

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5467720号
(P5467720)

(45) 発行日 平成26年4月9日 (2014.4.9)

(24) 登録日 平成26年2月7日 (2014.2.7)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 9 J 163/00	(2006.01)	C O 9 J 163/00	
C O 9 J 11/06	(2006.01)	C O 9 J 11/06	
C O 9 J 7/02	(2006.01)	C O 9 J 7/02	Z
H O 1 L 21/52	(2006.01)	H O 1 L 21/52	E
H O 1 L 21/301	(2006.01)	H O 1 L 21/78	M

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2007-339729 (P2007-339729)	(73) 特許権者	000102980
(22) 出願日	平成19年12月28日 (2007.12.28)		リンテック株式会社
(65) 公開番号	特開2009-161588 (P2009-161588A)		東京都板橋区本町23番23号
(43) 公開日	平成21年7月23日 (2009.7.23)	(74) 代理人	110001070
審査請求日	平成22年8月27日 (2010.8.27)		特許業務法人 S S I N P A T
		(74) 代理人	100103218
			弁理士 牧村 浩次
		(74) 代理人	100107043
			弁理士 高畑 ちより
		(72) 発明者	佐伯 尚哉
			東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内
		(72) 発明者	賤機 弘憲
			東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘接着剤組成物、粘接着シートおよび半導体装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ系熱硬化樹脂 (A) と、熱硬化剤 (B) と、硬化促進剤 (C) とを含む粘接着剤組成物であって、前記硬化促進剤 (C) が三フッ化ホウ素 2 - メチル 1 H - イミダゾールであることを特徴とする粘接着剤組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の粘接着剤組成物からなる粘接着剤層が、基材上に形成されてなる粘接着シート。

【請求項 3】

前記粘接着剤層中における前記硬化促進剤 (C) の最大粒子径が 1 μ m 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の粘接着シート。

【請求項 4】

前記粘接着剤層の厚みが 10 μ m 以下であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の粘接着シート。

【請求項 5】

請求項 2 または 3 に記載の粘接着シートの粘接着剤層に半導体ウエハを貼着する工程と、

該半導体ウエハをダイシングする工程と、
ダイシングにより得られた半導体チップを、前記粘接着剤層の少なくとも一部を固着残存させて、該粘接着シートの基材から剥離する工程と、

剥離された半導体チップをダイパッド部または別の半導体チップ上に、該半導体チップに固着残存した粘接着剤層を介して熱圧着する工程とを備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子（半導体チップ）を有機基板やリードフレームにダイボンディングする工程およびシリコンウエハ等をダイシングし且つ半導体チップを有機基板やリードフレームにダイボンディングする工程で使用するのに特に適した粘接着剤組成物、および該粘接着剤組成物からなる粘接着剤層を有する粘接着シートならびに該粘接着シートを用いた半導体装置の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

シリコン、ガリウムヒ素などの半導体ウエハは大径の状態で作製され、このウエハは素子小片（ＩＣチップ）に切断分離（ダイシング）された後に次の工程であるボンディング工程に移される。この際、半導体ウエハは予め粘着シートに貼着され固定された状態でダイシング、洗浄、乾燥、エキスパンディング、ピックアップの各工程が加えられた後、次の工程のボンディング工程に移送される。また、半導体チップを外部環境から守る、プリント基板に実装しやすい形状にするなどの目的から、ボンディング工程の後、ＩＣチップがボンディングされた基板をモールド樹脂により封止して半導体パッケージを製造すること

20

【0003】

これらの工程の中でピックアップ工程とボンディング工程のプロセスを簡略化するために、ウエハ固定機能とダイ（ＩＣチップ）接着機能とを同時に兼ね備えたダイシング・ダイボンド用粘接着シートが種々提案されている（たとえば特許文献１～４）。

【0004】

特許文献１～４には、特定の組成物よりなる粘接着剤層と、基材とからなる粘接着シートが開示されている。この粘接着剤層は、ウエハダイシング時にはウエハを固定する機能を有し、さらにエネルギー線照射により接着力が低下し基材との間の接着力がコントロールできるため、ダイシング終了後、チップのピックアップを行うと、粘接着剤層はチップとともに剥離する。粘接着剤層を伴ったＩＣチップを基板に載置し、加熱すると、粘接着剤層中の熱硬化性樹脂が接着力を発現し、ＩＣチップと基板との接着が完了する。

30

【0005】

上記特許文献に開示されている粘接着シートを使用すれば、いわゆるダイレクトダイボンディングが可能になり、ダイ接着用接着剤の塗布工程を省略できるようになる。

ところで近年、半導体装置に対する薄型化への要求は非常に厳しいものとなっている。さらにＩＣチップのみならず粘接着剤層自体も薄くすることが求められている。ＩＣチップを多数積層する半導体装置の構造において、ＩＣチップと基板の間に存在する粘接着剤層の厚みは、無視できないものであるからである。

【0006】

40

また従来の粘接着シートは、その粘接着剤層中の硬化成分が室温で貯蔵していてもすぐに反応してしまうため、貯蔵安定性が悪い。そのため室温にて数週間から１ヶ月程度の長期間保管可能である粘接着シートが求められていた。

【0007】

この要求にこたえるため、貯蔵安定性のよい粒子状の分散型熱潜在性硬化剤もしくは硬化促進剤を用いた粘接着シートが開発されている。

しかし、粒子状の分散型熱潜在性硬化剤もしくは硬化促進剤は粘接着剤層中に均一に分散させることが難しく、粒子径が無視できないほど粘接着剤層の厚みが薄くなると安定した塗工面が得られない。さらに得られる硬化物の構造が不均一になりやすく、物性のばらつきの大いことが問題である。

50

【 0 0 0 8 】

上記特許文献に開示されている技術では、粒子状の熱潜在性硬化剤を用いることで貯蔵安定性を有する粘接着剤組成物を得ている。しかしながら、粒子状の熱潜在性硬化剤を用いると、硬化剤の粒子径以下の厚みの粘接着剤層を有する粘接着シートを作成することは物理的に困難であり、近年の半導体装置に対する薄型化への要求に応えることができない。

【 0 0 0 9 】

また近年電子部品の接続において行われている表面実装ではパッケージ全体が半田融点以上の高温下にさらされる方法（リフロー）が行われている。最近では環境への配慮から鉛を含まない半田への移行により実装温度が従来の240 から260 へと上昇し、半導体パッケージ内部で発生する応力が大きくなり、パッケージクラック発生の危険性はさらに高くなっている。

10

【 0 0 1 0 】

すなわち、半導体チップの薄型化及び実装温度の上昇に伴い、薄い粘接着剤層を有し、厳しい湿熱環境にも耐えうる半導体装置を製造することができる粘接着シートが求められている。しかし、前記のように粒子状の硬化剤を使用した従来の粘接着剤組成物では、薄い粘接着剤層を有する粘接着シートを作製することは困難である。

