

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成 23 年 9 月 15 日 (2011.9.15)

【公開番号】特開 2010-129816 (P2010-129816A)

【公開日】平成 22 年 6 月 10 日 (2010.6.10)

【年通号数】公開・登録公報 2010-023

【出願番号】特願 2008-303743 (P2008-303743)

【国際特許分類】

H 0 1 L 25/065 (2006.01)

H 0 1 L 25/07 (2006.01)

H 0 1 L 25/18 (2006.01)

C 0 9 J 133/00 (2006.01)

C 0 9 J 163/00 (2006.01)

C 0 9 J 11/06 (2006.01)

C 0 9 J 7/02 (2006.01)

H 0 1 L 21/52 (2006.01)

【F I】

H 0 1 L 25/08 Z

C 0 9 J 133/00

C 0 9 J 163/00

C 0 9 J 11/06

C 0 9 J 7/02 Z

H 0 1 L 21/52 E

【手続補正書】

【提出日】平成 23 年 8 月 1 日 (2011.8.1)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 4】

そのため、この接着剤組成物を使用して半導体チップ積層体を製造した場合、高温・高湿度環境下での電圧印加時においては、半導体チップ積層体のパッケージ信頼性は、低いものとなることが分かっている。特に、近年の傾向である銅製の回路およびパッドを有する半導体チップの場合においては、高温・高湿下での電圧印加時に、ワイヤーと回路との接触部分などで、銅の腐食が進行して、著しく絶縁性が低下してしまう。一方、イミダゾール化合物の量を低減した場合、接着剤組成物の硬化性が著しく低下してしまう。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 6】

本発明者らは、このような課題の解決を目的として鋭意研究した結果、特定の熱硬化促進剤を含む接着剤組成物によって上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 8 】

本発明の接着剤組成物には、アクリル重合体（A）100重量部に対して、エポキシ樹脂（B）が、好ましくは1～1500重量部含まれ、より好ましくは3～1000重量部含まれる。1重量部未満であると十分な接着性が得られないことがあり、1500重量部を超えると、基材と接着剤層との剥離力が大きくなってチップのピックアップ不良が発生したり、接着剤層の造膜性に劣るという問題がある。

【手続補正4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 0 】

このような化合物は、分子内に少なくとも1つの重合性二重結合を有し、通常は、重量平均分子量が100～30,000、好ましくは300～10,000程度である。エネルギー線重合性化合物（E）を使用する場合、エネルギー線重合性化合物（E）は、アクリル重合体（A）100重量部に対して通常1～400重量部、好ましくは3～200重量部、より好ましくは10～100重量部の割合で用いられる。400重量部を超えると、有機基板やリードフレームに対する接着剤層の粘着性を低下させることがある。このようなエネルギー線重合性化合物（E）を含有する接着剤組成物は、エネルギー線照射により硬化する。エネルギー線として、具体的には紫外線、電子線等が用いられる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 1 】

光重合開始剤（F）

前記エネルギー線重合性化合物（E）を使用し、エネルギー線として紫外線を用いる場合に、重合硬化時間ならびに光線照射量を少なくするために、本発明の接着剤組成物は、光重合開始剤（F）を含むことが好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 3 】

光重合開始剤（F）の配合割合は、理論的には、接着剤中に存在する不飽和結合量やその反応性および使用される光重合開始剤の反応性に基づいて、決定されるべきであるが、複雑な混合物系において、決定は必ずしも容易ではない。光重合開始剤（F）を使用する場合には、一般的な指針として、光重合開始剤（F）は、アクリル重合体（A）100重量部に対して0.1～10重量部含まれることが望ましく、1～5重量部がより好ましい。含量が上記範囲にあると、満足なピックアップ性が得られる。10重量部を超えると光重合に寄与しない残留物が生成し、接着剤の硬化性が不十分となることがある。

【手続補正7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0044】

カップリング剤（G）

接着剤組成物の半導体チップに対する粘着性、密着性を向上させるとともに、接着剤組成物を硬化して得られる硬化物の耐熱性を損なうことなく、その耐水性を発揮することから、本発明の接着剤組成物は、カップリング剤（G）を含むことが好ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

架橋剤（I）

接着剤組成物の初期接着力および凝集力を調整できることから、本発明の接着剤組成物は、必要に応じて架橋剤（I）を含んでもよい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

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

架橋剤（I）はアクリル重合体（A）100重量部に対して通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.5～3重量部の比率で用いられる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0092】

（1）半導体チップ積層用接着シートの製造

各実施例および比較例の半導体チップ積層用接着シートに使用した接着剤組成物を構成する各成分は下記の通りであり、成分比率は表1に示す。なお、表中、数値は固形分（不揮発分）換算の重量部を示す。

（A）アクリル重合体；日本合成化学工業株式会社製コーボニールN-2359-6（Mw：約30万）

（B-1）液状エポキシ樹脂；ビスフェノールA型エポキシ樹脂（日本触媒株式会社製エポセットBPA328，エポキシ当量235g/eq）

（B-2）固体エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製EPPN502H，エポキシ当量167g/eq）

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

（D-1）熱硬化促進剤；テトラフェニルホスフィン テトラフェニルボレート（北興化学工業株式会社製 T P P - K ）

（D-2）熱硬化促進剤；テトラフェニルホスフィン テトラメチルフェニルボレート（北興化学工業株式会社製 T P P - M K ）

(D - 3) 熱硬化促進剤；テトラブチルホスホニウムデカン酸塩（北興化学工業株式会社製 TBP - DA）

(D - 4) 熱硬化促進剤；テトラフェニルホスホニウムチオシアネート（北興化学工業株式会社製 TPP - SCN）

(D - 5) 熱硬化促進剤；2 - フェニル - 4 , 5 ジヒドロキシメチルイミダゾール（四国化成工業株式会社製 キュアゾール 2 PHZ）

(E) エネルギー線重合性化合物；活性エネルギー線硬化性多官能アクリレートオリゴマー（共栄社化学社製 ライトアクリレート DCP - A）

(F) 光重合開始剤；1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン（チバ・スペシヤリティ・ケミカルズ社製 イルガキュア 184）

(G) シランカップリング剤（信越化学工業株式会社製 KBM 403）

(H) 無機充填材（株式会社アドマテックス製 アドマファイン SC 2050）

また、半導体チップ積層用接着シートの基材としては、ポリエチレンフィルム（厚さ 100 μ m、表面張力 33 mN / m）を用いた。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0093

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0093】

【表 1】

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
接着剤組成物の成分	A	100	100	100	100	100	100	100	100
	B-1	316	316	316	316	316	316	316	316
	B-2	352	352	352	352	352	352	352	352
	C	320	320	320	320	320	320	320	320
	D-1	18	—	—	—	18	—	—	—
	D-2	—	68	—	—	—	—	—	—
	D-3	—	—	4.9	—	—	—	—	—
	D-4	—	—	—	18	—	—	—	—
	D-5	—	—	—	—	—	18	2.3	18
	E	85	85	85	85	85	85	85	85
	F	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	G	12	12	12	12	12	12	12	12
	H	200	200	200	200	200	200	200	200
チップのサイズ (mm×mm)	1段目チップ	8×8	8×8	8×8	8×8	8×8	8×8	8×8	8×8
	2段目チップ	8×8	8×8	8×8	8×8	6×6	8×8	8×8	6×6
パッシベーション被膜の有無		あり (ポリイミド膜)	あり (ポリイミド膜)	あり (ポリイミド膜)	あり (ポリイミド膜)	なし	あり (ポリイミド膜)	あり (ポリイミド膜)	なし