(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/046333 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 163/00 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
C09J 7/00 (2006.01) *H01L 25/065* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) *H01L 25/07* (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01) *H01L 25/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075432

(22) 国際出願日: 2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-201592 2013 年 9 月 27 日(27.09.2013) JP
特願 2014-081102 2014 年 4 月 10 日(10.04.2014) JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目４番５号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 田中洋己(TANAKA, Hiroki); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 中口勝博(NAKAGUCHI, Katsuhiro); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 堤聖晴(TSUTSUMI, Kiyoharu); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 伊藤洋介(ITO, Yousuke); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 辻直子(Tsuji, Naoko); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町２番１８号南森町共同ビル２階 Osaka (JP).

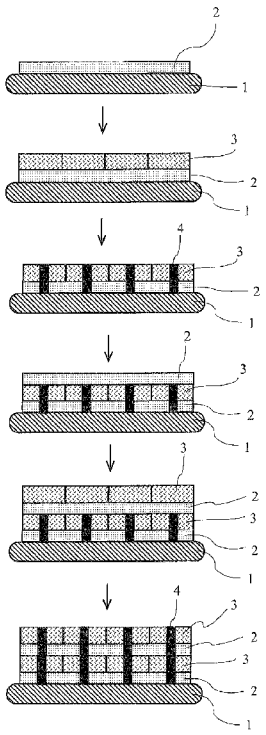
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,

[続葉有]

(54) **Title**: ADHESIVE AGENT COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR LAMINATES

(54) 発明の名称 : 半導体積層用接着剤組成物

[図1]



(57) **Abstract**: Provided is an adhesive agent composition for semiconductor laminates, which enables the formation of an adhesive agent layer that does not exert adhesiveness at a temperature lower than 50°C and exerts adhesiveness upon the heating to a temperature at which the damage to a semiconductor chip can be reduced when the adhesive agent composition is applied and then subjected to drying by heating, and can be cured rapidly after exerting the adhesiveness. The adhesive agent composition for semiconductor laminates according to the present invention comprises a polymerizable compound (A), a cationic polymerization initiator (B1) and/or an anionic polymerization initiator (B2), and a solvent (C). The polymerizable compound (A): 80% by weight or more of an epoxy compound having a softening point or melting point of 50°C or higher is contained. The cationic polymerization initiator (B1): a composition produced by adding 1 part by weight of the cationic polymerization initiator (B1) to 100 parts by weight of 3,4-epoxycyclohexylmethyl (3,4-epoxy)cyclohexanecarboxylate has a heat curing time of 3.5 minutes or longer at 130°C. The anionic polymerization initiator (B2): a composition produced by adding 1 part by weight of the anionic polymerization initiator (B2) to 100 parts by weight of bisphenol-A diglycidyl ether has a heat curing time of 3.5 minutes of longer at 130°C.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/046333 A1

PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

塗布後、加熱乾燥により、５０℃未満で接着性を有さず、半導体チップのダメージを抑制可能な温度での加熱により接着性を発現し、その後、速やかに硬化する接着剤層を形成する半導体積層用接着剤組成物を提供する。　本発明の半導体積層用接着剤組成物は、重合性化合物（Ａ）、カチオン重合開始剤（Ｂ１）及び／又はアニオン重合開始剤（Ｂ２）、及び溶剤（Ｃ）を含有する。　重合性化合物（Ａ）：軟化点又は融点が５０℃以上であるエポキシ化合物を８０重量％以上含有　カチオン重合開始剤（Ｂ１）：３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（３，４－エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート１００重量部に１重量部添加して得られる組成物の１３０℃における熱硬化時間が３．５分以上　アニオン重合開始剤（Ｂ２）：ビスフェノールＡジグリシジルエーテル１００重量部に１重量部添加して得られる組成物の１３０℃における熱硬化時間が３．５分以上

明　細　書

発明の名称 ： 半導体積層用接着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、多層三次元半導体の製造において半導体チップを積層する際に使用する接着剤組成物に関する。本願は、２０１３年９月２７日に日本に出願した、特願２０１３－２０１５９２号、及び２０１４年４月１０日に日本に出願した、特願２０１４－０８１１０２号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 電子機器の小型軽量化、大容量化が進行するに伴い、半導体チップを高集積することが求められている。しかし、回路の微細化ではその要求に十分に応えることは困難となった。そこで、近年、複数枚の半導体チップを縦に積層することにより高集積化することが行われている。

[0003] 半導体チップの積層には接着剤が使用される。該接着剤としては、耐熱性に優れた硬化物を形成することができるベンゾシクロブテン（ＢＣＢ）を含む熱硬化型接着剤が知られている（特許文献１）。しかし、前記ＢＣＢを短時間で硬化させるためには２００～３５０℃程度の高温で加熱する必要があり、高温により半導体チップがずれたりダメージを受けたりすることが問題であった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１０－２２６０６０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者等は、エポキシ化合物は硬化性に優れ、半導体チップへのダメージを抑制しつつ速やかに硬化させることができるが、軟化点又は融点が５０℃未満であるエポキシ化合物は加熱した際に粘度が低くなりすぎるため、前

記エポキシ化合物を含む接着剤組成物を半導体の積層に使用した場合、接着剤組成物中に半導体チップが沈み込んで支持体等と接触し、半導体チップが破損する場合があることを見いだした。

[0006] そして、軟化点又は融点が５０℃以上であるエポキシ化合物は、加熱により半導体チップの接着に適した接着性を発現することができ、半導体チップにダメージを与えることなく接着することができることがわかった。

しかし、前記軟化点又は融点が５０℃以上であるエポキシ化合物を含む接着剤組成物を使用しても、塗布後、加熱して速やかに溶剤を蒸発させて接着剤層を形成しようとすると、その間に硬化が進行し、それ以降は加熱しても接着性を発現できなくなる場合があることもわかった。

[0007] 従って、本発明の目的は、塗布後、加熱乾燥させることにより、５０℃未満の温度においては固化して接着性を有さず、５０℃以上且つ半導体チップへのダメージを抑制可能な温度で加熱することにより軟化又は融解して適度な接着性を発現し、その後、速やかに硬化して被着体を強固に接着・固定する接着剤層を形成することができる半導体積層用接着剤組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、軟化点又は融点が５０℃以上であるエポキシ化合物と特定の硬化特性を有する重合開始剤、及び溶剤を含有する接着剤組成物は下記特性を併せて有することを見いだした。

１．前記接着剤組成物は塗布性に優れ、塗布後、加熱により、硬化の進行を抑制しつつ速やかに乾燥させて接着剤層を形成することができること

２．前記接着剤組成物からなる接着剤層は、５０℃未満の温度環境下では接着性を有さないこと

３．前記接着剤組成物からなる接着剤層は、５０℃以上且つ半導体チップへのダメージを抑制可能な温度で加熱すると適度な接着性を発現し、その後速やかに硬化して耐熱性に優れた硬化物を形成することができること

本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0009] すなわち、本発明は、下記重合性化合物（Ａ）、下記カチオン重合開始剤（Ｂ１）及びアニオン重合開始剤（Ｂ２）から選択される少なくとも１種の重合開始剤（Ｂ）、及び溶剤（Ｃ）を少なくとも含有する半導体積層用接着剤組成物を提供する。

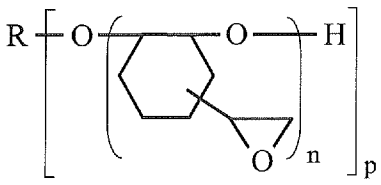
重合性化合物（Ａ）：軟化点又は融点（ＪＩＳ　Ｋ００６４　１９９２準拠）が５０℃以上であるエポキシ化合物を重合性化合物全量の８０重量％以上含有する

カチオン重合開始剤（Ｂ１）：３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（３，４－エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート１００重量部にカチオン重合開始剤（Ｂ１）を１重量部添加して得られる組成物の１３０℃における熱硬化時間（ＪＩＳ　Ｋ５９０９　１９９４準拠）が３．５分以上である

アニオン重合開始剤（Ｂ２）：ビスフェノールＡジグリシジルエーテル１００重量部にアニオン重合開始剤（Ｂ２）を１重量部添加して得られる組成物の１３０℃における熱硬化時間（ＪＩＳ　Ｋ５９０９　１９９４準拠）が３．５分以上である

[0010] 本発明は、また、重合性化合物（Ａ）が、下記式（1-1）

[化1]



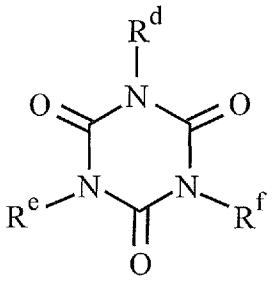
(1-1)

（式中、Ｒは炭素数６以上の直鎖状又は分岐鎖状の飽和脂肪族炭化水素基を示す。ｎは１～３０の整数を示し、ｐは１～６の整数を示す）

で表される化合物を含有する前記半導体積層用接着剤組成物を提供する。

[0011] 本発明は、また、重合性化合物（Ａ）が、更に、下記式（7-1）

[化2]



(7-1)

（式中、R^d～R^fは同一又は異なって、水素原子、又はオキシラン環構造若しくは水酸基を含有していてもよい有機基である。但し、R^d～R^fの少なくとも１つはオキシラン環を含有する有機基である）

で表される化合物を含有する前記の半導体積層用接着剤組成物を提供する。

[0012] 本発明は、また、オキシラン環構造を含有する有機基がグリシジル基である前記の半導体積層用接着剤組成物を提供する。

[0013] 本発明は、また、式（7-1）で表される化合物がトリグリシジルイソシアヌレートである前記の半導体積層用接着剤組成物を提供する。

[0014] 本発明は、また、重合開始剤（Ｂ）としてカチオン重合開始剤（Ｂ１）を含有し、カチオン重合安定剤（Ｄ）を、カチオン重合開始剤（Ｂ１）に対して０．１重量％以上含有する前記半導体積層用接着剤組成物を提供する。

[0015] 本発明は、また、シランカップリング剤（Ｅ）を含有する前記半導体積層用接着剤組成物を提供する。

[0016] 本発明は、また、前記半導体積層用接着剤組成物を塗布、乾燥して得られる半導体積層用接着シートを提供する。

[0017] 本発明は、また、前記半導体積層用接着剤組成物からなる接着剤層が半導体ウェハに積層された構造を有する接着剤層付き半導体ウェハを提供する。

[0018] 本発明は、また、前記半導体積層用接着剤組成物からなる接着剤層が半導体チップに積層された構造を有する接着剤層付き半導体チップを提供する。

[0019] 本発明は、また、前記半導体積層用接着剤組成物を使用して半導体を積層することを特徴とする多層三次元半導体の製造方法を提供する。

[0020] すなわち、本発明は以下に関する。

［１］　下記重合性化合物（Ａ）、下記カチオン重合開始剤（Ｂ１）及びアニオン重合開始剤（Ｂ２）から選択される少なくとも１種の重合開始剤（Ｂ）、及び溶剤（Ｃ）を少なくとも含有する半導体積層用接着剤組成物。

重合性化合物（Ａ）：軟化点又は融点（ＪＩＳ　Ｋ００６４　１９９２準拠）が５０℃以上であるエポキシ化合物を重合性化合物全量の８０重量％以上含有する

カチオン重合開始剤（Ｂ１）：３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（３，４－エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート［例えば、商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」（（株）ダイセル製）］１００重量部にカチオン重合開始剤（Ｂ１）を１重量部添加して得られる組成物の１３０℃における熱硬化時間（ＪＩＳ　Ｋ５９０９　１９９４準拠）が３．５分以上である

