

(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
2014 年 7 月 3 日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/103637 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 179/08 (2006.01) C09J 193/04 (2006.01)
C09J 7/00 (2006.01) H01L 21/60 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) H05K 1/14 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01) H05K 3/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082559
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 4 日(04.12.2013)
- (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 2012-283937 2012 年 12 月 27 日(27.12.2012) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤丸浩一(FUJIMARU, Koichi); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 野中敏央(NONAKA, Toshihisa); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (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, LT, 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, 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, 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))

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

(54) 発明の名称: 接着剤、接着フィルム、半導体装置およびその製造方法

(57) Abstract: The present invention relates to an adhesive agent which can be used in the mounting of a semiconductor chip on a circuit board or the like. The present invention addresses the problem of providing an adhesive agent having both excellent storage stability and excellent connection reliability. A means for solving the problem is an adhesive agent comprising (a) a polyimide, (b) an epoxy compound and (c) an acid-modified rosin.

(57) 要約: 本発明は、半導体チップを回路基板等を実装する際に用いられる接着剤に関するものであり、本発明が解決しようとする課題は、保存安定性と接続信頼性の両方の特性に優れた接着剤を提供することであり、上記課題を解決するための手段は、(a) ポリイミド、(b) エポキシ化合物および(c) 酸変性ロジンを含む接着剤である。



WO 2014/103637 A1

明 細 書

発明の名称：

接着剤、接着フィルム、半導体装置およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ＬＳＩ、ＬＥＤ、レーザーダイオード等の半導体チップを、フレキシブル基板、ガラスエポキシ基板、ガラス基板、セラミックス基板、シリコンインターポーザーなどの回路基板に接着もしくは直接電氣的接合する際、または、半導体チップ同士を接合もしくは積層する際に用いられる接着剤等に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体装置の小型化と高密度化に伴い、半導体チップを回路基板に実装する方法としてフリップチップ実装が注目され、急速に広まってきている。フリップチップ実装においては、接合部分の接続信頼性を確保するための方法として、半導体チップ上に形成されたバンプ電極と回路基板のパッド電極の間にエポキシ樹脂系接着剤を介在させることが一般的な方法として採られている。なかでも、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂および無機粒子を含有する接着剤は、ポリイミド樹脂の耐熱性と絶縁特性、エポキシ樹脂の接着性と耐水性、および無機粒子の低吸水性と低熱線膨張性を利用し、電気、電子、建築、自動車、航空機等の各種用途に多用されつつある（例えば、特許文献１～３参照）。

[0003] また、半導体チップおよび回路基板等の金属電極をハンダ接合する際に、フラックス剤が用いられる。フラックス剤の主な機能は、ハンダ接合部を清浄にし、金属の酸化を防ぎ、かつハンダの濡れ性を高めることにある。フラックス剤としては、ロジン系材料が知られている（例えば、特許文献４、５）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-319823号公報

特許文献2：特許3995022号公報

特許文献3：特開2009-277818号公報

特許文献4：特開2001-219294号公報

特許文献5：特開2005-059028号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] フリップチップ実装において、従来の接着剤は、吸湿した水分を除去するための加熱や半導体チップ実装プロセス中の加熱により徐々に硬化反応が進行し、半導体チップの bumps 電極が接着剤を貫通しにくくなることから、電気的な接続が不安定になったり、気泡を巻き込んだりして接続信頼性が悪くなる場合があった。また、前記の加熱により接着剤が流動し、厚みにムラが生じてしまい、接続信頼性が悪くなる場合があった。さらに、従来の接着剤を用いて作製した半導体装置には、吸湿リフロー処理およびサーマルサイクル処理のような、より強い耐久性が必要とされる処理を行った場合に十分な接続信頼性を保つことが困難である場合があるという課題もあった。

[0006] 本発明は、これらの課題を解決すべく、熱乾燥処理および実装プロセスの加熱条件における保存性に優れた接着剤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

[0007] 本発明は、(a) ポリイミド、(b) エポキシ化合物および(c) 酸変性ロジンを含む接着剤である。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、熱乾燥処理および実装プロセス中の加熱処理に対する安定性に優れた接着剤が得られる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の接着剤は、(a) ポリイミド、(b) エポキシ化合物および(c) 酸変性ロジンを含む接着剤である。

[0010] 本発明の接着剤は、(a) ポリイミドを含有しているので、耐熱性および耐薬品性に優れている。特に、ポリイミドの側鎖に、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる高い極性を持つ官能基を少なくとも一つ有するものを用いることで、ポリイミドの有機溶剤可溶性およびエポキシ樹脂との相溶性が向上し、さらに熱処理時にエポキシ化合物の開環反応、および他の有機溶剤可溶性ポリイミドへの付加反応が促進されることによって、より一層密度の高い網目構造を有する硬化物を得ることができる。このようなポリイミドの合成方法としては、以下の例に限られるものではないが、例えば、まず、フェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基などの高い極性を持つ官能基を有するジアミンと酸二無水物を反応させてポリイミド前駆体を合成し、次に、末端封止剤として一級モノアミンを用いて、このポリイミド前駆体の末端修飾を行い、続いて、150℃以上の熱処理を行い、ポリイミド閉環を行う方法が挙げられる。これ以外には、先に酸二無水物に末端封止剤として一級モノアミンを反応させた後、官能基を有するジアミンを添加して末端修飾されたポリイミド前駆体を合成し、さらに150℃以上の高温でポリイミド閉環を行う方法が挙げられる。

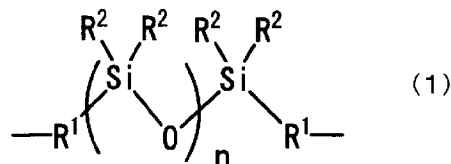
[0011] なお、本発明に用いられる(a) ポリイミドは、以下より選ばれる少なくとも1種の溶剤に23℃で20質量%以上溶解する有機溶剤可溶性ポリイミドであると、得られる接着剤ワニスの塗布性が高まるので望ましい。溶剤としては、ケトン系溶剤のアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン；エーテル系溶剤の1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグリム；グリコールエーテル系溶剤のメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル；その他の溶剤のベンジルアルコール、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、酢酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミドが挙げられる。

[0012] (a) ポリイミドの好ましい一例は、一般式(2)または一般式(3)で

表される構造を有し、かつ一般式（１）で表される構造を一般式（２）または一般式（３）中の R^4 として、ポリマー全量に対し５～１５質量％含有するものである。一般式（１）で表される構造の含有量を５質量％以上とすることで、ポリイミドに有機溶剤への可溶性および適度な柔軟性を付与することができる。該含有量を、１５質量％以下とすることで、ポリイミドの剛直性を維持し、かつ耐熱性および絶縁性を担保することができる。

[0013] なお、ここでのポリイミドの合成により得られるポリマー（ポリイミド）の全量とは、ジアミンと酸二無水物および末端封止剤からなる構成成分の重合により得られたポリマーの質量のことである。該合成時に過剰に仕込まれ、重合によりポリマーにならなかったジアミン、酸二無水物および末端封止剤は、ポリイミドの質量に含まない。

[0014] [化1]

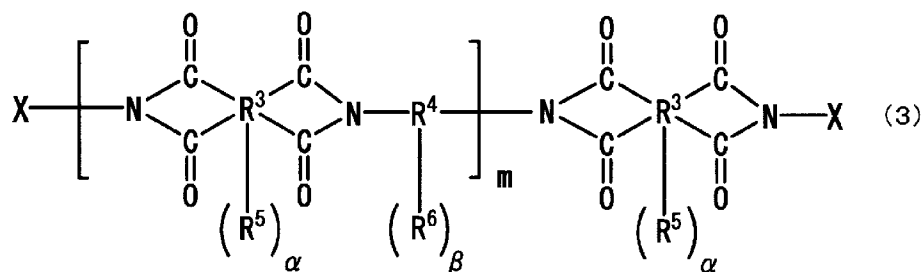
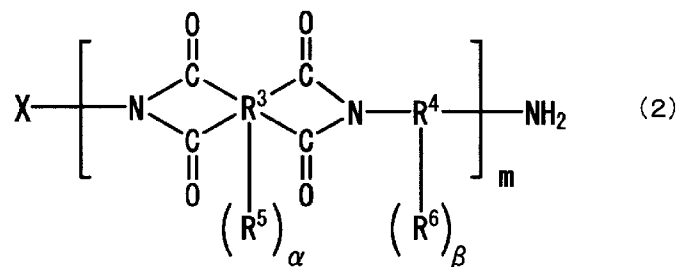


[0015] 式中、 R^1 は２価の炭化水素基を示し、１分子内で同一でも異なってもよく、また異なる分子において同一でも異なってもよい。 R^2 は１価の炭化水素基を示し、１分子内で同一でも異なってもよく、また異なる分子において同一でも異なってもよい。 n は１～１０の整数を示す。

[0016] R^1 は、好ましくは炭素数１～５のアルキレン基またはフェニレン基である。 R^2 は、好ましくは炭素数１～５のアルキル基またはフェニル基である。また n は好ましくは１～２である。 n を１以上とすることで硬化時の接着剤の収縮を抑えることができる。 n を１０以下とすることでポリイミド骨格中のイミド基含有率を低減させず、接着剤の絶縁性および耐熱性を向上することができる。

