

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4900244号
(P4900244)

(45) 発行日 平成24年3月21日(2012.3.21)

(24) 登録日 平成24年1月13日(2012.1.13)

(51) Int.Cl.	F I	
C O 8 G 73/10 (2006.01)	C O 8 G 73/10	
C O 8 G 73/16 (2006.01)	C O 8 G 73/16	
C O 8 J 5/18 (2006.01)	C O 8 J 5/18	
C O 8 L 79/08 (2006.01)	C O 8 L 79/08	
C O 9 J 7/02 (2006.01)	C O 9 J 7/02	Z
請求項の数 21 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-526017 (P2007-526017)	(73) 特許権者	000004455
(86) (22) 出願日	平成18年7月18日 (2006.7.18)		日立化成工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/314185		東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02007/010902	(74) 代理人	100083806
(87) 国際公開日	平成19年1月25日 (2007.1.25)		弁理士 三好 秀和
審査請求日	平成20年1月16日 (2008.1.16)	(72) 発明者	楢岡 聖秀
(31) 優先権主張番号	特願2005-209920 (P2005-209920)		千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社 五井事業所内
(32) 優先日	平成17年7月20日 (2005.7.20)	(72) 発明者	河合 紀安
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社 五井事業所内
(31) 優先権主張番号	特願2005-251907 (P2005-251907)	(72) 発明者	田辺 義行
(32) 優先日	平成17年8月31日 (2005.8.31)		千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社 五井事業所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 半導体用熱可塑性樹脂組成物、これを用いた接着フィルム、リードフレーム、半導体装置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】

1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、3 - (3' - (3'' - アミノフェノキシ)フェニル)アミノ - 1 - (3' - (3'' - アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、および3, 3' - ビス(3'' - アミノフェノキシ)ジフェニルエーテルを含む芳香族ジアミン混合物(A)を含むアミン成分と、酸成分(C)とを反応させて得られる熱可塑性樹脂を含む、半導体用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】

前記芳香族ジアミン混合物(A)が、該混合物(A)100重量%に対して、前記3 - (3' - (3'' - アミノフェノキシ)フェニル)アミノ - 1 - (3' - (3'' - アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼンを0.01~50重量%、前記3, 3' - ビス(3'' - アミノフェノキシ)ジフェニルエーテルを10重量%未満含む、請求項1に記載の半導体用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】

前記アミン成分が、さらにシロキサンジアミン(B)を含む、請求項1に記載の半導体用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】

前記アミン成分が、該アミン成分100mol%に対して、前記シロキサンジアミン(B)を0.01~80mol%含む、請求項3に記載の半導体用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】

10

20

前記酸成分（Ｃ）が無水トリメリット酸モノクロライドである、請求項１に記載の半導体用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項６】

さらにカップリング剤を、前記熱可塑性樹脂１００重量部に対して０．１～５０．０重量部含む、請求項１に記載の半導体用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項７】

支持フィルム、および

前記支持フィルムの片面または両面に形成され、請求項１に記載の半導体用熱可塑性樹脂組成物からなる接着剤層、
を有する半導体用接着フィルム。

10

【請求項８】

前記接着剤層の水に対する接触角が５０～８０度である、請求項７に記載の半導体用接着フィルム。

【請求項９】

前記接着剤層のガラス転移温度が１５０～２５０である、請求項７に記載の半導体用接着フィルム。

【請求項１０】

前記接着剤層が５重量％減少する温度が３００以上である、請求項７に記載の半導体用接着フィルム。

【請求項１１】

20

前記支持フィルムの材質が、ポリイミド、ポリアミド、ポリサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトンからなる群から選ばれる、請求項７に記載の半導体用接着フィルム。

【請求項１２】

前記支持フィルムの厚さが５～２００μｍで、前記接着剤層の厚さが１～７５μｍである、請求項７に記載の半導体用接着フィルム。

【請求項１３】

前記支持フィルムの片面に、前記接着剤層が形成されており、その反対面に２３０における弾性率が１０ＭＰａ以上の接着性を有しない樹脂層が形成されている、請求項７に記載の半導体用接着フィルム。

30

【請求項１４】

請求項７に記載の半導体用接着フィルムをリードフレームに貼付けてなる接着フィルム付きリードフレーム。

【請求項１５】

請求項７に記載の半導体用接着フィルムを用いてリードフレームと半導体素子を接着してなる半導体装置。

【請求項１６】

インナーリード及びダイパッドを有するリードフレーム、

40

前記リードフレームの一方の面に接着された請求項７に記載の半導体用接着フィルム、

前記リードフレームの他方の面の前記ダイパッド上に接着された半導体素子、

前記半導体素子と前記インナーリードとを接続するワイヤ、並びに

前記リードフレームの他方の面、前記半導体素子及び前記ワイヤを封止する封止材層、
を備える接着フィルム付き半導体装置。

【請求項１７】

前記ダイパッドと前記半導体素子が請求項７に記載の半導体用接着フィルムの接着剤層を介して接着されている請求項１６記載の接着フィルム付き半導体装置。

【請求項１８】

請求項１６に記載の接着フィルム付き半導体装置から半導体用接着フィルムを剥離して

50

得られる半導体装置。

【請求項 19】

インナーリード及びダイパッドを有するリードフレームの一方の面に、請求項 7 に記載の半導体用接着フィルムを貼り付ける工程、

前記リードフレームの他方の面のダイパッド上に半導体素子を接着する工程、

ワイヤボンディングにより前記半導体素子と前記インナーリードとをワイヤで接続する工程、

前記リードフレームの他方の面、前記半導体素子及び前記ワイヤを封止材で封止する工程、並びに、

前記半導体用接着フィルムを前記リードフレームの一方の面及び前記封止材から剥離する工程、

を有する半導体装置の製造方法。

【請求項 20】

前記リードフレームがダイパッド及びインナーリードを各々有する複数のパターンからなり、前記封止する工程後又は前記半導体用接着フィルムを剥離する工程の後に、該リードフレームを分割することにより、各々 1 個の半導体素子を有する複数の半導体装置を得る工程を含む請求項 19 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 21】

前記ダイパッドと半導体素子の接着を、請求項 7 に記載の半導体用接着フィルムを用いて行う請求項 19 記載の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、エレクトロニクス用途における半導体実装材料として好適な熱可塑性樹脂組成物、半導体用接着フィルム及び半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子の高機能高密度化と高密度実装に対応した実装方式が幾つか提案されている。その中で、ダイ・パッドのないリードフレームの上に半導体チップを載せる C O L (チップ・オン・リード) と半導体チップの上にリードを載せる L O C (リード・オン・チップ) の二つの構造がある。

【0003】

これらの構造において、リードフレームと半導体素子を接着する材料としては、エポキシ系、アクリル系をベースとしたペースト状の接着剤や耐熱性基材に接着剤を塗布したものが一般的に使用されている。しかし、これらの接着材料を硬化させるには、長時間、高温で加熱する必要があるため、生産性がよいとはいえない。また、吸湿性が比較的高いため、半導体パッケージの信頼性が低下し易いなどの問題もある。

【0004】

このような問題点を解決するために、長時間の加熱硬化を必要としない、ポリイミド系樹脂からなる半導体用接着フィルムを用いて生産性を高める方法がある(例えば、日本国特開 5 - 105850 号公報参照)。しかし、この方法による場合には、極めて高温で接着加工を行う必要があるため、半導体素子に熱損傷を与える可能性が大きい。一方、ポリイミド系樹脂のガラス転移温度を下げることで、接着加工時の温度を低下させることはできるが、この場合、ポリイミド樹脂の耐熱性も同時に低下してしまうため、接着時にボイドが発生し易くなり、結果として接着力までも低下してしまう。さらに、半導体パッケージの製造工程時におけるワイヤボンディング性や耐リフロー性などにも悪影響を及ぼす可能性が生じ、その結果、半導体パッケージの信頼性が低下するという問題も挙げられる。

【0005】

また、近年の、半導体パッケージのさらなる高密度化、小面積化、薄型化等の要求に対応するために、パッケージの片面(半導体素子側)のみを封止し、裏面に露出しているリ

10

20

30

40

50

ードフレームを外部接続端子として用いる構造のパッケージが開発されている。この構造のパッケージはリードフレームが封止樹脂から突出していないので、小面積化及び薄型化を図れるが、封止時にリードフレーム裏面に封止樹脂がまわり込むなどの不具合が起きやすい。これに対して、発明者らは、予め裏面に露出したリードフレームを接着フィルムにより保護し、封止後にこれを引き剥がすことで上記の不具合を防ぐことができることを見出したが、近年、リードフレーム表面に有機膜を被覆する等の様々な表面処理が施されるようになった結果、上記接着フィルムとリードフレーム界面の接着力の低下が問題になっていた。