【特許文献1】特開平2 - 3 2 1 8 1号公報

【特許文献2】特開平8 - 2 3 9 6 3 6号公報

【特許文献3】特開平10 - 8 0 0 1号公報

20

【特許文献4】特開2000 - 1 7 2 4 6号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

上述のように、従来の粘接着シートには粒子状の分散型熱潜在性硬化剤もしくは硬化促進剤が用いられている。これらは粘接着剤層中において、その粒子径が10～数100 μmである粒子として存在しているためにエポキシ系熱硬化樹脂との接触が極端に小さくなるので、貯蔵安定性が格段に優れている。

【 0 0 1 2 】

しかしながら、前述のように硬化剤の粒子径以下の厚みの粘接着剤層を有する粘接着シートを作成することは物理的に困難である。粉碎、分級による粒子サイズ調整には限界があり、また粒子径が小さくなればエポキシ系熱硬化樹脂との接触面積が増え、それにつれて配合組成物の安定貯蔵期間が短くなるという欠点が発現してしまう。それゆえこのような粒子状の分散型熱潜在性硬化剤もしくは硬化促進剤を含有する従来の粘接着剤組成物には、薄膜粘接着シートの製造に適したものとする点において改良の余地がある。

30

【 0 0 1 3 】

以上説明したように、薄型化しつつある半導体チップを実装したパッケージにおいて、より薄い粘接着剤層を有する粘接着シートが求められている。また、薄くなった際にも貯蔵安定性に優れ、厳しいリフロー条件にさらされた場合であっても高いパッケージ信頼性を実現することが要求されている。

40

【 0 0 1 4 】

本発明は上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、ダイボンドに使用される粘接着剤に検討を加え、上記要求に応えることを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明者らは粘接着剤について鋭意検討した結果、メチルエチルケトンに可溶であると共に室温で硬化促進剤として不活性である硬化促進剤を含有する粘接着剤組成物が上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 1 6 】

すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

50

〔１〕エポキシ系熱硬化樹脂（Ａ）と、熱硬化剤（Ｂ）と、硬化促進剤（Ｃ）とを含む粘接着剤組成物であって、前記硬化促進剤（Ｃ）がメチルエチルケトンに可溶であると共に室温で硬化促進剤として不活性であることを特徴とする粘接着剤組成物。

【００１７】

〔２〕前記硬化促進剤（Ｃ）が、イミダゾール化合物を電子供与体とする錯体であることを特徴とする上記〔１〕に記載の粘接着剤組成物。

〔３〕前記イミダゾール化合物を電子供与体とする錯体における電子受容体が、ホウ素原子を含む化合物であることを特徴とする上記〔２〕に記載の粘接着剤組成物。

【００１８】

〔４〕前記ホウ素原子を含む化合物が、三フッ化ホウ素であることを特徴とする上記〔３〕に記載の粘接着剤組成物。

10

〔５〕上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の粘接着剤組成物からなる粘接着剤層が、基材上に形成されてなる粘接着シート。

【００１９】

〔６〕前記粘接着剤層中における前記硬化促進剤（Ｃ）の最大粒子径が１μm以下であることを特徴とする上記〔５〕に記載の粘接着シート。

〔７〕前記粘接着剤層の厚みが１０μm以下であることを特徴とする上記〔５〕または〔６〕に記載の粘接着シート。

【００２０】

〔８〕上記〔５〕～上記〔７〕のいずれかに記載の粘接着シートの粘接着剤層に半導体ウエハを貼着する工程と、

20

該半導体ウエハをダイシングする工程と、

ダイシングにより得られた半導体チップを、前記粘接着剤層の少なくとも一部を固着残存させて、該粘接着シートの基材から剥離する工程と、

剥離された半導体チップをダイパッド部または別の半導体チップ上に、該半導体チップに固着残存した粘接着剤層を介して熱圧着する工程とを備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の効果】

【００２１】

本発明によれば、薄型化しつつある半導体チップを実装した半導体パッケージにおいて、薄い粘接着剤層を得ることができ、かつ貯蔵安定性に優れており、厳しいリフロー条件にさらされた場合であっても高いパッケージ信頼性を達成できる粘接着剤組成物及び該粘接着剤組成物からなる粘接着剤層を有する粘接着シート、ならびにこの粘接着シートを用いた半導体装置の製造方法が提供される。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【００２２】

以下、本発明に係る粘接着剤組成物、粘接着シートおよび半導体装置の製造方法をより詳細に説明する。

【００２３】

<粘接着剤組成物>

40

本発明に係る粘接着剤組成物（以下、単に「粘接着剤組成物」ともいう。）は、エポキシ系熱硬化樹脂（Ａ）と、熱硬化剤（Ｂ）と、硬化促進剤（Ｃ）とを含有し、硬化促進剤（Ｃ）がメチルエチルケトンに可溶であると共に室温で硬化促進剤として不活性であることを特徴としている。

【００２４】

本発明に係る粘接着剤組成物は、各種物性を改良するために、後述するほかの成分を含んでいてもよい。以下、これら各成分について具体的に説明する。

（Ａ）エポキシ系熱硬化樹脂

エポキシ系熱硬化樹脂（Ａ）としては、従来公知の種々のエポキシ樹脂を用いることができる。

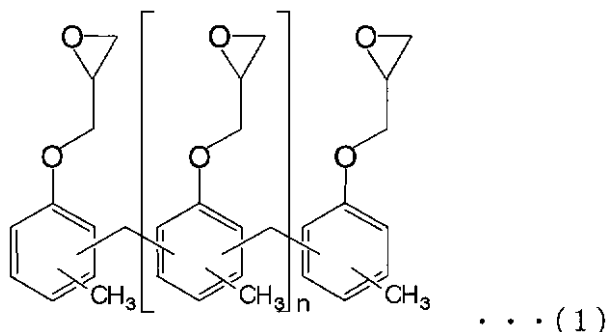
50

【 0 0 2 5 】

エポキシ樹脂としては、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルやその水添物、オルソクレゾールノボラック樹脂（下記式（１））、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（下記式（２））、ビフェニル型エポキシ樹脂もしくはビフェニル化合物（下記式（３）、（４））など、構造単位の子分子中に２つ以上の官能基が含まれるエポキシ化合物が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