アニオン重合開始剤（Ｂ２）：ビスフェノールＡジグリシジルエーテル１００重量部にアニオン重合開始剤（Ｂ２）を１重量部添加して得られる組成物の１３０℃における熱硬化時間（ＪＩＳ　Ｋ５９０９　１９９４準拠）が３．５分以上である

［２］　分子内に脂環構造を有するエポキシ化合物（A-1）（特に、式（1-1）で表される化合物）を、重合性化合物（Ａ）全量（１００重量％）の８０重量％以上含有する［１］に記載の半導体積層用接着剤組成物。

［３］　イソシアヌル骨格を有するエポキシ化合物（A-7）（特に式（7-1）で表される化合物、とりわけトリグリシジルイソシアヌレート）を、重合性化合物（Ａ）全量（１００重量％）の１～１０重量％含有する［１］又は［２］に記載の半導体積層用接着剤組成物。

［４］　脂環式エポキシ化合物及び／又は分子内に１個以上のオキセタニル基を有する化合物を、重合性化合物（Ａ）全量（１００重量％）の１～２０重量％含有する［１］～［３］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物。

［５］　重合性化合物（Ａ）が、式（1-1）（式中、Ｒは炭素数６以上の直鎖状又は分岐鎖状の飽和脂肪族炭化水素基を示す。ｎは１～３０の整数を示し

、ｐは１～６の整数を示す）で表される化合物を含有する［１］～［４］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物。

［６］　重合性化合物（Ａ）が、更に、式（7-1）（式中、R^d～R^fは同一又は異なって、水素原子、又はオキシラン環構造若しくは水酸基を含有していてもよい有機基である。但し、R^d～R^fの少なくとも１つはオキシラン環構造を含有する有機基である）で表される化合物を含有する［１］～［５］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物。

［７］　オキシラン環構造を含有する有機基がグリシジル基である［６］に記載の半導体積層用接着剤組成物。

［８］　式（7-1）で表される化合物がトリグリシジルイソシアヌレートである［６］に記載の半導体積層用接着剤組成物。

［９］　重合性化合物（Ａ）を半導体積層用接着剤組成物全量（１００重量％）の３０～８０重量％含有する［１］～［８］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物。

［１０］　重合開始剤（Ｂ）を重合性化合物（Ａ）１００重量部に対して０．０１～１０重量部含有する［１］～［９］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物。

［１１］　重合開始剤（Ｂ）としてカチオン重合開始剤（Ｂ１）を含有し、カチオン重合安定剤（Ｄ）を、カチオン重合開始剤（Ｂ１）に対して０．１重量％以上含有する［１］～［１０］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物。

［１２］　カチオン重合安定剤（Ｄ）がヒンダードアミン系化合物及び／又はスルホニウム硫酸塩系化合物である［１１］に記載の半導体積層用接着剤組成物。

［１３］　溶剤（Ｃ）として沸点（１気圧における）が１７０℃以下の溶剤を、半導体積層用接着剤組成物に含まれる不揮発分の濃度が３０～８０重量％となる範囲で含有する［１］～［１２］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物。

［１４］　シランカップリング剤（Ｅ）を含有する［１］～［１３］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物。

［１５］　シランカップリング剤（Ｅ）を、重合性化合物（Ａ）１００重量部に対して０～１０重量％含有する［１４］に記載の半導体積層用接着剤組成物。

［１６］　カチオン重合開始剤（Ｂ１）が、アリールジアゾニウム塩、アリールヨードニウム塩、アリールスルホニウム塩、及びアレン－イオン錯体から選択される少なくとも１種の化合物である［１］～［１５］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物

［１７］　アニオン重合開始剤（Ｂ２）が、第１級アミン、第２級アミン、第３級アミン、イミダゾール類、及び三フッ化ホウ素－アミン錯体から選択される少なくとも１種の化合物である［１］～［１６］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物

［１８］　［１］～［１７］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物を塗布、乾燥して得られる半導体積層用接着シート。

［１９］　［１］～［１７］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物からなる接着剤層が半導体ウェハに積層された構造を有する接着剤層付き半導体ウェハ。

［２０］　［１］～［１７］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物からなる接着剤層が半導体チップに積層された構造を有する接着剤層付き半導体チップ。

［２１］　［１］～［１７］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物を使用して半導体を積層することを特徴とする多層三次元半導体の製造方法。

［２２］　下記方法１又は２を経て多層三次元半導体を得る多層三次元半導体の製造方法。

＜方法１＞

工程１：［１］～［１７］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成

物からなる接着剤層を支持体上に形成して支持体／接着剤層積層体を形成する

工程２：支持体／接着剤層積層体の接着剤層面に半導体チップを貼着して支持体／接着剤層／半導体チップ積層体を得る

工程３：接着剤層を硬化させる

＜方法２＞

工程１：［１］～［１７］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物からなる接着剤層を半導体ウェハ上に形成して接着剤層付き半導体ウェハを形成する

工程２：接着剤層付き半導体ウェハを切断して、接着剤層付き半導体チップを得る

工程３：支持体に接着剤層付き半導体チップを貼着する

工程４：接着剤層を硬化させる

［２３］　接着剤層の形成を、［１］～［１７］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物を支持体上若しくは半導体ウェハ上に塗布し、その後６０～１２０℃で加熱乾燥する方法により行う、又は予め［１］～［１７］の何れか１つに記載の半導体積層用接着剤組成物を塗布、乾燥して形成された半導体積層用接着シートを支持体上若しくは半導体ウェハ上に貼り合わせる方法により行う［２２］に記載の多層三次元半導体の製造方法。

［２４］　接着剤層の複素粘度を１００Ｐａ・ｓ以下とした状態で半導体チップ若しくは支持体を貼着する［２２］又は［２３］に記載の多層三次元半導体の製造方法。

［２５］　接着剤層を５０～１２０℃に加熱して複素粘度を１００Ｐａ・ｓ以下とする［２４］に記載の多層三次元半導体の製造方法。

［２６］　接着剤層の硬化を、１４０～２００℃で０．２～２時間加熱することにより行う［２２］～［２５］の何れか１つに記載の多層三次元半導体の製造方法。

［２７］　［２１］～［２６］の何れか１つに記載の多層三次元半導体の製

造方法により得られる多層三次元半導体。

発明の効果

[0021] 本発明の半導体積層用接着剤組成物は上記構成を有するため、半導体ウェハや支持体等に塗布し、加熱乾燥することにより硬化の進行を抑制しつつ速やかに接着剤層を形成することができる。

また、前記接着剤層は５０℃未満の温度においては固体であり接着性（若しくは粘着性）を示さないため、ダイシング等を施しても切削刃に接着剤が付着することがなく、容易に切削することができる。

更に、前記接着剤層は重合の進行が抑制されるため、保存安定性に優れる。

そして、接着性を所望するタイミングで前記接着剤層を５０℃以上且つ半導体ウェハや半導体チップ等へダメージを与える恐れのない温度で加熱することにより、適度な接着性を発現させることができ、半導体チップを破損することなく接着することができる。

そして、半導体チップの接着後は、更に半導体ウェハや半導体チップ等へダメージを与える恐れのない温度で加熱することにより、速やかに硬化して耐熱性に優れた硬化物を形成することができ、半導体チップと支持体等との接着状態を強固に保持することができる。

そのため、本発明の半導体積層用接着剤組成物は、多層三次元半導体の製造において好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の半導体積層用接着剤組成物を使用して多層三次元半導体を製造する方法の一例を示す概略図である。

[図2]本発明の半導体積層用接着剤組成物を使用して多層三次元半導体を製造する方法の他の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0023] ［重合性化合物（Ａ）］

本発明の半導体積層用接着剤組成物を構成する重合性化合物（Ａ）には、

カチオン重合性化合物、アニオン重合性化合物が含まれ、例えば、エポキシ化合物等を挙げることができる。重合性化合物（Ａ）は１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0024] 前記エポキシ化合物としては、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

（A-1）分子内に脂環構造を有するエポキシ化合物

（A-2）ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル等の芳香族グリシジルエーテル系エポキシ化合物

（A-3）脂肪族多価アルコールのモノ又はポリグリシジルエーテル等の脂肪族グリシジルエーテル系エポキシ化合物

（A-4）グリシジルエステル系エポキシ化合物

（A-5）グリシジルアミン系エポキシ化合物

（A-6）ポリブタジエン骨格やポリイソプレン骨格を有する分子鎖の二重結合の一部がエポキシ化された化合物

（A-7）イソシアヌル骨格を有するエポキシ化合物

[0025] 本発明のエポキシ化合物としては、反応性に優れ、より短時間での硬化を実現することができる点で（A-1）分子内に脂環構造を有するエポキシ化合物を少なくとも含有することが好ましい。

[0026] また、特に優れた基材密着性を所望する場合は、（A-1）分子内に脂環構造を有するエポキシ化合物と共に、（A-7）イソシアヌル骨格を有するエポキシ化合物を含有することが好ましい。

[0027] 前記（A-1）分子内に脂環構造を有するエポキシ化合物には、下記化合物等が含まれる。

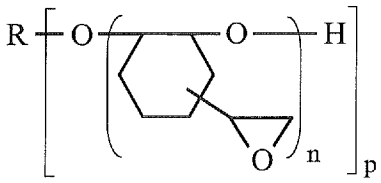
（A-1-1）脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物

（A-1-2）脂環式エポキシ基を有する化合物（以後、「脂環式エポキシ化合物」と称する場合がある）

（A-1-3）芳香族グリシジルエーテル系エポキシ化合物を水素化して得られる化合物

[0028] 前記（A-1-1）脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物としては、例えば、下記式（1-1）で表される化合物を挙げることができる。式（1-1）におけるＲは、ｐ価のアルコールからｐ個のＯＨ基を除いた基を示し、炭素数６以上の直鎖状又は分岐鎖状のｐ価の飽和脂肪族炭化水素基が好ましい。また、ｐは１～６の整数であり、ｎは１～３０の整数（好ましくは、１～１０の整数）である。ｐ価のアルコール［Ｒ－（ＯＨ）$_p$］としては、例えば、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノール等の炭素数６以上（好ましくは、炭素数６～１５）の多価アルコール等を挙げることができる。ｐが２以上の場合、括弧内の基におけるｎは同一でもよく、異なっていてもよい。

[化3]

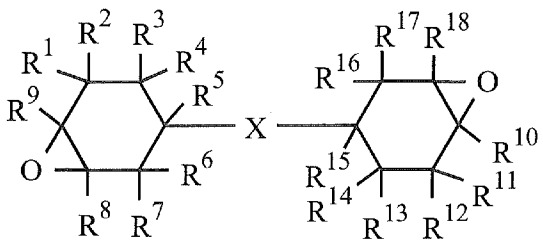


(1-1)

[0029] 上記式（1-1）で表される化合物としては、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノールの１，２－エポキシ－４－（２－オキシラニル）シクロヘキサン付加物［軟化点７０～９０℃、例えば、商品名「ＥＨＰＥ３１５０」、（株）ダイセル製］等を好適に使用することができる。

[0030] 前記（A-1-2）脂環式エポキシ化合物は、脂環式エポキシ基（＝脂環を構成する２つの隣接した炭素原子が１つの酸素原子と互いに結合してエポキシ基を形成した基、例えばシクロヘキセンオキシド基）を有する化合物であり、例えば、下記式（1-2）で表される化合物を挙げることができる。

[化4]



(1-2)

（式中、R^1～R^{18}は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子若しくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭化水素基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を示し、Ｘは単結合又は連結基を示す）

[0031] R^1～R^{18}におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

[0032] R^1～R^{18}における炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等）、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらが２以上結合した基を挙げることができる。