[0017]

[化2]



[0018] 式中、 R^3 は、4～14価の有機基を示し、1分子内で同一でも異なってもよく、また異なる分子において同一でも異なってもよい。また、 R^4 は、2～12価の有機基を示し、1分子内で同一でも異なってもよく、また異なる分子において同一でも異なってもよい。また、 R^3 および R^4 の少なくとも一つは1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基、イソプロピル基、エーテル基、チオエーテル基および SO_2 基からなる群より選ばれる1以上の基を少なくとも一つ含有する芳香族基である。 R^5 および R^6 は、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる1以上の基を示し、1分子内で同一でも異なってもよく、また異なる分子において同一でも異なってもよい。 X は、1価の有機基を示す。 m は8～200の整数を示す。 α および β は、それぞれ0～10の整数を示し、かつ、 $\alpha + \beta$ は0～10の範囲である。ただし、式中の繰り返し単位において、繰り返し数 m のうち、20～90モル%の繰り返し単位においては、 $\alpha + \beta = 1 \sim 10$ の範囲である。

[0019] なお上記1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基、イソプロピル基、エーテル基、チオエーテル基および SO_2 基からなる群より選ばれる基を、以下「特定基」という。

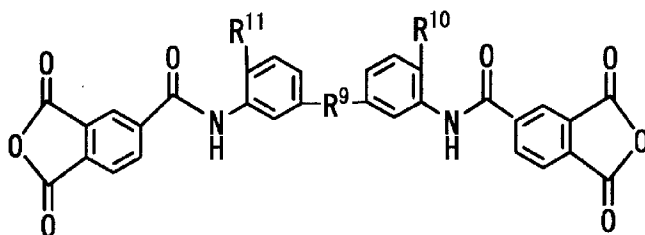
[0020] 一般式(2)、(3)において、 R^3 は酸二無水物の構造成分を表しており、なかでも炭素数5～40の4～14価の有機基であることが好ましい。また、 R^4 はジアミンの構造成分を表しており、なかでも炭素数5～40の2～12価の有機基であることが好ましい。また、 R^3 、 R^4 の両方が前記特定基を少なくとも一つ含有することが好ましい。

[0021] R^5 は、 R^3 の置換基であり、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる。 R^5 は、原料となる酸二無水物の置換基に由来する。 R^6 は、 R^4 の置換基であり、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる。 R^6 は、原料となるジアミンの置換基に由来する。

[0022] 用いられる酸二無水物について説明する。前記特定基を少なくとも一つ有する酸二無水物としては、具体的には、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物あるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子が置換された化合物等が挙げられる。

[0023] 前記特定基を少なくとも一つ有し、かつ、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する酸二無水物の例としては、具体的には、下記に示した構造の芳香族酸二無水物が挙げられる。

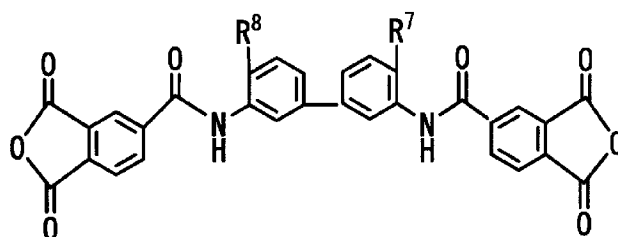
[0024] [化3]



[0025] R^9 は $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 SO_2 、SまたはOを示す。 R^{10} 、 R^{11} は水素原子、水酸基、チオール基またはスルホン酸基を示す。ただし、 R^{10} および R^{11} が同時に水素原子となることはない。

[0026] 前記特定基を持たず、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する酸二無水物の例としては、具体的には、下記に示した構造の芳香族酸二無水物を挙げることができる。

[0027] [化4]



[0028] R^7 、 R^8 は水素原子、水酸基、チオール基またはスルホン酸基を示す。ただし、 R^7 および R^8 が同時に水素原子となることはない。

[0029] 前記特定基を持たず、フェノール性水酸基、スルホン酸基またはチオール基も持たない酸二無水物としては、具体的には、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無

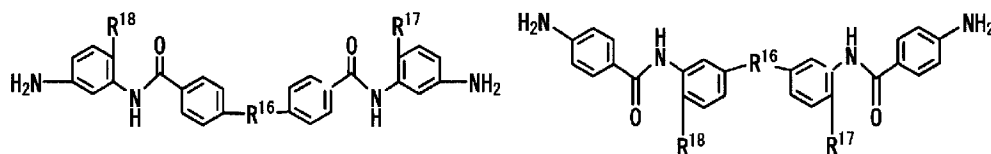
水物あるいはこれらの芳香族環がアルキル基やハロゲン原子で置換された化合物が挙げられる。

[0030] 本発明では、これらの酸二無水物を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0031] 次に、ジアミンについて説明する。前記特定基を少なくとも一つ有するジアミンとしては、具体的には、3, 4'-ジアミノジフェニルスルヒド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルヒド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、あるいはこれらの芳香族環がアルキル基やハロゲン原子で置換された化合物等が挙げられる。

[0032] 前記特定基を少なくとも一つ有し、かつ、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有するジアミンとしては、具体的には、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルヒド、あるいはこれらの芳香族環がアルキル基やハロゲン原子で置換された化合物等や、下記に示した構造のジアミンなどが挙げられる。

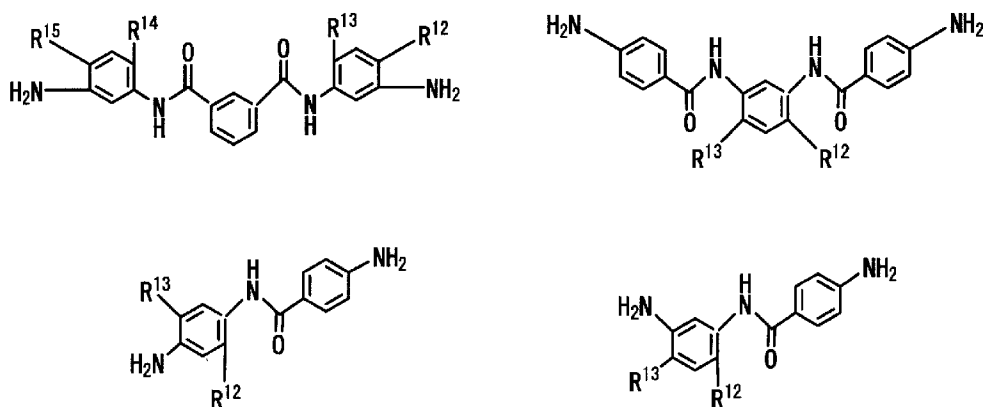
[0033] [化5]



[0034] R^{16} は $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 SO_2 、 S または O を示す。 R^{17} 、 R^{18} は水素原子、水酸基、チオール基またはスルホン酸基を示す。ただし、 R^{17} および R^{18} が同時に水素原子となることはない。

[0035] 前記特定基を持たず、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有するジアミンとしては、具体的には、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 4'-ジアミノフェノール、2, 5'-ジアミノフェノール、1, 4'-ジアミノ-2, 5'-ジヒドロキシベンゼン、ジアミノジヒドロキシピリミジン、ジアミノジヒドロキシピリジン、ヒドロキシジアミノピリミジン、9, 9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、あるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物等や、下記に示した構造のジアミンなどが挙げられる。

[0036] [化6]



[0037] $R^{12} \sim R^{15}$ は水素原子、水酸基、チオール基またはスルホン酸基を示す。ただし、 R^{12} および R^{13} が同時に水素原子となることはない。

[0038] 前記特定基を持たず、フェノール性水酸基、スルホン酸基またはチオール

基も持たないジアミンとしては、具体的には、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、あるいはこれらの芳香族環がアルキル基やハロゲン原子で置換された化合物、テレフタル酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド、フタル酸ヒドラジド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド、4, 4'-ビスフェニルジカルボノヒドラジン、4, 4'-シクロヘキサンジカルボノヒドラジン、あるいはこれらの芳香族環がアルキル基やハロゲン原子で置換されたヒドラジド化合物等が挙げられる。ジアミンは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0039] また、一般式(1)で表される構造は、一般式(2)および(3)中の R^4 として含まれるため、ジアミンの構成成分となる。一般式(1)で表される構造を含むジアミンとしては、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどが挙げられる。

[0040] 一般式(2)および(3)における R^5 および R^6 を選択することにより、接着剤を熱処理した時のポリイミドとエポキシ化合物との反応率を調整し、接着剤の硬化物の架橋密度を調整することができる。これにより必要とされる耐熱性および耐薬品性を接着剤の硬化物に付与することが可能となる。 α および β は、それぞれ0~10の整数を示し、かつ、 $\alpha + \beta$ は0~10の範囲である。ただし、式中の繰り返し単位において、繰り返し数 m のうち、20~90%モルの繰り返し単位においては、 $\alpha + \beta = 1 \sim 10$ の範囲である

。また R^5 および R^6 の合計の20～90モル%がフェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基であることが好ましい。これらの基を R^5 および R^6 の合計の20モル%以上とすることで、硬化前の接着剤の有機溶剤可溶性、接着剤の硬化物の耐薬品性および耐熱性を向上することができ、90%モル以下とすることで、接着剤の硬化物の架橋密度を適度な範囲に抑制し、硬化後の接着剤フィルムの伸度および靱性を保持することができる。

