

(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
2022年3月24日(24.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/059640 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 23/29 (2006.01) H01L 25/07 (2006.01)
H01L 23/31 (2006.01) H01L 25/18 (2006.01)
H01L 25/065 (2006.01) H01L 21/60 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/033517

(22) 国際出願日: 2021年9月13日(13.09.2021)

(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 2020-155498 2020年9月16日(16.09.2020) JP
特願 2020-211410 2020年12月21日(21.12.2020) JP

(71) 出願人: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 川俣 龍太 (KAWAMATA Ryuta);
〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 宮原 正信 (MIYAHARA Masanobu); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 舩野 大輔 (MASUNO Daisuke); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一

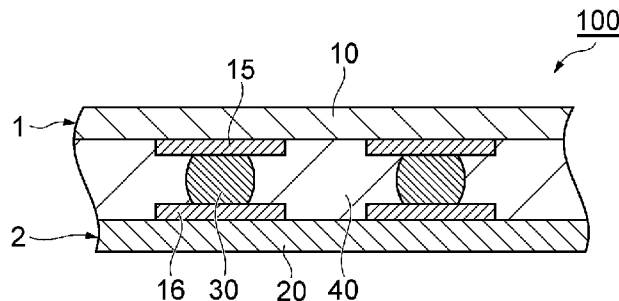
丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 中田 貴広 (NAKADA Takahiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 茶花 幸一 (CHABANA Koichi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 岩淵 龍之介 (IWABUCHI Ryunosuke); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: ADHESIVE AGENT FOR SEMICONDUCTORS, AND SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 半導体用接着剤、並びに、半導体装置及びその製造方法



(57) Abstract: An adhesive agent for semiconductors, which comprises a thermoplastic resin, a heat-curable resin, a curing agent and an organic acid, in which the organic acid is a compound having at least two acidic functional groups and having an acid dissociation constant pKa of 4.0 or less.

(57) 要約: 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、硬化剤及び有機酸を含む半導体用接着剤であって、有機酸は、酸性官能基を2個以上有する、酸解離定数 pKa が 4.0 以下の化合物である、半導体用接着剤。

[続葉有]

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

半導体用接着剤、並びに、半導体装置及びその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、半導体用接着剤、並びに、半導体装置及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体チップと基板とを接続するには、金ワイヤ等の金属細線を用いるワイヤーボンディング方式が広く適用されてきた。

[0003] 近年、半導体装置に対する高機能化、高集積化、高速化等の要求に対応するため、半導体チップ又は基板に bumps と呼ばれる導電性突起を形成して、半導体チップと基板とを直接接続する flip chip 接続方式（FC 接続方式）が広まりつつある。

[0004] 例えば、半導体チップ及び基板間の接続に関して、BGA（Ball Grid Array）、CSP（Chip Size Package）等に盛んに用いられている COB（Chip On Board）型の接続方式も FC 接続方式に該当する。また、FC 接続方式は、半導体チップ上に接続部（bumps 又は配線）を形成して、半導体チップ間を接続する COC（Chip On Chip）型、及び、半導体ウェハ上に接続部（bumps 又は配線）を形成して、半導体チップと半導体ウェハとの間を接続する COW（Chip On Wafer）型の接続方式にも広く用いられている（例えば、特許文献 1 参照）。

[0005] また、さらなる小型化、薄型化及び高機能化が強く要求されるパッケージでは、上述した接続方式を積層・多段化したチップスタック型パッケージ、POP（Package On Package）、TSV（Through-Silicon Via）等も広く普及し始めている。このような積層・多段化技術は、半導体チップ等を三次元的に配置することから、二次元的

に配置する手法と比較してパッケージを小さくできる。また、積層・多段化技術は、半導体の性能向上、ノイズ低減、実装面積の削減、省電力化等にも有効であることから、次世代の半導体配線技術として注目されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-294382号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年、生産性を向上させる観点から、半導体用接着剤を介して複数の半導体チップを被搭載部材（半導体チップ、半導体ウェハ、配線回路基板等）の上に搭載し仮固定した後、一括もしくは分割して硬化と封止を行うプロセスが提案されている。このプロセスでは、半導体用接着剤が流動可能な程度にステージに熱（60～155℃程度）を加えることで、被搭載部材に半導体チップを仮固定した後、接続部の融点以上の温度（例えば260℃程度）でリフローもしくは本圧着することで、半導体用接着剤を一括もしくは分割して硬化する。このプロセスによれば、複数個のパッケージを効率良く作製することができる。

[0008] 上記プロセスでは、半導体チップが順次搭載されるため、初期に搭載された半導体チップ及び半導体用接着剤に対しては、最後の半導体チップの搭載が完了するまでステージによる熱履歴が与えられ続けることとなる。そのため、半導体チップの数が多くなると、初期に搭載された半導体チップを仮固定する半導体用接着剤の硬化が部分的に進行してしまい、一括硬化時の加圧によって、ボイドが除去されずに残存する傾向がある。この問題を改善するために、半導体用接着剤には、優れた耐熱履歴性を有すること、すなわち、仮固定時の熱履歴による硬化反応の進行を抑制できることが求められる。

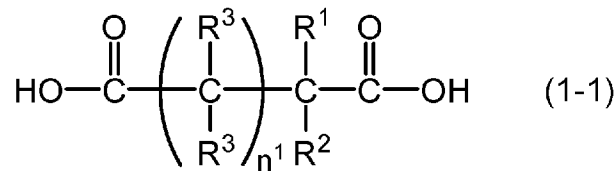
[0009] そこで、本開示は、熱履歴後反応率を低減することができる半導体用接着剤を提供することを目的とする。また、本開示は、上記半導体用接着剤を用

いた半導体装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

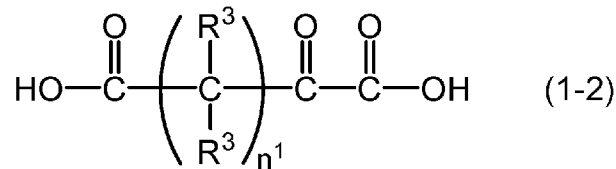
課題を解決するための手段

- [0010] 上記目的を達成するために、本開示は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、硬化剤及び有機酸を含む半導体用接着剤であって、上記有機酸は、酸性官能基を2個以上有する、酸解離定数 pK_a が4.0以下の化合物である、半導体用接着剤を提供する。
- [0011] 上記有機酸は、酸性官能基を2個以上有し、且つ、酸解離定数 pK_a が4.0以下であることにより、上記硬化剤の少なくとも一部と強固な塩を形成することができる。そして、硬化剤と有機酸とが塩を形成することで、硬化剤と熱硬化性樹脂との反応を阻害することができる。そのため、上記有機酸を含む半導体用接着剤によれば、仮固定時の熱履歴により上記硬化剤と上記熱硬化性樹脂との硬化反応が進行することを抑制し、熱履歴後反応率を低減することができる。なお、本圧着時には、仮固定時のステージによる熱履歴よりも高い温度の熱が加えられることによって、塩を形成していた硬化剤と有機酸とが分離する。これにより、本圧着時には、分離した硬化剤と上記熱硬化性樹脂とが反応し、ボイドの残存が抑制された半導体装置を得ることができる。
- [0012] 上記酸性官能基は、カルボキシル基、スルホキシル基及びリン酸基からなる群より選択される少なくとも一種の基を含んでいてよい。上記酸性官能基は、上記硬化剤に含まれる塩基性官能基と塩形成できる酸性官能基であれば特に制限されず、上記有機酸は、複数種の酸性官能基を含んでいてもよい。
- [0013] 上記硬化剤に含まれる塩基性官能基に対する、上記有機酸に含まれる上記酸性官能基の当量比が1.0以上であってよい。当該当量比が1.0以上であることにより、本圧着前に有機酸と反応していない硬化剤の量が低減し、当該当量比が1.0未満であるときよりも、熱履歴後反応率を低減することができる。
- [0014] 上記有機酸は、下記一般式(1-1)、(1-2)又は(1-3)で表される化合物を含んでいてよい。

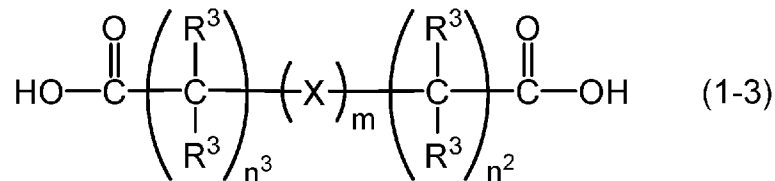
[化1]



[化2]



[化3]



[式(1-1)、(1-2)及び(1-3)中、 R^1 は電子吸引性基を示し、 R^2 は水素原子又は電子吸引性基を示し、 R^3 は水素原子又は1価の有機基を示し、 X は酸素原子又は硫黄原子を示し、 n^1 は0～15の整数を示し、 n^2 及び n^3 はそれぞれ、 n^2+n^3 が2～15の整数となるように選ばれる1以上の整数を示し、 m は1又は2を示す。なお、複数存在する R^3 は互いに同一でも異なってもよい。]

[0015] 上記有機酸の融点は、50～250℃であってよい。このような有機酸は、熱硬化性樹脂と硬化剤との硬化反応が生じる前にフラックス活性が十分に発現するため、当該有機酸を含有する半導体用接着剤によれば、接続信頼性に一層優れる半導体装置を実現できる。

[0016] 上記硬化剤は、アミン系硬化剤を含んでいてよい。このような化合物は、熱硬化性樹脂と硬化剤との硬化反応により優れた硬化特性を発現させ、半導体装置の耐リフロー性を一層向上させることができる。

[0017] 上記硬化剤は、イミダゾール系硬化剤を含んでいてよい。このような化合物を用いることで、半導体用接着剤の安定性を一層向上させることができる。

。

[0018] 上記イミダゾール系硬化剤の構造は、トリアジン環を含む構造であってよい。このような化合物を用いることで、半導体用接着剤の安定性を一層向上させることができる。

[0019] 本開示はまた、半導体チップ及び配線回路基板のそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置、又は、複数の半導体チップのそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置の製造方法であって、上記本開示の半導体用接着剤を、常圧又は加圧雰囲気下で熱を加えることにより硬化させ、硬化した上記半導体用接着剤により上記接続部の少なくとも一部を封止する封止工程を備える、半導体装置の製造方法を提供する。

[0020] 上記製造方法は、上記封止工程の前に、ステージ上に複数の半導体チップを配置する工程と、上記ステージを60～155℃に加熱しながら、上記ステージ上に配置された上記複数の半導体チップのそれぞれの上に、上記半導体用接着剤を介して他の半導体チップを順次配置し、上記半導体チップ、上記半導体用接着剤及び上記他の半導体チップがこの順に積層されてなる積層体を複数得る仮固定工程と、を更に備えていてよい。

[0021] あるいは、上記製造方法は、上記封止工程の前に、ステージ上に配線回路基板又は半導体ウェハを配置する工程と、上記ステージを60～155℃に加熱しながら、上記ステージ上に配置された上記配線回路基板又は半導体ウェハの上に、上記半導体用接着剤を介して複数の半導体チップを順次配置し、上記配線回路基板、上記半導体用接着剤及び複数の上記半導体チップがこの順に積層されてなる積層体、又は、上記半導体ウェハ、上記半導体用接着剤及び複数の上記半導体チップがこの順に積層されてなる積層体を得る仮固定工程と、を更に備えていてよい。

[0022] 本開示は更に、半導体チップ及び配線回路基板のそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置、又は、複数の半導体チップのそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置であって、上記接続部の少なくとも一部が、常圧又は加圧雰囲気下で熱を加えて硬化された上記本開示の