【 化 １ 】

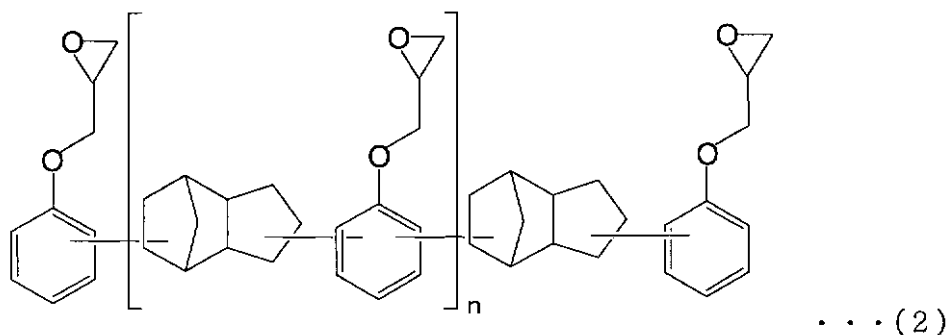


【 0 0 2 7 】

（但し、式中 n は 0 以上の整数である。）

【 0 0 2 8 】

【 化 ２ 】

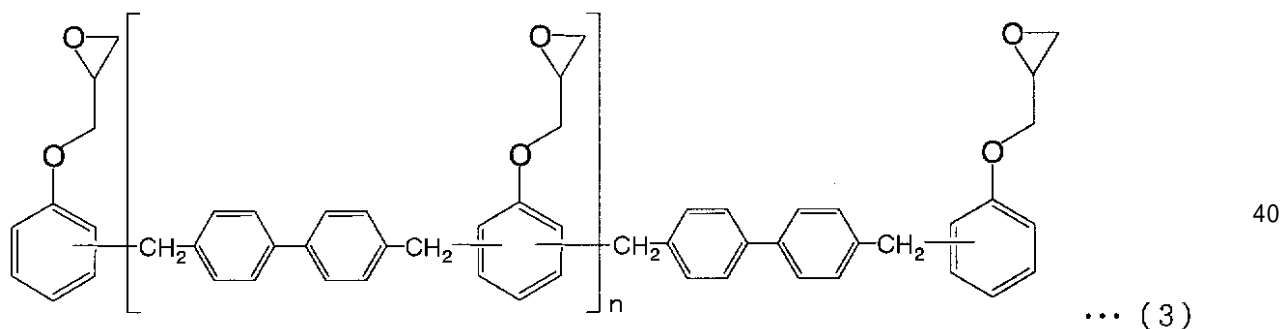


【 0 0 2 9 】

（但し、式中 n は 0 以上の整数である。）

【 0 0 3 0 】

【 化 ３ 】

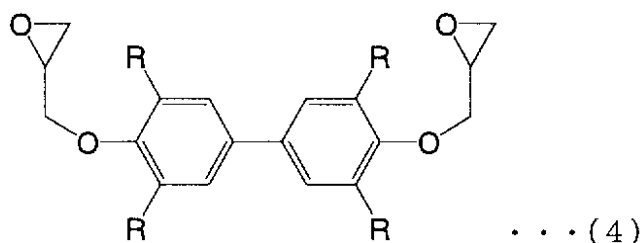


【 0 0 3 1 】

（但し、式中 n は 0 以上の整数である。）

【 0 0 3 2 】

【化4】



【0033】

(但し、式中 R は水素原子又はメチル基である。)

10

これらは1種単独で、又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0034】

(B) 熱硬化剤

熱硬化剤 (B) は、エポキシ系熱硬化樹脂 (A) を硬化させるために用いられる。熱硬化剤 (B) としては、1分子中にエポキシ基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物が挙げられ、その官能基としてはフェノール性水酸基、アルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシル基および酸無水物基などが挙げられる。これらのうち好ましいのはフェノール性水酸基、アミノ基および酸無水物基であり、さらに好ましくはフェノール性水酸基およびアミノ基である。

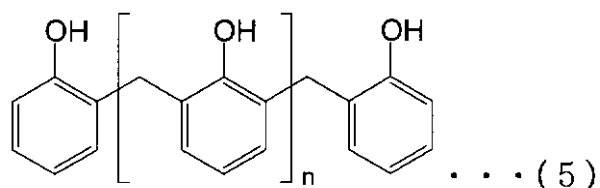
【0035】

20

これらの具体的な例としては、下記式 (5) で表されるノボラック型フェノール樹脂や、下記式 (6) で表されるジシクロペンタジエン系フェノール樹脂、下記式 (7) に示す多官能系フェノール樹脂、下記式 (8) で表されるアラルキルフェノール樹脂等のフェノール性熱硬化剤が挙げられる。これら熱硬化剤は、1種単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

【0036】

【化5】



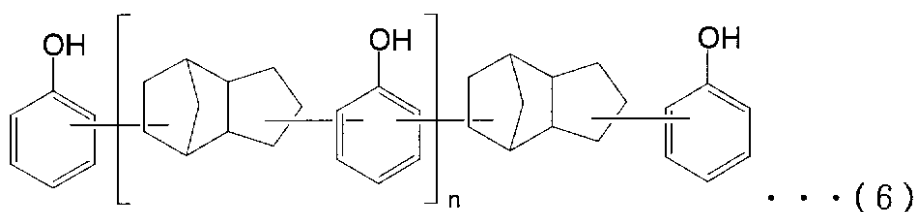
30

【0037】

(但し、式中 n は 0 以上の整数を表す)

【0038】

【化6】



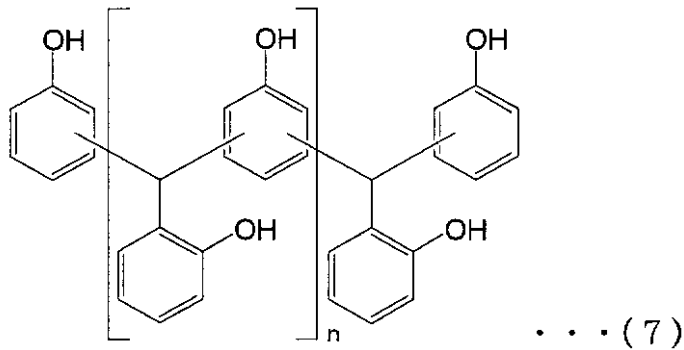
40

【0039】

(但し、式中 n は 0 以上の整数を表す)

【0040】

【化 7】



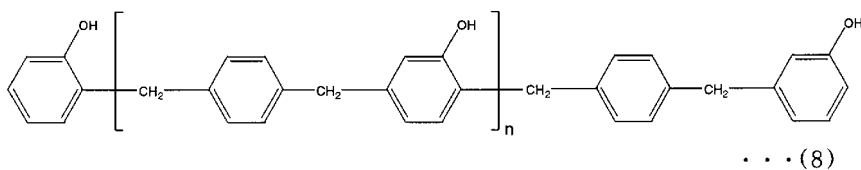
10

【 0 0 4 1 】

(但し、式中 n は 0 以上の整数を表す)

【 0 0 4 2 】

【化 8】



20

【 0 0 4 3 】

(但し、式中 n は 0 以上の整数を表す)

熱硬化剤 (B) は、エポキシ系熱硬化樹脂 (A) の合計 100 重量部に対して 0.1 ~ 500 重量部含まれることが好ましく、1 ~ 200 重量部含まれることがより好ましい。熱硬化剤 (B) の量が少ないと、硬化不足で粘接着剤層の接着性が得られないことがあり、過剰であると粘接着剤組成物の吸湿率が高まりパッケージの信頼性を低下させることがある。

【 0 0 4 4 】

(C) 硬化促進剤

硬化促進剤 (C) は、粘接着剤組成物の硬化速度を調整するために、また粘接着剤組成物を保存してもその接着性が低下しないようにするために用いられる。

30

【 0 0 4 5 】

本発明に係る粘接着剤組成物に使用する硬化促進剤 (C) は、メチルエチルケトンに可溶であると共に室温で硬化促進剤として不活性である。

本発明の粘接着剤組成物を用いて粘接着シートを製造する際には、粘接着剤組成物を溶剤に希釈して、それを基材上に塗布し、その後溶剤を揮発させることがある。メチルエチルケトンは、粘接着剤組成物の必須成分 (前記エポキシ系熱硬化樹脂 (A)、熱硬化剤 (B) および硬化促進剤 (C)) をよく溶解させ、粘接着剤組成物を溶解させて基材上に塗布した後は揮発させやすい。