[0041] 一般式(2)および(3)において、Xは1価の有機基を示し、末端封止剤である1級モノアミンの残基である。ここで、1級モノアミンとしては、脂肪族モノアミン、脂環族モノアミン、芳香族モノアミンなどが挙げられる。これらのうちポリイミドの耐熱性が高まる点で芳香族モノアミンが好ましい。これらは単独、または2種以上の組み合わせのいずれであってもよい。1級モノアミンとしては、具体的には、5-アミノキノリン、4-アミノキノリン、3-アミノナフタレン、2-アミノナフタレン、1-アミノナフタレン、アニリン等が挙げられる。これらのうち、アニリンが好ましく使用される。

[0042] また、該1級モノアミンとしては、エポキシ化合物と反応するような置換基を他に有しないものを用いることが好ましい。これにより、分子運動性の高いポリイミドの末端部にエポキシ化合物と反応するような置換基を有していない有機溶剤可溶性ポリイミドを得ることが可能となる。これを用いることにより、有機溶剤可溶性ポリイミドとエポキシ化合物との室温下での反応が進行しにくくなり、接着剤の保存性を高めることができる。

[0043] 一般式(2)および(3)のX成分の導入割合は、その元成分である末端封止剤の1級モノアミン成分で換算すると、ポリイミドに含まれる全ジアミン残基100モルに対して、0.1～60モルの範囲が好ましく、特に好ましくは5～50モルである。

[0044] 一般式(2)および(3)のmはポリマーの繰り返し数を示しており、8～200の整数を示す。好ましくは10～150の整数である。分子量で言

うと、ゲルろ過クロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量が、ポリスチレン換算で4000～80000であることが好ましく、特に好ましくは、8000～60000である。mを8以上とすることで、得られる接着剤ワニスの粘度を大きくして厚膜塗布を可能とし、mを200以下とすることで、ポリイミドの溶剤への溶解性を向上することができる。ポリイミドの重量平均分子量の測定方法を以下に例示する。ポリイミドをN-メチルピロリドン（NMP）に溶解した固形分濃度0.1質量%のポリイミド溶液を用い、GPC装置Waters 2690（Waters（株）製）によりポリスチレン換算の重量平均分子量を算出する。GPC測定条件は、移動層をLiClとリン酸をそれぞれ濃度0.05mol/Lで溶解したNMPとし、展開速度を0.4ml/分とする。使用するGPC装置として、例えば、
検出器：Waters 996

システムコントローラー：Waters 2690

カラムオープン：Waters HTR-B

サーモコントローラー：Waters TCM

カラム：TOSOH guard column

カラム：TOSOH TSK-GEL α -4000

カラム：TOSOH TSK-GEL α -2500などが挙げられる。

[0045] 本発明に用いられる（a）ポリイミドは、一般式（2）および（3）で表される構造からなるもののみであってもよいし、一般式（2）および（3）で表される構造以外に共重合成分として他の構造も有する共重合体であっても、またそれらの混合体であってもよい。さらに、これらのポリイミドに加えて、他の構造を有するポリイミドが混合されていてもよい。その際、全ポリイミドに対して、一般式（2）および（3）で表される構造を有するポリイミドが50モル%以上含有されていることが好ましい。共重合あるいは混合に用いられる構造の種類および量は、加熱処理によって得られる耐熱性樹脂の耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

[0046] （a）ポリイミドは、ジアミンの一部をモノアミンである末端封止剤に置

き換えて、または、酸二無水物の一部をモノカルボン酸、酸無水物、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物である末端封止剤に置き換えて、公知の方法を利用して合成される。例えば、低温でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）を反応させる方法、低温でテトラカルボン酸二無水物（一部を酸無水物またはモノ酸クロリド化合物あるいはモノ活性エステル化合物である末端封止剤に置換）とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとの反応によりジエステルを得、その後ジアミン（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）と縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとの反応によりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、ジアミン（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）と反応させる方法などを利用して、ポリイミド前駆体を得る。続いて、ポリイミド前駆体を公知の方法によりイミド閉環することによりポリイミドを合成することができる。

[0047] また、ポリマー中に導入された一般式（１）の構造および末端封止剤由来の構造は、以下の方法で容易に検出および定量できる。例えば、一般式（１）の構造および末端封止剤が導入されたポリマーを、酸性溶液あるいは塩基性溶液に溶解し、ポリマーの構成単位であるジアミン成分と酸無水物成分に分解した後、得られた分解物をガスクロマトグラフィー（GC）や、NMRを用いて測定することにより、一般式（１）の構造および使用されている末端封止剤を容易に検出および定量することができる。これとは別に、末端封止剤が導入されたポリイミドを直接、熱分解ガスクロマトグラフ（PGC）や赤外スペクトルおよび ^{13}C NMRスペクトル測定することによっても、一般式（１）の構造および使用されている末端封止剤を容易に検出および定量することが可能である。

[0048] 接着剤における（a）ポリイミドの含有量は、（b）エポキシ化合物１００質量部に対し、１５～９０質量部であることが好ましく、エポキシ化合物と反応し密度の高い網目構造を形成のために３０～７０質量部であることが

より好ましい。(a) ポリイミドの含有量が15質量部以上であると、耐熱性がより向上する。また(a) ポリイミドの含有量が90質量部以下であれば、接着剤の吸水がより少なくなるために、接着剤を加熱硬化させる際の発泡をより抑制することができ、例えば回路基板と半導体チップ間の接着力の低下がより少なくなり、接続信頼性がより向上する。

[0049] 本発明の接着剤は、(b) エポキシ化合物を含有する。(b) エポキシ化合物は、(c) 酸変性ロジンやポリイミド側鎖のフェノール性水酸基、スルホン酸基またはチオール基と反応し、密度の高い網目構造を有する硬化物を構成するため、得られる硬化物は各種薬品に耐性を発現する。これにより、各種溶剤、特にN-メチルピロリドンに対して、接着剤の耐性を高めることができる。また、エポキシ化合物は、一般に収縮を伴わない開環反応によって硬化するため、接着剤の硬化時の収縮を低減することが可能となる。(b) エポキシ化合物としては、エポキシ基を2個以上有するものや、エポキシ当量が100~500であるものが好ましい。エポキシ当量を100以上とすることで、硬化した接着剤の靱性を大きくすることができる。エポキシ当量を500以下とすることで、硬化した接着剤を密度の高い網目構造とすることができ、硬化した接着剤を高絶縁性にする事ができる。

[0050] また、(b) エポキシ化合物は、液状エポキシ化合物と固形状エポキシ化合物の両方を含有し、エポキシ化合物全量に対し、液状エポキシ化合物の含有比率が20質量%以上70質量%以下であることが好ましく、より好ましくは30質量%以上60質量%以下である。接着剤がこの範囲の量の液状エポキシ化合物を含有することで、半導体用接着剤として適度な可塑性および可撓性を具備することができる。

[0051] ここで液状エポキシ化合物とは、25℃、 $1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ で150 Pa·s以下の粘度を示すものであり、固形エポキシ化合物とは25℃で150 Pa·sを越える粘度を示すものである。液状エポキシ化合物としては、例えばJER（登録商標）828、JER（登録商標）1750、JER（登録商標）152、JER（登録商標）630、YL980（以上商

品名、三菱化学（株）製）、エピクロン（登録商標）HP-4032（以上商品名、DIC（株）製）などが挙げられるが、これらに限定されない。また、これらを2種以上組み合わせて用いてもよい。また、固形エポキシ化合物としては、JER（登録商標）1002、JER（登録商標）1001、YX4000H、JER（登録商標）4004P、JER（登録商標）5050、JER（登録商標）154、JER（登録商標）157S70、JER180S70（以上商品名、三菱化学（株）製）、テピック（登録商標）S、テピック（登録商標）G、テピック（登録商標）P（以上商品名、日産化学工業（株）製）、エポトート（登録商標）YH-434L（商品名、新日鐵化学（株）製）、EPPN502H、NC3000（以上商品名、日本化薬（株）製）、エピクロン（登録商標）N695、エピクロン（登録商標）N865、エピクロン（登録商標）HP-7200（以上商品名、DIC（株）製）などが挙げられるが、これらに限定されない。また、これらを2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0052] 本発明の接着剤は、（c）酸変性ロジンを含む。酸変性ロジンは、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等の原料ロジン類と（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、（無水）シトラコン酸、（無水）イタコン酸等の不飽和カルボン酸を、ディールス・アルダー反応（付加反応）させて得られるものである。原料ロジンは、蒸留、再結晶、抽出等により金属などの不純物除去および樹脂色調の向上のために精製したものをを用いることが好ましい。また、酸変性ロジンは、水添することにより、透明な色調の酸変性ロジンにすることができる。このような酸変性ロジンとしては、パインクリスタル（登録商標）KE-604、パインクリスタル（登録商標）KR-120、マルキード（登録商標）No. 33（以上商品名、荒川化学工業株式会社）が挙げられる。

[0053] これらの酸変性ロジンは、カルボキシル基を2個以上有している。このため酸変性ロジンは（a）有機溶剤可溶性ポリイミドおよび（b）エポキシ化合物との相溶性に優れている。また、エポキシ化合物と反応し、密度の高い