半導体用接着剤の硬化物によって封止されている、半導体装置を提供する。

発明の効果

[0023] 本開示によれば、半導体用接着剤を介して複数の半導体チップを被搭載部材上に仮固定し、一括して硬化と封止を行うプロセスにおいて、半導体用接着剤中に残存し得るボイドを低減することができる。本開示によれば、このようなボイドを低減することができると共に、接続性に優れる半導体装置の作製を可能とする半導体用接着剤、並びに、当該半導体用接着剤を用いた半導体装置及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]半導体装置の一実施形態を示す模式断面図である。
[図2]半導体装置の一実施形態を示す模式断面図である。
[図3]半導体装置の一実施形態を示す模式断面図である。
[図4]接続性の評価に用いた半導体チップの回路図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、場合により図面を参照しつつ本開示の一実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。さらに、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0026] 本明細書に記載される数値範囲の上限値及び下限値は、任意に組み合わせることができる。実施例に記載される数値も、数値範囲の上限値又は下限値として用いることができる。本明細書において、「(メタ)アクリル」とは、アクリル又はそれに対応するメタクリルを意味する。

[0027] <半導体用接着剤及びその製造方法>

本実施形態の半導体用接着剤は、熱可塑性樹脂（以下、場合により「(a)成分」という。）、熱硬化性樹脂（以下、場合により「(b)成分」という。）、硬化剤（以下、場合により「(c)成分」という。）及び有機酸（以下、場合により「(d)成分」という。）を含有する。本実施形態の半導

体用接着剤は、必要に応じて、フィラー（以下、場合により「（e）成分」という。）を含有していてもよい。

[0028] 本実施形態の半導体用接着剤の示差走査熱量測定（DSC: Differential scanning calorimetry）により得られるDSC曲線の60～155℃の発熱量は、20 J/g以下であってよい。ここで、示差走査熱量測定は、サンプルとなる半導体用接着剤の重量を10 mgとし、測定温度範囲を30～300℃とし、昇温速度を10℃/minとして、空気又は窒素雰囲気中で半導体用接着剤を加熱することにより行う。発熱量は、ピーク面積の積分により算出される。

[0029] 従来の半導体用接着剤は、DSC曲線の60～155℃の温度領域に発熱ピークを有している。この温度領域における発熱は、半導体用接着剤中の熱硬化性樹脂と有機酸の反応に由来する発熱であると推察され、この反応が進行すると、半導体用接着剤が部分的に硬化し、流動性が低下すると推察される。一方、通常、半導体用接着剤による半導体チップの仮固定は、半導体用接着剤を例えば60～155℃に加熱して適度に流動させることにより行われる。したがって、半導体用接着剤を介して複数の半導体チップを被搭載部材（半導体チップ、半導体ウェハ、配線回路基板等）の上に搭載し仮固定した後、加圧条件下で一括して硬化と封止を行うプロセスにおいて従来の半導体用接着剤を用いると、半導体チップを仮固定する際に、半導体用接着剤中の熱硬化性樹脂と有機酸とが反応することで、半導体用接着剤の硬化が部分的に進行し、加圧条件下での一括硬化時に十分に流動しなくなる場合があると推察される。一方、本実施形態の半導体用接着剤において、DSC曲線の60～155℃の発熱量が20 J/g以下である場合、上記半導体チップの仮固定を行う温度領域（例えば60～155℃）において硬化が進行し難い。そのため、上記プロセスにおいて上記発熱量の条件を満たす半導体用接着剤を用いることで、半導体用接着剤の十分な流動性を維持しながら複数の半導体チップを仮固定することができ、一括硬化時のボイドの発生を低減することが可能となる。さらに、ボイドの発生が低減される結果、リフロー工程

において接続部の融点以上の温度（例えば260℃）で加熱したとしても、不具合（半導体用接着剤の剥離、接続部での電氣的な接続不良等）が起こり難くなることが期待される。すなわち、上記発熱量の条件を満たす半導体用接着剤によれば、半導体装置の製造におけるリフロー信頼性（耐リフロー性）を向上させることができる傾向がある。

[0030] 上記DSC曲線の60～155℃の発熱量は、本発明の効果が得られやすい観点から、15 J/g以下が好ましく、10 J/g以下がより好ましく、5 J/g以下が更に好ましい。上記DSC曲線の60～155℃の発熱量は、本発明の効果が得られやすい観点から、60～280℃の発熱量の20%以下、15%以下又は10%以下であってよい。上記DSC曲線の60～280℃の発熱量は、本発明の効果が得られやすい観点から、50 J/g以上又は100 J/g以上であってよく、200 J/g以下又は180 J/g以下であってよく、50～200 J/g、100～200 J/g又は100～180 J/gであってよい。上記DSC曲線は、本発明の効果が得られやすい観点から、オンセット温度が155℃以下にある発熱ピークを有しないことが好ましい。

[0031] 以下、本実施形態の半導体用接着剤を構成する各成分について説明する。

[0032] (a) 熱可塑性樹脂

(a) 成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、シアネートエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂及びアクリルゴムが挙げられる。これらの中でも耐熱性及びフィルム形成性に優れる観点から、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、アクリルゴム、シアネートエステル樹脂及びポリカルボジイミド樹脂が好ましく、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂及びアクリル樹脂がより好ましい。これらの(a)成分は単独で 사용할 ことができ、2種以上の混合物又は共重合体として使用することもできる。

[0033] (a) 成分の重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは 10000 以上であり、40000 以上であることがより好ましく、60000 以上であることが更に好ましい。このような (a) 成分によれば、フィルム形成性及び接着剤の耐熱性を一層向上させることができる。また、重量平均分子量が 10000 以上であると、フィルム状の半導体用接着剤に柔軟性を付与しやすいため、一層優れた加工性が得られやすい。また、(a) 成分の重量平均分子量は、1000000 以下であることが好ましく、500000 以下であることがより好ましい。このような (a) 成分によれば、フィルムの粘度が低下するため、バンプへの埋め込み性が良好になり、より一層ボイド無く実装することができる。これらの観点から、(a) 成分の重量平均分子量は、10000~1000000 が好ましく、40000~500000 がより好ましく、60000~500000 が更に好ましい。

[0034] なお、本明細書において、上記重量平均分子量とは、GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー、Gel Permeation Chromatography) を用いて測定された、ポリスチレン換算の重量平均分子量を示す。GPC 法の測定条件の一例を以下に示す。

装置：HCL-8320 GPC、UV-8320 (製品名、東ソー株式会社製)、又は HPLC-8020 (製品名、東ソー株式会社製)

カラム：TSK gel super Multipore HZ-M $\times$ 2、又は 2 pieces of GMHXL + 1 piece of G-200XL

検出器：RI 又は UV 検出器

カラム温度：25~40℃

溶離液：高分子成分が溶解する溶媒を選択する。溶媒としては、例えば、THF (テトラヒドロフラン)、DMF (N, N-ジメチルホルムアミド)、DMA (N, N-ジメチルアセトアミド)、NMP (N-メチルピロリドン)、トルエン等が挙げられる。なお、極性を有する溶剤を選択する場合は、リン酸の濃度を 0.05~0.1 mol/L (通常は 0.06 mol/L

）、LiBrの濃度を0.5～1.0mol/L（通常は0.63mol/L）と調整してもよい。

流速：0.30～1.5mL/分

標準物質：ポリスチレン

[0035] （a）成分の含有量 C_a に対する（b）成分の含有量 C_b の比 C_b/C_a （質量比）は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは1以上であり、好ましくは5以下、より好ましくは4.5以下、更に好ましくは4以下である。比 C_b/C_a を0.01以上とすることで、より良好な硬化性及び接着力が得られ、比 C_b/C_a を5以下とすることでより良好なフィルム形成性が得られる。これらの観点から、比 C_b/C_a は0.01～5であることが好ましく、0.1～4.5であることがより好ましく、1～4であることが更に好ましい。

[0036] （a）成分のガラス転移温度は、接続信頼性の向上等の観点から、好ましくは -50°C 以上、より好ましくは -40°C 以上、更に好ましくは -30°C 以上であり、ラミネート性等の観点から、好ましくは 220°C 以下、より好ましくは 200°C 以下、更に好ましくは 180°C 以下である。（a）成分のガラス転移温度は、 $-50\sim 220^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $-40\sim 200^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $-30\sim 180^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましい。このような（a）成分を含む半導体用接着剤によれば、ウェハレベルでの実装プロセスに際し、ウェハ反り量を一層低減することができると共に、半導体用接着剤の耐熱性及びフィルム形成性を一層向上させることができる。（a）成分のガラス転移温度は、示差走査熱量計（DSC）により測定することができる。

[0037] （a）成分の含有量は、半導体用接着剤の固形分全量を基準として、30質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることが更に好ましい。（a）成分の含有量が30質量%以下であると、半導体用接着剤は温度サイクル試験の際に良好な信頼性を得ることができ、吸湿後でも 260°C 前後のリフロー温度で良好な接着

力を得ることができる。また、(a)成分の含有量は、半導体用接着剤の固形分全量を基準として、1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることが更に好ましい。(a)成分の含有量が1質量%以上であると、半導体用接着剤はウェハレベルでの実装プロセスに際し、ウェハ反り量を一層低減することができると共に、半導体用接着剤の耐熱性及びフィルム形成性を一層向上させることができる。また、(a)成分の含有量が5質量%以上であると、ウェハ形状に外形加工する際のバリ及び欠けの発生を抑制することができる。(a)成分の含有量は、上記観点、及び、フィルム状の半導体用接着剤に柔軟性を付与しやすく、一層優れた加工性が得られやすい観点から、半導体用接着剤の固形分全量を基準として、1～30質量%が好ましく、3～30質量%がより好ましく、5～30質量%が更に好ましい。なお、「半導体用接着剤の固形分全量」とは、半導体用接着剤の全量から半導体用接着剤に含まれる溶媒の量を除いた量である。本明細書では、「半導体用接着剤の固形分全量」を、「(a)～(e)成分の合計量」と言い換えてもよい。

[0038] (b) 熱硬化性樹脂

(b)成分としては、分子内に2個以上の反応基を有するものであれば特に制限なく用いることができる。半導体用接着剤が熱硬化性樹脂を含有することで、加熱により接着剤が硬化することができ、硬化した接着剤が高い耐熱性とチップへの接着力を発現し、優れた耐リフロー性が得られる。

[0039] (b)成分としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、(メタ)アクリル化合物、ビニル化合物が挙げられる。これらの中でも耐熱性(耐リフロー性)及び保存安定性に優れる観点から、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及びイミド樹脂が好ましく、エポキシ樹脂及びイミド樹脂がより好ましく、エポキシ樹脂が更に好ましい。これらの(b)成分は単独で使用するができ、2種以上の混合物又は共重合体として使用することもできる。従来の半導体用接着剤の中でも、特に、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂、メラミン樹脂又はユリア樹

脂である場合に、60～155℃の温度領域で後述する有機酸との反応が進行しやすく、一括硬化の前に部分的な硬化が進行する傾向があるが、本実施形態では、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂、メラミン樹脂及びユリア樹脂からなる群より選択される少なくとも一種の樹脂を含む場合であっても、このような反応及び部分的な硬化が起こり難い。

[0040] エポキシ樹脂及びイミド樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂及び各種多官能エポキシ樹脂、ナジイミド樹脂、アリルナジイミド樹脂、マレイミド樹脂、アミドイミド樹脂、イミドアクリレート樹脂、各種多官能イミド樹脂及び各種ポリイミド樹脂を使用することができる。これらは単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。

[0041] (b) 成分は、高温での接続時に分解して揮発成分が発生することを抑制する観点から、接続時の温度が250℃の場合は、250℃における熱重量減少量が5%以下のものを用いることが好ましく、接続時の温度が300℃の場合は、300℃における熱重量減少量が5%以下のものを用いることが好ましい。

[0042] (b) 成分の含有量は、半導体用接着剤の固形分全量を基準として、例えば5質量%以上であり、好ましくは15質量%以上であり、より好ましくは30質量%以上である。(b) 成分の含有量は、半導体用接着剤の固形分全量を基準として、例えば80質量%以下であり、好ましくは70質量%以下であり、より好ましくは60質量%以下である。(b) 成分の含有量は、半導体用接着剤の固形分全量を基準として、例えば、5～80質量%であり、好ましくは15～70質量%であり、より好ましくは30～60質量%である。