【 0 0 4 6 】

本明細書において、「室温」とは 18 ~ 28 の温度範囲を言う。「可溶」とは、溶剤中で最大粒子径が 1 μm を超える粒子が存在しなくなることを言う。「最大粒子径」とは、複数存在する粒子の中で最も粒子径の大きい粒子の粒子径をいう。

40

【 0 0 4 7 】

硬化促進剤 (C) がメチルエチルケトンに可溶であると共に室温で硬化促進剤として不活性であることについてより詳しく説明すると、本発明に係る粘接着剤組成物に使用される硬化促進剤 (C) は、メチルエチルケトンに可溶であると共に、粘接着剤組成物をメチルエチルケトンに溶解し、その後メチルエチルケトンを揮発させた場合に、室温で硬化促進剤として不活性である。

【 0 0 4 8 】

50

前述のように、粘接着シートを製造する際には粘接着剤組成物をメチルエチルケトンなどの溶剤に希釈し、それを基材上に塗布して溶剤を揮発させて粘接着剤層を得る。ここで従来の粒子状の分散型熱潜在性硬化剤もしくは硬化促進剤は溶剤に溶解せず、溶剤を揮発させて得られた粘接着剤層中でその粒子径が10～数100 μm程度である粒子として存在し、エポキシ系熱硬化樹脂との接触面積が小さいため、貯蔵安定性に優れることは[課題を解決するための手段]でも説明したとおりである。

【0049】

また、従来の粒子状の分散型熱潜在性硬化剤もしくは硬化促進剤でも特定の溶剤に溶解するものがあり、そのような硬化促進剤は、その特定の溶剤に一度溶解したことにより、粘接着剤層中にほぼ均一に分散して、エポキシ系熱硬化樹脂との接触面積が大きくなっていると考えられる。ここで、エポキシ系熱硬化樹脂との接触面積が大きくなったことによって従来の硬化促進剤は硬化促進剤として活性になってしまうが、本発明の粘接着剤組成物に使用される硬化促進剤(C)は、溶剤に溶解した後であっても、室温では硬化促進剤として不活性なままである。その理由については後述する。

【0050】

次に「硬化促進剤として不活性」ということの意味を説明するため、まず硬化促進剤の反応について説明する。硬化促進剤がイミダゾール化合物、熱硬化剤がフェノール樹脂、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合を例にとって説明すると、イミダゾール化合物がフェノール樹脂のフェノール性水酸基のプロトンを奪い、それによってフェノール性水酸基の求核性が高まり、フェノール性水酸基はエポキシ樹脂のエポキシ基に求核攻撃をし、フェノール樹脂とエポキシ樹脂との開環反応が促進される。つまり、イミダゾール化合物(硬化促進剤)はフェノール樹脂とエポキシ樹脂との反応を促進する触媒として働く。

【0051】

上記の「室温で硬化促進剤として不活性」とは、室温で硬化促進剤が実質的に前記の触媒としての働きを示さないということである。

メチルエチルケトンに可溶であると共に室温で硬化促進剤として不活性な硬化促進剤としては、三フッ化ホウ素2-メチルイミダゾール等が挙げられる。

【0052】

またメチルエチルケトンに可溶であると共に室温で硬化促進剤として不活性な硬化促進剤としては、イミダゾール化合物を電子供与体とする錯体が好ましく、イミダゾール化合物を電子供与体とし、ホウ素原子を含む化合物を電子受容体とする錯体がより好ましく、イミダゾール化合物を電子供与体とし、三フッ化ホウ素を電子受容体とする錯体がさらに好ましい。なお、本明細書においてイミダゾール化合物とは、イミダゾール、及びイミダゾールの炭素または窒素に結合した水素が、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基等で置換されたものをさす。

【0053】

従来使用されている粒子状の分散型熱潜在性硬化剤もしくは硬化促進剤は、粘接着剤組成物からなる粘接着剤層中において、その粒子径が10～数100 μm程度である粒子として存在しているため、粘接着剤層中に均一に分散させることが難しく、粘接着剤層の物性のばらつきが大きいという問題を有している。また粒子径が大きいため、近年の半導体チップの薄型化の要求にかなう薄い粘接着剤層を有する粘接着シートの作製に支障をきたしている。さらに、薄い粘接着剤層を得ようとしてその粒子径を小さくしていくと、熱硬化性樹脂との接触面積が増え、そのため粘接着シートの安定貯蔵期間が短くなるという欠点も有している。

【0054】

しかし、本発明に使用される硬化促進剤(C)は粘接着剤層中において、その最大粒子径が1 μm以下という、非常に小さな微粒子として存在できるため、粘接着剤層中に均一に分散し、薄い粘接着剤層を有する粘接着シートの作製に支障をきたすこともない。しかも硬化促進剤(C)は粘接着剤層中において、従来の粒子状の分散型熱潜在性硬化剤もしくは硬化促進剤よりも小さな粒子径を有し、エポキシ系熱硬化樹脂との接触面積が大きい

10

20

30

40

50

にもかかわらず、後述の実施例から明らかなように、粘接着シートの安定貯蔵期間が短いという欠点を有していない。

【0055】

その理由は、硬化促進剤（C）がイミダゾール化合物を電子供与体とする錯体である場合を例にとって説明すると、該錯体は、室温では錯体中の電子受容体が硬化促進剤としての反応部位をブロックし、ボンディング工程における加熱硬化など、高温にさらされると電子受容体が前記反応部位から外れるからであると考えられる。

【0056】

硬化促進剤（C）は、エポキシ系熱硬化樹脂（A）と熱硬化剤（B）の合計100重量部に対して0.0001～20重量部含まれることが好ましく、0.001～10重量部含まれることがより好ましく、0.005～3.0重量部含まれることが特に好ましい。0.0001重量部以下であると硬化促進効果が得られないことがあり、20重量部以上であると粘接着シートの貯蔵安定性が悪くなることがある。

【0057】

本発明に係る粘接着剤組成物は、上記エポキシ系熱硬化樹脂（A）、熱硬化剤（B）および硬化促進剤（C）を必須成分として含む。硬化促進剤（C）はメチルエチルケトンに可溶であると共に室温で硬化促進剤として不活性なものであるため、本発明に係る粘接着剤組成物を用いれば、薄い粘接着剤層を有し、かつ貯蔵安定性に優れており、厳しいリフロー条件にさらされた場合であっても、高いパッケージ信頼性を達成できる粘接着シートを得ることができる。

【0058】

本発明に係る粘接着剤組成物は、各種物性を改良するため、必要に応じ下記の成分を含んでいてもよい。

（D）アクリル重合体

粘接着シートにおける粘接着剤層の膜強度を向上させるために、アクリル重合体（D）を本発明の粘接着剤組成物に含有させることができる。アクリル重合体（D）の重量平均分子量は1万以上200万以下であることが望ましく、10万以上150万以下であることがより望ましい。なお、本明細書において重量平均分子量の値はすべてGPC法によるポリスチレン換算値である。アクリル重合体（D）の重量平均分子量が低すぎると、粘接着剤組成物からなる粘接着剤層の基材との接着力が高くなり、前述のピックアップ工程でICチップのピックアップ不良がおこることがあり、200万を超えると前述のボンディング工程で基板の凹凸へ粘接着剤層が追従しないことがあり、ボイドなどの発生原因になることがある。

