

(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
2017年2月2日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/018459 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 133/00 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) G02B 3/00 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C09J 4/02 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) H01L 27/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072060
- (22) 国際出願日: 2016年7月27日(27.07.2016)
- (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 2015-150041 2015年7月29日(29.07.2015) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, 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: 加藤 禎明(KATOU Sadaaki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 小峰 卓也(KOMINE Takuya); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 藤井 真二郎(FUJII Shinjiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 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 MY PLAZA (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2017/018459 A1

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION, CURED ARTICLE, SEMICONDUCTOR DEVICE, AND PRODUCTION METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: 接着剤組成物、硬化物、半導体装置及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is an adhesive composition that contains: (a) a (meth)acrylic polymer; (b) a compound having at least two (meth)acryloyl groups; (c) a polymerization initiator; and (d) a filler.

(57) 要約: (a) (メタ)アクリル重合体と、(b) 少なくとも2つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物と、(c) 重合開始剤と、(d) フィラーと、を含有する、接着剤組成物。

明 細 書

発明の名称：

接着剤組成物、硬化物、半導体装置及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物及びその硬化物、並びに、前記接着剤組成物を用いた半導体装置及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、デジタルスチルカメラ及びカメラ付携帯電話の普及に伴い、固体撮像素子（固体撮像デバイス）の低消費電力化及び小型化が進んでおり、従来のCCD（Charge Coupled Device、電荷結合素子）イメージセンサの他に、CMOS（Complementary Metal Oxide Semiconductor、相補型金属酸化膜半導体）イメージセンサが用いられるようになってきている。これらイメージセンサは、1つの半導体チップに複数の画素が2次元的に配列されたセンサ部（撮像画素部）と、センサ部の外側に配置された周辺回路部と、を備えている。

[0003] CMOSイメージセンサの構造としては、「表面照射型」構造及び「裏面照射型」構造が知られている（例えば、下記特許文献1、2を参照）。特許文献1の表面照射型CMOSイメージセンサにおいて、外部から入射した光は、ガラス基板及びキャビティ（空洞）を通過して各マイクロレンズに入射し、マイクロレンズによって集光された後、カラーフィルタ層及び配線層を通過してフォトダイオードに入射する。そして、このフォトダイオードに入射した光が光電変換されて信号電荷が発生し、この信号電荷から電気信号が生成されることにより画像データが取得される。

[0004] 一方、特許文献2の裏面照射型CMOSイメージセンサにおいては、半導体基板の一方の面にフォトダイオードが形成されており、この一方の面上にカラーフィルタ層及びマイクロレンズが配置されている。マイクロレンズの上方には、接着剤層及びキャビティ（空洞）を介してガラス基板が配置され

ている。一方、半導体基板の他方の面上には、配線層が配置されている。この裏面照射型構造によれば、マイクロレンズに入射した光が、配線層を通ることなく受光部で受光されるため、配線層による光の減衰が回避され、受光感度が高められる。

[0005] また、裏面照射型CMOSイメージセンサの構造としては、マイクロレンズを備えるシリコン基板上に、マイクロレンズを覆わないように外周側の部分に配置された接着剤層と、当該接着剤層によって囲まれたキャビティ（空洞）に充填された低屈折率層とを介して、ガラス基板が配置された構造が知られている（例えば、下記特許文献3を参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2007-281375号公報
特許文献2：特開2005-142221号公報
特許文献3：特開2010-40621号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、光学部品等の半導体装置の製造に際しては、工法又はパッケージ構造に応じて、接着剤組成物に対して各種の特性が求められる。例えば、光損失を低減する観点から、接着剤組成物の硬化物が優れた透明性を有していることが求められる。また、限られた狭い領域のみに接着剤組成物を高速で塗布するためには、ディスペンス法等に対応可能な優れた粘性（チキソトロピック性）が求められる。

[0008] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、優れた透明性を有する硬化物を得ることができると共に、優れた粘性を有する接着剤組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、優れた透明性を有する硬化物を提供することを目的とする。さらに、本発明は、前記接着剤組成物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

- [0009] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の成分を含有する接着剤組成物によって前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0010] すなわち、本発明は、(a) (メタ) アクリル重合体と、(b) 少なくとも2つの(メタ) アクリロイル基を有する化合物と、(c) 重合開始剤と、(d) フィラーと、を含有する、接着剤組成物を提供する。
- [0011] 本発明に係る接着剤組成物によれば、優れた透明性を有する硬化物を得ることができる。本発明に係る接着剤組成物は、優れた粘性を有しており、ディスペンス法等に適したチキソトロピック性を有している。本発明に係る接着剤組成物は、耐リフロー剥離性(例えば、260℃)に優れる。本発明に係る接着剤組成物によれば、硬化物の屈折率を好適な範囲に任意に調整できる。
- [0012] 前記(d)成分の含有量は、前記(a)成分及び前記(b)成分の総量100質量部に対して0.1~40質量部であることが好ましい。
- [0013] 前記(d)成分の平均粒子径は、5~10000nmであることが好ましい。
- [0014] (a)成分は、脂環式構造を有することが好ましい。これにより、(メタ)アクリル重合体中の非晶質成分が増加するため、透明性が更に高くなる傾向にある。また、同じ炭素数の脂肪族構造(脂肪族の構造単位等)と比較すると、ガラス転移温度(T_g)が向上し、耐熱性が高くなる傾向にある。
- [0015] (a)成分は、エポキシ基を有することが好ましい。これにより、金属、ガラス等の無機材質の基板への密着性を向上させることができる。
- [0016] 前記(a)成分は、下記一般式(I)で表される構造単位を有していてもよい。

[化1]



[式(1)中、 R^{1a} は、水素原子又はメチル基を示し、 X^a は、エポキシ基を含む基を示す。]

[0017] 本発明に係る接着剤組成物は、酸化防止剤を更に含有することができる。これにより、接着剤組成物の熱時の劣化による着色を抑制し、熱時の透明性を更に向上させることができる。

[0018] 本発明に係る接着剤組成物は、光学部品用であってもよい。本実施形態に係る接着剤組成物は、透明性及び粘性に優れることから、ポッティング材料として、好適に用いることができる。本発明に係る接着剤組成物は、空気よりも大きな屈折率を有する傾向にあり、硬化後も透明性が高く、且つ、耐リフロー剥離性に優れることから、光学部品用として好適に使用することが可能であり、その際に特に優れた効果を発揮する。また、発光素子（LED素子等）又は受光素子（CMOS素子等）の封止部材として好適に用いることができる。

[0019] また、本発明は、上述した接着剤組成物の硬化物を提供する。

[0020] さらに、本発明は、上述した接着剤組成物を含む接着剤層を半導体基板上に形成する工程と、前記接着剤層が前記半導体基板と透明基材との間に配置された状態で前記接着剤層を硬化する工程と、を備える、半導体装置の製造方法を提供する。上述した接着剤組成物は、接着剤としての優れた機能を具備し、硬化後も透明性が高いことから、半導体装置の製造工程において当該接着剤組成物を用いることで特に優れた効果が発揮され、得られる半導体装置の特性も良好となる。

[0021] さらに、本発明は、半導体基板と、前記半導体基板上に配置された接着剤層と、前記接着剤層を介して前記半導体基板に接着された透明基材と、を備え、前記接着剤層が、上述した接着剤組成物又はその硬化物を含む、半導体装置を提供する。上述した接着剤組成物は、接着剤としての優れた機能を具備し、硬化後も透明性が高いことから、当該接着剤組成物を用いることで特に優れた効果が発揮され、半導体装置の特性も良好となる。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、優れた透明性を有する硬化物を得ることができると共に、優れた粘性を有する接着剤組成物を提供することができる。また、本発明によれば、優れた透明性を有する硬化物を提供することができる。さらに、本発明によれば、前記接着剤組成物を用いた半導体装置（例えば、固体撮像素子等の光学部品）及びその製造方法を提供することができる。

[0023] 本発明に係る接着剤組成物及びその硬化物は、マイクロレンズを覆わないように基板上の外周側の部分に配置された接着剤層を有し、当該接着剤層によって囲まれたキャビティ（空洞）に前記接着剤組成物又はその硬化物が充填された構成、及び、前記接着剤組成物により形成された接着剤層が基板上の全面に形成された構成のいずれにも用いることができる。

[0024] 本発明によれば、半導体装置又はその製造への樹脂組成物（接着剤組成物）の使用を提供できる。本発明によれば、光学部品又はその製造への樹脂組成物（接着剤組成物）の使用を提供できる。本発明によれば、固体撮像素子又はその製造への樹脂組成物（接着剤組成物）の使用を提供できる。本発明によれば、半導体装置への樹脂組成物（接着剤組成物）の硬化物の使用を提供できる。本発明によれば、光学部品への樹脂組成物（接着剤組成物）の硬化物の使用を提供できる。本発明によれば、固体撮像素子への樹脂組成物（接着剤組成物）の硬化物の使用を提供できる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]半導体装置の製造方法の一例を示す工程図である。

[図2]半導体装置の製造方法の一例を示す工程図である。

[図3]半導体装置の一例を示す平面図である。

[図4]図3に示すA-A'線の断面図である。

[図5]半導体装置の他の例を示す断面図である。

[図6]ノンキャビティ構造の一例を示す断面図である。

[図7]キャビティ構造の一例を示す断面図である。

[図8]半導体装置の製造方法を対比するための図面である。

[図9]キャビティ構造を有する従来の裏面照射型固体撮像素子の一例を示す断

面図である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明はこれらの実施形態に何ら限定されるものではない。

[0027] なお、本明細書において「(メタ)アクリロイル基」とは、「アクリロイル基」及びそれに対応する「メタクリロイル基」の少なくとも一方を意味する。「(メタ)アクリレート」等の他の類似表現についても同様である。

[0028] 本明細書において「透明性」が高いことは、接着剤組成物の硬化物における可視光線の透過性が良好であることを意味し、接着剤組成物と可視光線との間に相互作用が起こりにくく電磁波の吸収及び散乱が生じにくいことを意味する。JIS Z 8120の定義によれば、可視光線に相当する電磁波の波長の下限はおよそ400nmであり、上限はおよそ760nmである。「透明性」の指標としては、入射光及び透過光の強度比を百分率で表した透過率を用いることができる。「屈折率」とは、空気の屈折率を1.000とした場合の相対屈折率を意味する。

[0029] 本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。「層」及び「膜」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構造に加え、一部に形成されている形状の構造も包含する。「工程」との語には、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。「A又はB」とは、A及びBのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでもよい。本明細書において、組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に

存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0030] <接着剤組成物及び硬化物>

本実施形態に係る接着剤組成物は、(a) (メタ) アクリル重合体 (以下、場合により「(a) 成分」という) と、(b) 少なくとも2つの (メタ) アクリロイル基を有する化合物 (以下、場合により「(b) 成分」という) と、(c) 重合開始剤 (以下、場合により「(c) 成分」という) と、(d) フィラー (以下、場合により「(d) 成分」という) と、を含有する。本実施形態に係る硬化物は、本実施形態に係る接着剤組成物の硬化物である。本実施形態に係る接着剤組成物は、液状 (ワニス状) であってもよく、フィルム状であってもよい。本実施形態に係る接着剤組成物は、半導体装置用の接着剤組成物として用いることが可能であり、例えば、光学部品用の接着剤組成物として用いることができる。

[0031] 本実施形態に係る接着剤組成物によれば、(a) 成分、(b) 成分及び (c) 成分と共に、(d) 成分であるフィラーを用いることにより、ディスプレイ法等に適したチキソトロピック性を得ることができる。

[0032] 通常、(メタ) アクリル重合体は、ゴム弾性を有するため応力緩和が期待される材料であるが、(メタ) アクリル重合体自体の耐熱性が低く、リフロー工程を経て得られる半導体装置の接着剤には不適であると考えられる。一方、本実施形態に係る接着剤組成物では、(メタ) アクリル重合体と、少なくとも2つの (メタ) アクリロイル基を有する化合物とを併用することにより、耐熱性の低下を十分に抑制することができる。これは、少なくとも2つの (メタ) アクリロイル基を有する化合物によって3次元架橋が形成されることにより、耐熱性を向上させることができるためであると考えられる。

[0033] 本実施形態に係る接着剤組成物では、(メタ) アクリル重合体と、少なくとも2つの (メタ) アクリロイル基を有する化合物との相溶性が高く、且つ、これらの屈折率が近い傾向にあることから、硬化後に視認性を確保できる程度の優れた透明性を得ることができる。さらに、前記のとおり相溶性が高いことから、ワニス状態又は半硬化状態で相分離が発生しにくく、保存安定

性にも優れる。また、ラジカル硬化後、硬化の熱により相分離が発生した場合であっても、ミクロな相分離にとどまり、視認性、接着強度等の硬化物特性のバラツキを抑制することができる。本実施形態に係る接着剤組成物をキャビティに充填することにより、光損失の問題を解決することもできる。

[0034] ((a) (メタ) アクリル重合体)

「(メタ) アクリル重合体」とは、(メタ) アクリロイル基を有する単量体((メタ) アクリル単量体) 由来の構造単位を有する重合体であり、例えば、(メタ) アクリロイル基を一分子内に1つ有する(メタ) アクリル単量体を1種で重合させて得られる構造を有する重合体(単独重合体)、前記(メタ) アクリル単量体を2種以上組み合わせて共重合させて得られる構造を有する重合体(共重合体)、及び、前記(メタ) アクリル単量体と他の単量体とを共重合させて得られる構造を有する重合体(共重合体)が挙げられる。前記(メタ) アクリル単量体と共重合可能な単量体としては、(メタ) アクリロイル基を一分子内に2つ以上有する化合物；重合性不飽和結合を一分子内に1つ有し、且つ、(メタ) アクリロイル基を有していない重合性化合物(例えば、(メタ) アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル及びアルケン(エチレン、プロピレン等))；重合性不飽和結合を一分子内に2つ以上有し、且つ、(メタ) アクリロイル基を有していない重合性化合物(ジビニルベンゼン等)などが挙げられる。(a)成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0035] 透明性及び耐熱性に更に優れる観点から、(a)成分は、(a)成分の総量を基準として、(メタ) アクリロイル基を一分子内に1つ有する(メタ) アクリル単量体に由来する構造単位を30~100質量%有していることが好ましく、50~100質量%有していることがより好ましい。