網目構造を形成させることができる。なお、酸変性ロジンは、ロジン自身の嵩高い構造と酸変性により生成した嵩高いシクロヘキサン環を有しており、これがカルボキシル基へのエポキシ基の反応を立体的に阻害し、接着剤の熱乾燥処理および実装プロセスの加熱条件における安定性を高めていると考えられる。一方で接着剤の硬化温度である、例えば200℃から250℃の温度では、酸変性ロジンの分子運動性が高まり、エポキシ化合物との反応が速やかに進行し、短時間で接着剤の硬化を完了することができる。

[0054] 接着剤における(c)酸変性ロジンの含有量は、(b)エポキシ化合物100質量部に対し5質量部以上、30質量部以下であることが好ましい。酸変性ロジンの含有量をこの範囲とすることで、保存性に優れ、かつ短時間で接着剤の硬化を行うことが可能となる。(c)酸変性ロジンの含有量は、(b)エポキシ化合物100質量部に対し、20質量部以下がより好ましい。また、該含有量は、10質量部以上がより好ましい。

[0055] また、酸変性ロジンを用いることにより、接着剤に電極等の金属材料との接着性向上やフラックス機能を付与する効果もある。すなわち、本発明の接着剤を用いて回路部材を電氣的に接続することによって、接合部を清浄にし、接合部の回路部材間に接着剤の成分である樹脂や無機粒子などが混入することを防ぎ、かつ、ハンダの濡れ性を高めることができる。このように、(c)酸変性ロジンは、接着性の向上と、電氣的接続の信頼性向上の両方に効果がある。その上、上記のように、酸変性ロジンの酸性基は、硬化反応時に、エポキシ化合物と反応して消費されること、および、酸変性ロジンが嵩高い構造を有していることから、接着後に、電極等の金属部分を腐食することを防ぐことができる。

[0056] このほか、酸変性ロジン以外の他の公知の潜在性硬化剤を併用しても良い。特に塩基性の潜在性硬化剤は酸変性ロジンとの相互作用力が発現することから、さらに潜在性を高めることができる。このような塩基性の潜在性硬化剤としては、イミダゾール系潜在性硬化剤が好ましく用いることができる。具体的にはキュアゾール（登録商標）2PZCNS、キュアゾール（登録商

標) 2 P Z C N S - P W、キュアゾール (登録商標) C 1 1 Z - C N S、キュアゾール (登録商標) 2 M Z - A、キュアゾール (登録商標) C 1 1 - A、キュアゾール (登録商標) 2 E 4 M Z - A、キュアゾール (登録商標) 2 M Z A - P W、キュアゾール (登録商標) 2 M A O K - P W、キュアゾール (登録商標) 2 P H Z - P W (以上商品名、四国化成工業 (株) 製)、イミダゾール系潜在性硬化剤をイソシアネートで処理したマイクロカプセル型硬化剤であるノバキュア (登録商標) H X - 3 9 4 1 H P、ノバキュア (登録商標) H X A 3 9 2 2 H P、ノバキュア (登録商標) H X A 3 9 3 2 H P、ノバキュア (登録商標) H X A 3 0 4 2 H P (以上商品名、旭化成イーマテリアルズ (株) 製) などが好ましく用いられる。

[0057] 本発明の接着剤は、(d) 無機粒子をさらに含有させても良い。(d) 無機粒子の材質としては、シリカ、アルミナ、チタニア、窒化ケイ素、窒化硼素、窒化アルミニウム、酸化鉄、ガラスやその他金属酸化物、金属窒化物、金属炭酸塩、硫酸バリウムなどの金属硫酸塩等を単独でまたは2種以上混合して用いることができる。これらの中でシリカおよびアルミナが、低熱膨張性、熱放散性、低吸湿率および接着剤中での分散安定性の点で好ましく使用することができる。

[0058] 接着剤における(d) 無機粒子の含有量は、前述した(a) ~ (d) 成分の全量に対し、30 ~ 80質量%であることが好ましく、50 ~ 70質量%であることがより好ましい。(d) 無機粒子の含有量が30 ~ 80質量%であることにより、接着剤を加熱乾燥させる際に流動変形による厚みムラがより生じにくくなり、これに付随してこの接着剤を用いた作製した半導体装置の接続信頼性がより向上する。特に、吸湿リフロー処理およびサーマルサイクル処理のような、より強い耐久性が必要とされる処理を行った場合において、接続信頼性をより保つことができる。また接着剤中で無機粒子の分散性がより十分となり、無機粒子同士の凝集がより少なくなる。また、接着剤を離型性プラスチックフィルム上に形成して接着フィルムとし、ロール状に巻き取る際に、接着シートの割れや離型性プラスチックフィルムからの脱落と

いう問題がより生じにくくなる。

[0059] (d) 無機粒子の形状は、球状、破碎状、フレーク状等の非球状のいずれであっても良いが、球状の無機粒子が接着剤中で均一分散しやすいことから好ましく使用することができる。また、球状の無機粒子の平均粒子径は、 $3\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは該平均粒子径が $10\ \text{nm}$ 以上、 $1\ \mu\text{m}$ 以下である。該平均粒子径が $10\ \text{nm}$ 以上であることにより分散性がより向上し、接着剤中により高濃度に充填することができる。該平均粒子径が $3\ \mu\text{m}$ 以下であることにより、無機粒子の表面積が十分大きくなることから、(d) 無機粒子と上記(a)～(c)成分および必要に応じて混合した成分との相互作用力が十分大きくなり、加熱乾燥させる際に、より流動変形しにくくなる。

[0060] また、接着剤に透明性が必要とされる場合は、無機粒子の粒径は $100\ \text{nm}$ 以下であることが好ましく、 $60\ \text{nm}$ 以下であることがより好ましい。例えば、接着剤を基板上に形成した後、アライメント等の目的で接着剤を通して基板面にあるマークを視認する必要がある場合などである。

[0061] なお、無機粒子の平均粒子径とは無機粒子が単独で存在した場合の粒子径を示し、最も頻度の高い粒子径を示すものをいう。無機粒子の粒子径とは、無機粒子の形状が球状の場合はその直径を表し、楕円状および扁平状の場合は形状の最大長さを表す。さらにロッド状または繊維状の場合は長手方向の最大長さを表す。接着剤中の無機粒子の平均粒子径を測定する方法としては、SEM（走査型電子顕微鏡）により直接粒子を観察し、 100 個の粒子の粒子径を測定する。測定により得られた粒子径の分布から、個数基準で最も頻度の高い粒子径を選び、平均粒子径とする。

[0062] 本発明の接着剤は、硬化後の膜の低応力化の目的で、熱可塑性樹脂をさらに含有してもよい。熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリプロピレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体（NBR）、スチレン-ブタジエン共重合体、（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸共重合体、アクリロニ

トリループタジエン-アクリル酸共重合体などが挙げられるが、これらに限られない。さらにイオン捕捉剤、界面活性剤、シランカップリング剤、有機染料、無機顔料などを含有しても良い。

[0063] 本発明の接着剤は、各構成材料を溶媒中で混合してワニスとして用いてもよい。また、接着剤をシート状に成形して接着剤フィルムにして用いてもよい。接着剤をシート状に成形する方法としては、前記接着剤ワニスを剥離性基材上に塗布した後、脱溶媒する方法を挙げることができる。

[0064] 溶媒としては、ケトン系溶剤のアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン；エーテル系溶剤の1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライム；グリコールエーテル系溶剤のメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、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エチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル；その他ベンジルアルコール、N-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトン、酢酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミドなどを単独あるいは2種以上混合して使用することができるが、これらに限られない。

[0065] 剥離性基材としては、ポリプロピレンフィルム、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、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム等のフッ素樹脂フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等が挙げられるが、これらに限られない。また、剥離性基材はシリコーン系離型剤、長鎖アルキル系離型剤、フッ素系離型剤、脂肪族アミド系離型剤等により離型処理が施されていてもよい。剥離性基材の厚みは、特に限定されないが、通常5～75 μm のものが好ましい。接着剤への残留応力を少なくできる点から、剥離性基材の厚みは接着剤の厚み以上とすることが好ましい。また、接着剤フィルムの離型性基材を有する面とは反対側の面にさらに別の剥離性基材をラミネートして、剥離性基材で上下を挟まれた接着剤

フィルムにすることが好ましい。別の剥離性基材の材質および厚みとしては、先に説明したものと同様のものを用いることができる。両方の剥離性基材が同一のものであっても構わない。

[0066] 接着剤フィルムの両面を剥離性基材でラミネートする場合、各剥離性基材と接着剤フィルム間の接着力には差があることが好ましい。特に接着力の差が 5 N/m 以上であることが好ましく、 4 N/m 以下であることがより好ましい。接着力の差を 5 N/m 以上とすることで、接着力が小さい方の剥離性基材を剥離する際に、他方の剥離性基材から接着剤フィルムが剥がれたり浮いたりしないようにすることができる。また、接着力の差を 4 N/m 以下とすることで、剥離後の各剥離性基材の表面に接着剤が残存しにくくなる。