【0059】

アクリル重合体（D）のガラス転移温度（T_g）は、好ましくは-30以上50以下、より好ましくは-15以上40以下、特に好ましくは-5以上30以下である。ガラス転移温度が低すぎると粘接着剤層と基材との接着力が大きくなってICチップのピックアップ不良がおこることがあり、高すぎるとウエハを固定するための接着力が不十分となるおそれがある。

【0060】

アクリル重合体（D）のモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸や、（メタ）アクリル酸エステルモノマーもしくはその誘導体などが挙げられる。（メタ）アクリル酸エステルモノマーあるいはその誘導体としては、アルキル基の炭素数が1～18である（メタ）アクリル酸アルキルエステル、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。また、水酸基を有する2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、その他、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなども、アルキル基の炭素数が1～18

である(メタ)アクリル酸アルキルエステルとして挙げられる。

【0061】

さらに、環状骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル、例えばシクロアルキルエステルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、イミドアクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレートなども挙げられる。

【0062】

アクリル重合体(D)のモノマーとしては、水酸基を有しているものが、エポキシ系熱硬化樹脂との相溶性が良いため好ましい。

これらは1種単独で、又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0063】

またアクリル重合体(D)には酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレンなどが共重合されていてよい。

アクリル重合体(D)は、エポキシ系熱硬化樹脂(A)の合計100重量部に対して1~10000重量部含まれることが好ましく、10~1000重量部含まれることがより好ましい。

【0064】

(E)カップリング剤

カップリング剤(E)は、粘接着剤組成物の被着体に対する接着性、密着性を向上させるために用いられる。また、カップリング剤(E)を使用することで、粘接着剤組成物を硬化して得られる硬化物の耐熱性を損なうことなく、その耐水性を向上させることができる。カップリング剤(E)としては、上記エポキシ系熱硬化樹脂(A)およびアクリル重合体(D)等が有する官能基と反応する基を有する化合物が好ましく使用される。

20

【0065】

具体的には、カップリング剤(E)としては、シランカップリング剤が望ましい。

このようなカップリング剤としては - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
- グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 - (メタクリロプロピル)トリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N-6-(アミノエチル)- - アミノプロピルトリメトキシシラン、N-6-(アミノエチル)- - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-フェニル- - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、イミダゾールシラン等が挙げられる。

30

【0066】

これらは1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

カップリング剤(E)を使用する場合、粘接着剤組成物中のカップリング剤(E)の含量は、エポキシ系熱硬化樹脂(A)の、アクリル重合体(D)が粘接着剤組成物に含まれる場合にはエポキシ系熱硬化樹脂(A)とアクリル重合体(D)との合計100重量部に対して通常0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部、より好ましくは0.3~5重量部である。0.1重量部未満であると効果が得られない可能性があり、20重量部を超えるとアウトガスの原因となる可能性がある。

40

【0067】

(F)架橋剤

粘接着剤組成物の初期接着力および凝集力を調節するために、架橋剤(F)を添加することもできる。架橋剤(F)としては有機多価イソシアナート化合物、有機多価イミン化合物等が挙げられる。

【0068】

上記有機多価イソシアナート化合物としては、芳香族多価イソシアナート化合物、脂肪

50

族多価イソシアナート化合物、脂環族多価イソシアナート化合物およびこれらの多価イソシアナート化合物の三量体、ならびにこれら多価イソシアナート化合物とポリオール化合物とを反応させて得られる末端イソシアナートウレタンプレポリマー等が挙げられる。

【0069】

有機多価イソシアナート化合物のさらに具体的な例としては、たとえば2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート、1,3-キシリレンジイソシアナート、1,4-キシリレンジイソシアナート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアナート、3-メチルジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-2,4'-ジイソシアナート、リジンイソシアナートなどが挙げられる。

10

【0070】

上記有機多価イミン化合物の具体例としては、N,N'-ジフェニルメタン-4,4'-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、トリメチロールプロパン-トリ-アジリジニルプロピオナート、テトラメチロールメタン-トリ-アジリジニルプロピオナート、N,N'-トルエン-2,4-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)トリエチレンメラミン等が挙げられる。

【0071】

これらは単独で、又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

架橋剤(F)を使用する場合、粘接着剤組成物中の架橋剤(F)の含量は、アクリル重合体(D)100重量部に対して通常0.01~10重量部であり、好ましくは0.1~5重量部であり、より好ましくは0.5~3重量部である。

20

【0072】

(G)エネルギー線重合性化合物

本発明の粘接着剤組成物には、エネルギー線重合性化合物(G)が配合されてもよい。エネルギー線重合性化合物(G)をエネルギー線照射によって硬化させることで、粘接着剤層の接着力を低下させることができるため、ICチップをボンディング工程へ移送する際の基材と粘接着剤層との層間剥離を容易に行えるようになる。なお、通常基材と粘接着剤層間よりも粘接着剤層とチップ間のほうが接着力が大きいので、この際にICチップが粘接着剤層から剥離することはない。

【0073】

エネルギー線重合性化合物(G)は、紫外線、電子線等のエネルギー線の照射を受けると重合硬化する化合物である。

30

このエネルギー線重合性化合物(G)としては、具体的には、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートあるいは1,4-ブチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、オリゴエステルアクリレート、ウレタンアクリレート系オリゴマー、エポキシ変性アクリレート、ポリエーテルアクリレート、イタコン酸オリゴマーなどのアクリレート系化合物が挙げられる。

40

【0074】

このような化合物は、分子内に少なくとも1つの重合性二重結合を有し、重量平均分子量が通常100~30,000、好ましくは300~10,000程度である。

これらは1種単独で、又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0075】

エネルギー線重合性化合物(G)を使用する場合、粘接着剤組成物中のエネルギー線重合性化合物(G)の含量は、エポキシ系熱硬化樹脂(A)の、アクリル重合体(D)が粘接着剤組成物中に含まれる場合にはエポキシ系熱硬化樹脂(A)とアクリル重合体(D)との合計100重量部に対して通常1~40重量部、好ましくは3~30重量部、より好ましくは3~20重量部である。40重量部を超えると、有機基板やリードフレームに対

50

する粘接着剤層の接着性を低下させることがある。

【0076】

(H) 光重合開始剤

本発明の粘着剤組成物は、その使用に際して、紫外線等のエネルギー線を照射して、接着力を低下させることがある。この際、該組成物中に光重合開始剤(H)を添加することで、重合硬化時間ならびに光線照射量を少なくすることができる。

【0077】

このような光重合開始剤(H)としては、具体的には、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン安息香酸、ベンゾイン安息香酸メチル、ベンゾインジメチルケタール、2,4-ジエチルチオキサンソン、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジフェニルサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾビスイソブチロニトリル、ジアセチル、 α -クロールアンスラキノンなどが挙げられる。