[0036] (a)成分は、官能基を有することが好ましく、例えば、官能基を有する構造単位を有することが好ましい。これらの場合、低弾性率に伴う優れた応力緩和性、耐リフロー剥離性、耐クラック性、接着性及び耐熱性を容易に発現させることができる。官能基としては、カルボキシル基、酸無水物基、水

酸基、アミノ基、アミド基、リン酸基、シアノ基、マレイミド基及びエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。官能基としては、エポキシ基が好ましい。

[0037] 官能基を（メタ）アクリル重合体に導入する方法は、特に限定されない。官能基を有する官能基含有単量体を、例えば、国際公開第2015/115537号に記載されるような、既存の方法でランダム重合させることにより、官能基を（メタ）アクリル重合体に導入することができる。中でも、低コストで高分子量化が可能な観点から、懸濁重合が好ましい。

[0038] 懸濁重合は、水性溶媒中で懸濁剤を添加して行う。懸濁剤としては、得られる（メタ）アクリル重合体内にイオン性不純物が残留する可能性が低い観点から、非イオン性の水溶性高分子を用いることが好ましい。水溶性高分子の使用量は、単量体の総量100質量部に対して0.01～1質量部であることが好ましい。

[0039] 重合反応においては、一般的に用いられる重合開始剤、連鎖移動剤等を使用してもよい。重合開始剤としては、後述する（c）重合開始剤と同様の化合物などが挙げられる。連鎖移動剤としては、n-オクチルメルカプタン等のチオール類などが挙げられる。

[0040] 官能基含有単量体は、一分子内に、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基、アミノ基、アミド基、リン酸基、シアノ基、マレイミド基及びエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基と、少なくとも1つの重合性の炭素-炭素二重結合とを有することが好ましい。

[0041] 前記官能基は、ワニス状態でのゲル化、使用時のノズル等のつまり、スピコート時のピンホール発生などの問題を回避しやすい観点から、アミノ基、アミド基、リン酸基、シアノ基、マレイミド基及びエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。また、前記官能基は、着色をより高度に防止する観点から、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基、リン酸基及びエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。さらに、これら両方の観点から、前記官能基は、リン酸基及

びエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることがより好ましく、エポキシ基であることが更に好ましい。

[0042] 官能基含有単量体としては、国際公開第2015/115537号に例示されるような、カルボキシル基含有単量体；酸無水物基含有単量体；水酸基含有単量体；アミノ基含有単量体；リン酸基含有単量体；シアン化ビニル化合物；N-置換マレイミド類；エポキシ基含有単量体等を使用することができる。官能基含有単量体は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0043] この中でも、(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有単量体を使用することが特に好ましい。さらに、このような単量体を使用することによって得られる(メタ)アクリル重合体(例えば、グリシジル基含有(メタ)アクリル重合体)は、(メタ)アクリル単量体又はオリゴマーと相溶することが好ましい。グリシジル基含有(メタ)アクリル重合体は、常法によって合成してもよく、市販品を入手してもよい。市販品としては、HTR-860P-3(ナガセケムテックス株式会社、商品名)等が挙げられる。このような(メタ)アクリル重合体は、更に優れた耐クラック性、接着性及び耐熱性が発現する観点、及び、優れた保存安定性を確保しやすい観点から好ましい。

[0044] 前記官能基を有する構造単位の含有量は、接着力を容易に確保できると共に、ゲル化を容易に防止することができる観点から、(a)成分の総量を基準として、下記の範囲が好ましい。前記官能基を有する構造単位の含有量は、0.5質量%以上が好ましく、0.8質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上が更に好ましく、2.0質量%以上が特に好ましく、3.0質量%以上が極めて好ましい。前記官能基を有する構造単位の含有量は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、6.0質量%以下が更に好ましく、5.0質量%以下が特に好ましい。これらの観点から、前記官能基を有する構造単位の含有量は、0.5~20質量%が好ましく、0.5~10質量%がより好ましく、0.5~6.0質量%が更に好ましく、0

、5～5.0質量%が特に好ましく、0.8～5.0質量%が極めて好ましく、1.0～5.0質量%が非常に好ましく、2.0～5.0質量%がより一層好ましく、3.0～5.0質量%が更に好ましい。

[0045] (a)成分は、窒素原子含有基を有する構造単位を有していてもよい。(a)成分における窒素原子含有基を有する構造単位の含有量は、(a)成分の総量を基準として、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましい。(a)成分が窒素原子含有基を有する構造単位を含まないことが特に好ましい。前記窒素原子含有基としては、アミノ基、アミド基、シアノ基、マレイミド基等が挙げられる。また、窒素原子含有基を有する構造単位としては、前記に列挙した官能基含有単量体のうち、窒素原子を含む単量体由来の構造単位等が挙げられ、(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物由来の構造単位等が挙げられる。

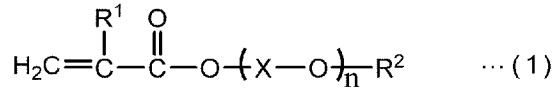
[0046] (a)成分を合成する際に使用可能な、官能基含有単量体以外の単量体としては、国際公開第2015/115537号に例示されるような、(メタ)アクリル酸エステル類；芳香族ビニル化合物；脂環式単量体等が挙げられる。官能基含有単量体以外の単量体は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0047] これらの中でも、ゲル化せずに(メタ)アクリル重合体(例えば、重量平均分子量が10万以上の(メタ)アクリル重合体)を合成しやすい観点から、(メタ)アクリル酸エステル類が好ましい。(メタ)アクリル酸エステル類の中でも、官能基含有単量体との共重合性に優れる観点から、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、及び、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルからなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0048] (a)成分は、脂環式構造及び複素環式構造からなる群より選ばれる少なくとも1種を有することが好ましく、脂環式構造を有することがより好ましい。例えば、(a)成分は、脂環式構造及び複素環式構造からなる群より選ばれる少なくとも1種を有する構造単位を有することが好ましく、脂環式構造を有する構造単位を有することがより好ましい。脂環式構造又は複素環式

構造を有する構造単位を有する（メタ）アクリル重合体を製造する際に用いられる、脂環式構造又は複素環式構造を有する単量体としては、例えば、下記一般式（１）で表される化合物が挙げられる。

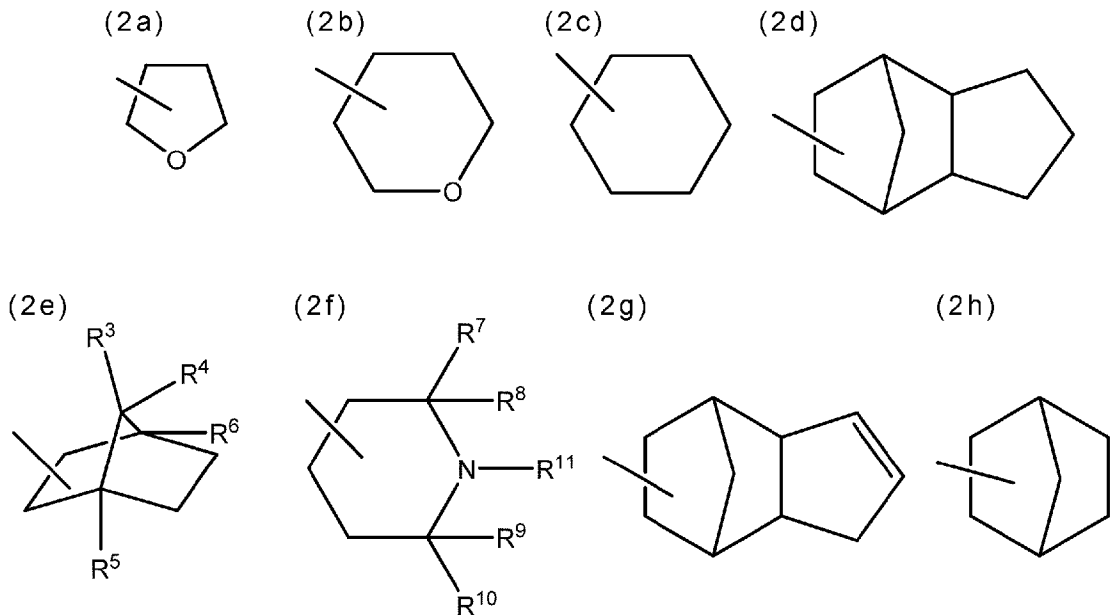
[0049] [化2]



[式（１）中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は脂環基又は複素環基を示し、 X は炭素数１～６のアルキレン基を示し、 n は０～１０の整数を示す。 n が２以上の整数であるとき、複数存在する X は互いに同一であっても異なってもよい。ここで「脂環基」とは、炭素原子が環状に結合した構造を有する基であり、「複素環基」とは、炭素原子及び１以上のヘテロ原子が環状に結合した構造を有する基である。]

[0050] R^2 としては、例えば、下記式（２a）～（２h）で表される基が挙げられる。

[化3]



[式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を示し、 R^{11} は水素原子、炭素数１

～4のアルキル基、又は、OR^{11a}で示される構造を示し、R^{11a}は水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。]

[0051] 式(1)で表される化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル(別名:シクロヘキシル(メタ)アクリレート)、(メタ)アクリル酸イソボルニル(別名:イソボルニル(メタ)アクリレート)、及び、(メタ)アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカー-8-イル(別名:トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル(メタ)アクリレート)が挙げられる。

[0052] 官能基含有単量体以外のこれらの単量体の含有量は、特に制限はないが、(a)成分のT_gが-50～50℃の範囲となるように調整されることが好ましい。例えば、単量体として、メタクリル酸グリシジルを2.5質量%、メタクリル酸メチルを43.5質量%、アクリル酸エチルを18.5質量%、及び、アクリル酸ブチルを35.5質量%用いることで、T_gが12℃であり且つ重量平均分子量が10万以上のエポキシ基含有(メタ)アクリル重合体である(a)成分を合成できる。

[0053] 官能基含有単量体を組み合わせて使用する場合の混合比率は、(メタ)アクリル重合体のT_gを考慮して決定され、(a)成分のT_gが-50℃以上であることが好ましい。T_gが-50℃以上であると、Bステージ状態での接着剤組成物のタック性が適当であり、取り扱い性に優れるためである。このような観点から、官能基含有単量体、及び、官能基含有単量体以外の単量体の混合比率(官能基含有単量体:官能基含有単量体以外の単量体)は、100:0～0.1:99.9であることが好ましく、100:0～1:99であることがより好ましく、50:50～1:99であることが更に好ましく、30:70～1:99であることが特に好ましく、20:80～1:99であることが極めて好ましい。

[0054] (a)成分は、下記一般式(I)で表される構造単位、下記一般式(II)で表される構造単位、及び、下記一般式(III)で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を有していてもよい。

[0055] [化4]



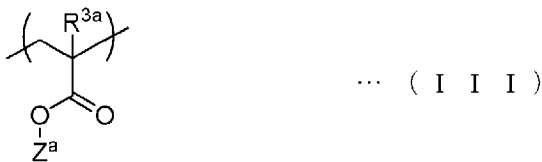
[式 (I) 中、 R^{1a} は、水素原子又はメチル基を示し、 X^a は、エポキシ基を含む基を示す。]

[0056] [化5]



[式 (I I) 中、 R^{2a} は、水素原子又はメチル基を示し、 Y^a は、置換基を有していてもよい炭素数 5 ~ 22 の脂環基 (式 (I) の X に該当する基を除く) を示す。]

[0057] [化6]



[式 (I I I) 中、 R^{3a} は、水素原子又はメチル基を示し、 Z^a は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐アルキル基 (式 (I) の X に該当する基を除く) を示す。]

[0058] 単量体を重合させて (メタ) アクリル重合体 (例えば、官能基を有する構造単位を有する (メタ) アクリル重合体) を製造する場合、その重合方法としては、特に制限はなく、溶液重合、懸濁重合 (パール重合) 等の前記の方法を使用することができる。

[0059] (a) 成分の重量平均分子量は、成膜後の強度、可撓性及びタック性が適当であり、また、フロー性が適当なため、配線の回路充填性が容易に確保できる観点から、下記の範囲が好ましい。(a) 成分の重量平均分子量は、充

分な弾性率（例えば260℃の弾性率）を保持することができる観点から、10万以上が好ましく、12万以上がより好ましく、20万以上が更に好ましく、30万以上が特に好ましく、40万以上が極めて好ましく、45万以上が非常に好ましい。（a）成分の重量平均分子量は、300万以下が好ましく、200万以下がより好ましく、100万以下が更に好ましく、80万以下が特に好ましい。これらの観点から、（a）成分の重量平均分子量は、10万以上が好ましく、12万～300万がより好ましく、12万～200万が更に好ましく、20万～100万が特に好ましく、30万～100万が非常に好ましく、40万～80万がより一層好ましく、45万～80万が更に好ましい。なお、本実施形態において、重量平均分子量とは、実施例で説明するようにゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算した値を示す。

[0060] （a）成分の含有量は、良好な貯蔵弾性率を示し、成形時のフローを抑制でき、且つ、高温での取り扱い性も十分に得られる観点から、（b）成分の総量100質量部に対して、下記の範囲が好ましい。（a）成分の含有量は、10質量部以上が好ましく、15質量部以上がより好ましく、20質量部以上が更に好ましく、50質量部以上が特に好ましく、75質量部以上が極めて好ましく、100質量部以上が非常に好ましい。（a）成分の含有量は、400質量部以下が好ましく、350質量部以下がより好ましく、300質量部以下が更に好ましく、200質量部以下が特に好ましく、150質量部以下が極めて好ましい。これらの観点から、（a）成分の含有量は、10～400質量部が好ましく、15～350質量部がより好ましく、20～300質量部が更に好ましく、50～200質量部が特に好ましく、75～150質量部が極めて好ましく、100～150質量部が非常に好ましい。

[0061] （b）少なくとも2つの（メタ）アクリロイル基を有する化合物）

少なくとも2つの（メタ）アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、（メタ）アクリル単量体及びそのオリゴマー（（a）成分に該当する化合物を除く）が挙げられる。（b）成分の分子量（例えば、重量平均分子量