[0067] また、各構成材料を溶媒中で混合してワニス状にした接着剤は、半導体ウエハや回路基板などに塗布および脱溶媒して使用することもできる。

[0068] 本発明の接着剤の最低溶融粘度は、 $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲にあることが好ましい。より好ましい最低溶融粘度の範囲は $600\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上、 $5000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。最低溶融粘度をこの範囲にすることで、接着剤フィルムとして用いた場合に、半導体ウエハや回路基板への接着剤フィルムのラミネートを、シワや気泡の巻き込みなく行うことができる。さらに半導体チップボンディング時の接着剤のはみ出しを小さくすることができる。なお、接着剤の最低溶融粘度は、例えば動的粘弾性測定装置を使用し、寸法が直径 15 mm 、厚さ 0.8 mm である試料に対し、昇温速度 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、測定周波数 1 Hz 、測定ひずみ 9% 、測定温度範囲 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で測定することができる。測定温度が $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ から上昇するに従って、接着剤の粘度は低下するが、温度がある値を超えると、硬化反応により、接着剤の粘度は上昇に転じる。このときの粘度の極小値を最低溶融粘度とする。

[0069] また、本発明の接着剤は、 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $55\%\text{ RH}$ の環境下に1ヶ月保管後の最低溶融粘度が $100\sim 10000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲内であることが好ましい。

。これにより、本発明の接着剤からなる接着剤フィルムを、長期間保管した後に、半導体ウエハや回路基板へラミネートした場合でも、シワや気泡の巻き込みなく、ラミネートを行うことができる。さらに半導体チップボンディング時の接着剤のはみ出しを小さくすることができる。

[0070] 本発明では接着剤の硬化剤として酸変性ロジンを用いている。この酸変性ロジンは、ロジン自身が嵩高い構造を有するのに加えて、酸変性により生成した嵩高いシクロヘキサン環を有しており、このことがカルボキシル基へのエポキシ基の反応を立体的に阻害することから、前記条件で保存した後の最低熔融粘度を $100 \sim 10000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲内に制御することができる。

[0071] 本発明の接着剤は、半導体装置に用いられる半導体素子、回路基板、金属配線材料等の回路部材同士の接着または固定や半導体素子の封止のための半導体用接着剤として好適に使用することができる。

[0072] 本発明の半導体装置は、上記接着剤の硬化物または上記接着剤フィルムの硬化物を含む。本発明でいう半導体装置とは、半導体素子の特性を利用することで機能しうる装置全般を指す。半導体素子を基板に接続したものや、半導体素子同士または基板同士を接続したもの、電気光学装置、半導体回路基板および電子機器は全て半導体装置に含まれる。

[0073] 本発明の半導体装置の製造方法は、第一の回路部材と第二の回路部材の間に上記接着剤または上記接着剤フィルムを介在させ、加熱加圧により前記第一の回路部材と前記第二の回路部材を電氣的に接続することを特徴とする。

[0074] 本発明の接着剤を用いた半導体装置の製造方法の一例は以下の通りである。まず、第一の接続端子を有する第一の回路部材と、第二の接続端子を有する第二の回路部材とを準備する。ここで、回路部材としては、半導体チップ、抵抗体チップ、コンデンサチップ等のチップ部品、TSV（スルーシリコンビア）電極を有する半導体チップやシリコンインターポーザー、ガラスエポキシ回路基板、フィルム回路基板、ガラス基板、貫通電極付きのガラスインターポーザー等の基板等が挙げられる。また、接続端子としては、金、銅

などからなるめっきバンプ、銅ピラーの先端にハンダを半球状に形成したハンダキャップ付き銅ピラーバンプ、スタッドバンプなどのバンプ電極、ハンダボールや、パッド電極などが挙げられる。また、第一の回路部材および／または第二の回路部材に貫通電極が形成され、部材の片面および／または両面に接続端子が形成されていてもよい。

[0075] 第一の回路部材と第二の回路部材とを、第一の接続端子と第二の接続端子が対向するように配置する。次に、前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子の間に本発明の接着剤を介在させる。そして、第一の回路部材と第二の回路部材とを加熱加圧して、前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子を電氣的に接続させる。この工程によって、第一の回路部材と第二の回路部材とが、しっかりと電氣的に接続されるとともに、接着剤が硬化して、第一の回路部材と第二の回路部材とが物理的に固定される。

[0076] ここで、接着剤は、先にいずれかの回路部材の接続端子側の面のみに付与してもよいし、第一および第二の回路部材の接続端子側の両方の面に付与してもよい。

[0077] より詳細な実施態様の例として、第一の回路部材とバンプを有する半導体チップを、第二の回路部材として配線パターンを有する回路基板または半導体チップを用い、両者を本発明の接着剤フィルムを介して接続し、第一の回路部材と第二の回路部材との間の空隙を接着剤で封止して半導体装置を作製する方法について説明する。

[0078] まず、接着剤フィルムを、第二の回路部材である、配線パターンが形成された回路基板または半導体チップに貼り付ける。このとき、接着剤フィルムは、所定の大きさに切り出した後で、配線パターンが形成された回路基板の配線パターン面または半導体チップのバンプ形成面に貼り付けてもよい。また、半導体ウエハのバンプ形成面に接着剤フィルムを貼り付けた後、半導体ウエハをダイシングして個片化することによって、接着剤フィルムが貼り付いた半導体チップを作製してもよい。

[0079] 次に、第一の回路部材である半導体チップを、第一の回路部材のバンプと

第二の回路部材の配線パターンとが対向するように配置し、ボンディング装置を用いて、両者を加熱加圧する。加熱加圧条件は、電氣的接続が良好に得られる範囲であれば特に限定されるものではないが、接着剤の硬化を行うためには、温度100℃以上、圧力1 mN／バンプ以上、時間0.1秒以上の加熱加圧は必要である。好ましくは120℃以上300℃以下、より好ましくは150℃以上250℃以下の温度、好ましくは5 mN／バンプ以上50000 mN／バンプ以下、より好ましくは10 mN／バンプ以上10000 mN／バンプ以下の圧力、好ましくは1秒以上60秒以下、より好ましくは、2秒以上30秒以下の時間でのボンディング条件で行う。また、ボンディング時に、仮圧着として、温度50℃以上、圧力1 mN／バンプ以上、時間0.1秒以上の加熱加圧により、半導体チップ上のバンプと回路基板上の配線パターンとを接触させた後、上記の条件でボンディングを行ってもよい。必要に応じ、ボンディング後に、半導体チップ付き回路基板を50℃以上200℃以下の温度で10秒以上24時間以下加熱してもよい。

[0080] 本発明の接着剤は、この他にも、ダイアタッチフィルム、ダイシングダイアタッチフィルム、リードフレーム固定テープ、放熱板、補強板、シールド材の接着剤、ソルダーレジスト等を作製するための接着性樹脂材料として使用することができる。

[0081] 近年の半導体装置製造作業の自動化の著しい進展により、半導体用接着剤および半導体用接着剤を貼り付けた回路基板または半導体チップには、硬化を行うまでの保存期間として、好ましくは30日以上室温放置が可能であること、より好ましくは60日以上室温放置が可能であることが求められる。本発明の接着剤を用いると、室温下でも60日以上保存ができ、ボンディング時の発泡がなく、短時間の加熱加圧で初期導通がとれ、吸湿リフローの後、−40℃～125℃の熱衝撃試験に入れても導通がとれる接続信頼性に優れた半導体装置を得ることができる。

実施例

[0082] 以下実施例等をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって

限定されるものではない。

[0083] 合成例1 ポリイミドAの合成

乾燥窒素気流下、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(以下、APB-Nとする) 4.82 g (0.0165モル)、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(以下、ABPSとする) 3.08 g (0.011モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(以下、SiDAとする) 4.97 g (0.02モル)、および、末端封止剤として3-アミノフェノール0.55 g (0.005モル)をN-メチルピロリドン(以下、NMPとする) 130 gに溶解した。ここに2,2-ビス{4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}プロパン二無水物(以下、BSAAとする) 26.02 g (0.05モル)をNMP 20 gとともに加えて、25℃で1時間反応させ、次いで50℃で4時間攪拌した。その後、180℃で5時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3 Lに投入し、ろ過して沈殿を回収し、水で3回洗浄した後、真空乾燥機を用いて80℃20時間乾燥した。得られたポリマー固体の赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1780 cm^{-1} 付近、 1377 cm^{-1} 付近にポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピークが検出された。このようにして末端および側鎖にフェノール性水酸基を有し、一般式(1)で表される構造が11.5質量%含まれるポリイミドAを得た。4 gのポリイミドAにテトラヒドロフラン6 gを加え、23℃で攪拌したところ溶解した。

[0084] 合成例2 ポリイミドBの合成

乾燥窒素気流下、APB-N 4.82 g (0.0165モル)、ABPS 3.08 g (0.011モル)、SiDA 4.97 g (0.02モル)、および、末端封止剤としてアニリン0.47 g (0.005モル)をNMP 130 gに溶解した。ここにBSAA 26.02 g (0.05モル)をNMP 20 gとともに加えて、25℃で1時間反応させ、次いで50℃で4時間攪拌した。その後、180℃で5時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3 Lに投入し、ろ過して沈殿を回収し、水で3回洗浄した後、真空乾燥機