【0078】

光重合開始剤(H)は1種単独で、または2種類以上を組み合わせる用いることができる。

光重合開始剤(H)の配合割合は、理論的には、粘接着剤中に存在する不飽和結合量やその反応性および使用される光重合開始剤の反応性に基づいて決定されるべきであるが、複雑な混合物系においては必ずしも容易ではない。

【0079】

光重合開始剤(H)を使用する場合には、一般的な指針として、粘接着剤組成物中の光重合開始剤(H)の含量は、エネルギー線重合性化合物(G)の合計100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、1~5重量部がより好ましい。0.1重量部未満であると光重合の不足で満足なピックアップ性が得られないことがあり、10重量部を超えると光重合に寄与しない残留物が生成し、粘接着剤の硬化性が不十分となることがある。

【0080】

(I) 無機充填材

無機充填材(I)を粘接着剤組成物に配合することにより、熱膨張係数を調整することが可能となり、半導体チップや金属または有機基板に対して硬化後の粘接着剤層の熱膨張係数を最適化することでパッケージの信頼性を向上させることができる。また、粘接着剤層の硬化後の吸湿率を低減させることも可能となる。

【0081】

好ましい無機充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、チタンホワイト、ベンガラ、炭化珪素、窒化ホウ素等の粉末、これらを球形化したビーズ、単結晶繊維、ガラス繊維等が挙げられる。

【0082】

これらは1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明においては、これらのなかでも、シリカ粉末、アルミナ粉末の使用が好ましい。

無機充填材(I)の使用量は、粘接着剤組成物全体に対して、通常0~80重量%の範囲で調整が可能である。

【0083】

その他の成分

本発明に係る粘接着剤組成物には、上記の成分の他に、必要に応じて各種添加剤が配合されてもよい。

【0084】

たとえば、硬化後の粘接着剤層の可とう性を保持するために可とう性成分を添加することができる。可とう性成分は、常温および加熱下で可とう性を有する成分であり、加熱やエネルギー線照射では実質的に硬化しないものが選択される。

【0085】

10

20

30

40

50

可とう性成分は、熱可塑性樹脂やエラストマーからなるポリマーであってもよいし、ポリマーのグラフト成分、ポリマーのブロック成分であってもよい。また、可とう性成分がエポキシ樹脂に予め変性された変性樹脂であってもよい。

【0086】

さらに、粘接着剤組成物の各種添加剤として、可塑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、顔料、染料等を用いてもよい。

上記のような成分からなる粘接着剤組成物は感圧接着性と加熱硬化性とを有し、未硬化状態では各種被着体を一時的に保持する機能を有する。そして熱硬化を経て最終的には耐衝撃性の高い硬化物を与えることができ、しかも剪断強度と剥離強度とのバランスにも優れ、厳しい湿熱環境にさらされても十分な接着物性を保持し得る。

【0087】

さらに本発明に係る粘接着剤組成物は硬化促進剤として、メチルエチルケトンに可溶であると共に室温で硬化促進剤として不活性である硬化促進剤を含有しているので、本発明に係る粘接着剤組成物を用いて、薄い粘接着剤層を有し、かつ貯蔵安定性に優れており、厳しいリフロー条件にさらされた場合であっても、高いパッケージ信頼性を達成できる粘接着シートを製造することができる。

【0088】

本発明に係る粘接着剤組成物は、上記各成分を適宜の割合で混合して得られる。混合に際しては、各成分を予め溶剤で希釈しておいてもよく、また混合時に溶剤を加えてもよい。

【0089】

前記溶剤としては、たとえばメチルエチルケトン、アセトン、トルエン、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。粘接着剤組成物の必須成分をよく溶解させ、粘接着剤組成物を溶解させて基材上に塗布した後は揮発させやすいことから、メチルエチルケトンが好ましい。

【0090】

<粘接着シート>

本発明によれば、上記粘接着剤組成物を用いた粘接着シートが提供される。

本発明に係る粘接着シート（以下、単に「粘接着シート」ともいう）は、基材上に、上記粘接着剤組成物からなる粘接着剤層が形成されてなる。粘接着シートは、テープ状、ラベル状などあらゆる形状をとり得る。

【0091】

基材

粘接着シートの基材としては、たとえばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、フッ素樹脂フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン酢酸ビニル共重合体フィルム、アイオノマー樹脂フィルム、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体フィルム、エチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム等の透明フィルムが挙げられる。

【0092】

またこれらの架橋フィルムも用いられる。さらにこれらの積層フィルムであってもよい。

また、上記の透明フィルムの他、これらを着色した不透明フィルム等を用いることもできる。ただし、本発明の粘接着シートを使用するに際して、基材面側から紫外線等のエネルギー線照射を行う場合は、基材は使用するエネルギー線に対して透明であることが好ましい。

【0093】

本発明に係る粘接着シートには各種の被着体が貼付され、被着体に所要の加工、例えば

10

20

30

40

50

ダイシングを施した後、粘接着剤層は、被着体に固着残存させられて基材から剥離される。すなわち、本発明に係る粘接着シートは、粘接着剤層を基材から被着体に転写する工程を含むプロセスに使用される。このため、基材の粘接着剤層に接する面の表面張力は、好ましくは40 mN/m以下、さらに好ましくは37 mN/m以下、特に好ましくは1~35 mN/mである。このような表面張力が低い基材は、材質を適宜選択して得ることが可能であるし、また基材の表面に剥離剤を塗布して剥離処理を施すことで得ることもできる。

【0094】

基材の剥離処理に用いられる剥離剤としては、アルキッド系、シリコン系、フッ素系、不飽和ポリエステル系、ポリオレフィン系、ワックス系のもの等が挙げられるが、特にアルキッド系、シリコン系、フッ素系の剥離剤が耐熱性を有するので好ましい。

10

【0095】

上記の剥離剤を用いて基材の表面を剥離処理するためには、剥離剤をそのまま無溶剤で、または溶剤希釈やエマルジョン化して、グラビアコーター、メイヤーバーコーター、エアナイフコーター、ロールコーター等により塗布して、常温または加熱あるいは電子線硬化させたり、ウェットラミネーションやドライラミネーション、熱溶融ラミネーション、溶融押出ラミネーション、共押出加工などで積層体を形成すればよい。

【0096】

基材の膜厚は、通常は10~500 μm、好ましくは15~300 μm、より好ましくは20~250 μm程度である。

20

粘接着剤層の厚みは、好ましくは0.01~150 μm、より好ましくは0.1~50 μm、さらに好ましくは0.5~10 μm程度である。これは、近年の半導体チップの薄型化の要求に応える厚みである。また、粘接着剤層中における硬化促進剤(C)の最大粒子径は、通常1 μm以下、好ましくは0.1 μm以下である。

