

(21)申請案號：099138872

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 11 日

(51)Int. Cl. : C09J133/14 (2006.01)

C08J3/28 (2006.01)

H01L21/67 (2006.01)

(30)優先權：2009/11/13 日本

2009-260410

(71)申請人：日立化成工業股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：滿倉一行 MITSUKURA, KAZUYUKI (JP)；川守崇司 KAWAMORI, TAKASHI (JP)；增子崇 MASUKO, TAKASHI (JP)；加藤木茂樹 KATOOGI, SHIGEKI (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：12 共 83 頁

(54)名稱

黏著劑組成物、使用該組成物的半導體裝置及其製造方法

ADHESIVE COMPOSITION, SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE COMPOSITION AND
FABRICATING METHOD THEREOF

(57)摘要

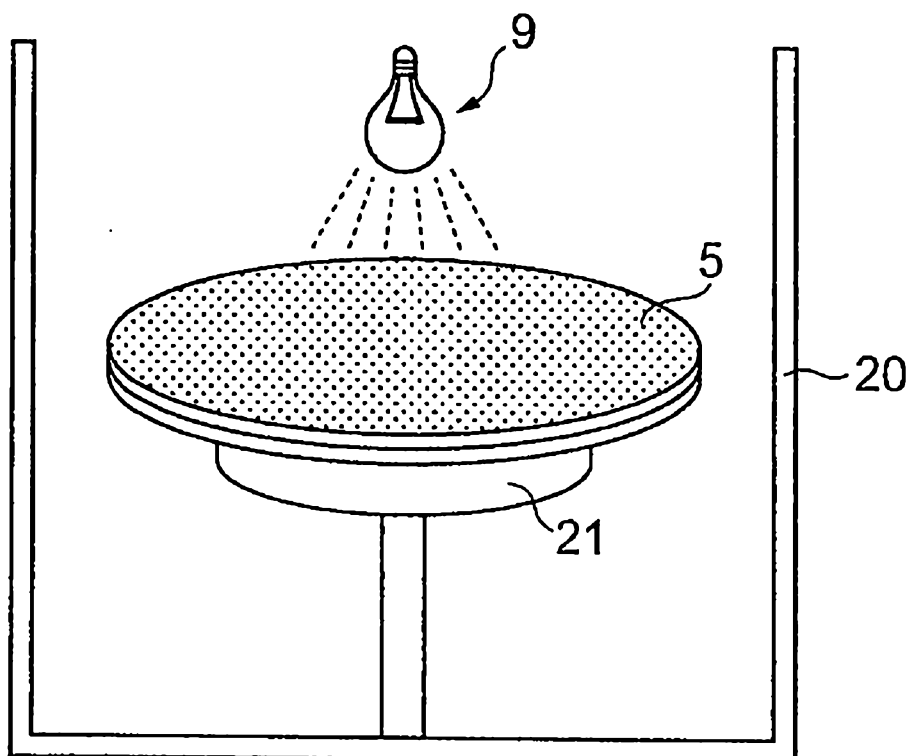
本發明提供一種黏著劑組成物，該黏著劑組成物含有放射線聚合性化合物、光起始劑及熱硬化性樹脂，用於將半導體晶片黏著。於藉由光照射使形成黏著劑層的黏著劑組成物進行了 B-階段化時，黏著劑層表面的黏力於 30°C 為 200gf/cm² 以下，於 120°C 為 200gf/cm² 以上。

5：黏著劑組成物（黏著劑層）

9：曝光裝置

20：箱

21：夾具



(21)申請案號：099138872

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 11 日

(51)Int. Cl. : C09J133/14 (2006.01)

C08J3/28 (2006.01)

H01L21/67 (2006.01)

(30)優先權：2009/11/13 日本

2009-260410

(71)申請人：日立化成工業股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：滿倉一行 MITSUKURA, KAZUYUKI (JP)；川守崇司 KAWAMORI, TAKASHI (JP)；增子崇 MASUKO, TAKASHI (JP)；加藤木茂樹 KATOOGI, SHIGEKI (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：12 共 83 頁

(54)名稱

黏著劑組成物、使用該組成物的半導體裝置及其製造方法

ADHESIVE COMPOSITION, SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE COMPOSITION AND FABRICATING METHOD THEREOF

(57)摘要

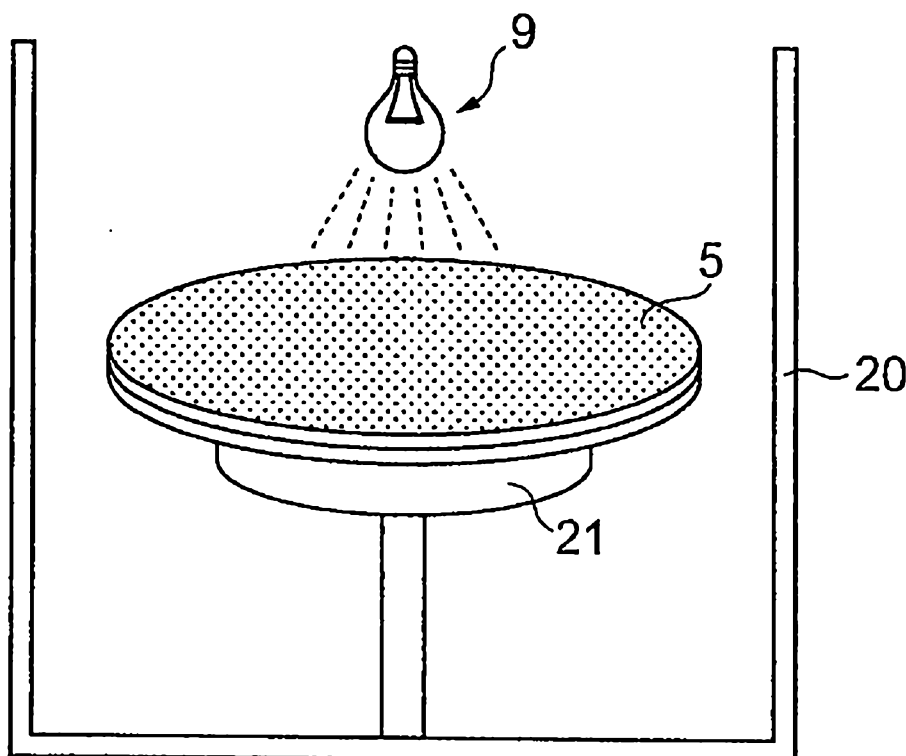
本發明提供一種黏著劑組成物，該黏著劑組成物含有放射線聚合性化合物、光起始劑及熱硬化性樹脂，用於將半導體晶片黏著。於藉由光照射使形成黏著劑層的黏著劑組成物進行了 B-階段化時，黏著劑層表面的黏力於 30°C 為 200gf/cm² 以下，於 120°C 為 200gf/cm² 以上。

5：黏著劑組成物（黏著劑層）

9：曝光裝置

20：箱

21：夾具



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種黏著劑組成物、使用該組成物的半導體裝置及其製造方法。

【先前技術】

具有多層地積層的多個晶片的堆疊封裝型半導體裝置被用於記憶體(memory)等的用途中。製造半導體裝置時，為了將半導體元件彼此或半導體元件與半導體元件裝載用支撐部件黏著，一直應用膜狀黏著劑。近年來，伴隨著電子零件的小型化、低背化，不斷要求該半導體用的膜狀黏著劑進一步薄膜化。但是，於半導體元件或半導體元件裝載用支撐部件上存在由配線等引起的凹凸時，特別是若使用薄膜化至 10 μm 厚以下程度的膜狀黏著劑，則有將黏著劑貼附於被黏著體時產生空隙，導致可靠性下降的傾向。另外，製造 10 μm 厚以下的膜狀黏著劑自身困難，經薄膜化的膜的對晶圓的貼附性或熱壓接性下降，故使用該膜的半導體裝置的製作困難。

為了解決該些問題，例如研究出了以下方法：如專利文獻 1 般，將含有溶劑的黏著劑組成物（樹脂糊）塗佈於被黏著體，藉由加熱乾燥使所塗佈的樹脂糊 B-階段化。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本專利特開 2007-110099 號公報

然而，於使用含有溶劑的樹脂糊時，有為了使溶劑揮

發而進行 B-階段化需要長時間、或半導體晶圓被溶劑污染的問題。另外有以下問題：由於為了使溶劑揮發的乾燥而進行的加熱，於在附有可剝離的膠帶的晶圓上塗佈樹脂糊的情形時，膠帶無法容易地剝離、或產生晶圓的翹曲。若於低溫下乾燥，則雖可在某種程度上抑制由加熱導致的不良狀況，但此時殘存溶劑變多，故有於加熱硬化時產生空隙及/或剝離、可靠性下降的傾向。若為了降低乾燥溫度而使用低沸點溶劑，則有於使用過程中黏度大幅度地變化的傾向。進而，亦有乾燥時由於黏著劑表面的溶劑揮發而於黏著劑層內部殘存溶劑，故可靠性下降的傾向。

【發明內容】

本發明是鑒於如上所述的狀況而成，其主要目的在於提供一種可維持半導體裝置的高可靠性、並且使將半導體晶片與支撐部件或其他半導體晶片黏著的黏著劑的層更薄的黏著劑組成物。

本發明是有關於一種黏著劑組成物，該黏著劑組成物含有放射線聚合性化合物、光起始劑及熱硬化性樹脂，用於將半導體晶片黏著。於藉由光照射使形成黏著劑層的該黏著劑組成物進行了 B-階段化時，該黏著劑層表面的黏力於 30°C 為 200 gf/cm² 以下，於 120°C 為 200 gf/cm² 以上。

本發明的黏著劑組成物具備上述構成，藉此可維持半導體裝置的高可靠性，並且使將半導體晶片與支撐部件或其他半導體晶片黏著的黏著劑的層更薄。特別是該黏著劑層表面的黏力於 30°C 為 200 gf/cm² 以下，藉此經 B-階段化

後的操作性優異，此外可防止發生以下問題：切割時水滲入至黏著劑與被黏著體的界面而產生晶片飛濺，切割後與切割片的剝離性下降而拾取性下降。另外，於 120°C 之黏力為 200 gf/cm² 以上，藉此可獲得良好的熱壓接性，避免熱壓接時產生空隙、熱壓接溫度變高的問題，可維持半導體裝置的高可靠性。

藉由光照射而 B-階段化的黏著劑組成物的 5% 重量減少溫度較佳為 150°C 以上。

藉由光照射而 B-階段化之前的黏著劑組成物於 25°C 的黏度較佳為 10 mPa·s~30000 mPa·s。

藉由該黏著劑組成物將半導體晶片黏著於被黏著體時，較佳為半導體晶片與被黏著體之剪切黏著強度於 260°C 為 0.2 MPa 以上。

藉由光照射而 B-階段化後進一步藉由加熱而硬化的黏著劑組成物的 5% 重量減少溫度較佳為 260°C 以上。

放射線聚合性化合物較佳為包含單官能(甲基)丙烯酸酯。該單官能(甲基)丙烯酸酯較佳為包含具有醯亞胺基的(甲基)丙烯酸酯。

黏著劑組成物較佳為含有具有醯亞胺基的化合物。具有醯亞胺基的化合物可為聚醯亞胺樹脂之類的熱塑性樹脂、或具有醯亞胺基的(甲基)丙烯酸酯等的低分子化合物。

於另一側面，本發明是有關於一種半導體裝置的製造方法。本發明的製造方法包括以下步驟：於半導體晶圓的背面上塗佈上述本發明的黏著劑組成物；藉由光照射使所

塗佈的黏著劑組成物 B-階段化；將半導體晶圓與經 B-階段化的黏著劑組成物一起切斷，切分成多個半導體晶片；以及於半導體晶片與支撐部件或其他半導體晶片之間夾持黏著劑組成物並進行壓接，藉此加以黏著。

另外，本發明是有關於一種可藉由上述本發明的製造方法而獲得的半導體裝置。本發明的半導體裝置即便於將半導體晶片與支撐部件或其他半導體晶片黏著的黏著劑的層薄時，亦具有充分高的可靠性。

[發明的效果]

根據本發明，即便使將半導體晶片與支撐部件或其他半導體晶片黏著的黏著劑的層變薄時，亦可製造可靠性高的半導體裝置。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

【實施方式】

以下，視需要一邊參照圖式，一邊對用以實施本發明的形態加以詳細說明。然而，本發明不限定於以下的實施形態。圖式中，對相同或相當的要素標註相同符號，適當省略重複的說明。上下左右等的位置關係只要無特別說明，則是基於圖式所示的位置關係。尺寸比率不限於圖示的比率。

圖 1～圖 12 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。本實施形態的製造方法主要由以下步驟構成。

步驟 1 (圖 1): 在形成於半導體晶圓 1 內的半導體晶片 (半導體元件) 2 的電路面 S1 上, 積層可剝離的膠帶 (背面研磨膠帶) 4。

步驟 2 (圖 2): 對半導體晶圓 1 自與電路面 S1 為相反側的面 (背面) S2 進行研磨, 使半導體晶圓 1 變薄。

步驟 3 (圖 3): 於半導體晶圓 1 的背面 S2 塗佈黏著劑組成物 5。

步驟 4 (圖 4): 自所塗佈的黏著劑組成物即黏著劑層 5 側進行曝光, 使黏著劑組成物 B-階段化。

步驟 5 (圖 5): 於黏著劑層 5 上積層可剝離的膠帶 (切割膠帶) 6。

步驟 6 (圖 6): 將背面研磨膠帶 4 剝離。

步驟 7 (圖 7): 藉由切割將半導體晶圓 1 切分成多個半導體晶片 2。

步驟 8 (圖 8、圖 9、圖 10): 拾取半導體晶片 2 並壓接 (安裝) 於半導體元件裝載用的支撐部件 7 或其他半導體晶片 2。

步驟 9 (圖 11): 將所安裝的半導體晶片經由導線 16 與支撐部件 7 上的外部連接端子連接。

步驟 10 (圖 12): 藉由密封材 17 將含有多個半導體晶片 2 的積層體密封, 獲得半導體裝置 100。

步驟 1 (圖 1)

於半導體晶圓 1 的電路面 S1 側積層背面研磨膠帶 4。背面研磨膠帶的積層可藉由層壓預先成形為膜狀的膠帶的

方法來進行。

步驟 2 (圖 2)

對半導體晶圓 1 的與背面研磨膠帶 4 為相反側的面(背面 S2) 進行研磨，使半導體晶圓 1 變薄至預定的厚度。研磨是於藉由背面研磨膠帶 4 將半導體晶圓 1 固定於研磨用的夾具的狀態下使用研磨裝置 8 進行。

步驟 3 (圖 3)

研磨後，於半導體晶圓 1 的背面 S2 塗佈黏著劑組成物 5。塗佈可於箱 20 內將貼附有背面研磨膠帶 4 的半導體晶圓 1 固定於夾具 21 的狀態下進行。塗佈方法是選自印刷法、旋塗法、噴塗法、間隙塗佈法、噴射點膠法(jet dispense method)、圓塗法及噴墨法等。該些中，就薄膜化及膜厚均勻性的觀點而言，較佳為旋塗法或噴塗法。旋塗裝置所具有的吸附台中亦可形成有孔，吸附台亦可為網狀。就吸附痕不易殘留的觀點而言，吸附台較佳為網狀。關於利用旋塗法的塗佈，為了防止晶圓的起伏、及邊緣部的隆起，較佳為以 500 rpm~5000 rpm 的轉速進行。就同樣的觀點而言，轉速更佳為 1000 rpm~4000 rpm。亦可於旋塗台上具備溫度調節器以調整黏著劑組成物的黏度。

可將黏著劑組成物保存於注射器(syringe)內。此時，亦可於旋塗裝置的注射器設置部分具備溫度調節器。

於半導體晶圓上藉由例如旋塗法塗佈黏著劑組成物時，有時會於半導體晶圓的邊緣部分附著多餘的黏著劑組成物。可將此種多餘的黏著劑於旋塗後利用溶劑等進行清

洗而去除。清洗方法並無特別限定，較佳為一邊使半導體晶圓旋轉，一邊於多餘的黏著劑附著的部分自噴嘴使溶劑噴出的方法。清洗中所使用的溶劑只要使黏著劑溶解即可，例如可使用選自丁酮、丙酮、異丙醇及甲醇中的低沸點溶劑。

關於所塗佈的黏著劑組成物的於 25℃ 的黏度，就自塗佈裝置的噴出性或薄膜形成性的觀點而言，較佳為 10 mPa·s~30000 mPa·s，更佳為 30 mPa·s~10000 mPa·s，進而佳為 50 mPa·s~5000 mPa·s，進一步佳為 100 mPa·s~3000 mPa·s，最佳為 200 mPa·s~1000 mPa·s。若上述黏度為 10 mPa·s 以下，則有黏著劑組成物的保存穩定性下降、或所塗佈的黏著劑組成物中容易產生針孔 (pin hole) 的傾向。另外，有利用曝光的 B-階段化變困難的傾向。若黏度為 30000 mPa·s 以上，則有塗佈時薄膜化困難、噴出變困難的傾向。此處的黏度為於 25℃ 使用 E 型黏度計測定的值。

步驟 4 (圖 4)

自所塗佈的黏著劑組成物即黏著劑層 5 側，藉由曝光裝置 9 照射活性光線 (典型的是紫外線)，使黏著劑組成物 B-階段化。藉此可將黏著劑層 5 固定於半導體晶圓 1，並且減少黏著劑層 5 表面的黏性。於該階段中，可獲得本實施形態的附有黏著劑層的半導體晶圓。曝光可於真空下、氮氣下、空氣下等的環境下進行。為了減少氧阻礙，亦可於將經脫模處理的聚對苯二甲酸乙二酯 (Polyethylene terephthalate, PET) 膜或聚丙烯膜、聚乙烯膜等的基材積

層於黏著劑層 5 上的狀態下進行曝光。亦可隔著經圖案化的遮罩進行曝光。藉由使用經圖案化的遮罩，可形成熱壓接時的流動性不同的黏著劑層。曝光量就黏性降低及節拍時間（takt time）的觀點而言較佳為 $50 \text{ mJ/cm}^2 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ 。

曝光後的黏著劑層 5 的膜厚較佳為 $30 \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $20 \mu\text{m}$ 以下，進而佳為 $10 \mu\text{m}$ 以下，進一步佳為 $5 \mu\text{m}$ 以下。就熱壓接性或黏著性的觀點而言，膜厚較佳為 $1 \mu\text{m}$ 以上。曝光後的黏著劑層 5 的膜厚例如可藉由以下方法測定。首先，藉由旋塗（ $2000 \text{ rpm}/10 \text{ s}$ 、 $4000 \text{ rpm}/20 \text{ s}$ ）將黏著劑組成物塗佈於矽晶圓上。對所得的塗膜層壓經脫模處理的 PET 膜，藉由高精度平行曝光機（ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」（商品名））以 1000 mJ/cm^2 進行曝光。其後，使用表面粗糙度測定器（小阪研究所製造）測定黏著劑層的厚度。

曝光後的黏著劑層表面的於 30°C 的黏力（表面黏力）較佳為 200 gf/cm^2 以下。藉此，就曝光後的操作性、切割的容易程度、拾取性的觀點而言足夠優異。當黏力為 200 gf/cm^2 以下時，可判斷黏著劑組成物已 B-階段化。就操作性或拾取性的觀點而言，曝光後的黏著劑層表面的於 30°C 的黏力更佳為 150 gf/cm^2 以下。

曝光後的黏著劑層表面的黏力是以如下方式測定。首先，藉由旋塗（ $2000 \text{ rpm}/10 \text{ s}$ 、 $4000 \text{ rpm}/20 \text{ s}$ ）將黏著劑組成物塗佈於矽晶圓上，對所塗佈的黏著劑層使用手動輥

於室溫下層壓帝人杜邦製造的表面輕剝離劑處理 PET (A-31)。其後，使用高精度平行曝光機 (ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」(商品名)) 以 1000 mJ/cm^2 自 PET 側進行曝光。其後，使用 Rhesca 公司製造的探針黏性試驗機，於探針直徑為 5.1 mm 、剝取速度為 10 mm/s 、接觸荷重為 100 gf/cm^2 、接觸時間為 1 s 的條件下測定預定溫度(例如 30°C) 下的黏著劑層表面的黏力。

若於 30°C 的上述黏力超過 200 gf/cm^2 ，則有黏著劑層於室溫下的表面的黏著性過高、操作性下降的傾向，此外有容易發生以下問題的傾向：切割時水滲入至黏著劑層與被黏著體的界面而產生晶片飛濺，切割後與切割片的剝離性下降而拾取性下降。

曝光後的黏著劑層表面的於 120°C 的黏力較佳為 200 gf/cm^2 以上。若該黏力小於 200 gf/cm^2 ，則熱壓接性受損，有熱壓接時產生空隙、熱壓接溫度變高的傾向。就低溫壓接性的觀點而言，曝光後的黏著劑層表面於 120°C 的黏力更佳為 300 gf/cm^2 以上。

藉由光照射而 B-階段化的黏著劑組成物的 5% 重量減少溫度較佳為 120°C 以上，更佳為 150°C 以上，進而佳為 180°C 以上，進一步佳為 200°C 以上。為了提高該 5% 重量減少溫度，較佳為黏著劑組成物實質上不含溶劑。若 5% 重量減少溫度低，則有被黏著體壓接後的熱硬化時或回焊等的熱歷程時被黏著體容易剝離的傾向，故於熱壓接前必須加熱乾燥。

5%重量減少溫度是以如下方式測定。藉由旋塗（2000 rpm/10 s、4000 rpm/20 s）將黏著劑組成物塗佈於矽晶圓上，對所得的塗膜層壓經脫模處理的 PET 膜，藉由高精度平行曝光機（ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」（商品名））以 1000 mJ/cm^2 進行曝光。其後，對於經 B-階段化的黏著劑組成物，使用熱重/熱示差同步分析儀（SII 奈米技術公司製造，商品名「TG/DTA6300」），於升溫速度 10°C/min 、氮氣流（400 ml/min）的條件下測定 5%重量減少溫度。

步驟 5（圖 5）

曝光後，對黏著劑層 5 貼附切割膠帶等的可剝離的膠帶 6。膠帶 6 可藉由層壓預先成形為膜狀的膠帶的方法而貼附。

步驟 6（圖 6）

繼而，將貼附於半導體晶圓 1 的電路面的背面研磨膠帶 4 剝離。例如可使用藉由照射活性光線（典型的是紫外線）而黏著性下降的膠帶，自背面研磨膠帶 4 側進行曝光後將其剝離。

步驟 7（圖 7）

沿著切割線 D 將半導體晶圓 1 與黏著劑層 5 一起切斷。藉由該切割，將半導體晶圓 1 切分成於各自的背面上設有黏著劑層 5 的多個半導體晶片 2。切割是於藉由膠帶（切割膠帶）6 將整體固定於框架（晶圓環）10 的狀態下使用切割刀 11 來進行。

步驟 8 (圖 8、圖 9、圖 10)

切割後，藉由固晶裝置 12 將所切分的半導體晶片 2 與黏著劑層 5 一起拾取，壓接（安裝）於半導體裝置用的支撐部件（半導體元件裝載用支撐部件）7 或其他半導體晶片 2。壓接較佳為一邊加熱一邊進行。

藉由壓接，將半導體晶片黏著於支撐部件或其他半導體晶片。半導體晶片與支撐部件或其他半導體晶片的於 260℃ 的剪切黏著強度較佳為 0.2 MPa 以上，更佳為 0.5 MPa 以上。若剪切黏著強度小於 0.2 MPa，則有由於回焊步驟等的熱歷程而容易發生剝離的傾向。

此處的剪切黏著強度可使用剪切黏著力試驗機「Dage-4000」（商品名）進行測定。更具體而言，例如是藉由如下方法測定。首先，對塗佈於半導體晶圓的黏著劑組成物即黏著劑層整個面進行曝光後，切出 3 mm×3 mm 見方的半導體晶片。將所切出的附黏著劑層半導體晶片載置於預先準備的 5 mm×5 mm 見方的半導體晶片上，一邊以 100 gf 進行加壓，一邊於 120℃ 壓接 2 秒鐘。其後，於 120℃ 用烘箱加熱 1 小時，繼而於 180℃ 用烘箱加熱 3 小時，獲得半導體晶片彼此黏著的樣品。對所得的樣品使用剪切黏著力試驗機「Dage-4000」（商品名）測定於 260℃ 的剪切黏著力。

步驟 9 (圖 11)

步驟 8 後，各半導體晶片 2 是經由連接於其接合墊的導線 16 而與支撐部件 7 上的外部連接端子連接。

步驟 10 (圖 12)

藉由密封材 17 將含有半導體晶片 2 的積層體密封，藉此可獲得半導體裝置 100。

經由如上步驟，可製造具有將半導體元件彼此、及/或半導體元件與半導體元件裝載用支撐部件黏著的構造的半導體裝置。半導體裝置的構成及製造方法不限定於以上的實施形態，只要不偏離本發明的主旨則可適當變更。

例如，可視需要而更換步驟 1～步驟 7 的順序。更具體而言，可於預先經切割的半導體晶圓的背面上塗佈黏著劑組成物，其後照射活性光線（典型的是紫外線）使黏著劑組成物 B-階段化。此時，亦可使用經圖案化的遮罩。

亦可將所塗佈的黏著劑組成物於曝光前或曝光後加熱至 120℃ 以下、較佳為 100℃ 以下、更佳為 80℃ 以下。藉此可減少殘存的溶劑、水分，另外可進一步降低曝光後的黏性。

藉由光照射而 B-階段化後進一步藉由加熱而硬化的黏著劑組成物的 5% 重量減少溫度較佳為 260℃ 以上。若該 5% 重量減少溫度為 260℃ 以下，則有由於回焊步驟等的熱歷程而容易發生剝離的傾向。

藉由光照射而 B-階段化後進一步藉由於 120℃、1 小時，繼而於 180℃、3 小時的加熱而硬化時的自黏著劑組成物的逸氣 (out gas) 較佳為 10% 以下，更佳為 7% 以下，進而佳為 5% 以下。若逸氣量為 10% 以上，則有加熱硬化時容易產生空隙或剝離的傾向。

逸氣是以如下方式測定。藉由旋塗（2000 rpm/10 s、4000 rpm/20 s）將黏著劑組成物塗佈於矽晶圓上，對所得的塗膜利用手動輥層壓經脫模處理的 PET 膜，藉由高精度平行曝光機（ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」（商品名））以 1000 mJ/cm^2 進行曝光。其後，對經 B-階段化的黏著劑組成物使用熱重/熱示差同步分析儀（SII 奈米技術公司製造，商品名「TG/DTA6300」），於氮氣流（400 ml/min）下以升溫速度 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫至 120°C ，於 120°C 保持 1 小時，進而升溫至 180°C ，於 180°C 保持 3 小時，測定藉由上述程序（program）加熱時的逸氣量。

藉由光照射進行了 B-階段化的黏著劑組成物（黏著劑層）的於 $20^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 的熔融黏度（黏度）的最小值（最低熔融黏度）較佳為 $30000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

上述最低熔融黏度更佳為 $20000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下，進而佳為 $18000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下，特佳為 $15000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。黏著劑組成物具有該等範圍內的最低熔融黏度，藉此可確保黏著劑層的更優異的低溫熱壓接性。進而，可對黏著劑層賦予對具有凹凸的基板等的良好的密接性。上述最低熔融黏度就操作性等的觀點而言較理想的是 $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上。

黏著劑層的於 $80^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的熔融黏度的最小值（最低熔融黏度）較佳為 $5000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。藉此， 200°C 以下的溫度下的熱流動性提高，可確保固晶時的良好的熱壓接性。另外，上述最低熔融黏度更佳為 $3000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。藉此，於對表面形成有階差的基板等的被黏著體於 200°C 以

下的相對較低的溫度下熱壓接半導體晶片時，黏著劑層更容易充分地嵌埋階差。上述最低熔融黏度更佳為 $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。藉此，可保持薄的黏著劑層的熱壓接時的良好的流動性。另外，可進行更低壓下的熱壓接，於半導體晶片極薄時特別有利。上述最低熔融黏度的下限就加熱時抑制發泡的觀點而言，較佳為 $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上，更佳為 $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上。若上述最低熔融黏度超過 $5000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，則可能由於熱壓接時的流動不足而無法確保對支撐基板或半導體元件等的被黏著體的充分的潤濕性。若潤濕性不足，則此後的半導體裝置組裝中無法保持充分的黏著性，所得半導體裝置的可靠性下降的可能性變高。另外，由於為了確保黏著劑層的充分的流動性而必需高的熱壓接溫度，故有黏著固定後的半導體元件的翹曲等對周邊部件的熱損害變大的傾向。

經 B-階段化的黏著劑層的於 $20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 的熔融黏度的最大值（最大熔融黏度）較佳為 $5000 \text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 100000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。藉此，可獲得黏著劑層的良好自持性。上述最大熔融黏度更佳為 $10000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上。藉此，黏著劑層表面的黏著性下降，附有黏著劑層半導體晶圓的保存穩定性提昇。上述最大熔融黏度更佳為 $30000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上。藉此，黏著劑層的硬度上升，故利用加壓的與切割膠帶的貼合變容易。上述最大熔融黏度更佳為 $50000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上。藉此，黏著劑層表面的黏著強度充分下降，可確保切割步驟後的自切割膠帶的良好剝離性。若剝離性良好，則可適當地確保切割步驟後的附黏著劑層半導體晶片的拾取性。