を用いて80℃20時間乾燥した。得られたポリマー固体の赤外吸収スペクトルを測定したところ、1780 cm⁻¹付近、1377 cm⁻¹付近にポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピークが検出された。このようにして側鎖にフェノール性水酸基を有し、一般式(1)で表される構造が11.6質量%含まれるポリイミドBを得た。4gのポリイミドBにテトラヒドロフラン6gを加え、23℃で攪拌したところ溶解した。

[0085] 合成例3 ポリイミドCの合成

乾燥窒素気流下、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(以下、BAHFとする)24.54g(0.067mol)、SiDA4.97g(0.02mol)、および、末端封止剤として、アニリン1.86g(0.02mol)をNMP80gに溶解させた。ここにビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物(以下、ODPAとする)31.02g(0.1mol)をNMP20gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で4時間攪拌した。その後、キシレンを15g添加し、水をキシレンとともに共沸させながら、180℃で5時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3Lに投入して白色沈殿したポリマーを得た。この沈殿をろ過して回収し、水で3回洗浄した後、真空乾燥機を用いて80℃、20時間乾燥した。得られたポリマー固体の赤外吸収スペクトルを測定したところ、1780 cm⁻¹付近、1377 cm⁻¹付近にポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピークが検出された。このようにして側鎖にフェノール性の水酸基を有し、一般式(1)で表される構造が7.5質量%含まれるポリイミドCを得た。4gのポリイミドCにテトラヒドロフラン6gを加え、23℃で攪拌したところ溶解した。

[0086] 合成例4 ポリイミドDの合成

乾燥窒素気流下、APB-N 8.03g(0.0275mol)、SiDA 4.97g(0.02mol)、および、末端封止剤としてアニリン0.47g(0.005mol)をNMP130gに溶解した。ここにBSAA 26.02g(0.05mol)をNMP20gとともに加えて、25℃で1

時間反応させ、次いで50℃で4時間攪拌した。その後、180℃で5時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3Lに投入し、ろ過して沈殿を回収し、水で3回洗浄した後、真空乾燥機を用いて80℃20時間乾燥した。得られたポリマー固体の赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1780 cm^{-1} 付近、 1377 cm^{-1} 付近にポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピークが検出された。このようにして一般式(1)で表される構造が11.6質量%含まれるポリイミドDを得た。4gのポリイミドDにテトラヒドロフラン6gを加え、23℃で攪拌したところ溶解した。

[0087] その他に実施例、比較例で用いた各材料は以下のとおりである。

[0088] (b) エポキシ化合物

固形エポキシ化合物

N865 (商品名、エポキシ当量： 200 g/eq 、大日本インキ化学工業(株)製)

液状エポキシ化合物

YL980 (商品名、 185 g/eq 、三菱化学(株)製)。

[0089] (c) 酸変性ロジン

KE-604 (商品名、酸価 240 (KOHmg/g) 、軟化点 130°C 、色調150ハーゼン、アクリル変性ロジン、荒川化学工業(株)製)。

KR-120 (商品名、酸価 320 (KOHmg/g) 、軟化点 120°C 、色調150ハーゼン、荒川化学工業(株)製)。

[0090] (c') その他の潜在性硬化剤

ノバキュア(登録商標) HXA-3941HP (商品名、旭化成イーマテリアルズ(株)製)中に含まれる液状エポキシ化合物。ノバキュア(登録商標) HXA-3941HPは、マイクロカプセル型硬化剤/液状エポキシ化合物が1/2であり、含まれる液状エポキシ化合物は、ビスフェノールA型エポキシ化合物/ビスフェノールF型エポキシ化合物=1/4である。表中のノバキュア(登録商標) HXA-3941HP記載の質量部において、括弧内に記載した量がマイクロカプセルとしての質量部を示す。

[0091] (d) 無機粒子

S O - E 2 (商品名、アドマテックス (株) 製、球形シリカ粒子、平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$)

(f) 溶剤: メチルイソブチルケトン (以下、M I B Kとする)

(g) ロジン

K R - 8 5 (商品名、酸価 $175 (\text{KOH mg/g})$ 、軟化点 85°C 、色調 60ハーゼン、荒川化学工業 (株) 製)。

[0092] 実施例 1 ~ 30 および比較例 1 ~ 8

(1) 接着剤フィルムの作製方法

表 1 ~ 4 に示される (a) ~ (f) 成分を表に記載の組成比で混合して、接着剤ワニスを作製した。作製した接着剤ワニスを、スリットダイコーター (塗工機) を用いて、剥離性基材である厚さ $50 \mu\text{m}$ のポリエステルテレフタレートフィルム (商品名、セラピール (登録商標) H P 2 (U)) の表面処理面に塗布し、 80°C で 10 分間乾燥を行った。これにより得られた乾燥後の厚みが $50 \mu\text{m}$ の接着剤フィルム上に別の剥離性基材として厚さ $10 \mu\text{m}$ のポリプロピレンフィルム (商品名、トレファン (登録商標) B O 型番 Y K 5 7、片面コロナ放電処理品) の未処理面をラミネートした後、外径 9.6 cm の紙管上に剥離性基材 H P 2 (U) が外側になるようロール状に巻き取り、接着剤フィルムの両面に剥離性基材を有するシートの原反を得た。次に該シート原反をフィルムスリッターを用いて 7.5 mm 幅にスリットし、外径 5.0 cm のリール上に剥離性基材 H P 2 (U) が外側になるようロール状に巻き取り、両面に剥離性基材を有する接着剤フィルムの巻重体を得た。得られた巻重体は即時に (2) 以降の工程を行ったものと、 23°C 、 $55\% \text{ RH}$ の環境下で 1 ヶ月間および 3 ヶ月間それぞれ保管した後に (2) 以降の工程を行ったものにわけ、保存条件の異なる巻重体について評価した。

[0093] (2) テープ貼り付け工程

テープ貼り合わせ装置 (東レエンジニアリング (株) 製、D A 2 0 0 0) を用いて、接着剤フィルムの回路基板への貼り付けを行った。まず、(1)

の工程により得られた、両面に剥離性基材を有する接着剤フィルムの巻重体から、剥離性基材 Y K 5 7 を除去し、接着剤フィルムを露出させた。次いで、ステージ上に固定された回路基板（無垢銅パッド電極、7.5 mm 角の半導体チップが 300 個搭載可能な回路付きのガラスエポキシ基板）に、剥離性基材 Y K 5 7 を剥離した後の接着剤フィルムの、接着剤フィルム面を温度 80℃、1 秒間の条件で貼りあわせた後、剥離性基材 H P 2（U）を除去した。この貼り付け工程を繰り返し行い、7.5 mm 角の大きさの接着剤フィルムが 300 カ所に貼り付けられた回路基板を得た。

[0094] （3）フリップチップボンディングおよび作製した液晶パネルの表示テスト

（2）で作製した接着剤付き回路基板を 80℃で 1 時間乾燥処理を行った。次いで、フリップチップボンディング装置（東レエンジニアリング（株）製、FC-2000）を用いて、接着剤付き回路基板上に半導体チップのフリップチップボンディングを行った。半導体チップ（銅 30 μm + 鉛フリーハンダ 15 μm からなるバンプ電極付き、448 バンプ／チップ、ピッチ 60 μm、ペリフェラル配置、7.5 mm 角チップ）を 80℃に加熱されたボンディングステージに固定し、温度 80℃、圧力 15 N／チップ、時間 5 秒の条件で、前記接着剤付き回路基板に仮圧着したのち、温度 250℃、圧力 200 N／チップの条件で時間を 10 秒にして本圧着を行った。1 カ所のボンディングが終了したら、次のボンディングへと繰り返し行うことにより、300 カ所すべての場所に半導体チップのボンディングを行った。なお、ボンディング開始から終了までにかかった時間は 60 分であった。ボンディングを終了した回路基板を基板切断装置で分割することにより、半導体付き回路基板を 300 個作製した。なお、得られた半導体付き回路基板は、半導体チップと回路基板が両者の接続によりデジタイゼーションを構成するものである。作製した各半導体付き回路基板を液晶基板に組み込むことにより、液晶パネル（半導体装置）を作製し、表示テストを行った。表示されたものは合格、チップと回路基板間の接続不良の発生により表示されないものは不合格

と判定した。300個の液晶パネルについて表示テストを行い、合格するものの割合が99.5%以上をA、95.0%以上～99.5%未満をB、95.0%未満をCとした。結果を表1～表4に示す（信頼性試験前）。

[0095] (4) 接続信頼性試験後の液晶パネルの表示テスト

(3)の液晶表示テストで合格した半導体付き回路基板20個を85℃、60%RHの条件の恒温恒湿槽中に168時間放置して吸湿させた。その後、260℃、5秒のリフロー条件で半田リフローを行った（吸湿リフロー処理）。続いて半導体付き回路基板を-40℃で5分間維持後、125℃で5分間維持を1サイクルとして、この処理を10個のサンプルについては1000サイクル、残りの10個のサンプルについては2000サイクル、それぞれ繰り返した。これらの処理の後、半導体付き回路基板を液晶基板に組み込むことにより、液晶パネルを作製し、表示テストを行った。1000サイクル後、2000サイクル後の各々のサンプルについて、10個すべてについて表示されたものはA、接続不良の発生により1個でも表示されないものはCとした。結果を表1～表4に示す（信頼性試験後／1000サイクル、2000サイクル）。