[0033] 上記アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、イソオクチル、デシル、ドデシル基等のC_{1-20}アルキル基（好ましくはC_{1-10}アルキル基、特に好ましくはC_{1-4}アルキル基）等を挙げることができる。上記アルケニル基としては、例えば、ビニル、アリル、メタリル、１－プロペニル、イソプロペニル、１－ブテニル、２－ブテニル、３－ブテニル、１－ペンテニル、２－ペンテニル、３－ペンテニル、４－ペンテニル、５－ヘキセニル基等のC_{2-20}アルケニル基（好ましくはC_{2-10}アルケニル基、特に好ましくはC_{2-4}アルケニル基）等を挙げることができる。上記アルキニル基としては、例えば、エチニル、プロピニル基等のC_{2-20}アルキニル基（好ましくはC_{2-10}アルキニル基、特に好ましくはC_{2-4}アルキニル基）等を挙げることができる。

[0034] 上記脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル基等のC_{3-12}シクロアルキル基；シクロヘキセニル基等のC_{3-12}シクロアルケニル基；ビシクロヘプタニル、ビシクロヘプテニル基等のC_{4-15}架橋環式炭化水素基等を挙げることができる。

[0035] 上記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル、ナフチル基等のC_{6-14}アリール基（好ましくはC_{6-10}アリール基）等を挙げることができる。

[0036] また、上述の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、及び芳香族炭化水素基から選択される基が２以上結合した基としては、例えば、シクロヘキシル

メチル基等のC_{3-12}シクロアルキル置換C_{1-20}アルキル基；メチルシクロヘキシル基等のC_{1-20}アルキル置換C_{3-12}シクロアルキル基；ベンジル基、フェネチル基等のC_{7-18}アラルキル基（特に、C_{7-10}アラルキル基）；シンナミル基等のC_{6-14}アリール置換C_{2-20}アルケニル基；トリル基等のC_{1-20}アルキル置換C_{6-14}アリール基；スチリル基等のC_{2-20}アルケニル置換C_{6-14}アリール基等を挙げることができる。

[0037] R^1～R^{18}における酸素原子若しくはハロゲン原子を含む炭化水素基としては、上述の炭化水素基における少なくとも１つの水素原子が、酸素原子を有する基又はハロゲン原子で置換された基等を挙げることができる。上記酸素原子を有する基としては、例えば、ヒドロキシル基；ヒドロパーオキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロピルオキシ、ブトキシ、イソブチルオキシ基等のC_{1-10}アルコキシ基；アリルオキシ基等のC_{2-10}アルケニルオキシ基；C_{1-10}アルキル基、C_{2-10}アルケニル基、ハロゲン原子、及びC_{1-10}アルコキシ基から選択される置換基を有していてもよいC_{6-14}アリールオキシ基（例えば、トリルオキシ、ナフチルオキシ基等）；ベンジルオキシ、フェネチルオキシ基等のC_{7-18}アラルキルオキシ基；アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、（メタ）アクリロイルオキシ、ベンゾイルオキシ基等のC_{1-10}アシルオキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル基等のC_{1-10}アルコキシカルボニル基；C_{1-10}アルキル基、C_{2-10}アルケニル基、ハロゲン原子、及びC_{1-10}アルコキシ基から選択される置換基を有していてもよいC_{6-14}アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル、トリルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル基等）；ベンジルオキシカルボニル基等のC_{7-18}アラルキルオキシカルボニル基；グリシジルオキシ基等のエポキシ基含有基；エチルオキセタニルオキシ基等のオキセタニル基含有基；アセチル、プロピオニル、ベンゾイル基等のC_{1-10}アシル基；イソシアナート基；スルホ基；カルバモイル基；オキソ基；これらの２以上が単結合又はC_{1-10}アルキレン基等を介して結合した基等を挙げることができる。

[0038] R^1～R^{18}におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロピルオキシ、ブトキシ、イソブチルオキシ基等のC_{1-10}アルコキシ基を挙げることができる。

[0039] 前記アルコキシ基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、C_{1-10}アルコキシ基、C_{2-10}アルケニルオキシ基、C_{6-14}アリールオキシ基、C_{1-10}アシルオキシ基、メルカプト基、C_{1-10}アルキルチオ基、C_{2-10}アルケニルチオ基、C_{6-14}アリールチオ基、C_{7-18}アラルキルチオ基、カルボキシル基、C_{1-10}アルコキシカルボニル基、C_{6-14}アリールオキシカルボニル基、C_{7-18}アラルキルオキシカルボニル基、アミノ基、モノ又はジC_{1-10}アルキルアミノ基、C_{1-10}アシルアミノ基、エポキシ基含有基、オキセタニル基含有基、C_{1-10}アシル基、オキソ基、及びこれらの２以上が単結合又はC_{1-10}アルキレン基等を介して結合した基等を挙げることができる。

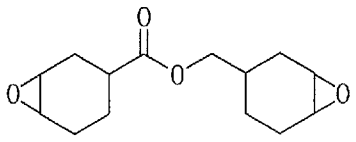
[0040] R^1～R^{18}としては、なかでも水素原子が好ましい。

[0041] 上記式中、Ｘは単結合又は連結基を示す。連結基としては、例えば、２価の炭化水素基、カルボニル基（－ＣＯ－）、エーテル結合（－Ｏ－）、エステル結合（－ＣＯＯ－）、アミド結合（－ＣＯＮＨ－）、カーボネート結合（－ＯＣＯＯ－）、及びこれらが複数個結合した基等を挙げることができる。２価の炭化水素基としては、メチレン、エチリデン、イソプロピリデン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基（例えば、C_{1-6}アルキレン基）又はアルキリデン基（例えば、C_{1-6}アルキリデン基）；１，２－シクロペンチレン、１，３－シクロペンチレン、シクロペンチリデン、１，２－シクロヘキシレン、１，３－シクロヘキシレン、１，４－シクロヘキシレン、シクロヘキシリデン基等の２価の脂環式炭化水素基（特に、C_{3-8}シクロアルキレン基、又はC_{3-8}シクロアルキリデン基）；及びこれらが複数個結合した基等が例示される。

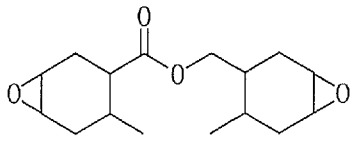
[0042] 上記式（1-2）で表される化合物に含まれる代表的な化合物としては、例えば、（３，４，３’，４’－ジエポキシ）ビシクロヘキシル、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）エーテル、１，２－エポキシ－１，２－

ビス（３，４－エポキシシクロヘキサン－１－イル）エタン、２，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキサン－１－イル）プロパン、１，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキサン－１－イル）エタン等や、下記式（1-2-1）～（1-2-6）で表される化合物等を挙げることができる。尚、下記式中、ｔは１～３０の整数である。

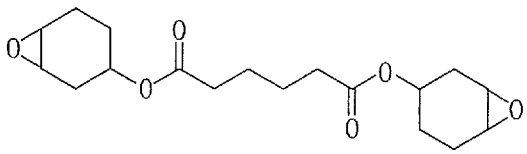
[0043] [化5]



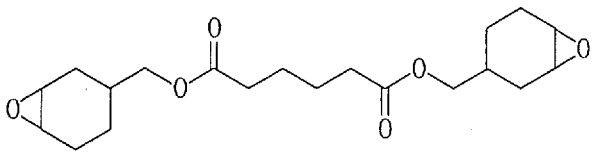
(1-2-1)



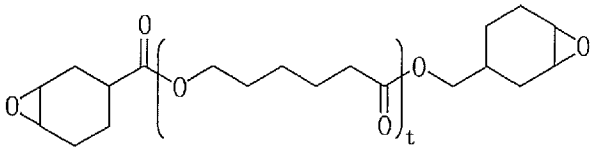
(1-2-2)



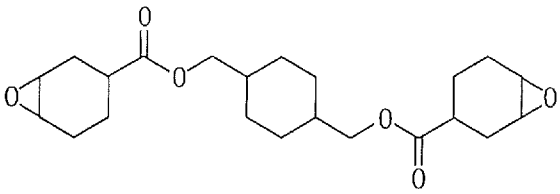
(1-2-3)



(1-2-4)



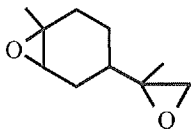
(1-2-5)



(1-2-6)

[0044] （A-1-2）脂環式エポキシ化合物には、上記化合物の他に、下記式（1-2-7）で表される、分子内に脂環と２個以上のエポキシ基を有し、且つ前記２個以上のエポキシ基のうち１個が脂環式エポキシ基である化合物も含まれる。

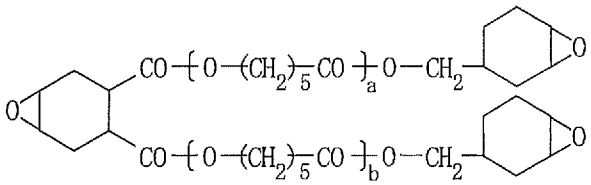
[0045] [化6]



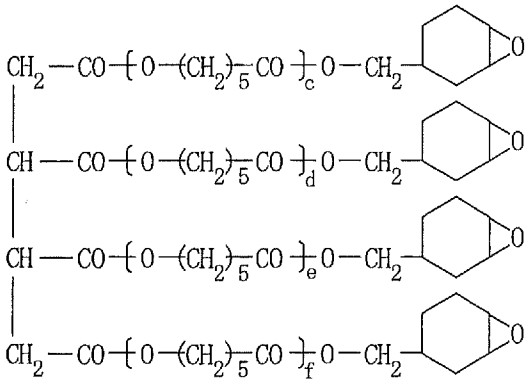
(1-2-7)

[0046] （A-1-2）脂環式エポキシ化合物には、更に、下記式（1-2-8）～（1-2-11）で表される、３個以上の脂環式エポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物や、脂環式エポキシ基を１個有し、他にエポキシ基を有しない脂環式エポキシ化合物も含まれる。尚、下記式中、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆは、同一又は異なって、０～３０の整数である。

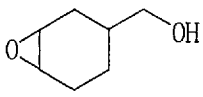
[0047] [化7]



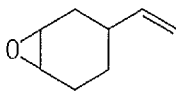
(1-2-8)



(1-2-9)



(1-2-10)

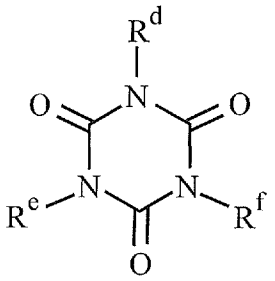


(1-2-11)

[0048] 前記（A-7）イソシアヌル骨格を有するエポキシ化合物は、イソシアヌル酸の誘導体であって、分子内にオキシラン環構造を１個以上（例えば、１～３個）有する。

[0049] イソシアヌル骨格を有するエポキシ化合物は、例えば、下記式（7-1）

[化8]



(7-1)

（式中、R^d～R^fは同一又は異なって、水素原子、又はオキシラン環構造若しくは水酸基を含有していてもよい有機基である。但し、R^d～R^fの少なくとも１つはオキシラン環構造を含有する有機基である）

で表される化合物を挙げることができる。

[0050] 前記有機基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式基、及びこれらが結合した基が含まれる。

[0051] 前記脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、及び芳香族炭化水素基としては、前記式（1-2）中のR^1～R^{18}と同様の例を挙げることができる。

[0052] 前記複素環式基を構成する複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、オキセタン環等の４員環；フラン環、テトラヒドロフラン環、オキサゾール環等の５員環；４－オキソ－４Ｈ－ピラン環、テトラヒドロピラン環、モルホリン環等の６員環；ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環等の縮合環；３－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{4,8}$］ウンデカン－２－オン環等の橋かけ環）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフェン環、チアゾール環等の５員環；４－オキソ－４Ｈ－チオピラン環等の６員環；ベンゾチオフェン環等の縮合環等）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール環、ピロリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環等の５員環；ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環等の６員環；インドール環、キノリン環等の縮合環等）等を挙げることができる。