若上述最大熔融黏度低於 5000 Pa·s，則有 B-階段化後的黏著劑層表面的黏力變得過強的傾向。因此，於將藉由切割使附有黏著劑層的半導體晶圓單片化所得的半導體晶片與黏著劑層一起拾取時，有黏著劑層自切割片的剝離力過高，故半導體晶片容易破碎的傾向。上述最大熔融黏度就抑制半導體晶圓的翹曲的觀點而言較佳為 100000 Pa·s 以下。

本說明書中，最大熔融黏度及最低熔融黏度是藉由如下方法測定的值。首先，於 PET 膜上以 B-階段化後的膜厚成為 50 μm 的方式塗佈黏著劑組成物，對所得的塗膜利用手動輥層壓經脫模處理的 PET 膜，於室溫空氣下藉由高精度平行曝光機（ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」（商品名））以 1000 mJ/cm^2 進行曝光，形成經 B-階段化的黏著劑層。將所形成的黏著劑層貼合於鐵氟龍（Teflon，註冊商標）片，以輥（溫度 60°C、線壓 4 kgf/cm 、進給速度 0.5 m/min ）加壓。其後將 PET 膜剝離，於黏著劑層上重疊藉由曝光而進行了 B-階段化的其他黏著劑層，一邊加壓一邊積層。反覆進行上述步驟，獲得厚度為約 200 μm 的黏著劑樣品。使用黏彈性測定裝置（Rheometrics Scientific FE 股份有限公司製造，商品名：ARES），將直徑 25 mm 的平行板作為測定板，於升溫速度為 10°C/min、頻率為 1 Hz 的條件下，於 20°C～200°C 或 20°C～300°C 的測定溫度下對所得的黏著劑樣品的熔融黏度進行測定。根據所得的熔融黏度與溫度的關係，讀取於 20°C～60°C 的最大熔融黏度、

及於 80℃～200℃ 的最低熔融黏度。

黏著劑組成物例如含有光起始劑及放射線聚合性化合物。黏著劑組成物較佳為實質上不含溶劑。

光起始劑可使用藉由光照射而生成自由基、酸或鹼等的化合物。其中，就電子遷移 (migration) 等的耐腐蝕性的觀點而言，較佳為使用藉由光照射而生成自由基及/或鹼的化合物。特別就不需要曝光後的加熱處理的觀點或高靈敏度的觀點而言，可較佳地使用生成自由基的化合物。藉由光照射而生成酸或鹼的化合物表現出促進環氧樹脂的聚合及/或反應的功能。

光起始劑對波長 365 nm 的光的分子吸光係數就靈敏度提昇的觀點而言，較佳為 100 ml/g·cm 以上，更佳為 200 ml/g·cm 以上。分子吸光係數可藉由製備樣品的 0.001 質量%乙腈溶液，並對該溶液使用分光光度計 (日立高新技術公司製造，「U-3310」(商品名)) 測定吸光度而求出。

生成自由基的化合物例如可列舉：2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1 (2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-butanone-1)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羥基-環己基-苯基-酮、2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-嗎啉基丙酮-1、2,4-二乙基噻噸酮、2-乙基蒽醌及菲醌等的芳香族酮，苯偶醌二甲基縮酮 (benzil dimethyl ketal) 等的苯偶醌衍生物，2-(鄰氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物

(2-(o-chloro phenyl)-4,5-diphenyl imidazole dimer)、2-(鄰氯苯基)-4,5-二(間甲氧基苯基)咪唑二聚物、2-(鄰氯苯基)-4,5-苯基咪唑二聚物、2-(鄰甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(對甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2,4-二(對甲氧基苯基)-5-苯基咪唑二聚物及 2-(2,4-二甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等的 2,4,5-三芳基咪唑二聚物，9-苯基吡啶及 1,7-雙(9,9'-吡啶基)庚烷(1,7-bis(9,9'-acridinyl)heptane) 等的吡啶衍生物，雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦(bis(2,6-dimethoxy benzoyl)-2,4,4-trimethyl-pentyl phosphine oxide) 及雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦等的雙醯基氧化膦，脲酯系化合物，馬來醯亞胺化合物。該等可單獨使用或組合使用兩種以上。

上述光起始劑中，就於不含溶劑的黏著劑組成物中的溶解性的觀點而言，可較佳地使用 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-嗎啉基丙烷-1-酮。另外，就於空氣環境下亦可藉由曝光而 B-階段化的觀點而言，可較佳地使用 2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-嗎啉基丙烷-1-酮。

藉由使用利用曝光而生成鹼的化合物(光鹼產生劑)，可進一步提高黏著劑組成物對被黏著體的高溫黏著性及耐

濕性。作為其理由，一般認為由光鹼產生劑生成的鹼作為環氧樹脂的硬化觸媒而效率佳地發揮作用，藉此可進一步提高交聯密度，另外所生成的硬化觸媒腐蝕基板等的情況少。另外，藉由使黏著劑組成物中含有光鹼產生劑，可提高交聯密度，可進一步減少高溫放置時的逸氣。進而，一般認為可使硬化製程溫度變低，時間變短。

光鹼產生劑只要為藉由輻射線照射而產生鹼的化合物，則可不受特別限制而使用。所產生的鹼就反應性、硬化速度的觀點而言，較佳為強鹼性化合物。更具體而言，由光鹼產生劑所產生的鹼於水溶液中的 pK_a 值較佳為 7 以上，更佳為 8 以上。 pK_a 通常是作為鹼性的指標，為酸解離常數的對數。

藉由輻射線照射而產生的鹼例如可列舉：咪唑、2,4-二甲基咪唑、1-甲基咪唑等的咪唑衍生物，哌嗪（piperazine）及 2,5-二甲基哌嗪等的哌嗪衍生物，哌啶（piperidine）及 1,2-二甲基哌啶等的哌啶衍生物，三甲胺、三乙胺及三乙醇胺等的三烷基胺衍生物，4-甲基氨基吡啶及 4-二甲基氨基吡啶等的於 4 位上取代有胺基或烷基胺基的吡啶衍生物，吡咯烷（pyrrolidine）、*n*-甲基吡咯烷等的吡咯烷衍生物、1,8-二氮雜雙環(5,4,0)十一碳烯-1（1,8-diazabiscyclo(5,4,0)undecene-1，DBU）等的脂環族胺衍生物，苄基甲基胺、苄基二甲基胺及苄基二乙基胺等的苄基胺衍生物，脯胺酸衍生物，三乙二胺，嗎啉衍生物，一級烷基胺。

亦可使用藉由活性光線的照射而產生一級胺基的脞衍生物、作為光自由基產生劑而市售的 2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-嗎啉基丙烷-1-酮 (汽巴精化公司製造, Irgacure 907)、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1 (汽巴精化公司製造, Irgacure 369)、3,6-雙-(2-甲基-2-嗎啉基-丙醯基)-9-N-辛基吡啶 (ADEKA 公司製造, Optomer N-1414)、六芳基聯咪唑衍生物 (亦可由鹵素、烷氧基、硝基、氰基等的取代基取代於苯基上)、苯并噁唑啉酮衍生物、胺基甲酸鹽衍生物等作為光起始劑。

如上所述的藉由輻射線照射而產生鹼的光鹼產生劑例如可使用 Journal of Photopolymer Science and Technology 12 卷 313 項~314 項(1999 年)或 Chemistry of Materials 11 卷 170 項~176 項(1999 年)等所揭示的四級銨鹽衍生物。該等化合物藉由活性光線的照射而生成鹼性高的三烷基胺, 故最適於環氧樹脂的硬化。

光鹼產生劑亦可使用 Journal of American Chemical Society 118 卷 12925 頁 (1996 年) 或 Polymer Journal 28 卷 795 頁 (1996 年) 等所揭示的胺基甲酸衍生物。

藉由活性光線的照射而產生鹼的光鹼產生劑可使用: 2,4-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1,2-辛二酮、1-[4-(苯硫基)-2-(O-苯甲醯脞)]或乙酮、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯基脞)等的脞衍生物或作為光自由基產生劑而市售的 2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2-甲基

-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1、六芳基雙咪唑衍生物（亦可由鹵素、烷氧基、硝基、氰基等的取代基取代於苯基上）、苯并噁唑啉酮衍生物等。

上述光鹼產生劑亦可使用在高分子的主鏈及/或支鏈上導入有產生鹼的基的化合物。此時的分子量就作為黏著劑的黏著性、流動性及耐熱性的觀點而言，重量平均分子量較佳為 1000~100000，更佳為 5000~30000。

上述光鹼產生劑於未曝光的狀態下不顯示與環氧樹脂的反應性，故室溫下的儲存穩定性非常優異。

放射線聚合性化合物可列舉具有乙烯性不飽和基的化合物。乙烯性不飽和基可列舉乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、乙炔基、苯基乙炔基、馬來醯亞胺基、耐地醯亞胺基、(甲基)丙烯醯基等。就反應性的觀點而言，較佳為(甲基)丙烯醯基。放射線聚合性化合物較佳為含有單官能(甲基)丙烯酸酯。藉由添加單官能(甲基)丙烯酸酯，特別可於用以進行 B-階段化的曝光時降低交聯密度，可使曝光後的熱壓接性、低應力性及黏著性為良好的狀態。

單官能(甲基)丙烯酸酯的 5%重量減少溫度較佳為 100℃ 以上，更佳為 120℃ 以上，進而佳為 150℃ 以上，進一步佳為 180℃ 以上。此處的 5%重量減少溫度是對放射線聚合性化合物（單官能(甲基)丙烯酸酯）使用熱重/熱示差同步分析儀（SII 奈米技術製造，TG/DTA6300），於升溫速度 10℃/min、氮氣流（400 ml/min）的條件下測定。藉

由使用 5%重量減少溫度高的單官能(甲基)丙烯酸酯，可抑制藉由曝光而 B-階段化後殘存的未反應單官能(甲基)丙烯酸酯於熱壓接或熱硬化時揮發。

單官能(甲基)丙烯酸酯例如是選自含縮水甘油基的(甲基)丙烯酸酯、苯酚 EO 改性(甲基)丙烯酸酯、苯酚 PO 改性(甲基)丙烯酸酯、壬酚 EO 改性(甲基)丙烯酸酯、壬酚 PO 改性(甲基)丙烯酸酯、含酚性羥基的(甲基)丙烯酸酯、含羥基的(甲基)丙烯酸酯、苯基苯酚縮水甘油醚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等的芳香族系(甲基)丙烯酸酯、含醯亞胺基的(甲基)丙烯酸酯、含羧基的(甲基)丙烯酸酯、含異冰片基的(甲基)丙烯酸酯、含二環戊二烯基的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯。

單官能(甲基)丙烯酸酯就 B-階段化後與被黏著體的密接性、硬化後的黏著性、耐熱性的觀點而言，較佳為具有選自胺基甲酸酯基、異三聚氰酸基、醯亞胺基及羥基中的至少一種官能基。特佳為具有醯亞胺基的單官能(甲基)丙烯酸酯。

具有環氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯亦可較佳地使用。具有環氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯的 5%重量減少溫度就保存穩定性、黏著性、低逸氣性、耐熱・耐濕可靠性的觀點而言，較佳為 150℃ 以上，更佳為 180℃ 以上，進而佳為 200℃ 以上。具有環氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯的 5%重量減少溫度就可抑制膜形成時的由加熱乾燥引起的揮發或於表面的凝析的觀點而言，較佳為 150℃ 以上，就可抑

制熱硬化時的由逸氣導致的空隙及剝離或黏著性下降的觀點而言，更佳為 180°C 以上，進而佳為 200°C 以上，就可抑制回焊時由未反應成分揮發所導致的空隙及剝離的觀點而言，最佳為 260°C 以上。此種具有環氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯較佳為具有芳香環。藉由使用 5% 重量減少溫度為 150°C 以上的多官能環氧樹脂作為單官能(甲基)丙烯酸酯的原料，可獲得高耐熱性。

具有環氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯並無特別限定，除了甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸-4-羥基丁酯縮水甘油醚、甲基丙烯酸-4-羥基丁酯縮水甘油醚以外，可列舉使具有與環氧基反應的官能基及乙烯性不飽和基的化合物與多官能環氧樹脂反應所得的化合物等。上述與環氧基反應的官能基並無特別限定，可列舉異氰酸酯基、羧基、酚性羥基、羥基、酸酐、胺基、硫醇基、醯胺基等。該些化合物可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

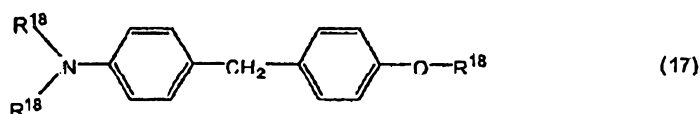
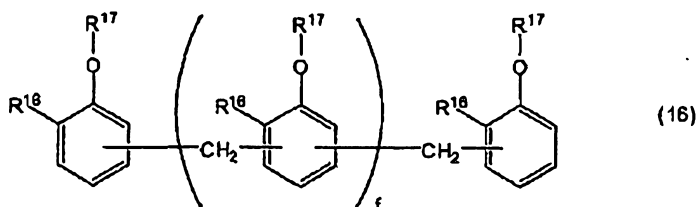
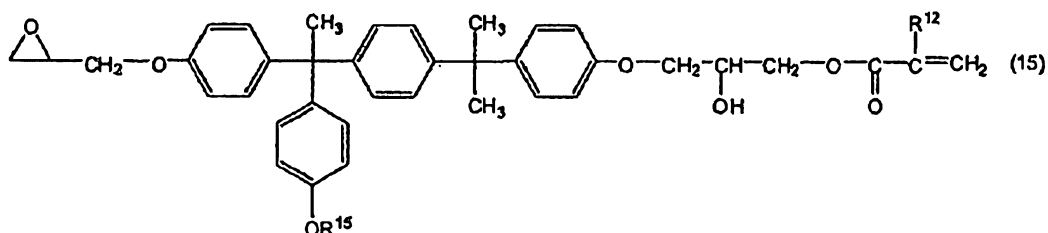
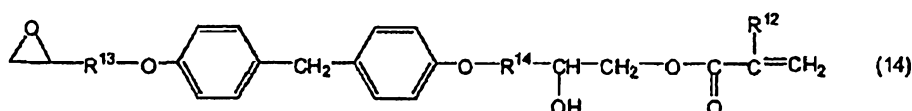
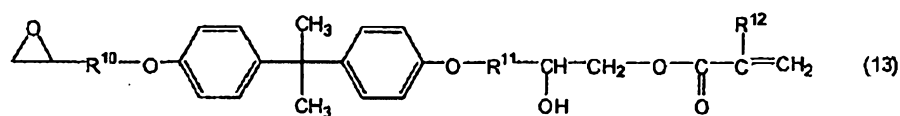
具有環氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯例如是藉由在三苯基磷或溴化四丁基銨的存在下，使 1 分子中具有至少 2 個以上的環氧基的多官能環氧樹脂與相對於環氧基 1 當量而為 0.1 當量 $\sim$ 0.9 當量的(甲基)丙烯酸反應而獲得。另外，亦可藉由在二月桂酸二丁基錫的存在下，使多官能異氰酸酯化合物與含羥基的(甲基)丙烯酸酯及含羥基的環氧化合物反應，或使多官能環氧樹脂與含異氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯反應，而獲得含縮水甘油基的(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯等。

進而，具有環氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯就防止電子遷移或防止金屬導體電路的腐蝕的觀點而言，較佳為使用將作為雜質離子的鹼金屬離子、鹼土金屬離子、鹵素離子特別是氯離子或水解性氯等減少至 1000 ppm 以下的高純度品。例如藉由使用減少了鹼金屬離子、鹼土金屬離子、鹵素離子等的多官能環氧樹脂作為原料，可滿足上述雜質離子濃度。總氯含量可依據 JIS K7243-3 來測定。

滿足上述耐熱性及純度的具有環氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯成分並無特別限定，可列舉將雙酚 A 型（或 AD 型、S 型、F 型）的縮水甘油醚、氫化雙酚 A 型縮水甘油醚、環氧乙烷加成物雙酚 A 及/或 F 型的縮水甘油醚、環氧丙烷加成物雙酚 A 及/或 F 型的縮水甘油醚、苯酚酚醛清漆樹脂的縮水甘油醚、甲酚酚醛清漆樹脂的縮水甘油醚、雙酚 A 酚醛清漆樹脂的縮水甘油醚、萘樹脂的縮水甘油醚、三官能型（或四官能型）的縮水甘油醚、二環戊二烯苯酚樹脂的縮水甘油醚、二聚酸的縮水甘油酯、三官能型（或四官能型）的縮水甘油胺、萘樹脂的縮水甘油胺等作為原料的化合物。

特別是為了改善熱壓接性、低應力性及黏著性，較佳為環氧基及乙烯性不飽和基的個數分別為 3 個以下，特佳為乙烯性不飽和基的個數為 2 個以下。此種化合物並無特別限定，可較佳地使用下述通式（13）、通式（14）、通式（15）、通式（16）或通式（17）所表示的化合物等。下述通式（13）～通式（17）中， R^{12} 及 R^{16} 表示氫原子或甲基，

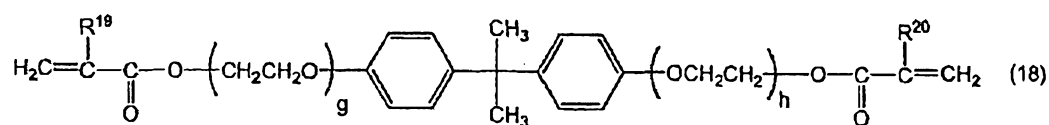
R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 及 R^{14} 表示二價有機基， $R^{15} \sim R^{18}$ 表示含環氧基或乙烯性不飽和基的有機基。



如上所述的單官能(甲基)丙烯酸酯的量相對於放射線聚合性化合物整體量較佳為 20 質量%~100 質量%，更佳為 40 質量%~100 質量%，最佳為 50 質量%~100 質量%。藉由使單官能(甲基)丙烯酸酯的量為該範圍，可特別提昇 B-階段化後的與被黏著體的密接性及熱壓接性。

放射線聚合性化合物亦可含有二官能以上的(甲基)丙

烯酸酯。二官能以上的(甲基)丙烯酸酯例如是選自二乙二醇二丙烯酸酯 (diethylene glycol diacrylate)、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、苯乙烯 (styrene)、二乙烯基苯 (divinyl benzene)、4-乙烯基甲苯 (4-vinyl toluene)、4-乙烯基吡啶 (4-vinyl pyridine)、N-乙烯基吡咯烷酮 (N-vinylpyrrolidone)、丙烯酸-2-羥基乙酯、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、1,3-丙烯醯氧基-2-羥基丙烷、1,2-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙烷、亞甲基雙丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、三(β-羥乙基)異三聚氰酸酯的三丙烯酸酯、下述通式 (18) 所表示的化合物、丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯、及脲丙烯酸酯。



式 (18) 中， R^{19} 及 R^{20} 分別獨立表示氫原子或甲基，

g 及 h 分別獨立表示 1~20 的整數。

該些放射線聚合性化合物可單獨使用一種或組合使用兩種以上。其中，上述通式 (18) 所表示的具有二醇骨架的放射線聚合性化合物於可充分賦予硬化後的耐溶劑性、且黏度低並且具有高的 5% 重量減少溫度的方面而言較佳。

另外，若使用官能基當量高的放射線聚合性化合物，則可實現低應力化、低翹曲化。官能基當量高的放射線聚合性化合物較佳為聚合官能基當量為 200 eq/g 以上，更佳為 300 eq/g 以上，最佳為 400 eq/g 以上。藉由使用聚合官能基當量為 200eq/g 以上的具有醚骨架、胺基甲酸酯基及/或異三聚氰酸基的放射線聚合性化合物，可提高黏著劑組成物的黏著性且實現低應力化、低翹曲化。另外，亦可將聚合官能基當量為 200 eq/g 以上的放射線聚合性化合物與聚合官能基當量為 200 eq/g 以下的放射線聚合性化合物併用。

放射線聚合性化合物的含量相對於黏著劑組成物總量較佳為 10 質量%~95 質量%，更佳為 20 質量%~90 質量%，最佳為 40 質量%~90 質量%。若放射線聚合性化合物為 10 質量%以下，則有 B-階段化後的黏力變大的傾向，若放射線聚合性化合物為 95 質量%以上，則有熱硬化後的黏著強度下降的傾向。

放射線聚合性化合物較佳為於室溫下為液狀。放射線聚合性化合物的黏度較佳為 5000 mPa·s 以下，更佳為 3000 mPa·s 以下，進而佳為 2000 mPa·s 以下，最佳為 1000 mPa·s

以下。若放射性聚合性化合物的黏度為 5000 mPa•s 以上，則有黏著劑組成物的黏度上升而黏著劑組成物的製作變困難，或薄膜化變困難，或自噴嘴的噴出變困難的傾向。

放射線聚合性化合物的 5% 重量減少溫度較佳為 120℃ 以上，更佳為 150℃ 以上，進而佳為 180℃ 以上。此處的 5% 重量減少溫度是使用熱重/熱示差同步分析儀（SII 奈米技術製造，TG/DTA6300）於升溫速度 10℃/min、氮氣流（400 ml/min）的條件下對放射線聚合性化合物進行測定。藉由應用 5% 重量減少溫度高的放射線聚合性化合物，可抑制未反應的放射線聚合性化合物於熱壓接或熱硬化時揮發。

黏著劑組成物較佳為含有熱硬化性樹脂。熱硬化性樹脂只要為由藉由熱而引起交聯反應的反應性化合物構成的成分，則並無特別限定。熱硬化性樹脂例如是選自環氧樹脂、氰酸酯樹脂、馬來醯亞胺樹脂、烯丙基耐地醯亞胺樹脂、酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、醇酸樹脂、丙烯酸系樹脂、不飽和聚酯樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、聚矽氧樹脂、間苯二酚甲醛樹脂、二甲苯樹脂、呋喃樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、酮樹脂、三聚氰酸三烯丙酯樹脂、聚異氰酸酯樹脂、含有異三聚氰酸三(2-羥基乙基)酯的樹脂、含有三偏苯三甲酸三烯丙酯的樹脂、由環戊二烯合成的熱硬化性樹脂、由芳香族二氰胺的三聚作用所得的熱硬化性樹脂。其中，與聚醯亞胺樹脂的組合中，就可具有高溫下的優異黏著力的觀點而言，較佳為環氧樹脂、馬來醯

亞胺樹脂及烯丙基耐地鹽亞胺樹脂。再者，該些熱硬化性樹脂可單獨使用或組合使用兩種以上。

環氧樹脂較佳為具有 2 個以上的環氧基的化合物。就熱壓接性或硬化性、硬化物特性的觀點而言，較佳為苯酚的縮水甘油醚型的環氧樹脂。此種環氧樹脂例如可列舉：雙酚 A 型（或 AD 型、S 型、F 型）的縮水甘油醚、氫化雙酚 A 型的縮水甘油醚、環氧乙烷加成物雙酚 A 型的縮水甘油醚、環氧丙烷加成物雙酚 A 型的縮水甘油醚、苯酚酚醛清漆樹脂的縮水甘油醚、甲酚酚醛清漆樹脂的縮水甘油醚、雙酚 A 酚醛清漆樹脂的縮水甘油醚、萘樹脂的縮水甘油醚、三官能型（或四官能型）的縮水甘油醚、二環戊二烯苯酚樹脂的縮水甘油醚、二聚酸的縮水甘油酯、三官能型（或四官能型）的縮水甘油胺、萘樹脂的縮水甘油胺。該等可單獨使用或組合使用兩種以上。

環氧樹脂就防止電子遷移或防止金屬導體電路的腐蝕的觀點而言，較佳為使用將作為雜質離子的鹼金屬離子、鹼土金屬離子、鹵素離子特別是氯離子或水解性氯等減少至 300 ppm 以下的高純度品。

環氧樹脂的含量相對於放射線聚合性化合物 100 質量份較佳為 1 質量份～100 質量份，更佳為 2 質量份～50 質量份。若該含量超過 100 質量份，則有曝光後的黏性上升的傾向。另一方面，若上述含量少於 2 質量份，則有難以獲得充分的熱壓接性及高溫黏著性的傾向。

熱硬化性樹脂較佳為於室溫下為液狀。熱硬化性樹脂

的黏度較佳為 10000 mPa·s 以下，更佳為 5000 mPa·s 以下，進而佳為 3000 mPa·s 以下，最佳為 2000 mPa·s 以下。若黏度為 10000 mPa·s 以上，則有黏著劑組成物的黏度上升，薄膜化變困難的傾向。

熱硬化性樹脂的 5%重量減少溫度較佳為 150°C 以上，更佳為 180°C 以上，進而佳為 200°C 以上。此處的 5%重量減少溫度是使用熱重/熱示差同步分析儀（SII 奈米技術製造，TG/DTA6300），於升溫速度 10°C/min、氮氣流（400 ml/min）的條件下對熱硬化性樹脂進行測定。藉由應用 5%重量減少溫度高的熱硬化性樹脂，可抑制於熱壓接或熱硬化時的揮發。具有此種耐熱性的熱硬化性樹脂可列舉含有芳香族的環氧樹脂。就黏著性、耐熱性的觀點而言，特別可較佳地使用三官能型（或四官能型）的縮水甘油胺、雙酚 A 型（或 AD 型、S 型、F 型）的縮水甘油醚。

使用環氧樹脂時，黏著劑組成物較佳為更含有硬化促進劑。硬化促進劑只要為藉由加熱而促進環氧樹脂的硬化/聚合的化合物，則並無特別限制。硬化促進劑例如是選自酚系化合物、脂肪族胺、脂環族胺、芳香族多胺、聚醯胺、脂肪族酸酐、脂環族酸酐、芳香族酸酐、二氰二醯胺（dicyane diamide）、有機酸二醯肼、三氟化硼胺錯合物、咪唑類、二氰二醯胺衍生物、二羧酸二醯肼、三苯基磷、四苯基磷四苯基硼酸鹽、2-乙基-4-甲基咪唑-四苯基硼酸鹽、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳烯-7-四苯基硼酸鹽及三級胺。該些硬化促進劑中，就不含溶劑時的溶解性、分散性

的觀點而言，可較佳地使用咪唑類。硬化促進劑的含量相對於環氧樹脂 100 質量份較佳為 0.01 質量份～50 質量份。

咪唑類的反應起始溫度較佳為 50℃ 以上，更佳為 80℃ 以上，進而佳為 100℃ 以上。若反應起始溫度為 50℃ 以下，則保存穩定性下降，故有黏著劑組成物的黏度上升而膜厚的控制變困難的傾向。

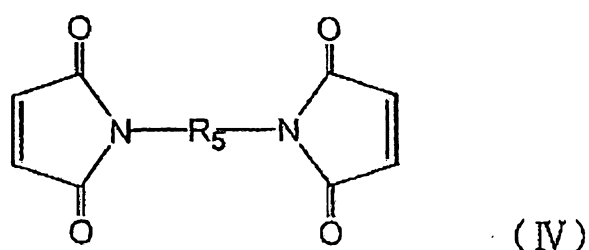
咪唑類以具有較佳為 10 μm 以下、更佳為 8 μm 以下、進而佳為 5 μm 以下的平均粒徑的粒子為宜。藉由使用此種粒徑的咪唑類，可抑制黏著劑組成物的黏度變化，另外可抑制咪唑類的沈降。另外，可藉由在薄膜形成時減少表面的凹凸而獲得均勻的膜。進而一般認為，可於硬化時使樹脂中的硬化均勻地進行，故可減少逸氣。另外，藉由使用在環氧樹脂中的溶解性不佳的咪唑，可獲得良好的保存穩定性。

咪唑類亦可使用溶解於環氧樹脂中的咪唑。藉由使用此種咪唑類，可進一步減少薄膜形成時的表面的凹凸。此種咪唑類並無限定，可列舉 2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑等。

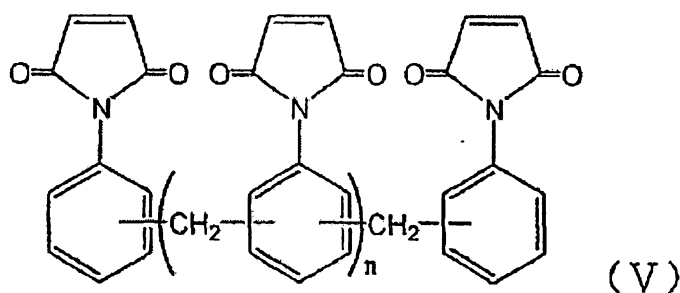
黏著劑組成物亦可含有酚系化合物作為硬化劑。酚系化合物更佳為於分子中具有至少 2 個以上的酚性羥基的酚系化合物。此種化合物例如可列舉苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、第三丁基苯酚酚醛清漆、二環戊二烯甲酚酚醛清漆、二環戊二烯苯酚酚醛清漆、苯二甲基改性苯酚酚醛清

漆、萘酚系化合物、三苯酚系化合物、四苯酚酚醛清漆、雙酚 A 酚醛清漆、聚對乙烯基苯酚、苯酚芳烷基樹脂等。該些酚系化合物中，較佳為數量平均分子量在 400~4000 的範圍內的化合物。藉此，可於半導體裝置組裝加熱時抑制導致半導體元件或裝置等的污染的加熱時的逸氣。酚系化合物的含量相對於熱硬化性樹脂 100 質量份較佳為 50 質量份~120 質量份，更佳為 70 質量份~100 質量份。

被用作硬化性樹脂的馬來醯亞胺樹脂為具有 2 個以上的馬來醯亞胺基的化合物。馬來醯亞胺樹脂例如可列舉下述通式 (IV) 所表示的雙馬來醯亞胺樹脂、及下述通式 (V) 所表示的酚醛清漆型馬來醯亞胺樹脂：