[0043] (c) 硬化剤

(c) 成分は、後述する有機酸と塩を形成することができる硬化剤であってよい。(c) 成分としては、例えば、アミン系硬化剤(アミン類)及びイミダゾール系硬化剤(イミダゾール類)が挙げられる。(c) 成分がアミン系硬化剤又はイミダゾール系硬化剤を含むと、接続部に酸化膜が生じることを抑制するフラックス活性を示し、接続信頼性・絶縁信頼性を向上させることができる。また、(c) 成分がアミン系硬化剤又はイミダゾール系硬化剤を含むと、保存安定性が一層向上し、吸湿による分解又は劣化が起こりにくくなる傾向がある。さらに、(c) 成分がアミン系硬化剤又はイミダゾール系硬化剤を含むと、硬化速度の調整が容易となり、また、速硬化性により生産性向上を目的とした短時間接続の実現が容易となる。

[0044] 以下、各硬化剤について説明する。

[0045] (i) アミン系硬化剤

アミン系硬化剤としては、例えばジシアンジアミドを使用することができる。

[0046] アミン系硬化剤の含有量は、上記(b)成分100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上である。また、アミン系硬化剤の含有量は、上記(b)成分100質量部に対して、好ましくは10質量部以下であり、より好ましくは5質量部以下である。アミン系硬化剤の含有量が0.1質量部以上であると硬化性が向上する傾向があり、10質量部以下であると金属接合が形成される前に半導体用接着剤が硬化することがなく、接続不良が発生しにくい傾向がある。これらの観点から、アミン系硬化剤の含有量は、(b)成分100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましく、0.1~5質量部がより好ましい。

[0047] (ii) イミダゾール系硬化剤

イミダゾール系硬化剤としては、例えば、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノ-2-フェニルイミダゾール、1-シ

アノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、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、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加体、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加体、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、及び、エポキシ樹脂とイミダゾール類の付加体が挙げられる。これらの中でも、優れた硬化性、保存安定性及び接続信頼性の観点から、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノ-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、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、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加体、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加体、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール及び2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールが好ましい。これらは単独で又は2種以上を併用して用いることができる。また、これらをマイクロカプセル化した潜在性硬化剤としてもよい。

[0048] イミダゾール系硬化剤の含有量は、(b)成分100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上である。また、イミダゾール系硬化剤の含有量は、(b)成分100質量部に対して、好ましくは10質量部以下であり、より好ましくは5質量部以下であり、更に好ましくは2.3質量部以下である。イミダゾール系硬化剤の含有量が0.1質量部以上であると硬化性が向上

する傾向がある。イミダゾール系硬化剤の含有量が10質量部以下であると金属接合が形成される前に半導体用接着剤が硬化することがなく、接続不良が発生しにくく、また、加圧雰囲気下の硬化プロセスにおいてはボイドの発生を抑制しやすい。これらの観点から、イミダゾール系硬化剤の含有量は、

(b) 成分100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、0.1～5質量部がより好ましく、0.1～2.3質量部が更に好ましい。

[0049] (c) 成分は、それぞれ1種を単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。例えば、イミダゾール系硬化剤は単独で用いてもよく、アミン系硬化剤と共に用いてもよい。(c) 成分としては、(b) 成分の硬化剤として機能する上記以外の硬化剤も使用可能である。

[0050] (c) 成分の含有量は、(b) 成分100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上である。また、(c) 成分の含有量は、(b) 成分100質量部に対して、好ましくは20質量部以下であり、より好ましくは6質量部以下であり、更に好ましくは4質量部以下である。(c) 成分の含有量が0.5質量部以上の場合、十分に硬化が進行する傾向がある。(c) 成分の含有量が20質量部以下の場合、硬化が急激に進行して反応点が多くなることを抑制し、分子鎖が短くなったり、未反応基が残存したりして信頼性が低下することを防ぐことができる傾向があり、加えて、加圧雰囲気下での硬化時にボイドが残存することを抑制しやすくなる。これらの観点から、(c) 成分の含有量は、(b) 成分100質量部に対して、0.2～20質量部が好ましく、0.5～6質量部がより好ましく、0.5～4質量部が更に好ましい。

[0051] (c) 成分の含有量は、半導体用接着剤の固形分全量を基準として、好ましくは0.5質量%以上である。また、(c) 成分の含有量は、半導体用接着剤の固形分全量を基準として、好ましくは2.3質量%以下、より好ましくは2.0質量%以下、更に好ましくは1.5質量%以下である。(c) 成分の含有量が0.5質量%以上の場合、十分に硬化が進行する傾向がある。

(c) 成分の含有量が2.3質量%以下の場合、硬化が急激に進行して反応

点が多くなることを抑制し、分子鎖が短くなったり、未反応基が残存したりして信頼性が低下することを防ぐことができる傾向があり、加えて、加圧雰囲気下での硬化時にボイドが残存することを抑制しやすくなる。これらの観点から、(c)成分の含有量は、半導体用接着剤の固形分全量を基準として、0.5～2.3質量%が好ましく、0.5～2.0質量%がより好ましく、0.5～1.5質量%が更に好ましい。

[0052] 半導体用接着剤が(c)成分としてアミン系硬化剤を含む場合、エポキシ樹脂との硬化反応により優れた硬化特性を発現させ、半導体装置の耐リフロー性を一層向上させることができる。

[0053] (d)有機酸

(d)成分は、有機酸である。半導体用接着剤が(d)成分を含むことで、接続部の金属の酸化膜、及び、OSP処理によるコーティングを除去できるため、優れた接続信頼性が得られやすい。

[0054] (d)成分は、酸性官能基を2個以上有する。また、(d)成分の酸解離定数 pK_a は4.0以下である。(d)成分が、酸性官能基を2個以上有し、且つ、酸解離定数 pK_a が4.0以下であることにより、半導体用接着剤は、仮固定時の熱履歴による熱履歴後反応率を低減することができる。

[0055] (d)成分は、酸性官能基を2個以上有するため、複数の酸解離定数を有していてもよい。酸解離定数 pK_a が4.0以下とは、複数の酸解離定数のうちの少なくとも一つの値が4.0以下であればよいことを表す。

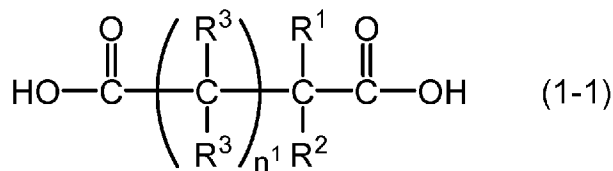
[0056] (d)成分の酸解離定数 pK_a は4.0以下であり、好ましくは3.5以下、より好ましくは2.5以下である。また、(d)成分の酸解離定数 pK_a は、好ましくは1.0以上、より好ましくは1.5以上、更に好ましくは2.0以上である。(d)成分の酸解離定数 pK_a が4.0以下であることにより、塩基性官能基とより強固な塩を形成し、エポキシ樹脂との反応が抑制される。

[0057] (d)成分は、酸性官能基として、カルボキシル基、スルホキシル基及びリン酸基からなる群より選択される少なくとも一種の基を含むことができる

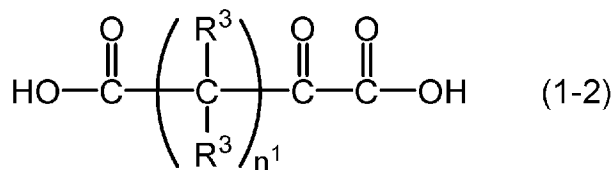
。酸性官能基は、硬化剤に含まれる塩基性官能基と塩形成できる酸性官能基であれば特に制限されない。(d)成分が、カルボキシル基を有する化合物(例えばカルボン酸)であることで、一層優れた接続信頼性が得られやすい。(d)成分がカルボキシル基を有する化合物(例えばカルボン酸)であるため、本発明の効果が得られやすくなる観点から、(b)成分はエポキシ樹脂、ウレタン樹脂及びユリア樹脂からなる群より選択される少なくとも一種の熱硬化性樹脂であることが好ましく、(c)成分は、アミン系硬化剤及びイミダゾール系硬化剤からなる群より選択される少なくとも一種の硬化剤であることが好ましい。なお、(d)成分はカルボキシル基、スルホキシル基又はリン酸基以外の酸基を更に有していてもよい。

[0058] (d)成分は、下記一般式(1-1)、(1-2)又は(1-3)で表される構造を有する化合物が挙げられる。

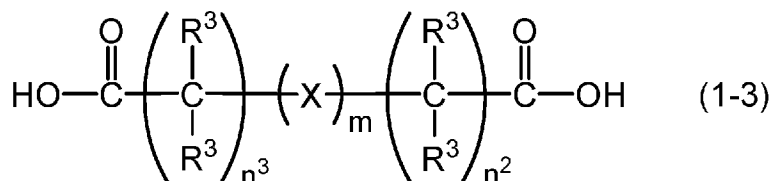
[化4]



[化5]



[化6]



[0059] 式(1-1)～(1-3)中、 R^1 は電子吸引性基を示し、 R^2 は水素原子又は電子吸引性基を示し、 R^3 は水素原子又は1価の有機基を示し、 X は酸素原子又は硫黄原子を示し、 n^1 は0～15の整数を示し、 n^2 及び n^3 はそれぞ

れ、 $n^2 + n^3$ が2～15の整数となるように選ばれる1以上の整数を示し、 m は1又は2を示す。なお、複数存在する R^3 は互いに同一でも異なってもよい。

[0060] 電子吸引性基としては、例えば、スルホニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン基及びカルボニル基が挙げられる。(d)成分は、2種以上の電子吸引性基を有していてもよい。また、(d)成分における酸性官能基の α 位炭素が、電子吸引性基の一部を構成していてもよい。例えば、上記式(1-2)においては、酸性官能基の α 位炭素がカルボニル基の一部となっている。すなわち、(d)成分は、酸性官能基の α 位炭素に電子吸引性基が直接結合した構造、又は、酸性官能基の α 位炭素が電子吸引性基の一部を構成する構造を有していると言える。電子吸引性基は、優れたフラックス活性が得られやすい観点及び本発明の効果が得られやすい観点から、シアノ基、ハロゲン基及びカルボニル基からなる群より選択される少なくとも一種を含むことが好ましく、カルボニル基を含むことがより好ましい。

[0061] (d)成分は、酸性官能基を1～3つ有する化合物が好ましく、酸性官能基としてカルボキシル基を1～3つ有する化合物がより好ましい。(d)成分は、モノカルボン酸、ジカルボン酸及びトリカルボン酸からなる群より選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。カルボキシル基を1～3つ有する(d)成分を用いる場合、カルボキシル基を4つ以上有する化合物を用いる場合と比較して、保管時・接続作業時等における半導体用接着剤の粘度上昇を一層抑制することができ、半導体装置の接続信頼性を一層向上させることができる。

[0062] (d)成分は、カルボキシル基を2つ有する化合物(ジカルボン酸)であることがより好ましい。ジカルボン酸である場合は、カルボキシル基を1つ有する化合物(モノカルボン酸)と比較して、接続時の高温によっても揮発し難く、ボイドの発生を一層抑制できる。また、カルボキシル基を2つ有する化合物を用いると、カルボキシル基を3つ以上有する化合物を用いた場合と比較して、保管時・接続作業時等における半導体用接着剤の粘度上昇を一

層抑制することができ、半導体装置の接続信頼性を一層向上させることができる。

[0063] (d) 成分の融点は、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上、更に好ましくは70℃以上であり、好ましくは250℃以下、より好ましくは150℃以下、更に好ましくは130℃以下である。(d) 成分の融点が250℃以下の場合は、熱硬化性樹脂と硬化剤との硬化反応が生じる前にフラックス活性が十分に発現しやすい。そのため、このような(d) 成分を含有する半導体用接着剤によれば、チップ搭載時に(d) 成分が熔融し、はんだ表面の酸化膜が除去されることで、接続信頼性に一層優れる半導体装置を実現できる。また、(d) 成分の融点が50℃以上の場合は、室温下又は高温ステージ上での反応が開始しにくくなり、一層保存安定性に優れる。これらの観点から、(d) 成分の融点は、50～250℃が好ましく、60～150℃がより好ましく、70～130℃が更に好ましい。