[0053] 前記結合した基としては、上記基から選択される１種又は２種以上が単結合又は連結基を介して結合した基を挙げることができる。前記連結基として

は、前記式（1-2）中のＸと同様の例を挙げることができる。

[0054] 上記有機基は、ヒドロキシル基、カルボキシ基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

[0055] オキシラン環構造を含有する有機基としては、エポキシ基、グリシジル基（＝２，３－エポキシプロピル基）、２－メチルエポキシプロピル基、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル基、（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル基等が好ましく、特に入手が容易な点でグリシジル基が好ましい。

[0056] 水酸基を含有する有機基としては、２－ヒドロキシエチル基、３－ヒドロキシプロピル基等が好ましい。

[0057] 有機基としては、ベンジル基、アリル基、２－メチルプロペニル基、メチル基等が好ましい。

[0058] 上記式（7-1）で表される化合物の代表的な例としては、１，３－ジベンジル－５－グリシジルイソシアヌレート、１－グリシジル－３，５－ジフェニルイソシアヌレート、１－アリル－３，５－ジグリシジルイソシアヌレート、１－グリシジル－３，５－ジ（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、１－（２－ヒドロキシエチル）－３，５－ジグリシジルイソシアヌレート、１－アリル－３，５－ビス（２－メチルエポキシプロピル）イソシアヌレート、１－（２－メチルプロペニル）－３，５－ジグリシジルイソシアヌレート、１－（２－メチルプロペニル）－３，５－ビス（２－メチルエポキシプロピル）イソシアヌレート、１－グリシジル－３，５－ジアリルイソシアヌレート、１，３－ジアリル－５－（２－メチルエポキシプロピル）イソシアヌレート、１，３－ビス（２－メチルプロペニル）－５－グリシジルイソシアヌレート、１，３－ビス（２－メチルプロペニル）－５－（２－メチルエポキシプロピル）イソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート、トリス（２－メチルエポキシプロピル）イソシアヌレート等を挙げることができる。これらは１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0059] 本発明においては、なかでも、半導体積層用接着剤組成物に優れた基材密着性を付与することができる点で、トリグリシジルイソシアヌレート（融点：１０８℃）を使用することが好ましい。

[0060] 重合性化合物（Ａ）には、上記エポキシ化合物以外にも他の重合性化合物を１種又は２種以上含有していてもよい。他の重合性化合物としては、例えば、重合性基としてオキセタニル基及び／又はビニルエーテル基を含有する化合物、具体的には、分子内に１個以上のオキセタニル基を有する化合物、分子内に１個以上のビニルエーテル基を有する化合物等を挙げることができる。また、他の重合性化合物は、重合性官能基以外にも、例えば、水酸基、カルボキシル基、エーテル結合、エステル結合等を有していてもよい。他の重合性化合物の軟化点（ＪＩＳ　Ｋ　７２３４　１９８６準拠）又は融点（ＪＩＳ　Ｋ００６４　１９９２準拠）は、例えば５０℃以上程度（好ましくは５０～１３０℃、特に好ましくは６０～１００℃）である。

[0061] 上記分子内に１個以上のオキセタニル基を有する化合物としては、例えば、３，３－ビス（ビニルオキシメチル）オキセタン、３－エチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン、３－エチル－３－（２－エチルヘキシルオキシメチル）オキセタン、３－エチル－３－（ヒドロキシメチル）オキセタン、３－エチル－３－［（フェノキシ）メチル］オキセタン、３－エチル－３－（ヘキシロキシメチル）オキセタン、３－エチル－３－（クロロメチル）オキセタン、３，３－ビス（クロロメチル）オキセタン、１，４－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］ベンゼン、ビス（［１－エチル（３－オキセタニル）］メチル）エーテル、４，４’－ビス［（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシメチル］ビシクロヘキシル、１，４－ビス［（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシメチル］シクロヘキサン、１，４－ビス（［（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシ］メチル）ベンゼン、３－エチル－３（［（３－エチルオキセタン－３－イル）メトキシ］メチル）オキセタン、キシリレンビスオキセタン等を挙げることができる。本発明においては、例えば、商品名「ＯＸＴ２２１」、「ＯＸＴ１２１」（以

上、東亞合成（株）製）等の市販品を使用することもできる。

[0062] 上記分子内に１個以上のビニルエーテル基を有する化合物としては、例えば、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、３－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、２－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、２－ヒドロキシイソプロピルビニルエーテル、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル、３－ヒドロキシブチルビニルエーテル、２－ヒドロキシブチルビニルエーテル、３－ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、２－ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、１－メチル－３－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、１－メチル－２－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、１－ヒドロキシメチルプロピルビニルエーテル、４－ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、１，６－ヘキサンジオールモノビニルエーテル、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、１，３－シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、１，２－シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、ｐ－キシレングリコールモノビニルエーテル、ｍ－キシレングリコールモノビニルエーテル、ｏ－キシレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、テトラエチレングリコールモノビニルエーテル、ペンタエチレングリコールモノビニルエーテル、オリゴエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、トリプロピレングリコールモノビニルエーテル、テトラプロピレングリコールモノビニルエーテル、ペンタプロピレングリコールモノビニルエーテル、オリゴプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、及びこれらの誘導体等を挙げることができる。

[0063] 本発明の半導体積層用接着剤組成物は、エポキシ化合物のなかでも、特に軟化点（ＪＩＳ　Ｋ　７２３４　１９８６準拠）又は融点（ＪＩＳ　Ｋ００６４　１９９２準拠）が５０℃以上（好ましくは５０～１２０℃、特に好ましくは６０～１１０℃、最も好ましくは６０～１００℃）であるエポキシ化

合物（２種以上含有する場合はその総量）を重合性化合物（Ａ）全量の８０重量％以上（好ましくは８５重量％以上、特に好ましくは９０重量％以上であり、その上限は例えば１００重量％、好ましくは９５重量％である）含有することを特徴とする。軟化点又は融点が５０℃以上であるエポキシ化合物の含有量が上記範囲を下回ると（すなわち、軟化点又は融点が５０℃未満の重合性化合物の含有量が過剰であると）、接着剤層を加熱した際に粘度が低くなりすぎ、半導体チップが接着剤層に沈み込んで支持体と接触する等して破損する場合がある。

[0064] 軟化点又は融点が５０℃以上であるエポキシ化合物としては、例えば、（A-1-1）脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物［例えば、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノールの１，２－エポキシ－４－（２－オキシラニル）シクロヘキサン付加物（例えば、商品名「ＥＨＰＥ３１５０」、（株）ダイセル製）等の上記式（1-1）で表される化合物、軟化点：７０～９０℃］、（A-7）イソシアヌル骨格を有するエポキシ化合物（例えば、トリグリシジルイソシアヌレート等の上記式（7-1）で表される化合物、融点：１０８℃）等を挙げることができる。

[0065] 特に、軟化点又は融点が５０℃以上であるエポキシ化合物として（A-1-1）脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物の含有量は、重合性化合物（Ａ）全量（１００重量％）の８０重量％以上であることが好ましく、特に好ましくは８５重量％以上である。尚、上限は１００重量％であり、好ましくは９５重量％、特に好ましくは９０重量％である。

[0066] また、軟化点又は融点が５０℃以上であるエポキシ化合物として（A-7）イソシアヌル骨格を有するエポキシ化合物の含有量は、重合性化合物（Ａ）全量（１００重量％）の１～１０重量％程度が好ましく、特に好ましくは２～５重量％である。

[0067] 本発明の重合性化合物（Ａ）は、更に、上記（A-1-2）脂環式エポキシ化合物及び／又は分子内に１個以上のオキセタニル基を有する化合物を含有することが硬化速度を向上することができ、作業性を向上することができる点で

好ましい。

[0068] 重合性化合物（Ａ）全量（１００重量％）における上記（A-1-2）脂環式エポキシ化合物及び／又は分子内に１個以上のオキセタニル基を有する化合物（２種以上含有する場合はその総量）の含有量は、例えば１重量％以上（例えば１～２０重量％）、好ましくは５重量％以上（例えば５～１５重量％）である。

[0069] 本発明の半導体積層用接着剤組成物全量（１００重量％）における重合性化合物（Ａ）の含有量は、スピンコート等により均一な膜厚を有する接着剤層を形成することができる程度であれば特に制限されることがなく、例えば３０～８０重量％程度、好ましくは４０～７０重量％、特に好ましくは５０～６０重量％である。また、本発明の半導体積層用接着剤組成物には上記重合性化合物（Ａ）（例えば、カチオン重合性化合物、アニオン重合性化合物）以外の重合性化合物（例えば、ラジカル重合性化合物等）を含有していても良いが、本発明の半導体積層用接着剤組成物に含有する全重合性化合物に占める重合性化合物（Ａ）の割合は、例えば７０重量％以上、好ましくは８０重量％以上、特に好ましくは９０重量％以上、最も好ましくは９５重量％以上である。

[0070] ［重合開始剤（Ｂ）］

本発明の重合開始剤（Ｂ）にはカチオン重合開始剤（Ｂ１）とアニオン重合開始剤（Ｂ２）が含まれる。前記カチオン重合開始剤（Ｂ１）は加熱することによってカチオン種を発生して、重合性化合物の硬化反応を開始させる化合物であり、前記アニオン重合開始剤（Ｂ２）は加熱することによってアニオン種を発生して、重合性化合物の硬化反応を開始させる化合物である。これらは１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0071] 本発明のカチオン重合開始剤（Ｂ１）は、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（３，４－エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート［例えば、商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」（（株）ダイセル製）］１００重量部に

対してカチオン重合開始剤（Ｂ１）を１重量部添加して得られる組成物の１３０℃における熱硬化時間が３．５分以上（例えば３．５～７．０分、好ましくは４．５～６．０分）である重合開始剤である。

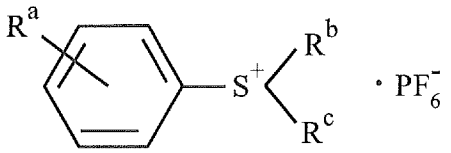
[0072] また、本発明のアニオン重合開始剤（Ｂ２）は、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル１００重量部に対してアニオン重合開始剤（Ｂ２）を１重量部添加して得られる組成物の１３０℃における熱硬化時間（ＪＩＳ　Ｋ５９０９　１９９４準拠）が３．５分以上である重合開始剤である。

[0073] 尚、本発明における熱硬化時間とは、ＪＩＳ　Ｋ５９０９（１９９４年）に準拠した方法で求めた、前記組成物を熱板上で熱してゴム状になるまで（より具体的には、硬化が進み、針先に糸状について上がらなくなるまで）の時間である。熱硬化時間が上記範囲を下回る重合開始剤を使用すると、加熱乾燥する際にカチオン重合開始剤（Ｂ１）を使用した場合はカチオン種、アニオン重合開始剤（Ｂ２）を使用した場合はアニオン種が発生し、それ以降室温でも徐々に重合が進行するため、保存安定性を有する接着剤層の形成が困難となる。

[0074] カチオン重合開始剤（Ｂ１）としては、例えば、アリールジアゾニウム塩、アリールヨードニウム塩、アリールスルホニウム塩、アレン－イオン錯体等が挙げられる。本発明においては、なかでもアリールスルホニウム塩（特に、下記式（２）で表されるＰＦ$_6^-$系アリールスルホニウム塩等のアニオン種としてＰＦ$_6^-$を含有する化合物）が好ましい。前記アリールスルホニウム塩としては、例えば、４－ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、４－アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、４－アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、４－アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、４－アセトキシフェニルメチル－２－ナフチルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、４－メトキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、４－（メタンスルホニルオキシ）フェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオ

ロホスフェート、４－（メタンスルホニルオキシ）フェニルベンジルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、４－（メタンスルホニルオキシ）フェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート等を挙げることができる。これらは１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。本発明においては、例えば、商品名「サンエイドＳＩ－１１０Ｌ」、「サンエイドＳＩ－１４５Ｌ」、「サンエイドＳＩ－１５０Ｌ」、「サンエイドＳＩ－１６０Ｌ」、「サンエイドＳＩ－１８０Ｌ」（以上、三新化学工業（株）製品）等の市販品を好適に使用することができる。

[0075] [化9]



(2)

（式（２）中、R^aは水酸基、炭素数１～４のアルキル基、メトキシカルボニル基、アセチル基、及びベンジルオキシカルボニル基から選択される基を示し、R^bは炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルキル基で置換されていても良いベンジル基、及びα－ナフチルメチル基から選択される基を示し、R^cは炭素数１～４のアルキル基を示す）

[0076] アニオン重合開始剤（Ｂ２）としては、例えば、第１級アミン、第２級アミン、第３級アミン、イミダゾール類、三フッ化ホウ素－アミン錯体等を挙げることができる。前記イミダゾール類には、例えば、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－エチル－４－メチルイミダゾール、２，４－ジアミノ－６－［２－メチルイミダゾリル－（１）］エチル－ｓ－トリアジン、２－フェニルイミダゾリン、２，３－ジヒドロ－１Ｈ－ピロロ［１，２－ａ］ベンズイミダゾール、１－シアノエチル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾール等が含まれる。また、前記第３級アミンには、例えば、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルジメチルアミン、ＤＢＵ（１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）ウンデセン－７）等が含

まれる。

[0077] 重合開始剤（Ｂ）の使用量（２種以上含有する場合はその総量）としては、本発明の半導体積層用接着剤組成物に含まれる重合性化合物（Ａ）（２種以上含有する場合はその総量）１００重量部に対して、例えば０．０１～１０重量部程度、好ましくは０．１～５重量部、特に好ましくは０．３～３重量部である。重合開始剤（Ｂ）の使用量が上記範囲を下回ると、硬化速度の低下や未硬化成分の増加により耐熱性が低下する傾向がある。一方、重合開始剤（Ｂ）の使用量が上記範囲を上回っても硬化速度の向上に奏功することはなく、かえって保存安定性の低下や高価な重合開始剤の使用率上昇により経済性が低下する傾向がある。

[0078] カチオン重合開始剤（Ｂ１）の使用量（２種以上含有する場合はその総量）としては、本発明の半導体積層用接着剤組成物に含まれる重合性化合物（Ａ）（２種以上含有する場合はその総量）１００重量部に対して、例えば０．０１～１０重量部程度、好ましくは０．１～５重量部、特に好ましくは０．３～３重量部である。

[0079] アニオン重合開始剤（Ｂ２）の使用量（２種以上含有する場合はその総量）としては、本発明の半導体積層用接着剤組成物に含まれる重合性化合物（Ａ）（２種以上含有する場合はその総量）１００重量部に対して、例えば０．０１～１０重量部程度、好ましくは０．１～５重量部、特に好ましくは０．３～３重量部である。

[0080] また、本発明においては１３０℃における熱硬化時間が３．５分未満である重合開始剤（カチオン重合開始剤及びアニオン重合開始剤を含む）も併用可能であるが、１３０℃における熱硬化時間が３．５分以上であるカチオン重合開始剤（Ｂ１）および／又はアニオン重合開始剤（Ｂ２）を、重合開始剤（Ｂ）全量の８５重量％以上（好ましくは９０重量％以上、特に好ましくは９５重量％以上）使用することが好ましい。１３０℃における熱硬化時間が３．５分未満である重合開始剤の使用量が過剰であると、加熱乾燥する際にカチオン重合開始剤（Ｂ１）を使用した場合はカチオン種、アニオン重合

開始剤（Ｂ２）を使用した場合はアニオン種が発生し、それ以降室温でも徐々に重合が進行するため、貼り合わせ時に接着性を発現することが困難となる傾向がある。すなわち保存安定性が低下する傾向がある。

[0081] ［溶剤（Ｃ）］

溶剤（Ｃ）としては、上記重合性化合物（Ａ）、重合開始剤（Ｂ）、及び必要に応じて使用される添加物を溶解することができ、且つ重合を阻害しないものであれば特に制限されることはない。

[0082] 溶剤（Ｃ）は、スピンコートによって塗布するのに適した流動性を付与することができ、且つ重合の進行を抑制可能な温度において加熱することにより容易に除去できる溶剤を使用することが好ましく、沸点（１気圧における）が１７０℃以下の溶剤（例えば、トルエン、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、キシレン、メシチレン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン等）を１種又は２種以上使用することが好ましい。

[0083] 溶剤（Ｃ）は、半導体積層用接着剤組成物に含まれる不揮発分の濃度が例えば３０～８０重量％程度、好ましくは４０～７０重量％、特に好ましくは５０～６０重量％となる範囲で使用することが、スピンコートする際に塗布性に優れる点で好ましい。溶剤の使用量が過剰であると、半導体接着剤組成物の粘度が低くなり適度な膜厚（例えば、０．５～３０μｍ程度）の接着剤層を形成することが困難となる傾向がある。一方、溶剤の使用量が少なすぎると、半導体積層用接着剤組成物の粘度が高くなりすぎ、支持体若しくは半導体ウェハに均一に塗布することが困難となる傾向がある。

[0084] ［その他の成分］

本発明の半導体積層用接着剤組成物は、上記重合性化合物（Ａ）、重合開始剤（Ｂ）、及び溶剤（Ｃ）以外にも必要に応じて他の成分を１種又は２種以上含有していても良い。他の成分としては、例えば、カチオン重合安定剤、シランカップリング剤、密着性付与剤、フィラー、消泡剤、レベリング剤、界面活性剤、難燃剤、紫外線吸収剤、イオン吸着体、蛍光体、離型剤、顔

料分散剤、分散助剤等を挙げることができる。

[0085] （カチオン重合安定剤（Ｄ））

カチオン重合安定剤（Ｄ）は、カチオンをトラップすることによりカチオン重合の進行を抑制し、カチオン重合安定剤によるカチオンのトラップ能が飽和し、失活した段階で重合を進行させる作用を有する化合物であり、これを添加して得られる半導体積層用接着剤組成物は、塗布・乾燥して接着剤層を形成した後、長期に亘って重合の進行を抑制することができ、接着性が求められるタイミングで加熱することで優れた接着性を発現する、保存安定性に優れた接着剤層を形成することができる。

[0086] 前記カチオン重合安定剤（Ｄ）としては、例えば、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、ポリ（［６－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）イミノ－１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル］［（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ］ヘキサメチレン［（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ］）、テトラキス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）ブタン－１，２，３，４－テトラカルボキシレート、２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニルベンゾエート、（ミックスト２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル／トリデシル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、ミックスト（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル／β，β，β’，β’－テトラメチル－３－９－［２，４，８，１０－テトラオキサスピロ（５．５）ウンデカン］ジエチル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、ポリ（［６－Ｎ－モルホリル－１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル］［（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ］ヘキサメチレン［（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ］）、［Ｎ－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－２－メチル－２－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ］プロピオンアミド、商品名「ＬＡ－７７」、「ＬＡ－６７」、「ＬＡ－５７」（以上、ＡＤＥＫＡ製）、商品名「ＴＩＮＵＶＩＮ

１２３」、「ＴＩＮＵＶＩＮ１５２」（以上、チバ・ジャパン（株）製）等のヒンダードアミン系化合物や、（４－ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニウムメチルサルファイト（サンエイドＳＩ助剤、三新化学工業（株）製）等のスルホニウム硫酸塩系化合物等を挙げることができる。これらは１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0087] カチオン重合安定剤（Ｄ）の使用量としては、本発明の半導体積層用接着剤組成物が重合開始剤（Ｂ）としてカチオン重合開始剤（Ｂ１）を含有する場合、前記カチオン重合開始剤（Ｂ１）に対して、例えば０．１重量％以上程度、好ましくは０．３～５重量％、特に好ましくは０．５～２重量％である。

[0088] （シランカップリング剤（Ｅ））

本発明の半導体積層用接着剤組成物にシランカップリング剤を添加することにより、得られる硬化物に一層優れた密着性、耐候性、耐熱性等の特性を付与することができる。

[0089] 前記シランカップリング剤（Ｅ）としては、例えば、３－トリメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、３－トリエトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、３－ジメトキシメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、３－ジエトキシメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、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－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、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メチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。これらは１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。官能基が（メタ）アクリロイルオキシ基であるシランカップリング剤を用いる場合には、ラジカル重合開始剤を少量添加してもよい。

[0090] 本発明においては、例えば、商品名「ＫＢＥ－４０３」（３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、信越化学工業（株）製）、商品名「Ｚ－６０４０」（３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、東レ・ダウコー

ニング（株）製）等の市販品を使用することができる。

[0091] シランカップリング剤（Ｅ）の使用量としては、本発明の半導体積層用接着剤組成物に含まれる重合性化合物（２種以上含有する場合はその総量）１００重量部に対して、例えば０～１０重量部程度であり、その上限は、好ましくは５重量部、特に好ましくは３重量部、最も好ましくは１重量部である。下限は、好ましくは０．００５重量部、特に好ましくは０．０１重量部である。

[0092] （密着性付与剤（Ｆ））

密着性付与剤（Ｆ）は水酸基を有する化合物であり、重合時に停止末端として硬化物内に取り込まれることで密着性を発現する。本発明の半導体積層用接着剤組成物に密着性付与剤（Ｆ）を添加することにより、得られる硬化物に一層優れた基材密着性を付与することができる。

[0093] 前記密着性付与剤（Ｆ）としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリ（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等を上げることができる。これらは１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0094] 密着性付与剤（Ｆ）の使用量としては、本発明の半導体積層用接着剤組成物に含まれる重合性化合物（２種以上含有する場合はその総量）１００重量部に対して、例えば０．００１～１０重量部程度であり、その上限は、好ましくは５重量部、特に好ましくは３重量部、最も好ましくは１重量部である。下限は、好ましくは０．００５重量部、特に好ましくは０．０１重量部である。

[0095] （フィラー）

本発明の半導体積層用接着剤組成物にフィラー（例えば、無機フィラー、有機フィラー）を添加することにより、得られる硬化物に一層優れた耐熱性、低線膨張性の特性を付与することができる。

[0096] 前記無機フィラーとしては、例えば、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、酸化アンチモン、タルク、クレイ、モンモリロナイト、ハイドロタ

ルサイト、合成マイカ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等を挙げることができる。これらの中でも、シリカ（特に、球状シリカ）、アルミナが好ましい。

[0097] 無機フィラーの平均粒子径は、例えば０．０５～１μｍ、好ましくは０．１～０．８μｍである。

[0098] 前記有機フィラーとしては、例えば、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、アラミド、セルロース等を挙げることができる。これらの中でも、ポリイミド（特に、球状ポリイミド）、ポリエーテルエーテルケトン（特に、球状ポリエーテルエーテルケトン）が好ましい。

[0099] フィラーの配合量は、本発明の半導体積層用接着剤組成物に含まれる重合性化合物（２種以上含有する場合はその総量）１００重量部に対して、例えば０～７０重量％（例えば０．１～７０重量％）、好ましくは０～５０重量％（例えば１～５０重量％）、特に好ましくは０～４０重量％（例えば５～４０重量％）である。