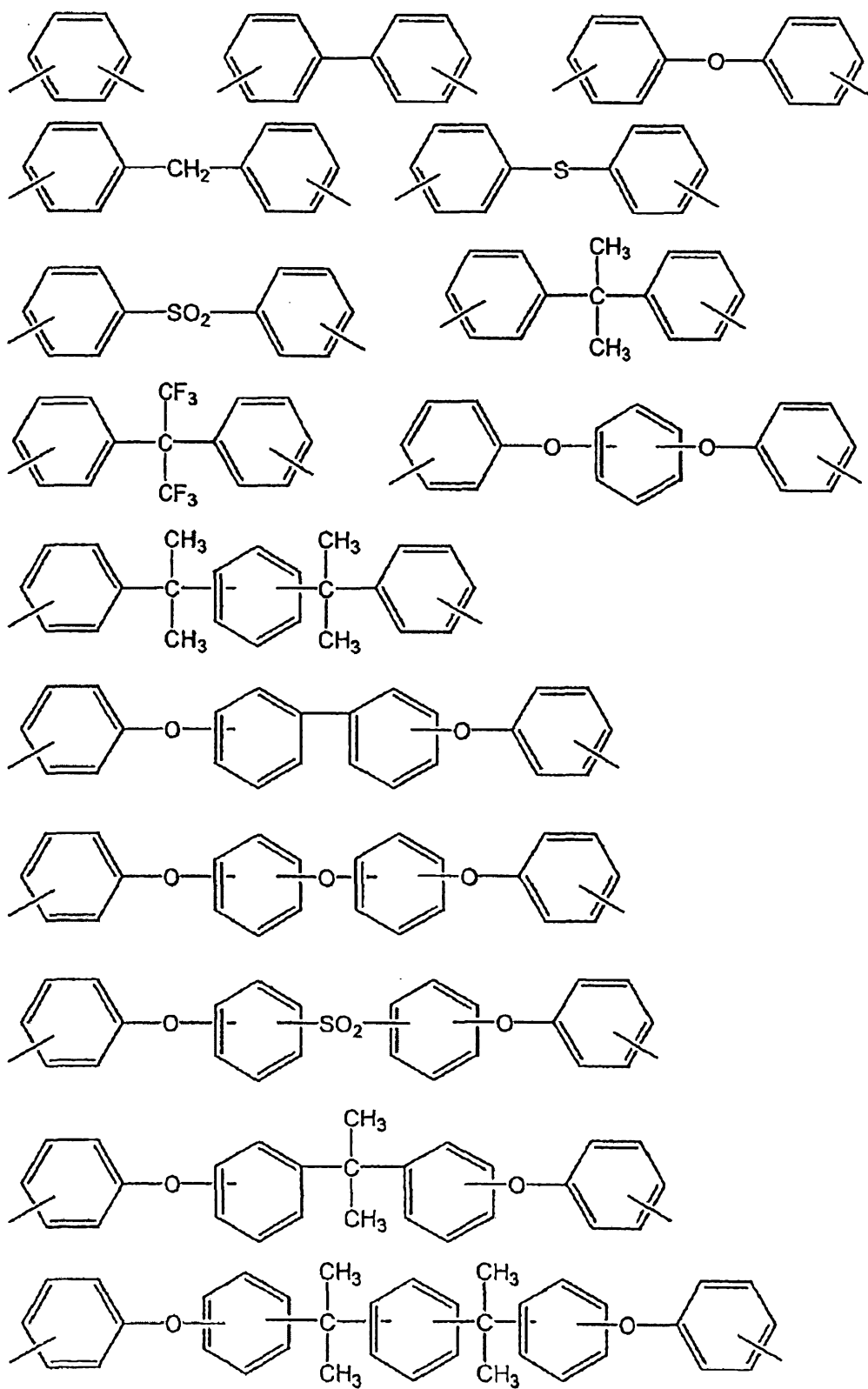


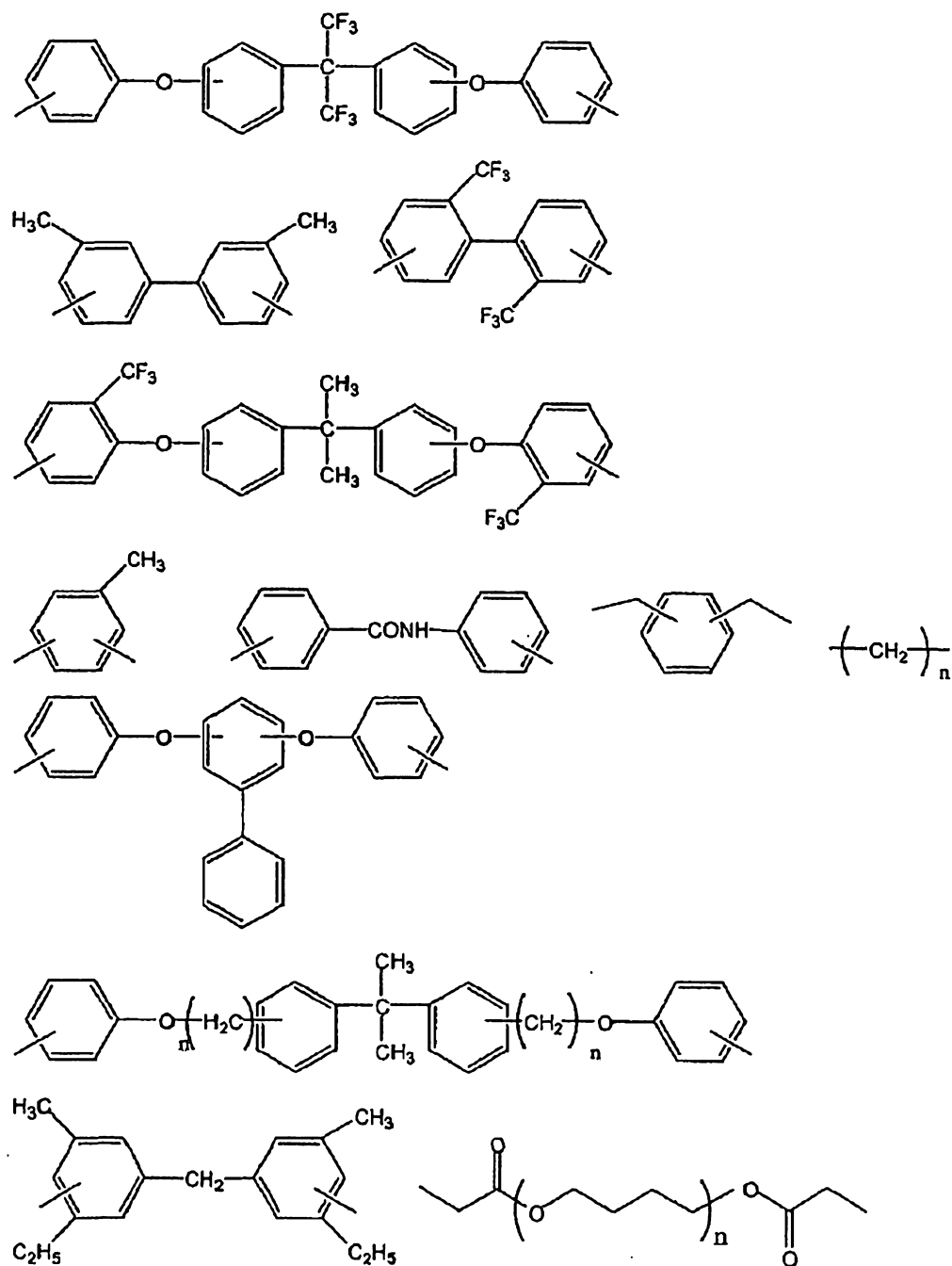
(式中， R_5 為含有芳香族環及/或直鏈、分支或環狀脂肪族烴基的二價有機基)；



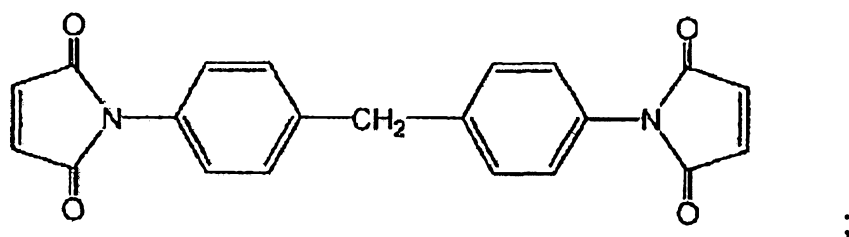
(式中， n 表示 0~20 的整數)。

式 (IV) 中的 R_5 較佳為苯殘基，甲苯殘基，二甲苯殘基，萘殘基，直鏈、分支或環狀烷基，或該些基的混合基。 R_5 更佳為下述化學式所表示的二價有機基。各式中， n 為 1~10 的整數。

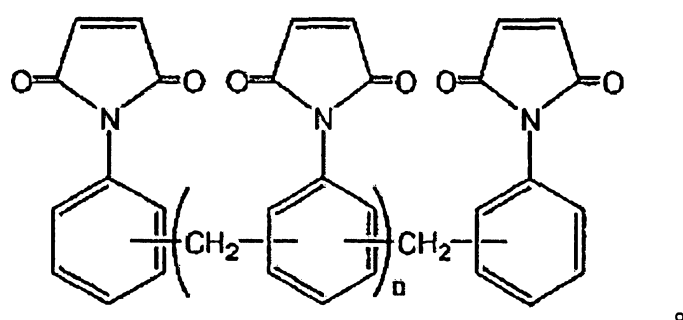




其中，就可賦予黏著膜的硬化後的耐熱性及高溫黏著力的觀點而言，可較佳地使用具有下述結構的雙馬來醯亞胺樹脂：



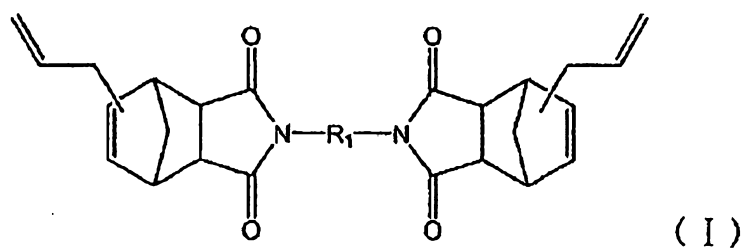
及/或具有下述結構的酚醛清漆型馬來醯亞胺樹脂：



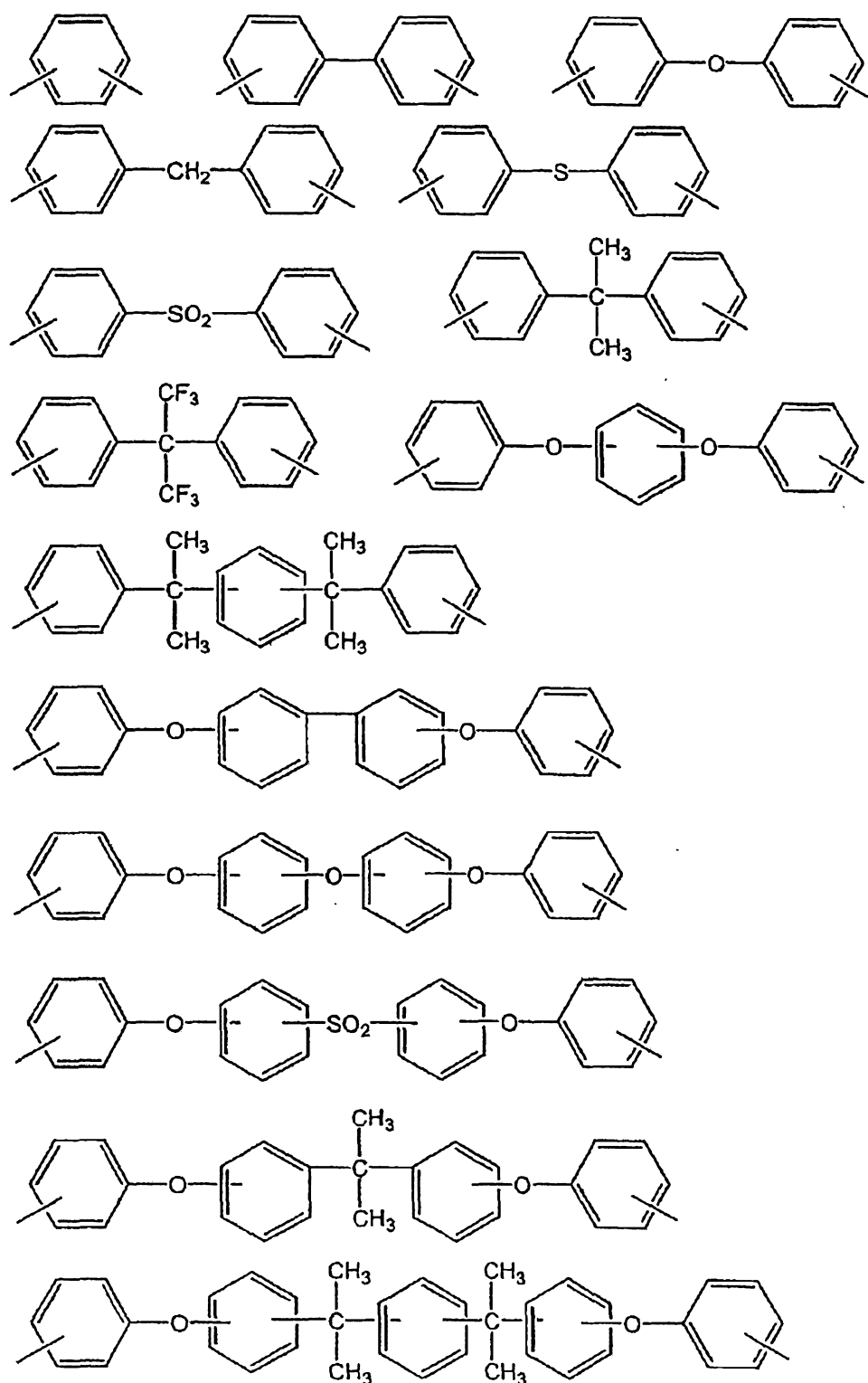
該些式中， n 表示 0~20 的整數。

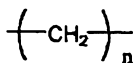
為了進行上述馬來醯亞胺樹脂的硬化，亦可將烯丙基化雙酚 A、氰酸酯化合物與馬來醯亞胺樹脂組合。亦可使黏著劑組成物中含有過氧化物等的觸媒。關於上述化合物及觸媒的添加量、及添加的有無，是於可確保目標特性的範圍內適當調整。

烯丙基耐地醯亞胺樹脂為具有 2 個以上的烯丙基耐地醯亞胺基的化合物。例如可列舉下述通式 (I) 所表示的雙烯丙基耐地醯亞胺樹脂。

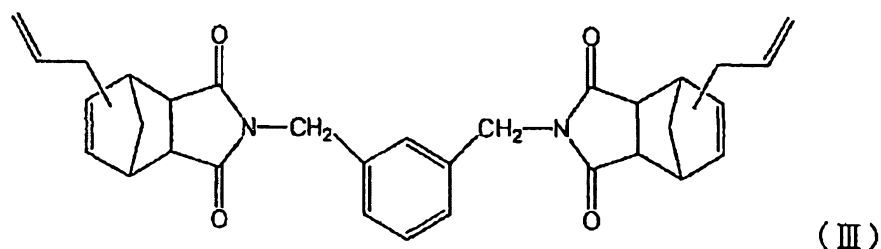
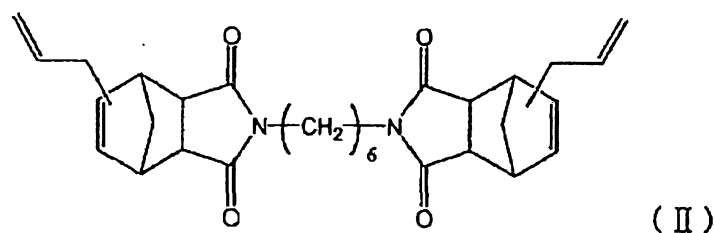


式 (I) 中， R_1 表示含有芳香族環及/或直鏈、分支或環狀脂肪族烴的二價有機基。 R_1 較佳為可列舉：苯殘基，甲苯殘基，二甲苯殘基，萘殘基，直鏈、分支或環狀烷基，或該些基的混合基。 R_1 更佳為下述化學式所表示的二價有機基。各式中， n 為 1~10 的整數。





40



該些雙烯丙基耐地醯亞胺可單獨使用或組合使用兩種以上。

烯丙基耐地醯亞胺樹脂於無觸媒條件下的單獨硬化需要 250°C 以上的硬化溫度。另外，使用觸媒時，僅可使用強酸或鎢鹽等可能對電子材料而言成為重大缺陷的金屬腐蝕性的觸媒，且最終硬化需要 250°C 左右的溫度。藉由將上述烯丙基耐地醯亞胺樹脂與二官能以上的丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物、及馬來醯亞胺樹脂的任一種併用，可於 200°C 以下的低溫下硬化（文獻：A.Renner, A.Kramer, “ Allylnadimides: A New Class of Heat-Resistant Thermosets ” , J.Polym.Sci., Part A Polym.Chem., 27, 1301 (1989)）。

黏著劑組成物亦可更含有熱塑性樹脂。藉由使用熱塑性樹脂，可使低應力性、與被黏著體的密接性、熱壓接性進一步提昇。熱塑性樹脂的玻璃轉移溫度（T_g）較佳為 150°C 以下，更佳為 120°C 以下，進而佳為 100°C 以下，最

佳為 80°C 以下。當該 T_g 超過 150°C 時，有黏著劑組成物的黏度上升的傾向。另外，將黏著劑組成物熱壓接於被黏著體時需要 150°C 以上的高溫，而有半導體晶圓易產生翹曲的傾向。

此處的「 T_g 」是指經膜化的熱塑性樹脂的主分散波峰溫度。使用 Rheometrics 公司製造的黏彈性分析儀「RSA-2」（商品名），於膜厚 100 μm 、升溫速度 5°C/min、頻率 1Hz、測定溫度 -150°C ~ 300°C 的條件下測定膜的動態黏彈性，將 $\tan\delta$ 的主分散波峰溫度作為 T_g 。

熱塑性樹脂的重量平均分子量較佳為在 5000 ~ 500000 的範圍內，就可高度地兼具熱壓接性與高溫黏著性的觀點而言，更佳為 10000 ~ 300000。此處的「重量平均分子量」是指使用島津製作所公司製造的高效液相層析儀「C-R4A」（商品名）以標準聚苯乙烯換算測定時的重量平均分子量。

熱塑性樹脂除了聚酯樹脂、聚醚樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚胺基甲酸酯醯亞胺樹脂、聚胺基甲酸酯醯胺醯亞胺樹脂、矽氧烷聚醯亞胺樹脂、聚酯醯亞胺樹脂、該些樹脂的共聚物、該些樹脂的前驅物（聚醯胺酸等）以外，可列舉聚苯并噁唑樹脂、苯氧樹脂、聚砜樹脂、聚醚砜樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚酯樹脂、聚醚樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚酮樹脂、重量平均分子量為 1 萬 ~ 100 萬的(甲基)丙烯酸系共聚物、酚醛清漆樹脂、酚樹脂等。該些可單

獨使用一種或組合使用兩種以上。另外，亦可對該些樹脂的主鏈及/或支鏈上賦予乙二醇或丙二醇等的二醇基、羧基及/或羥基。

該些熱塑性樹脂中，就高溫黏著性、耐熱性的觀點而言，熱塑性樹脂較佳為具有醯亞胺基的樹脂。具有醯亞胺基的樹脂例如可使用選自由聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚胺基甲酸酯醯亞胺樹脂、聚胺基甲酸酯醯胺醯亞胺樹脂、矽氧烷聚醯亞胺樹脂及聚酯醯亞胺樹脂所組成的組群中的至少一種樹脂。

聚醯亞胺樹脂例如可利用以下方法合成。可藉由公知的方法使四羧酸二酐與二胺進行縮合反應而獲得。即，於有機溶劑中，使四羧酸二酐與二胺以等莫耳，或視需要相對於四羧酸二酐的合計量 1.0 莫耳以較佳為 0.5 莫耳～2.0 莫耳、更佳為 0.8 莫耳～1.0 莫耳的範圍對二胺的合計量調整組成比（各成分的添加順序為任意），於反應溫度 80℃ 以下、較佳為於 0℃～60℃ 進行加成反應。隨著反應進行而反應液的黏度逐漸上升，生成作為聚醯亞胺樹脂的前驅物的聚醯胺酸。再者，為了抑制樹脂組成物的各種特性的下降，上述四羧酸二酐較佳為經乙酸酐進行了再結晶純化處理的四羧酸二酐。

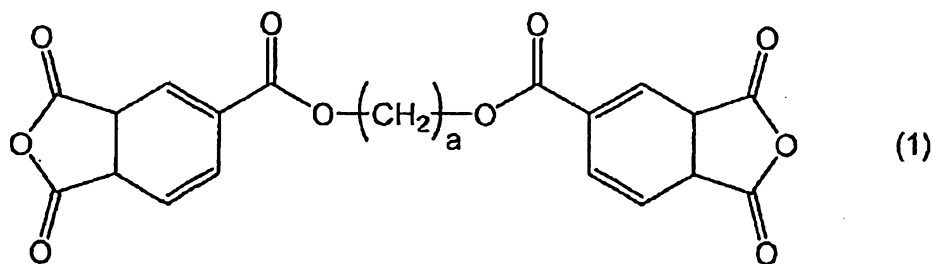
關於上述縮合反應中的四羧酸二酐與二胺的組成比，若相對於四羧酸二酐的合計量 1.0 莫耳而二胺的合計量超過 2.0 莫耳，則有所得的聚醯亞胺樹脂中胺末端的聚醯亞胺低聚物的量變多的傾向，且有聚醯亞胺樹脂的重量平均

分子量變低，黏著劑組成物的包括耐熱性的各種特性變得不充分的傾向。另一方面，若相對於四羧酸二酐的合計量 1.0 莫耳而二胺的合計量未達 0.5 莫耳，則有酸末端的聚醯亞胺樹脂低聚物的量變多的傾向，且有聚醯亞胺樹脂的重量平均分子量變低，黏著劑組成物的包括耐熱性的各種特性變得不充分的傾向。

聚醯亞胺樹脂可使上述反應物（聚醯胺酸）進行脫水閉環而獲得。脫水閉環可藉由實施加熱處理的熱閉環法、使用脫水劑的化學閉環法等來進行。

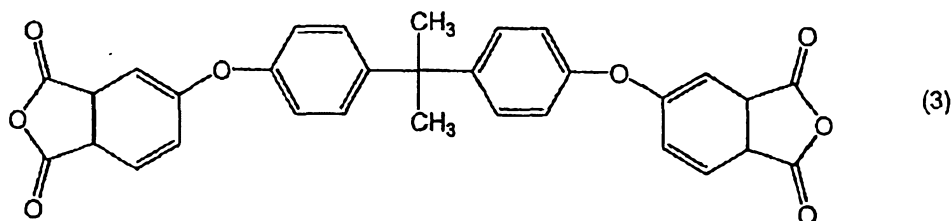
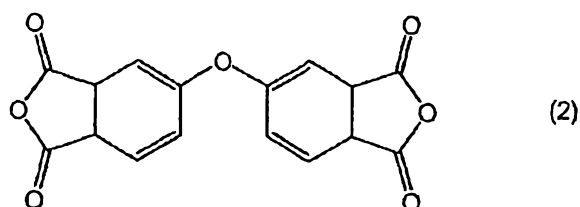
被用作聚醯亞胺樹脂的原料的四羧酸二酐並無特別限制，例如可列舉：均苯四甲酸二酐（pyromellitic dianhydride）、3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四甲酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐（2,2-bis(3,4-dicarboxy phenyl)propane dianhydride）、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)磺二酐（bis(3,4-dicarboxy phenyl)sulfone dianhydride）、3,4,9,10-芘四甲酸二酐（3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid dianhydride）、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、苯-1,2,3,4-四甲酸二酐、3,4,3',4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,3,2',3'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3,3',4'-二苯甲酮四甲酸二酐、1,2,5,6-萘四甲酸二酐、1,4,5,8-萘四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、1,2,4,5-萘四甲酸二酐、2,6-二氯萘

-1,4,5,8-四甲酸二酐、2,7-二氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐、2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐、菲-1,8,9,10-四甲酸二酐、吡嗪-2,3,5,6-四甲酸二酐、噻吩-2,3,5,6-四甲酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四甲酸二酐、3,4,3',4'-聯苯四甲酸二酐、2,3,2',3'-聯苯四甲酸二酐、雙(3,4-二羧基苯基)二甲基矽烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲基苯基矽烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)二苯基矽烷二酐、1,4-雙(3,4-二羧基苯基)二甲基矽烷基)苯二酐、1,3-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,3,3-四甲基二環己烷二酐、對伸苯基雙(偏苯三甲酸酐)、伸乙基四甲酸二酐、1,2,3,4-丁烷四甲酸二酐、十氫萘-1,4,5,8-四甲酸二酐、4,8-二甲基-1,2,3,5,6,7-六氫蒽-1,2,5,6-四甲酸二酐、環戊烷-1,2,3,4-四甲酸二酐、吡咯烷-2,3,4,5-四甲酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐、雙(外-雙環[2,2,1]庚烷-2,3-二甲酸二酐 (bis(exo-bicyclo[2,2,1]heptane-2,3-dicarboxylic acid dianhydride)、雙環-[2,2,2]-辛-7-烯-2,3,5,6-四甲酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯基)苯基]丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯基)苯基]六氟丙烷二酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐、1,4-雙(2-羥基六氟異丙基)苯雙(偏苯三甲酸酐)、1,3-雙(2-羥基六氟異丙基)苯雙(偏苯三甲酸酐)、5-(2,5-二氧代四氫呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二甲酸二酐、四氫呋喃-2,3,4,5-四甲酸二酐、下述通式(1)所表示的四羧酸二酐等。下述通式(1)中，a表示2~20的整數。



上述通式(1)所表示的四羧酸二酐例如可由單氯化偏苯三甲酸酐及對應的二醇來合成，具體可列舉：1,2-(伸乙基)雙(偏苯三甲酸酐) (1,2-(ethylene)bis(anhydrotrimellitate))、1,3-(三亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,4-(四亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,5-(五亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,6-(六亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,7-(七亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,8-(八亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,9-(九亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,10-(十亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,12-(十二亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,16-(十六亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,18-(十八亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)等。

另外，四羧酸二酐就賦予於溶劑中的良好的溶解性及耐濕性、對 365 nm 的光的透明性的觀點而言，較佳為下述通式(2)或通式(3)所表示的四羧酸二酐。

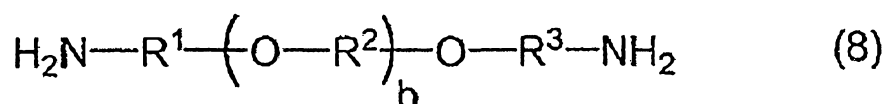


如上所述的四羧酸二酐可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

被用作上述聚醯亞胺樹脂的原料的其他二胺並無特別限制，例如可列舉：鄰苯二胺（o-phenylene diamine）、間苯二胺、對苯二胺、3,3'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基醚甲烷、雙(4-胺基-3,5-二甲基苯基)甲烷、雙(4-胺基-3,5-二異丙基苯基)甲烷、3,3'-二胺基二苯基二氟甲烷、3,4'-二胺基二苯基二氟甲烷、4,4'-二胺基二苯基二氟甲烷、3,3'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基硫醚、3,4'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基酮、3,4'-二胺基二苯基酮、4,4'-二胺基二苯基酮、2,2-雙(3-胺基苯基)丙烷、2,2'-(3,4'-二胺基二苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-(3,4'-二胺基二苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-

胺基苯基)六氟丙烷、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、3,3'-(1,4-伸苯基雙(1-甲基亞乙基))雙苯胺 (3,3'-(1,4-phenylene bis(1-methyl ethylidene))bisaniline)、3,4'-(1,4-伸苯基雙(1-甲基亞乙基))雙苯胺、4,4'-(1,4-伸苯基雙(1-甲基亞乙基))雙苯胺、2,2-雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、雙(4-(3-胺基エノキシ)苯基)硫醚、雙(4-(4-胺基エノキシ)苯基)硫醚、雙(4-(3-胺基エノキシ)苯基)砜、雙(4-(4-胺基エノキシ)苯基)砜、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、3,5-二胺基苯甲酸等的芳香族二胺，1,3-雙(胺基甲基)環己烷、2,2-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷、下述通式(8)所表示的脂肪族醚二胺、下述通式(9)所表示的矽氧烷二胺等。

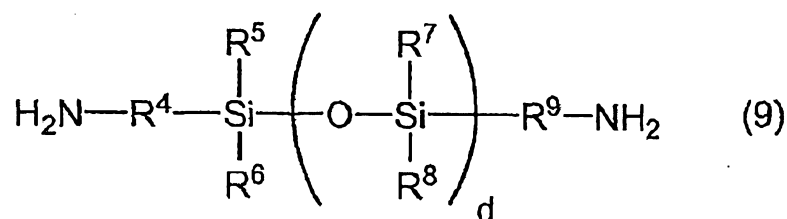
上述二胺中，就賦予與其他成分的相溶性的觀點而言，較佳為下述通式(8)所表示的脂肪族醚二胺，更佳為乙二醇及/或丙二醇系二胺。下述通式(8)中， R^1 、 R^2 及 R^3 分別獨立表示碳數1~10的伸烷基，b表示2~80的整數。