【発明の開示】

【0006】

10

上記を鑑みて、本発明は、従来のポリイミド系樹脂を用いた接着フィルムよりも低い接着加工温度でボイドを発生させることなく、リードフレームと半導体チップを強固に接着させることが可能であり、また、リードフレーム露出面の保護用途としても使用することができる半導体用接着フィルムおよびその接着剤層となる半導体用熱可塑性樹脂組成物、ならびに当該接着フィルム付きリードフレーム、半導体装置および半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のジアミンを含むアミン成分と、酸成分とを反応させて得られる熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物からなる接着フィルム（接着剤層）により上記課題を解決できることを見出し、本発明を為すに至った。

20

【0008】

すなわち、本発明は、下記（１）～（２１）に記載の事項をその特徴とするものである。

【0009】

（１）１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、３－（３’－（３”－アミノフェノキシ）フェニル）アミノ－１－（３’－（３”－アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、および３，３’－ビス（３”－アミノフェノキシ）ジフェニルエーテルを含む芳香族ジアミン混合物（Ａ）を含むアミン成分と、酸成分（Ｃ）とを反応させて得られる熱可塑性樹脂を含む、半導体用熱可塑性樹脂組成物。

【0010】

30

（２）前記芳香族ジアミン混合物（Ａ）が、該混合物（Ａ）１００重量％に対して、前記３－（３’－（３”－アミノフェノキシ）フェニル）アミノ－１－（３’－（３”－アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼンを０．０１～５０重量％、前記３，３’－ビス（３”－アミノフェノキシ）ジフェニルエーテルを１０重量％未満含む、上記（１）に記載の半導体用熱可塑性樹脂組成物。

【0011】

（３）前記アミン成分が、さらにシロキサンジアミン（Ｂ）を含む、上記（１）に記載の半導体用熱可塑性樹脂組成物。

【0012】

（４）前記アミン成分が、該アミン成分１００ｍｏｌ％に対して、前記シロキサンジアミン（Ｂ）を０．０１～８０ｍｏｌ％含む、上記（３）に記載の半導体用熱可塑性樹脂組成物。

40

【0013】

（５）前記酸成分（Ｃ）が無水トリメリット酸モノクロライドである、上記（１）に記載の半導体用熱可塑性樹脂組成物。

【0014】

（６）さらにカップリング剤を、前記熱可塑性樹脂１００重量部に対して０．１～５０．０重量部含む、上記（１）に記載の半導体用熱可塑性樹脂組成物。

【0015】

（７）支持フィルム、および前記支持フィルムの片面または両面に形成され、上記（１）

50

）に記載の半導体用熱可塑性樹脂組成物からなる接着剤層、を有する半導体用接着フィルム。

【0016】

（8）前記接着剤層の水に対する接触角が50～80度である、上記（7）に記載の半導体用接着フィルム。

【0017】

（9）前記接着剤層のガラス転移温度が150～250である、上記（7）に記載の半導体用接着フィルム。

【0018】

（10）前記接着剤層が5重量%減少する温度が300以上である、上記（7）に記載の半導体用接着フィルム。

10

【0019】

（11）前記支持フィルムの材質が、ポリイミド、ポリアミド、ポリサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトンからなる群から選ばれる、上記（7）に記載の半導体用接着フィルム。

【0020】

（12）前記支持フィルムの厚さが5～200μmで、前記接着剤層の厚さが1～75μmである、上記（7）に記載の半導体用接着フィルム。

20

【0021】

（13）前記支持フィルムの片面に、前記接着剤層が形成されており、その反対面に230における弾性率が10MPa以上の接着性を有しない樹脂層が形成されている、上記（7）に記載の半導体用接着フィルム。

【0022】

（14）上記（7）に記載の半導体用接着フィルムをリードフレームに貼付けてなる接着フィルム付きリードフレーム。

【0023】

（15）上記（7）に記載の半導体用接着フィルムを用いてリードフレームと半導体素子を接着してなる半導体装置。

30

【0024】

（16）インナーリード及びダイパッドを有するリードフレーム、前記リードフレームの一方の面に接着された上記（7）に記載の半導体用接着フィルム、前記リードフレームの他方の面の前記ダイパッド上に接着された半導体素子、前記半導体素子と前記インナーリードとを接続するワイヤ、並びに前記リードフレームの他方の面、前記半導体素子及び前記ワイヤを封止する封止材層、を備える接着フィルム付き半導体装置。

【0025】

（17）前記ダイパッドと前記半導体素子が上記（7）に記載の半導体用接着フィルムの接着剤層を介して接着されている上記（16）記載の接着フィルム付き半導体装置。

【0026】

（18）上記（16）に記載の接着フィルム付き半導体装置から半導体用接着フィルムを剥離して得られる半導体装置。

40

【0027】

（19）インナーリード及びダイパッドを有するリードフレームの一方の面に、上記（7）に記載の半導体用接着フィルムを貼り付ける工程、前記リードフレームの他方の面のダイパッド上に半導体素子を接着する工程、ワイヤボンディングにより前記半導体素子と前記インナーリードとをワイヤで接続する工程、前記リードフレームの他方の面、前記半導体素子及び前記ワイヤを封止材で封止する工程、並びに、前記半導体用接着フィルムを前記リードフレームの一方の面及び前記封止材から剥離する工程、を有する半導体装置の製造方法。

50

【0028】

(20) 前記リードフレームがダイパッド及びインナーリードを各々有する複数のパターンからなり、前記封止する工程後又は前記半導体用接着フィルムを剥離する工程の後に、該リードフレームを分割することにより、各々1個の半導体素子を有する複数の半導体装置を得る工程を含む上記(19)記載の半導体装置の製造方法。

【0029】

(21) 前記ダイパッドと半導体素子の接着を、上記(7)に記載の半導体用接着フィルムを用いて行う上記(19)記載の半導体装置の製造方法。

【0030】

本発明の半導体用熱可塑性樹脂組成物およびこれを用いた半導体用接着フィルムによれば、従来のポリイミド系樹脂を用いた接着フィルムよりも低い接着加工温度で、ボイドを発生させることなく、リードフレームと半導体チップを強固に接着させることが可能となる。また、本発明の接着フィルムを用いた接着フィルム付きリードフレームおよび半導体装置は、ワイヤボンディング性、耐リフロー性、信頼性に優れる。

10

【0031】

また、本発明の半導体用接着フィルムは、各種表面処理が施されたリードフレームの露出面を保護する用途にも好適であり、裏面に露出したリードフレームを外部接続端子として用いる構造を有する、高密度化、小面積化、薄型化の点で優れた半導体装置を高い作業性と生産性で製造することが可能である。

【0032】

20

従って、本発明の半導体用熱可塑性樹脂組成物は、マイクロエレクトロニクス材料や半導体実装材料として極めて利用価値が高いといえる。

【0033】

なお、本出願は、同出願人により先にされた日本国特許出願、すなわち、2005-209920(出願日2005年7月20日)および2005-251907(出願日2005年8月31日)に基づく優先権主張を伴うものであって、これらの明細書を参照のためにここに組み込むものとする。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】図1は、本発明の半導体用接着フィルムの一実施態様を示す断面図である。(a)は、支持フィルムの両面に接着剤層を積層した例であり、(b)は、支持フィルムの片面に接着剤層を積層した例である。

30

【図2】図2は、本発明の半導体用接着フィルムの一実施態様を示す断面図である。

【図3】図3は、リードフレームの露出面を保護するために本発明の半導体用接着フィルムを裏面に備えた半導体装置の一実施態様を示す断面図である。

【図4】図4は、図3における本発明の半導体用接着フィルムを剥離し、分割して作製された半導体装置の一実施態様を示す断面図である。

【図5】図5は、本発明の半導体用接着フィルムにより半導体素子とリードフレームを接着した半導体装置の一実施態様を示す断面図である。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0035】

(本発明の半導体用熱可塑性樹脂組成物)

本発明の半導体用熱可塑性樹脂組成物は、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3-(3'-(3"-アミノフェノキシ)フェニル)アミノ-1-(3'-(3"-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、および3,3'-ビス(3"-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテルを含む芳香族ジアミン混合物(A)を含むアミン成分と酸成分(C)を反応させて得られる熱可塑性樹脂を含むことをその特徴とするものである。

【0036】

上記芳香族ジアミン混合物(A)には、必須成分として、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3-(3'-(3"-アミノフェノキシ)フェニル)アミノ-1-