[0064] (d) 成分の融点は、一般的な融点測定装置を用いて測定できる。融点を測定する試料は、微粉末に粉碎され且つ微量を用いることで試料内の温度の偏差を少なくすることが求められる。試料の容器としては一方の端を閉じた毛細管が用いられることが多いが、測定装置によっては2枚の顕微鏡用カバーガラスに挟み込んで容器とするものもある。また、急激に温度を上昇させると試料と温度計との間に温度勾配が発生して測定誤差を生じるため、融点を計測する時点での加温は毎分1℃以下の上昇率で測定することが望ましい。

[0065] 融点を測定する試料は、前述のように微粉末として調製されるので、表面での乱反射により融解前の試料は不透明である。試料の外見が透明化し始めた温度を融点の下限点とし、融解しきった温度を上限点とすることが通常である。測定装置は種々の形態のものが存在するが、最も古典的な装置は二重管式温度計に試料を詰めた毛細管を取り付けて温浴で加温する装置が使用される。二重管式温度計に毛細管を貼り付ける目的で温浴の液体として粘性の高い液体が用いられ、濃硫酸ないしはシリコンオイルが用いられることが多

く、温度計先端の溜めの近傍に試料が来るように取り付ける。また、融点測定装置としては金属のヒートブロックを使って加温し、光の透過率を測定しながら加温を調整しつつ自動的に融点を決定するものを使用することもできる。

[0066] なお、本明細書中、融点が250℃以下とは、融点の上限点が250℃以下であることを意味し、融点が50℃以上とは、融点の下限点が50℃以上であることを意味する。

[0067] 具体的な(d)成分としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、 α -ケトグルタル酸(2-オキソグルタル酸)、2,2'-チオジグリコール酸、グリコール酸、2-オキソ-1,3-プロパンジスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、3-ホスホノプロピオン酸、4-ホスホノ酪酸等が挙げられる。これらの中でも、優れたフラックス活性が得られやすい観点及び本発明の効果が得られやすい観点から、シュウ酸、マロン酸、 α -ケトグルタル酸、2,2'-チオジグリコール酸、グリコール酸が好ましく、 α -ケトグルタル酸が特に好ましい。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0068] (d)成分の含有量は、半導体用接着剤の固形分全量を基準として、好ましくは0.1質量%以上である。また、(d)成分の含有量は、半導体用接着剤の固形分全量を基準として、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。(d)成分の含有量は、半導体装置作製時の接続信頼性と耐リフロー性の観点から、半導体用接着剤の固形分全量を基準として、0.1~10質量%であることが好ましく、0.1~5質量%であることがより好ましく、0.1~2質量%であることが更に好ましい。なお、有機酸が(a)~(c)成分に該当する場合、当該化合物は(d)成分にも該当するものとして(d)成分の含有量を算出する。

[0069] 本実施形態では、(c)成分全量中の塩基性官能基に対する、(d)成分全量中の酸性官能基の当量比(酸性官能基/塩基性官能基、モル比)が、1

、0以上であることが好ましく、3.0以下であることが好ましい。上記当量比は、より好ましくは1.3以上であり、更に好ましくは1.5以上であり、より好ましくは2.5以下であり、更に好ましくは2.0以下である。

[0070] (e) フィラー

本実施形態の半導体用接着剤は、必要に応じて、フィラー（(e)成分）を含有していてもよい。(e)成分によって、半導体用接着剤の粘度、半導体用接着剤の硬化物の物性等を制御することができる。具体的には、(e)成分によれば、例えば、接続時のボイド発生抑制、半導体用接着剤の硬化物の吸湿率の低減、等を図ることができる。

[0071] (e)成分としては、絶縁性無機フィラー、ウイスキー、樹脂フィラー等を用いることができる。また、(e)成分としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0072] 絶縁性無機フィラーとしては、例えば、ガラス、シリカ、アルミナ、酸化チタン、カーボンブラック、マイカ及び窒化ホウ素が挙げられる。これらの中でも、シリカ、アルミナ、酸化チタン及び窒化ホウ素が好ましく、シリカ、アルミナ及び窒化ホウ素がより好ましい。

[0073] ウイスキーとしては、例えば、ホウ酸アルミニウム、チタン酸アルミニウム、酸化亜鉛、珪酸カルシウム、硫酸マグネシウム及び窒化ホウ素が挙げられる。

[0074] 樹脂フィラーとしては、例えば、ポリウレタン、ポリイミド等の樹脂からなるフィラーが挙げられる。

[0075] 樹脂フィラーは、有機成分（エポキシ樹脂及び硬化剤等）と比較して熱膨張率が小さいため接続信頼性の向上効果に優れる。また、樹脂フィラーによれば、半導体用接着剤の粘度調整を容易に行うことができる。また、樹脂フィラーは、無機フィラーと比較して応力を緩和する機能に優れている。

[0076] 無機フィラーは、樹脂フィラーと比較して熱膨張率が小さいため、無機フィラーによれば、接着剤組成物の低熱膨張率化が実現できる。また、無機フィラーには汎用品で粒径制御されたものが多いため、粘度調整にも好ましい

。

[0077] 樹脂フィラー及び無機フィラーはそれぞれに有利な効果があるため、用途に応じていずれか一方を用いてもよく、双方の機能を発現するため双方を混合して用いてもよい。

[0078] (e) 成分の形状、粒径及び含有量は特に制限されない。また、(e) 成分は、表面処理によって物性を適宜調整されたものであってもよい。

[0079] (e) 成分の含有量は、半導体用接着剤の固形分全量基準で、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは15質量%以上であり、好ましくは80質量%以下であり、より好ましくは60質量%以下である。(e) 成分の含有量は、半導体用接着剤の固形分全量基準で、10～80質量%であることが好ましく、15～60質量%であることがより好ましい。

[0080] (e) 成分は、絶縁物で構成されていることが好ましい。(e) 成分が絶縁物で構成されていると、導電性物質（例えば、はんだ、金、銀、銅等）で構成されている場合と比較して、絶縁信頼性（特にHAST耐性）の低下を抑制しやすい。

[0081] (その他の成分)

本実施形態の半導体用接着剤には、酸化防止剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、レベリング剤、イオントラップ剤等の添加剤を配合してもよい。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの配合量については、各添加剤の効果が発現するように適宜調整すればよい。

[0082] 本実施形態の半導体用接着剤は、フィルム状であってよい。この場合、Pre-applied方式で半導体チップと配線基板の空隙又は複数の半導体チップ間の空隙を封止する場合の作業性を向上させることができる。フィルム状に成形された本実施形態の半導体用接着剤（フィルム状接着剤）の作製方法の一例を以下に示す。

[0083] まず、(a) 成分、(b) 成分、(c) 成分及び(d) 成分、並びに必要なに応じて添加される(e) 成分等を、有機溶媒中に加え、攪拌混合、混練等

により、溶解又は分散させて、樹脂ワニス調製する。その後、離型処理を施した基材フィルム上に、樹脂ワニスをナイフコーター、ロールコーター、アプリケーター等を用いて塗布した後、加熱により有機溶媒を除去することにより、基材フィルム上にフィルム状接着剤を形成することができる。

[0084] フィルム状接着剤の厚みは特に制限されないが、例えば、接続前のバンプの高さの0.5～1.5倍であることが好ましく、0.6～1.3倍であることがより好ましく、0.7～1.2倍であることが更に好ましい。

[0085] フィルム状接着剤の厚さがバンプの高さの0.5倍以上であると、接着剤の未充填によるボイドの発生を十分に抑制することができ、接続信頼性を一層向上させることができる。また、厚さが1.5倍以下であると、接続時にチップ接続領域から押し出される接着剤の量を十分に抑制することができるため、不要な部分への接着剤の付着を十分に防止することができる。フィルム状接着剤の厚さが1.5倍より大きいと、多くの接着剤をバンプが排除しなければならなくなり、導通不良が生じやすくなる。また、狭ピッチ化・多ピン化によるバンプの弱化（バンプ径の微小化）に対して、多くの樹脂を排除することは、バンプへのダメージが大きくなるため好ましくない。

[0086] 一般にバンプの高さが5～100 μm であることからすると、フィルム状接着剤の厚さは2.5～150 μm であることが好ましく、3.5～120 μm であることがより好ましい。

[0087] 樹脂ワニスの調製に用いる有機溶媒としては、各成分を均一に溶解又は分散し得る特性を有するものが好ましく、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、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ジオキサン、シクロヘキサノン、及び酢酸エチルが挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。樹脂ワニス調製の際の攪拌混合及び混練は、例えば、攪拌機、らいかい機、3本ロール、ボールミル、ビーズミル

又はホモディスパーを用いて行うことができる。

[0088] 基材フィルムとしては、有機溶媒を揮発させる際の加熱条件に耐え得る耐熱性を有するものであれば特に制限はなく、ポリプロピレンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム及びポリエーテルイミドフィルムを例示できる。基材フィルムは、これらのフィルムからなる単層のものに限られず、2種以上の材料からなる多層フィルムであってもよい。

[0089] 基材フィルムへ塗布した樹脂ワニスから有機溶媒を揮発させる際の乾燥条件は、有機溶媒が十分に揮発する条件とすることが好ましく、具体的には、50～200℃、0.1～90分間の加熱を行うことが好ましい。有機溶媒は、フィルム状接着剤全量に対して1.5質量%以下まで除去されることが好ましい。

[0090] また、本実施形態の半導体用接着剤は、ウェハ上で直接形成してもよい。具体的には、例えば、上記樹脂ワニスをウェハ上に直接スピンコートして膜を形成した後、有機溶媒を除去することにより、ウェハ上に直接半導体用接着剤からなる層を形成してもよい。

[0091] 本実施形態の半導体用接着剤の最低溶融粘度は、加圧雰囲気下での硬化時にボイドがより一層除去されやすくなり、より一層優れた耐リフロー性が得られる観点から、200～10000 Pa・sであることが好ましく、200～5000 Pa・sであることがより好ましい。最低溶融粘度は、実施例に記載の方法で測定することができる。半導体用接着剤が最低溶融粘度を示す温度（溶融温度）は、好ましくは100～250℃であり、より好ましくは120～230℃であり、更に好ましくは140～200℃である。

[0092] 本実施形態の半導体用接着剤は、60～170℃の温度領域での半導体チップの仮固定が容易となる観点から、80℃での溶融粘度が2000～3000 Pa・sであることが好ましく、130℃での溶融粘度が400～2000 Pa・sであることが好ましく、80℃での溶融粘度が4000～

20000 Pa・sであり、且つ、130℃での溶融粘度が400～5000 Pa・sであることがより好ましい。上記溶融粘度は、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0093] 以上説明した本実施形態の半導体用接着剤は、常圧又は加圧雰囲気下で熱を加えることにより硬化させるプロセスに好適に用いることができ、特に、半導体用接着剤を介して複数の半導体チップを被搭載部材（半導体チップ、半導体ウェハ、配線回路基板等）の上に搭載し仮固定した後、常圧又は加圧条件下で一括して硬化と封止を行うプロセスに好適に用いることができる。このプロセスに本実施形態の半導体用接着剤を用いる場合、常圧又は加圧により接着剤内部のボイドが除去されやすく、一層優れた耐リフロー性が得られやすい。

[0094] <半導体装置>

本実施形態の半導体装置は、半導体チップ及び配線回路基板のそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置、又は、複数の半導体チップのそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置である。この半導体装置では、接続部の少なくとも一部が、常圧又は加圧雰囲気下で熱を加えて硬化された上記半導体用接着剤の硬化物によって封止されている。以下、図1、図2及び図3を参照して本実施形態の半導体装置について説明する。図1、図2及び図3は、それぞれ、後述する実施形態に係る方法によって製造され得る半導体装置の一実施形態を示す断面図である。