[0096] (5) 23℃、55%RH、1ヶ月および3ヶ月放置後の接着剤の溶融粘度測定

(1)の工程において、23℃、55%RHの環境下で1ヶ月および3ヶ月間それぞれ保管した接着剤フィルムについて、溶融粘度を以下の条件で測定を行った。最低溶融粘度が100Pa・s以上、10000Pa・s以下の場合、Aと評価し、それ以外をCと評価した。

動的粘弾性測定装置：MCR-302（アントンパール・ジャパン（株）製）、

試料寸法：直径15mm、厚さ0.8mm

昇温速度：2℃/分、

測定周波数：1Hz、

測定ひずみ：9%、

[表2]

【表2】				実施例														比較例						
				8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22						
接着剤組成（重量部）	(a)	ポリイミド	側鎖に官能基を有する	ポリイミドB	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25			
	(b)	エポキシ化合物	末端および側鎖に官能基を有する	ポリイミドA																				
			固形エポキシ化合物	N865	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30			
			液状エポキシ化合物	YL980	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30			
		合計			60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60				
	(c)または(c')	潜在性硬化剤	酸変性ロジン	KE-604	2	4	6	10	12	18	20													
(e)	硬化剤	ロジン	KR-85																	10				
(f)	溶剤	MIBK		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50				
液晶表示テスト	(対エポキシ化合物100重量部)				3	7	10	17	20	30	33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
	接着剤作製直後				信頼性試験前	B	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B			
					信頼性試験後 (1000サイクル)	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	
					信頼性試験後 (2000サイクル)	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	
	接着剤23℃・55%RH下 1ヶ月経過後				信頼性試験前	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B			
					信頼性試験後 (1000サイクル)	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
					信頼性試験後 (2000サイクル)	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	接着剤23℃・55%RH下 3ヶ月経過後				信頼性試験前	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B			
					信頼性試験後 (1000サイクル)	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
					信頼性試験後 (2000サイクル)	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	接着剤23℃・55%RH下 3ヶ月経過後				信頼性試験前	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B			
					信頼性試験後 (1000サイクル)	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
信頼性試験後 (2000サイクル)					C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	
溶融粘度評価				接着剤23℃・55%RH下 1ヶ月経過後																				
				接着剤23℃・55%RH下 3ヶ月経過後																				

[0099]

[表3]

【表3】

				実施例							比較例	
				15	16	17	18	19	20	21	5	6
接着剤組成 (重量部)	(a)	ポリイミド	側鎖に官能基を有する 末端および側鎖に官能基を有する									
	(b)	エポキシ化合物	ポリイミドA	25	25	25	25	25	25	25	25	25
			N865	30	30	30	30	30	30	30	30	30
			YL980	5	5	5	5	5	5	5	5	5
			液状エポキシ化合物 (c)を含む重量部	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7
	(c)または(c)		合計	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7	
		潜在性硬化剤	KE-604	2	4	6	10	12	18	22		
			HXA-3941HP	40	40	40	40	40	40	40	40	
	(d)	無機粒子	(括弧内は、潜在性硬化剤重量部)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	
	(e)	硬化剤	球形シリカ	155	155	155	155	155	155	155	155	
(f)	溶剤	ロジン										
		MIBK	50	50	50	50	50	50	50	50		
酸変性ロジン重量部 (対エポキシ化合物100重量部)				3	6	10	16	19	29	36	0	0
無機粒子含有量(質量%)				60	60	59	58	58	57	56	61	58
液晶表示テスト	接着剤作製直後	信頼性試験前		B	A	A	A	A	B	B	B	B
		信頼性試験後 (1000サイクル)		A	A	A	A	A	A	A	A	A
		信頼性試験後 (2000サイクル)		C	A	A	A	A	A	C	C	C
	接着剤23℃・55%RH下 1ヶ月経過後	信頼性試験前		B	A	A	A	A	B	B	C	C
		信頼性試験後 (1000サイクル)		C	A	A	A	A	A	C	C	C
		信頼性試験後 (2000サイクル)		C	C	C	C	C	C	C	C	C
	接着剤23℃・55%RH下 3ヶ月経過後	信頼性試験前		B	B	B	B	B	B	B	C	C
		信頼性試験後 (1000サイクル)		C	A	A	A	A	A	A	C	C
		信頼性試験後 (2000サイクル)		C	C	C	C	C	C	C	C	C
	溶融粘度評価	接着剤23℃・55%RH下 1ヶ月経過後			A	A	A	A	A	A	A	C
接着剤23℃・55%RH下 3ヶ月経過後			A	A	A	A	A	A	A	C	C	

[0100]

[表4]

【表4】		実施例															比較例	
		22	23	24	25	26	27	28	29	30	7	8						
接 着 剤 組 成 (重 量 部)	(a)	ポリイミド	側鎖に官能基を有する	ポリイミドB														
			末端および側鎖に官能基を有する	ポリイミドA														
	(b)	エポキシ化合物	固形エポキシ化合物	N865														
			液状エポキシ化合物	YL980														
			合計	(c)に含む重量部	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	
	(c)または(c')	潜在性硬化剤	酸変性ロジン	KE-604	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7		
			塩基性潜在性硬化剤 (括弧内は、潜在性硬化剤重量部)	HXA-3941HP	2	4	10	12	18	22	10	10						
	(d)	無機粒子	球形シリカ	SO-E2	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
	(e)	硬化剤	ロジン	KR-85	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)		
	(f)	溶剤	MIBK		155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155		
		酸変性ロジン重量部（対エポキシ化合物100重量部）																
		無機粒子含有量(質量%)																
液 晶 表 示 テ ス ト	接 着 剤 作 製 直 後	信頼性試験前	B	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	B	B	
		信頼性試験後 (1000サイクル)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
		信頼性試験後 (2000サイクル)	C	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C	C	C	
	接 着 剤 23℃・55%RH下 1ヶ月経過後	信頼性試験前	B	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	C	C	
		信頼性試験後 (1000サイクル)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	
		信頼性試験後 (2000サイクル)	C	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C	C	C	
	接 着 剤 23℃・55%RH下 3ヶ月経過後	信頼性試験前	B	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	C	C	
		信頼性試験後 (1000サイクル)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	
		信頼性試験後 (2000サイクル)	C	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C	C	C	
	溶 融 粘 度 評 価	接着剤23℃・55%RH下 1ヶ月経過後	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C
接着剤23℃・55%RH下 3ヶ月経過後		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	

[0101] 実施例1～30と比較例1～8の対比から、酸変性ロジンを含有しない接

着剤は保存性が悪く、巻重体を23℃、55%RHの環境下で1ヶ月および3ヶ月間保管した接着剤フィルムを用いた場合は接続信頼性が全く得られなくなることがわかる。また、接着剤が無機粒子を含有する場合は、吸湿リフロー処理およびサーマルサイクル処理を行った場合においても、接続信頼性を保つことがわかる。

[0102] 実施例31～46および比較例9～12

有機溶剤可溶性ポリイミドBを有機溶剤可溶性ポリイミドCに変更した以外は実施例8～14、22～30、比較例3、4、7、8と同様に接着剤を作製し評価を行ったところ、それぞれ実施例8～14、22～30、比較例3、4、7、8の液晶表示テストの評価結果と同様の結果を得た。

[0103] 実施例47～76

潜在性硬化剤の酸変性ロジンKE-604を酸変性ロジンKR-120に変更した以外は実施例1～30と同様に半導体用接着剤を作製し評価を行ったところ、それぞれ実施例1～30の液晶表示テストの評価結果と同様の結果を得た。

[0104] 実施例77～83および比較例13、14

表5に示される(a)～(f)成分について表5に示す配合比になるよう調合し、実施例1と同様に接着剤を作製し評価を行ったところ、表5の液晶表示テストの評価結果を得た。

[0105]

[表5]

【表5】		実施例										比較例	
		77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88
接着剤組成(質量部)	(a)	ポリイミド エポキシ化合物	官能基を有していない 固形エポキシ化合物	ポリイミド N865	25	25	25	25	25	25	25	13	14
	(b)		液状エポキシ化合物	YL980	30	30	30	30	30	30	30	25	25
	(c)または(c')		合計	(c)を含む質量部	5	5	5	5	5	5	5	30	30
			酸変性ロジン	KE-604	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7
			塩基性潜在性硬化剤 (括弧内は、潜在性硬化剤質量部)	HXA-3941HP	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7	61.7
	(d)		球形シリカ	SO-E2	2	4	6	10	12	18	22		
	(e)		ロジン	KR-85	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	(f)		無機粒子		(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)	(13.3)
			硬化剤		155	155	155	155	155	155	155	155	155
			溶剤										10
酸変性ロジン質量部(対エポキシ化合物100質量部)		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
無機粒子含有量(質量%)		3	6	10	16	19	29	36	0	0	0	0	0
液晶表示テスト		60	60	59	58	58	57	56	61	58			
	接着剤作製直後	信頼性試験前		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
		信頼性試験後 (1000サイクル)		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		信頼性試験後 (2000サイクル)		C	A	A	A	A	A	A	A	C	C
		信頼性試験前		B	B	B	B	B	B	B	B	C	C
		信頼性試験後 (1000サイクル)		C	A	A	A	A	A	A	A	C	C
	接着剤23℃・55%RH下 1ヶ月経過後	信頼性試験後 (2000サイクル)		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
		信頼性試験前		B	B	B	B	B	B	B	B	C	C
		信頼性試験後 (1000サイクル)		C	A	A	A	A	A	A	A	C	C
		信頼性試験後 (2000サイクル)		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
		信頼性試験前		B	B	B	B	B	B	B	B	C	C
溶融粘度評価	接着剤23℃・55%RH下 3ヶ月経過後	接着剤23℃・55%RH下 1ヶ月経過後		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		接着剤23℃・55%RH下 3ヶ月経過後		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