此種脂肪族醚二胺具體可列舉：太陽-工程化學(股)製造的JEFFAMINE(商品名)D-230、D-400、D-2000、D-4000、ED-600、ED-900、ED-2000、EDR-148，BASF

(製造) 聚醚胺 D-230、D-400、D-2000 等的聚氧伸烷基二胺等的脂肪族二胺。該些二胺較佳為所有二胺的 20 莫耳%以上，就可高度地兼具與其他調配成分的相溶性、以及熱壓接性與高溫黏著性的觀點而言，更佳為 50 莫耳%以上。

另外，上述二胺就賦予室溫下的密接性、黏著性的觀點而言，較佳為下述通式(9)所表示的矽氧烷二胺。下述通式(9)中， R^4 及 R^9 分別獨立表示碳數 1~5 的伸烷基或可具有取代基的伸苯基， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 分別獨立表示碳數 1~5 的烷基、苯基或苯氧基， d 表示 1~5 的整數。



該些二胺較佳為設定為所有二胺的 0.5 莫耳%~80 莫耳%，就可高度地兼具熱壓接性與高溫黏著性的觀點而言，更佳為設定為 1 莫耳%~50 莫耳%。若低於 0.5 莫耳%，則添加矽氧烷二胺的效果變小，若超過 80 莫耳%，則有與其他成分的相溶性、高溫黏著性下降的傾向。

關於上述通式(9)所表示的矽氧烷二胺，具體而言，式(9)中的 d 為 1 的矽氧烷二胺可列舉 1,1,3,3-四甲基-1,3-雙(4-胺基苯基)二矽氧烷(1,1,3,3-tetramethyl-1,3-bis(4-aminophenyl)disiloxane)、

1,1,3,3-四苯氧基-1,3-雙(4-氨基乙基)二矽氧烷、1,1,3,3-四苯基-1,3-雙(2-氨基乙基)二矽氧烷、1,1,3,3-四苯基-1,3-雙(3-氨基丙基)二矽氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙(2-氨基乙基)二矽氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙(3-氨基丙基)二矽氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙(3-氨基丁基)二矽氧烷、1,3-二甲基-1,3-二甲氧基-1,3-雙(4-氨基丁基)二矽氧烷等，d 為 2 的矽氧烷二胺可列舉：1,1,3,3,5,5-六甲基-1,5-雙(4-氨基苯基)三矽氧烷 (1,1,3,3,5,5-hexamethyl-1,5-bis(4-aminophenyl)trisiloxane)、1,1,5,5-四苯基-3,3-二甲基-1,5-雙(3-氨基丙基)三矽氧烷、1,1,5,5-四苯基-3,3-二甲氧基-1,5-雙(4-氨基丁基)三矽氧烷、1,1,5,5-四苯基-3,3-二甲氧基-1,5-雙(5-氨基戊基)三矽氧烷、1,1,5,5-四甲基-3,3-二甲氧基-1,5-雙(2-氨基乙基)三矽氧烷、1,1,5,5-四甲基-3,3-二甲氧基-1,5-雙(4-氨基丁基)三矽氧烷、1,1,5,5-四甲基-3,3-二甲氧基-1,5-雙(5-氨基戊基)三矽氧烷、1,1,3,3,5,5-六甲基-1,5-雙(3-氨基丙基)三矽氧烷、1,1,3,3,5,5-六乙基-1,5-雙(3-氨基丙基)三矽氧烷、1,1,3,3,5,5-六丙基-1,5-雙(3-氨基丙基)三矽氧烷等。

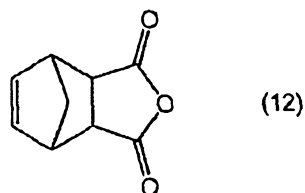
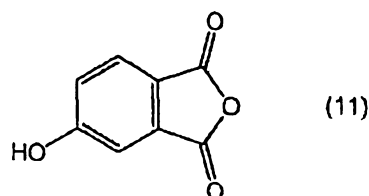
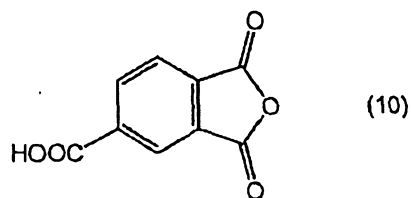
上述二胺可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

上述聚醯亞胺樹脂可單獨使用一種或視需要將兩種以上混合（摻合）使用。

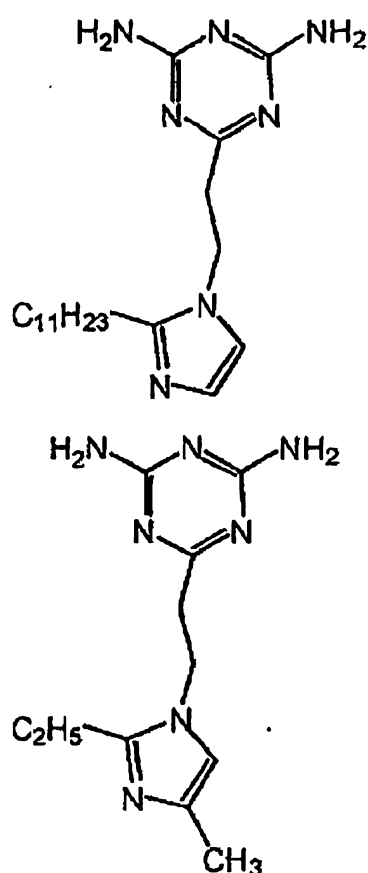
於決定聚醯亞胺樹脂的組成時，較佳為將其 T_g 設計為 150°C 以下。作為聚醯亞胺樹脂的原料的二胺特佳為使用上述通式（8）所表示的脂肪族醚二胺。

於上述聚醯亞胺樹脂的合成時，藉由將下述通式

(10)、通式 (11) 或通式 (12) 所表示的化合物之類的單官能酸酐及/或單官能胺投入至縮合反應液中，可於聚合物末端導入酸酐或二胺以外的官能基。另外，藉此可降低聚合物的分子量，降低黏著劑樹脂組成物的黏度，提高熱壓接性。



熱硬化性樹脂亦可於其主鏈及/或支鏈中含有具有促進環氧樹脂的硬化的功能的咪唑基等的官能基。例如，含有咪唑基的聚醯亞胺樹脂例如可藉由使用下述化學式所表示的含有咪唑基的二胺作為用於合成聚醯亞胺樹脂的一部分二胺的方法而獲得。



上述聚醯亞胺樹脂就可均勻進行 B-階段化的觀點而言，較佳為成形為 30 μm 的膜厚時的對 365 nm 的透射率為 10% 以上，就於更低的曝光量下可進行 B-階段化的觀點而言，更佳為 20% 以上。此種聚醯亞胺樹脂例如可藉由使上述通式 (2) 所表示的酸酐、與上述通式 (8) 所表示的脂肪族醚二胺及/或上述通式 (9) 所表示的矽氧烷二胺反應而合成。

熱塑性樹脂就抑制黏度上升、進而減少黏著劑組成物中的溶解殘餘物的觀點而言，較佳為使用在常溫 (25 $^{\circ}\text{C}$) 下為液狀的熱塑性樹脂。藉由使用此種熱塑性樹脂，可於不使用溶劑的情況下進行加熱而反應，對於實質上不含溶

劑的黏著劑組成物而言，於削減溶劑去除的步驟、減少殘存溶劑、削減再沈澱步驟的方面有用。另外，液狀熱塑性樹脂亦容易自反應爐中取出。此種液狀熱塑性樹脂並無特別限定，可列舉聚丁二烯、丙烯腈-丁二烯低聚物、聚異戊二烯、聚丁烯等的橡膠狀聚合物，聚烯烴，丙烯酸系聚合物，聚矽氧聚合物，聚胺基甲酸酯，聚醯亞胺，聚醯胺醯亞胺等。其中可較佳地使用聚醯亞胺樹脂。

液狀的聚醯亞胺樹脂例如是藉由使上述酸酐與脂肪族醚二胺或矽氧烷二胺反應而獲得。關於合成方法，可藉由不添加溶劑而使酸酐分散於脂肪族醚二胺或矽氧烷二胺中並進行加熱而獲得。

本實施形態的黏著劑組成物視需要亦可含有增感劑。該增感劑例如可列舉：樟腦醌 (camphoroquinone)、苯偶醯、二乙醯 (diacetyl)、苯偶醯二甲基縮酮、苯偶醯二乙基縮酮、苯偶醯二(2-甲氧基乙基)縮酮、4,4'-二甲基苯偶醯-二甲基縮酮、蒽醌、1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、1,2-苯并蒽醌、1-羥基蒽醌、1-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、1-溴蒽醌、噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、2-硝基噻噸酮、2-甲基噻噸酮、2,4-二甲基噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2,4-二異丙基噻噸酮、2-氯-7-三氟甲基噻噸酮、噻噸酮-10,10-二氧化物、噻噸酮-10-氧化物、安息香甲醚 (benzoin methylether)、安息香乙醚、異丙醚、安息香異丁醚、二苯甲酮、雙(4-二甲胺基苯基)酮、4,4'-雙二乙基胺基二苯甲酮、含有疊氮基的化合物等。該等可單獨使用或併用兩種以上。

本實施形態的黏著劑組成物視需要亦可含有熱自由基產生劑。熱自由基產生劑較佳為有機過氧化物。有機過氧化物較佳為 1 分鐘半衰期溫度為 80℃ 以上的化合物，更佳為 100℃ 以上，最佳為 120℃ 以上。有機過氧化物是考慮到黏著劑組成物的製備條件、成膜溫度、硬化（貼合）條件、其他製程條件、儲存穩定性等而選擇。可使用的過氧化物並無特別限定，例如可列舉：2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基己烷) (2,5-dimethyl-2,5-di(t-butyl peroxy hexane))、過氧化二異丙苯 (dicumyl peroxide)、過氧化-2-乙基己酸第三丁酯 (t-butyl-peroxy-2-ethyl hexanate)、過氧化-2-乙基己酸第三己酯、1,1-雙(第三丁基過氧化)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三己基過氧化)-3,3,5-三甲基環己烷、過氧化二碳酸雙(4-第三丁基環己基)酯等，可單獨使用其中一種或混合使用兩種以上。藉由含有有機過氧化物，可使曝光時殘存的未反應的放射線聚合性化合物反應，可實現低逸氣化、高黏著化。

熱自由基產生劑的添加量相對於放射線聚合性聚合化物的總量較佳為 0.01 質量%~20 質量%，更佳為 0.1 質量%~10 質量%，最佳為 0.5 質量%~5 質量%。若為 0.01 質量%以下，則有硬化性下降，其添加效果變小的傾向，若超過 5 質量%，則有逸氣量增加，或保存穩定性下降的傾向。

熱自由基產生劑較佳為半衰期溫度為 80℃ 以上的化合物。例如可列舉：Perhexa（商品名）25B（日油公司製

造)、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧化己烷)(1分鐘半衰期溫度:180°C),Percumyl(商品名)D(日油公司製造)、過氧化二異丙苯(1分鐘半衰期溫度:175°C)等。

本實施形態的黏著劑組成物中,為了賦予保存穩定性、製程適應性或抗氧化性,亦可於無損硬化性的範圍內更添加醌類、多元酚類、苯酚類、亞磷酸酯類、硫類等的聚合抑制劑或抗氧化劑。

黏著劑組成物中亦可適當含有填料。填料例如可列舉:銀粉、金粉、銅粉、鎳粉、錫等的金屬填料,氧化鋁、氫氧化鋁、氫氧化鎂、碳酸鈣、碳酸鎂、矽酸鈣、矽酸鎂、氧化鈣、氧化鎂、氧化鋁、氮化鋁、結晶性二氧化矽、非晶性二氧化矽、氮化硼、二氧化鈦、玻璃、氧化鐵、陶瓷等的無機填料,碳、橡膠系填料等的有機填料等,無論種類·形狀等如何,可無特別限制地使用。

上述填料可根據所需功能而區分使用。例如,金屬填料是以對樹脂組成物賦予導電性、導熱性、觸變性等為目的而添加,非金屬無機填料是以對黏著劑層賦予導熱性、拾取性(與切割膠帶的易剝離性)、低熱膨脹性、低吸濕性等為目的而添加,有機填料是以對黏著劑層賦予韌性等為目的而添加。

該些金屬填料、無機填料或有機填料可單獨使用一種或組合使用兩種以上。其中,就可賦予半導體裝置用黏著材料所需求的導電性、導熱性、低吸濕特性、絕緣性等的觀點而言,較佳為金屬填料、無機填料或絕緣性的填料,

無機填料或絕緣性填料中，就於樹脂清漆中的分散性良好且可賦予熱時的高黏著力的觀點而言，更佳為二氧化矽填料。

上述填料較佳為平均粒徑為 $10\ \mu\text{m}$ 以下、且最大粒徑為 $30\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為平均粒徑為 $5\ \mu\text{m}$ 以下、且最大粒徑為 $20\ \mu\text{m}$ 以下。若平均粒徑超過 $10\ \mu\text{m}$ 、且最大粒徑超過 $30\ \mu\text{m}$ ，則有無法充分獲得破壞韌性提昇效果的傾向。另外，平均粒徑及最大粒徑的下限並無特別限制，通常均為 $0.001\ \mu\text{m}$ 。

上述填料的含量是根據要賦予的特性或功能而決定，相對於樹脂成分與填料的合計量較佳為 0 質量%~50 質量%，更佳為 1 質量%~40 質量%，進而佳為 3 質量%~30 質量%。藉由增加填料的量，可實現低 α 化、低吸濕化、高彈性模數化，有效提昇切割性（使用切割刀的切斷性）、打線接合性（超音波效率）、熱時的黏著強度。

若使填料增加至必要量以上，則有黏度上升、或熱壓接性受損的傾向，故較佳為將填料的含量控制於上述範圍內。為了獲得所需求的特性的平衡，而決定最適的填料含量。使用填料時的混合・混練可將通常的攪拌機、石磨機、三輥磨機、球磨機等的分散機適當組合來進行。

黏著劑組成物中，為了使不同種材料間的界面結合變好，亦可添加各種偶合劑。偶合劑例如可列舉矽烷系、鈦系、鋁系等，其中就效果高的方面而言，較佳為矽烷系偶合劑，更佳為具有環氧基等的熱硬化性基或甲基丙烯酸酯

及/或丙烯酸酯等的放射線聚合性基的化合物。另外，上述矽烷系偶合劑的沸點及/或分解溫度較佳為 150℃ 以上，更佳為 180℃ 以上，進而佳為 200℃ 以上。即，最佳為使用 200℃ 以上的沸點及/或分解溫度、且具有環氧基等的熱硬化性基或甲基丙烯酸酯及/或丙烯酸酯等的放射線聚合性基的矽烷系偶合劑。上述偶合劑的使用量就其效果或耐熱性及成本的方面而言，較佳為相對於所使用的所有樹脂組成物 100 質量份而設定為 0.01 質量份～20 質量份。

黏著劑組成物中，為了吸附離子性雜質而使吸濕時的絕緣可靠性變好，亦可更添加離子捕獲劑。此種離子捕獲劑並無特別限制，例如可列舉：三噁硫醇化合物、酚系還原劑等的作為用以防止銅變為離子溶出的銅毒抑制劑而已知的化合物，粉末狀的鈹系、銻系、鎂系、鋁系、銦系、鈣系、鈦系、錫系及該些的混合系等的無機化合物。具體例並無特別限定，有東亞合成（股）製造的無機離子捕獲劑，商品名 IXE-300（銻系）、IXE-500（鈹系）、IXE-600（銻、鈹混合系）、IXE-700（鎂、鋁混合系）、IXE-800（銦系）、IXE-1100（鈣系）等。該些離子捕獲劑可單獨使用或混合使用兩種以上。上述離子捕獲劑的使用量就添加效果或耐熱性、成本等的觀點而言，相對於所有樹脂組成物 100 質量份較佳為 0.01 質量份～10 質量份。

[實例]

以下，列舉實例對本發明加以更具體說明。但本發明不限定於該些實例。

<熱塑性樹脂（聚醯亞胺樹脂）>

（PI-1）

於具備攪拌機、溫度計及氮氣置換裝置的燒瓶內，添加 5,5'-亞甲基雙(鄰氨基苯甲酸) (MBAA) 5.72 g (0.02 莫耳)、脂肪族醚二胺（商品名「D-400」）13.57 g (0.03 莫耳)、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙(3-氨基丙基)二矽氧烷（商品名「BY16-871EG」，東麗道康寧（股）製造）2.48 g (0.01 莫耳)、及 1,4-丁二醇雙(3-氨基丙基)醚（商品名「B-12」，東京化成工業股份有限公司製造，分子量 204.31）8.17 g (0.04 莫耳)、及作為溶劑的 NMP 110 g，進行攪拌，使該些二胺溶解於溶劑中。

一邊將上述燒瓶於冰浴中冷卻，一邊於燒瓶內的溶液中逐次少量添加 4,4'-氧代雙鄰苯二甲酸二酐(ODPA) 29.35 g (0.09 莫耳) 及偏苯三甲酸酐 (TAA) 3.84 g (0.02 莫耳)。添加結束後，於室溫下攪拌 5 小時。其後，於燒瓶中安裝附有水分接受器的回流冷凝器，添加二甲苯 70.5 g，一邊吹入氮氣一邊使溶液升溫至 180℃ 並保溫 5 小時，將二甲苯與水一起共沸去除，獲得聚醯亞胺樹脂 PI-1 的清漆。對聚醯亞胺樹脂 PI-1 進行凝膠滲透層析儀（Gel Permeation Chromatography, GPC）測定，結果以標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量（Mw）為 21000。另外，聚醯亞胺樹脂 PI-1 的 Tg 為 55℃。

進行 3 次使用所得的聚醯亞胺樹脂 PI-1 的清漆的利用純水的再沈澱純化，使用真空烘箱於 60℃ 加熱乾燥 3 天，

獲得聚醯亞胺樹脂 PI-1 的固形物。

(PI-2)

於具備攪拌機、溫度計及氮氣置換裝置(氮氣流入管)的 500 mL 燒瓶內，於聚氧伸丙基二胺(商品名「D-2000」，分子量為約 2000，BASF 製造)140 g(0.07 莫耳)、及 1,1,3,3-四甲基-1,3-雙(3-胺基丙基)二矽氧烷(商品名「BY16-871EG」，東麗道康寧(股)製造)3.72 g(0.015 莫耳)中，將 ODPA 31.0 g(0.1 莫耳)逐次少量添加至燒瓶內的溶液中。添加結束後，於室溫下攪拌 5 小時。其後，於燒瓶中安裝附有水分接受器的回流冷凝器，一邊吹入氮氣一邊使溶液升溫至 180℃並保溫 5 小時而去除水，獲得液狀的聚醯亞胺樹脂 PI-2。對聚醯亞胺樹脂 PI-2 進行 GPC 測定，結果以標準聚苯乙烯換算計重量平均分子量(Mw)為 40000。另外，聚醯亞胺樹脂 PI-2 的 Tg 為 20℃以下。

(PI-3)

於具備攪拌機、溫度計及氮氣置換裝置(氮氣流入管)的 500 mL 燒瓶內，於聚氧伸丙基二胺(商品名「D-2000」，分子量為約 2000，BASF 製造)100 g(0.05 莫耳)、及 1,1,3,3-四甲基-1,3-雙(3-胺基丙基)二矽氧烷(商品名「BY16-871EG」，東麗道康寧(股)製造)3.72 g(0.015 莫耳)、2,4-二胺基-6-[2'-十一烷基咪唑基(1')]乙基-均三嗪(商品名「C11Z-A」，四國化成(股)製造)7.18 g(0.02 莫耳)中，將 ODPA 31.0 g(0.1 莫耳)逐次少量添加至燒瓶內的溶液中。添加結束後，於室溫下攪拌 5 小時。其後，

於燒瓶中安裝附有水分接受器的回流冷凝器，一邊吹入氮氣一邊使溶液升溫至 180℃並保溫 5 小時而去除水，獲得液狀的聚醯亞胺樹脂 PI-3。對聚醯亞胺樹脂 PI-3 進行 GPC 測定，結果以標準聚苯乙烯換算計重量平均分子量 (M_w) 為 40000。另外，聚醯亞胺樹脂 PI-3 的 T_g 為 20℃ 以下。

黏著劑組成物的製備

使用上述所得的聚醯亞胺樹脂 PI-1、聚醯亞胺樹脂 PI-2 及聚醯亞胺樹脂 PI-3，以下述表 1 所示的組成比（單位：質量份）調配各成分，獲得實例 1～實例 8 及比較例 1～比較例 6 的黏著劑組成物。

表 1 中，各記號是指下述物質。

（熱硬化性樹脂）

•YDF-8170C：東都化成公司製造，雙酚 F 型雙縮水甘油醚（5%重量減少溫度：270℃，黏度：1300 mPa·s）

•630LSD：日本環氧樹脂公司製造，縮水甘油胺型環氧樹脂（5%重量減少溫度：240℃，黏度：600 mPa·s）

（放射線聚合性化合物）

•A-BPE4：新中村化學工業公司製造，乙氧基化雙酚 A 型丙烯酸酯（5%重量減少溫度：330℃，黏度：980 mPa·s）

•M-140：東亞合成公司製造，丙烯酸-2-(1,2-環己羧基醯亞胺)乙酯（5%重量減少溫度：200℃，黏度：450 mPa·s）

•AMP-20GY：新中村化學工業公司製造，苯氧基二乙二醇丙烯酸酯（5%重量減少溫度：175℃，黏度：16 mPa·s）

（硬化促進劑）

•2PZCNS-PW：四國化成公司製造，1-氰乙基-2-苯基咪唑鎧偏苯三甲酸鹽（5%重量減少溫度：220℃，平均粒徑：約 4 μm ）

（光起始劑）

•I-651：Ciba Japan 公司製造，2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮（5%重量減少溫度：170℃，i 射線吸光係數：400 ml/gcm）

（熱自由基產生劑）

•Percumyl D：日油公司製造，過氧化二異丙苯（1 分鐘半衰期溫度：175℃）

（塗佈溶劑）

•NMP：關東化學公司製造，N-甲基-2-吡咯烷酮

[表 1]

		實例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
(D) 熱塑性樹脂	PI-1	10	-	10	-	-	-	-	-	10
	PI-2	-	-	-	-	5	-	-	-	-
	PI-3	-	-	-	-	-	5	-	-	-
(B) 熱硬化性樹脂	YDF-8170C	-	20	-	20	20	20	-	10	10
	630LSD	20	-	20	-	-	-	20	-	-
(A) 放射線聚合性化合物	A-BPE4	40	-	80	-	40	-	-	-	60
	M-140	40	80	-	40	40	80	40	80	-
	AMP-20GY	-	-	-	40	-	-	40	-	20
硬化促進劑	2PZCNS-PW	1	1	1	1	1	-	1	1	1
(C) 光起始劑	I-651	1	1	1	1	1	1	1	1	1
熱自由基產生劑	Percumyl D	1	1	1	-	1	1	1	1	1

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
(D) 熱塑性樹脂	PI-1	5	-	5	-	-	-
(B) 熱硬化性樹脂	YDF-8170C	20	20	20	20	20	-
(A) 放射線聚合性化合物	A-BPE4	40	-	160	80	-	-
	M-140	40	80	-	-	40	80
	AMP-20GY	-	-	-	-	40	-
硬化促進劑	2PZCNS-PW	1	1	1	1	1	1
(C) 光起始劑	I-651	1	1	1	1	-	1
熱自由基產生劑	Percumyl D	1	1	1	1	1	1
塗佈溶劑	NMP	20	20	-	-	-	-

黏著劑組成物的 5%重量減少溫度（曝光後）

藉由旋塗（2000 rpm/10 s、4000 rpm/20 s）將黏著劑組成物塗佈於矽晶圓上，對所得的塗膜層歷經脫模處理的 PET 膜，藉由高精度平行曝光機（ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」（商品名））以 1000 mJ/cm² 進行曝光。對曝光後的黏著劑組成物使用熱重/熱示差同步分析儀（SII 奈米技術公司製造，商品名「TG/DTA6300」）於升

溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、氮氣流 ($400\text{ ml}/\text{min}$) 的條件下測定 5% 重量減少溫度。

黏著劑組成物的 5% 重量減少溫度 (硬化後)

將與上述方法同樣地獲得的曝光後的黏著劑組成物於烘箱中於 120°C 加熱 1 小時、繼而於 180°C 加熱 3 小時，藉此使其硬化，對所得的硬化後的黏著劑組成物於與上述相同的條件下測定 5% 重量減少溫度。

黏度

使用東京計器製造所製造的 EHD 型旋轉黏度計對黏著劑組成物的於 25°C 的黏度進行測定。

膜厚

藉由旋塗 ($2000\text{ rpm}/10\text{ s}$ 、 $4000\text{ rpm}/20\text{ s}$) 將黏著劑組成物塗佈於矽晶圓上，對所得的塗膜 (黏著劑層) 層壓經脫模處理的 PET 膜，藉由高精度平行曝光機 (ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」(商品名)) 以 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 進行曝光。其後，使用表面粗糙度測定器 (小阪研究所製造) 對黏著劑層的膜厚進行測定。

熱壓接性 (剪切黏著強度)

藉由旋塗 ($2000\text{ rpm}/10\text{ s}$ 、 $4000\text{ rpm}/20\text{ s}$) 將黏著劑組成物塗佈於矽晶圓上，對所得的塗膜層壓經脫模處理的 PET 膜，藉由高精度平行曝光機 (ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」(商品名)) 以 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 進行曝光。其後，自矽晶圓切出 $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 見方的矽晶片。將所切出的附黏著劑層的矽晶片載置於預先準備的 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$

見方的矽晶片上，一邊以 100 gf 加壓，一邊加熱至 120°C 並且壓接 2 秒鐘。其後，於烘箱中於 120°C 加熱 1 小時、繼而於 180°C 加熱 3 小時，獲得矽晶片彼此黏著的樣品。對所得的樣品使用剪切黏著力試驗機「Dage-4000」（商品名）測定於室溫及於 260°C 的剪切黏著力。將所得的測定值作為剪切黏著強度的值。

黏著強度（表面黏力）

藉由旋塗（2000 rpm/10 s、4000 rpm/20 s）將黏著劑組成物塗佈於矽晶圓上，對所得的塗膜（黏著劑層）層壓經脫模處理的 PET 膜，藉由高精度平行曝光機（ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」（商品名））以 1000 mJ/cm² 進行曝光。其後，使用 Rhesca 公司製造的探針黏性試驗機，於探針直徑為 5.1 mm、剝取速度為 10 mm/s、接觸荷重為 100 gf/cm²、接觸時間為 1 s 的條件下，測定於 30°C 及於 120°C 的黏著劑層表面的黏力。

[表 2]

		實例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
黏度 (mPa·s)		800	550	1200	200	650	800	500	850
膜厚 (μm)		7	5	10	2	6	7	5	7
5%重量減少溫度 (°C)	曝光後	250	240	260	180	250	240	240	220
	熱硬化後	360	350	380	260	360	350	350	300
表面黏力 (gf/cm ²)	30°C	10	40	3	50	30	30	20	20
	120°C	250	400	200	>500	400	400	350	350
剪切黏著強度 (MPa)	25°C	>10	>10	>10	8	7	>10	>10	>10
	260°C	1.4	1.0	1.2	0.30	0.20	0.35	0.70	0.70

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
黏度 (mPa·s)		150	100	1000	1000	650	950
膜厚 (μm)		2	2	10	9	5	9
5%重量減少溫度 (°C)	曝光後	<150	<150	280	280	160	240
	熱硬化後	-	-	350	350	260	260
表面黏力 (gf/cm ²)	30°C	280	>500	1.2	1.5	>500	25
	120°C	>500	>500	1.5	1.8	>500	250
剪切黏著強度 (MPa)	25°C	剝離	剝離	0.5	剝離	剝離	2.5
	260°C	剝離	剝離	<0.10	剝離	剝離	<0.10

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 2 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 3 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 4 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 5 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 6 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 7 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 8 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 9 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 10 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 11 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 12 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

【主要元件符號說明】

1：半導體晶圓

- 2：半導體晶片
- 4：膠帶（背面研磨膠帶）
- 5：黏著劑組成物（黏著劑層）
- 6：膠帶（切割膠帶）
- 7：支撐部件
- 8：研磨裝置
- 9：曝光裝置
- 10：晶圓環
- 11：切割刀
- 12：固晶裝置
- 14：熱盤
- 16：導線
- 17：密封材
- 20：箱
- 21：夾具
- 100：半導體裝置
- D：切割線
- S1：半導體晶圓的電路面
- S2：半導體晶圓的背面

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫) (2006.01)

※申請案號：99138872

C08J 133/14

※申請日期：99.11.11

※IPC 分類：C08J 3/28 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 21/67 (2006.01)

黏著劑組成物、使用該組成物的半導體裝置及其製造方法

ADHESIVE COMPOSITION, SEMICONDUCTOR
DEVICE USING THE COMPOSITION AND FABRICATING
METHOD THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明提供一種黏著劑組成物，該黏著劑組成物含有放射線聚合性化合物、光起始劑及熱硬化性樹脂，用於將半導體晶片黏著。於藉由光照射使形成黏著劑層的黏著劑組成物進行了B-階段化時，黏著劑層表面的黏力於30℃為200 gf/cm²以下，於120℃為200 gf/cm²以上。

三、英文發明摘要：

An adhesive composition is provided. The adhesive composition for adhering semiconductor chip includes a radiation polymerizable compound, a photoinitiator and a thermosetting resin. When the adhesive layer is at B-stage by irradiating light, the adhesion force of adhesive layer is equal to and less than 200 gf/cm² at 30℃, and is equal to and larger than 200 gf/cm² at 120℃.

