥離し、上記ポリイミドフィルムと同様の方法で引張弾性率を測定した。

【0031】

5. ポリイミドフィルムの線膨張係数（CTE）

下記条件で伸縮率を測定し、30～300 までを15 間隔で分割し、各分割範囲の伸縮率/温度の平均値より求めた。

装置名 ; MACサイエンス社製TMA4000S
 試料長さ ; 20mm
 試料幅 ; 2mm
 昇温開始温度 ; 25
 昇温終了温度 ; 400
 昇温速度 ; 5 / min
 雰囲気 ; アルゴン

10

【0032】

6. ポリイミドフィルムの融点、ガラス転位温度

試料を下記条件でDSC測定し、融点（融解ピーク温度T_{pm}）とガラス転移点（T_{mg}）をJIS K 7121に準拠して下記測定条件で求めた。

装置名 ; MACサイエンス社製DSC3100S
 パン ; アルミパン（非気密型）
 試料重量 ; 4mg
 昇温開始温度 ; 30
 昇温速度 ; 20 / min
 雰囲気 ; アルゴン

20

【0033】

7. 熱分解温度

熱分解温度は、十分に乾燥した試料を下記条件でTGA測定（熱天秤測定）して、5%重量減をもって規定した。

装置名 ; MACサイエンス社製TG-DTA2000S
 パン ; アルミパン（非気密型）
 試料重量 ; 10mg
 昇温開始温度 ; 30
 昇温速度 ; 20 / min
 雰囲気 ; アルゴン

30

【0034】

（実施例1）

（ポリアミド酸の重合およびポリイミドフィルムの製造）

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後，5 - アミノ - 2 - （p - アミノフェニル）ベンズオキサゾール500重量部を仕込んだ。次いでN - メチル - 2 - ピロリドン5000重量部を加えて完全に溶解させた後，ピロメリット酸二無水物485重量部を加え、25 の反応温度で15時間攪拌すると，褐色で粘調なポリアミド酸溶液が得られた。このものの sp / Cは2.0であった。

40

【0035】

続いて、このポリアミド酸溶液をステンレスベルトにウエット膜厚180ミクロンとなるようにコーティングし、80 にて60分間乾燥した。乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムをステンレスベルトから剥離しグリーンフィルムを得た。得られたグリーンフィルムを、連続式の乾燥炉に通し、200 から400 まで、ほぼ直線的に20分間にて昇温し10分間で冷却、厚み25 μmの褐色のポリイミドフィルムを得た。

【0036】

上記方法により得られたポリイミドフィルムを用い、先に説明したCOF製法をもちい

50

て半導体実装用フィルムサブストレートを作製した。まず幅508mmにスリットし、コロナ処理を行った次いで基材フィルムの表面に接着剤として、東洋紡績(株)製RV50を塗布厚み18 μ mとなるように塗布し、80のドライオープンにて15分間乾燥させた。次いで、ジャパンエナジー製圧延銅箔、BHY-22-T(18 μ m)の接着処理面と前記フィルムの接着剤塗布面とを合わせ、シリコンゴムローラ式のラミネータにてロール温度120、送り速度60cm/分にてラミネートし、巻き取り後、真空乾燥器内にて1505時間処理して接着剤を硬化させ、フレキシブル銅張り積層フィルムを得た。

得られた銅張り積層フィルムを140mm幅にスリットし、量恥に搬送用のスプロケット孔お酔い位置合わせ用の孔をパンチングし、FPC用の連続加工機にセットした、以下は通常の片面回路の加工プロセスに従い、圧延銅箔の表面にフォトレジストを塗布し、所定のパターンを露光して現像を行なった後、パターンングしたレジストをマスクとし、塩化第二鉄水溶液を用いてエッチング処理を施した。パッド部を残して液状レジスト型のソルダーレジストを塗布・乾燥、マスク露光、現像し、パッド部分には、厚さ1.5 μ mの錫めっきを施し、500枚のCOF用フィルム基板を得た。

得られたCOFテープの最も線幅の細い部分は線幅/線間=60/60 μ mである。

【0037】

<接点不良率>

得られたCOFテープに半導体チップを搭載し、フリップチップボンディングを用いてボンディング処理を施した後、ポッティング法による樹脂封止を行なって半導体パッケージを製作した。得られた半導体パッケージのチップ/基板間の接点数は256である。

当該パッケージをエタック(R)温度サイクル試験装置(楠本化成(株)製)に装填して加熱冷却試験を実施した。試験は、-50の低温と150の高温との間を30分ごとに繰り返して加熱冷却させることによって行なった。試験時間は3000時間とした。試験後に導通検査を行い、接続点の不良率を求めた。評価結果を表1に示す。

【0038】

(実施例2)

(ポリアミド酸の重合およびポリイミドフィルムの製造)

テトラカルボン酸二無水物として3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物653重量部を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリアミド酸溶液を得た。このもののsp/Cは1.5であり、実施例1と同様にして、厚み25 μ mの褐色のポリイミドフィルムを得た。

(COFテープおよび半導体パッケージの製造)

上記方法により得られたポリイミドフィルムを用いた他は実施例1と同様に操作して半導体回路素子パッケージを得た。以下同様に評価した。評価結果を表1に示す。

【0039】

(比較例1)

基材フィルムとして東レ・デュポン(株)製ポリイミドフィルム、カプトン(R)H(25 μ m)を使用する以外は実施例1と同様に操作し、半導体回路素子パッケージを得た。以下同様に評価した。評価結果を表2に示す。

(比較例2)

基材フィルムとして宇部興産(株)製ポリイミドフィルム、ユーピレックス(R)S(25 μ m)を使用する以外は実施例1と同様に操作し、半導体回路素子パッケージを得た。以下同様に評価した。評価結果を表2に示す