)は、例えば、2万以下であってもよく、1万以下であってもよい。

[0062] 少なくとも2つの(メタ)アクリロイル基を有する単量体としては、特に限定されず、脂環式構造を有する多官能(メタ)アクリル単量体、脂肪族構造を有する多官能(メタ)アクリル単量体、ジオキサングリコール構造を有する多官能(メタ)アクリル単量体、官能基((メタ)アクリロイル基を除く)を有する多官能(メタ)アクリル単量体等が挙げられる。官能基を有する多官能(メタ)アクリル単量体としては、脂環式構造、脂肪族構造又はジオキサングリコール構造を有する多官能(メタ)アクリル単量体を除く。なお、ここでの「多官能」とは、(メタ)アクリロイル基についていうものであり、化合物中に少なくとも2つの(メタ)アクリロイル基を有することを意味する。

[0063] (b)成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0064] (b)成分は、硬化物の透明性を更に向上させる観点から、脂環式構造を有する多官能(メタ)アクリル単量体、及び、ジオキサングリコール構造を有する多官能(メタ)アクリル単量体からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。(b)成分は、硬化物のクラック、及び、基材からの剥離を防ぎやすい観点から、脂肪族構造を有する多官能(メタ)アクリル単量体が好ましい。

[0065] 多官能(メタ)アクリル単量体としては、例えば、(メタ)アクリロイル基を2つ有する(メタ)アクリル単量体を挙げるができる。

[0066] (メタ)アクリロイル基を2つ有する(メタ)アクリル単量体としては、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサン-1,3-ジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬株式会社、KAYARAD R-684、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート)、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート(例えば、新中村化学工業株式会社、A-DCP、トリシクロデカンジメタノールジアクリレー

ト)、ジオキサングリコールジ(メタ)アクリレート(例えば、新中村化学工業株式会社、A-DOG、ジオキサングリコールジアクリレート)、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート(好ましくはポリエチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、より好ましくはエチレンオキサイド5~15モル変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート)、(ポリ)エチレンオキサイド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

[0067] 前記の中でも、硬化物の透明性を更に向上させる観点から、ジオキサングリコールジ(メタ)アクリレート及びトリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、ジオキサングリコールジアクリレート及びトリシクロデカンジメタノールジアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0068] 前記以外の多官能(メタ)アクリル単量体としては、例えば、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート等の、(メタ)アクリロイル基を3つ有する(メタ)アクリル単量体を挙げることができる。

[0069] (b)成分の含有量は、(a)成分及び(b)成分の総量100質量部に対して、20質量部以上が好ましく、30質量部以上がより好ましく、40質量部以上が更に好ましい。(b)成分の含有量は、(a)成分及び(b)成分の総量100質量部に対して、80質量部以下が好ましく、70質量部

以下がより好ましく、60質量部以下が更に好ましく、50質量部以下が特に好ましい。(b)成分の含有量は、(a)成分及び(b)成分の総量100質量部に対して、20~80質量部が好ましく、30~70質量部がより好ましく、40~60質量部が更に好ましく、50~60質量部が特に好ましい。(b)成分の含有量が前記各範囲であると、3次元架橋をしやすく、そのため、耐熱性が更に向上する傾向がある。また、硬化後に相分離が発生した場合であっても、相分離の範囲をミクロスケールに留めることができる。そのため、視認性、接着強度等の硬化物特性のバラツキを容易に抑制でき、半導体若しくは電子部品の製造工程における反り又はクラックを容易に抑制できる。

[0070] ((c)重合開始剤)

(c)重合開始剤としては、例えば、(c1)熱重合開始剤(以下、場合により「(c1)成分」という)及び/又は(c2)光重合開始剤(以下、場合により「(c2)成分」という)を用いることができる。

[0071] (c1)成分としては、国際公開第2015/115537号に例示されるような、有機過酸化物；アゾ化合物などが挙げられる。

[0072] (c1)成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0073] (c1)成分の中でも、硬化物特性が向上する効果が大きい観点から、有機過酸化物が好ましく、接着剤組成物の取り扱い性(セルフライフ、ポットライフ等)と硬化性との良好なバランスを保つ観点から、10時間半減期温度が90~150℃である有機過酸化物がより好ましい。なお、有機過酸化物の半減期温度は、国際公開第2015/115537号に記載された方法で測定できる。

[0074] 前記で挙げた(c1)成分の中でも、有機過酸化物としては、保存安定性及び熱硬化性に優れる観点から、ジクミルパーオキサイド(例えば、日油株式会社製、商品名：パークミルD)、及び、n-ブチル4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート(例えば、日油株式会社製、商品名：パーヘ

キサV) からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0075] なお、(c1)成分は、(a)成分及び(b)成分との組み合わせにおいて更に優れた耐熱性、耐剥離性及び応力緩和を発揮して、半導体装置(光学部品等)の信頼性を向上させることができる。

[0076] (c1)成分の含有量は、透明性を更に向上させる観点、及び、アウトガスの発生を抑制しやすい観点から、(a)成分及び(b)成分の総量100質量部に対して、下記の範囲が好ましい。(c1)成分の含有量は、0.1質量部以上が好ましく、0.2質量部以上がより好ましく、0.5質量部以上が更に好ましく、1質量部以上が特に好ましい。(c1)成分の含有量は、30質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましく、10質量部以下が更に好ましく、5質量部以下が特に好ましく、3質量部以下が極めて好ましい。(c1)成分の含有量は、0.1~30質量部が好ましく、0.2~20質量部がより好ましく、0.5~10質量部が更に好ましく、0.5~5質量部が特に好ましく、1~3質量部が極めて好ましい。

[0077] (c2)成分としては、アシルフォスフィンオキサイド、オキシムエステル類、芳香族ケトン、キノン類、ベンゾインエーテル化合物、ベンジル誘導体、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、アクリジン誘導体、クマリン系化合物、N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン誘導体等が挙げられる。(c2)成分は、常法によって合成してもよく、市販のものを入手してもよい。

[0078] これらの中でも、光硬化性の向上の観点、高感度化の観点、及び、硬化物(硬化膜等)の透明性に更に優れる観点から、アシルフォスフィンオキサイド及びオキシムエステル類からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0079] (c2)成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0080] アシルフォスフィンオキサイドとしては、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド(例えば、IRGACUR

- E-819、BASF社、商品名)、2,4,6-トリメチルベンゾイルー
ジフェニルフォスフィンオキサイド(例えば、LUCIRIN TPO、B
ASF社、商品名)等が挙げられる。
- [0081] オキシムエステル類としては、1,2-オクタジオン-1-[4-(フ
フェニルチオ)フェニル-2-(O-ベンゾイルオキシム)](例えば、IRG
ACURE-OXE01、BASF社、商品名)、1-[9-エチル-6-
(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン-1
-(O-アセチルオキシム)(例えば、IRGACURE-OXE02、B
ASF社、商品名)、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-[o-
(エトキシカルボニル)オキシム](例えば、Quantacure-PD
O、日本化薬株式会社、商品名)等が挙げられる。
- [0082] 芳香族ケトンとしては、例えば、国際公開第2015/115537号に
記載された化合物が挙げられる。
- [0083] キノン類としては、例えば、国際公開第2015/115537号に記載
された化合物が挙げられる。
- [0084] ベンゾインエーテル化合物としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾ
インエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等が挙げられる。
- [0085] ベンジル誘導体としては、ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾ
イン等のベンゾイン化合物;ベンジルジメチルケタールなどが挙げられる。
- [0086] 2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体としては、例えば、国際公
開第2015/115537号に記載された化合物が挙げられる。
- [0087] アクリジン誘導体としては、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9
,9'-アクリジニル)ヘプタン等が挙げられる。
- [0088] クマリン系化合物としては、例えば、国際公開第2015/115537
号に記載された化合物が挙げられる。
- [0089] N-フェニルグリシン誘導体としては、N-フェニルグリシンブチルエス
テル、N-p-メチルフェニルグリシン、N-p-メチルフェニルグリシン
メチルエステル、N-(2,4-ジメチルフェニル)グリシン、N-メトキ

シフェニルグリシン等が挙げられる。

[0090] (c 2) 成分の含有量は、(a) 成分及び (b) 成分の総量 100 質量部に対して、0.1~20 質量部が好ましく、0.5~10 質量部がより好ましく、0.75~5 質量部が更に好ましい。(c 2) 成分の含有量がこれらの範囲であることで、硬化物の発泡、濁り、着色及びクラックを更に高度に防止することができる。

[0091] ((d) フィラー)

(d) 成分であるフィラーとしては、無機フィラー、有機フィラー等が挙げられる。(d) 成分としては、耐熱性若しくは熱伝導性を更に向上させる観点、熔融粘度を好適に調整する観点、又は、チキソトロピック性を更に好適に付与する観点から、無機フィラーが好ましい。(d) 成分は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0092] 無機フィラーの含有成分としては、特に制限はなく、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化亜鉛、ホウ酸アルミウイスカ、窒化ホウ素、シリカ（結晶性シリカ、非晶性シリカ等）、アンチモン酸化物、金属（銀等）などが挙げられる。

[0093] (d) 成分としては、ガラスフィラーを用いることができる。ガラスフィラーは、シリカ (SiO_2) を含み、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 F_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 SrO 等を一定の割合で含んでいてもよい。

[0094] 無機フィラーの含有成分としては、熱伝導性が更に向上する観点から、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素及びシリカ（酸化ケイ素。結晶性シリカ、非晶性シリカ等）からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。無機フィラーの含有成分としては、熔融粘度の調整又はチキソトロピック性を更に好適に付与する観点から、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム及

びシリカ（結晶性シリカ、非晶性シリカ等）からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。無機フィラーの含有成分としては、屈折率の調整が容易である観点から、酸化ジルコニウム、酸化チタン、銀及びガラスからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0095] (d) 成分の含有成分としては、更に優れた透明性、屈折率及び作業性を得る観点から、シリカが好ましく、非晶性シリカがより好ましい。

[0096] (d) 成分の屈折率は、(a) 成分及び(b) 成分を組み合わせた際の透明性に更に優れる観点から、1.46~1.60が好ましく、1.48~1.54がより好ましく、1.49~1.52が更に好ましい。

[0097] (d) 成分の平均粒子径は、分散性及び作業性に優れる観点、及び、チキソトロピック性に更に優れる観点から、5 nm以上が好ましく、10 nm以上がより好ましく、12 nm以上が更に好ましく、15 nm以上が特に好ましい。(d) 成分の平均粒子径は、透明性に更に優れる観点、及び、樹脂組成物（接着剤組成物）のろ過における作業性に優れる観点から、1000 nm以下が好ましく、5000 nm以下がより好ましく、1000 nm以下が更に好ましく、500 nm以下が特に好ましく、300 nm以下が極めて好ましく、100 nm以下が非常に好ましく、50 nm以下がより一層好ましい。(d) 成分の平均粒子径は、透明性を維持しつつチキソトロピック性を更に好適に付与できる観点から、5~10000 nmが好ましく、10~5000 nmがより好ましく、10~1000 nmが更に好ましく、12~500 nmが特に好ましく、12~300 nmが極めて好ましく、15~100 nmが非常に好ましく、15~50 nmがより一層好ましい。

[0098] (d) 成分の平均粒子径は、接着剤組成物中に分散した状態でのフィラーの平均粒子径であり、以下のように測定して得られる値とする。まず、接着剤組成物を溶媒（メチルエチルケトン等）で1000倍（体積比）に希釈（又は溶解）する。その後、サブミクロン粒子アナライザ（ベックマン・コールター株式会社製、商品名：N5）を用いて、国際標準規格ISO13321に準拠して、屈折率1.38で、接着剤組成物中に分散した粒子を測定し

、粒度分布における積算値50%（体積基準）での粒子径を平均粒子径とする。また、前記粒度分布における積算値99.9%（体積基準）での粒子径を最大粒子径とする。なお、支持基材上に配置された接着樹脂層（未硬化）又は接着剤組成物の硬化膜中のフィラーについても、上述のように溶媒を用いて接着剤組成物を1000倍（体積比）に希釈（又は溶解）した後、前記サブミクロン粒子アナライザを用いて測定できる。

[0099] (d) 成分の含有量は、更に優れた透明性、屈折率及び作業性を得る観点から、(a) 成分及び(b) 成分の総量100質量部に対して、下記の範囲が好ましい。(d) 成分の含有量は、0.1質量部以上が好ましく、0.2質量部以上がより好ましく、0.3質量部以上が更に好ましく、0.5質量部以上が特に好ましく、1質量部以上が極めて好ましく、2質量部以上が非常に好ましく、5質量部以上がより一層好ましく、7.5質量部以上が更に好ましく、10質量部以上が特に好ましい。(d) 成分の含有量は、40質量部以下が好ましく、30質量部以下がより好ましく、20質量部以下が更に好ましい。これらの観点から、(d) 成分の含有量は、0.1~40質量部が好ましく、0.2~30質量部がより好ましく、0.3~20質量部が更に好ましく、0.5~20質量部が特に好ましく、1~20質量部が極めて好ましく、2~20質量部が非常に好ましく、5~20質量部がより一層好ましく、7.5~20質量部が更に好ましく、10~20質量部が特に好ましい。また、(d) 成分中のSiO₂の含有量は、透明性が更に向上する観点から、(d) 成分の全体を基準として50~100質量%が好ましい。なお、ここでいう、「SiO₂の含有量」とは、フィラー成分の総量における、SiO₂の含有量を意味する。

[0100] ((e) 酸化防止剤)

本実施形態に係る接着剤組成物は、必要に応じて、酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、チオール系酸化防止剤等が挙げられる。酸化防止剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0101] フェノール系酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物等が挙げられる。ヒンダードフェノール系化合物としては、例えば、国際公開第2015/046422号に記載された化合物が挙げられ、具体的には、ビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオン酸] (2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン-3, 9-ジイル) ビス(2, 2-ジメチル-2, 1-エタンジイル) が挙げられる。

[0102] チオエーテル系酸化防止剤としては、3, 3-チオビスプロピオン酸ジトリデシル (例えば、「アデカスタブAO-503」(株式会社ADEKA)) 等が挙げられる。チオール系酸化防止剤としては、チオール基を有する化合物等が挙げられる。チオール基を有する化合物としては、1, 3, 5-トリリス(3-メルカプトブチリルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン (例えば、「カレンズMT-NR1」(共栄社化学株式会社)) 等が挙げられる。