産業上の利用可能性

[0106] 本発明の接着剤は、パソコン、携帯端末に使用される電子部品もしくは放熱板とプリント基板もしくはフレキシブル基板との接着、および基板同士の

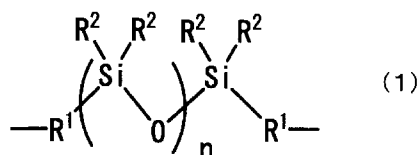
接着に用いられる接着剤として利用できる。さらにＬＳＩ、ＬＥＤ、レーザーダイオード等の半導体チップをフレキシブル基板、ガラスエポキシ基板、ガラス基板、セラミックス基板などの回路基板に接着あるいは直接電氣的接合する際に用いられる半導体用接着剤として好適に利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] (a) ポリイミド、(b) エポキシ化合物および(c) 酸変性ロジン
を含有する接着剤。

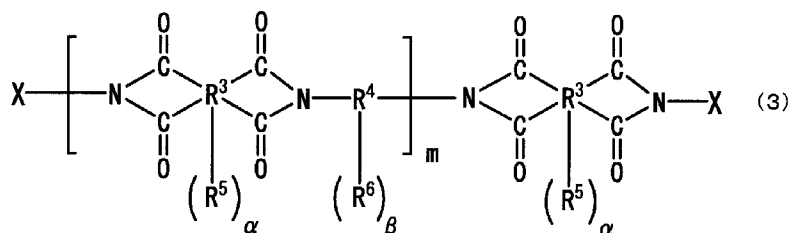
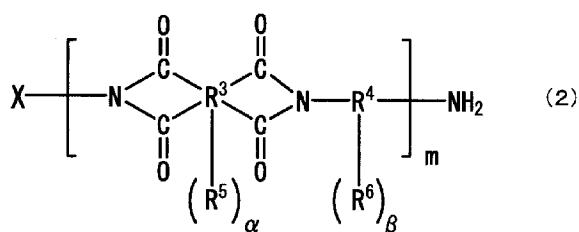
[請求項2] (a) ポリイミドが一般式(2)または一般式(3)で表される構造
を有し、かつ一般式(1)で表される構造を一般式(2)または一般
式(3)中の R^4 として、ポリマー全量に対し5～15質量%含有す
るポリマーである請求項1記載の接着剤；

[化1]



式中、 R^1 は2価の炭化水素基を示し、1分子内で同一でも異なっ
ていてもよく、また異なる分子において同一でも異なってもよい。
 R^2 は1価の炭化水素基を示し、1分子内で同一でも異なっても
よく、また異なる分子において同一でも異なってもよい。 n は1
～10の整数を示す；

[化2]



式中、 R^3 は4～14価の有機基を示し、1分子内で同一でも異なっ
ていてもよく、また異なる分子において同一でも異なってもよい

；また R^4 は2～12価の有機基を示し、1分子内で同一でも異なっているてもよく、また異なる分子において同一でも異なっているてもよい；また R^3 、 R^4 の少なくとも一つは1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基、イソプロピル基、エーテル基、チオエーテル基および SO_2 基からなる群より選ばれる1以上の基を少なくとも一つ含有する芳香族基である； R^5 、 R^6 は、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる1以上の基を示し、1分子内で同一でも異なっているてもよく、また異なる分子において同一でも異なっているてもよい； X は1価の有機基を示す； m は8～200の整数を示す； α 、 β はそれぞれ0～10の整数を示し、 $\alpha + \beta$ は0～10の整数を示す；ただし繰り返し数 m のうち、20～90%は $\alpha + \beta = 1 \sim 10$ を示す。

- [請求項3] (c) 酸変性ロジンの含有量が(b)エポキシ化合物100質量部に対し5質量部以上、30質量部以下である請求項1または2記載の接着剤。
- [請求項4] さらに(d)無機粒子を含有し、(a)～(d)の全量に対し、(d)無機粒子の含有量が30～80質量%である請求項1～3のいずれか記載の接着剤。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか記載の接着剤からなる接着剤フィルム。
- [請求項6] 23℃、55%RHの環境下に1ヶ月保管後の最低溶融粘度が100～10000Pa・sの範囲内である請求項5記載の接着剤フィルム
- [請求項7] 請求項1～4のいずれか記載の接着剤の硬化物または請求項5もしくは6記載の接着剤フィルムの硬化物を含む半導体装置。
- [請求項8] 第一の回路部材と第二の回路部材の間に請求項1～4のいずれか記載の接着剤または請求項5もしくは6記載の接着剤フィルムを介在させ、加熱加圧により前記第一の回路部材と前記第二の回路部材を電氣的に接続する半導体装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J179/08(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C09J193/04(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i, H05K1/14(2006.01)i, H05K3/32(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)

C09J179/08, C09J7/00, C09J11/04, C09J163/00, C09J193/04, H01L21/60, H05K1/14, H05K3/32

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.
Y	JP 2008-094870 A (Toray Industries, Inc.), 24 April 2008 (24.04.2008), claims 1, 2, 5, 6; paragraphs [0011], [0023] to [0028], [0066], [0067], [0069] to [0071] (Family: none)	1-8
Y	JP 2000-144082 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 26 May 2000 (26.05.2000), claim 1; paragraphs [0001], [0003], [0005] to [0010], [0063], [0064], [0067] & JP 2002-536460 A & WO 2000/029500 A1 & AU 6422199 A	1-8

☒ 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
24 February, 2014 (24.02.14)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2014 (04.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082559

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/132165 A1 (Toray Industries, Inc.), 14 December 2006 (14.12.2006), entire text; all drawings & JP 3948491 B & JP 2007-211246 A & US 2009/0123747 A1 & EP 1895580 A1 & CN 101228621 A & KR 10-2008-0014006 A & TWB 00I393758	1-8
A	JP 2006-144022 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 June 2006 (08.06.2006), entire text; all drawings & JP 2004-83836 A & JP 2004-211053 A & JP 2004-292821 A & JP 2010-18814 A & JP 2013-10961 A & US 2007/0098995 A1 & US 2011/0193244 A1 & WO 2004/111148 A1 & KR 10-2006-0018876 A & CN 1802421 A & CN 101266925 A & KR 10-2011-0044931 A & TWB 00I304835	1-8
A	JP 2004-319823 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 11 November 2004 (11.11.2004), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2004-211064 A (Ube Industries, Ltd.), 29 July 2004 (29.07.2004), entire text & JP 2008-308694 A & US 2004/0132888 A1 & US 2009/0092748 A1 & KR 10-0883293 B1 & CN 1508210 A & KR 10-2008-0108398 A & TWB 00I330653 & KR 10-2004-0055636 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J179/08(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C09J193/04(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i, H05K1/14(2006.01)i, H05K3/32(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（I P C））

Int.Cl. C09J179/08, C09J7/00, C09J11/04, C09J163/00, C09J193/04, H01L21/60, H05K1/14, H05K3/32

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y	JP 2008-094870 A（東レ株式会社）2008.04.24, 【請求項1】, 【請求項2】, 【請求項5】, 【請求項6】, 【0011】, 【0023】 - 【0028】, 【0066】, 【0067】, 【0069】 - 【0071】（ファミリーなし）	1-8
Y	JP 2000-144082 A（ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー）2000.05.26, 【請求項1】, 【0001】, 【0003】, 【0005】 - 【0010】, 【0063】, 【0064】, 【0067】 & JP 2002-536460 A & WO 2000/029500 A1 & AU	1-8

☒ 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

2 4 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
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）

吉田 邦久

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4 Z

4 7 5 0

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
	6422199 A	
A	WO 2006/132165 A1 (東レ株式会社) 2006. 12. 14, 全文, 全図 & JP 3948491 B & JP 2007-211246 A & US 2009/0123747 A1 & EP 1895580 A1 & CN 101228621 A & KR 10-2008-0014006 A & TWB 00I393758	1-8
A	JP 2006-144022 A (日立化成工業株式会社) 2006. 06. 08, 全文, 全図 & JP 2004-83836 A & JP 2004-211053 A & JP 2004-292821 A & JP 2010-18814 A & JP 2013-10961 A & US 2007/0098995 A1 & US 2011/0193244 A1 & WO 2004/111148 A1 & KR 10-2006-0018876 A & CN 1802421 A & CN 101266925 A & KR 10-2011-0044931 A & TWB 00I304835	1-8
A	JP 2004-319823 A (住友ベークライト株式会社) 2004. 11. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-211064 A (宇部興産株式会社) 2004. 07. 29, 全文 & JP 2008-308694 A & US 2004/0132888 A1 & US 2009/0092748 A1 & KR 10-0883293 B1 & CN 1508210 A & KR 10-2008-0108398 A & TWB 00I330653 & KR 10-2004-0055636 A	1-8