七、申請專利範圍：

1. 一種黏著劑組成物，含有放射線聚合性化合物、光起始劑及熱硬化性樹脂，用於黏著半導體晶片，並且

藉由光照射使形成黏著劑層的上述黏著劑組成物進行了 B-階段化時，上述黏著劑層表面的黏力於 30℃ 為 200 gf/cm² 以下，於 120℃ 為 200 gf/cm² 以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，其藉由光照射進行了 B-階段化時的 5% 重量減少溫度為 150℃ 以上。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，其藉由光照射進行 B-階段化前的於 25℃ 的黏度為 10 mPa·s～30000 mPa·s。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，其中於藉由上述黏著劑組成物將半導體晶片黏著於被黏著體時，上述半導體晶片與上述被黏著體的剪切黏著強度於 260℃ 為 0.2 MPa 以上。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，其藉由光照射進行 B-階段化後，進一步藉由加熱而硬化時的 5% 重量減少溫度為 260℃ 以上。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，其中上述放射線聚合性化合物包含單官能(甲基)丙烯酸酯。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，其包含具有醯亞胺基的化合物。

8. 如申請專利範圍第 6 項所述之黏著劑組成物，其中

上述單官能(甲基)丙烯酸酯包含具有醯亞胺基的(甲基)丙烯酸酯。

9. 一種半導體裝置的製造方法，包括以下步驟：

於半導體晶圓的背面上塗佈如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述之黏著劑組成物的步驟；

藉由光照射使所塗佈的上述黏著劑組成物進行 B-階段化的步驟；

將上述半導體晶圓與經 B-階段化的上述黏著劑組成物一起切斷，切分成多個半導體晶片的步驟；以及

將上述黏著劑組成物夾持於上述半導體晶片與支撐部件之間或上述半導體晶片與其他半導體晶片之間並進行壓接，藉此加以黏著的步驟。

10. 一種半導體裝置，其可藉由如申請專利範圍第 9 項所述之製造方法而獲得。

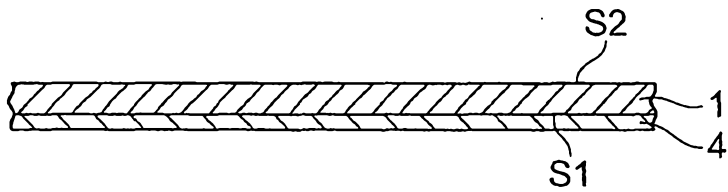


圖 1

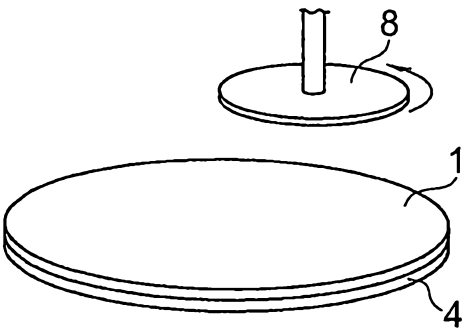


圖 2

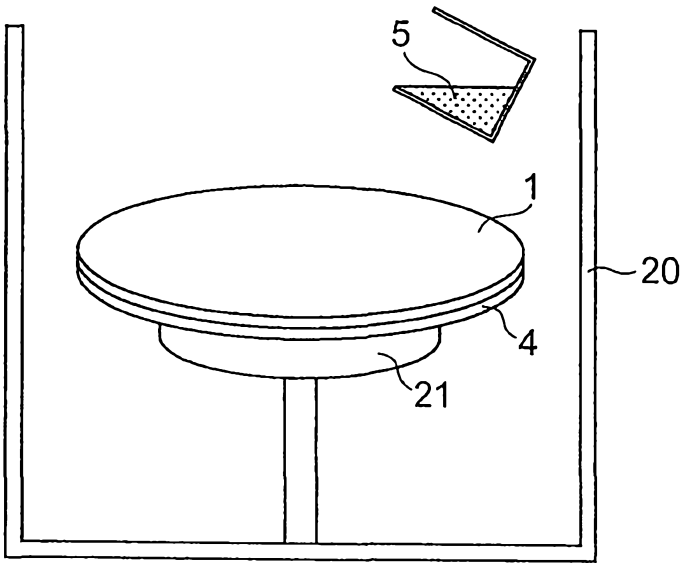


圖 3

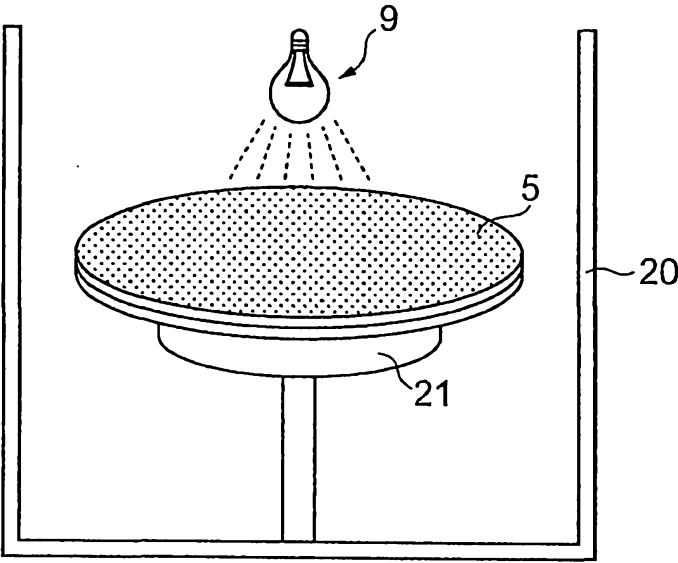


圖 4

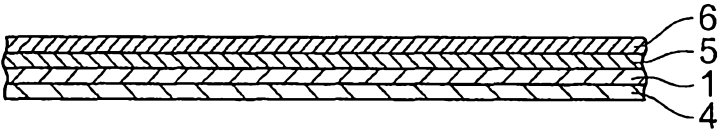


圖 5

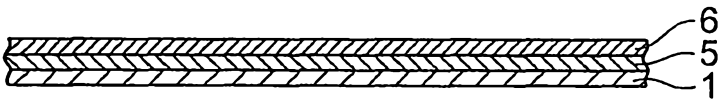


圖 6

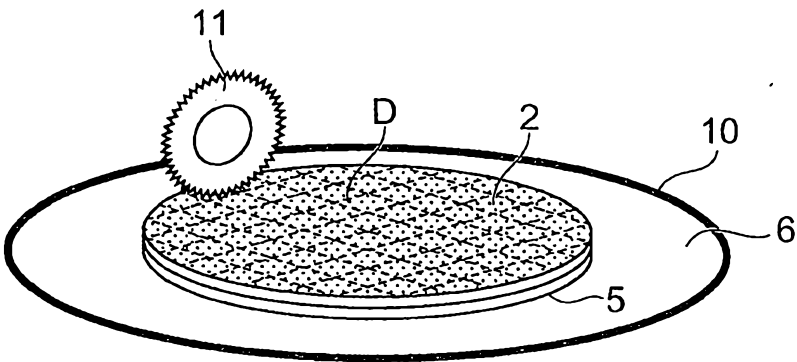


圖 7

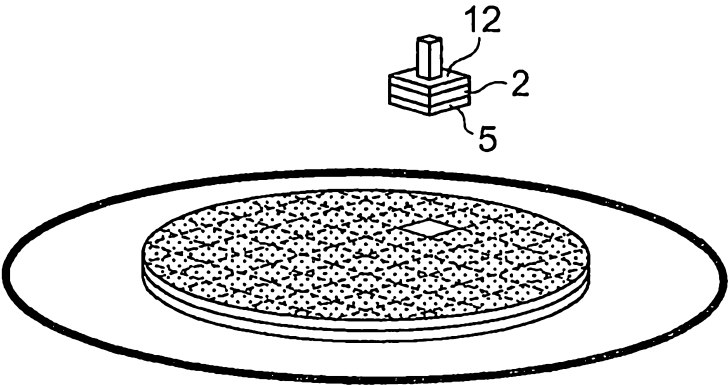


圖 8

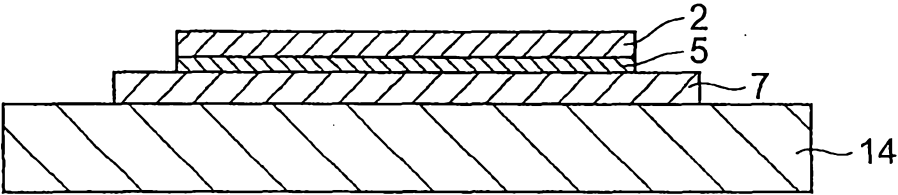


圖 9

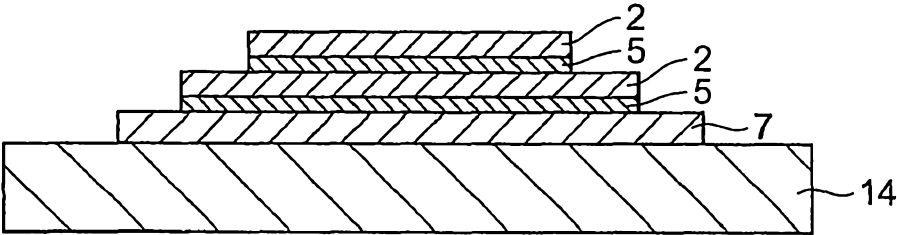


圖 10

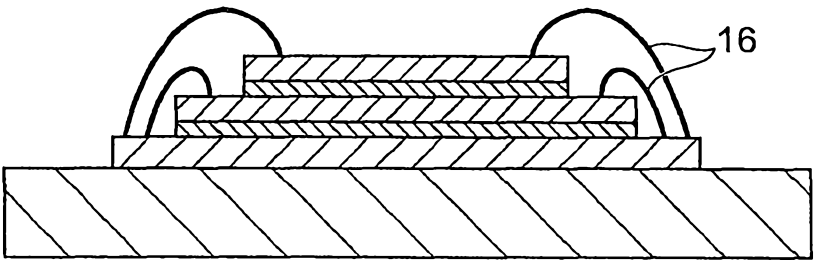


圖 11

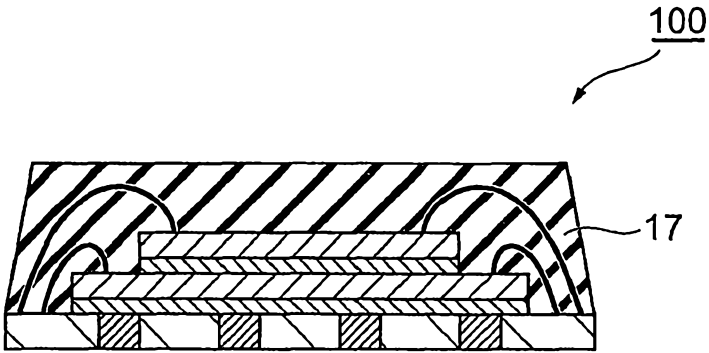


圖 12

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 4

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

5：黏著劑組成物（黏著劑層）

9：曝光裝置

20：箱

21：夾具

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99138872

※ 申請日期：99.11.11

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

黏著劑組成物、使用該組成物的半導體裝置及其製造方法

ADHESIVE COMPOSITION, SEMICONDUCTOR
DEVICE USING THE COMPOSITION AND FABRICATING
METHOD THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明提供一種黏著劑組成物，該黏著劑組成物含有放射線聚合性化合物、光起始劑及熱硬化性樹脂，用於將半導體晶片黏著。於藉由光照射使形成黏著劑層的黏著劑組成物進行了 B-階段化時，黏著劑層表面的黏力於 30°C 為 200 gf/cm² 以下，於 120°C 為 200 gf/cm² 以上。

三、英文發明摘要：

An adhesive composition is provided. The adhesive composition for adhering semiconductor chip includes a radiation polymerizable compound, a photoinitiator and a thermosetting resin. When the adhesive layer is at B-stage by irradiating light, the adhesion force of adhesive layer is equal to and less than 200 gf/cm² at 30°C, and is equal to and larger than 200 gf/cm² at 120°C.

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種黏著劑組成物、使用該組成物的半導體裝置及其製造方法。

【先前技術】

具有多層地積層的多個晶片的堆疊封裝型半導體裝置被用於記憶體(memory)等的用途中。製造半導體裝置時，為了將半導體元件彼此或半導體元件與半導體元件裝載用支撐部件黏著，一直應用膜狀黏著劑。近年來，伴隨著電子零件的小型化、低背化，不斷要求該半導體用的膜狀黏著劑進一步薄膜化。但是，於半導體元件或半導體元件裝載用支撐部件上存在由配線等引起的凹凸時，特別是若使用薄膜化至 10 μm 厚以下程度的膜狀黏著劑，則有將黏著劑貼附於被黏著體時產生空隙，導致可靠性下降的傾向。另外，製造 10 μm 厚以下的膜狀黏著劑自身困難，經薄膜化的膜的對晶圓的貼附性或熱壓接性下降，故使用該膜的半導體裝置的製作困難。

為了解決該些問題，例如研究出了以下方法：如專利文獻 1 般，將含有溶劑的黏著劑組成物（樹脂糊）塗佈於被黏著體，藉由加熱乾燥使所塗佈的樹脂糊 B-階段化。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開 2007-110099 號公報

然而，於使用含有溶劑的樹脂糊時，有為了使溶劑揮

發而進行 B-階段化需要長時間、或半導體晶圓被溶劑污染的問題。另外有以下問題：由於為了使溶劑揮發的乾燥而進行的加熱，於在附有可剝離的膠帶的晶圓上塗佈樹脂糊的情形時，膠帶無法容易地剝離、或產生晶圓的翹曲。若於低溫下乾燥，則雖可在某種程度上抑制由加熱導致的不良狀況，但此時殘存溶劑變多，故有於加熱硬化時產生空隙及/或剝離、可靠性下降的傾向。若為了降低乾燥溫度而使用低沸點溶劑，則有於使用過程中黏度大幅度地變化的傾向。進而，亦有乾燥時由於黏著劑表面的溶劑揮發而於黏著劑層內部殘存溶劑，故可靠性下降的傾向。

【發明內容】

本發明是鑒於如上所述的狀況而成，其主要目的在於提供一種可維持半導體裝置的高可靠性、並且使將半導體晶片與支撐部件或其他半導體晶片黏著的黏著劑的層更薄的黏著劑組成物。

本發明是有關於一種黏著劑組成物，該黏著劑組成物含有放射線聚合性化合物、光起始劑及熱硬化性樹脂，用於將半導體晶片黏著。於藉由光照射使形成黏著劑層的該黏著劑組成物進行了B-階段化時，該黏著劑層表面的黏力於30℃為200 gf/cm²以下，於120℃為200 gf/cm²以上。

本發明的黏著劑組成物具備上述構成，藉此可維持半導體裝置的高可靠性，並且使將半導體晶片與支撐部件或其他半導體晶片黏著的黏著劑的層更薄。特別是該黏著劑層表面的黏力於 30℃ 為 200 gf/cm² 以下，藉此經 B-階段化

後的操作性優異，此外可防止發生以下問題：切割時水滲入至黏著劑與被黏著體的界面而產生晶片飛濺，切割後與切割片的剝離性下降而拾取性下降。另外，於 120°C 之黏力為 200 gf/cm² 以上，藉此可獲得良好的熱壓接性，避免熱壓接時產生空隙、熱壓接溫度變高的問題，可維持半導體裝置的高可靠性。

藉由光照射而 B-階段化的黏著劑組成物的 5% 重量減少溫度較佳為 150°C 以上。

藉由光照射而 B-階段化之前的黏著劑組成物於 25°C 的黏度較佳為 10 mPa·s ~ 30000 mPa·s。

藉由該黏著劑組成物將半導體晶片黏著於被黏著體時，較佳為半導體晶片與被黏著體之剪切黏著強度於 260°C 為 0.2 MPa 以上。

藉由光照射而 B-階段化後進一步藉由加熱而硬化的黏著劑組成物的 5% 重量減少溫度較佳為 260°C 以上。

放射線聚合性化合物較佳為包含單官能(甲基)丙烯酸酯。該單官能(甲基)丙烯酸酯較佳為包含具有醯亞胺基的(甲基)丙烯酸酯。

黏著劑組成物較佳為含有具有醯亞胺基的化合物。具有醯亞胺基的化合物可為聚醯亞胺樹脂之類的熱塑性樹脂、或具有醯亞胺基的(甲基)丙烯酸酯等的低分子化合物。

於另一側面，本發明是有關於一種半導體裝置的製造方法。本發明的製造方法包括以下步驟：於半導體晶圓的背面上塗佈上述本發明的黏著劑組成物；藉由光照射使所

塗佈的黏著劑組成物 B-階段化；將半導體晶圓與經 B-階段化的黏著劑組成物一起切斷，切分成多個半導體晶片；以及於半導體晶片與支撐部件或其他半導體晶片之間夾持黏著劑組成物並進行壓接，藉此加以黏著。

另外，本發明是有關於一種可藉由上述本發明的製造方法而獲得的半導體裝置。本發明的半導體裝置即便於將半導體晶片與支撐部件或其他半導體晶片黏著的黏著劑的層薄時，亦具有充分高的可靠性。

[發明的效果]

根據本發明，即便使將半導體晶片與支撐部件或其他半導體晶片黏著的黏著劑的層變薄時，亦可製造可靠性高的半導體裝置。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

【實施方式】

以下，視需要一邊參照圖式，一邊對用以實施本發明的形態加以詳細說明。然而，本發明不限定於以下的實施形態。圖式中，對相同或相當的要素標註相同符號，適當省略重複的說明。上下左右等的位置關係只要無特別說明，則是基於圖式所示的位置關係。尺寸比率不限於圖示的比率。

圖 1～圖 12 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。本實施形態的製造方法主要由以下步驟構成。

步驟 1 (圖 1): 在形成於半導體晶圓 1 內的半導體晶片 (半導體元件) 2 的電路面 S1 上, 積層可剝離的膠帶 (背面研磨膠帶) 4。

步驟 2 (圖 2): 對半導體晶圓 1 自與電路面 S1 為相反側的面 (背面) S2 進行研磨, 使半導體晶圓 1 變薄。

步驟 3 (圖 3): 於半導體晶圓 1 的背面 S2 塗佈黏著劑組成物 5。

步驟 4 (圖 4): 自所塗佈的黏著劑組成物即黏著劑層 5 側進行曝光, 使黏著劑組成物 B-階段化。

步驟 5 (圖 5): 於黏著劑層 5 上積層可剝離的膠帶 (切割膠帶) 6。

步驟 6 (圖 6): 將背面研磨膠帶 4 剝離。

步驟 7 (圖 7): 藉由切割將半導體晶圓 1 切分成多個半導體晶片 2。

步驟 8 (圖 8、圖 9、圖 10): 拾取半導體晶片 2 並壓接 (安裝) 於半導體元件裝載用的支撐部件 7 或其他半導體晶片 2。

步驟 9 (圖 11): 將所安裝的半導體晶片經由導線 16 與支撐部件 7 上的外部連接端子連接。

步驟 10 (圖 12): 藉由密封材 17 將含有多個半導體晶片 2 的積層體密封, 獲得半導體裝置 100。

步驟 1 (圖 1)

於半導體晶圓 1 的電路面 S1 側積層背面研磨膠帶 4。背面研磨膠帶的積層可藉由層壓預先成形為膜狀的膠帶的

方法來進行。

步驟 2 (圖 2)

對半導體晶圓 1 的與背面研磨膠帶 4 為相反側的面(背面 S2) 進行研磨, 使半導體晶圓 1 變薄至預定的厚度。研磨是於藉由背面研磨膠帶 4 將半導體晶圓 1 固定於研磨用的夾具的狀態下使用研磨裝置 8 進行。

步驟 3 (圖 3)

研磨後, 於半導體晶圓 1 的背面 S2 塗佈黏著劑組成物 5。塗佈可於箱 20 內將貼附有背面研磨膠帶 4 的半導體晶圓 1 固定於夾具 21 的狀態下進行。塗佈方法是選自印刷法、旋塗法、噴塗法、間隙塗佈法、噴射點膠法(jet dispense method)、圓塗法及噴墨法等。該些中, 就薄膜化及膜厚均勻性的觀點而言, 較佳為旋塗法或噴塗法。旋塗裝置所具有的吸附台中亦可形成有孔, 吸附台亦可為網狀。就吸附痕不易殘留的觀點而言, 吸附台較佳為網狀。關於利用旋塗法的塗佈, 為了防止晶圓的起伏、及邊緣部的隆起, 較佳為以 500 rpm~5000 rpm 的轉速進行。就同樣的觀點而言, 轉速更佳為 1000 rpm~4000 rpm。亦可於旋塗台上具備溫度調節器以調整黏著劑組成物的黏度。

可將黏著劑組成物保存於注射器(syringe)內。此時, 亦可於旋塗裝置的注射器設置部分具備溫度調節器。

於半導體晶圓上藉由例如旋塗法塗佈黏著劑組成物時, 有時會於半導體晶圓的邊緣部分附著多餘的黏著劑組成物。可將此種多餘的黏著劑於旋塗後利用溶劑等進行清

洗而去除。清洗方法並無特別限定，較佳為一邊使半導體晶圓旋轉，一邊於多餘的黏著劑附著的部分自噴嘴使溶劑噴出的方法。清洗中所使用的溶劑只要使黏著劑溶解即可，例如可使用選自丁酮、丙酮、異丙醇及甲醇中的低沸點溶劑。

關於所塗佈的黏著劑組成物的於 25°C 的黏度，就自塗佈裝置的噴出性或薄膜形成性的觀點而言，較佳為 10 mPa·s~30000 mPa·s，更佳為 30 mPa·s~10000 mPa·s，進而佳為 50 mPa·s~5000 mPa·s，進一步佳為 100 mPa·s~3000 mPa·s，最佳為 200 mPa·s~1000 mPa·s。若上述黏度為 10 mPa·s 以下，則有黏著劑組成物的保存穩定性下降、或所塗佈的黏著劑組成物中容易產生針孔 (pin hole) 的傾向。另外，有利用曝光的 B-階段化變困難的傾向。若黏度為 30000 mPa·s 以上，則有塗佈時薄膜化困難、噴出變困難的傾向。此處的黏度為於 25°C 使用 E 型黏度計測定的值。

步驟 4 (圖 4)

自所塗佈的黏著劑組成物即黏著劑層 5 側，藉由曝光裝置 9 照射活性光線 (典型的是紫外線)，使黏著劑組成物 B-階段化。藉此可將黏著劑層 5 固定於半導體晶圓 1，並且減少黏著劑層 5 表面的黏性。於該階段中，可獲得本實施形態的附有黏著劑層的半導體晶圓。曝光可於真空下、氮氣下、空氣下等的環境下進行。為了減少氧阻礙，亦可於將經脫模處理的聚對苯二甲酸乙二酯 (Polyethylene terephthalate, PET) 膜或聚丙烯膜、聚乙烯膜等的基材積

層於黏著劑層 5 上的狀態下進行曝光。亦可隔著經圖案化的遮罩進行曝光。藉由使用經圖案化的遮罩，可形成熱壓接時的流動性不同的黏著劑層。曝光量就黏性降低及節拍時間（takt time）的觀點而言較佳為 $50 \text{ mJ/cm}^2 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ 。

曝光後的黏著劑層 5 的膜厚較佳為 $30 \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $20 \mu\text{m}$ 以下，進而佳為 $10 \mu\text{m}$ 以下，進一步佳為 $5 \mu\text{m}$ 以下。就熱壓接性或黏著性的觀點而言，膜厚較佳為 $1 \mu\text{m}$ 以上。曝光後的黏著劑層 5 的膜厚例如可藉由以下方法測定。首先，藉由旋塗（ $2000 \text{ rpm}/10 \text{ s}$ 、 $4000 \text{ rpm}/20 \text{ s}$ ）將黏著劑組成物塗佈於矽晶圓上。對所得的塗膜層壓經脫模處理的 PET 膜，藉由高精度平行曝光機（ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」（商品名））以 1000 mJ/cm^2 進行曝光。其後，使用表面粗糙度測定器（小阪研究所製造）測定黏著劑層的厚度。

曝光後的黏著劑層表面的於 30°C 的黏力（表面黏力）較佳為 200 gf/cm^2 以下。藉此，就曝光後的操作性、切割的容易程度、拾取性的觀點而言足夠優異。當黏力為 200 gf/cm^2 以下時，可判斷黏著劑組成物已 B-階段化。就操作性或拾取性的觀點而言，曝光後的黏著劑層表面的於 30°C 的黏力更佳為 150 gf/cm^2 以下。

曝光後的黏著劑層表面的黏力是以如下方式測定。首先，藉由旋塗（ $2000 \text{ rpm}/10 \text{ s}$ 、 $4000 \text{ rpm}/20 \text{ s}$ ）將黏著劑組成物塗佈於矽晶圓上，對所塗佈的黏著劑層使用手動輥

於室溫下層壓帝人杜邦製造的表面輕剝離劑處理 PET (A-31)。其後，使用高精度平行曝光機 (ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」(商品名)) 以 1000 mJ/cm^2 自 PET 側進行曝光。其後，使用 Rhesca 公司製造的探針黏性試驗機，於探針直徑為 5.1 mm 、剝取速度為 10 mm/s 、接觸荷重為 100 gf/cm^2 、接觸時間為 1 s 的條件下測定預定溫度(例如 30°C) 下的黏著劑層表面的黏力。

若於 30°C 的上述黏力超過 200 gf/cm^2 ，則有黏著劑層於室溫下的表面的黏著性過高、操作性下降的傾向，此外有容易發生以下問題的傾向：切割時水滲入至黏著劑層與被黏著體的界面而產生晶片飛濺，切割後與切割片的剝離性下降而拾取性下降。

曝光後的黏著劑層表面的於 120°C 的黏力較佳為 200 gf/cm^2 以上。若該黏力小於 200 gf/cm^2 ，則熱壓接性受損，有熱壓接時產生空隙、熱壓接溫度變高的傾向。就低溫壓接性的觀點而言，曝光後的黏著劑層表面於 120°C 的黏力更佳為 300 gf/cm^2 以上。

藉由光照射而 B-階段化的黏著劑組成物的 5% 重量減少溫度較佳為 120°C 以上，更佳為 150°C 以上，進而佳為 180°C 以上，進一步佳為 200°C 以上。為了提高該 5% 重量減少溫度，較佳為黏著劑組成物實質上不含溶劑。若 5% 重量減少溫度低，則有被黏著體壓接後的熱硬化時或回焊等的熱歷程時被黏著體容易剝離的傾向，故於熱壓接前必須加熱乾燥。

5%重量減少溫度是以如下方式測定。藉由旋塗(2000 rpm/10 s、4000 rpm/20 s)將黏著劑組成物塗佈於矽晶圓上，對所得的塗膜層壓經脫模處理的 PET 膜，藉由高精度平行曝光機(ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」(商品名))以 1000 mJ/cm^2 進行曝光。其後，對於經 B-階段化的黏著劑組成物，使用熱重/熱示差同步分析儀(SII 奈米技術公司製造，商品名「TG/DTA6300」)，於升溫速度 10°C/min 、氮氣流(400 ml/min)的條件下測定 5%重量減少溫度。

步驟 5 (圖 5)

曝光後，對黏著劑層 5 貼附切割膠帶等的可剝離的膠帶 6。膠帶 6 可藉由層壓預先成形為膜狀的膠帶的方法而貼附。

步驟 6 (圖 6)

繼而，將貼附於半導體晶圓 1 的電路面的背面研磨膠帶 4 剝離。例如可使用藉由照射活性光線(典型的是紫外線)而黏著性下降的膠帶，自背面研磨膠帶 4 側進行曝光後將其剝離。

步驟 7 (圖 7)

沿著切割線 D 將半導體晶圓 1 與黏著劑層 5 一起切斷。藉由該切割，將半導體晶圓 1 切分成於各自的背面上設有黏著劑層 5 的多個半導體晶片 2。切割是於藉由膠帶(切割膠帶) 6 將整體固定於框架(晶圓環) 10 的狀態下使用切割刀 11 來進行。

步驟 8 (圖 8、圖 9、圖 10)

切割後，藉由固晶裝置 12 將所切分的半導體晶片 2 與黏著劑層 5 一起拾取，壓接（安裝）於半導體裝置用的支撐部件（半導體元件裝載用支撐部件）7 或其他半導體晶片 2。壓接較佳為一邊加熱一邊進行。

藉由壓接，將半導體晶片黏著於支撐部件或其他半導體晶片。半導體晶片與支撐部件或其他半導體晶片的於 260°C 的剪切黏著強度較佳為 0.2 MPa 以上，更佳為 0.5 MPa 以上。若剪切黏著強度小於 0.2 MPa，則有由於回焊步驟等的熱歷程而容易發生剝離的傾向。

此處的剪切黏著強度可使用剪切黏著力試驗機「Dage-4000」（商品名）進行測定。更具體而言，例如是藉由如下方法測定。首先，對塗佈於半導體晶圓的黏著劑組成物即黏著劑層整個面進行曝光後，切出 3 mm×3 mm 見方的半導體晶片。將所切出的附黏著劑層的半導體晶片載置於預先準備的 5 mm×5 mm 見方的半導體晶片上，一邊以 100 gf 進行加壓，一邊於 120°C 壓接 2 秒鐘。其後，於 120°C 用烘箱加熱 1 小時，繼而於 180°C 用烘箱加熱 3 小時，獲得半導體晶片彼此黏著的樣品。對所得的樣品使用剪切黏著力試驗機「Dage-4000」（商品名）測定於 260°C 的剪切黏著力。