[0100] 本発明の半導体積層用接着剤組成物は、必要に応じて真空下で気泡を排除しつつ、上記成分を撹拌・混合することにより調製できる。撹拌・混合する際の温度は、例えば２０～５０℃程度である。撹拌・混合には、公知の装置（例えば、自転公転型ミキサー、１軸又は多軸エクストルーダー、プラネタリーミキサー、ニーダー、ディソルバー等）を使用できる。

[0101] 本発明の半導体積層用接着剤組成物を使用すれば、例えば、下記方法１又は方法２により半導体チップを支持体に積層することができ、これを複数回繰り返すことにより多層三次元半導体を製造することができる。そして、１層積層後若しくは多層積層後に、半導体チップを貫通する貫通電極を形成することにより、多層三次元半導体が得られる。尚、接着剤層の硬化は１層積層するごとに行ってもよく、多層積層後にまとめて行ってもよい。

[0102] ＜方法１＞

工程１：支持体上に上記半導体積層用接着剤組成物からなる接着剤層を形成して支持体／接着剤層積層体を形成する

工程２：支持体／接着剤層積層体の接着剤層面に半導体チップを貼着して支持体／接着剤層／半導体チップ積層体を得る

工程３：接着剤層を硬化させる

[0103] ＜方法２＞

工程１：半導体ウェハ上に上記半導体積層用接着剤組成物からなる接着剤層を形成して接着剤層付き半導体ウェハを形成する

工程２：接着剤層付き半導体ウェハを切断して、接着剤層付き半導体チップを得る

工程３：支持体に接着剤層付き半導体チップを貼着する

工程４：接着剤層を硬化させる

[0104] 支持体若しくは半導体ウェハに上記半導体積層用接着剤組成物からなる接着剤層を形成する方法としては、例えば、支持体若しくは半導体ウェハ表面に上記半導体積層用接着剤組成物を塗布・乾燥する方法や、予め上記半導体積層用接着剤組成物を塗布・乾燥して形成された半導体積層用接着シートを支持体若しくは半導体ウェハ表面に貼り合わせる方法により行うことができる。

[0105] 半導体積層用接着剤組成物の塗布は、例えば、スピンコート、スキージ塗布、スクリーン塗布、インクジェット塗布等により行うことができる。

[0106] 乾燥は、自然乾燥により行ってもよいが、重合の進行を抑制可能な温度（例えば６０～１２０℃程度、好ましくは８０～１００℃）で加熱して行うことが、速やかに乾燥できる点で好ましい。また、加熱は温度を一定に保った状態で行ってもよく、温度を段階的に変更して行ってもよい。本発明においては上記半導体積層用接着剤組成物を使用するため、加熱により乾燥を行っても硬化の進行を抑制することができ、接着性を維持することができる。

[0107] 接着剤層及び半導体積層用接着シートの厚みとしては、例えば０．５～３０μｍ程度、好ましくは１～１０μｍである。

[0108] 前記接着剤層及び半導体積層用接着シートは、５０℃未満の温度においては固体状態を呈し、接着性を有さない。そのため、５０℃未満の温度環境下

においては切削刃に接着剤が付着することがなく、切削加工を行うことができる。そして、接着剤層及び半導体積層用接着シートは、含有する重合性化合物の軟化点又は融点以上の温度で加熱することにより軟化又は融解して接着性を発現する。特に、カチオン重合安定剤（Ｄ）を含有する場合は保存安定性に優れ、接着剤層又は半導体積層用接着シート形成後、例えば２５℃、６０％ＲＨにおいて３０日間程度放置した場合であっても重合の進行を抑制することができ、接着性が求められるタイミングで加熱することにより軟化又は融解して接着性を発現することができる。そのため、半導体積層用接着シート、接着剤層付き半導体ウェハ、又は接着剤層付き半導体チップの状態で流通させることができる。そして、接着剤層付き半導体ウェハ、又は接着剤層付き半導体チップの状態で流通させる場合は、接着剤層は薄膜化され破損し易い半導体ウェハや半導体チップを保護する作用も発揮する。

[0109] 前記接着剤層及び半導体積層用接着シートは、含有する重合性化合物の軟化点又は融点以上の温度（すなわち、５０℃以上の温度、好ましくは５０～１２０℃、特に好ましくは６０～１００℃）で、１～２０分間程度（好ましくは５～１０分間）加熱することにより接着性を発現させることができる。そして、上記加熱を行うことにより、前記接着剤層及び半導体積層用接着シートの複素粘度を例えば１００Ｐａ・ｓ以下（好ましくは１０Ｐａ・ｓ以下、特に好ましくは０．１～１０Ｐａ・ｓ）にまで低下させることができ、上記範囲で加熱温度を調整することにより所望の粘度を発現させることができる。

[0110] 半導体チップの貼着は、例えば２００～１０００ｋｇｆ／m^2程度（好ましくは４００～８００ｋｇｆ／m^2）で１～１５分間程度（好ましくは５～１０分間）圧着することにより行うことができる。また、減圧下で行うと接着面に空気が残存しないため好ましい。

[0111] 接着剤層の硬化は、重合がすみやかに開始される温度以上の温度（例えば１４０～２００℃程度、好ましくは１５０～１８０℃）で、０．２時間～２時間程度（好ましくは０．５～１時間）加熱することにより行うことができ

る。また、加熱は温度を一定に保った状態で行ってもよく、温度を段階的に変更して行ってもよい。本発明の半導体積層用接着剤組成物は重合性化合物として上記エポキシ化合物を使用するため、前記のような比較的低い温度でも短時間で硬化させることができる［硬化度（ＤＳＣ測定による）は、例えば８０％以上、好ましくは９０％以上、特に好ましくは９５％以上］。そのため、熱により半導体チップがダメージを受けることを抑制しつつ、効率よく積層体を製造することができる。加熱時温度が上記範囲を上回ると、半導体チップが熱によりダメージを受けやすくなる傾向がある。一方、加熱時温度が低すぎると、硬化時間が長くかかり、作業性が低下する傾向がある。

[0112] 本発明の半導体積層用接着剤組成物を使用した多層三次元半導体の製造方法としては、例えば、図１、２に記載の方法を挙げることができる。図１では、支持体１の表面に半導体積層用接着剤組成物からなる接着剤層２を形成し、半導体チップ３を貼り合わせて硬化させ、貫通電極４を設けて１段目を形成し、続いて同様の作業を繰り返すことにより２段目以降を作成することができる。図２では、半導体ウェハ５の表面に半導体積層用接着剤組成物からなる接着剤層２を形成して接着剤層２付き半導体ウェハ５を得、得られた接着剤層２付き半導体ウェハ５をダイシングすることにより接着剤層２付き半導体チップ３を得、得られた接着剤層２付き半導体チップ３を支持体１に接着剤層面が接するように貼り合わせて硬化させ、貫通電極４を設けて１段目を形成し、続いて同様の作業を繰り返すことにより２段目以降を作成することができる。

実施例

[0113] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

尚、接着剤組成物のスピンコートはスピンコーター（商品名「ACT-400AII」、（株）アクティブ製）を使用して行った。

複素粘度の測定は、レオメーター（商品名「MCR-302」、（株）アントンパール社製）を使用して行った。

引張り強度の測定は、引張・圧縮試験機（商品名「ＲＴＦ－１３５０」、（株）オリエンテック製）を使用して行った。

[0114] 実施例１

重合性化合物として２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノールの１，２－エポキシ－４－（２－オキシラニル）シクロヘキサン付加物（軟化点：７０～９０℃、商品名「ＥＨＰＥ３１５０」、（株）ダイセル製）４５０ｇ、（３，４，３’，４’－ジエポキシ）ビシクロヘキシル（融点：０℃以下）５０ｇ、カチオン重合開始剤としてPF_6^-系スルホニウム塩（商品名「ＳＩ－１５０Ｌ」、１３０℃における熱硬化時間：５．４分、三新化学工業（株）製）１０ｇ、カチオン重合安定剤として（４－ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニウムメチルサルファイト（サンエイドＳＩ助剤、三新化学工業（株）製）０．１ｇ、シランカップリング剤として３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン（商品名「ＫＢＥ－４０３」、信越化学工業（株）製）０．１ｇを溶剤としてのプロプレングリコールモノメチルエーテルアセテート５００ｇに溶解して、接着剤組成物（１）を得た。

[0115] 得られた接着剤組成物（１）をシリコン板（サイズ：２ｃｍ×５ｃｍ、（株）ＳＵＭＣＯ製、直径１００ｍｍのシリコンウェハをダイシングして得た）にスピンコートし、９０℃で５分間加熱し、その後１００℃で５分間加熱して、膜厚５μｍの接着剤層（１）付きシリコン板を得た。接着剤層（１）は３０℃以下の温度で他のシリコン板やガラス板に対して接着性を示さず、カッターナイフに接着剤が付着すること無く切削することが可能であった。接着剤層（１）の８０℃での複素粘度を測定したところ、０．３１Ｐａ・ｓであった。

接着剤層（１）調製後直ぐに、接着剤層（１）付きシリコン板の接着剤層（１）面にガラス板（サイズ：２ｃｍ×５ｃｍ）を、重なり部分の面積が４cm^2となるように積層し、減圧下、８０℃、６００Ｋｇｆ／m^2で５分間圧力をかけたところ接着剤層（１）が軟化して貼り合わせられた。その後、常圧下１５０℃で３０分間、１７０℃で３０分間加熱して接着体（１）を得た。

接着体（１）における接着剤層（１）の硬化度をＤＳＣで測定したところ９９．８％であった。

接着体（１）の引張り強度を測定したところ、接着面での剥離は生じず、引張りにより、シリコン板が破損した。

更に、調製後、２５℃、６０％ＲＨ環境下で３０日間静置した接着剤層（１）付きシリコン板であっても同様に接着し、引張り強度を測定したところ、接着面での剥離は生じず、シリコン板が破損した。

[0116] 実施例２

重合性化合物としてＥＨＰＥ３１５０を４５０ｇ、（３，４，３’，４’－ジエポキシ）ビシクロヘキシルを２５ｇ、１，４－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］ベンゼン（融点：４１℃、商品名「ＯＸＴ１２１」、東亞合成（株）製）を２５ｇ使用した以外は実施例１と同様にして、接着剤組成物（２）を得た。

[0117] 得られた接着剤組成物（２）を使用した以外は実施例１と同様にして接着剤層（２）付きシリコン板を得た。

接着剤層（２）は３０℃以下の温度で他のシリコン板やガラス板に対して接着性を示さず、カッターナイフの刃に接着剤が付着することなく切削が可能であった。接着剤層（２）の８０℃での複素粘度は０．２１Ｐａ・ｓであった。

接着剤層（２）調製後直ぐに実施例１と同様にガラス板を積層し、減圧下、８０℃、６００Ｋｇｆ／m^2で５分間圧力をかけたところ接着剤層（２）が軟化して貼り合わせられた。その後、常圧下１５０℃で３０分間、１７０℃で３０分間加熱して接着体（２）を得た。

接着体（２）における接着剤層（２）の硬化度をＤＳＣで測定したところ９９．４％であった。

接着体（２）の引張り強度を測定したところ、接着面での剥離は生じず、引張りにより、シリコン板が破損した。

更に、調製後、２５℃、６０％ＲＨ環境下で３０日間静置した接着剤層（

２）付きシリコン板であっても同様に接着し、引張り強度を測定したところ、接着面での剥離は生じず、シリコン板が破損した。

[0118] 実施例３

カチオン重合安定剤としてのサンエイドＳＩ助剤を使用しなかった以外は実施例１と同様にして、接着剤組成物（３）を得た。

[0119] 得られた接着剤組成物（３）を使用した以外は実施例１と同様にして接着剤層（３）付きシリコン板を得た。

接着剤層（３）は３０℃以下の温度で他のシリコン板やガラス板に対して接着性を示さず、カッターナイフの刃に接着剤が付着することなく切削が可能であった。接着剤層（３）の８０℃での複素粘度は０．２５Ｐａ・ｓであった。