[0103] 酸化防止剤の含有量は、透過率が更に向上する観点、及び、ラジカル重合反応性に悪影響を与えにくい観点から、(a)成分、(b)成分及び(c)成分の総量100質量部に対して、下記の範囲が好ましい。酸化防止剤の含有量は、0.01質量部以上が好ましく、0.1質量部以上がより好ましく、1質量部以上が更に好ましく、2質量部以上が特に好ましい。酸化防止剤の含有量は、10質量部以下が好ましく、8質量部以下がより好ましく、5質量部以下が更に好ましく、4質量部以下が特に好ましい。これらの観点から、酸化防止剤の含有量は、0.01~10質量部が好ましく、0.1~8質量部がより好ましく、1~5質量部が更に好ましく、2~4質量部が特に好ましい。

[0104] (カップリング剤)

本実施形態に係る接着剤組成物は、カップリング剤を含有することができる。カップリング剤としては、特に制限はなく、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコネート

系カップリング剤、ジルコアルミネート系カップリング剤等の各種のカップリング剤を用いることができる。カップリング剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0105] シランカップリング剤は、アルコキシシランであってもよい。シランカップリング剤は、例えば、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、(メタ)アクリル基、アミノ基、イソシアヌレート基、ウレイド基、メルカプト基、及び、イソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有するアルコキシシランであってもよい。シランカップリング剤としては、具体的には、国際公開第2015/115537号に例示された化合物が挙げられる。

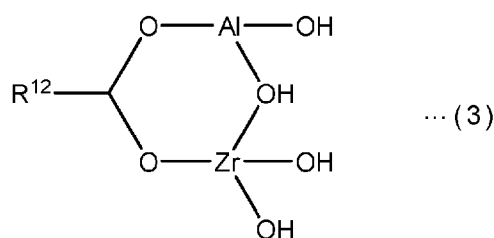
[0106] チタネート系カップリング剤としては、例えば、国際公開第2015/115537号に例示された化合物が挙げられる。

[0107] アルミニウム系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピオネート等が挙げられる。

[0108] ジルコネート系カップリング剤としては、テトラプロピルジルコネート、テトラブチルジルコネート、テトラ(トリエタノールアミン)ジルコネート、テトライソプロピルジルコネート、ジルコニウムアセチルアセトネートアセチルアセトンジルコニウムブチレート、ステアリン酸ジルコニウムブチレート等が挙げられる。

[0109] ジルコアルミネート系カップリング剤としては、例えば、下記一般式(3)で表される化合物が挙げられる。

[化7]



[式(3)中、R¹²はカルボキシル基又はアミノ基を示す。]

[0110] 前記R¹²がカルボキシル基である化合物としては、マンシエム C P G-

カルボキシジルコアルミネート等が挙げられる。R¹²がアミノ基である化合物としては、マンシエム APO-X-アミノジルコアルミネート溶液等が挙げられる。それぞれローヌプーランク社より入手できる。

[0111] これらのカップリング剤の中でも、材料間の界面の結合又は濡れ性をよくする効果が高い観点から、シランカップリング剤が好ましく、(メタ)アクリル基を有するシランカップリング剤がより好ましく、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(別名:メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル)、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、及び、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシランからなる群より選ばれる少なくとも1種が更に好ましい。

[0112] カップリング剤の含有量は、(a)成分、(b)成分及び(c)成分の総量100質量部に対して、下記の範囲が好ましい。カップリング剤の含有量は、接着強度の向上効果が得られやすい傾向がある観点から、0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましく、0.8質量部以上が更に好ましい。カップリング剤の含有量は、揮発分が少なく、硬化物中のボイドの発生が容易に抑制される傾向がある観点から、20質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましく、10質量部以下が更に好ましく、5質量部以下が特に好ましく、3質量部以下が極めて好ましく、1質量部以下が非常に好ましい。これらの観点から、カップリング剤の含有量は、0.1~20質量部が好ましく、0.5~15質量部がより好ましく、0.8~10質量部が更に好ましく、0.8~5質量部が特に好ましく、0.8~3質量部が極めて好ましく、0.8~1質量部が非常に好ましい。

[0113] (エポキシ硬化剤)

本実施形態に係る接着剤組成物は、エポキシ硬化剤を含有してもよい。エポキシ硬化剤は、エポキシ基を有する化合物と共に用いることができる。エポキシ硬化剤としては、特に制限はなく、エポキシ基を有する化合物と反応可能な化合物であればよい。エポキシ硬化剤の分子量は、100~400程度が好ましい。エポキシ硬化剤は、無色であること、又は、比較的着色して

いないこと（例えば、淡黄色であること）が好ましい。エポキシ硬化剤としては、酸無水物系硬化剤、イソシアヌル酸誘導体、フェノール系硬化剤等が挙げられる。エポキシ硬化剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0114] 酸無水物系硬化剤としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、無水グルタル酸、無水ジメチルグルタル酸、無水ジエチルグルタル酸、無水コハク酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、これらの誘導体等が挙げられる。酸無水物系硬化剤（無水フタル酸の誘導体）としては、3 or 4-メチル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、3 or 4-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチル-3, 6-エンドメチレン-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

[0115] イソシアヌル酸誘導体としては、1, 3, 5-トリス（1-カルボキシメチル）イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス（2-カルボキシエチル）イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス（3-カルボキシプロピル）イソシアヌレート、1, 3-ビス（2-カルボキシエチル）イソシアヌレート等が挙げられる。

[0116] フェノール系硬化剤としては、フェノール類及び／又はナフトール類と、アルデヒド基を有する化合物（ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等）とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック型フェノール樹脂； フェノール類及び／又はナフトール類と、ジメトキシパラキシレン又はビス（メトキシメチル）ビフェニルとから合成されるフェノール・アラルキル樹脂； ビフェニレン型フェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂； フェノール類及び／又はナフトール類と、ジシクロペンタジエンとの共重合によって合成されるジシクロペンタジエン型フェノール樹脂（ジシクロペンタジエン型フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン型ナフトールノボ

ラック樹脂等) ; トリフェニルメタン型フェノール樹脂 ; テルペン変性フェノール樹脂 ; パラキシリレン及び/又はメタキシリレン変性フェノール樹脂 ; メラミン変性フェノール樹脂 ; シクロペンタジエン変性フェノール樹脂 ; これらを与える単量体の2種以上を共重合して得られるフェノール樹脂などが挙げられる。フェノール類としては、フェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェニルフェノール、アミノフェノール等が挙げられる。ナフトール類としては、 α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。

[0117] エポキシ硬化剤の中でも、液状の硬化剤であるため、エポキシ基を有する化合物との混合が容易な観点、アミン系硬化剤に比べて毒性が低い観点、混合物のポットライフが長く、安定である観点、及び、無色透明で耐候性・耐熱性に優れた硬化物が容易に得られる観点から、無水フタル酸系エポキシ硬化剤(例えば、3,4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(商品名:HN-5500(日立化成株式会社))が好ましい。

[0118] エポキシ基を有する化合物とエポキシ硬化剤との含有比としては、エポキシ基を有する化合物中のエポキシ基1当量に対して、当該エポキシ基と反応可能なエポキシ硬化剤中の活性基(酸無水物基、水酸基等)の割合が、0.4~1.6当量であることが好ましく、0.5~1.5当量であることがより好ましい。前記活性基の割合が0.4当量以上の場合、接着剤組成物の硬化速度が充分速いと共に、得られる硬化物のガラス転移温度が充分高く、充分な弾性率が得られる。前記活性基の割合が1.6当量以下である場合、硬化後の強度が充分高い。

[0119] (エポキシ硬化促進剤)

本実施形態に係る接着剤組成物は、必要に応じて、エポキシ硬化促進剤を含有してもよい。エポキシ硬化促進剤としては、1,8-ジアザビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、トリエチル-2,4,6-トリメチルアミノメチルフェノール等の3級アミン類 ; 2-エチル-4-メ

チルイミダゾール、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類； トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラ-n-ブチルホスホニウム- o 、 o -ジエチルホスホロジチオエート、テトラ-n-ブチルホスホニウム-テトラフルオロボレート、テトラ-n-ブチルホスホニウム-テトラフェニルボレート、メチルトリブチルホスホニウムジメチルホスフェート等のリン化合物； 4級アンモニウム塩； 有機金属塩類； これらの誘導体などを使用することができる。この中でも、接着剤組成物の安定性、透明性、及び、混合の容易さに更に優れる観点から、リン化合物が好ましい。エポキシ硬化促進剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0120] エポキシ硬化促進剤の含有量は、前記エポキシ硬化剤の全体を基準として、下記の範囲であることが好ましい。エポキシ硬化促進剤の含有量は、十分な硬化促進効果が得られやすい観点から、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上が更に好ましい。エポキシ硬化促進剤の含有量は、得られる硬化物の変色することを抑制しやすい観点から、8.0質量%以下が好ましく、3.0質量%以下がより好ましく、2.0質量%以下が更に好ましい。これらの観点から、エポキシ硬化促進剤の含有量は、0.01~8.0質量%が好ましく、0.1~3.0質量%がより好ましく、1.0~2.0質量%が更に好ましい。

[0121] (有機溶媒)

本実施形態に係る接着剤組成物は、必要に応じて、有機溶媒を含有することができる。これにより、含有成分を有機溶媒に溶解又は分散させることによりワニス状の接着剤組成物を得ることができる。ワニス状の接着剤組成物は、基材への塗布性が向上し、作業性が良好である。

[0122] 有機溶媒としては、接着剤組成物の含有成分を均一に攪拌混合、溶解、混練又は分散できる溶媒であれば制限はなく、従来公知の溶媒を使用することができる。有機溶媒としては、特に制限されないが、アルコール系、エーテル系、ケトン系、アミド系、芳香族炭化水素系、エステル系、ニトリル系等

の溶媒が挙げられる。具体的には、低温での揮発を抑制しやすい観点から、低沸点の溶媒（ジエチルエーテル、アセトン、メタノール、テトラヒドロフラン、ヘキサン、酢酸エチル、エタノール、メチルエチルケトン、2-プロパノール等）が挙げられ、塗膜安定性を向上させる等の観点から、高沸点の溶媒（トルエン、メチルイソブチルケトン、1-ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、キシレン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、ジメチルアセトアミド、ブチルセロソルブ、ジメチルスルホキシド、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン等）が挙げられる。有機溶媒は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0123] これらの中でも、溶解性に優れると共に乾燥速度が速い観点から、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0124] 有機溶媒の含有量は、ワニス状態にしたときの粘度等によって決定されるものである。有機溶媒の含有量は、特に制限はないが、接着剤組成物の全体を基準として、5～95質量%が好ましく、10～90質量%がより好ましい。

[0125] (その他の成分)

本実施形態に係る接着剤組成物は、(b)成分とは別に、単官能(メタ)アクリル単量体(1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物)を含有してもよい。単官能(メタ)アクリル単量体としては、例えば、前記(a)成分で例示した(メタ)アクリル単量体((メタ)アクリル酸グリシジル等)が挙げられる。単官能(メタ)アクリル単量体は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0126] 本実施形態に係る接着剤組成物は、必要に応じて、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、高級脂肪酸等の濡れ向上剤；シリコーン油等の消泡剤；無機イオン交換体等のイオントラップ剤；屈折率調整剤又は光吸収剤（

UV吸収剤、IR吸収剤等)などを含有することができる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0127] (チキソトロピック性(粘性))

本実施形態に係る接着剤組成物のチキソトロピック性(Thixotropic Index、「揺変度」ともいう)は、糸引きが発生しにくく、液の吐き出しが容易になることによりハンドリング性が向上する観点から、1.3以上が好ましく、1.4以上がより好ましい。チキソトロピック性の上限は、5.0以下が好ましく、4.0以下がより好ましい。本実施形態に係る接着剤組成物の粘性(T₁)は、例えば、以下に示す条件で、低速回転における粘度(25℃)及び高速回転における粘度(25℃)を測定し、次の式により算出される。

$$T_1 = V_2 / V_1$$

V₁ : 高速回転時の粘度(P)

V₂ : 低速回転時の粘度(P)

条件は、例えば、以下のとおりである。

(1) 粘度計 : EHD型粘度計(東機産業株式会社)

(2) コーン : 3° コーン

(3) 高速回転 : 5.0 rpm / 3 min

(4) 低速回転 : 0.5 rpm / 3 min

[0128] (接着剤組成物の調製)

本実施形態に係る接着剤組成物は、前記の各含有成分を混合することにより得ることができる。フィラーを含有するワニス状の接着剤組成物を用いる場合、フィラーの分散性を考慮して、ライカイ機、3本ロール、ボールミル、ビーズミル等によって物理的なせん断力を与え、二次凝集した粒子が存在しないように十分に分散させた後に使用することが好ましい。前記の分散方法は、2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0129] また、フィラーと低分子量物とを予め混合した後に高分子量物を配合することによって、混合する時間を短縮することができる。

[0130] 各々の成分を均一に攪拌混合する方法としては、特に制限はないが、例えば、デゾルバー、スタテックミキサー、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ボールミル、プラネタリーミキサー、ミックスローター、万能攪拌機等の自転公転式攪拌機；ライカイ機、3本ロール等の混練装置などを用いる方法が挙げられる。これらの方法は、適宜、2種以上を組み合わせて用いることができる。ワニス状の接着剤組成物を用いる場合、ワニス中の気泡を除去することが好ましい。このような観点から、自転公転式攪拌機は、混合及び溶解と、気泡の除去とを同時に行うことができるため好適に用いられる。

[0131] <半導体装置の製造方法>

本実施形態に係る半導体装置の製造方法は、本実施形態に係る接着剤組成物を含む接着剤層が半導体基板と透明基材との間に配置された状態で前記接着剤層を硬化する工程を備える。例えば、本実施形態に係る半導体装置の製造方法は、本実施形態に係る接着剤組成物を含む接着剤層（接着樹脂層）を半導体基板上に形成する工程（接着剤層形成工程）と、前記接着剤層が前記半導体基板と透明基材との間に配置された状態で前記接着剤層を硬化する工程（硬化物形成工程）と、を備える。接着剤層は、例えば、本実施形態に係る接着剤組成物からなる。透明基材（ガラス基材等）は、例えば、透明基板（ガラス基板等）である。硬化物形成工程は、接着剤層を半導体基板と透明基材とで挟み、前記半導体基板及び前記透明基材を圧着する工程（圧着工程）と、接着剤層を硬化する工程（硬化工程）とを有していてもよい。圧着工程及び硬化工程は、必ずしも独立した工程である必要はなく、圧着を行いながら同時に硬化を行ってもよい。