步驟 9 (圖 11)

步驟 8 後，各半導體晶片 2 是經由連接於其接合墊的導線 16 而與支撐部件 7 上的外部連接端子連接。

步驟 10 (圖 12)

藉由密封材 17 將含有半導體晶片 2 的積層體密封，藉此可獲得半導體裝置 100。

經由如上步驟，可製造具有將半導體元件彼此、及/或半導體元件與半導體元件裝載用支撐部件黏著的構造的半導體裝置。半導體裝置的構成及製造方法不限定於以上的實施形態，只要不偏離本發明的主旨則可適當變更。

例如，可視需要而更換步驟 1～步驟 7 的順序。更具體而言，可於預先經切割的半導體晶圓的背面上塗佈黏著劑組成物，其後照射活性光線（典型的是紫外線）使黏著劑組成物 B-階段化。此時，亦可使用經圖案化的遮罩。

亦可將所塗佈的黏著劑組成物於曝光前或曝光後加熱至 120℃ 以下、較佳為 100℃ 以下、更佳為 80℃ 以下。藉此可減少殘存的溶劑、水分，另外可進一步降低曝光後的黏性。

藉由光照射而 B-階段化後進一步藉由加熱而硬化的黏著劑組成物的 5% 重量減少溫度較佳為 260℃ 以上。若該 5% 重量減少溫度為 260℃ 以下，則有由於回焊步驟等的熱歷程而容易發生剝離的傾向。

藉由光照射而 B-階段化後進一步藉由於 120℃、1 小時，繼而於 180℃、3 小時的加熱而硬化時的自黏著劑組成物的逸氣 (out gas) 較佳為 10% 以下，更佳為 7% 以下，進而佳為 5% 以下。若逸氣量為 10% 以上，則有加熱硬化時容易產生空隙或剝離的傾向。

逸氣是以如下方式測定。藉由旋塗 (2000 rpm/10 s、4000 rpm/20 s) 將黏著劑組成物塗佈於矽晶圓上，對所得的塗膜利用手動輥層壓經脫模處理的 PET 膜，藉由高精度平行曝光機 (ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」(商品名)) 以 1000 mJ/cm^2 進行曝光。其後，對經 B-階段化的黏著劑組成物使用熱重/熱示差同步分析儀 (SII 奈米技術公司製造，商品名「TG/DTA6300」)，於氮氣流 (400 ml/min) 下以升溫速度 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫至 120°C ，於 120°C 保持 1 小時，進而升溫至 180°C ，於 180°C 保持 3 小時，測定藉由上述程序 (program) 加熱時的逸氣量。

藉由光照射進行了 B-階段化的黏著劑組成物 (黏著劑層) 的於 $20^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 的熔融黏度 (黏度) 的最小值 (最低熔融黏度) 較佳為 $30000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

上述最低熔融黏度更佳為 $20000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下，進而佳為 $18000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下，特佳為 $15000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。黏著劑組成物具有該等範圍內的最低熔融黏度，藉此可確保黏著劑層的更優異的低溫熱壓接性。進而，可對黏著劑層賦予對具有凹凸的基板等的良好的密接性。上述最低熔融黏度就操作性等的觀點而言較理想的是 $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上。

黏著劑層的於 $80^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的熔融黏度的最小值 (最低熔融黏度) 較佳為 $5000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。藉此， 200°C 以下的溫度下的熱流動性提高，可確保固晶時的良好的熱壓接性。另外，上述最低熔融黏度更佳為 $3000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。藉此，於對表面形成有階差的基板等的被黏著體於 200°C 以

下的相對較低的溫度下熱壓接半導體晶片時，黏著劑層更容易充分地嵌埋階差。上述最低熔融黏度更佳為 $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。藉此，可保持薄的黏著劑層的熱壓接時的良好的流動性。另外，可進行更低壓下的熱壓接，於半導體晶片極薄時特別有利。上述最低熔融黏度的下限就加熱時抑制發泡的觀點而言，較佳為 $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上，更佳為 $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上。若上述最低熔融黏度超過 $5000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，則可能由於熱壓接時的流動不足而無法確保對支撐基板或半導體元件等的被黏著體的充分的潤濕性。若潤濕性不足，則此後的半導體裝置組裝中無法保持充分的黏著性，所得半導體裝置的可靠性下降的可能性變高。另外，由於為了確保黏著劑層的充分的流動性而必需高的熱壓接溫度，故有黏著固定後的半導體元件的翹曲等對周邊部件的熱損害變大的傾向。

經 B-階段化的黏著劑層的於 $20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 的熔融黏度的最大值（最大熔融黏度）較佳為 $5000 \text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 100000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。藉此，可獲得黏著劑層的良好自持性。上述最大熔融黏度更佳為 $10000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上。藉此，黏著劑層表面的黏著性下降，附有黏著劑層半導體晶圓的保存穩定性提昇。上述最大熔融黏度更佳為 $30000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上。藉此，黏著劑層的硬度上升，故利用加壓的與切割膠帶的貼合變容易。上述最大熔融黏度更佳為 $50000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上。藉此，黏著劑層表面的黏著強度充分下降，可確保切割步驟後的自切割膠帶的良好剝離性。若剝離性良好，則可適當地確保切割步驟後的附黏著劑層半導體晶片的拾取性。

若上述最大熔融黏度低於 5000 Pa•s，則有 B-階段化後的黏著劑層表面的黏力變得過強的傾向。因此，於將藉由切割使附有黏著劑層的半導體晶圓單片化所得的半導體晶片與黏著劑層一起拾取時，有黏著劑層自切割片的剝離力過高，故半導體晶片容易破碎的傾向。上述最大熔融黏度就抑制半導體晶圓的翹曲的觀點而言較佳為 100000 Pa•s 以下。

本說明書中，最大熔融黏度及最低熔融黏度是藉由如下方法測定的值。首先，於 PET 膜上以 B-階段化後的膜厚成為 50 μm 的方式塗佈黏著劑組成物，對所得的塗膜利用手動輥層壓經脫模處理的 PET 膜，於室溫空氣下藉由高精度平行曝光機（ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」（商品名））以 1000 mJ/cm^2 進行曝光，形成經 B-階段化的黏著劑層。將所形成的黏著劑層貼合於鐵氟龍（Teflon，註冊商標）片，以輥（溫度 60°C、線壓 4 kgf/cm 、進給速度 0.5 m/min ）加壓。其後將 PET 膜剝離，於黏著劑層上重疊藉由曝光而進行了 B-階段化的其他黏著劑層，一邊加壓一邊積層。反覆進行上述步驟，獲得厚度為約 200 μm 的黏著劑樣品。使用黏彈性測定裝置（Rheometrics Scientific FE 股份有限公司製造，商品名：ARES），將直徑 25 mm 的平行板作為測定板，於升溫速度為 10°C/min、頻率為 1 Hz 的條件下，於 20°C～200°C 或 20°C～300°C 的測定溫度下對所得的黏著劑樣品的熔融黏度進行測定。根據所得的熔融黏度與溫度的關係，讀取於 20°C～60°C 的最大熔融黏度、

及於 80°C ~ 200°C 的最低熔融黏度。

黏著劑組成物例如含有光起始劑及放射線聚合性化合物。黏著劑組成物較佳為實質上不含溶劑。

光起始劑可使用藉由光照射而生成自由基、酸或鹼等的化合物。其中，就電子遷移 (migration) 等的耐腐蝕性的觀點而言，較佳為使用藉由光照射而生成自由基及/或鹼的化合物。特別就不需要曝光後的加熱處理的觀點或高靈敏度的觀點而言，可較佳地使用生成自由基的化合物。藉由光照射而生成酸或鹼的化合物表現出促進環氧樹脂的聚合及/或反應的功能。

光起始劑對波長 365 nm 的光的分子吸光係數就靈敏度提昇的觀點而言，較佳為 100 ml/g•cm 以上，更佳為 200 ml/g•cm 以上。分子吸光係數可藉由製備樣品的 0.001 質量%乙腈溶液，並對該溶液使用分光光度計 (日立高新技術公司製造，「U-3310」(商品名)) 測定吸光度而求出。

生成自由基的化合物例如可列舉：2-苄基-2-二甲基胺基 -1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮 -1 (2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-butanone-1)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羥基-環己基-苯基-酮、2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-嗎啉基丙酮-1、2,4-二乙基噻噸酮、2-乙基蒽醌及菲醌等的芳香族酮，苯偶醯二甲基縮酮 (benzil dimethyl ketal) 等的苯偶醯衍生物，2-(鄰氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物

(2-(o-chloro phenyl)-4,5-diphenyl imidazole dimer)、2-(鄰氯苯基)-4,5-二(間甲氧基苯基)咪唑二聚物、2-(鄰氯苯基)-4,5-苯基咪唑二聚物、2-(鄰甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(對甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2,4-二(對甲氧基苯基)-5-苯基咪唑二聚物及 2-(2,4-二甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等的 2,4,5-三芳基咪唑二聚物，9- 苯基吡啶及 1,7- 雙(9,9'-吡啶基)庚烷(1,7-bis(9,9'-acridinyl)heptane) 等的吡啶衍生物，雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦(bis(2,6-dimethoxy benzoyl)-2,4,4-trimethyl-pentyl phosphine oxide) 及雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦等的雙醯基氧化膦，脲酯系化合物，馬來醯亞胺化合物。該等可單獨使用或組合使用兩種以上。

上述光起始劑中，就於不含溶劑的黏著劑組成物中的溶解性的觀點而言，可較佳地使用 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-嗎啉基丙烷-1-酮。另外，就於空氣環境下亦可藉由曝光而 B-階段化的觀點而言，可較佳地使用 2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-嗎啉基丙烷-1-酮。

藉由使用利用曝光而生成鹼的化合物(光鹼產生劑)，可進一步提高黏著劑組成物對被黏著體的高溫黏著性及耐

濕性。作為其理由，一般認為由光鹼產生劑生成的鹼作為環氧樹脂的硬化觸媒而效率佳地發揮作用，藉此可進一步提高交聯密度，另外所生成的硬化觸媒腐蝕基板等的情況少。另外，藉由使黏著劑組成物中含有光鹼產生劑，可提高交聯密度，可進一步減少高溫放置時的逸氣。進而，一般認為可使硬化製程溫度變低，時間變短。

光鹼產生劑只要為藉由輻射線照射而產生鹼的化合物，則可不受特別限制而使用。所產生的鹼就反應性、硬化速度的觀點而言，較佳為強鹼性化合物。更具體而言，由光鹼產生劑所產生的鹼於水溶液中的 pKa 值較佳為 7 以上，更佳為 8 以上。pKa 通常是作為鹼性的指標，為酸解離常數的對數。

藉由輻射線照射而產生的鹼例如可列舉：咪唑、2,4-二甲基咪唑、1-甲基咪唑等的咪唑衍生物，哌嗪（piperazine）及 2,5-二甲基哌嗪等的哌嗪衍生物，哌啶（piperidine）及 1,2-二甲基哌啶等的哌啶衍生物，三甲胺、三乙胺及三乙醇胺等的三烷基胺衍生物，4-甲基胺基吡啶及 4-二甲基胺基吡啶等的於 4 位上取代有胺基或烷基胺基的吡啶衍生物，吡咯烷（pyrrolidine）、N-甲基吡咯烷等的吡咯烷衍生物、1,8-二氮雜雙環(5,4,0)十一碳烯-1（1,8-diazabiscyclo(5,4,0)undecene-1，DBU）等的脂環族胺衍生物，苄基甲基胺、苄基二甲基胺及苄基二乙基胺等的苄基胺衍生物，脯胺酸衍生物，三乙二胺，嗎啉衍生物，一級烷基胺。

亦可使用藉由活性光線的照射而產生一級胺基的脞衍生物、作為光自由基產生劑而市售的 2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-嗎啉基丙烷-1-酮 (汽巴精化公司製造, Irgacure 907)、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1 (汽巴精化公司製造, Irgacure 369)、3,6-雙-(2-甲基-2-嗎啉基-丙醯基)-9-N-辛基咔唑 (ADEKA 公司製造, Optomer N-1414)、六芳基聯咪唑衍生物 (亦可由鹵素、烷氧基、硝基、氰基等的取代基取代於苯基上)、苯并噁唑啉酮衍生物、胺基甲酸鹽衍生物等作為光起始劑。

如上所述的藉由輻射線照射而產生鹼的光鹼產生劑例如可使用 Journal of Photopolymer Science and Technology 12 卷 313 項~314 項(1999 年)或 Chemistry of Materials 11 卷 170 項~176 項(1999 年)等所揭示的四級銨鹽衍生物。該等化合物藉由活性光線的照射而生成鹼性高的三烷基胺, 故最適於環氧樹脂的硬化。

光鹼產生劑亦可使用 Journal of American Chemical Society 118 卷 12925 頁(1996 年)或 Polymer Journal 28 卷 795 頁(1996 年)等所揭示的胺基甲酸衍生物。

藉由活性光線的照射而產生鹼的光鹼產生劑可使用: 2,4-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1,2-辛二酮、1-[4-(苯硫基)-2-(O-苯甲醯脞)]或乙酮、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-咔唑-3-基]-1-(O-乙醯基脞)等的脞衍生物或作為光自由基產生劑而市售的 2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2-甲基

-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1、六芳基雙咪唑衍生物(亦可由鹵素、烷氧基、硝基、氰基等的取代基取代於苯基上)、苯并噁唑啉酮衍生物等。

上述光鹼產生劑亦可使用在高分子的主鏈及/或支鏈上導入有產生鹼的基的化合物。此時的分子量就作為黏著劑的黏著性、流動性及耐熱性的觀點而言，重量平均分子量較佳為 1000~100000，更佳為 5000~30000。

上述光鹼產生劑於未曝光的狀態下不顯示與環氧樹脂的反應性，故室溫下的儲存穩定性非常優異。

放射線聚合性化合物可列舉具有乙烯性不飽和基的化合物。乙烯性不飽和基可列舉乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、乙炔基、苯基乙炔基、馬來醯亞胺基、耐地醯亞胺基、(甲基)丙烯醯基等。就反應性的觀點而言，較佳為(甲基)丙烯醯基。放射線聚合性化合物較佳為含有單官能(甲基)丙烯酸酯。藉由添加單官能(甲基)丙烯酸酯，特別可於用以進行 B-階段化的曝光時降低交聯密度，可使曝光後的熱壓接性、低應力性及黏著性為良好的狀態。

單官能(甲基)丙烯酸酯的 5%重量減少溫度較佳為 100℃以上，更佳為 120℃以上，進而佳為 150℃以上，進一步佳為 180℃以上。此處的 5%重量減少溫度是對放射線聚合性化合物(單官能(甲基)丙烯酸酯)使用熱重/熱示差同步分析儀(SII 奈米技術製造，TG/DTA6300)，於升溫速度 10℃/min、氮氣流(400 ml/min)的條件下測定。藉

由使用 5%重量減少溫度高的單官能(甲基)丙烯酸酯,可抑制藉由曝光而 B-階段化後殘存的未反應單官能(甲基)丙烯酸酯於熱壓接或熱硬化時揮發。

單官能(甲基)丙烯酸酯例如是選自含縮水甘油基的(甲基)丙烯酸酯、苯酚 EO 改性(甲基)丙烯酸酯、苯酚 PO 改性(甲基)丙烯酸酯、壬酚 EO 改性(甲基)丙烯酸酯、壬酚 PO 改性(甲基)丙烯酸酯、含酚性羥基的(甲基)丙烯酸酯、含羥基的(甲基)丙烯酸酯、苯基苯酚縮水甘油醚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等的芳香族系(甲基)丙烯酸酯、含鹽亞胺基的(甲基)丙烯酸酯、含羧基的(甲基)丙烯酸酯、含異冰片基的(甲基)丙烯酸酯、含二環戊二烯基的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯。

單官能(甲基)丙烯酸酯就 B-階段化後與被黏著體的密接性、硬化後的黏著性、耐熱性的觀點而言,較佳為具有選自胺基甲酸酯基、異三聚氰酸基、鹽亞胺基及羥基中的至少一種官能基。特佳為具有鹽亞胺基的單官能(甲基)丙烯酸酯。

具有環氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯亦可較佳地使用。具有環氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯的 5%重量減少溫度就保存穩定性、黏著性、低逸氣性、耐熱・耐濕可靠性的觀點而言,較佳為 150℃ 以上,更佳為 180℃ 以上,進而佳為 200℃ 以上。具有環氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯的 5%重量減少溫度就可抑制膜形成時的由加熱乾燥引起的揮發或於表面的凝析的觀點而言,較佳為 150℃ 以上,就可抑

制熱硬化時的由逸氣導致的空隙及剝離或黏著性下降的觀點而言，更佳為 180°C 以上，進而佳為 200°C 以上，就可抑制回焊時由未反應成分揮發所導致的空隙及剝離的觀點而言，最佳為 260°C 以上。此種具有環氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯較佳為具有芳香環。藉由使用 5%重量減少溫度為 150°C 以上的多官能環氧樹脂作為單官能(甲基)丙烯酸酯的原料，可獲得高耐熱性。

具有環氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯並無特別限定，除了甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸-4-羥基丁酯縮水甘油醚、甲基丙烯酸-4-羥基丁酯縮水甘油醚以外，可列舉使具有與環氧基反應的官能基及乙烯性不飽和基的化合物與多官能環氧樹脂反應所得的化合物等。上述與環氧基反應的官能基並無特別限定，可列舉異氰酸酯基、羧基、酚性羥基、羥基、酸酐、胺基、硫醇基、醯胺基等。該些化合物可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

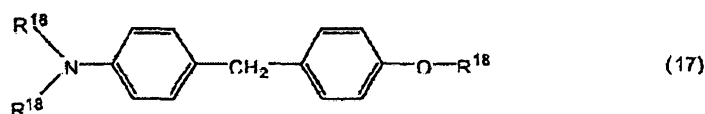
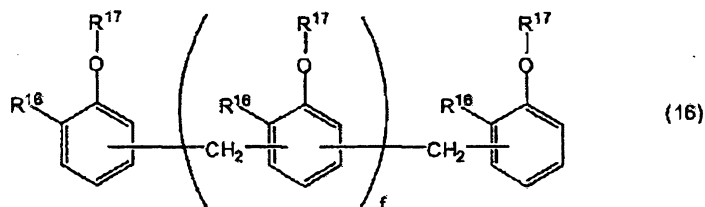
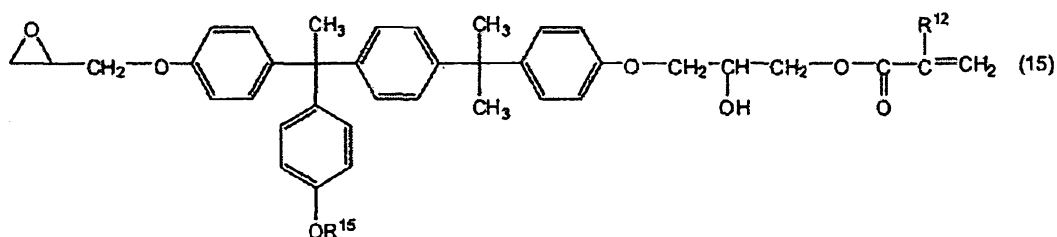
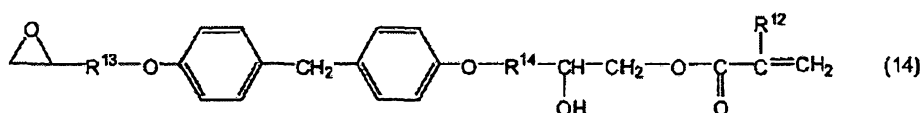
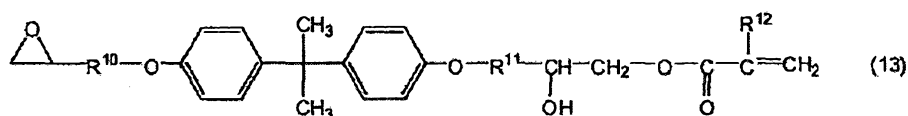
具有環氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯例如是藉由在三苯基磷或溴化四丁基銨的存在下，使 1 分子中具有至少 2 個以上的環氧基的多官能環氧樹脂與相對於環氧基 1 當量而為 0.1 當量~0.9 當量的(甲基)丙烯酸反應而獲得。另外，亦可藉由在二月桂酸二丁基錫的存在下，使多官能異氰酸酯化合物與含羥基的(甲基)丙烯酸酯及含羥基的環氧化合物反應，或使多官能環氧樹脂與含異氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯反應，而獲得含縮水甘油基的(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯等。

進而，具有環氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯就防止電子遷移或防止金屬導體電路的腐蝕的觀點而言，較佳為使用將作為雜質離子的鹼金屬離子、鹼土金屬離子、鹵素離子特別是氯離子或水解性氯等減少至 1000 ppm 以下的高純度品。例如藉由使用減少了鹼金屬離子、鹼土金屬離子、鹵素離子等的多官能環氧樹脂作為原料，可滿足上述雜質離子濃度。總氯含量可依據 JIS K7243-3 來測定。

滿足上述耐熱性及純度的具有環氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯成分並無特別限定，可列舉將雙酚 A 型（或 AD 型、S 型、F 型）的縮水甘油醚、氫化雙酚 A 型縮水甘油醚、環氧乙烷加成物雙酚 A 及/或 F 型的縮水甘油醚、環氧丙烷加成物雙酚 A 及/或 F 型的縮水甘油醚、苯酚酚醛清漆樹脂的縮水甘油醚、甲酚酚醛清漆樹脂的縮水甘油醚、雙酚 A 酚醛清漆樹脂的縮水甘油醚、萘樹脂的縮水甘油醚、三官能型（或四官能型）的縮水甘油醚、二環戊二烯苯酚樹脂的縮水甘油醚、二聚酸的縮水甘油酯、三官能型（或四官能型）的縮水甘油胺、萘樹脂的縮水甘油胺等作為原料的化合物。

特別是為了改善熱壓接性、低應力性及黏著性，較佳為環氧基及乙烯性不飽和基的個數分別為 3 個以下，特佳為乙烯性不飽和基的個數為 2 個以下。此種化合物並無特別限定，可較佳地使用下述通式（13）、通式（14）、通式（15）、通式（16）或通式（17）所表示的化合物等。下述通式（13）～通式（17）中， R^{12} 及 R^{16} 表示氫原子或甲基，

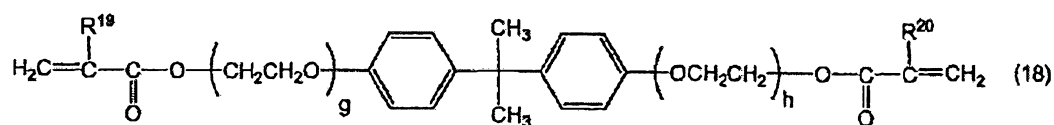
R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 及 R^{14} 表示二價有機基， $R^{15} \sim R^{18}$ 表示含環氧基或乙烯性不飽和基的有機基。



如上所述的單官能(甲基)丙烯酸酯的量相對於放射線聚合性化合物整體量較佳為 20 質量%~100 質量%，更佳為 40 質量%~100 質量%，最佳為 50 質量%~100 質量%。藉由使單官能(甲基)丙烯酸酯的量為該範圍，可特別提昇 B-階段化後的與被黏著體的密接性及熱壓接性。

放射線聚合性化合物亦可含有二官能以上的(甲基)丙

烯酸酯。二官能以上的(甲基)丙烯酸酯例如是選自二乙二醇二丙烯酸酯 (diethylene glycol diacrylate)、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、苯乙烯 (styrene)、二乙烯基苯 (divinyl benzene)、4-乙烯基甲苯 (4-vinyl toluene)、4-乙烯基吡啶 (4-vinyl pyridine)、N-乙烯基吡咯烷酮 (N-vinylpyrrolidone)、丙烯酸-2-羥基乙酯、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、1,3-丙烯醯氧基-2-羥基丙烷、1,2-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙烷、亞甲基雙丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、三(β-羥乙基)異三聚氰酸酯的三丙烯酸酯、下述通式 (18) 所表示的化合物、丙烯酸胺基甲酸酯或甲基丙烯酸胺基甲酸酯、及脲丙烯酸酯。



式 (18) 中， R^{19} 及 R^{20} 分別獨立表示氫原子或甲基，

g 及 h 分別獨立表示 1~20 的整數。

該些放射線聚合性化合物可單獨使用一種或組合使用兩種以上。其中，上述通式 (18) 所表示的具有二醇骨架的放射線聚合性化合物於可充分賦予硬化後的耐溶劑性、且黏度低並且具有高的 5% 重量減少溫度的方面而言較佳。

另外，若使用官能基當量高的放射線聚合性化合物，則可實現低應力化、低翹曲化。官能基當量高的放射線聚合性化合物較佳為聚合官能基當量為 200 eq/g 以上，更佳為 300 eq/g 以上，最佳為 400 eq/g 以上。藉由使用聚合官能基當量為 200eq/g 以上的具有醚骨架、胺基甲酸酯基及/或異三聚氰酸基的放射線聚合性化合物，可提高黏著劑組成物的黏著性且實現低應力化、低翹曲化。另外，亦可將聚合官能基當量為 200 eq/g 以上的放射線聚合性化合物與聚合官能基當量為 200 eq/g 以下的放射線聚合性化合物併用。

放射線聚合性化合物的含量相對於黏著劑組成物總量較佳為 10 質量%~95 質量%，更佳為 20 質量%~90 質量%，最佳為 40 質量%~90 質量%。若放射線聚合性化合物為 10 質量%以下，則有 B-階段化後的黏力變大的傾向，若放射線聚合性化合物為 95 質量%以上，則有熱硬化後的黏著強度下降的傾向。

放射線聚合性化合物較佳為於室溫下為液狀。放射線聚合性化合物的黏度較佳為 5000 mPa·s 以下，更佳為 3000 mPa·s 以下，進而佳為 2000 mPa·s 以下，最佳為 1000 mPa·s

以下。若放射線聚合性化合物的黏度為 5000 mPa•s 以上，則有黏著劑組成物的黏度上升而黏著劑組成物的製作變困難，或薄膜化變困難，或自噴嘴的噴出變困難的傾向。

放射線聚合性化合物的 5% 重量減少溫度較佳為 120°C 以上，更佳為 150°C 以上，進而佳為 180°C 以上。此處的 5% 重量減少溫度是使用熱重/熱示差同步分析儀（SII 奈米技術製造，TG/DTA6300）於升溫速度 10°C/min、氮氣流（400 ml/min）的條件下對放射線聚合性化合物進行測定。藉由應用 5% 重量減少溫度高的放射線聚合性化合物，可抑制未反應的放射線聚合性化合物於熱壓接或熱硬化時揮發。

黏著劑組成物較佳為含有熱硬化性樹脂。熱硬化性樹脂只要為由藉由熱而引起交聯反應的反應性化合物構成的成分，則並無特別限定。熱硬化性樹脂例如是選自環氧樹脂、氰酸酯樹脂、馬來醯亞胺樹脂、烯丙基耐地醯亞胺樹脂、酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、醇酸樹脂、丙烯酸系樹脂、不飽和聚酯樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、聚矽氧樹脂、間苯二酚甲醛樹脂、二甲苯樹脂、呋喃樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、酮樹脂、三聚氰酸三烯丙酯樹脂、聚異氰酸酯樹脂、含有異三聚氰酸三(2-羥基乙基)酯的樹脂、含有三偏苯三甲酸三烯丙酯的樹脂、由環戊二烯合成的熱硬化性樹脂、由芳香族二氰胺的三聚作用所得的熱硬化性樹脂。其中，與聚醯亞胺樹脂的組合中，就可具有高溫下的優異黏著力的觀點而言，較佳為環氧樹脂、馬來醯

亞胺樹脂及烯丙基耐地鹽亞胺樹脂。再者，該些熱硬化性樹脂可單獨使用或組合使用兩種以上。

環氧樹脂較佳為具有 2 個以上的環氧基的化合物。就熱壓接性或硬化性、硬化物特性的觀點而言，較佳為苯酚的縮水甘油醚型的環氧樹脂。此種環氧樹脂例如可列舉：雙酚 A 型（或 AD 型、S 型、F 型）的縮水甘油醚、氫化雙酚 A 型的縮水甘油醚、環氧乙烷加成物雙酚 A 型的縮水甘油醚、環氧丙烷加成物雙酚 A 型的縮水甘油醚、苯酚酚醛清漆樹脂的縮水甘油醚、甲酚酚醛清漆樹脂的縮水甘油醚、雙酚 A 酚醛清漆樹脂的縮水甘油醚、萘樹脂的縮水甘油醚、三官能型（或四官能型）的縮水甘油醚、二環戊二烯苯酚樹脂的縮水甘油醚、二聚酸的縮水甘油酯、三官能型（或四官能型）的縮水甘油胺、萘樹脂的縮水甘油胺。該等可單獨使用或組合使用兩種以上。

環氧樹脂就防止電子遷移或防止金屬導體電路的腐蝕的觀點而言，較佳為使用將作為雜質離子的鹼金屬離子、鹼土金屬離子、鹵素離子特別是氯離子或水解性氯等減少至 300 ppm 以下的高純度品。

環氧樹脂的含量相對於放射線聚合性化合物 100 質量份較佳為 1 質量份～100 質量份，更佳為 2 質量份～50 質量份。若該含量超過 100 質量份，則有曝光後的黏性上升的傾向。另一方面，若上述含量少於 2 質量份，則有難以獲得充分的熱壓接性及高溫黏著性的傾向。