50

(3' - (3'' - アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、および3, 3' - ビス(3'' - アミノフェノキシ)ジフェニルエーテルが含まれるが、その他の芳香族ジアミンが含まれていてもよい。その他の芳香族ジアミン成分としては、特に限定されないが、例えば、1, 4 - ビス(4 - アミノクミル)ベンゼン(BAP)、1, 3 - ビス(4 - アミノクミル)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(m-APPS)、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等が挙げられ、1種または2種以上併用することができる。

10

【0037】

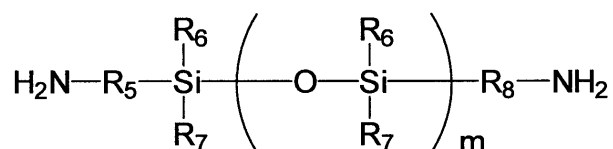
また、上記芳香族ジアミン混合物(A)は、接着強度向上の観点から、上記3 - (3' - (3'' - アミノフェノキシ)フェニル)アミノ - 1 - (3' - (3'' - アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼンを、該芳香族ジアミン混合物(A)100重量%に対して、0.01 ~ 50重量%含むことが好ましく、また、上記3, 3' - ビス(3'' - アミノフェノキシ)ジフェニルエーテルを、該芳香族ジアミン混合物(A)100重量%に対して、10重量%未満含むことが好ましい。

【0038】

また、上記アミン成分として、シロキサンジアミン(B)をさらに加えてもよい。シロキサンジアミン(B)としては、特に限定されないが、例えば、下記一般式

20

【化1】



【0039】

(式中、R₅及びR₈は各々独立に2価の有機基、R₆及びR₇は各々独立に1価の有機基であり、mは1 ~ 100の整数である。)

で表されるシロキサンジアミンが挙げられる。

30

【0040】

上記一般式中のR₅及びR₈としては、それぞれ独立に、例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニレン基、トルイレン基等が挙げられ、R₆及びR₇としては、それぞれ独立に、例えば、メチル基、エチル基、フェニル基等が挙げられ、複数個のR₆及び複数個のR₇はそれぞれ同一であっても異なってもよい。なお、式中のR₅及びR₈がどちらもトリメチレン基であり、R₆及びR₇がどちらもメチル基であるものとしては、LP-7100(式中のmが1)、X-22-161AS(式中のmが10前後)、X-22-161A(式中のmが20前後)、X-22-161B(式中のmが30前後)、X-22-161C(式中のmが50前後)、X-22-161E(式中のmが100前後)などが市販されており(全て、信越化学工業株式会社製、商品名)、これらシロキサンジアミンは1種または2種以上併用することができる。

40

【0041】

また、上記アミン成分は、接着強度向上の観点から、シロキサンジアミン(B)を、該アミン成分100mol%に対して、0.01 ~ 80mol%含むことが好ましい。

【0042】

上記酸成分(C)としては、特に限定されないが、例えば、単核もしくは多核の芳香族ジカルボン酸、芳香族トリカルボン、芳香族テトラカルボン酸、これらの無水物や反応性

50

誘導体などが挙げられる。

【0043】

上記芳香族ジカルボン酸としては、芳香環に2つのカルボキシル基が結合しているものであればよく特に限定されない。もちろん、この芳香環には、アルコキシ、アリルオキシ、ハロゲン等の縮合反応に関与しない置換基が導入されていてもよく、ヘテロ環が導入されていてもよく、アルキレン、酸素、カルボニル基などを介して他の芳香環が導入されていてもよい。より具体的には、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸等を挙げることができる。中でも、テレフタル酸及びイソフタル酸は入手が容易であり、好ましい。また、芳香族ジカルボン酸の反応性誘導体としては、例えば、芳香族ジカルボン酸のジクロライド、ジブロマイド、ジエステル等を挙げることができ、好ましくはテレフタル酸ジクロライド及びイソフタル酸ジクロライドである。

10

【0044】

上記芳香族トリカルボン酸としては、芳香環に結合している3つのカルボキシル基の内の2つが隣接炭素原子に結合しているものであればよく、特に限定されない。もちろん、この芳香環には、アルコキシ、アリルオキシ、ハロゲン等の縮合反応に関与しない置換基が導入されていてもよく、ヘテロ環が導入されていてもよく、アルキレン、酸素、カルボニル基などを介して他の芳香環が導入されていてもよい。より具体的には、例えば、トリメリット酸、3,3',4'-ベンゾフェノントリカルボン酸、2,3,4'-ジフェニルトリカルボン酸、2,3,6-ピリジントリカルボン酸、3,4,4'-ベンズアニリドトリカルボン酸、1,4,5-ナフタレントリカルボン酸、2'-メトキシ-3,4,4'-ジフェニルエーテルトリカルボン酸、2'-クロロベンズアニリド-3,4,4'-トリカルボン酸等を挙げることができる。また、芳香族トリカルボン酸の反応性誘導体としては、例えば、芳香族トリカルボン酸の酸無水物、ハライド、エステル、アミド、アンモニウム塩等があり、これらの例としては、トリメリット酸無水物、トリメリット酸無水物モノクロライド、1,4-ジカルボキシ-3-N,N-ジメチルカルバモイルベンゼン、1,4-ジカルボメトキシ-3-カルボキシベンゼン、1,4-ジカルボキシ-3-カルボフェノキシベンゼン、2,6-ジカルボキシ-3-カルボメトキシピリジン、1,6-カルボキシ-5-カルバモイルナフタレン、芳香族トリカルボン酸とアンモニア、ジメチルアミン、トリエチルアミン等からなるアンモニウム塩類等を挙げることができ、好ましくは、トリメリット酸無水物及びトリメリット酸無水物モノクロライドである。

20

30

【0045】

上記芳香族テトラカルボン酸としては、芳香環に4つのカルボキシル基が結合しているものであればよく特に限定されない。もちろん、この芳香環には、アルコキシ、アリルオキシ、ハロゲン等の縮合反応に関与しない置換基が導入されていてもよく、ヘテロ環が導入されていてもよく、アルキレン、酸素、カルボニル基などを介して他の芳香環が導入されていてもよい。より具体的には、例えば、ピロメリット酸、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、2,2-ビスフタル酸ヘキサフルオロイソプロピリデン二無水物、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビスフェノールAビストリメリテート二無水物、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビスフタル酸二無水、4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェニルビストリメリテート二無水物、ナフタレントラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビストリメリテート二無水物、デカメチレングリコールビストリメリテート二無水物等が挙げられる。

40

【0046】

50

本発明の半導体用熱可塑性樹脂組成物中に必須成分として含まれる熱可塑性樹脂は、上記（Ａ）成分、必要に応じてさらに（Ｂ）成分を含むアミン成分と、上記（Ｃ）酸成分とを反応させることで得ることができるが、この反応に際しては、公知の、ジアミン成分と酸成分の反応方法をそのまま採用することができ、諸条件についても特に制限されるものではない。

【００４７】

上記熱可塑性樹脂の重量平均分子量は、２００００～１３００００の範囲であることが好ましく、３００００～１０００００の範囲であることがより好ましく、４００００～７００００の範囲であることが特に好ましい。この重量平均分子量が２００００未満の場合、接着加工時に濡れ性が高すぎて、接着強度が低下する傾向があり、さらには、耐熱性、機械的強度が低下し、ボイドの発生や使用される半導体装置の耐リフロークラック性が低下する傾向がある。一方、この重量平均分子量が１３００００を越える場合、濡れ性が低くなるため十分な接着強度を得ることが困難となり、半導体装置製造時の作業性が低下する傾向がある。

10

【００４８】

本発明の半導体用熱可塑性樹脂組成物には、必須成分である上記熱可塑性樹脂の他に、カップリング剤を添加することが好ましい。添加するカップリング剤としては、特に限定されず、例えば、シラン系、チタン系、ジルコン系のカップリング剤等を挙げることができる。樹脂同士の相溶性、界面との密着性を向上させる観点からは、シラン系カップリング剤を用いることが特に好ましい。

20

【００４９】

シラン系カップリング剤としては、例えば、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、２－（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、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。カップリング剤は、前記アミン成分と酸成分（Ｃ）を反応させて得られる熱可塑性樹脂１００重量部に対して、０．１～５０．０重量部添加することが好ましく、０．５～３０．０重量部添加することがより好ましく、１．０～２０．０重量部添加することが特に好ましい。この配合量が０．１重量部未満では、熱安定性が低下する傾向があり、５０．０重量部を超えると接着性が低下する傾向がある。