[0132] 図1及び図2は、本実施形態に係る半導体装置（光学部品）の製造方法の一例を示す工程図であり、ディスペンス法を用いた製造方法を例示する工程図である。本実施形態に係る接着剤組成物は、チキソトロピック性を有しているため、ディスペンス法においても、液ダレ又は糸引きの影響なく、形状保持性を確保しつつ塗布作業を行うことができる。

[0133] まず、図1(a)に示すように、支持基材31と、支持基材31上に実装された半導体基板33とを備える積層体を用意する。支持基材31及び半導体基板33の端子(図示せず)同士は、ワイヤー35により電氣的に接続されている。半導体装置が固体撮像素子である場合、例えば、半導体基板33の上部に受光部が配置されている。次に、図1(b)に示すようにディスペンス法により接着剤組成物を半導体基板33上に供給した後、図2(a)に示すように加熱乾燥することにより接着剤層37を半導体基板33上に形成する。例えば、半導体基板33の受光部を覆うように接着剤層37を形成する。次に、図2(b)に示すように、接着剤層37上に透明基材39を圧着する。そして、図2(c)に示すように、接着剤層37を硬化して接着剤層(硬化物)37aを形成することにより半導体装置30を得る。

[0134] 以下、各工程について更に説明する。

[0135] (接着剤層形成工程)

接着剤層形成工程としては、例えば、本実施形態に係る接着剤組成物を半導体基板上に塗布する方法、又は、フィルム状の接着剤組成物を半導体基板に貼り付ける方法を採用することができる。半導体基板は、半導体ウェハ、及び、半導体素子(半導体チップ)のいずれであってもよい。

[0136] 接着剤組成物を塗布する方法としては、ディスペンス法(シリンジディスペンス法等)、スピコート法、ダイコート法、ナイフコート法などの手法が挙げられる。高分子量の化合物を含有する組成物の塗布に適しているスピコート法又はダイコート法が好ましいが、前記のとおり、本実施形態に係る接着剤組成物は、ディスペンス法においても、液ダレ又は糸引きの影響なく、形状保持性を確保しつつ塗布作業を行うことができる。

[0137] フィルム状の接着剤組成物を貼り付ける方法を採用する場合、十分な濡れ広がりを確保するため、0~90℃の範囲でラミネートすることが好ましい。また、均一に貼り付けるため、ロールラミネートを行うことが好ましい。

[0138] フィルム状の接着剤組成物の製造方法を以下に説明する。例えば、本実施形態に係る接着剤組成物を、支持フィルム上に均一に塗布し、使用した溶媒

が十分に揮散する条件（例えば、60～200℃の温度で0.1～30分間）で加熱することにより、フィルム状の接着剤組成物を形成する。このとき、フィルム状の接着剤組成物が所望の厚さを有するように、接着剤組成物の溶媒量、粘度、塗布初期の厚さ（ダイコーター、コンマコーター等のコーターを用いる場合は、コーターと支持フィルムとのギャップを調整する）、乾燥温度、風量などを調整する。

[0139] 支持フィルムは、平坦性を有することが好ましい。例えば、PETフィルムのような支持フィルムは、静電気による密着性が高いため、作業性を向上させるために平滑剤を使用している場合がある。平滑剤の種類及び温度によっては、接着剤に微妙な凹凸が転写され平坦性が下がる場合がある。したがって、平滑剤を使用していない支持フィルム、又は、平滑剤の少ない支持フィルムを使用することが好ましい。また、柔軟性に優れる観点から、ポリエチレンフィルム等の支持フィルムが好ましいが、ラミネート時にロール痕等が接着剤層表面に転写しないよう、支持フィルムの厚さ及び密度を適宜選択することが好ましい。

[0140] （圧着工程）

続いて、半導体基板上に形成された接着剤層を、必要に応じて加熱乾燥する。乾燥する温度に特に制限はないが、含有成分を溶媒に溶解又は分散させてワニス状の接着剤組成物を用いる場合、乾燥温度は、溶媒の発泡により気泡が発生することを乾燥時に抑制しやすい観点から、使用した溶媒の沸点よりも10～50℃低いことが好ましい。同様の観点から、乾燥温度は、使用した溶媒の沸点よりも15～45℃低いことがより好ましく、使用した溶媒の沸点よりも20～40℃低いことが更に好ましい。

[0141] また、含有成分を溶媒に溶解又は分散させてワニス状の接着剤組成物を用いる場合、特に、溶媒の発泡により気泡が発生することを硬化後に抑制しやすい観点から、溶媒の残存量をできるだけ少なくすることが好ましい。

[0142] 前記の加熱乾燥を行う条件は、使用した溶媒が十分に揮散し、且つ、（c）成分が実質的にラジカルを発生しない条件であれば特に制限はないが、通

常、40～100℃で、0.1～90分間加熱して行う。なお、「実質的にラジカルを発生しない」とは、ラジカルが全く発生しないか、又は、発生したとしてもごくわずかであることをいい、これにより、重合反応が進行しないか、又は、仮に進行したとしても前記接着剤層の物性に影響を及ぼさない程度の条件であることをいう。また、加熱による(c)成分からのラジカル発生を抑制しつつ、溶媒の残存量が少なくなる観点から、減圧条件下で乾燥することが好ましい。

[0143] 接着剤層を加熱硬化させる際の発泡によってはんだリフロー時に接着剤層が剥離することを抑制しやすい観点から、接着剤層の内部又は表面に存在する揮発成分(残存溶媒、低分子量不純物、反応生成物、分解生成物、材料由来の水分、表面吸着水等)を十分に少なくすることが好ましい。

[0144] 加熱乾燥後、接着剤層上に透明基材を圧着する。なお、前記加熱乾燥は、接着剤層形成工程においてフィルム状の接着剤組成物を貼り付ける方法を採用した場合には、省略することができる。

[0145] (硬化工程)

接着剤層を介して半導体基板と透明基材とを圧着した後、接着剤層を硬化させることにより硬化物を形成する。硬化方法としては、例えば、熱及び/又は光により硬化させる方法が挙げられ、特に、熱により硬化させることが好ましい。

[0146] 接着剤層の硬化物を形成する硬化工程において、熱硬化(キュア)は、温度を選択して段階的に昇温しながら1～2時間実施することが好ましい。熱硬化は100～200℃で行うことが好ましい。

[0147] <接着剤層の硬化物の物性>

本実施形態に係る接着剤層の硬化物のガラス転移温度(T_g)は、-10℃以上が好ましく、0℃以上がより好ましい。

[0148] 本実施形態に係る接着剤層の硬化物の25℃における弾性率は、0.01 GPa以上が好ましく、0.1 GPa以上がより好ましく、0.5 GPa以上が更に好ましい。なお、25℃における弾性率の上限値は、特に限定され

ないが、実用的な観点から、10GPa以下が好ましい。

[0149] 本実施形態に係る接着剤層の硬化物の25℃における屈折率は、1.48～1.52が好ましく、1.48～1.50がより好ましい。

[0150] <半導体装置>

本実施形態に係る半導体装置は、半導体基板と、前記半導体基板上に配置された接着剤層と、前記接着剤層を介して前記半導体基板に接着された透明基材と、を備える。前記接着剤層は、本実施形態に係る接着剤組成物又はその硬化物を含む。前記透明基材は、例えば、接着剤層を介して半導体基板上に配置されている。半導体装置としては、例えば、光学部品が挙げられる。光学部品としては、例えば、固体撮像素子等の光デバイスが挙げられる。固体撮像素子としては、CCDイメージセンサ、CMOSイメージセンサ等が挙げられる。固体撮像素子は、例えば、上面に受光部が配置された半導体基板と、前記受光部を覆うように前記半導体基板上に配置された接着剤層と、前記接着剤層を介して前記半導体基板に接着された透明基材と、を備える。

[0151] 本実施形態に係る半導体装置は、例えば、本実施形態に係る接着剤組成物を用いたノンキャビティ構造を有する。以下、本実施形態に係る半導体装置の一例として、裏面照射型固体撮像素子であるCMOSイメージセンサについて、場合により図面を参照しながら説明する。

[0152] 図3は、半導体装置の一例（第1実施形態、CMOSイメージセンサ）を示す平面図である。図3に示すように、CMOSイメージセンサ1は、中央部の領域にマイクロレンズ12が複数配置されたセンサ部（受光部）3を有する。センサ部3の周辺には、回路が形成されている周辺回路部4が存在する。少なくともセンサ部3を覆うようにガラス基板5が配置されている。

[0153] 図4は、図3に示すA-A'線の断面図である。図4に示すように、シリコン基板2の一方の面上にフォトダイオード10が複数配置されている。フォトダイオード10の上面には、少なくともフォトダイオード10を覆うようにカラーフィルタ11が配置され、カラーフィルタ11の上面にマイクロレンズ12が配置されている。カラーフィルタ11は、フォトダイオード1

0毎に配置されており、各マイクロレンズ12は、各カラーフィルタ11に対応する位置に配置されている。本実施形態に係る接着剤組成物又はその硬化物を含む接着剤層6は、シリコン基板2の一方の面側におけるマイクロレンズ12が配置されている領域上の全面に形成されており、接着剤層6上にガラス基板5が配置されている。これにより、CMOSイメージセンサ1は、キャビティがない構造（ノンキャビティ構造）を有している。一方、シリコン基板2の他方の面側には、配線層8が配置され、配線層8の下面にはんだボール9が配置されている。

[0154] 図5は、半導体装置の他の例（第2実施形態、CMOSイメージセンサ）を示す断面図である。図5では、シリコン基板2上に配置されたマイクロレンズ12を覆わないようにマイクロレンズ12の外周側の部分に額縁状接着剤層7が配置され、透明性を有するガラス基板5が額縁状接着剤層7の上面に配置されている。シリコン基板2、額縁状接着剤層7及びガラス基板5によって囲まれた部分には、本実施形態に係る接着剤組成物又はその硬化物を含む接着剤層6が充填されており、ノンキャビティ構造が形成されている。図5の半導体装置において接着剤層6は、シリコン基板2及びガラス基板5を接着するための接着剤としての役割の他、キャビティを充填して、マイクロレンズ12、カラーフィルタ11及びフォトダイオード10を封止する封止材としての役割も担う。

[0155] 従来のノンキャビティ構造では、受光部を囲うように、接着性を有するリブ（以下、単に「リブ」ともいう。）を形成した後、受光部を封止するように、透明性を有する封止材を充填し、透明性を有する基板（例えば、ガラス基板）を接着していた。図5のノンキャビティ構造では、接着性を有するリブ（額縁状接着剤層7）を形成した後、キャビティに接着剤組成物を充填することで接着剤層6を形成する。このように作製されたノンキャビティ構造は、リブ以外の部分でも十分に接着性を付与することができ、より信頼性の高いノンキャビティ構造を得ることができる。一方で、図4のノンキャビティ構造では、リブを設けずに、本実施形態に係る接着剤組成物又はその硬化

物を含む接着剤層6を介して、シリコン基板2とガラス基板5とを接着している。これは、本実施形態に係る接着剤組成物及びその硬化物が接着剤及び封止材として機能することができるためである。この場合、図4に示すノンキャビティ構造（第1実施形態）は、図5に示すノンキャビティ構造（第2実施形態）と比較すると、リブの形成が不要となり、簡便に半導体装置を製作することができる。また、リブを形成するために必要な印刷機、露光機、現像機等の設備も不要である。

[0156] 図6及び図7は、それぞれノンキャビティ構造及びキャビティ構造におけるキャビティの屈折率差による界面の反射を説明するための図面である。図6は、ノンキャビティ構造の一例を示す断面図である。図7は、キャビティ構造の一例を示す断面図である。キャビティ（空洞）を有する構造において、各部材の屈折率の差が大きい場合、入射した光が界面で反射して光損失が発生する問題がある。これに対し、本実施形態に係る接着剤組成物によれば、 $nD = 1.50$ 付近の屈折率を得ることができることから、ガラス基板5の屈折率が $nD = 1.47$ 程度であり、キャビティ20の空気層の屈折率が $nD = 1.00$ 程度であり、マイクロレンズ12の屈折率が $nD = 1.60$ 程度であり、接着剤層6の屈折率が $nD = 1.50$ 程度であるとすると、図6のノンキャビティ構造では、図7のキャビティ構造と比較して、界面反射による光損失が8%程度低くなると試算される。

[0157] 図8は、半導体装置の製造方法を対比するための図面である。図8(A)は、従来半導体装置の製造方法（リブ形成プロセス）を示す。図8(B)は、第1実施形態に係る半導体装置の製造方法（全面封止プロセス）を示す。従来の半導体装置の製造方法では、(a)樹脂形成（ラミネート、スピコート等）、(b)露光、(c)現像、(d)ガラス封止、(e)樹脂硬化、及び、(f)ダイシングの各工程が必要である。一方、第1実施形態に係る半導体装置の製造方法では、本実施形態に係る接着剤組成物を用いることにより、リブ（額縁状の接着剤）の形成が不要であることから、(b)露光及び(c)現像の工程が不要である。これにより、半導体基板上に接着剤層を

形成後、すぐに透明基材（ガラス基材等）で封止することができる。その後、ダイシング等により個片化することができる。

[0158] 図9は、キャビティ構造を有する従来の裏面照射型固体撮像素子の一例を示す断面図である。図9において、シリコン基板2上には、額縁状接着剤層7及びガラス基板5によって囲まれたキャビティ（空洞）20が存在する。

[0159] このように、従来のキャビティ構造では、接着剤をフォトリソグラフィー、印刷法、ディスペンス法等を用いて額縁状に形成した後、得られた額縁状接着剤を介してガラス基材とシリコン基板とを接着する必要がある。そのため、キャビティ構造では、本実施形態のような封止材が不要である一方、額縁状接着剤が必要である。