熱硬化性樹脂較佳為於室溫下為液狀。熱硬化性樹脂

的黏度較佳為 10000 mPa·s 以下，更佳為 5000 mPa·s 以下，進而佳為 3000 mPa·s 以下，最佳為 2000 mPa·s 以下。若黏度為 10000 mPa·s 以上，則有黏著劑組成物的黏度上升，薄膜化變困難的傾向。

熱硬化性樹脂的 5%重量減少溫度較佳為 150℃ 以上，更佳為 180℃ 以上，進而佳為 200℃ 以上。此處的 5%重量減少溫度是使用熱重/熱示差同步分析儀（SII 奈米技術製造，TG/DTA6300），於升溫速度 10℃/min、氮氣流（400 ml/min）的條件下對熱硬化性樹脂進行測定。藉由應用 5%重量減少溫度高的熱硬化性樹脂，可抑制於熱壓接或熱硬化時的揮發。具有此種耐熱性的熱硬化性樹脂可列舉含有芳香族的環氧樹脂。就黏著性、耐熱性的觀點而言，特別可較佳地使用三官能型（或四官能型）的縮水甘油胺、雙酚 A 型（或 AD 型、S 型、F 型）的縮水甘油醚。

使用環氧樹脂時，黏著劑組成物較佳為更含有硬化促進劑。硬化促進劑只要為藉由加熱而促進環氧樹脂的硬化/聚合的化合物，則並無特別限制。硬化促進劑例如是選自酚系化合物、脂肪族胺、脂環族胺、芳香族多胺、聚醯胺、脂肪族酸酐、脂環族酸酐、芳香族酸酐、二氰二醯胺（dicyane diamide）、有機酸二醯肼、三氟化硼胺錯合物、咪唑類、二氰二醯胺衍生物、二羧酸二醯肼、三苯基磷、四苯基磷四苯基硼酸鹽、2-乙基-4-甲基咪唑-四苯基硼酸鹽、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳烯-7-四苯基硼酸鹽及三級胺。該些硬化促進劑中，就不含溶劑時的溶解性、分散性

的觀點而言，可較佳地使用咪唑類。硬化促進劑的含量相對於環氧樹脂 100 質量份較佳為 0.01 質量份～50 質量份。

咪唑類的反應起始溫度較佳為 50℃ 以上，更佳為 80℃ 以上，進而佳為 100℃ 以上。若反應起始溫度為 50℃ 以下，則保存穩定性下降，故有黏著劑組成物的黏度上升而膜厚的控制變困難的傾向。

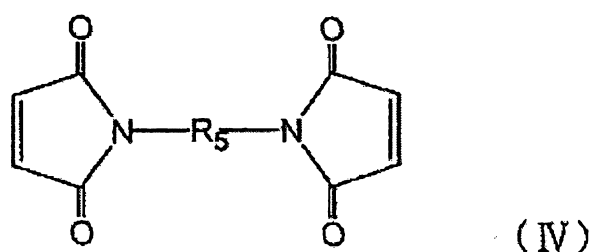
咪唑類以具有較佳為 10 μm 以下、更佳為 8 μm 以下、進而佳為 5 μm 以下的平均粒徑的粒子為宜。藉由使用此種粒徑的咪唑類，可抑制黏著劑組成物的黏度變化，另外可抑制咪唑類的沈降。另外，可藉由在薄膜形成時減少表面的凹凸而獲得均勻的膜。進而一般認為，可於硬化時使樹脂中的硬化均勻地進行，故可減少逸氣。另外，藉由使用在環氧樹脂中的溶解性不佳的咪唑，可獲得良好的保存穩定性。

咪唑類亦可使用溶解於環氧樹脂中的咪唑。藉由使用此種咪唑類，可進一步減少薄膜形成時的表面的凹凸。此種咪唑類並無限定，可列舉 2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑等。

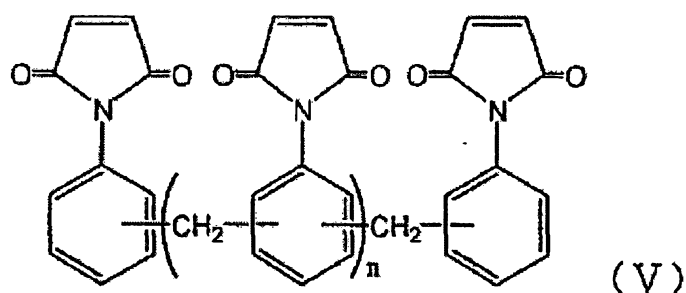
黏著劑組成物亦可含有酚系化合物作為硬化劑。酚系化合物更佳為於分子中具有至少 2 個以上的酚性羥基的酚系化合物。此種化合物例如可列舉苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、第三丁基苯酚酚醛清漆、二環戊二烯甲酚酚醛清漆、二環戊二烯苯酚酚醛清漆、苯二甲基改性苯酚酚醛清

漆、苯酚系化合物、三苯酚系化合物、四苯酚酚醛清漆、雙酚 A 酚醛清漆、聚對乙烯基苯酚、苯酚芳烷基樹脂等。該些酚系化合物中，較佳為數量平均分子量在 400~4000 的範圍內的化合物。藉此，可於半導體裝置組裝加熱時抑制導致半導體元件或裝置等的污染的加熱時的逸氣。酚系化合物的含量相對於熱硬化性樹脂 100 質量份較佳為 50 質量份~120 質量份，更佳為 70 質量份~100 質量份。

被用作硬化性樹脂的馬來醯亞胺樹脂為具有 2 個以上的馬來醯亞胺基的化合物。馬來醯亞胺樹脂例如可列舉下述通式 (IV) 所表示的雙馬來醯亞胺樹脂、及下述通式 (V) 所表示的酚醛清漆型馬來醯亞胺樹脂：



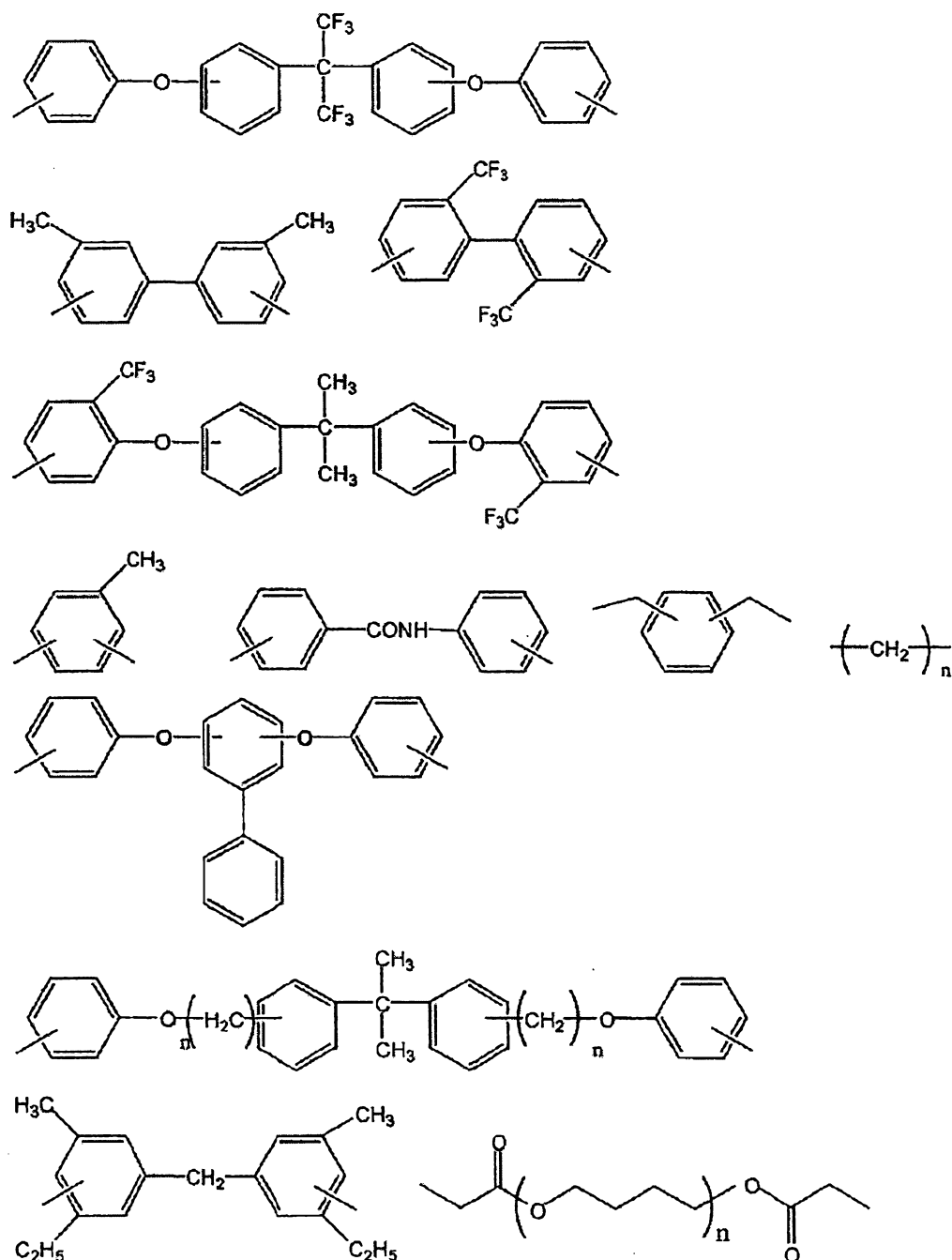
(式中， R_5 為含有芳香族環及/或直鏈、分支或環狀脂肪族烴基的二價有機基)；



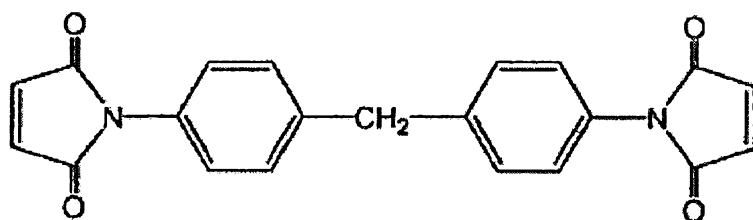
(式中, n 表示 0~20 的整數)。

式 (IV) 中的 R_5 較佳為苯殘基, 甲苯殘基, 二甲苯殘基, 萘殘基, 直鏈、分支或環狀烷基, 或該些基的混合基。 R_5 更佳為下述化學式所表示的二價有機基。各式中, n 為 1~10 的整數。



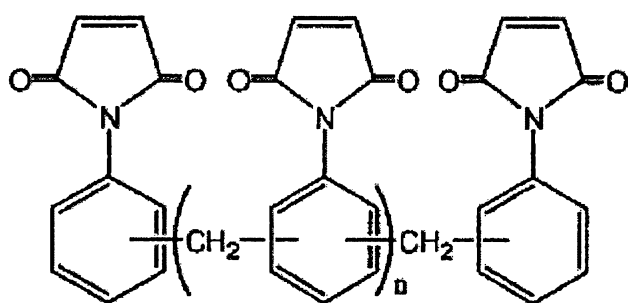


其中，就可賦予黏著膜的硬化後的耐熱性及高溫黏著力的觀點而言，可較佳地使用具有下述結構的雙馬來醯亞胺樹脂：



;

及/或具有下述結構的酚醛清漆型馬來醯亞胺樹脂：

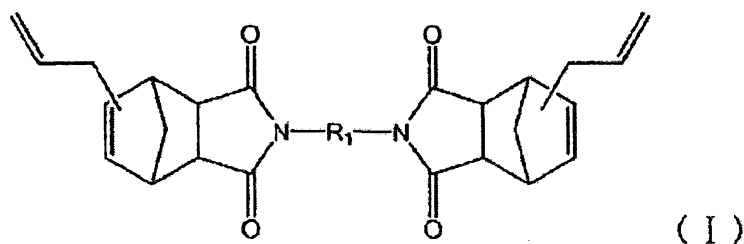


。

該些式中， n 表示 0~20 的整數。

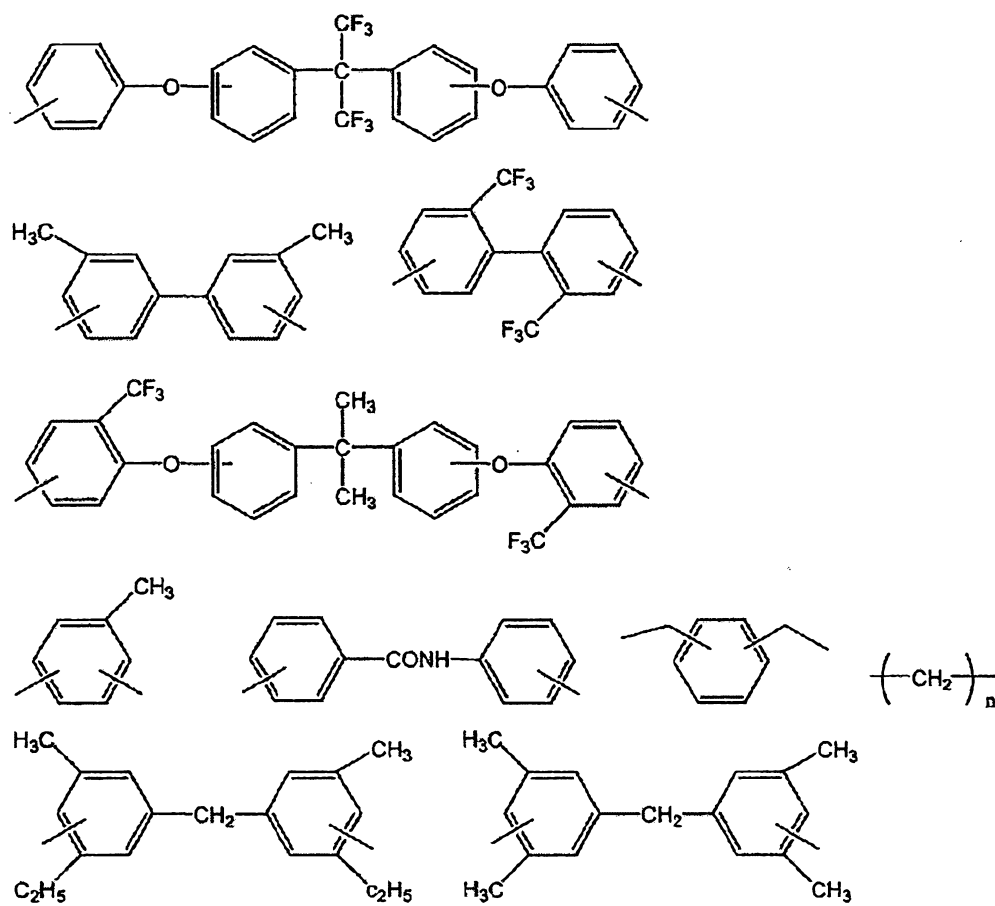
為了進行上述馬來醯亞胺樹脂的硬化，亦可將烯丙基化雙酚 A、氰酸酯化合物與馬來醯亞胺樹脂組合。亦可使黏著劑組成物中含有過氧化物等的觸媒。關於上述化合物及觸媒的添加量、及添加的有無，是於可確保目標特性的範圍內適當調整。

烯丙基耐地醯亞胺樹脂為具有 2 個以上的烯丙基耐地醯亞胺基的化合物。例如可列舉下述通式 (I) 所表示的雙烯丙基耐地醯亞胺樹脂。

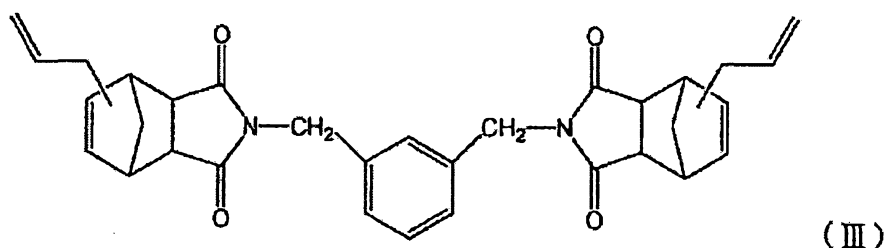
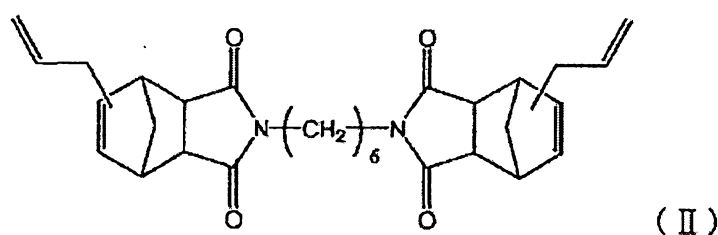


式 (I) 中， R_1 表示含有芳香族環及/或直鏈、分支或環狀脂肪族烴的二價有機基。 R_1 較佳為可列舉：苯殘基，甲苯殘基，二甲苯殘基，萘殘基，直鏈、分支或環狀烷基，或該些基的混合基。 R_1 更佳為下述化學式所表示的二價有機基。各式中， n 為 1~10 的整數。





其中，下述化學式（II）所表示的液狀的六亞甲基型雙烯丙基耐地鹽亞胺、下述化學式（III）所表示的低熔點（熔點：40℃）固體狀的苯二甲基型雙烯丙基耐地鹽亞胺於以下方面而言較佳：亦作為構成黏著劑組成物的不同種類的成分間的相容劑而發揮作用，可賦予黏著膜的 B-階段下的良好的熱時流動性。另外，固體狀的苯二甲基型雙烯丙基耐地鹽亞胺除了具有良好的熱時流動性以外，可抑制室溫下的膜表面的黏著性的上升，就操作性、及拾取時的與切割膠帶的易剝離性、抑制切割後的切斷面的再熔著的觀點而言更佳。



該些雙烯丙基耐地醯亞胺可單獨使用或組合使用兩種以上。

烯丙基耐地醯亞胺樹脂於無觸媒條件下的單獨硬化需要 250°C 以上的硬化溫度。另外，使用觸媒時，僅可使用強酸或鎢鹽等可能對電子材料而言成為重大缺陷的金屬腐蝕性的觸媒，且最終硬化需要 250°C 左右的溫度。藉由將上述烯丙基耐地醯亞胺樹脂與二官能以上的丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物、及馬來醯亞胺樹脂的任一種併用，可於 200°C 以下的低溫下硬化（文獻：A.Renner, A.Kramer, “ Allylnadimides: A New Class of Heat-Resistant Thermosets ” , J.Polym.Sci., Part A Polym.Chem., 27, 1301 (1989)）。

黏著劑組成物亦可更含有熱塑性樹脂。藉由使用熱塑性樹脂，可使低應力性、與被黏著體的密接性、熱壓接性進一步提昇。熱塑性樹脂的玻璃轉移溫度（T_g）較佳為 150°C 以下，更佳為 120°C 以下，進而佳為 100°C 以下，最

佳為 80°C 以下。當該 T_g 超過 150°C 時，有黏著劑組成物的黏度上升的傾向。另外，將黏著劑組成物熱壓接於被黏著體時需要 150°C 以上的高溫，而有半導體晶圓易產生翹曲的傾向。

此處的「 T_g 」是指經膜化的熱塑性樹脂的主分散波峰溫度。使用 Rheometrics 公司製造的黏彈性分析儀「RSA-2」（商品名），於膜厚 100 μm 、升溫速度 5°C/min、頻率 1Hz、測定溫度 -150°C ~ 300°C 的條件下測定膜的動態黏彈性，將 $\tan\delta$ 的主分散波峰溫度作為 T_g 。

熱塑性樹脂的重量平均分子量較佳為在 5000 ~ 500000 的範圍內，就可高度地兼具熱壓接性與高溫黏著性的觀點而言，更佳為 10000 ~ 300000。此處的「重量平均分子量」是指使用島津製作所公司製造的高效液相層析儀「C-R4A」（商品名）以標準聚苯乙烯換算測定時的重量平均分子量。

熱塑性樹脂除了聚酯樹脂、聚醚樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚胺基甲酸酯醯亞胺樹脂、聚胺基甲酸酯醯胺醯亞胺樹脂、矽氧烷聚醯亞胺樹脂、聚酯醯亞胺樹脂、該些樹脂的共聚物、該些樹脂的前驅物（聚醯胺酸等）以外，可列舉聚苯并噁唑樹脂、苯氧樹脂、聚砜樹脂、聚醚砜樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚酯樹脂、聚醚樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚酮樹脂、重量平均分子量為 1 萬 ~ 100 萬的(甲基)丙烯酸系共聚物、酚醛清漆樹脂、酚樹脂等。該些可單

獨使用一種或組合使用兩種以上。另外，亦可對該些樹脂的主鏈及/或支鏈上賦予乙二醇或丙二醇等的二醇基、羧基及/或羥基。

該些熱塑性樹脂中，就高溫黏著性、耐熱性的觀點而言，熱塑性樹脂較佳為具有醯亞胺基的樹脂。具有醯亞胺基的樹脂例如可使用選自由聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚胺基甲酸酯醯亞胺樹脂、聚胺基甲酸酯醯胺醯亞胺樹脂、矽氧烷聚醯亞胺樹脂及聚酯醯亞胺樹脂所組成的組群中的至少一種樹脂。

聚醯亞胺樹脂例如可利用以下方法合成。可藉由公知的方法使四羧酸二酐與二胺進行縮合反應而獲得。即，於有機溶劑中，使四羧酸二酐與二胺以等莫耳，或視需要相對於四羧酸二酐的合計量 1.0 莫耳以較佳為 0.5 莫耳～2.0 莫耳、更佳為 0.8 莫耳～1.0 莫耳的範圍對二胺的合計量調整組成比（各成分的添加順序為任意），於反應溫度 80℃ 以下、較佳為於 0℃～60℃ 進行加成反應。隨著反應進行而反應液的黏度逐漸上升，生成作為聚醯亞胺樹脂的前驅物的聚醯胺酸。再者，為了抑制樹脂組成物的各種特性的下降，上述四羧酸二酐較佳為經乙酸酐進行了再結晶純化處理的四羧酸二酐。

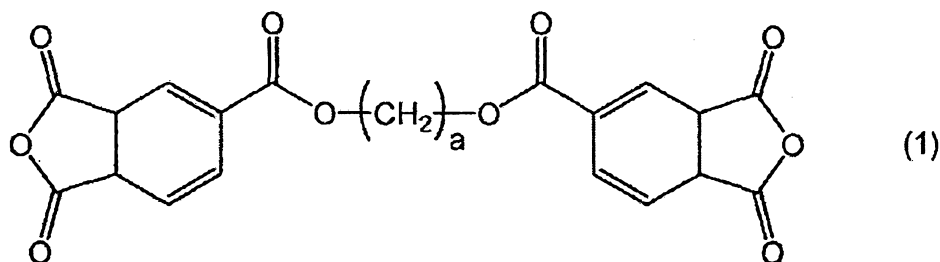
關於上述縮合反應中的四羧酸二酐與二胺的組成比，若相對於四羧酸二酐的合計量 1.0 莫耳而二胺的合計量超過 2.0 莫耳，則有所得的聚醯亞胺樹脂中胺末端的聚醯亞胺低聚物的量變多的傾向，且有聚醯亞胺樹脂的重量平均

分子量變低，黏著劑組成物的包括耐熱性的各種特性變得不充分的傾向。另一方面，若相對於四羧酸二酐的合計量 1.0 莫耳而二胺的合計量未達 0.5 莫耳，則有酸末端的聚醯亞胺樹脂低聚物的量變多的傾向，且有聚醯亞胺樹脂的重量平均分子量變低，黏著劑組成物的包括耐熱性的各種特性變得不充分的傾向。

聚醯亞胺樹脂可使上述反應物（聚醯胺酸）進行脫水閉環而獲得。脫水閉環可藉由實施加熱處理的熱閉環法、使用脫水劑的化學閉環法等來進行。

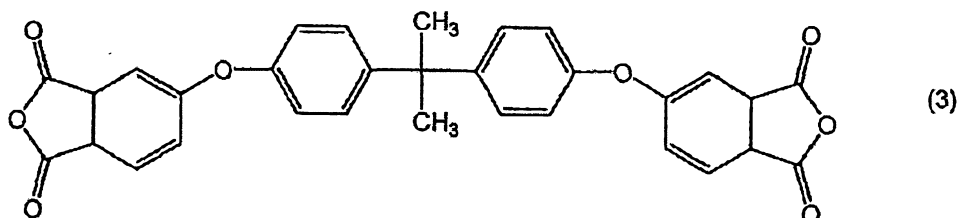
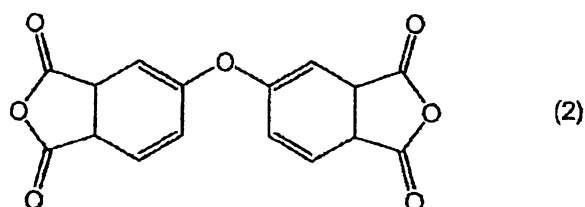
被用作聚醯亞胺樹脂的原料的四羧酸二酐並無特別限制，例如可列舉：均苯四甲酸二酐（pyromellitic dianhydride）、3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四甲酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐（2,2-bis(3,4-dicarboxy phenyl)propane dianhydride）、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)砜二酐（bis(3,4-dicarboxy phenyl)sulfone dianhydride）、3,4,9,10-芘四甲酸二酐（3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid dianhydride）、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、苯-1,2,3,4-四甲酸二酐、3,4,3',4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,3,2',3'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3,3',4'-二苯甲酮四甲酸二酐、1,2,5,6-萘四甲酸二酐、1,4,5,8-萘四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、1,2,4,5-萘四甲酸二酐、2,6-二氯萘

-1,4,5,8-四甲酸二酐、2,7-二氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐、2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐、菲-1,8,9,10-四甲酸二酐、吡嗪-2,3,5,6-四甲酸二酐、噻吩-2,3,5,6-四甲酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四甲酸二酐、3,4,3',4'-聯苯四甲酸二酐、2,3,2',3'-聯苯四甲酸二酐、雙(3,4-二羧基苯基)二甲基矽烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲基苯基矽烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)二苯基矽烷二酐、1,4-雙(3,4-二羧基苯基二甲基矽烷基)苯二酐、1,3-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,3,3-四甲基二環己烷二酐、對伸苯基雙(偏苯三甲酸酐)、伸乙基四甲酸二酐、1,2,3,4-丁烷四甲酸二酐、十氫萘-1,4,5,8-四甲酸二酐、4,8-二甲基-1,2,3,5,6,7-六氫蔥-1,2,5,6-四甲酸二酐、環戊烷-1,2,3,4-四甲酸二酐、吡咯烷-2,3,4,5-四甲酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐、雙(外-雙環[2,2,1]庚烷-2,3-二甲酸二酐) (bis(exo-bicyclo[2,2,1]heptane-2,3-dicarboxylic acid dianhydride)、雙環-[2,2,2]-辛-7-烯-2,3,5,6-四甲酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯基)苯基]丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯基)苯基]六氟丙烷二酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐、1,4-雙(2-羥基六氟異丙基)苯雙(偏苯三甲酸酐)、1,3-雙(2-羥基六氟異丙基)苯雙(偏苯三甲酸酐)、5-(2,5-二氧代四氫呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二甲酸二酐、四氫呋喃-2,3,4,5-四甲酸二酐、下述通式(1)所表示的四羧酸二酐等。下述通式(1)中，a表示2~20的整數。



上述通式(1)所表示的四羧酸二酐例如可由單氯化偏苯三甲酸酐及對應的二醇來合成，具體可列舉：1,2-(伸乙基)雙(偏苯三甲酸酐) (1,2-(ethylene)bis(anhydrotrimellitate))、1,3-(三亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,4-(四亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,5-(五亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,6-(六亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,7-(七亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,8-(八亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,9-(九亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,10-(十亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,12-(十二亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,16-(十六亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)、1,18-(十八亞甲基)雙(偏苯三甲酸酐)等。

另外，四羧酸二酐就賦予於溶劑中的良好的溶解性及耐濕性、對 365 nm 的光的透明性的觀點而言，較佳為下述通式(2)或通式(3)所表示的四羧酸二酐。

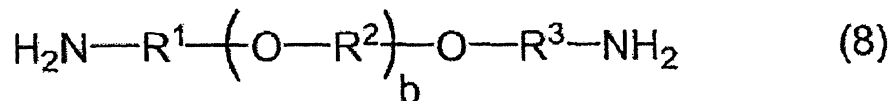


如上所述的四羧酸二酐可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

被用作上述聚醯亞胺樹脂的原料的其他二胺並無特別限制，例如可列舉：鄰苯二胺（o-phenylene diamine）、間苯二胺、對苯二胺、3,3'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基醚甲烷、雙(4-胺基-3,5-二甲基苯基)甲烷、雙(4-胺基-3,5-二異丙基苯基)甲烷、3,3'-二胺基二苯基二氟甲烷、3,4'-二胺基二苯基二氟甲烷、4,4'-二胺基二苯基二氟甲烷、3,3'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基硫醚、3,4'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基酮、3,4'-二胺基二苯基酮、4,4'-二胺基二苯基酮、2,2-雙(3-胺基苯基)丙烷、2,2'-(3,4'-二胺基二苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-(3,4'-二胺基二苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-