【0097】

このように薄い粘接着剤層を有し、かつ貯蔵安定性に優れた粘接着シートは、本発明に係る粘接着剤組成物を用いることにより製造が可能である。

粘接着シートの製造方法

本発明に係る粘接着シートは、上記のような基材と粘接着剤組成物とから製造される。

【0098】

30

粘接着シートの製造方法は、特に限定はされない。基材上に、粘接着剤層を構成する粘接着剤組成物を塗布乾燥することで製造してもよく、また粘接着剤層を剥離フィルム上に設け、これを上記基材に転写することで製造してもよい。なお、粘接着シートの使用前に、粘接着剤層を保護するために、粘接着剤層の上面に剥離フィルムを積層しておいてもよい。また、粘接着剤層の表面外周部には、リングフレーム等の他の治具を固定するために別途感圧性接着剤層が設けられていてもよい。

【0099】

<粘接着シートを用いた半導体装置の製造方法>

本発明によれば、上記粘接着シートを用いた半導体装置の製造方法も提供される。

本発明に係る半導体装置の製造方法においては、まず、本発明に係る粘接着シートをダイシング装置上に、リングフレームにより固定し、シリコンウエハの一方の面を粘接着シートの粘接着剤層上に載置し、軽く押圧し、ウエハを固定する。

40

【0100】

なお、粘接着剤組成物がエネルギー線重合性化合物(G)を含む場合には、その後粘接着剤層に、基材側からエネルギー線を照射し、粘接着剤層の凝集力を上げ、粘接着剤層と基材との間の接着力を低下させておく。照射されるエネルギー線としては、紫外線(UV)または電子線(EB)などが用いられ、好ましくは紫外線が用いられる。

【0101】

次いで、ダイシングソーなどの切断手段を用いて、上記のシリコンウエハを切断しICチップを得る。この際の切断深さは、シリコンウエハの厚みと、粘接着剤層の厚みとの合

50

計およびダイシングソーの磨耗分を加味した深さにする。

【0102】

なお、エネルギー線照射は、半導体ウエハの貼付後、ＩＣチップの剥離前のいずれの段階で行ってもよい。例えばダイシングの後に行ってもよく、また下記のエキスパンド工程の後に行ってもよい。さらにエネルギー線照射を複数回に分けて行ってもよい。

【0103】

次いで必要に応じ、粘接着シートのエキスパンドを行うと、ＩＣチップ間隔が拡張し、粘接着剤層と基材との間にずれが発生することになり、そのため粘接着剤層と基材との間の接着力が減少して、ＩＣチップのピックアップを容易に行えるようになる。

【0104】

このようにしてＩＣチップのピックアップを行うと、切断された粘接着剤層をＩＣチップ裏面に固着残存させて基材から剥離することができる。

次いで粘接着剤層を介してＩＣチップをダイパッド部に載置する。ダイパッド部はＩＣチップを載置する前に加熱するか載置直後に加熱される。加熱温度は、通常は８０～２００、好ましくは１００～１８０であり、加熱時間は、通常は０．１秒～５分、好ましくは０．５秒～３分であり、ダイボンド圧力は、通常１ｋＰａ～２００ＭＰａである。

【0105】

ＩＣチップをダイパッド部にダイボンドした後、必要に応じさらに加熱を行ってもよい。この際の加熱条件は、上記加熱温度の範囲であって、加熱時間は通常１～１８０分、好ましくは１０～１２０分である。ＩＣチップはマウントされた後に封止工程にて樹脂で封止されることがある。その際には通常、封止樹脂を硬化するために１５０～１８０、１～８時間程度の加熱が行われるので、上記の加熱にはこの加熱を利用してもよい。

【0106】

このような工程を経て半導体装置が製造される。前記工程を経ることで粘接着剤層が硬化し、ＩＣチップとダイパッド部とを強固に接着することができる。また、粘接着剤層はダイボンド条件下では流動化しているため、ダイパッド部の凹凸にも十分に埋め込まれ、ボイドの発生を防止できる。

【0107】

すなわち、得られる実装品においては、ＩＣチップの固着手段である粘接着剤が硬化し、かつダイパッド部の凹凸にも十分に埋め込まれた構成となるため、過酷な条件下にあっても、十分なパッケージ信頼性とボード実装性が達成される。

【0108】

上記では、ＩＣチップをダイパッド部にダイボンドする態様を説明したが、これは本発明の半導体装置の製造方法の一態様であり、他に本発明の半導体装置の製造方法の態様として、ＩＣチップを別のＩＣチップ上にダイボンドする態様を挙げることができる。

【0109】

なお、本発明の粘接着剤組成物および粘接着シートは、上記のような使用方法の他、半導体化合物、ガラス、セラミックス、金属などの接着に使用することもできる。

【実施例】

【0110】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において、評価は次のように行った。

「厚み５μmの粘接着剤層の塗工性」

実施例及び比較例の記載のとおり粘接着剤層の厚みが５μmの粘接着シートを作成した。良好な粘接着シートが得られたものを良好、塗工時に粒子が詰まって塗工できなかったり、得られた粘接着シートの粘接着剤層に塗工スジが発生したり平滑性がないなど、粘接着剤層の面状態が悪いものを不良とした。

【0111】

「長期保管後の表面実装性の評価」

(１)半導体チップの製造

10

20

30

40

50

まず実施例及び比較例の、粘接着剤層が基材上に形成されてなる粘接着シートを28空気下に遮光した状態で1ヶ月間放置した。その後#2000研磨したシリコンウエハ(150mm径、厚さ150 μ m)の研磨面に、放置した粘接着シートの貼付を、テープマウンター(リンテック社製、Adwill RAD2500)により行い、粘接着シートに貼付したシリコンウエハをウエハダイシング用リングフレームに固定した。

【0112】

その後、紫外線照射装置(リンテック社製、Adwill RAD2000)を用いて基材面から紫外線を照射(350mW/cm²、190mJ/cm²)した。

次いで、ダイシング装置(株式会社ディスコ製、DFD651)を使用して、8mm×8mmのチップサイズに上記のシリコンウエハをダイシングした。ダイシングの際の切り込み量については、粘接着シートの基材を20 μ m切り込むようにした。

【0113】

(2) 半導体パッケージの製造

基板として銅箔張り積層板(三菱ガス化学株式会社製CCL-HL830)の銅箔(18 μ m厚)に回路パターンが形成され、パターン上にソルダーレジスト(太陽インキ製PSR4000 AU S303)を有している基板(株式会社ちの技研製LN001E-001PCB(Au)AU S303)を用いた。

【0114】

上記(1)で得た粘接着シート上のICチップを、粘接着剤層とともに基材から取り上げ、基板上に、粘接着剤層を介して120 μ m、100gf、1秒間の条件で圧着した。その後、モールド樹脂(京セラケミカル株式会社製KE-1100AS3)で封止厚400 μ mになるように基板を封止し(封止装置 アピックヤマダ株式会社製MPC-06M TriAl Press)、175 $^{\circ}$ C、5時間でモールド樹脂を硬化させた。

【0115】

ついで、封止された基板をダイシングテープ(リンテック株式会社製Adwill D-510T)に貼付して、ダイシング装置(株式会社ディスコ製、DFD651)を使用して12mm×12mmサイズにダイシングすることで信頼性評価用の半導体パッケージを得た。