[0160] 本実施形態に係る接着剤組成物を使用したノンキャビティ構造では、従来のキャビティ構造と比較して以下のようなメリットがある。

[0161] キャビティ構造では、ガラス基材に傷が存在すると、光の散乱、反射、回折等による画質低下が起こる可能性がある。この点、本実施形態のノンキャビティ構造を採用することによって、界面屈折率差が低減され、光の散乱、反射、回折等が抑制されることから、ガラス基材の傷による画質低下を改善することができる。

[0162] キャビティ構造では、マイクロレンズ部分、ガラス基材等に付着した異物も画質低下の原因となる。これは、接着剤を形成してからガラス基材を接着するまでの間、キャビティがむき出しになっていることによる。この点についても、本実施形態のノンキャビティ構造では、むき出しになっている時間が減り、異物の付着は低減される。

[0163] 本実施形態のノンキャビティ構造では、接着剤層が透明である必要があるが、接着剤層とガラス基材との接着面積が広い。そのため、本実施形態のノンキャビティ構造では、ガラス基材が額縁状接着剤層のみによって接着されるキャビティ構造と比較すると、接着剤による素子内での応力にバラツキが少なく、接着剤の剥離、変形等が低減される。

[0164] キャビティ構造では、ガラスから出る α 線をマイクロレンズが受光するこ

とで画質が低下する可能性があり、通常高価な高純度ガラスを使用しなければならない。一方、本実施形態のノンキャビティ構造では、接着剤層において α 線を吸収することができることから、安価なガラスを使用することができるメリットもある。

[0165] 本実施形態に係る半導体装置の一例であるCMOSイメージセンサは、例えば、携帯電話に内蔵される。この場合、CMOSイメージセンサは、携帯電話のマザーボードにはんだボールを介して搭載され、センサの上方（すなわち、ガラス基材側）には光学レンズが配置される。

[0166] 以上、実施形態を説明したが、本発明は前記実施形態に限定されるものではない。例えば、前記各実施形態に関して、当業者が適宜、構成要素の追加、削除若しくは設計変更を行った形態、又は、工程の追加、省略若しくは条件変更を行った形態も、本発明の趣旨に反しない限り、本発明の範囲に含まれる。

[0167] 例えば、前記実施形態においては、透明基材としてガラス基材を用いる例を示したが、本発明はこれに限定されず、必要な強度、剛性及び光透過率を具備する透明基材であればよい。

実施例

[0168] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0169] <接着剤組成物の調製>

表1, 2の成分を表1, 2の配合割合（質量部）で混合し、実施例1～18及び比較例1～2の接着剤組成物の溶液を得た。表1, 2中の各成分は、以下に示すものである。

[0170] （（メタ）アクリル重合体）

（a）成分である（メタ）アクリル重合体（a-1）及び（メタ）アクリル重合体（a-2）は、下記の手順で合成した。

[0171] [（メタ）アクリル重合体（a-1）]

アクリル酸トリシクロ [5, 2, 1, 0², 6] デカー-8-イル (FA-51

3 A、日立化成株式会社、商品名) 300 g、アクリル酸ブチル (BA) 350 g、メタクリル酸ブチル (BMA) 300 g、メタクリル酸グリシジル (GMA) 50 g 及びメタクリル酸2-エチルヘキシル (2EHMA) 50 g を混合して単量体混合物を得た。得られた単量体混合物にジラウロイルパーオキサイド5 g 及びn-オクチルメルカプタン (連鎖移動剤) 0.45 g を溶解させて、混合液を得た。

[0172] 攪拌機及びコンデンサを備えた5 Lのオートクレーブに、ポリビニルアルコール (懸濁剤) 0.44 g 及びイオン交換水2000 gを加えた。次いで、攪拌しながら前記混合液を加え、攪拌回転数 250 min^{-1} 、窒素雰囲気下において60°Cで5時間重合させた。次いで、90°Cで2時間重合させ、樹脂粒子を得た (重合率は、質量法で99%であった。)。この樹脂粒子を水洗、脱水及び乾燥させることにより (メタ) アクリル重合体 (a-1) を得た。得られた (メタ) アクリル重合体 (a-1) の重量平均分子量は48万であった。

[0173] [(メタ) アクリル重合体 (a-2)]

アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー8-イル (FA-513 A、日立化成株式会社、商品名) 220 g、アクリル酸ブチル (BA) 165 g、メタクリル酸ブチル (BMA) 250 g、メタクリル酸グリシジル (GMA) 200 g 及びメタクリル酸2-エチルヘキシル (2EHMA) 165 g を混合した以外は (メタ) アクリル重合体 (a-1) と同様の方法によって (メタ) アクリル重合体 (a-2) を得た。得られた (メタ) アクリル重合体 (a-2) の重量平均分子量は52万であった。

[0174] (a) 成分の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) により、標準ポリスチレンを用いた検量線から換算した。検量線は、標準ポリスチレンキットPSt Quickシリーズ C (東ソー株式会社、商品名) を用いて3次式で近似した。GPCの条件を以下に示す。

ポンプ: L6000 Pump (株式会社日立製作所)

検出器：L 3 3 0 0 R I M o n i t o r (株式会社日立製作所)

カラム：G e l p a c k G L - S 3 0 0 M D T - 5 (計2本) (日立化成株式会社、商品名)

カラムサイズ：直径8mm×300mm

溶離液：DMF / THF (質量比1 / 1) + L i B r · H₂O 0.03 mol / L + H₃P O₄ 0.06 mol / L

試料濃度：0.1質量%

流量：1 mL / m i n

測定温度：40℃

[0175] ((メタ)アクリル単量体)

ジオキサングリコールジアクリレート (商品名：「A-D O G」(新中村化学工業株式会社))

トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (商品名：「A-D C P」(新中村化学工業株式会社))

メタクリル酸グリシジル (GMA、市販品：シグマアルドリッチ社)

[0176] (重合開始剤)

パークミルD (商品名、日油株式会社、熱重合開始剤、ジクミルパーオキサイド、1時間半減期温度135.7℃、10時間半減期温度116.4℃)

[0177] (フィラー)

R Y 2 0 0 (商品名、日本アエロジル株式会社製、ナノシリカフィラー (非晶性シリカ)、平均粒子径12nm)

R 9 7 2 (商品名、日本アエロジル株式会社製、ナノシリカフィラー (非晶性シリカ)、平均粒子径16nm)

S E - 2 0 5 0 - S M J (商品名、株式会社アドマテックス製、シリカフィラー (非晶性シリカ)、平均粒子径500nm、最大粒子径3000nm)

C F 0 0 9 3 (商品名、日本フリット株式会社製、ガラスフィラー、平均

粒子径3000nm)

CF0023 (商品名、日本フリット株式会社製、ガラスフィラー、平均粒子径10000nm)

前記「ガラスフィラー」は、 SiO_2 を含み、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 F_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 SrO 等を一定の割合で含む。

[0178] (酸化防止剤)

アデカスタブAO-80 (商品名、株式会社ADEKA、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオン酸] (2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン-3, 9-ジイル)ビス(2, 2-ジメチル-2, 1-エタンジイル)

アデカスタブAO-503 (商品名、株式会社ADEKA、チオエーテル系酸化防止剤、3, 3-チオビスプロピオン酸ジトリデシル)

カレンズMT-NR1 (商品名、共栄社化学株式会社、1, 3, 5-トリリス(3-メルカプトブチリルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン)

[0179] (その他)

カップリング剤(密着助剤):メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル(シランカップリング剤、信越化学工業株式会社、商品名:KBM-503)

エポキシ硬化剤:3or4-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸(日立化成株式会社、商品名:HN-5500)

エポキシ硬化促進剤:メチルトリブチルホスホニウムジメチルホスフェート(日本化学工業株式会社、商品名:ヒシコーリンPX-4MP)

溶媒:PGMEA(関東化学株式会社、化学物質名:プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセテート)

[0180] <評価>

(チキソトロピック性)

チキソトロピック性 (Thixotropic Index、「揺変度」ともいう) とは、所定の粘度計及びコーンにより高速回転と低速回転とにおける試料の粘度を測定し、高速回転時の粘度と低速回転時の粘度との比をいう。以下に示す条件で低速回転における粘度及び高速回転における粘度を測定し、次の式によりチキソトロピック性 (T. I) を算出した。

$$T. I = V 2 / V 1$$

V 1 : 高速回転時の粘度 (P)

V 2 : 低速回転時の粘度 (P)

以下の測定条件を採用した。

(1) 粘度計 : E H D 型粘度計 (東機産業株式会社)

(2) コーン : 3° コーン

(3) 高速回転 : 5. 0 r p m / 3 m i n

(4) 低速回転 : 0. 5 r p m / 3 m i n

チキソトロピック性が 1. 3 以上である場合を「A」と評価し、1. 3 未満である場合を「B」と評価した。評価結果を表 1, 2 に示す。

[0181] (透過率)

アプリケーションを用いて実施例及び比較例の接着剤組成物を離型 P E T フィルムに塗布した後に 1 0 0 ° C / 1 0 分 で乾燥させることにより、膜厚 1 0 0 μ m のフィルム状の樹脂膜を作製した。次に、ロールラミネーターを使用して 9 0 ° C で離型 P E T フィルムを貼り付けることにより、P E T フィルム / 樹脂膜 / P E T フィルムの 3 層構造の積層体を得た。離型 P E T フィルムとしては、藤森工業株式会社製のフィルムバイナ 3 8 E - 0 0 1 0 G C を用いた。その後、樹脂膜を 1 5 0 ° C で 1 時間、1 8 0 ° C で 1 時間硬化した。フィルム状の硬化膜を P E T フィルムから剥がして単膜の硬化膜を得た。2 5 ° C における硬化膜の透過率を測定した。具体的には、分光光度計 U 4 1 0 0 (商品名、株式会社日立製作所、開始 8 0 0 n m、終了 3 0 0 n m、スキャンスピード 6 0 0 n m / m i n、サンプリング間隔 1. 0 n m) を用いて、波長 8 0 0 ~ 3 0 0 n m の範囲で透過率を測定した。なお、ベースラインは

A i rとした。測定結果を下記の判定基準に従って評価した。評価結果を表1, 2に示す。

A : 波長400nmにおける透過率が90%以上。

B : 波長400nmにおける透過率が85%以上90%未満。

C : 波長400nmにおける透過率が85%未満。

[0182] (屈折率)

アプリケーションを用いて実施例の接着剤組成物を離型PETフィルムに塗布した後に100℃/10分で乾燥させることにより、膜厚100μmのフィルム状の樹脂膜を作製した。次に、ロールラミネーターを使用して90℃で離型PETフィルムを貼り付けることにより、PETフィルム/樹脂膜/PETフィルムの3層構造の積層体を得た。離型PETフィルムとしては、藤森工業株式会社製のフィルムバイナ38E-0010GCを用いた。その後、樹脂膜を150℃で1時間、180℃で1時間硬化した。フィルム状の硬化膜をPETフィルムから剥がして単膜の硬化膜を得た。硬化膜の屈折率を測定した。具体的には、硬化膜を多波長アッペ屈折計(株式会社アタゴ製、DR-M2(商品名))の主プリズム上に置き、採光ガラス及びモノブロモナフタレン溶液(干渉液)を用いて、25℃における屈折率(波長589.3nm(ナトリウムのD線))を測定した。測定は透過式で行った。屈折計に付属の恒温水槽の温度を調整して硬化膜の温度を調整した。「アッペ屈折計」は、臨界角の位置をとらえて屈折率を求める屈折計である。屈折率は、いずれも1.49~1.50であった。

[0183] (耐リフロー剥離性)

スピコーターを用いて実施例の接着剤組成物を厚さ400μmのシリコンウエハ上に均一に塗布した後に100℃のホットプレートで10分間乾燥させることにより、膜厚50μmの接着剤層を備える試験基板を作製した。得られた試験基板の接着剤層に、4.0cm×5.0cm×120~170μm(実測140~160μm)のガラス基板(MATSUNAMI MICROC O V E R G L A S S 40mm×50mm T H I C K N E S

S No. 1 : 松浪硝子工業株式会社、商品名) を、ロールラミネーターを用いて貼り付けた後、150℃で1時間、180℃で1時間加熱して硬化させた。この試験基板を260℃の熱板上で30秒間放置した後、室温(25℃)に戻して5分間保持する操作を行った。そして、試験基板の外観を目視にて観察した。いずれも外観異常は確認されなかった。

[0184] [表1]

項目		実施例									
材料	品名	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(メタ)アクリル重合体	a-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	a-2										
(メタ)アクリル単量体	A-DOG	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	A-DCP										
	GMA										
重合開始剤	パーミルD	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
フィラー(平均粒子径)	RY200(12nm)										
	R972(16nm)	1	5	10	20						
	SE-2050-SMJ(500nm)										
	CF0093(3000nm)					5	10	20			
	CF0023(10000nm)								5	10	20
酸化防止剤	AO-80	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	AO-503	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	MT-NR1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
カップリング剤	KBM-503	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
エポキシ硬化剤	HN5500										
エポキシ硬化促進剤	PX-4MP										
溶媒	PGMEA	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
評価結果											
チキソトロピック性	結果(単位:-)	1.3	1.4	1.6	2.1	1.3	1.5	1.6	1.3	1.4	1.5
	判定	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
透過率(@400nm)	結果(単位:%)	91.0	90.6	90.4	90.4	90.3	90.1	90.0	90.7	90.2	90.0
	判定	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0185]

[表2]

項目		実施例								比較例	
材料	品名	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2
(メタ)アクリル重合体	a-1	100	100	100	100	100				100	
	a-2						100	100	100		100
(メタ)アクリル単量体	A-DOG	100	100	100	100	100				100	
	A-DCP						100	100	100		100
	GMA						25	25	25		25
重合開始剤	パーオキシルD	2	2	2	2	2	2	2	2		2
フィラー(平均粒子径)	RY200(12nm)	1	5	10	20						
	R972(16nm)						5	10	20		
	SE-2050-SMJ(500nm)					10					
	CF0093(3000nm)										
	CF0023(10000nm)										
酸化防止剤	AO-80	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	AO-503	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	MT-NR1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
カップリング剤	KBM-503	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
エポキシ硬化剤	HN5500						14.8	14.8	14.8		14.8
エポキシ硬化促進剤	PX-4MP						0.2	0.2	0.2		0.2
溶媒	PGMEA	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
評価結果											
チキソトロピック性	結果(単位:-)	1.4	1.6	2.1	3.2	1.4	1.4	1.5	1.8	1.0	1.0
	判定	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
透過率(@400nm)	結果(単位:%)	91.0	90.6	90.3	90.0	90.0	90.0	90.0	91.0	91.3	90.0
	判定	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0186] 各評価結果に示されるように、実施例の接着剤組成物は、優れた粘性（チキソトロピック性）及び透明性を有している。また、実施例の接着剤組成物によれば、優れた屈折率及び耐リフロー剥離性（260℃）を有する硬化物を得ることができる。