[0095] 図1は、半導体チップ及び基板のCOB型の接続態様を示す模式断面図である。図1に示す半導体装置100は、半導体チップ1及び基板2（配線回路基板）と、これらの間に介在する接着剤層40とを備える。半導体装置100の場合、半導体チップ1は、半導体チップ本体10と、半導体チップ本体10の基板2側の面上に配置された配線又はバンプ15と、配線又はバンプ15上に配置された接続部としてのはんだ30とを有する。基板2は、基板本体20と、基板本体20の半導体チップ1側の面上に配置された接続部としての配線又はバンプ16とを有する。半導体チップ1のはんだ30と、

基板 2 の配線又はバンプ 1 6 とは、金属接合によって電氣的に接続されている。半導体チップ 1 及び基板 2 は、配線又はバンプ 1 6 及びはんだ 3 0 によりフリップチップ接続されている。配線又はバンプ 1 5, 1 6 及びはんだ 3 0 は、接着剤層 4 0 によって封止されることで、外部環境から遮断されている。

[0096] 図 2 は、半導体チップ同士の C O C 型の接続態様を示す。図 2 に示す半導体装置 3 0 0 の構成は、2 つの半導体チップ 1 が配線又はバンプ 1 5 及びはんだ 3 0 を介してフリップチップ接続されている点を除き、半導体装置 1 0 0 と同様である。

[0097] 図 1 及び図 2 において、配線又はバンプ 1 5 等の接続部は、パッドと呼ばれる金属膜（例えば、金めっき）であってもよく、ポスト電極（例えば、銅ピラー）であってもよい。

[0098] 半導体チップ本体 1 0 としては、特に制限はなく、シリコン、ゲルマニウム等の同一種類の元素から構成される元素半導体、ガリウムヒ素、インジウムリン等の化合物半導体などの各種半導体を用いることができる。

[0099] 基板 2 としては、配線回路基板であれば特に制限はなく、ガラスエポキシ、ポリイミド、ポリエステル、セラミック、エポキシ、ビスマレイミドトリアジン等を主な成分とする絶縁基板の表面に形成された金属層の不要な箇所をエッチング除去して配線（配線パターン）が形成された回路基板、上記絶縁基板の表面に金属めっき等によって配線（配線パターン）が形成された回路基板、上記絶縁基板の表面に導電性物質を印刷して配線（配線パターン）が形成された回路基板などを用いることができる。

[0100] 配線又はバンプ 1 5 及び 1 6、はんだ 3 0 等の接続部の材質としては、主成分として、金、銀、銅、はんだ（主成分は、例えば、スズー銀、スズー鉛、スズービスマス、スズー銅、スズー銀ー銅）、スズ、ニッケル等が用いられ、単一の成分のみで構成されていてもよく、複数の成分から構成されていてもよい。接続部は、これらの金属が積層された構造を有していてもよい。金属材料のうち、銅、はんだが、比較的安価であり、好ましい。接続信頼性

の向上及び反り抑制の観点から、接続部がはんだを含んでいてもよい。

[0101] パッドの材質としては、主成分として、金、銀、銅、はんだ（主成分は、例えば、スズー銀、スズー鉛、スズービスマス、スズー銅、スズー銀ー銅）、スズ、ニッケル等が用いられ、単一の成分のみで構成されていてもよく、複数の成分から構成されていてもよい。パッドは、これらの金属が積層された構造を有していてもよい。接続信頼性の観点から、パッドが金又ははんだを含んでいてもよい。

[0102] 配線又はバンプ 15, 16（配線パターン）の表面には、金、銀、銅、はんだ（主成分は、例えば、スズー銀、スズー鉛、スズービスマス、スズー銅）、スズ、ニッケル等を主成分とする金属層が形成されていてもよい。この金属層は単一の成分のみで構成されていてもよく、複数の成分から構成されていてもよい。金属層が複数の金属層が積層された構造を有していてもよい。金属層が、比較的安価な銅又ははんだを含んでいてもよい。接続信頼性の向上及び反り抑制の観点から、金属層が、はんだを含んでいてもよい。

[0103] 図 1 又は図 2 に示すような半導体装置（パッケージ）を積層して、金、銀、銅、はんだ（主成分は、例えば、スズー銀、スズー鉛、スズービスマス、スズー銅、スズー銀ー銅）、スズ、ニッケル等で電氣的に接続してもよい。接続するための金属は、比較的安価な銅又ははんだであってもよい。例えば、TSV 技術で見られるような、接着剤層を半導体チップ間に介して、フリップチップ接続又は積層し、半導体チップを貫通する孔を形成し、パターン面の電極とつなげてよい。

[0104] 図 3 は、半導体装置の他の実施形態（半導体チップ積層型の態様（TSV））を示す断面図である。図 3 に示す半導体装置 500 では、基板としてのインターポザー本体 50 上に形成された配線又はバンプ 15 が半導体チップ 1 のはんだ 30 と接続されることにより、半導体チップ 1 とインターポザー 5 とがフリップチップ接続されている。半導体チップ 1 とインターポザー 5 との間には接着剤層 40 が介在している。上記半導体チップ 1 におけるインターポザー 5 と反対側の表面上に、配線又はバンプ 15、はんだ 3

0及び接着剤層40を介して半導体チップ1が繰り返し積層されている。半導体チップ1の表裏におけるパターン面の配線又はバンプ15は、半導体チップ本体10の内部を貫通する孔内に充填された貫通電極34により互いに接続されている。貫通電極34の材質としては、銅、アルミニウム等を用いることができる。

[0105] このようなTSV技術により、通常は使用されない半導体チップの裏面からも信号を取得することができる。更には、半導体チップ1内に貫通電極34を垂直に通すため、対向する半導体チップ1間、並びに、半導体チップ1及びインターポーザー5間の距離を短くし、柔軟な接続が可能である。接着剤層は、このようなTSV技術において、対向する半導体チップ1間、並びに、半導体チップ1及びインターポーザー5間の封止材料として適用することができる。

[0106] <半導体装置の製造方法>

半導体装置の製造方法の一実施形態は、接続部を有する第一の部材と接続部を有する第二の部材とを、第一の部材の接続部と第二の部材の接続部とが対向配置されるように、半導体用接着剤を介して積層する積層工程と、当該半導体用接着剤を常圧又は加圧雰囲気下で熱を加えることにより硬化させ、硬化した半導体用接着剤により接続部の少なくとも一部を封止する封止工程と、を備える。ここで、第一の部材は、例えば、配線回路基板、半導体チップ又は半導体ウェハであり、第二の部材は半導体チップである。封止工程では、積層工程において得られた積層体を常圧又は加圧雰囲気下で対向配置された接続部の融点以上の温度に加熱することにより、対向配置された接続部同士を電氣的に接続されるように接合する。

[0107] 第一の部材が半導体チップである場合、積層工程は、例えば、ステージ上に複数の半導体チップを配置する工程と、ステージを加熱しながら、ステージ上に配置された複数の半導体チップのそれぞれの上に、半導体用接着剤を介して他の半導体チップを順次配置し、半導体チップ、半導体用接着剤及び他の半導体チップがこの順に積層されてなる積層体（仮固定体）を複数得る

仮固定工程と、を含む。

[0108] 第一の部材が複数の半導体チップを基材配線回路基板又は半導体ウェハである場合、積層工程は、例えば、ステージ上に配線回路基板又は半導体ウェハを配置する工程と、ステージを加熱しながら、ステージ上に配置された配線回路基板又は半導体ウェハの上に、半導体用接着剤を介して複数の半導体チップを順次配置し、配線回路基板、半導体用接着剤及び複数の上記半導体チップがこの順に積層されてなる積層体（仮固定体）、又は、半導体ウェハ、半導体用接着剤及び複数の上記半導体チップがこの順に積層されてなる積層体（仮固定体）を得る仮固定工程と、を含む。

[0109] 仮固定工程では、例えば、まず、第一の部材上又は第二の部材上に半導体用接着剤を配置（例えばフィルム状の半導体用接着剤を貼付）する。次いで、ダイシングテープ上で個片化された半導体チップをピックアップして、圧着機の圧着ツール（圧着ヘッド）に吸着させ、配線回路基板、他の半導体チップ又は半導体ウェハに仮固定する。

[0110] 半導体用接着剤を配置する方法は特に限定されず、例えば、半導体用接着剤がフィルム状である場合には、加熱プレス、ロールラミネート、真空ラミネート等の方法であってよい。配置される半導体用接着剤の面積及び厚みは、第一の部材及び第二の部材のサイズ、接続部（バンプ）の高さ等によって適宜設定される。半導体用接着剤を半導体チップ上に配置してもよいし、半導体用接着剤が配置された半導体ウェハをダイシングした後、これを半導体チップに個片化してもよい。

[0111] 仮固定工程では、接続部同士を電氣的に接続するために位置あわせが必要である。そのため、一般的にはフリップチップボンダー等の圧着機が使用される。

[0112] 仮固定のために圧着ツールが半導体チップをピックアップする際に、半導体チップ上の半導体用接着剤等に熱が転写しないように、圧着ツールが低温であることが好ましい。一方、圧着（仮圧着）時には、半導体用接着剤の流動性を高めて、巻き込まれたボイドを効率的に排除できるように、半導体チ

ップが高温に加熱されることが好ましい。ただし、半導体用接着剤の硬化反応の開始温度よりも低温の加熱が好ましい。冷却時間を短縮するため、半導体チップをピックアップする際の圧着ツールの温度と、仮固定の際の圧着ツールの温度との差は、小さい方が好ましい。この温度差は、 100°C 以下が好ましく、 60°C 以下がより好ましく、実質的に 0°C であることが更に好ましい。温度差が 100°C 以上であると、圧着ツールの冷却に時間がかかるため生産性が低下する傾向がある。半導体用接着剤の硬化反応の開始温度とはDSC（株式会社パーキンエルマー製、DSC-Pyris 1）を用いて、サンプル量 10mg 、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、空気又は窒素雰囲気での測定したときのオンセット温度をいう。

- [0113] 仮固定のために加えられる荷重は、接続部（バンプ）の数、接続部（バンプ）の高さばらつきの吸収、接続部（バンプ）の変形量等の制御を考慮して適宜設定される。仮固定工程では、圧着（仮圧着）後に、対向する接続部同士が接触していることが好ましい。圧着後に接続部同士が接触していると、封止工程における圧着（本圧着）において接続部の金属結合が形成しやすく、また、半導体用接着剤の噛み込みが少ない傾向がある。荷重は、ボイドを排除し、接続部の接触のために、大きい方が好ましく、例えば、接続部（例えばバンプ）1個辺り、 $0.0001\text{N}\sim 0.2\text{N}$ が好ましく、 $0.009\text{N}\sim 0.2\text{N}$ がより好ましく、 $0.001\sim 0.1\text{N}$ がより一層好ましい。
- [0114] 仮固定工程の圧着時間は、生産性向上の観点から、短時間であるほど好ましく、例えば、5秒以下、3秒以下、又は2秒以下であってもよい。
- [0115] ステージの加熱温度は、第一の部材の接続部の融点及び第二の部材の接続部の融点よりも低い温度であり、通常 $60\sim 155^{\circ}\text{C}$ 、 $65\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、又は、 $70\sim 100^{\circ}\text{C}$ であってよい。このような温度で加熱することで、半導体用接着剤中に巻き込まれたボイドを効率的に排除できる。なお、ステージの加熱温度が実際に接着剤自体に加わるわけではない。
- [0116] 仮固定の際の圧着ツールの温度は、前述のように半導体チップをピックアップする際の圧着ツールの温度との温度差が小さくなるように設定すること

が好ましいが、例えば、 $80\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、又は、 $100\sim 170^{\circ}\text{C}$ であってよい。