30

【００５０】

また、本発明の半導体用熱可塑性樹脂組成物には、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、ホウ酸バリウム等の難燃性無機化合物、シリカ、アルミナ、マイカ、酸化チタン、ジルコニア、珪酸カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化ホウ素、銀粉、金粉、銅粉、ニッケル粉などの無機フィラーを、本発明の半導体用熱可塑性樹脂組成物の総量に対して７０重量％以下の割合で含有させてもよい。これら無機フィラーの含有量が７０重量％を越えると接着性が低下する傾向がある。

【００５１】

また、本発明の半導体用熱可塑性樹脂組成物には、上記以外にも、公知の充填剤、安定剤、顔料、界面活性剤、溶剤等を必要に応じ、接着剤としての特性を低下させない程度に添加してもよい。

40

【００５２】

（本発明の半導体用接着フィルム）

本発明の半導体用接着フィルムは、本発明の半導体用熱可塑性樹脂組成物からなる接着剤層が、支持フィルムの片面または両面に形成されたものである。図１には、支持フィルム１の両面に接着剤層２を形成した場合の接着フィルムの断面図（図１（ａ））、および支持フィルム１の片面に接着剤層２を形成した場合の接着フィルムの断面図（図１（ｂ））を示す。

【００５３】

50

上記支持フィルムとしては、特に限定されないが、例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン等の絶縁性耐熱性樹脂フィルムを使用することができる。耐熱性、電気特性等を考慮すると、ポリイミドフィルムが好ましい。

【0054】

また、支持フィルムの材質を、上記した樹脂以外の、銅、アルミニウム、ステンレススティール及びニッケルよりなる群から選ぶこともできる。特に、本発明の接着フィルムをリードフレーム露出面の保護用途として用いる場合には、支持フィルムを上記の金属とすることにより、リードフレームと支持フィルムの線膨張係数が近くなり、接着フィルムをリードフレームに貼り付けた後のリードフレームの反りを低減することができる。一方、樹脂系支持フィルムを用いてリードフレームの反りを低減するためには、支持フィルムの $20 \sim 200$ における線熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-5} /$ 以下であることが好ましく、 $2.5 \times 10^{-5} /$ 以下であることがより好ましく、 $2.0 \times 10^{-5} /$ 以下であることが特に好ましく、樹脂系支持フィルムを 200 で2時間加熱した際の加熱収縮率が 0.15% 以下であることが好ましく、 0.1% 以下であることがより好ましく、 0.05% 以下であることが特に好ましい。また、耐熱性の観点から、樹脂系支持フィルムのガラス転移温度は、 200 以上であることが好ましく、 250 以上であることがより好ましい。このような耐熱性樹脂フィルムを支持フィルムとして用いることにより、接着工程、ワイヤボンディング工程、封止工程、引き剥がし工程などの熱の加わる工程において、支持フィルムが軟化せず、効率よく作業を行うことができる。なお、支持フィルムのガラス転移温度は、支持フィルムを熱機械的分析装置（例えば、セイコー電子工業製、TMA-120）により、昇温速度 10 / 分、荷重 10 gの引っ張りモードで測定することができる。

【0055】

また、支持フィルムの厚さは、特に限定されないが、強度や反り等を考慮すると、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $20 \sim 75 \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましく、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲であることが特に好ましい。

【0056】

また、支持フィルムは、その表面が、サンドマット加工、化学処理、プラズマ処理、コロナ処理等により処理されていることが好ましい。特に、支持フィルムと接着剤層の密着性を考慮すると、プラズマ処理または化学処理が好ましい。

【0057】

支持フィルム上に接着剤層を形成する方法としては、特に制限はないが、例えば、接着剤層となる本発明の樹脂組成物を有機溶剤に溶解して作製した接着剤ワニスを支持フィルムの片面または両面上に塗工した後、加熱処理して溶剤を除去することで形成することができる。

【0058】

上記有機溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、m-クレゾール、ピリジン、シクロヘキサノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチルセロソルブアセテート、トルエン等が挙げられ、これらは単独または、2種類以上組み合わせて使用することができる。

【0059】

上記接着剤ワニスを塗工する方法は、特に制限はないが、例えば、ロールコート、リバースロールコート、グラビアコート、バーコート、コンマコート等の公知の方法により行うことができる。

【0060】

支持フィルム上に形成される接着剤層の厚さとしては、 $1 \sim 75 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましく、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であることが特に好ましい。接着剤層の厚さが $1 \mu\text{m}$ 未満では、接着性に劣り、 $75 \mu\text{m}$ を超えると、生産性に劣る。

【0061】

また、本発明の接着フィルムをリードフレーム露出面の保護用途として用いる場合には、特に、その接着剤層の、水に対する接触角が $50 \sim 80$ 度、ガラス転移温度が $150 \sim 250$ 、重量が5重量%減少する温度が 300 以上であることが望ましく、その層構成は、図2に示すように、溶剤除去時の接着剤層の体積減少に起因する半導体用接着フィルムのカールを相殺するために、支持フィルム11の片面に上記接着剤層12が形成され、その反対面に高温で軟化しにくい樹脂層13が形成されていることが好ましい。

【0062】

上記接着剤層の水に対する接触角は、より好ましくは $60 \sim 80$ 度であり、特に好ましくは 65 度 ~ 80 度である。水に対する接触角が 80 度を超えると封止樹脂材との接着力が増大し、フィルムを引き剥がすことが困難となる傾向がある。一方、水に対する接触角が 50 度を下回ると、リードフレームに対する接着力が不十分になる恐れが生じる。接着剤層の水に対する接触角は、上記アミン成分と酸成分の構造に影響され、特にアミン成分の構造に影響される。本発明では、アミン成分として1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン等を用いることによって接触角を $50 \sim 80$ 度の範囲に調整し、フィルムの封止材からの引き剥がし性やリードフレームに対する接着力を両立させている。なお、本発明において、上記接着剤層の水に対する接触角はJIS R3257に準じて、水滴量 $4 \mu\text{l}$ 、測定温度 25 、測定時間は水滴を試験片上に静置してから 10 秒以内の条件下において、接触角計(例えば、協和界面科学製)を用いて測定される。

【0063】

また、上記接着剤層のガラス転移温度は、より好ましくは $150 \sim 200$ である。ガラス転移温度が 150 未満の場合、リードフレーム及び封止樹脂材から引き剥がした際、接着剤層と支持フィルムの界面で剥離が生じたり、接着剤層が凝集破壊しやすい傾向がある。また、リードフレーム及び封止材に接着剤が残留しやすく、また、ワイヤボンディング工程での熱によって接着剤層が軟化し、ワイヤの接合不良が生じやすい傾向がある。さらには、封止工程での熱によって接着剤層が軟化し、リードフレームと接着剤層間に封止材が入り込むなどの不具合が起きやすい傾向がある。また、ガラス転移温度が 250 を超える場合、接着時に接着剤層が十分軟化せず、リードフレームとの 90 度ピール強度が低下しやすい傾向がある。なお、接着剤層のガラス転移温度は、接着剤層の単層フィルムを熱機械的分析装置(例えば、セイコー電子工業製、TMA-120)により、昇温速度 10 /分、荷重 10 g の引っ張りモードで測定される。

【0064】

また、上記接着剤層の重量が5重量%減少する温度は、より好ましくは 350 以上であり、特に好ましくは 400 以上である。接着剤層の重量が5重量%減少する温度が 300 未満の場合には、リードフレームに接着フィルムを接着する際の熱やワイヤボンディング工程での熱でアウトガスが生じ、リードフレームやワイヤを汚染しやすい傾向がある。なお、接着剤層が5重量%減少する温度は、示差熱天秤(例えば、セイコー電子工業製、TG/DTA220)を用い、測定開始温度 30 、昇温速度 10 /分で測定される。

【0065】

また、上記接着フィルムの層構成は、支持フィルムの片面に接着性を有する上記接着剤層が形成され、その反対面に 230 における弾性率が 10 MPa 以上の接着性を有しない樹脂層が形成されていることがより好ましい。上記接着性を有しない樹脂層の 230 での弾性率は、 10 MPa 以上であることが好ましく、 100 MPa 以上であることがより好ましく、 1000 MPa 以上であることがさらに好ましい。樹脂層の 230 での弾性率が 10 MPa 未満の場合、ワイヤボンディングなどの熱の加わる工程で軟化しやすく、金型やジグに貼り付きやすい傾向がある。また、この弾性率の上限は、 2000 MPa 以

下であることが好ましく、1500MPa以下であることがより好ましい。尚、樹脂層の230における弾性率は、動的粘弾性測定装置、DVE RHEOSPECTOLER（レオロジ社製）を用いて、昇温速度2 /分、測定周波数10Hzの引張モードによって測定することができる。