接着剤層（３）調製後直ぐに実施例１と同様にガラス板を積層し、減圧下、８０℃、６００Ｋｇｆ／m^2で５分間圧力をかけたところ接着剤層（３）が軟化して貼り合わせられた。その後、常圧下１５０℃で３０分間、１７０℃で３０分間加熱して接着体（３）を得た。

接着体（３）における接着剤層（３）の硬化度をＤＳＣで測定したところ９７．０％であった。

接着体（３）の引張り強度を測定したところ、接着面での剥離は生じず、引張りにより、シリコン板が破損した。

調製後、２５℃、６０％ＲＨ環境下で７日間静置した接着剤層（３）付きシリコン板は、減圧下、８０℃、６００Ｋｇｆ／m^2で５分間圧力をかけても接着剤層（３）が軟化せず、貼り合わせができなかった。このときの接着剤層（３）の硬化度をＤＳＣで測定したところ４０．４％であった。

[0120] 実施例４

重合性化合物としてＥＨＰＥ３１５０を４５０ｇ、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（３，４－エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート（融点：０℃以下、商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」、（株）ダイセル製）５０ｇ、トリグリシジルイソシアヌレート（融点：１０８℃、東京化成工業

（株）製試薬）１７．５ｇ、カチオン重合開始剤としてPF_6^-系スルホニウム塩（商品名「ＳＩ－１５０Ｌ」、１３０℃における熱硬化時間：５．４分、三新化学工業（株）製）１０ｇ、カチオン重合安定剤として（４－ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニウムメチルサルファイト（サンエイドＳＩ助剤、三新化学工業（株）製）０．１ｇを溶剤としてのプロプレングリコールモノメチルエーテルアセテート５００ｇに溶解して、接着剤組成物（４）を得た。

[0121] 得られた接着剤組成物（４）をシリコン板（サイズ：２ｃｍ×５ｃｍ、（株）ＳＵＭＣＯ製、直径１００ｍｍのシリコンウェハをダイシングして得た）にスピンコートで塗布し、１００℃２分間、その後１２０℃で２分間加熱して、膜厚５μｍの接着剤層（４）付きシリコン板を得た。接着剤層（４）は３０℃以下の温度で他のシリコン板やガラス板に対して接着性を示さず、カッターナイフの刃に接着剤が付着することなく切削が可能であった。接着剤層（４）の８０℃での複素粘度を測定したところ、０．２８Ｐａ・ｓであった。

接着剤層（４）調製後直ぐに、接着剤層（４）付きシリコン板の接着剤層（４）面にガラス板（サイズ：２ｃｍ×５ｃｍ）を、重なり部分の面積が４cm^2となるように積層し、減圧下、６０℃、６００Ｋｇｆ／m^2で５分間圧力をかけたところ接着剤層（４）が軟化して貼り合わせられた。その後、常圧下１５０℃で３０分間、１７０℃で３０分間加熱して接着体（４）を得た。

接着体（４）における接着剤層（４）の硬化度をＤＳＣで測定したところ９９．９％であった。

接着体（４）の引張り強度を測定したところ、接着面での剥離は生じず、引張りにより、シリコン板が破損した。

更に、調製後、２５℃、６０％ＲＨ環境下で３０日間静置した接着剤層（４）付きシリコン板であっても同様に接着し、引張り強度を測定したところ、接着面での剥離は生じず、シリコン板が破損した。

[0122] 実施例５

重合性化合物としてＥＨＰＥ３１５０を１００ｇ、トリグリシジルイソシアヌレート（融点：１０８℃、東京化成工業（株）製試薬）３．５ｇ、アニオン重合開始剤として１－シアノエチル－２－メチルイミダゾール（１３０℃における熱硬化時間：３．５分以上）１．５ｇを溶剤としてのプロプレングリコールモノメチルエーテルアセテート１００ｇに溶解して、接着剤組成物（５）を得た。

[0123] シリコン板（サイズ：２ｃｍ×５ｃｍ、（株）ＳＵＭＣＯ製、直径１００ｍｍのシリコンウェハをダイシングして得た）の片面にシランカップリング剤（商品名「ＫＢＥ４０３」、信越化学工業（株）製）をスピンコートで塗布し、１００℃で１５分間加熱した後、更に、得られた接着剤組成物（５）をスピンコートで塗布し、８０℃２分間、その後１００℃で２分間加熱して膜厚５μｍの接着剤層（５）を作製し、接着剤層（５）付きシリコン板（「シリコン板／シランカップリング剤層／接着剤層」の層構成を有する）を得た。得られた接着剤層（５）は３０℃以下の温度で他のシリコン板やガラス板に対して接着性を示さず、カッターナイフの刃に接着剤が付着することなく切削が可能であった。

[0124] ガラス板（サイズ：２ｃｍ×５ｃｍ）の片面にシランカップリング剤（商品名「ＫＢＥ４０３」、信越化学工業（株）製）をスピンコートで塗布し、１００℃で１５分間加熱してシランカップリング剤層を作製し、シランカップリング剤層付きガラス板（「ガラス板／シランカップリング剤層」の層構成を有する）を得た。

接着剤層（５）調製後直ぐに、接着剤層（５）付きシリコン板の接着剤層（５）面にシランカップリング剤層付きガラス板を、重なり部分の面積が４ｃｍ^{2}となるように積層し、減圧下、６０℃、６００Ｋｇｆ／ｍ^{2}で５分間圧力をかけたところ、接着剤層（５）が軟化して貼り合わせられた。その後、常圧下１５０℃で３０分間、１７０℃で３０分間加熱して接着体（５）を得た。

接着体（５）における接着剤層（５）の硬化度をＤＳＣで測定したところ

９０％以上であった。また、接着体（５）の接着界面にカミソリ刃を挿入したところ、接着面での剥離は生じず、接着性に優れることが確認された。

[0125] 実施例６

重合性化合物としてＥＨＰＥ３１５０を１００ｇ、トリグリシジルイソシアヌレート（融点：１０８℃、東京化成工業（株）製試薬）３．５ｇ、アニオン重合開始剤として１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾール（１３０℃における熱硬化時間：３．５分以上）１．５ｇを溶剤としてのプロプレングリコールモノメチルエーテルアセテート１００ｇに溶解して、接着剤組成物（６）を得た。

シリコン板（サイズ：２ｃｍ×５ｃｍ、（株）ＳＵＭＣＯ製、直径１００ｍｍのシリコンウェハをダイシングして得た）の片面にシランカップリング剤（商品名「ＫＢＥ４０３」、信越化学工業（株）製）をスピンコートで塗布し、１００℃で１５分間加熱した後、更に、得られた接着剤組成物（６）をスピンコートで塗布し、８０℃２分間、その後１００℃で２分間加熱して膜厚５μｍの接着剤層（６）を作製し、接着剤層（６）付きシリコン板（「シリコン板／シランカップリング剤層／接着剤層」の層構成を有する）を得た。得られた接着剤層（６）は３０℃以下の温度で他のシリコン板やガラス板に対して接着性を示さず、カッターナイフの刃に接着剤が付着することなく切削が可能であった。

[0126] 接着剤層（６）調製後直ぐに、接着剤層（６）付きシリコン板の接着剤層（６）面に、実施例５と同様にシランカップリング剤層付きガラス板を、重なり部分の面積が４ｃｍ^{2}となるように積層し、減圧下、６０℃、６００Ｋｇｆ／ｍ^{2}で５分間圧力をかけたところ接着剤層（６）が軟化して貼り合わせられた。その後、常圧下１５０℃で３０分間、１７０℃で３０分間加熱して接着体（６）を得た。

接着体（６）における接着剤層（６）の硬化度をＤＳＣで測定したところ９０％以上であった。また、接着体（６）の接着界面にカミソリ刃を挿入したところ、接着面での剥離は生じず、接着性に優れることが確認された。

[0127] 比較例１

カチオン重合開始剤として商品名「ＳＩ－１５０Ｌ」に代えて、SbF_6^-系アリールスルホニウム塩（商品名「ＳＩ－１００Ｌ」、１３０℃における熱硬化時間：１分未満、三新化学工業（株）製）を使用し、カチオン重合安定剤としてのサンエイドＳＩ助剤を使用しなかった以外は実施例１と同様にして、接着剤組成物（７）を得た。

[0128] 得られた接着剤組成物（７）を使用した以外は実施例１と同様にして接着剤層（７）付きシリコン板を得た。

接着剤層（７）は３０℃以下の温度で他のシリコン板やガラス板に対して接着性を示さず、カッターナイフの刃に接着剤が付着することなく切削が可能であった。

接着剤層（７）調製後直ぐに実施例１と同様にガラス板を積層し、減圧下、８０℃、６００Ｋｇｆ／m^2で５分間圧力をかけたが接着剤層（７）が軟化せず、貼り合わせができなかった。このときの接着剤層（７）の硬化度をＤＳＣで測定したところ２９．８％であった。

産業上の利用可能性

[0129] 本発明の半導体積層用接着剤組成物は、半導体ウェハや支持体等に塗布し、加熱することにより硬化の進行を抑制しつつ速やかに乾燥させて接着剤層を形成することができる。

また、前記接着剤層は５０℃未満の温度においては固体であり接着性（若しくは粘着性）を示さないため、ダイシング等を施しても切削刃に接着剤が付着することがなく、容易に切削することができる。

更に、前記接着剤層は重合の進行が抑制されるため、保存安定性に優れる。

そして、接着性を所望するタイミングで前記接着剤層を５０℃以上且つ半導体ウェハや半導体チップ等へダメージを与える恐れのない温度で加熱することにより、適度な接着性を発現させることができ、半導体チップを破損することなく接着することができる。

そして、半導体チップの接着後は、更に半導体ウェハや半導体チップ等へダメージを与える恐れのない温度で加熱することにより、速やかに硬化して耐熱性に優れた硬化物を形成することができ、半導体チップと支持体等との接着状態を強固に保持することができる。

そのため、本発明の半導体積層用接着剤組成物は、多層三次元半導体の製造において好適に使用することができる。

符号の説明

[0130] 1 支持体

2 本発明の半導体積層用接着剤組成物からなる接着剤層

3 半導体チップ

4 貫通電極

5 半導体ウェハ

請求の範囲

[請求項1] 下記重合性化合物（Ａ）、下記カチオン重合開始剤（Ｂ１）及びアニオン重合開始剤（Ｂ２）から選択される少なくとも１種の重合開始剤（Ｂ）、及び溶剤（Ｃ）を少なくとも含有する半導体積層用接着剤組成物。

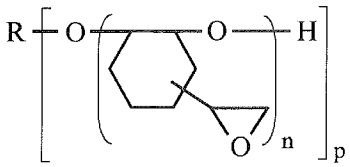
重合性化合物（Ａ）：軟化点又は融点（ＪＩＳ　Ｋ００６４　１９９２準拠）が５０℃以上であるエポキシ化合物を重合性化合物全量の８０重量％以上含有する

カチオン重合開始剤（Ｂ１）：３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（３，４－エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート１００重量部にカチオン重合開始剤（Ｂ１）を１重量部添加して得られる組成物の１３０℃における熱硬化時間（ＪＩＳ　Ｋ５９０９　１９９４準拠）が３．５分以上である