[0117] 積層工程が上記仮固定工程を含む場合、仮固定工程に続く封止工程では、複数の積層体又は複数の半導体チップを備える積層体における半導体用接着剤を一括もしくは分割して硬化させ、複数の接続部を一括もしくは分割して封止してよい。封止工程によって、対向する接続部が金属結合によって接合すると共に、通常、半導体用接着剤によって接続部間の空隙が充てんされる。封止工程は、接続部の金属の融点以上に加熱可能であり、加圧が可能な装置を用いて行われる。装置の例としては、加圧リフロ炉、及び加圧オーブンが挙げられる。

[0118] 封止工程の加熱温度（接続温度）は、対向する接続部（例えば、バンパーバンプ、バンパーパッド、バンパー配線）のうち、少なくとも一方の金属の融点以上の温度で加熱することが好ましい。例えば、接続部の金属がはんだである場合、 200°C 以上、 450°C 以下が好ましい。加熱温度が低温であると接続部の金属が溶融せず、十分な金属結合が形成されない可能性がある。加熱温度が過度に高温であると、ボイド抑制の効果が相対的に小さくなったり、はんだが飛散し易くなったりする傾向がある。

[0119] 接続部の接合のための加圧を圧着機を用いて行くと、接続部の側面にはみ出た半導体用接着剤（フィレット）には圧着機の熱が伝わり難いため、圧着（本圧着）後、半導体用接着剤の硬化を十分に進行させるための加熱処理が更に必要となることが多い。そのため、封止工程での加圧は、圧着機ではなく、加圧リフロ炉、加圧オーブン等内での気圧により行うことが好ましい。気圧による加圧であれば、全体に熱を加えることができ、圧着（本圧着）後の加熱処理を短縮、又は無くすることができ、生産性が向上する。また、気圧による加圧であれば、複数の積層体（仮固定体）又は仮固定された複数の半導体チップを備える積層体（仮固定体）の本圧着を、一括して行い易い。さらに、圧着機を用いた直接的な加圧ではなく、気圧による加圧の方が、フィレット抑制の観点からも、好ましい。フィレット抑制は、半導体装置の小型

化及び高密度化の傾向に対して、重要である。

[0120] 封止工程における圧着が行われる雰囲気は、特に制限はないが、空気、窒素、蟻酸等を含む雰囲気が好ましい。

[0121] 封止工程における圧着の圧力は、接続される部材のサイズ及び数等に応じて適宜設定される。圧力は、例えば、大気圧を超えて1 MPa以下であってもよい。圧力が大きいほうがボイド抑制、接続性向上の観点から好ましく、フィレット抑制の観点からは圧力は小さいほうが好ましい。そのため、圧力は0.05～0.5 MPaがより好ましい。

[0122] 圧着時間は、接続部の構成金属により異なるが、生産性が向上する観点から短時間であるほど好ましい。接続部がはんだバンプである場合、接続時間は20秒以下が好ましく、10秒以下がより好ましく、5秒以下が更に好ましい。銅－銅又は銅－金の金属接続の場合は、接続時間は60秒以下が好ましい。

[0123] TSV構造の半導体装置のように、立体的に複数の半導体チップが積層される場合、複数の半導体チップを一つずつ積み重ねて仮固定された状態とし、その後、積層された複数の半導体チップを一括して加熱及び加圧することで半導体装置を得てもよい。

実施例

[0124] 以下、実施例により本開示をより具体的に説明するが、本開示は実施例に限定されるものではない。

[0125] 各実施例及び比較例で使用した化合物は以下の通りである。

(a) 成分：熱可塑性樹脂

・フェノキシ樹脂（新日鉄住金化学株式会社製、商品名「FX293」、 T_g ：約160℃、 M_w ：約40000）

・ポリウレタン（ディーアイシーコベストロポリマー株式会社製、商品名「T-8175N」、 T_g ：-23℃、 M_w ：120000）

[0126] (b) 成分：熱硬化性樹脂

・トリフェノールメタン骨格含有多官能固形エポキシ（三菱ケミカル株式会

社製、商品名「EP1032H60」)

・ビスフェノールF型液状エポキシ (三菱ケミカル株式会社製、商品名「YL983U」)

・液状エポキシX (三菱ケミカル株式会社製、商品名「YX」)

[0127] (c) 成分：硬化剤

・2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-*s*-トリアジンイソシアヌル酸付加物 (四国化成工業株式会社製、商品名「2MAOK-PW」、 M_w : 384)

[0128] (d) 成分：有機酸

・グルタル酸 (富士フイルム和光純薬株式会社製、融点: 98°C、 M_w : 132)

・ジグリコール酸 (東京化成工業株式会社製、融点: 144°C、 M_w : 134)

・2,2'-チオジグリコール酸 (東京化成工業株式会社製、融点: 131°C、 M_w : 150)

・ α -ケトグルタル酸 (富士フイルム和光純薬株式会社製、融点: 118°C、 M_w : 146)

・ベンジル酸 (富士フイルム和光純薬株式会社製、融点: 152°C、 M_w : 228)

[0129] (e) フィラー

・メタクリル表面処理シリカフィラー (株式会社アドマテックス製、商品名「180nmSM-EH1」、平均粒径約180nm)

・シリカフィラー (株式会社アドマテックス製、商品名「SE2030」、平均粒径0.5 μ m)

・エポキシシラン表面処理シリカフィラー (株式会社アドマテックス製、商品名「SE2030-SEJ」、平均粒径0.5 μ m)

・メタクリル表面処理シリカフィラー (株式会社アドマテックス製、商品名「YA050C-SM1」、平均粒径約0.05 μ m)

[0130] (a) 成分の重量平均分子量 (M_w) は、GPC法によって求めたものである。GPC法の詳細は以下のとおりである。

装置名：HPLC-8020 (製品名、東ソー株式会社製)

カラム：2 pieces of GMHXL + 1 piece of G-2000XL

検出器：RI検出器

カラム温度：35℃

流速：1 mL/分

標準物質：ポリスチレン

[0131] <フィルム状半導体用接着剤の作製>

表1に示す配合量 (単位：質量部) の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、硬化剤、有機酸及びフィラーを、NV値 ($[\text{乾燥後の塗料分質量}] / [\text{乾燥前の塗料分質量}] \times 100$) が50%になるように有機溶媒 (シクロヘキサノン) に添加した。その後、固形分 (熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、硬化剤、有機酸及びフィラー) の配合量と同質量の $\phi 1.0 \text{ mm}$ のジルコニアビーズ及び $\phi 2.0 \text{ mm}$ のジルコニアビーズを同容器内に加え、ボールミル (フリッチュ・ジャパン株式会社、遊星型微粉碎機P-7) で30分攪拌した。攪拌後、ジルコニアビーズをろ過によって除去し、塗工ワニスを作製した。

[0132] 得られた塗工ワニスを、基材フィルム (帝人デュポンフィルム株式会社製、商品名「ピューレックスA55」) 上に、小型精密塗工装置 (康井精機社製) で塗工し、クリーンオープン (ESPEC製) で乾燥 ($100^\circ\text{C} / 10 \text{ min}$) することで、膜厚 $20 \mu\text{m}$ のフィルム状接着剤を得た。

[0133] 以下に、実施例及び比較例で得られたフィルム状接着剤の評価方法を示す。評価結果は表1及び表2に示す。

[0134] <DSC測定>

得られたフィルム状接着剤を、アルミパン (株式会社エポリードサービス製) に 10 mg 秤量し、アルミ蓋を被せ、クリンパを用いて評価サンプルをサンプルパン内に密閉した。示差走査熱量計 (Thermo plus D

SC8235E、株式会社リガク製）を使用し、窒素雰囲気下、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、測定温度範囲 $30\sim300^{\circ}\text{C}$ で測定した。オンセット温度の解析手段としては、全面積（JIS法）の解析手法を用い、 $60\sim250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で解析指示することにより、各DSC曲線におけるピークのベースラインと最大傾斜点の交点を算出し、オンセット温度（単位： $^{\circ}\text{C}$ ）を求めた。一方、発熱量の解析手段としても同様に全面積（JIS法）の解析手法を用い、 $60\sim250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で解析指示することにより、各DSC曲線におけるピークの積分を行うことで発熱量（単位： J/g ）を算出した。

[0135] ＜高温安定性評価＞

実施例及び比較例で得られたフィルム状接着剤（初期サンプル）を 50°C に設定したオープンに入れ、3時間の加熱処理を行った後さらに 70°C に設定したオープンに入れ、3時間の加熱処理を加えたサンプルを取り出し、熱処理後の評価サンプルAを得た。

[0136] 評価サンプルAを用い、加熱処理前と同じ手順で示差走査熱量計（Thermo plus DSC8235E、株式会社リガク製）を使用し、 $60\sim250^{\circ}\text{C}$ の発熱量（単位： J/g ）を算出した。これを熱処理後発熱量とした。

[0137] 得られた2つの発熱量（初期サンプルの発熱量と評価サンプルAの発熱量）を用いて反応率を下記の式で算出した。

$$\text{反応率}(\%) = (\text{初期発熱量} - \text{熱処理後発熱量}) / \text{初期発熱量} \times 100$$

[0138] ＜ボイド評価＞

（仮圧着後の積層体C（仮固定体C）の作製）

上記実施例及び比較例で得られたフィルム状接着剤（初期サンプル）を、卓上ラミネータ（製品名：Hotdog GK-13DX、（株）ラミーコーポレーション製）を用いて膜厚 $40\mu\text{m}$ にした後、 7.5mm 四方サイズに切り抜き、これを複数のはんだバンプ付き半導体チップ（チップサイズ： $7.3\text{mm} \times 7.3\text{mm}$ 、厚さ 0.1mm 、バンプ（接続部）高さ：約 $45\mu\text{m}$ （銅ピラーとはんだの合計）、バンプ数：1048ピン、ピッチ 80μ

m、製品名：WALTS-TEG CC80、株式会社ウォルツ製）上に80℃で貼付した。フィルム状接着剤が貼付された半導体用チップを、別の半導体チップ（チップサイズ：10mm×10mm、厚さ0.1mm、バンプ数：1048ピン、ピッチ80μm、製品名：WALTS-TEG IP80、株式会社ウォルツ製）に、フリップチップボンダー（FCB3、パナソニック株式会社製）で加熱及び加圧することにより順次圧着し、仮固定し、仮圧着後の積層体C（仮固定体C）を得た。圧着の条件は、130℃、75N、3秒とした。

[0139] 上記仮圧着後の積層体（仮固定体C）を80℃に設定したオーブンに入れ、6時間の加熱処理を行った後サンプルを取り出し、80℃熱処理後の仮圧着後の積層体D（仮固定体D）を得た。

[0140] 上記仮圧着後の積層体D（仮固定体D）を加圧式オーブン装置（エヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジー株式会社製）のオーブン内に配置した。オーブン内の圧力を0.8MPaに設定し、室温から昇温速度20℃/分で190℃まで昇温した。次いで圧力及び温度を維持しながら圧着体を加圧雰囲気下で1時間加熱して、評価用実装サンプルEを得た。

[0141] （解析・評価）

超音波映像診断装置（製品名：Insight-300、インサイト株式会社製）により、上記評価用実装サンプルの外観画像を撮影した。

〔測定条件〕

プローブ周波数：180MHz

診断モード：Echo（パルス反射法）

[0142] 得られた画像から、スキャナ（GT-9300UF、セイコーエプソン株式会社製）でチップ間の接着剤層の画像を取り込んだ。取り込んだ画像において、画像処理ソフト（Adobe Photoshop（商品名））を用いて、色調補正、二階調化によりボイド部分を識別し、ヒストグラムによりボイド部分の占める割合を算出した。ボイド部分を含む接着層全体の面積を100面積%とした。ボイドの面積割合が10%未満の場合を「A」とし、

ボイドの面積割合が10%以上で30%未満の場合を「B」、30%以上の場合を「C」とした。表1に評価結果を示す。

[0143] <接続部分のクラック確認>

(仮圧着後の積層体F (仮固定体F) の作製)