【0066】

また、上記接着性を有しない樹脂層の金型やジグに対する接着力は、工程上、金型やジグに張り付かない程度に低ければ特に制限はないが、当該樹脂層と金型やジグとの、25における90度ピール強度が5N/m未満であることが好ましく、1N/m未満であることがより好ましい。このピール強度は、例えば、真鍮製の金型に温度250、圧力8MPaで10秒間圧着した後に測定する。また、上記接着性を有しない樹脂層のガラス転移温度は、接着工程、ワイヤボンディング工程、封止工程、引き剥がし工程などで軟化しにくく、金型やジグに貼り付きにくくするため、150以上であることが好ましく、200以上であることがより好ましく、250以上であることがさらに好ましい。なお、このガラス転移温度の上限は、350以下であることが好ましく、300以下であることがより好ましい。

【0067】

上記接着性を有しない樹脂層の形成に用いられる樹脂としては、特に制限はなく、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂のいずれも用いることができる。熱可塑性樹脂の組成は、特に制限はないが、アミド基、エステル基、イミド基又はエーテル基を有する熱可塑性樹脂が好ましい。特に、前述したアミン成分1モルと酸成分0.95～1.05モルを反応させて得られる芳香族ポリエーテルアミドイミドが好ましく、前述したアミン成分1モルと酸成分0.98～1.02モルを反応させて得られる芳香族ポリエーテルアミドイミドがより好ましい。また、熱硬化性樹脂の組成も特に制限はないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂（例えば、ビス（4-マレイミドフェニル）メタンをモノマーとするビスマレイミド樹脂）などが好ましい。また、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を組み合わせて用いることもできる。熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を組み合わせる場合、熱可塑性樹脂100重量部に対し、熱硬化性樹脂5～100重量部とすることが好ましく、20～70重量部とすることがより好ましい。

【0068】

また、上記接着性を有しない樹脂層には、必要に応じて、セラミック粉、ガラス粉、銀粉、銅粉、樹脂粒子、ゴム粒子等のフィラーやカップリング剤を添加してもよい。フィラーを添加する場合、その添加量は、当該樹脂層中の樹脂成分100重量部に対して1～30重量部とすることが好ましく、5～15重量部とすることがより好ましい。カップリング剤の添加量は、当該樹脂層中の樹脂成分100重量部に対して1～20重量部とすることが好ましく、5～15重量部とすることがより好ましい。

【0069】

また、上記接着性を有しない樹脂層を支持フィルム上に形成する方法としては、特に制限はないが、前述した接着剤層の形成方法と同様にして行うことができる。なお、当該樹脂層を形成する樹脂として熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の組合せを用いる場合は、ワニス塗工後の加熱処理によって熱硬化性樹脂を硬化させ、当該樹脂層の弾性率を10MPa以上にしてもよい。

【0070】

（本発明の接着フィルム付きリードフレーム）

本発明の接着フィルム付きリードフレームは、本発明の半導体用接着フィルムをインナーリード、アウターリード、ダイパッド等が形成されたリードフレームに貼付けてなることをその特徴とするものであり、より具体的には、本発明の半導体用接着フィルムを半導体素子とリードフレームの接着に用いる場合には、当該接着フィルムをリードフレームのダイパッド部に、本発明の半導体用接着フィルムをリードフレームの露出面（裏面）保護のために用いる場合には、当該接着フィルムをリードフレームの、樹脂封止されない面に接着したものである。もちろん、これらの場合を同時に適用したものであってもよい。

【0071】

上記リードフレームの材質は、特に制限はないが、例えば、42アロイなどの鉄系合金、又は銅や銅系合金などを用いることができる。また、銅や銅系合金のリードフレームの表面には、パラジウム、金、銀などを被覆することもできる。さらには封止材、接着フィルムやダイボンドペーストとの密着力を向上させるために有機成分を被覆することもできる。信頼性向上の観点から銅に有機成分を被覆したものが最も好ましい。

【0072】

また、接着フィルムを貼り付ける方法や条件は、公知の方法、条件によればよく、特に限定されないが、例えば、リードフレームへの半導体用接着フィルムの接着圧力は、0.5～30MPaの間が好ましく、1～20MPaがより好ましく、3～10MPaがさらに好ましい。接着圧力が0.5MPa未満の場合、接着剤層とリードフレームとの90度ピール強度が低下する傾向にあり、30MPaを超えると、リードフレームが破損しやすい傾向にある。また、圧力を加える前に、5～60秒程度の予備加熱を行うことが好ましい。また、接着時間（加圧時間）は、0.1～60秒の間が好ましく、1～30秒がより好ましく、3～10秒がさらに好ましい。接着時間が0.1秒未満の場合、接着剤層とリードフレームとの90度ピール強度が低下しやすい傾向にあり、60秒を超えると、作業性と生産性が低下しやすい傾向にある。また、接着温度は150～300の間であることが好ましく、180～250がより好ましく、200～250がさらに好ましい。接着温度が150未満の場合、リードフレームと接着剤層との90度ピール強度が低下する傾向にあり、300を超えると、リードフレームが劣化する傾向にある。

【0073】

また、本発明の半導体用接着フィルムの接着剤層とリードフレーム界面の25における90度ピール強度、ならびに当該接着剤層と封止材界面の25における90度ピール強度は、共に10～1000N/mの範囲内であることが好ましく、10～500N/mの範囲内であることがより好ましい。これらピール強度が10N/m未満であると、接着後から樹脂封止までの工程において接着フィルムが剥がれてしまう恐れがあり、また、ピール強度が1000N/mを越えると、接着フィルムをリードフレーム露出面の保護用途として用いた場合に、樹脂封止後に接着フィルムを剥離し難くなり、リードフレームや封止材に接着フィルムの接着剤層が残留したり、接着フィルムが裂ける等の不具合が生じやすくなる。なお、本発明において、接着剤層とリードフレームとの、25における90度ピール強度は、JIS Z0237の90度引き剥がし法に準じて、リードフレームに対して半導体用接着フィルムを90度方向に引き剥がして測定する。具体的には、25において、毎分270～330mm、好ましくは毎分300mmの速さで半導体用接着フィルムを引きはがす際の90度ピール強度を、90度剥離試験機（テスト産業製）を用いて測定する。

【0074】

（本発明の半導体装置）

本発明の半導体装置は、リードフレーム（ダイパッド）と半導体素子を本発明の半導体用接着フィルムの接着剤層により接着してなることをその特徴とするものである。より具体的には、本発明の半導体装置は、例えば、接着剤層が支持フィルムの片面に形成されている本発明の接着フィルムを、打ち抜き金型等を用いて所定の大きさに打ち抜くか、または切り取り、リードフレームもしくは半導体素子に貼り付け、支持フィルムを除去した後、リードフレームと半導体素子の間に接着剤層が挟まれた状態で、150～300、0.5～10MPa、0.1秒～10分間、これらを加熱加圧して圧着し、その後リードフレームと半導体素子を金線等のワイヤで接合し、エポキシ樹脂等の成形材料でトランスファ成形して封止することにより製造することができる。本発明の半導体用接着フィルムを用いることで、リードフレームとの貼付性が良好で、かつ高容量で高い信頼性（耐パッケージクラック性）を有する半導体装置を作業性、歩留まりよく簡便に製造することができる。なお、接着剤層が支持フィルムの両面に形成されている接着フィルムを用いる場合には、支持フィルムを除去する必要はない。

【0075】

また、本発明の半導体用接着フィルムは、前述のとおり、片面（半導体素子側）のみを樹脂封止し、裏面に露出しているリードフレームを外部接続端子として用いる構造の半導体装置（Non Lead Type Package）を製造する場合における、リードフレーム露出面の保護に好適である。このような半導体装置の具体例としては、例えば、QFN（Quad Flat Non-leaded Package）やSON（Small Outline Non-leaded Package）等が挙げられ、その製造方法としては、例えば、インナーリード及びダイパッドを有するリードフレームの一方の面に本発明の半導体用接着フィルムを接着する工程、リードフレームの他方の面のダイパッド上に半導体素子を接着する工程、ワイヤボンディングにより、半導体素子とインナーリードとをワイヤで接続する工程、リードフレームの他方の面、半導体素子及びワイヤを封止材で封止する工程、並びに、半導体用接着フィルムをリードフレームの一方の面及び封止材から剥離する工程を有する。図3は、半導体用接着フィルム17（層構成は省略するが、リードフレームと接する面は接着剤層）をリードフレーム16及び封止材15から剥離する前の、接着フィルム付き半導体装置を示す概略断面図であり、当該図中、14はボンディングワイヤ、18は半導体素子、19はダイパッドを示す。