符号の説明

[0187] 1…CMOSイメージセンサ、2…シリコン基板、3…センサ部、4…周辺回路部、5…ガラス基板、6, 37, 37a…接着剤層、7…額縁状接着剤層、8…配線層、9…はんだボール、10…フォトダイオード、11…カラーフィルタ、12…マイクロレンズ、20…キャビティ、30…半導体装置、31…支持基材、33…半導体基板、35…ワイヤー、39…透明基材。

請求の範囲

- [請求項1] (a) (メタ) アクリル重合体と、(b) 少なくとも2つの(メタ) アクリロイル基を有する化合物と、(c) 重合開始剤と、(d) フィラーと、を含有する、接着剤組成物。
- [請求項2] 前記(d)成分の含有量が、前記(a)成分及び前記(b)成分の総量100質量部に対して0.1～40質量部である、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項3] 前記(d)成分の平均粒子径が5～10000nmである、請求項1又は2に記載の接着剤組成物。
- [請求項4] 前記(a)成分が脂環式構造を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
- [請求項5] 前記(a)成分がエポキシ基を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
- [請求項6] 前記(a)成分が、下記一般式(I)で表される構造単位を有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

[化1]



[式(I)中、R^{1a}は、水素原子又はメチル基を示し、X^aは、エポキシ基を含む基を示す。]

- [請求項7] 酸化防止剤を更に含有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
- [請求項8] 光学部品用である、請求項1～7のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の接着剤組成物の硬化物。
- [請求項10] 請求項1～8のいずれか一項に記載の接着剤組成物を含む接着剤層を半導体基板上に形成する工程と、

前記接着剤層が前記半導体基板と透明基材との間に配置された状態で前記接着剤層を硬化する工程と、を備える、半導体装置の製造方法。

[請求項11]

半導体基板と、

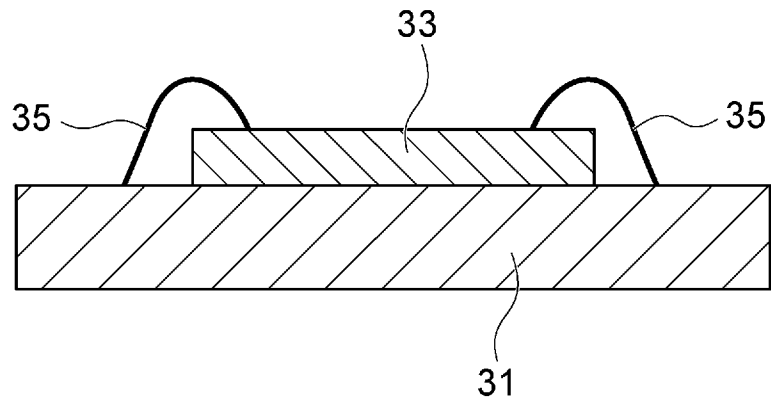
前記半導体基板上に配置された接着剤層と、

前記接着剤層を介して前記半導体基板に接着された透明基材と、を備え、

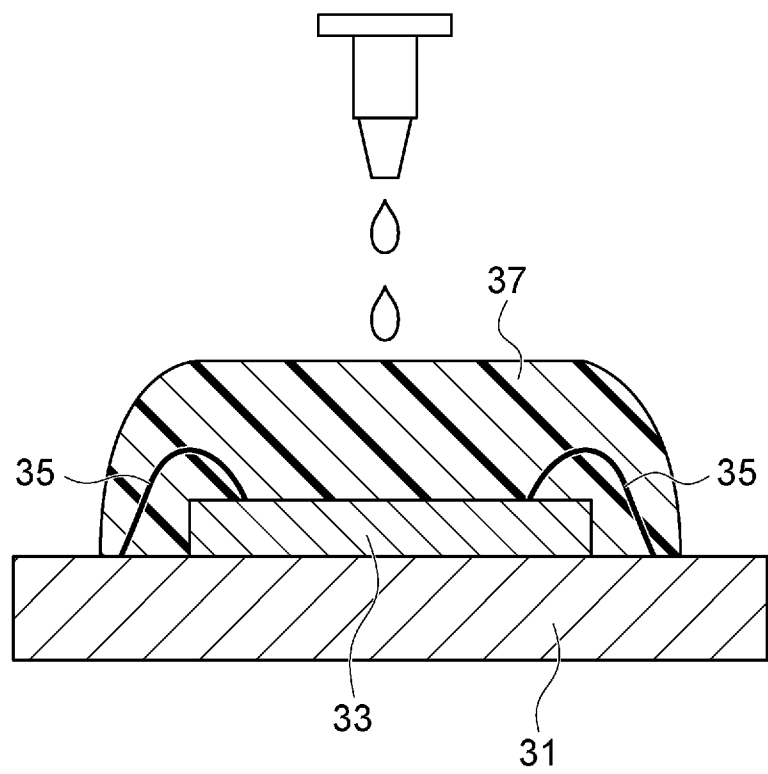
前記接着剤層が、請求項1～8のいずれか一項に記載の接着剤組成物又はその硬化物を含む、半導体装置。

[図1]

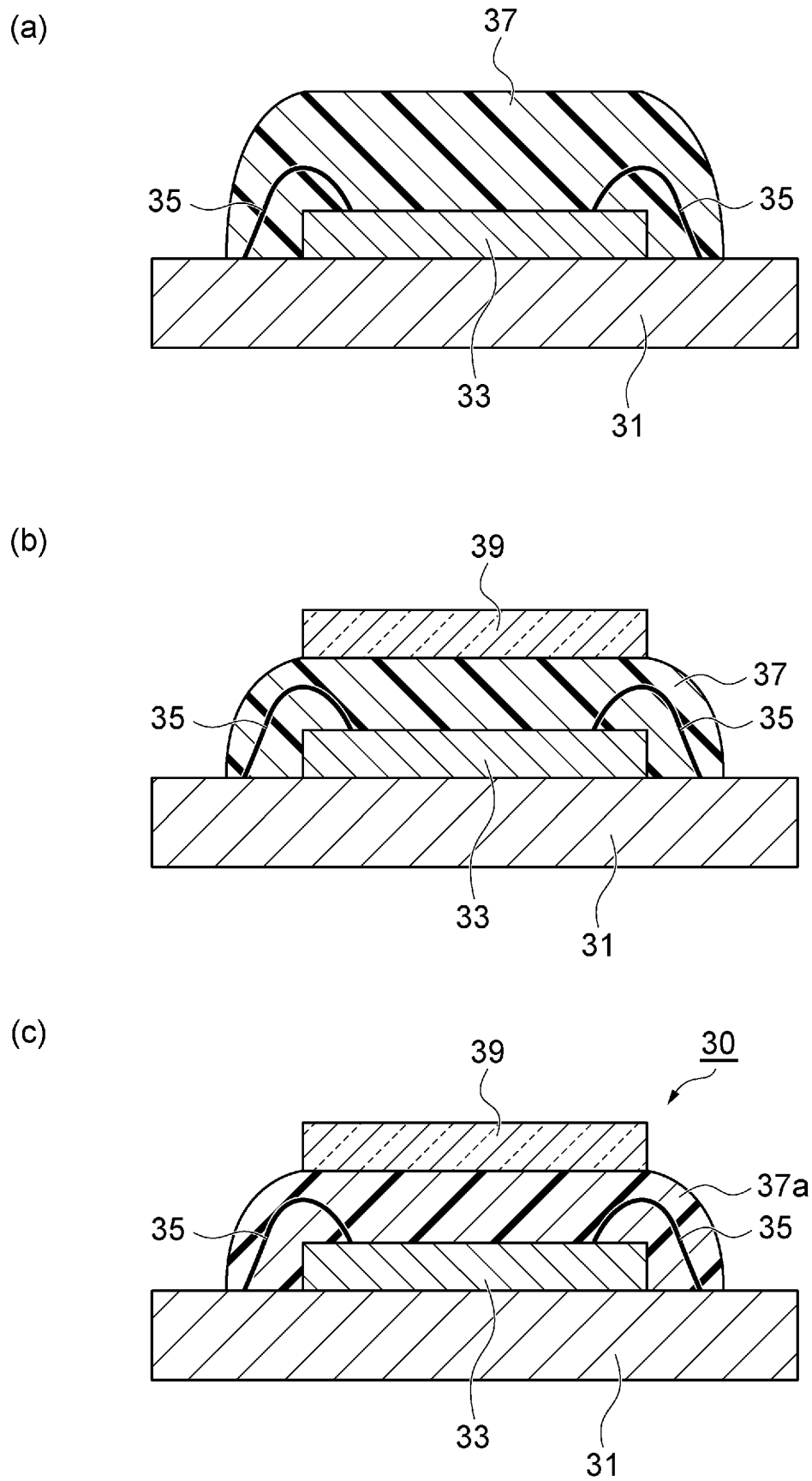
(a)



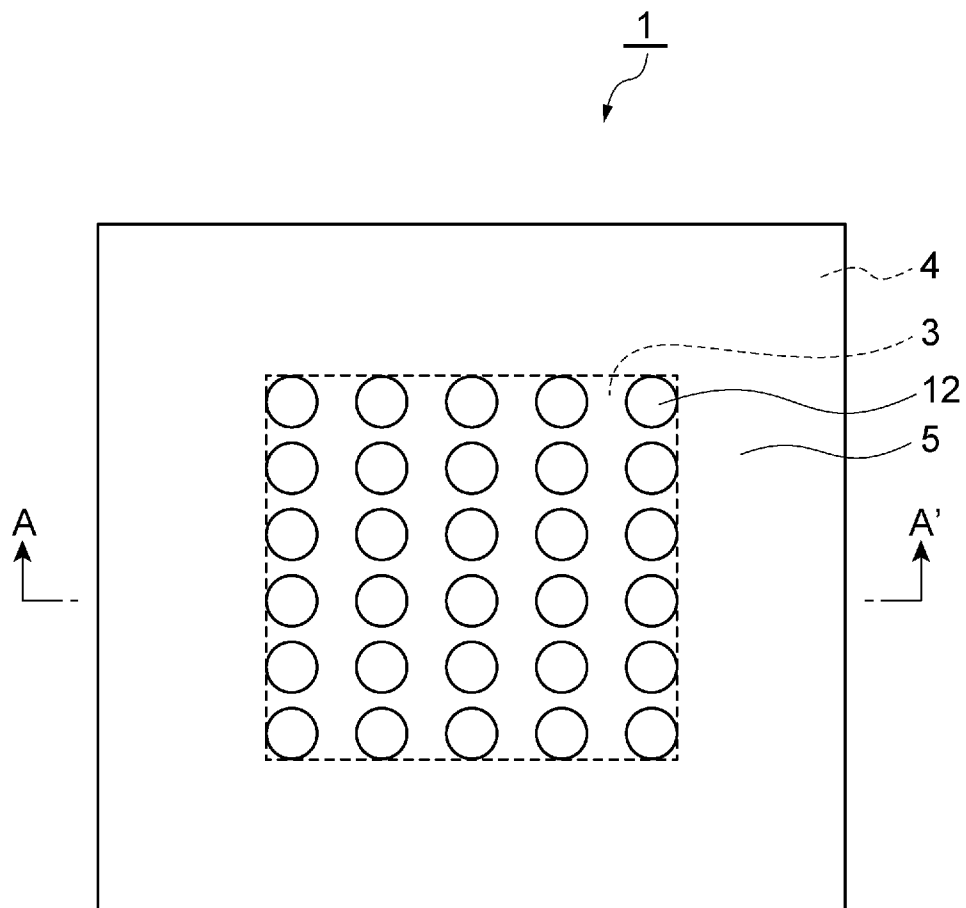
(b)



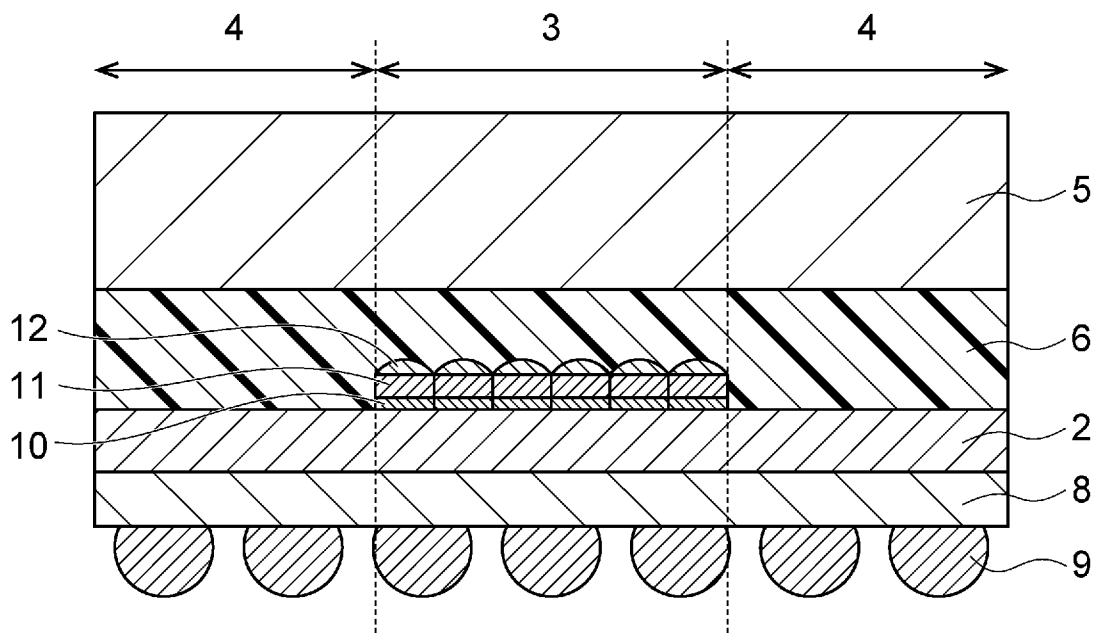
[図2]