上記実施例及び比較例で得られたフィルム状接着剤 (初期サンプル) を、卓上ラミネータ (製品名: Hot dog GK-13DX、(株) ラミーコーポレーション製) を用いて膜厚40 μ mにした後、7.5mm四方サイズに切り抜き、これを複数のはんだバンプ付き半導体チップ (チップサイズ: 7.3mm $\times$ 7.3mm、厚さ0.1mm、バンプ (接続部) 高さ: 約45 μ m (銅ピラーとはんだの合計)、バンプ数: 1048ピン、ピッチ80 μ m、製品名: WALTSETEG CC80、株式会社ウォルツ製) 上に80 $^{\circ}$ Cで貼付した。フィルム状接着剤が貼付された半導体用チップを、別の半導体チップ (チップサイズ: 10mm $\times$ 10mm、厚さ0.1mm、バンプ数: 1048ピン、ピッチ80 μ m、製品名: WALTSETEG IP80、株式会社ウォルツ製) に、フリップチップボンダー (FCB3、パナソニック株式会社製) で加熱及び加圧することにより順次圧着し、仮固定し、仮圧着後の積層体F (仮固定体F) を得た。圧着の条件は、190 $^{\circ}$ C/25N/10秒、260 $^{\circ}$ C/25N/20秒、100 $^{\circ}$ C/25N/5秒 (各昇温時の設定昇温時間: 0.1秒) と段階的に熱を掛けながら圧着した。

[0144] 上記仮圧着後の積層体F (仮固定体F) を加圧式オープン装置 (エヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジー株式会社製) のオープン内に配置した。オープン内の圧力を0.8MPaに設定し、室温から昇温速度20 $^{\circ}$ C/分で190 $^{\circ}$ Cまで昇温した。次いで圧力及び温度を維持しながら圧着体を加圧雰囲気下で1時間加熱して、評価用実装サンプルGを得た。

[0145] 上記の評価用実装サンプルについて、卓上研磨機 (リファイン・ポリッシャー、リファインテック株式会社製) を用いて、チップ内部に存在するバンプ接続部分が露呈するまで研磨した。研磨に使用した耐水研磨紙としては、初めにサイズ200cm ϕ 、粒度1000を使用し、その後粒度2000の

耐水研磨紙に張り替えた後、接続部分が露呈するまで研磨した。その後アルミナ液（懸吊液）A-0.3ミクロン（リファインテック株式会社製）を用いて更に研磨した。露呈されたバンプ接続部分をSEM（TM3030Plus 卓上顕微鏡、株式会社日立ハイテクノロジーズ製）で観察し、はんだ内部とはんだ-Cu配線界面のクラック有無を確認した。

[0146] <接続性の評価>

得られた評価用実装サンプルGについて、回路試験機（POCKET TESTER 4300 COUNT、CUSTOM製）を用いて、チップ内周の抵抗値を測定することにより、接続性を評価した。実装に用いた下チップ（チップサイズ：7.3mm×7.3mm、厚さ0.1mm、バンプ（接続部）高さ：約45μm（銅ピラーとはんだの合計）、バンプ数：1048ピン、ピッチ80μm、製品名：WALTS-TEG CC80、株式会社ウォルツ製）の回路図を図4に示す。この回路において図内の端子aと端子bの間の抵抗値がチップ内周の抵抗値となる。この抵抗値の値が35Ω未満であれば接続良好であることを示し、35Ω以上もしくは抵抗値が測定できない場合は接続不良であることを示す。

[0147] <はんだ濡れ性の評価>

上記の評価用実装サンプルについて、接続部分のクラック確認と同様にSEMを用いて接続部の断面を観察し、Cu配線の上面に90%以上はんだが濡れている場合を「A」（良好）、はんだ濡れが90%より小さい場合を「B」（濡れ不足）として評価した。

[0148]

[表1]

		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
(a)成分	FX293	20	20	20	20	20	20
(b)成分	EP1032H60	45	45	45	45	45	45
	YL983U	15	15	15	15	15	15
	YX	5	5	5	5	5	5
(c)成分	2MAOK	3	3	3	3	3	3
(d)成分	ジグリコール酸	2	—	—	—	—	—
	2,2'-チオジグリコール酸	—	2.3	—	—	—	—
	α -ケトグルタル酸	—	—	2.1	—	—	—
	グルタル酸	—	—	—	2	—	—
	ベンジル酸	—	—	—	—	2	6.3
(e)成分	180nmSM-EH1	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5
(d)成分のpKa		3.83	3.32	2.47	4.31	3.04	3.04
(d)成分1分子中の 酸性官能基数		2	2	2	2	1	1
(c)成分1分子中の 塩基性官能基数		2	2	2	2	2	2
接着剤中の塩基性官能基に 対する酸性官能基の当量比		1.9	2.0	1.8	1.9	0.6	1.9
熱履歴後反応率(%)		9	9	8	15	18	17

[0149]

[表2]

		実施例					比較例	
		4	5	6	7	8	4	5
(a)成分	FX293	—	—	—	—	—	12.2	—
	T8175N	12.6	12.7	12.9	11.7	11.3	—	12.9
(b)成分	EP1032H60	38.0	38.5	39.0	35.5	33.5	27.4	39.0
	YL983U	—	—	—	—	—	12.2	—
(c)成分	2MAOK	2.5	2.6	1.3	1.2	1.1	2.4	1.3
(d)成分	α -ケトグルタル酸	2.5	2.6	1.3	1.2	1.1	—	—
	グルタル酸	—	—	—	—	—	2.4	—
	ベンジル酸	—	—	—	—	—	—	1.3
(e)成分	SE2030	8.9	9.0	9.1	10.1	10.6	8.7	9.1
	SE2030-SEJ	8.9	9.0	9.1	10.1	10.6	8.7	9.1
	YA050C-SM1	26.6	26.9	27.3	30.2	31.8	26.0	27.3
(d)成分のpKa		3.32	3.32	3.32	3.32	3.32	4.31	3.04
(d)成分1分子中の 酸性官能基数		2	2	2	2	2	2	1
(c)成分1分子中の 塩基性官能基数		2	2	2	2	2	2	2
接着剤中の塩基性官能基に 対する酸性官能基の当量比		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.9	0.8
熱履歴後反応率(%)		7	7	4	8	6	17	13
実装後のボイド評価		A	A	A	A	A	B	B
接続部分のクラック		無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り
接続性(電気抵抗)(Ω)		32	32	32	32	32	32	40
はんだ濡れ性		A	A	A	A	A	A	B

符号の説明

[0150] 1…半導体チップ、2…基板、10…半導体チップ本体、15, 16…配線
又はバンプ、20…基板本体、30…はんだ、34…貫通電極、40…接着
剤層、50…インターポザー本体、100, 300, 500…半導体装置
。

請求の範囲

【請求項1】 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、硬化剤及び有機酸を含む半導体用接着剤であって、

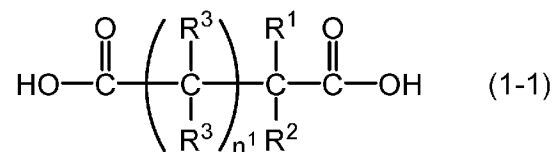
前記有機酸は、酸性官能基を2個以上有する、酸解離定数 pK_a が4.0以下の化合物である、半導体用接着剤。

【請求項2】 前記酸性官能基が、カルボキシル基、スルホキシル基及びリン酸基からなる群より選択される少なくとも一種の基を含む、請求項1に記載の半導体用接着剤。

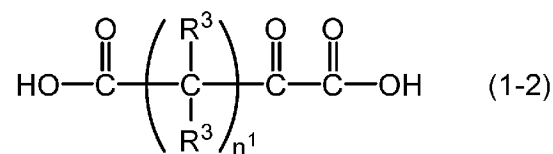
【請求項3】 前記硬化剤に含まれる塩基性官能基に対する、前記有機酸に含まれる前記酸性官能基の当量比が1.0以上である、請求項1又は2に記載の半導体用接着剤。

【請求項4】 前記有機酸が、下記一般式(1-1)、(1-2)又は(1-3)で表される化合物を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の半導体用接着剤。

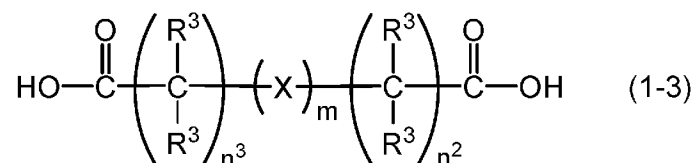
【化1】



【化2】



【化3】



〔式(1-1)、(1-2)及び(1-3)中、 R^1 は電子吸引性基を示し、 R^2 は水素原子又は電子吸引性基を示し、 R^3 は水素原子又

は 1 価の有機基を示し、X は酸素原子又は硫黄原子を示し、 n^1 は 0 ～ 15 の整数を示し、 n^2 及び n^3 はそれぞれ、 $n^2 + n^3$ が 2 ～ 15 の整数となるように選ばれる 1 以上の整数を示し、 m は 1 又は 2 を示す。なお、複数存在する R^3 は互いに同一でも異なってもよい。
]

[請求項5] 前記有機酸の融点が、50～250℃である、請求項1～4のいずれか一項に記載の半導体用接着剤。

[請求項6] 前記硬化剤が、アミン系硬化剤を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の半導体用接着剤。

[請求項7] 前記硬化剤が、イミダゾール系硬化剤を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の半導体用接着剤。

[請求項8] 前記イミダゾール系硬化剤の構造が、トリアジン環を含む構造である、請求項7に記載の半導体用接着剤。

[請求項9] 半導体チップ及び配線回路基板のそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置、又は、複数の半導体チップのそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置の製造方法であって、

請求項1～8のいずれか一項に記載の半導体用接着剤を、常圧又は加圧雰囲気下で熱を加えることにより硬化させ、硬化した前記半導体用接着剤により前記接続部の少なくとも一部を封止する封止工程を備える、半導体装置の製造方法。

[請求項10] 前記封止工程の前に、

ステージ上に複数の半導体チップを配置する工程と、

前記ステージを60～155℃に加熱しながら、前記ステージ上に配置された前記複数の半導体チップのそれぞれの上に、前記半導体用接着剤を介して他の半導体チップを順次配置し、前記半導体チップ、前記半導体用接着剤及び前記他の半導体チップがこの順に積層される積層体を複数得る仮固定工程と、を更に備える、請求項9に記載の半導体装置の製造方法。