10

【0076】

また、リードフレームが各々ダイパッド及びインナーリードを有する複数のパターンからなるものである場合、必要に応じ、封止したリードフレームを分割することにより、各々1個の半導体素子を有する複数の半導体装置を得ることができる。この分割工程は、封止する工程後又は半導体用接着フィルムを剥離する工程の後のいずれにおいて行ってもよい。図4には、図3における接着フィルム付き半導体装置を分割し、半導体用接着フィルムを剥離して得た半導体装置の概略断面図を示す。

20

【0077】

また、半導体用接着フィルムをリードフレームに接着する際の接着条件は、先に本発明の半導体用接着フィルム付きリードフレームについて記載した条件と同様である。また、リードフレーム露出面（上記他方の面）の保護用途として本発明の接着フィルムを用い、半導体装置を製造する場合において、半導体素子とリードフレームのダイパッドとの接着は、本発明の接着フィルムもしくは銀ペースト等のペースト状接着剤等を用いて行うことができるが、本発明の接着フィルムを用いて行うことが望ましい。

30

【0078】

また、ワイヤボンディングに用いるワイヤの材質には特に制限はないが、金線などが挙げられる。ワイヤボンディング工程では、例えば、150～250 で3～60分加熱してワイヤを半導体素子及びインナーリードに接合する。また、封止材の樹脂としては、公知のものを使用することができ、特に制限はないが、例えば、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、ビフェニルジエポキシ樹脂、ナフトールノボラックエポキシ樹脂などのエポキシ樹脂等が好ましく挙げられる。また、封止材には、フィラーや、ブロム化合物等の難燃性物質等の添加材が添加されていてもよい。封止する方法は、特に制限はないが、通常、150～250 、圧力10～15MPa、2～5分の条件下、所定箇所を封止材で覆い、ついで当該封止材を150～200 、4～6時間の条件下で硬化させることにより行われる。また、封止材で封止した後、半導体用接着フィルムを引き剥がす場合の温度は、0～250 の間が好ましく、10～220 がより好ましく、20～200 が特に好ましい。剥離時の温度が0 未満の場合、リードフレーム及び封止材に接着剤層が残りやすい。接着剤層の残留量が多い場合、外観が劣るだけでなく、リードフレームの接触不良の原因になりやすい。また、剥離時の温度が250

40

を超えると、リードフレームや封止材が劣化する傾向がある。なお、上記半導体用接着フィルム剥離工程は、上記封止材を硬化させる工程の前後のどちらで行ってもよい。また、リードフレーム及び封止材から半導体用接着フィルムを引き剥がした際、リードフレーム及び封止材に接着フィルムの接着剤層が残らないことが好ましい。樹脂の残留量が多い場合、外観が劣るだけでなく、リードフレームの接触不良の原因になりやすい。リードフ

50

レーン及び封止材に接着剤層が残留した場合には、機械的なブラッシングや溶剤等でこれを除去することが好ましい。残留接着剤層の除去に用いる溶剤としては、特に制限はないが、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド等が好適である。

【 0 0 7 9 】

上記をまとめると、裏面に露出しているリードフレームを外部接続端子として用いる構造を有する本発明の半導体装置の好ましい製造方法は、(1) インナーリード及びダイパッドを有するリードフレームの一方の面に 1 5 0 ~ 3 0 0 、 0 . 5 ~ 3 0 M P a 、 0 . 1 ~ 6 0 秒で本発明の半導体用接着フィルムを接着する工程、(2) リードフレームの他方の面のダイパッド上に銀ペースト等の接着剤もしくは本発明の半導体用接着フィルムを用いて半導体素子を接着する工程、(3) 1 5 0 ~ 2 5 0 で 3 分 ~ 6 0 分加熱して、リードフレームのインナーリードと半導体素子とを金線等のワイヤで接続する工程、(4) 1 5 0 ~ 2 5 0 、圧力 1 0 ~ 1 5 M P a 、 2 ~ 5 分の条件下、リードフレームの他方の面、半導体素子及びワイヤを封止材で覆う工程、(5) 1 5 0 ~ 2 0 0 、 4 ~ 6 時間の加熱を行うことにより、封止材を硬化させる工程、(6) 0 ~ 2 5 0 で半導体用接着フィルムをリードフレームの一方の面及び封止材から引き剥がす工程により製造される。また、リードフレームが各々ダイパッド及びインナーリードを有する複数のパターンからなるものである場合には、必要に応じ、各々 1 つの半導体素子を有する複数の半導体装置に分割される。

【 0 0 8 0 】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の例に限定されるものではない。尚、実施例において「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を意味する。

【実施例】

【 0 0 8 1 】

< 熱可塑性樹脂の合成 >

(熱可塑性樹脂 (A - 1) の合成)

温度計、窒素導入管、分留塔、攪拌装置を備えた 5 リットル重合反応器に、窒素雰囲気下、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) を 3 0 0 0 部仕込んだ。次に、系内に 1 , 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン 4 6 1 . 7 部、3 - (3 ' - (3 " - アミノフェノキシ) フェニル) アミノ - 1 - (3 ' - (3 " - アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン 7 . 1 部、3 . 3 ' - ビス (3 " - アミノフェノキシ) ジフェニルエーテル 1 . 9 部 (合計 1 . 6 1 モル) とシロキサンジアミン (信越化学工業株式会社製、商品名 L P - 7 1 0 0) 1 7 1 . 2 部 (0 . 6 9 モル) を投入し、均一に溶解した。これらを攪拌しながら - 1 0 まで冷却し、この温度を保持しながら、トリメリット酸無水物モノクロライド (T A C) 4 7 9 . 3 部 (2 . 2 8 モル) を加えた。室温で 1 時間攪拌させた後、1 0 を越えないようにトリエチルアミン 2 7 5 . 9 部 (2 . 7 3 モル) を加え、室温で 3 時間反応させてポリアミド酸を合成し、さらに同系内で 1 8 0 、 5 時間反応させることでポリアミドイミドワニス合成した。このポリアミドイミドワニスをメタノール中に投入し分離を行い、さらに減圧乾燥を行い、精製された熱可塑性樹脂 (A - 1) を得た。得られた樹脂の分子量は 4 3 0 0 0 であった。

【 0 0 8 2 】

(熱可塑性樹脂 (A - 2) の合成)

温度計、窒素導入管、分留塔、攪拌装置を備えた 5 リットル重合反応器に、窒素雰囲気下、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) を 3 0 0 0 部仕込んだ。次に、系内に 1 , 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン 5 2 7 . 6 部、3 - (3 ' - (3 " - アミノフェノキシ) フェニル) アミノ - 1 - (3 ' - (3 " - アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン 8 . 1 部、3 . 3 ' - ビス (3 " - アミノフェノキシ) ジフェニルエーテル 2 . 2 部 (合計 1 . 8 4 モル) とシロキサンジアミン (信越化学工業株式会社製、商品名 X - 2

2 - 1 6 1 A S) 3 9 5 . 6 部 (0 . 4 6 モル) を投入し、均一に溶解した。これらを攪拌しながら - 1 0 まで冷却し、この温度を保持しながら、トリメリット酸無水物モノクロライド (T A C) 4 7 9 . 3 部 (2 . 2 8 モル) を加えた。室温で 1 時間攪拌させた後、1 0 を越えないようにトリエチルアミン 2 7 5 . 9 部 (2 . 7 3 モル) を加え、室温で 3 時間反応させてポリアミド酸を合成し、さらに同系内で 1 8 0 、5 時間反応させることでポリアミドイミドワニスを合成した。このポリアミドイミドワニスをメタノール中に投入し分離を行い、さらに減圧乾燥を行い、精製された熱可塑性樹脂 (A - 2) を得た。得られた樹脂の分子量は 4 0 0 0 0 であった。

【 0 0 8 3 】

(熱可塑性樹脂 (A - 3) の合成)

温度計、窒素導入管、分留塔、攪拌装置を備えた 5 リットル重合反応器に、窒素雰囲気下、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) を 3 0 0 0 部仕込んだ。次に、系内に 1 , 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン 4 9 4 . 6 部、3 - (3 ' - (3 " - アミノフェノキシ) フェニル) アミノ - 1 - (3 ' - (3 " - アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼン 7 . 6 部、3 . 3 ' - ビス (3 " - アミノフェノキシ) ジフェニルエーテル 2 . 0 部 (合計 1 . 7 2 モル) とシロキサンジアミン (信越化学工業株式会社製、商品名 L P - 7 1 0 0) 1 4 2 . 6 部 (0 . 5 7 5 モル) を投入し、均一に溶解した。これらを攪拌しながら - 1 0 まで冷却し、この温度を保持しながら、4 , 4 ' - オキシジフタル酸二無水物 7 0 6 . 3 部 (2 . 3 モル) を加え、室温で 3 時間反応させてポリアミド酸を合成した。さらに、同系内で 1 8 0 、5 時間反応させることでポリイミドワニスを合成した。このポリイミドワニスをメタノール中に投入し分離を行い、さらに減圧乾燥を行い、精製された熱可塑性樹脂 (A - 3) を得た。得られた樹脂の分子量は 5 2 0 0 0 であった。