【0116】

(3) 半導体パッケージ表面実装性の評価

得られた半導体パッケージを85 $^{\circ}$ C、60%RH条件下に168時間放置し、吸湿させた後、最高温度260 $^{\circ}$ C、加熱時間1分間のIRリフロー(リフロー炉:相模理工製WL-15-20DNX型)を3回行った際に、接合部の浮き・剥がれの有無、パッケージクラック発生の有無を走査型超音波探傷装置(日立建機ファインテック株式会社製Hye-Focus)および断面観察により評価した。

【0117】

基板/半導体チップ接合部に0.5mm以上の剥離を観察した場合を剥離していると判断して、パッケージを25個試験に投入し、剥離が発生しなかった個数を数えた。

【0118】

「長期保管後の接着強度の評価」

まず実施例及び比較例の粘接着シートを28空気下に遮光した状態で1ヶ月間放置した。その後#2000研磨したシリコンウエハ(厚さ350 μ m)の研磨面に、放置した粘接着シートをラミネーター(大成ラミネーター製ラミネーター)を用いて40 $^{\circ}$ Cで0.5m/分の速度で、0.1MPaで1回貼り合わせた。その後、粘接着シートの基材を剥離して、そこへ厚さ150 μ mの銅板(10mm×50mm、トルエンで拭き2時間室温にて乾燥したもの)を、長さ方向50mmのうち約30mmが粘接着剤層に重なるように、上記ラミネーターを用いて80 $^{\circ}$ C、0.5m/分の速度で、0.1MPaで貼り合わせた。その後粘接着剤層を175 $^{\circ}$ Cで5時間空気下で加熱硬化し、接着強度の測定を行った。

【0119】

接着強度の測定では23 $^{\circ}$ C、50%RH条件下で万能試験機(株式会社島津製作所製オートグラフAG-IS)を用いて、ウエハ側を固定した状態で、銅板をウエハから角度90度

10

20

30

40

50

、速度 50 mm/min で引き剥がすのに必要な力（接着強度）を読み取った。

【0120】

「粘接着剤層における硬化促進剤（C）の最大粒子径の測定」

実施例及び比較例の粘接着シートの、乾燥した粘接着剤層を走査電子顕微鏡（SEM）（日立製作所製、装置名 S-4700）を使って観測し、硬化促進剤の最大粒子径を求めた。まず倍率 5000 ～ 10000 倍で粘接着剤層の SEM 写真を撮影した。その写真からスケールで硬化促進剤の粒子径を読み取り、最大のものを最大粒子径とした。

【0121】

また、粘接着剤組成物を構成する各成分は下記のとおりである。

（A）エポキシ系熱硬化樹脂：ビスフェノール A ジグリシジルエーテル（ジャパンエポキシレジン株式会社製エピコート 828、エポキシ当量 189 g / eq）

（B）熱硬化剤：ノボラック型フェノール樹脂（昭和高分子株式会社製ショウノール BRG-556、フェノール性水酸基当量 104 g / eq）

（C）硬化促進剤

（C）- 1 . 三フッ化ホウ素 2 - メチル 1 H - イミダゾール（ステラケミファ株式会社製 AC4B50、メチルエチルケトン可溶）

（C）- 2 . 2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール（四国化成工業株式会社製 2P4MHZ、メチルエチルケトン不溶）

（C）- 3 . 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール（四国化成工業株式会社製 2E4MZ、メチルエチルケトン可溶）

（D）アクリル重合体：メチルアクリレート / 2 - ヒドロキシエチルアクリレート（85 重量 % / 15 重量 %）からなるアクリル重合体（重量平均分子量：約 40 万、Tg：4）

（E）シランカップリング剤（三菱化学株式会社製 MKC シリケート MSEP2）

（F）架橋剤：芳香族性ポリイソシアナート（日本ポリウレタン工業株式会社製コロネート L）

（G）エネルギー線重合性化合物：2 官能性アクリレート（日本化薬株式会社製 KAYARADR-684）

（H）光重合開始剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製イルガキュア 184）

また、粘接着シートの基材としては、ポリエチレンフィルム（厚さ 100 μm、表面張力 33 mN / m）を用いた。

【0122】

（実施例及び比較例）

表 1 に記載の組成の粘接着剤組成物を使用した。表中、数値は固形分換算の重量部を示す。表 1 に記載の組成の粘接着剤組成物を固形分濃度 40 重量 % となるようにメチルエチルケトンにて希釈した。その後、粘接着剤組成物をシリコーン処理された剥離フィルム（リンテック株式会社製 SP-PE T3811（S））上に粘接着剤層が乾燥後 5 μm の厚みになるように塗布、乾燥（100℃、1 分間）した後に基材と貼り合わせて、粘接着剤層を基材上に転写することで粘接着シートを得た。

【0123】

得られた粘接着シートを用いて、28℃ 空気下に 1 ヶ月放置後の表面実装性、接着強度の評価を行うと共に、貯蔵安定性の確認を行った。その結果を、表 2 に示す。

実施例 1 ～ 5 で用いた粘接着シートは、長期保管後の表面実装性と接着強度が良好である。一方比較例 2、3 で用いた粘接着シートは不良な結果となっている。これは比較例 2、3 で用いた粘接着シートの粘接着剤層に含まれる硬化促進剤が、28℃ で硬化促進剤として活性であったためである。

【0124】

粘接着剤層における硬化促進剤（C）の最大粒子径の測定の結果

実施例 1 ～ 5 および比較例 2、3 では、倍率 10000 倍の SEM 写真において粒子状

10

20

30

40

50

物質が確認されなかった。比較例 1 では最大粒子径 30 μm の粒子状物が確認された。なお、粘接着剤組成物の原材料中、粘接着剤層において粒子として存在し得る成分は硬化促進剤のみであるから、この粒子状物は硬化促進剤である。硬化促進剤を含まない粘接着剤では粒子状物は見られない。

【0125】

【表 1】

成分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
A	64.5	64.5	64.5	64.5	64.5	64.5	64.5	64.5
B	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5
C-1	1.0	1.0	0.1	0.005	3.0			
C-2						1.0		
C-3							1.0	1.0
D	250	250	250	250	250	250	250	250
E	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
F	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
G		35						35
H		1.5						1.5
A、B合計	100	100	100	100	100	100	100	100

単位：重量部（固形分換算値）

【0126】

【表 2】

	厚み 5 μm の粘接着剤 層の塗工性	長期保管後の 表面実装性評価結果(*)	長期保管後の 接着強度評価結果, N
実施例 1	良好	25/25	15
実施例 2	良好	25/25	12
実施例 3	良好	25/25	17
実施例 4	良好	25/25	16
実施例 5	良好	25/25	15
比較例 1	不良	—	—
比較例 2	良好	0/25	1
比較例 3	良好	0/25	2

(*)接合部の浮き・剥がれ、パッケージクラック発生が無かった個数/試験投入個数

フロントページの続き

(72)発明者 市川 功
東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内

審査官 吉 澤 英一

(56)参考文献 特開2004-217859(JP,A)
特開2004-043760(JP,A)
特開平10-008001(JP,A)
特開2001-098246(JP,A)
特開昭58-074720(JP,A)
特開昭55-036212(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 163/00
C09J 7/02
C09J 11/06
H01L 21/301
H01L 21/52