アニオン重合開始剤（Ｂ２）：ビスフェノールＡジグリシジルエーテル１００重量部にアニオン重合開始剤（Ｂ２）を１重量部添加して得られる組成物の１３０℃における熱硬化時間（ＪＩＳ　Ｋ５９０９　１９９４準拠）が３．５分以上である

[請求項2] 重合性化合物（Ａ）が、下記式（1-1）

[化1]

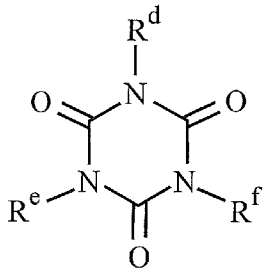


(1-1)

（式中、Ｒは炭素数６以上の直鎖状又は分岐鎖状の飽和脂肪族炭化水素基を示す。ｎは１～３０の整数を示し、ｐは１～６の整数を示す）で表される化合物を含有する請求項１に記載の半導体積層用接着剤組成物。

[請求項3] 重合性化合物（Ａ）が、更に、下記式（7-1）

[化2]



(7-1)

（式中、R^d～R^fは同一又は異なって、水素原子、又はオキシラン環構造若しくは水酸基を含有していてもよい有機基である。但し、R^d～R^fの少なくとも１つはオキシラン環構造を含有する有機基である）

で表される化合物を含有する請求項２に記載の半導体積層用接着剤組成物。

[請求項4] オキシラン環構造を含有する有機基がグリシジル基である請求項３に記載の半導体積層用接着剤組成物。

[請求項5] 式（7-1）で表される化合物がトリグリシジルイソシアヌレートである請求項３に記載の半導体積層用接着剤組成物。

[請求項6] 重合開始剤（Ｂ）としてカチオン重合開始剤（Ｂ１）を含有し、カチオン重合安定剤（Ｄ）を、カチオン重合開始剤（Ｂ１）に対して０．１重量％以上含有する請求項１～５の何れか１項に記載の半導体積層用接着剤組成物。

[請求項7] シランカップリング剤（Ｅ）を含有する請求項１～６の何れか１項に記載の半導体積層用接着剤組成物。

[請求項8] 請求項１～７の何れか１項に記載の半導体積層用接着剤組成物を塗布、乾燥して得られる半導体積層用接着シート。

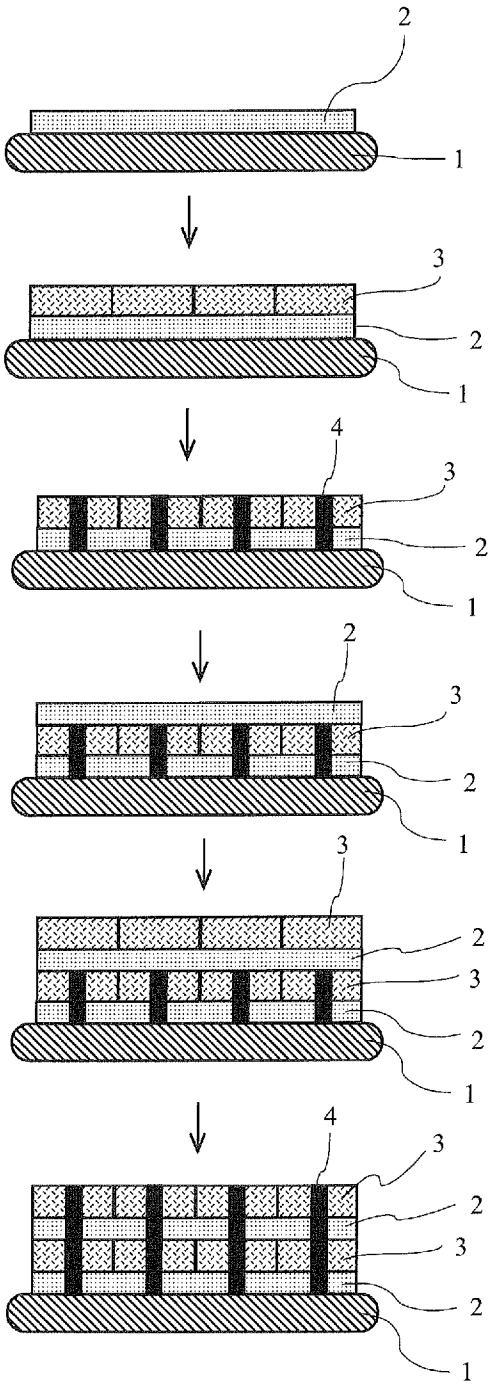
[請求項9] 請求項１～７の何れか１項に記載の半導体積層用接着剤組成物からなる接着剤層が半導体ウェハに積層された構造を有する接着剤層付き半導体ウェハ。

[請求項10] 請求項１～７の何れか１項に記載の半導体積層用接着剤組成物から

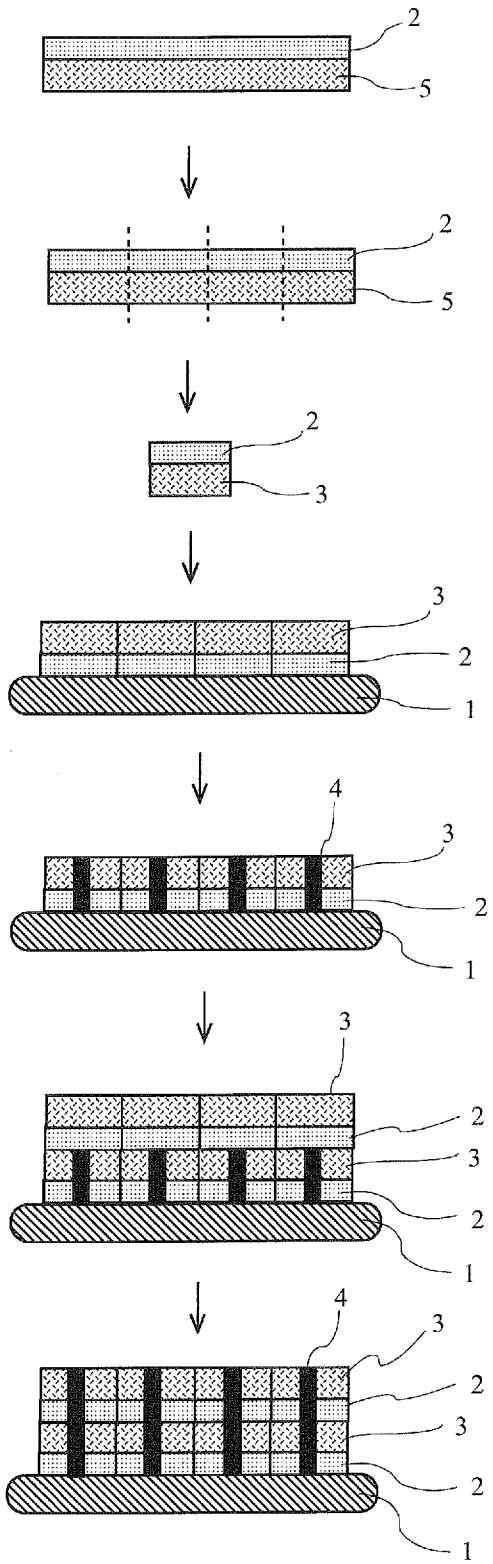
なる接着剤層が半導体チップに積層された構造を有する接着剤層付き半導体チップ。

[請求項11] 請求項１～７の何れか１項に記載の半導体積層用接着剤組成物を使用して半導体を積層することを特徴とする多層三次元半導体の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/075432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09J163/00(2006.01)i, *C09J7/00*(2006.01)i, *C09J11/06*(2006.01)i, *H01L23/29*(2006.01)i, *H01L23/31*(2006.01)i, *H01L25/065*(2006.01)i, *H01L25/07*(2006.01)i, *H01L25/18*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09J163/00, C09J7/00, C09J11/06, H01L23/29, H01L23/31, H01L25/065, H01L25/07, H01L25/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 01/060938 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 23 August 2001 (23.08.2001), claims (particularly, claim 3); examples & US 2003-0069331 A1 & CN 1400993 A & KR 10-2008-0080420 A	1,7-10 11 2-6
X Y A	JP 2001-294843 A (Toray Industries, Inc.), 23 October 2001 (23.10.2001), claims; examples (Family: none)	1,8-10 11 2-7
A	Takashi KAMON et al., "Sanfukka Hoso Amine Complex Oyobi Fukka Hoso San Amine-en ni yoru Epoxy Jushi no Koka", Toronkai Koen Yoshi, vol. 19, Gosei Jushi Kogyo Kyokai, 1969, pages 163 to 170 (particularly, pages 165 to 166)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 December, 2014 (04.12.14)	16 December, 2014 (16.12.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/075432

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-141114 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 19 June 2008 (19.06.2008), fig. 2; paragraphs [0032] to [0035], [0069], [0084] (Family: none)	11
A	JP 2009-120830 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 June 2009 (04.06.2009), claims; examples (Family: none)	1-11
A	JP 2001-172364 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 26 June 2001 (26.06.2001), claims & WO 01/046288 A1 & CN 1413225 A	1-11
A	JP 2009-543920 A (Leibniz-Institut fuer neue Materialien Gemeinnuetzige GmbH), 10 December 2009 (10.12.2009), claims; examples & US 2009/0258197 A1 & EP 2049949 A1 & WO 2008/009608 A1 & DE 102006033280 A & TW 811601 A	1-11
A	JP 2010-174077 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 12 August 2010 (12.08.2010), claims; examples (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７５４３２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J163/00(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L25/065(2006.01)i, H01L25/07(2006.01)i, H01L25/18(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J163/00, C09J7/00, C09J11/06, H01L23/29, H01L23/31, H01L25/065, H01L25/07, H01L25/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y A	WO 01/060938 A1（日立化成工業株式会社）2001.08.23, 請求の範囲（特に請求項3)、実施例 & US 2003-0069331 A1 & CN 1400993 A & KR 10-2008-0080420 A	1,7-10 11 2-6
X Y A	JP 2001-294843 A（東レ株式会社）2001.10.23, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1,8-10 11 2-7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０４．１２．２０１４	１６．１２．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　２９３１
岩田　行剛
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	加門隆　他，三フッ化ホウ素アミンコンプレックスおよびフッ化ホウ素三アミン塩によるエポキシ樹脂の硬化，討論会講演要旨，Vol.19，合成樹脂工業協会，1969，163-170 頁（特に 165-166 頁）	1
Y	JP 2008-141114 A（積水化学工業株式会社）2008.06.19，図 2、[0032]-[0035]、[0069]、[0084]（ファミリーなし）	11
A	JP 2009-120830 A（日立化成工業株式会社）2009.06.04，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2001-172364 A（太陽インキ製造株式会社）2001.06.26，特許請求の範囲 & WO 01/046288 A1 & CN 1413225 A	1-11
A	JP 2009-543920 A （ﾗｲﾌﾟﾆｯﾂｰｲﾝｽﾃｨﾄｭｰﾄ ﾌｨｱ ﾉｲｴ ﾏﾃﾘｱｰﾘｴﾝ ｹﾞﾏｲﾝﾆｭｯﾂｨｹﾞ ｹﾞｾﾞﾙｼｬﾌﾄ ﾐｯﾄ ﾍﾞｼｭﾚﾝｸﾀ ﾊﾌﾄｳﾝｸ）2009.12.10，特許請求の範囲、実施例 & US 2009/0258197 A1 & EP 2049949 A1 & WO 2008/009608 A1 & DE 102006033280 A & TW 811601 A	1-11
A	JP 2010-174077 A（積水化学工業株式会社）2010.08.12，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-11