【 0 0 8 4 】

(熱可塑性樹脂 (A - 4) の合成)

温度計、窒素導入管、分留塔、攪拌装置を備えた 5 リットル重合反応器に、窒素雰囲気下、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) を 3 0 0 0 部仕込んだ。次に、系内に 1 , 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン 4 7 0 . 6 部 (1 . 6 1 モル) とシロキサンジアミン (信越化学工業株式会社製、商品名 L P - 7 1 0 0) 1 7 1 . 2 部 (0 . 6 9 モル) を投入し、均一に溶解した。これらを攪拌しながら - 1 0 まで冷却しこの温度を保持しながら、トリメリット酸無水物モノクロライド (T A C) 4 7 9 . 3 部 (2 . 2 8 モル) を加えた。室温で 1 時間攪拌させた後、1 0 を越えないようにトリエチルアミン 2 7 5 . 9 部 (2 . 7 3 モル) を加え、室温で 3 時間反応させてポリアミド酸を合成し、さらに、同系内で 1 8 0 、5 時間反応させることでポリアミドイミドワニスを合成した。このポリアミドイミドワニスをメタノール中に投入し分離を行い、さらに減圧乾燥を行い、精製された熱可塑性樹脂 (A - 4) を得た。得られた樹脂の分子量は 3 9 0 0 0 であった。

【 0 0 8 5 】

(熱可塑性樹脂 (A - 5) の合成)

温度計、窒素導入管、分留塔、攪拌装置を備えた 5 リットル重合反応器に、窒素雰囲気下、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) を 3 0 0 0 部仕込んだ。次に、系内に 2 , 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン 5 1 9 . 2 部 (1 . 2 7 モル) とシロキサンジアミン (信越化学工業株式会社製、商品名 L P - 7 1 0 0) 2 5 6 . 7 部 (1 . 0 4 モル) を投入し、均一に溶解した。これらを攪拌しながら - 1 0 まで冷却しこの温度を保持しながら、4 , 4 ' - オキシジフタル酸二無水物 7 0 6 . 3 部 (2 . 3 モル) を加え、室温で 3 時間反応させることでポリアミド酸を合成した。さらに、同系内で 1 8 0 、5 時間反応させてポリイミドワニスを合成した。このポリイミドワニスをメタノール中に投入し分離を行い、さらに減圧乾燥を行い、精製された熱可塑性樹脂 (A - 5) を得た。得られた樹脂の分子量は 5 0 0 0 0 であった。

【 0 0 8 6 】

(半導体用熱可塑性樹脂組成物 (A - 6) の合成)

温度計、窒素導入管、分留塔、攪拌装置を備えた5リットル重合反応器に、窒素雰囲気下、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を3000部仕込んだ。次に、系内に1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン409.3部、3-(3'-(3"-アミノフェノキシ)フェニル)アミノ-1-(3'-(3"-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン6.3部、3,3'-ビス(3"-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル1.7部(合計1.43モル)とドデカンジアミン(和光純薬株式会社製)154.3部(0.77モル)を投入し、均一に溶解した。これらを攪拌しながら-10℃まで冷却しこの温度を保持しながら、トリメリット酸無水物モノクロライド(TAC)463.1部(2.20モル)を加えた。室温(25℃)で1時間攪拌させた後、10℃を越えないようにトリエチルアミン266.6部(2.64モル)を加え、室温(25℃)で3時間反応させてポリアミド酸を合成した。さらにこの合成ワニスを用い、同系内で180℃、5時間反応させてポリアミドイミドワニスを合成した。このポリアミドイミドワニスをメタノール中に投入し分離を行い、さらに減圧乾燥を行い、精製された熱可塑性樹脂(A-6)を得た。得られた樹脂の分子量は38000であった。

10

【0087】

<接着フィルムの作製>

(実施例1)

上記で得た熱可塑性樹脂(A-1)とN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を均一になるまで溶解し、カップリング剤(信越シリコーン(株)製、商品名:KBM403)を熱可塑性樹脂(A-1)100部に対して3部添加し、樹脂組成物ワニスを作製した。このワニスの250℃、2時間加熱後の不揮発分は40%であった。ついでこのワニスを、化学処理したポリイミドフィルム(宇部興産(株)製、商品名:ユーピレックスSPA)の両面に塗布した後、90℃で5分、更に250℃で10分間乾燥して厚さ25μmの接着剤層を形成し、3層構造の半導体用接着フィルムを得た。

20

【0088】

(実施例2)

熱可塑性樹脂(A-1)の代わりに熱可塑性樹脂(A-2)を用いた以外は、実施例1と同様にして3層構造の半導体用接着フィルムを得た。

【0089】

(実施例3)

熱可塑性樹脂(A-1)の代わりに熱可塑性樹脂(A-3)を用い、また、カップリング剤として、KBM573(信越シリコーン(株)製、商品名)を用いた以外は、実施例1と同様にして3層構造の半導体用接着フィルムを得た。

30

【0090】

(実施例4)

熱可塑性樹脂(A-1)に代わりに熱可塑性樹脂(A-6)を用いた以外は、実施例1と同様にして3層構造の半導体用接着フィルムを得た。

【0091】

(比較例1)

熱可塑性樹脂(A-1)の代わりに熱可塑性樹脂(A-4)を用いた以外は、実施例1と同様にして3層構造の半導体用接着フィルムを得た。

40

【0092】

(比較例2)

熱可塑性樹脂(A-1)の代わりに熱可塑性樹脂(A-5)を用い、また、カップリング剤として、KBM573(信越シリコーン(株)製、商品名)を用いた以外は、実施例1と同様にして3層構造の半導体用接着フィルムを得た。

【0093】

<接着フィルムの評価>

上記実施例1~4および比較例1~2で得た各半導体用接着フィルムについて、リードフレームとの貼付性(ボイド発生の有無)、半導体素子との接着力、ワイヤボンディング

50

性、耐リフロー性を以下のとおり評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 4 】

(リードフレームとの貼付性)

各半導体用接着フィルムを 2 × 3 mm に打ち抜き、圧着プレスを用いて、圧着温度 2 0 0 または 2 8 0 で、圧力 3 . 0 M P a、圧着時間 0 . 5 s e c の条件で鉄 - ニッケル合金製のリードフレームと各半導体用接着フィルムの接着剤層を接着した。リードフレームに貼付けた半導体用接着フィルムを実体顕微鏡で観察し、ボイドの有無を評価した。

【 0 0 9 5 】

(半導体素子との接着力)

上記リードフレームとの貼付性評価で作製した各接着フィルム付きリードフレームの、リードフレームと接着している接着剤層と反対面の接着剤層面に、圧着温度 2 0 0 または 2 8 0 で、圧力 0 . 5 M P a、圧着時間 0 . 5 s e c の条件で半導体素子を接着した。プッシュプルゲージを用いて、半導体素子との接着力を評価した。

【 0 0 9 6 】

(ワイヤボンディング性)

各半導体用接着フィルムを打ち抜き金型を用いて短冊上に打ち抜き、これを、厚さ 0 . 2 0 mm の鉄 - ニッケル合金製リードフレーム上に、0 . 2 mm 間隔、0 . 2 mm 幅のインナーリードが当たるように乗せて、圧着温度 2 3 0 、圧力 3 . 0 M P a、圧着時間 3 . 0 s e c の条件でリードフレームと半導体用接着フィルムを接着した。ついで、この接着フィルム付きリードフレームの接着剤層面に圧着温度 2 0 0 、圧力 3 . 0 M P a、圧着時間 3 . 0 s e c の条件で半導体素子を接着した。ついで、ワイヤボンディングにより接着フィルム付きリードフレームのインナーリードと半導体素子とを 1 6 0 の条件で金線ワイヤで接続し、当該ワイヤの接着具合を評価した。

【 0 0 9 7 】

(耐リフロー性)

上記ワイヤボンディング性評価でワイヤボンディングされた接着フィルム付きリードフレームと半導体素子を、ビフェニル系エポキシ樹脂成形材料 (日立化成工業 (株) 製、商品名 : C E L - 9 2 0 0) でトランスファ成形により封止し、図 5 に示すような半導体装置 (パッケージ) を得た。この半導体装置を 8 5 、8 5 % R H、4 8 時間吸湿処理した後、2 4 5 の半田リフロー炉を通し、パッケージクラックの有無を評価した。なお、図 5 において、3 は接着フィルム、4 は半導体素子、5 はリードフレーム、6 は封止材、7 はボンディングワイヤ、8 はバスバーである。