【0040】

(実施例3)

接着剤として宇部興産(株)製UPA-8517Cを用いる以外は実施例1と同様に操作し、半導体回路素子パッケージを製作し、評価した。評価結果を表1に示す。なお、接着剤の塗布後の乾燥条件は、90 \times 5分間、ラミネート後の熱処理は真空乾燥器中で180 \times 90分間である。

(実施例4)

10

20

30

40

50

接着剤として宇部興産（株）製UPA-8517Cを用いる以外は実施例2と同様に操作し、半導体回路素子パッケージを製作し、評価した。評価結果を表1に示す。

【0041】

（比較例3）

接着剤として宇部興産（株）製UPA-8517Cを用いる以外は比較例1と同様に操作し、半導体回路素子パッケージを製作し、評価した。評価結果を表2に示す。

（比較例4）

接着剤として宇部興産（株）製UPA-8517Cを用いる以外は比較例2と同様に操作し、半導体回路素子パッケージを製作し、評価した。評価結果を表2に示す。

【0042】

【表1】

フィルム		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
フィルム		フィルム1	フィルム2	フィルム1	フィルム2
厚み	μm	25	25	25	25
引張破断強度	MD	360	370	360	370
	TD	340	360	340	360
引張弾性率	MD	7.9	9.5	7.9	9.5
	TD	7.9	9.4	7.9	9.4
破断伸度	MD	30	25	30	25
	TD	31	24	31	24
CTE	MD	5	4	5	4
	TD	3	3	3	3
融点		無	無	無	無
ガラス転位温度		無	無	無	無
熱分解温度	$^{\circ}\text{C}$	610	625	610	625
接着剤		RV50	RV50	UPA	UPA
厚み	μm	9	9	9	9
引張弾性率	GPa	1.5	1.5	5.3	5.3
破断伸度	%	120	120	33	33
接点不良率	ppm	0	0	0	0

MD:フィルム長手方向、 TD:フィルム幅方向

【0043】

10

20

30

【表 2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
フィルム		カプトンH	ユーピレックスS	カプトンH	ユーピレックスS	
厚み	μm	25	25	25	25	
引張破断強度	MD	MPa	300	350	300	350
	TD		280	310	280	310
引張弾性率	MD	GPa	4.1	7.5	4.1	7.5
	TD		3.9	7.2	3.9	7.2
破断伸度	MD	%	58	47	58	47
	TD		55	44	55	44
CTE	MD	ppm	24	17	24	17
	TD		20	15	20	15
融点		無	無	無	無	
ガラス転位温度		無	無	無	無	
熱分解温度	$^{\circ}\text{C}$	290	620	290	620	
接着剤		RV50	RV50	UPA	UPA	
厚み	μm	9	9	9	9	
引張弾性率	GPa	1.5	1.5	5.3	5.3	
破断伸度	%	120	120	33	33	
接点不良率	ppm	7000	150	4000	80	

MD:フィルム長手方向、 TD:フィルム幅方向

【産業上の利用可能性】

【0044】

以上、述べてきたように本発明の半導体実装用フィルムサブストレートは、基材として熱線膨張係数の低いポリイミドフィルムを用いているので、温湿度による膨張係数の差に起因する位置ずれや、端子間の接続信頼性低下や導電材料や半導体チップの応力歪みにより引き起こされるクラック発生等の半導体回路素子パッケージの使用環境の温湿度変化による接続点の欠点発生等が抑制されるので、半導体回路素子パッケージの高い接続信頼性を実現し、電子機器の信頼性向上に大変に有用なる物であり、産業界に寄与することが大である。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】半導体実装用フィルムサブストレートの製造工程を断面により説明した図である。

【符号の説明】

【0046】

1. 基材フィルム
2. 接着剤
3. 銅箔
4. 半田レジスト
5. ICチップ
6. 封止材

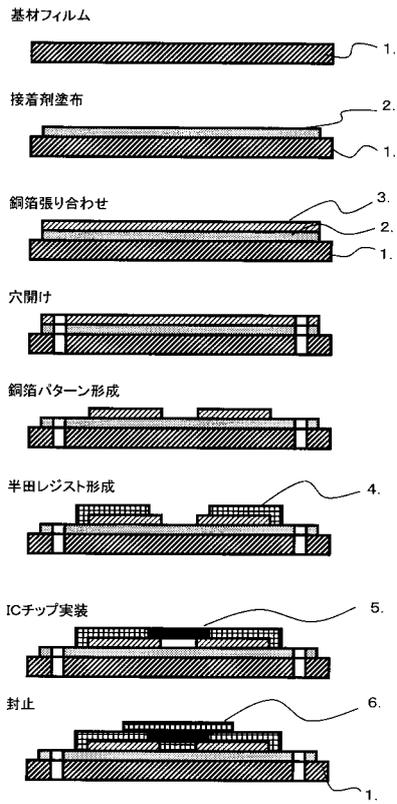
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J043 PA02 PA04 QB15 QB26 QB31 RA35 RA39 SA06 SA14 SA43
SA44 SB01 SB02 TA22 TB01 TB02 UA022 UA032 UA042 UA052
UA062 UA121 UA122 UA131 UA132 UA141 UA142 UA151 UA152 UA161
UA171 UA262 UA551 UA561 UA662 UA672 UA762 UB011 UB021 UB022
UB061 UB062 UB121 UB122 UB131 UB132 UB141 UB151 UB152 UB281
UB282 UB291 UB292 UB301 UB302 UB401 UB402 VA011 VA012 VA021
VA022 VA031 VA032 VA041 VA051 VA061 VA062 VA072 VA081 VA091
VA092 XA15 XA16 XA17 XA19 XB05 YA08 ZB11 ZB50