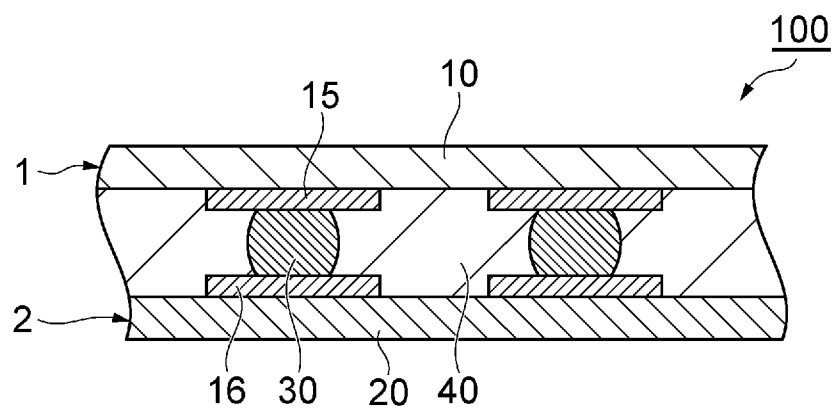
[請求項11] 前記封止工程の前に、

ステージ上に配線回路基板又は半導体ウェハを配置する工程と、

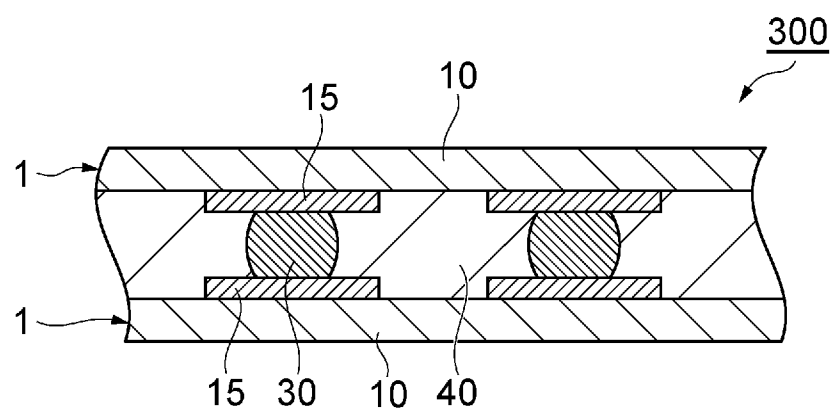
前記ステージを60～155℃に加熱しながら、前記ステージ上に配置された前記配線回路基板又は半導体ウェハの上に、前記半導体用接着剤を介して複数の半導体チップを順次配置し、前記配線回路基板、前記半導体用接着剤及び複数の前記半導体チップがこの順に積層されてなる積層体、又は、前記半導体ウェハ、前記半導体用接着剤及び複数の前記半導体チップがこの順に積層されてなる積層体を得る仮固定工程と、を更に備える、請求項9に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項12] 半導体チップ及び配線回路基板のそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置、又は、複数の半導体チップのそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置であって、前記接続部の少なくとも一部が、常圧又は加圧雰囲気下で熱を加えて硬化された請求項1～8のいずれか一項に記載の半導体用接着剤の硬化物によって封止されている、半導体装置。

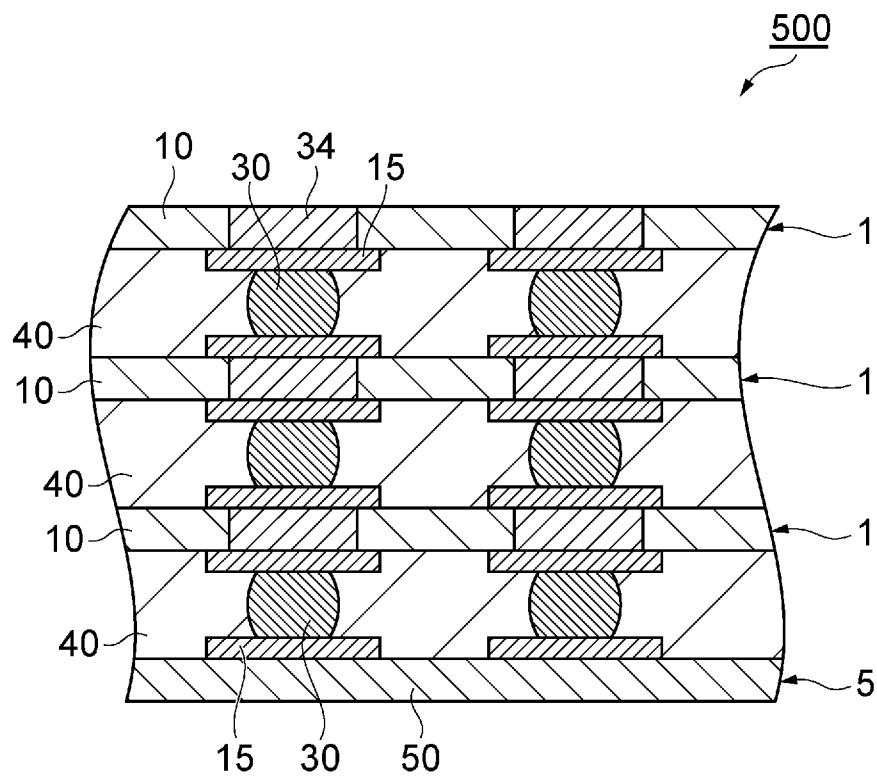
[図1]



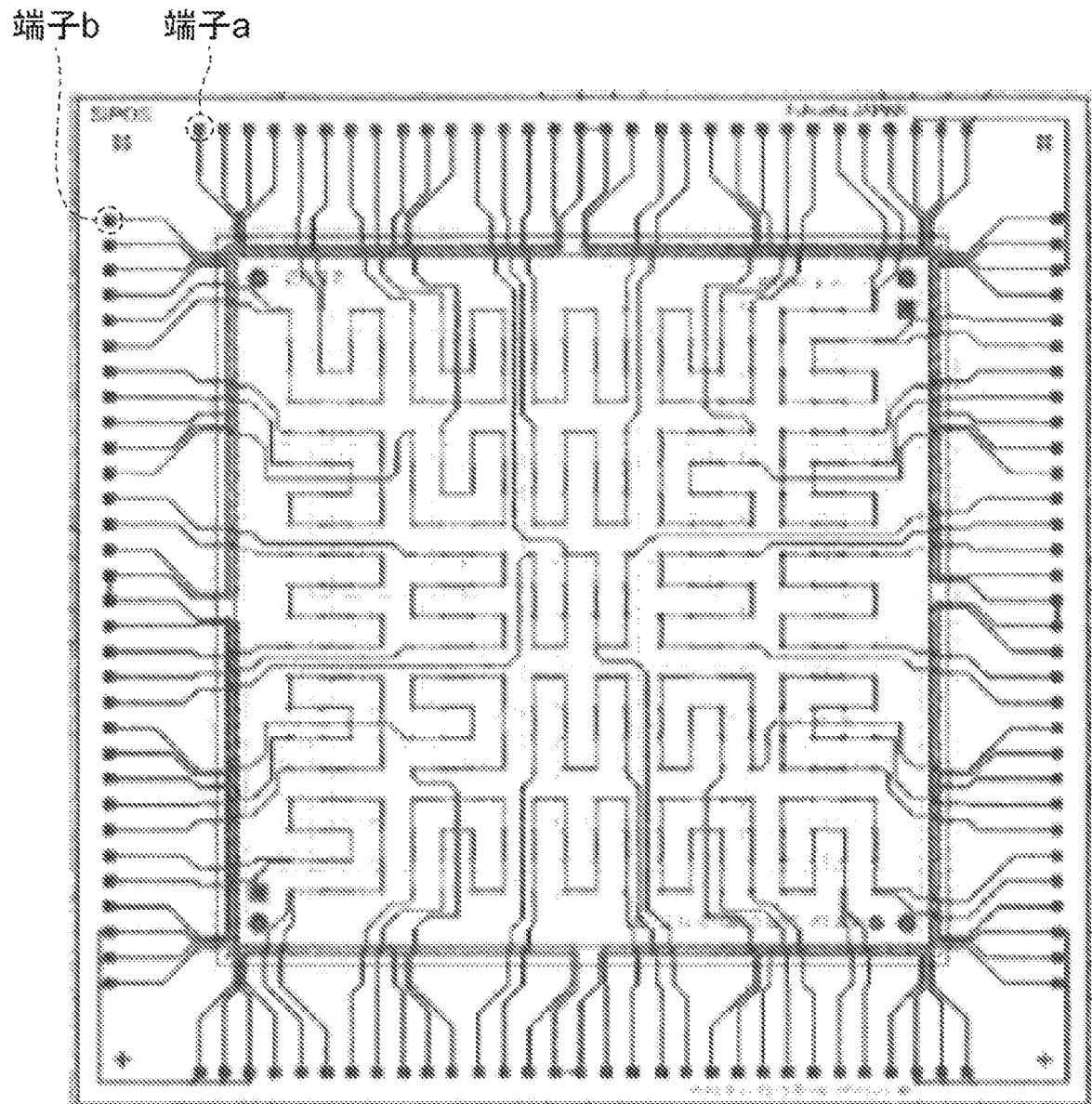
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/033517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 23/29(2006.01)i; **H01L 23/31**(2006.01)i; **H01L 25/065**(2006.01)i; **H01L 25/07**(2006.01)i; **H01L 25/18**(2006.01)i;
H01L 21/60(2006.01)i

FI: H01L23/30 D; H01L23/30 R; H01L21/60 311S; H01L25/08 C

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)

H01L23/29; H01L23/31; H01L25/065; H01L25/07; H01L25/18; H01L21/60

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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	WO 2012/153846 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 15 November 2012 (2012-11-15) paragraphs [0163], [0164], [0187], [0269], [0275], [0282], [0285], [0319]-[0321], [0341], [0347], fig. 23, 24	1, 2, 4, 5
Y		3-12
Y	WO 2018/235854 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 27 December 2018 (2018-12-27) paragraphs [0052], [0057]-[0060], [0135], [0136], [0149], [0150], [0164], [0165]	3, 6-12
Y	JP 2014-209624 A (PANASONIC CORP.) 06 November 2014 (2014-11-06) paragraphs [0039]-[0041]	4, 5
A	JP 2019-173023 A (KYOCERA CORP.) 10 October 2019 (2019-10-10) entire text, all drawings	1-12
A	WO 2012/053589 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 26 April 2012 (2012-04-26) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2004-179552 A (NEC CORP) 24 June 2004 (2004-06-24) entire text, all drawings	1-12

☐ 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

16 November 2021

Date of mailing of the international search report

22 November 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/033517

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2012/153846	A1	15 November 2012	TW	201250873	A
				JP	2012-238699	A
				JP	2012-238702	A
				JP	2012-238704	A
WO	2018/235854	A1	27 December 2018	KR	10-2020-0020666	A
				TW	201906956	A
JP	2014-209624	A	06 November 2014	(Family: none)		
JP	2019-173023	A	10 October 2019	(Family: none)		
WO	2012/053589	A1	26 April 2012	CN	103189464	A
				KR	10-2013-0129199	A
				TW	201231590	A
				JP	2012-182461	A
JP	2004-179552	A	24 June 2004	(Family: none)		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 23/29(2006.01)i; H01L 23/31(2006.01)i; H01L 25/065(2006.01)i; H01L 25/07(2006.01)i; H01L 25/18(2006.01)i; H01L 21/60(2006.01)i FI: H01L23/30 D; H01L23/30 R; H01L21/60 311S; H01L25/08 C		
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）） H01L23/29; H01L23/31; H01L25/065; H01L25/07; H01L25/18; H01L21/60 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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	WO 2012/153846 A1（日立化成工業株式会社）15.11.2012（2012-11-15） 段落[0163]-[0164], [0187], [0269], [0275], [0282], [0285], [0319]-[0321], [0341], [0347], 図 23, 24	1, 2, 4, 5
Y		3-12
Y	WO 2018/235854 A1（日立化成株式会社）27.12.2018（2018-12-27） 段落[0052], [0057]-[0060], [0135], [0136], [0149], [0150], [0164], [0165]	3, 6-12
Y	JP 2014-209624 A（パナソニック株式会社）06.11.2014（2014-11-06） 段落[0039]-[0041]	4, 5
A	JP 2019-173023 A（京セラ株式会社）10.10.2019（2019-10-10） 全文、全図	1-12
A	WO 2012/053589 A1（日立化成工業株式会社）26.04.2012（2012-04-26） 全文、全図	1-12
A	JP 2004-179552 A（日本電気株式会社）24.06.2004（2004-06-24） 全文、全図	1-12
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 16.11.2021		国際調査報告の発送日 22.11.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 正山 旭 5F 9276 電話番号 03-3581-1101 内線 3516

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/033517

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2012/153846	A1	15.11.2012	TW	201250873	A	
				JP	2012-238699	A	
				JP	2012-238702	A	
				JP	2012-238704	A	
WO	2018/235854	A1	27.12.2018	KR	10-2020-0020666	A	
				TW	201906956	A	
JP	2014-209624	A	06.11.2014	(ファミリーなし)			
JP	2019-173023	A	10.10.2019	(ファミリーなし)			
WO	2012/053589	A1	26.04.2012	CN	103189464	A	
				KR	10-2013-0129199	A	
				TW	201231590	A	
				JP	2012-182461	A	
JP	2004-179552	A	24.06.2004	(ファミリーなし)			