【表 1】

項 目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
熱可塑性樹脂		A - 1	A - 2	A - 3	A - 6	A - 4	A - 5
接着フィルム層数		3 層	3 層	3 層	3 層	3 層	3 層
リードフレーム との貼付性 (ボイドの有無)	200℃	良好 (ボイド無)	良好 (ボイド無)	良好 (ボイド無)	良好 (ボイド無)	一部に ボイド発生	一部に ボイド発生
	280℃	良好 (ボイド無)	良好 (ボイド無)	良好 (ボイド無)	良好 (ボイド無)	一部に ボイド発生	一部に ボイド発生
半導体素子 との接着力	200℃	1 8 . 0 N	1 8 . 5 N	1 5 . 0 N	1 4 . 0 N	5 . 0 N	4 . 0 N
	280℃	2 0 . 2 N	2 2 . 1 N	1 7 . 0 N	1 6 . 0 N	1 2 . 1 N	9 . 8 N
ワイヤボンディング性		良好 (ワイヤ不着が認められない)				一部にワイヤ不着有り	一部にワイヤ不着有り
耐リフロー性 (パッケージ クラックの有無)		良好 (パッケージクラック無し)				クラックが 多数発生	クラックが 多数発生

【 0 0 9 8 】

(実施例5)

温度計、攪拌機、窒素導入管及び分留塔をとりつけた1リットルの4つ口フラスコに窒素雰囲気下、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン77.4g、3-(3'-(3''-アミノフェノキシ)フェニル)アミノ-1-(3'-(3''-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン1.2g、3,3'-ビス(3''-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル0.32g(合計0.270モル)を入れ、N-メチル-2-ピロリドン483gに溶解した。さらに、この溶液を攪拌しながら0℃に冷却し、無水トリメリット酸クロライド57.4g(0.273モル)を添加した。無水トリメリット酸クロライドが溶解したら、トリエチルアミン32.7gを添加した。室温で2時間攪拌を続けた後、180℃に昇温して5時間反応させてイミド化を完結させた。得られた反応液をメタノール中に投入して重合体を単離した。これを乾燥した後、N-メチル-2-ピロリドンに溶解しメタノール中に投入して再度重合体を単離した。その後、減圧乾燥して精製されたポリエーテルアミドイミド粉末を得た。得られたポリエーテルアミドイミド粉末120g及びシランカップリング剤(信越化学工業株式会社製、商品名:SH6040)3.6gをN-メチル-2-ピロリドン360gに溶解し、芳香族ポリエーテルアミドイミド接着剤ワニスを得た。

10

【0099】

一方、温度計、攪拌機、窒素導入管及び分留塔をとりつけた5リットルの4つ口フラスコに窒素雰囲気下、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン172.4g(0.42モル)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジイソプロピルアニリン)153.7g(0.42モル)を入れ、N-メチル-2-ピロリドン1550gに溶解した。さらにこの溶液を0℃に冷却し、この温度で無水トリメリット酸クロライド174.7g(0.83モル)を添加した。無水トリメリット酸クロライドが溶解したら、トリエチルアミン130gを添加した。室温で2時間攪拌を続けた後、180℃に昇温して5時間反応させてイミド化を完結させた。得られた反応液をメタノール中に投入して重合体を単離した。これを乾燥した後、N-メチル-2-ピロリドンに溶解しメタノール中に投入して再度重合体を単離した。その後、減圧乾燥して精製されたポリエーテルアミドイミド粉末を得た。得られたポリエーテルアミドイミド粉末120g及びシランカップリング剤(信越化学工業株式会社製、商品名:SH6040)6gをN-メチル-2-ピロリドン360gに溶解し、芳香族ポリエーテルアミドイミド樹脂ワニスを得た。

20

30

【0100】

ついで、厚さ25μmの表面に化学処理を施した支持フィルム(宇部興産(株)製、ポリイミドフィルム、商品名ユーピレックスSGA)の片面に、上記で製造した芳香族ポリエーテルアミドイミド接着剤ワニスを30μmの厚さに流延し、100℃で10分、300℃で10分乾燥して、厚さ8μmの接着剤層を形成した。この接着剤層のガラス転移温度は180℃、5%重量減少温度は430℃、水に対する接触角は72度であった。さらに、支持フィルムの、接着剤層を形成した面と反対の面に、上記で製造した芳香族ポリエーテルアミドイミド樹脂ワニスを25μmの厚さに流延し、100℃で10分、300℃で10分乾燥して、厚さ6μmの樹脂層を形成した。この樹脂層のガラス転移温度は260℃、5%重量減少温度は421℃、230℃における弾性率は1700MPaであった。これにより、図2に示すような、支持フィルム11に接着剤層12と接着性を有しない樹脂層13が片面ずつに塗布された半導体用接着フィルムを得た。

40

【0101】

次に、有機膜を被覆した銅リードフレームの一方の面に、温度250℃、圧力8MPa、時間10秒の条件下、上記で得た半導体用接着フィルムを接着し、接着フィルム付きリードフレームを作製した。

【0102】

この接着フィルム付きリードフレームについて、25℃における接着フィルムとリードフレームの90度ピール強度を測定したところ20N/mで、搬送時に剥がれる不具合は生じなかった。また、接着フィルムにカールはほとんど発生せず、接着時の作業性は良好

50

であった。

【 0 1 0 3 】

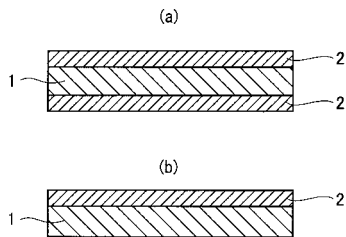
ついで、この接着フィルム付きリードフレームの他方の面のダイパッド上に半導体素子を接着し、ワイヤボンダ工程、及び封止工程を行い、図 3 に示すような接着フィルム付き半導体装置を作製したが、いずれの工程でも問題は生じなかった。なお、半導体素子の接着には銀ペーストを用い、150 で60分加熱して銀ペーストを硬化させた。また、ワイヤボンダはワイヤとして金線を用い、210 で10分加熱して行った。また、封止工程では、封止材としてビフェニル封止材（日立化成工業株式会社製、商品名CEL9600）を用い、温度175、圧力10MPa、時間3分で硬化行った。

【 0 1 0 4 】

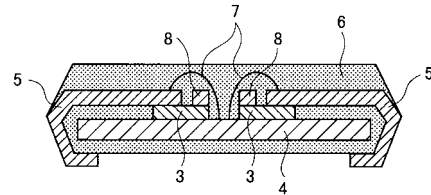
また、上記封止工程後、室温でリードフレームと封止材から接着フィルムを引き剥がしたところ、90度ピール強度は50N/mで、簡単に引き剥がすことができ、接着フィルムの接着剤層がリードフレーム及び封止材にほとんど付着残留していなかった。さらに、この半導体パッケージを分割して図 4 に示すような半導体装置を作製したが、特に問題は生じなかった。

10

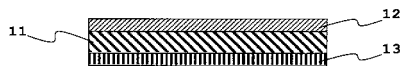
【 図 1 】



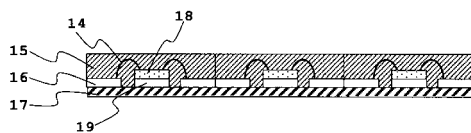
【 図 5 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 J 177/06	(2006.01)	C 0 9 J 177/06	
H 0 1 L 23/50	(2006.01)	H 0 1 L 23/50	K
H 0 1 L 21/52	(2006.01)	H 0 1 L 23/50	Y
H 0 1 L 21/56	(2006.01)	H 0 1 L 21/52	E
		H 0 1 L 21/56	R

(72)発明者 名児耶 友宏
 千葉県市原市五井南海岸 1 4 番地 日立化成工業株式会社 五井事業所内

(72)発明者 友田 奈緒子
 千葉県市原市五井南海岸 1 4 番地 日立化成工業株式会社 五井事業所内

審査官 和田 勇生

(56)参考文献 特開平 0 5 - 1 0 5 8 5 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 1 5 1 1 9 1 (J P , A)
 特開平 1 1 - 0 4 9 8 5 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 73/00-16
 C08J 5/18
 C08L 79/08
 C09J 7/02
 C09J 177/06
 H01L 21/00-56
 H01L 23/50
 CA/REGISTRY(STN)