胺基苯基)六氟丙烷、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、3,3'-(1,4-伸苯基雙(1-甲基亞乙基))雙苯胺(3,3'-(1,4-phenylene bis(1-methylethylidene))bis-aniline)、3,4'-(1,4-伸苯基雙(1-甲基亞乙基))雙苯胺、4,4'-(1,4-伸苯基雙(1-甲基亞乙基))雙苯胺、2,2-雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)硫醚、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)硫醚、雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)砜、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砜、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、3,5-二胺基苯甲酸等的芳香族二胺，1,3-雙(胺基甲基)環己烷、2,2-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷、下述通式(8)所表示的脂肪族醚二胺、下述通式(9)所表示的矽氧烷二胺等。

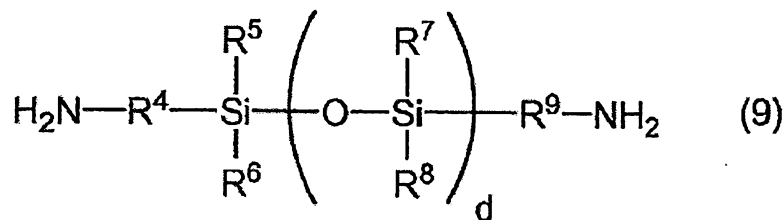
上述二胺中，就賦予與其他成分的相溶性的觀點而言，較佳為下述通式(8)所表示的脂肪族醚二胺，更佳為乙二醇及/或丙二醇系二胺。下述通式(8)中， R^1 、 R^2 及 R^3 分別獨立表示碳數1~10的伸烷基，b表示2~80的整數。



此種脂肪族醚二胺具體可列舉：太陽-工程化學(股)製造的JEFFAMINE(商品名)D-230、D-400、D-2000、D-4000、ED-600、ED-900、ED-2000、EDR-148，BASF

(製造) 聚醚胺 D-230、D-400、D-2000 等的聚氧伸烷基二胺等的脂肪族二胺。該些二胺較佳為所有二胺的 20 莫耳%以上，就可高度地兼具與其他調配成分的相容性、以及熱壓接性與高溫黏著性的觀點而言，更佳為 50 莫耳%以上。

另外，上述二胺就賦予室溫下的密接性、黏著性的觀點而言，較佳為下述通式 (9) 所表示的矽氧烷二胺。下述通式 (9) 中， R^4 及 R^9 分別獨立表示碳數 1~5 的伸烷基或可具有取代基的伸苯基， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 分別獨立表示碳數 1~5 的烷基、苯基或苯氧基， d 表示 1~5 的整數。



該些二胺較佳為設定為所有二胺的 0.5 莫耳%~80 莫耳%，就可高度地兼具熱壓接性與高溫黏著性的觀點而言，更佳為設定為 1 莫耳%~50 莫耳%。若低於 0.5 莫耳%，則添加矽氧烷二胺的效果變小，若超過 80 莫耳%，則有與其他成分的相容性、高溫黏著性下降的傾向。

關於上述通式 (9) 所表示的矽氧烷二胺，具體而言，式 (9) 中的 d 為 1 的矽氧烷二胺可列舉 1,1,3,3-四甲基-1,3-雙 (4-胺基苯基) 二矽氧烷 (1,1,3,3-tetramethyl-1,3-bis(4-aminophenyl)disiloxane)、

1,1,3,3-四苯氧基-1,3-雙(4-氨基乙基)二矽氧烷、1,1,3,3-四苯基-1,3-雙(2-氨基乙基)二矽氧烷、1,1,3,3-四苯基-1,3-雙(3-氨基丙基)二矽氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙(2-氨基乙基)二矽氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙(3-氨基丙基)二矽氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙(3-氨基丁基)二矽氧烷、1,3-二甲基-1,3-二甲氧基-1,3-雙(4-氨基丁基)二矽氧烷等，d 為 2 的矽氧烷二胺可列舉：1,1,3,3,5,5-六甲基-1,5-雙(4-氨基苯基)三矽氧烷 (1,1,3,3,5,5-hexamethyl-1,5-bis(4-aminophenyl)trisiloxane)、1,1,5,5-四苯基-3,3-二甲基-1,5-雙(3-氨基丙基)三矽氧烷、1,1,5,5-四苯基-3,3-二甲氧基-1,5-雙(4-氨基丁基)三矽氧烷、1,1,5,5-四苯基-3,3-二甲氧基-1,5-雙(5-氨基戊基)三矽氧烷、1,1,5,5-四甲基-3,3-二甲氧基-1,5-雙(2-氨基乙基)三矽氧烷、1,1,5,5-四甲基-3,3-二甲氧基-1,5-雙(4-氨基丁基)三矽氧烷、1,1,5,5-四甲基-3,3-二甲氧基-1,5-雙(5-氨基戊基)三矽氧烷、1,1,3,3,5,5-六甲基-1,5-雙(3-氨基丙基)三矽氧烷、1,1,3,3,5,5-六乙基-1,5-雙(3-氨基丙基)三矽氧烷、1,1,3,3,5,5-六丙基-1,5-雙(3-氨基丙基)三矽氧烷等。

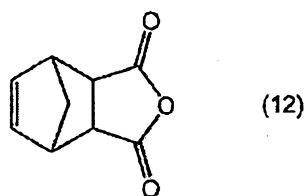
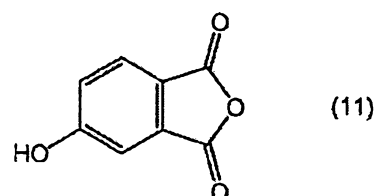
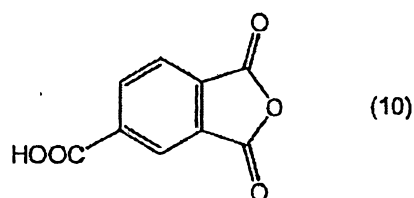
上述二胺可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

上述聚醯亞胺樹脂可單獨使用一種或視需要將兩種以上混合（摻合）使用。

於決定聚醯亞胺樹脂的組成時，較佳為將其 T_g 設計為 150°C 以下。作為聚醯亞胺樹脂的原料的二胺特佳為使用上述通式 (8) 所表示的脂肪族醚二胺。

於上述聚醯亞胺樹脂的合成時，藉由將下述通式

(10)、通式 (11) 或通式 (12) 所表示的化合物之類的單官能酸酐及/或單官能胺投入至縮合反應液中，可於聚合物末端導入酸酐或二胺以外的官能基。另外，藉此可降低聚合物的分子量，降低黏著劑樹脂組成物的黏度，提高熱壓接性。



熱硬化性樹脂亦可於其主鏈及/或支鏈中含有具有促進環氧樹脂的硬化的功能的咪唑基等的官能基。例如，含有咪唑基的聚醯亞胺樹脂例如可藉由使用下述化學式所表示的含有咪唑基的二胺作為用於合成聚醯亞胺樹脂的一部分二胺的方法而獲得。

劑的黏著劑組成物而言，於削減溶劑去除的步驟、減少殘存溶劑、削減再沈澱步驟的方面有用。另外，液狀熱塑性樹脂亦容易自反應爐中取出。此種液狀熱塑性樹脂並無特別限定，可列舉聚丁二烯、丙烯腈-丁二烯低聚物、聚異戊二烯、聚丁烯等的橡膠狀聚合物，聚烯烴，丙烯酸系聚合物，聚矽氧聚合物，聚胺基甲酸酯，聚醯亞胺，聚醯胺醯亞胺等。其中可較佳地使用聚醯亞胺樹脂。

液狀的聚醯亞胺樹脂例如是藉由使上述酸酐與脂肪族醚二胺或矽氧烷二胺反應而獲得。關於合成方法，可藉由不添加溶劑而使酸酐分散於脂肪族醚二胺或矽氧烷二胺中並進行加熱而獲得。

本實施形態的黏著劑組成物視需要亦可含有增感劑。該增感劑例如可列舉：樟腦醌 (camphoroquinone)、苯偶醯、二乙醯 (diacetyl)、苯偶醯二甲基縮酮、苯偶醯二乙基縮酮、苯偶醯二(2-甲氧基乙基)縮酮、4,4'-二甲基苯偶醯-二甲基縮酮、蒽醌、1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、1,2-苯并蒽醌、1-羥基蒽醌、1-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、1-溴蒽醌、噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、2-硝基噻噸酮、2-甲基噻噸酮、2,4-二甲基噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2,4-二異丙基噻噸酮、2-氯-7-三氟甲基噻噸酮、噻噸酮-10,10-二氧化物、噻噸酮-10-氧化物、安息香甲醚 (benzoin methylether)、安息香乙醚、異丙醚、安息香異丁醚、二苯甲酮、雙(4-二甲胺基苯基)酮、4,4'-雙二乙基胺基二苯甲酮、含有疊氮基的化合物等。該等可單獨使用或併用兩種以上。

本實施形態的黏著劑組成物視需要亦可含有熱自由基產生劑。熱自由基產生劑較佳為有機過氧化物。有機過氧化物較佳為 1 分鐘半衰期溫度為 80℃ 以上的化合物，更佳為 100℃ 以上，最佳為 120℃ 以上。有機過氧化物是考慮到黏著劑組成物的製備條件、成膜溫度、硬化（貼合）條件、其他製程條件、儲存穩定性等而選擇。可使用的過氧化物並無特別限定，例如可列舉：2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基己烷) (2,5-dimethyl-2,5-di(t-butyl peroxy hexane))、過氧化二異丙苯 (dicumyl peroxide)、過氧化-2-乙基己酸第三丁酯 (t-butyl-peroxy-2-ethyl hexanate)、過氧化-2-乙基己酸第三己酯、1,1-雙(第三丁基過氧化)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三己基過氧化)-3,3,5-三甲基環己烷、過氧化二碳酸雙(4-第三丁基環己基)酯等，可單獨使用其中一種或混合使用兩種以上。藉由含有有機過氧化物，可使曝光時殘存的未反應的放射線聚合性化合物反應，可實現低逸氣化、高黏著化。

熱自由基產生劑的添加量相對於放射線聚合性聚合化物的總量較佳為 0.01 質量%~20 質量%，更佳為 0.1 質量%~10 質量%，最佳為 0.5 質量%~5 質量%。若為 0.01 質量%以下，則有硬化性下降，其添加效果變小的傾向，若超過 5 質量%，則有逸氣量增加，或保存穩定性下降的傾向。

熱自由基產生劑較佳為半衰期溫度為 80℃ 以上的化合物。例如可列舉：Perhexa（商品名）25B（日油公司製

造)、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧化己烷)(1 分鐘半衰期溫度: 180°C), Percumyl (商品名) D (日油公司製造)、過氧化二異丙苯 (1 分鐘半衰期溫度: 175°C) 等。

本實施形態的黏著劑組成物中, 為了賦予保存穩定性、製程適應性或抗氧化性, 亦可於無損硬化性的範圍內更添加醌類、多元酚類、苯酚類、亞磷酸酯類、硫類等的聚合抑制劑或抗氧化劑。

黏著劑組成物中亦可適當含有填料。填料例如可列舉: 銀粉、金粉、銅粉、鎳粉、錫等的金屬填料, 氧化鋁、氫氧化鋁、氫氧化鎂、碳酸鈣、碳酸鎂、矽酸鈣、矽酸鎂、氧化鈣、氧化鎂、氧化鋁、氮化鋁、結晶性二氧化矽、非晶性二氧化矽、氮化硼、二氧化鈦、玻璃、氧化鐵、陶瓷等的無機填料, 碳、橡膠系填料等的有機填料等, 無論種類·形狀等如何, 可無特別限制地使用。

上述填料可根據所需功能而區分使用。例如, 金屬填料是以對樹脂組成物賦予導電性、導熱性、觸變性等為目的而添加, 非金屬無機填料是以對黏著劑層賦予導熱性、拾取性(與切割膠帶的易剝離性)、低熱膨脹性、低吸濕性等為目的而添加, 有機填料是以對黏著劑層賦予韌性等為目的而添加。

該些金屬填料、無機填料或有機填料可單獨使用一種或組合使用兩種以上。其中, 就可賦予半導體裝置用黏著材料所需求的導電性、導熱性、低吸濕特性、絕緣性等的觀點而言, 較佳為金屬填料、無機填料或絕緣性的填料,

無機填料或絕緣性填料中，就於樹脂清漆中的分散性良好且可賦予熱時的高黏著力的觀點而言，更佳為二氧化矽填料。

上述填料較佳為平均粒徑為 $10\ \mu\text{m}$ 以下、且最大粒徑為 $30\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為平均粒徑為 $5\ \mu\text{m}$ 以下、且最大粒徑為 $20\ \mu\text{m}$ 以下。若平均粒徑超過 $10\ \mu\text{m}$ 、且最大粒徑超過 $30\ \mu\text{m}$ ，則有無法充分獲得破壞韌性提昇效果的傾向。另外，平均粒徑及最大粒徑的下限並無特別限制，通常均為 $0.001\ \mu\text{m}$ 。

上述填料的含量是根據要賦予的特性或功能而決定，相對於樹脂成分與填料的合計量較佳為 0 質量%~50 質量%，更佳為 1 質量%~40 質量%，進而佳為 3 質量%~30 質量%。藉由增加填料的量，可實現低 α 化、低吸濕化、高彈性模數化，有效提昇切割性（使用切割刀的切斷性）、打線接合性（超音波效率）、熱時的黏著強度。

若使填料增加至必要量以上，則有黏度上升、或熱壓接性受損的傾向，故較佳為將填料的含量控制於上述範圍內。為了獲得所需求的特性的平衡，而決定最適的填料含量。使用填料時的混合・混練可將通常的攪拌機、石磨機、三輥磨機、球磨機等的分散機適當組合來進行。

黏著劑組成物中，為了使不同種材料間的界面結合變好，亦可添加各種偶合劑。偶合劑例如可列舉矽烷系、鈦系、鋁系等，其中就效果高的方面而言，較佳為矽烷系偶合劑，更佳為具有環氧基等的熱硬化性基或甲基丙烯酸酯



〔實例〕

以下，列舉實例對本發明加以更具體說明。但本發明不限定於該些實例。

< 熱塑性樹脂 (聚醯亞胺樹脂) >

(PI-1)

於具備攪拌機、溫度計及氮氣置換裝置的燒瓶內，添加 5,5'-亞甲基雙(鄰胺基苯甲酸)(MBAA) 5.72 g (0.02 莫耳)、脂肪族醚二胺(商品名「D-400」) 13.57 g (0.03 莫耳)、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙(3-胺基丙基)二矽氧烷(商品名「BY16-871EG」，東麗道康寧(股)製造) 2.48 g (0.01 莫耳)、及 1,4-丁二醇雙(3-胺基丙基)醚(商品名「B-12」，東京化成工業股份有限公司製造，分子量 204.31) 8.17 g (0.04 莫耳)、及作為溶劑的 NMP 110 g，進行攪拌，使該些二胺溶解於溶劑中。

一邊將上述燒瓶於冰浴中冷卻，一邊於燒瓶內的溶液中逐次少量添加 4,4'-氧代雙鄰苯二甲酸二酐(ODPA) 29.35 g (0.09 莫耳) 及偏苯三甲酸酐(TAA) 3.84 g (0.02 莫耳)。添加結束後，於室溫下攪拌 5 小時。其後，於燒瓶中安裝附有水分接受器的回流冷凝器，添加二甲苯 70.5 g，一邊吹入氮氣一邊使溶液升溫至 180°C 並保溫 5 小時，將二甲苯與水一起共沸去除，獲得聚醯亞胺樹脂 PI-1 的清漆。對聚醯亞胺樹脂 PI-1 進行凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography, GPC)測定，結果以標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量(Mw)為 21000。另外，聚醯亞胺樹脂 PI-1 的 Tg 為 55°C。

進行 3 次使用所得的聚醯亞胺樹脂 PI-1 的清漆的利用純水的再沈澱純化，使用真空烘箱於 60°C 加熱乾燥 3 天，

獲得聚醯亞胺樹脂 PI-1 的固形物。

(PI-2)

於具備攪拌機、溫度計及氮氣置換裝置(氮氣流入管)的 500 mL 燒瓶內,於聚氧伸丙基二胺(商品名「D-2000」,分子量為約 2000, BASF 製造)140 g(0.07 莫耳)、及 1,1,3,3-四甲基-1,3-雙(3-胺基丙基)二矽氧烷(商品名「BY16-871EG」,東麗道康寧(股)製造)3.72 g(0.015 莫耳)中,將 ODPA 31.0 g(0.1 莫耳)逐次少量添加至燒瓶內的溶液中。添加結束後,於室溫下攪拌 5 小時。其後,於燒瓶中安裝附有水分接受器的回流冷凝器,一邊吹入氮氣一邊使溶液升溫至 180°C 並保溫 5 小時而去除水,獲得液狀的聚醯亞胺樹脂 PI-2。對聚醯亞胺樹脂 PI-2 進行 GPC 測定,結果以標準聚苯乙烯換算計重量平均分子量(Mw)為 40000。另外,聚醯亞胺樹脂 PI-2 的 Tg 為 20°C 以下。

(PI-3)

於具備攪拌機、溫度計及氮氣置換裝置(氮氣流入管)的 500 mL 燒瓶內,於聚氧伸丙基二胺(商品名「D-2000」,分子量為約 2000, BASF 製造)100 g(0.05 莫耳)、及 1,1,3,3-四甲基-1,3-雙(3-胺基丙基)二矽氧烷(商品名「BY16-871EG」,東麗道康寧(股)製造)3.72 g(0.015 莫耳)、2,4-二胺基-6-[2'-十一烷基咪唑基(1')]乙基-均三嗪(商品名「C11Z-A」,四國化成(股)製造)7.18 g(0.02 莫耳)中,將 ODPA 31.0 g(0.1 莫耳)逐次少量添加至燒瓶內的溶液中。添加結束後,於室溫下攪拌 5 小時。其後,

於燒瓶中安裝附有水分接受器的回流冷凝器，一邊吹入氮氣一邊使溶液升溫至 180℃並保溫 5 小時而去除水，獲得液狀的聚醯亞胺樹脂 PI-3。對聚醯亞胺樹脂 PI-3 進行 GPC 測定，結果以標準聚苯乙烯換算計重量平均分子量 (Mw) 為 40000。另外，聚醯亞胺樹脂 PI-3 的 Tg 為 20℃以下。

黏著劑組成物的製備

使用上述所得的聚醯亞胺樹脂 PI-1、聚醯亞胺樹脂 PI-2 及聚醯亞胺樹脂 PI-3，以下述表 1 所示的組成比（單位：質量份）調配各成分，獲得實例 1～實例 8 及比較例 1～比較例 6 的黏著劑組成物。

表 1 中，各記號是指下述物質。

（熱硬化性樹脂）

•YDF-8170C：東都化成公司製造，雙酚 F 型雙縮水甘油醚（5%重量減少溫度：270℃，黏度：1300 mPa·s）

•630LSD：日本環氧樹脂公司製造，縮水甘油胺型環氧樹脂（5%重量減少溫度：240℃，黏度：600 mPa·s）

（放射線聚合性化合物）

•A-BPE4：新中村化學工業公司製造，乙氧基化雙酚 A 型丙烯酸酯（5%重量減少溫度：330℃，黏度：980 mPa·s）

•M-140：東亞合成公司製造，丙烯酸-2-(1,2-環己羧基醯亞胺)乙酯（5%重量減少溫度：200℃，黏度：450 mPa·s）

•AMP-20GY：新中村化學工業公司製造，苯氧基二乙二醇丙烯酸酯（5%重量減少溫度：175℃，黏度：16 mPa·s）

（硬化促進劑）

•2PZCNS-PW：四國化成公司製造，1-氰乙基-2-苯基咪唑鎧偏苯三甲酸鹽（5%重量減少溫度：220℃，平均粒徑：約 4 μm ）

（光起始劑）

•I-651：Ciba Japan 公司製造，2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮（5%重量減少溫度：170℃，i 射線吸光係數：400 ml/gcm）

（熱自由基產生劑）

•Percumyl D：日油公司製造，過氧化二異丙苯（1 分鐘半衰期溫度：175℃）

（塗佈溶劑）

•NMP：關東化學公司製造，N-甲基-2-吡咯烷酮

[表 1]

		實例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
(D) 熱塑性樹脂	PI-1	10	-	10	-	-	-	-	-	10
	PI-2	-	-	-	-	5	-	-	-	-
	PI-3	-	-	-	-	-	5	-	-	-
(B) 熱硬化性樹脂	YDF-8170C	-	20	-	20	20	20	-	10	10
	630LSD	20	-	20	-	-	-	20	-	-
(A) 放射線聚合性化合物	A-BPE4	40	-	80	-	40	-	-	-	60
	M-140	40	80	-	40	40	80	40	80	-
	AMP-20GY	-	-	-	40	-	-	40	-	20
硬化促進劑	2PZCNS-PW	1	1	1	1	1	-	1	1	1
(C) 光起始劑	I-651	1	1	1	1	1	1	1	1	1
熱自由基產生劑	Percumyl D	1	1	1	-	1	1	1	1	1

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
(D) 熱塑性樹脂	PI-1	5	-	5	-	-	-
(B) 熱硬化性樹脂	YDF-8170C	20	20	20	20	20	-
(A) 放射線聚合性化合物	A-BPE4	40	-	160	80	-	-
	M-140	40	80	-	-	40	80
	AMP-20GY	-	-	-	-	40	-
硬化促進劑	2PZCNS-PW	1	1	1	1	1	1
(C) 光起始劑	I-651	1	1	1	1	-	1
熱自由基產生劑	Percumyl D	1	1	1	1	1	1
塗佈溶劑	NMP	20	20	-	-	-	-

黏著劑組成物的 5% 重量減少溫度 (曝光後)

藉由旋塗 (2000 rpm/10 s、4000 rpm/20 s) 將黏著劑組成物塗佈於矽晶圓上，對所得的塗膜層壓經脫模處理的 PET 膜，藉由高精度平行曝光機 (ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」(商品名)) 以 1000 mJ/cm^2 進行曝光。對曝光後的黏著劑組成物使用熱重/熱示差同步分析儀 (SII 奈米技術公司製造，商品名「TG/DTA6300」) 於升

溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、氮氣流 ($400\text{ ml}/\text{min}$) 的條件下測定 5% 重量減少溫度。

黏著劑組成物的 5% 重量減少溫度 (硬化後)

將與上述方法同樣地獲得的曝光後的黏著劑組成物於烘箱中於 120°C 加熱 1 小時、繼而於 180°C 加熱 3 小時，藉此使其硬化，對所得的硬化後的黏著劑組成物於與上述相同的條件下測定 5% 重量減少溫度。

黏度

使用東京計器製造所製造的 EHD 型旋轉黏度計對黏著劑組成物的於 25°C 的黏度進行測定。

膜厚

藉由旋塗 ($2000\text{ rpm}/10\text{ s}$ 、 $4000\text{ rpm}/20\text{ s}$) 將黏著劑組成物塗佈於矽晶圓上，對所得的塗膜 (黏著劑層) 層壓經脫模處理的 PET 膜，藉由高精度平行曝光機 (ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」(商品名)) 以 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 進行曝光。其後，使用表面粗糙度測定器 (小阪研究所製造) 對黏著劑層的膜厚進行測定。

熱壓接性 (剪切黏著強度)

藉由旋塗 ($2000\text{ rpm}/10\text{ s}$ 、 $4000\text{ rpm}/20\text{ s}$) 將黏著劑組成物塗佈於矽晶圓上，對所得的塗膜層壓經脫模處理的 PET 膜，藉由高精度平行曝光機 (ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」(商品名)) 以 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 進行曝光。其後，自矽晶圓切出 $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 見方的矽晶片。將所切出的附黏著劑層的矽晶片載置於預先準備的 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$

見方的矽晶片上，一邊以 100 gf 加壓，一邊加熱至 120°C 並且壓接 2 秒鐘。其後，於烘箱中於 120°C 加熱 1 小時、繼而於 180°C 加熱 3 小時，獲得矽晶片彼此黏著的樣品。對所得的樣品使用剪切黏著力試驗機「Dage-4000」（商品名）測定於室溫及於 260°C 的剪切黏著力。將所得的測定值作為剪切黏著強度的值。

黏著強度（表面黏力）

藉由旋塗（2000 rpm/10 s、4000 rpm/20 s）將黏著劑組成物塗佈於矽晶圓上，對所得的塗膜（黏著劑層）層壓經脫模處理的 PET 膜，藉由高精度平行曝光機（ORC 製作所製造，「EXM-1172-B- ∞ 」（商品名））以 1000 mJ/cm² 進行曝光。其後，使用 Rhesca 公司製造的探針黏性試驗機，於探針直徑為 5.1 mm、剝取速度為 10 mm/s、接觸荷重為 100 gf/cm²、接觸時間為 1 s 的條件下，測定於 30°C 及於 120°C 的黏著劑層表面的黏力。

[表 2]

		實例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
黏度 (mPa·s)		800	550	1200	200	650	800	500	850
膜厚 (μm)		7	5	10	2	6	7	5	7
5%重量減少溫度 (°C)	曝光後	250	240	260	180	250	240	240	220
	熱硬化後	360	350	380	260	360	350	350	300
表面黏力 (gf/cm ²)	30°C	10	40	3	50	30	30	20	20
	120°C	250	400	200	>500	400	400	350	350
剪切黏著強度 (MPa)	25°C	>10	>10	>10	8	7	>10	>10	>10
	260°C	1.4	1.0	1.2	0.30	0.20	0.35	0.70	0.70

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
黏度 (mPa·s)		150	100	1000	1000	650	950
膜厚 (μm)		2	2	10	9	5	9
5%重量減少溫度 (°C)	曝光後	<150	<150	280	280	160	240
	熱硬化後	-	-	350	350	260	260
表面黏力 (gf/cm ²)	30°C	280	>500	1.2	1.5	>500	25
	120°C	>500	>500	1.5	1.8	>500	250
剪切黏著強度 (MPa)	25°C	剝離	剝離	0.5	剝離	剝離	2.5
	260°C	剝離	剝離	<0.10	剝離	剝離	<0.10

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 2 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 3 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 4 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 5 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 6 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 7 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 8 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 9 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 10 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 11 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

圖 12 是表示半導體裝置的製造方法的一實施形態的示意圖。

【主要元件符號說明】

1：半導體晶圓

- 2：半導體晶片
- 4：膠帶（背面研磨膠帶）
- 5：黏著劑組成物（黏著劑層）
- 6：膠帶（切割膠帶）
- 7：支撐部件
- 8：研磨裝置
- 9：曝光裝置
- 10：晶圓環
- 11：切割刀
- 12：固晶裝置
- 14：熱盤
- 16：導線
- 17：密封材
- 20：箱
- 21：夾具
- 100：半導體裝置
- D：切割線
- S1：半導體晶圓的電路面
- S2：半導體晶圓的背面

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99138872

※ 申請日期： 99.11.11

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

黏著劑組成物、使用該組成物的半導體裝置及其製造方法

ADHESIVE COMPOSITION, SEMICONDUCTOR
DEVICE USING THE COMPOSITION AND FABRICATING
METHOD THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明提供一種黏著劑組成物，該黏著劑組成物含有放射線聚合性化合物、光起始劑及熱硬化性樹脂，用於將半導體晶片黏著。於藉由光照射使形成黏著劑層的黏著劑組成物進行了 B-階段化時，黏著劑層表面的黏力於 30°C 為 200 gf/cm² 以下，於 120°C 為 200 gf/cm² 以上。

三、英文發明摘要：

An adhesive composition is provided. The adhesive composition for adhering semiconductor chip includes a radiation polymerizable compound, a photoinitiator and a thermosetting resin. When the adhesive layer is at B-stage by irradiating light, the adhesion force of adhesive layer is equal to and less than 200 gf/cm² at 30°C, and is equal to and larger than 200 gf/cm² at 120°C.

七、申請專利範圍：

1. 一種黏著劑組成物，含有放射線聚合性化合物、光起始劑及熱硬化性樹脂，用於黏著半導體晶片，並且

藉由光照射使形成黏著劑層的上述黏著劑組成物進行了 B-階段化時，上述黏著劑層表面的黏力於 30°C 為 200 gf/cm² 以下，於 120°C 為 200 gf/cm² 以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，其藉由光照射進行了 B-階段化時的 5% 重量減少溫度為 150°C 以上。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，其藉由光照射進行 B-階段化前的於 25°C 的黏度為 10 mPa·s～30000 mPa·s。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，其中於藉由上述黏著劑組成物將半導體晶片黏著於被黏著體時，上述半導體晶片與上述被黏著體的剪切黏著強度於 260°C 為 0.2 MPa 以上。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，其藉由光照射進行 B-階段化後，進一步藉由加熱而硬化時的 5% 重量減少溫度為 260°C 以上。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，其中上述放射線聚合性化合物包含單官能(甲基)丙烯酸酯。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組成物，其包含具有醯亞胺基的化合物。

8. 如申請專利範圍第 6 項所述之黏著劑組成物，其中

上述單官能(甲基)丙烯酸酯包含具有醯亞胺基的(甲基)丙烯酸酯。

9. 一種半導體裝置的製造方法，包括以下步驟：

於半導體晶圓的背面上塗佈如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述之黏著劑組成物的步驟；

藉由光照射使所塗佈的上述黏著劑組成物進行 B-階段化的步驟；

將上述半導體晶圓與經 B-階段化的上述黏著劑組成物一起切斷，切分成多個半導體晶片的步驟；以及

將上述黏著劑組成物夾持於上述半導體晶片與支撐部件之間或上述半導體晶片與其他半導體晶片之間並進行壓接，藉此加以黏著的步驟。

10. 一種半導體裝置，其可藉由如申請專利範圍第 9 項所述之製造方法而獲得。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 4

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

5：黏著劑組成物（黏著劑層）

9：曝光裝置

20：箱

21：夾具

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無