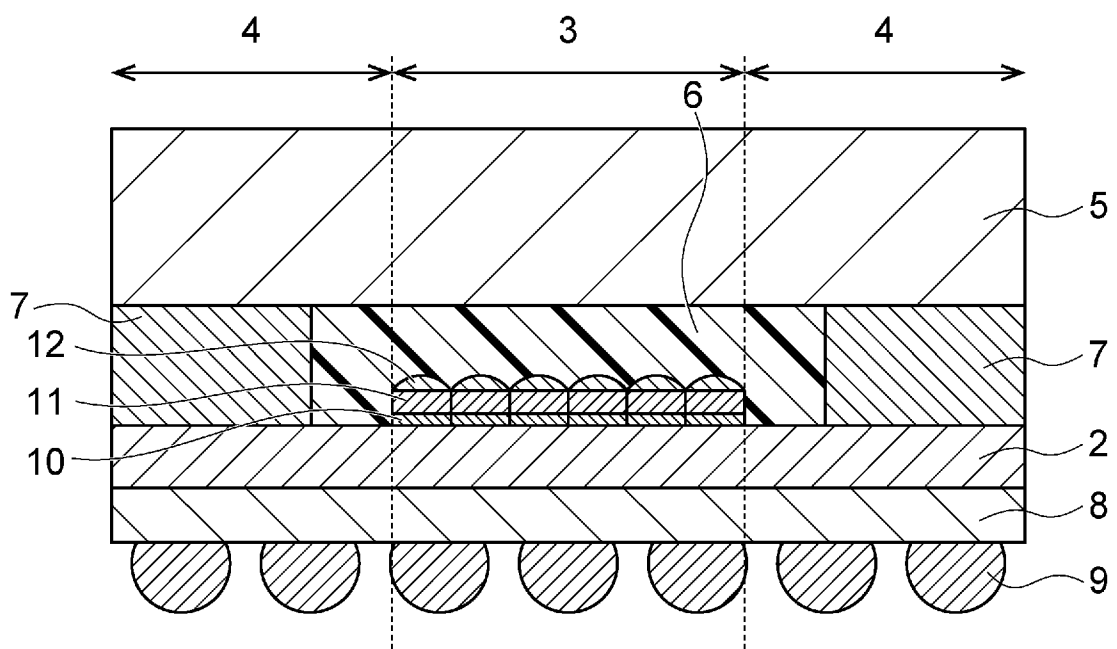
[図3]



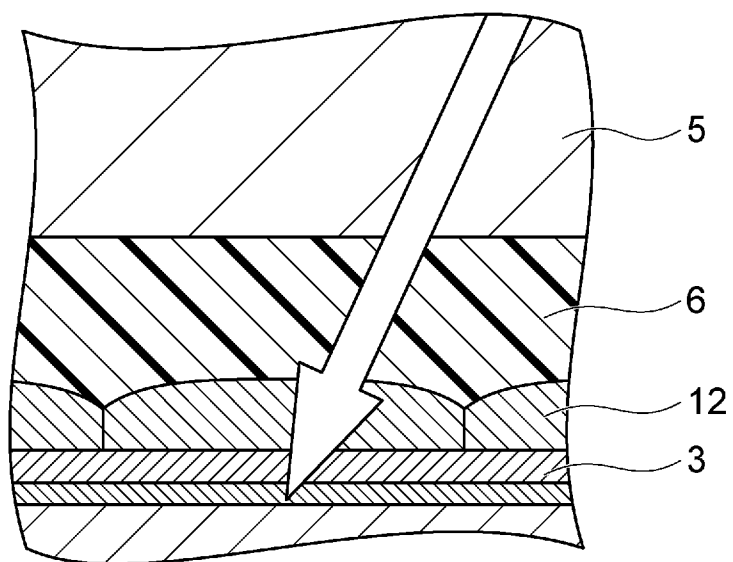
[図4]



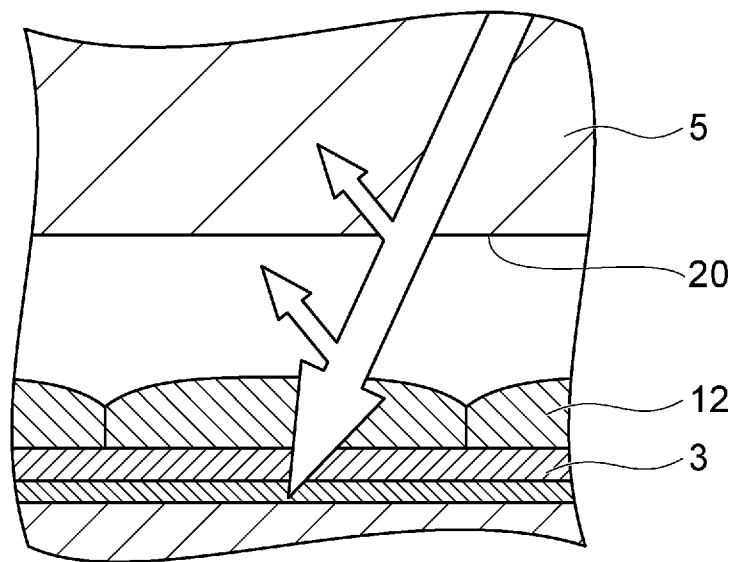
[図5]



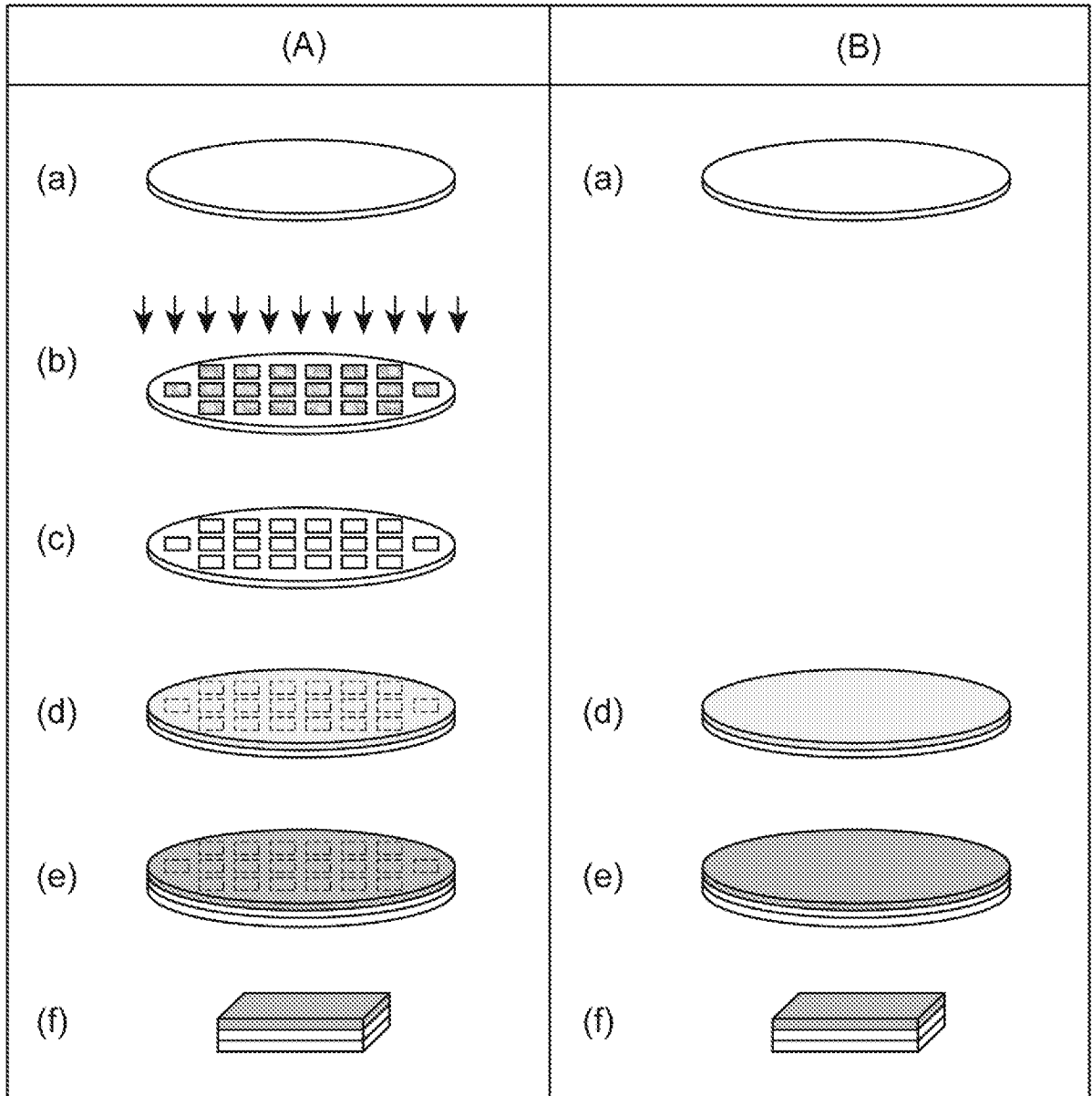
[図6]



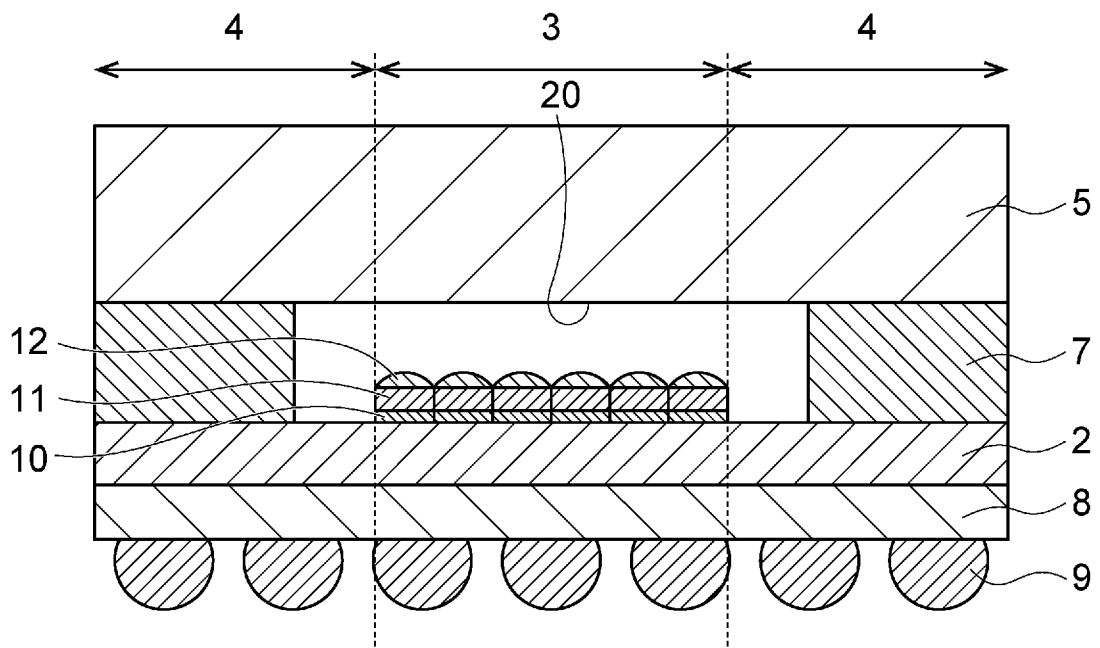
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09J133/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, G02B3/00(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L27/14(2006.01)i</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) <i>C09J1/00-201/10, C08F2/44, C08F265/06, G02B3/00, H01L23/29, H01L23/31, H01L27/14</i>														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2016</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2016</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2016</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016											
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	JP 2009-015309 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 22 January 2009 (22.01.2009), claims; example 6; paragraph [0011] & US 2010/0164126 A1 claims; example 6; paragraph [0022] & WO 2008/146723 A1 & EP 2154205 A1 & CN 101679758 A & KR 10-2010-0022019 A	1-11												
X	JP 2014-156585 A (Cemedine Co., Ltd.), 28 August 2014 (28.08.2014), claims; examples; paragraphs [0035], [0156], [0178] to [0179] & CN 103926795 A & KR 10-2014-0092748 A	1-11												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"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	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"&" document member of the same patent family	"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	
* Special categories of cited documents:	"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													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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													
"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)	"&" document member of the same patent family													
"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														
Date of the actual completion of the international search 28 September 2016 (28.09.16)		Date of mailing of the international search report 11 October 2016 (11.10.16)												
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072060

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-254869 A (Bridgestone Corp.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims; example 2; paragraph [0068] (Family: none)	1-9 10-11
X A	JP 2008-277806 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 13 November 2008 (13.11.2008), claims; examples (Family: none)	1-7, 9 8, 10-11
X A	JP 2013-028733 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 07 February 2013 (07.02.2013), claims; examples 1 to 2, 4; paragraph [0035] (Family: none)	1-7, 9 8, 10-11
A	JP 2013-118230 A (Canon Inc.), 13 June 2013 (13.06.2013), paragraph [0028] & US 2013/0141606 A1 paragraph [0037]	1-11
P, X	WO 2015/115553 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 August 2015 (06.08.2015), claims; examples; paragraph [0096] & TW 201538655 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J133/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, G02B3/00(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L27/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J1/00-201/10, C08F2/44, C08F265/06, G02B3/00, H01L23/29, H01L23/31, H01L27/14

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	JP 2009-015309 A（住友ベークライト株式会社） 2009.01.22 特許請求の範囲、実施例6、[0011] & US 2010/0164126 A1, Claims, Example 6, [0022] & WO 2008/146723 A1 & EP 2154205 A1 & CN 101679758 A & KR 10-2010-0022019 A	1-11

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 28.09.2016	国際調査報告の発送日 11.10.2016
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/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） 牟田 博一 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4Z	3343
--	---	----	------

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
X	JP 2014-156585 A (セメダイン株式会社) 2014.08.28 特許請求の範囲、実施例、[0035], [0156], [0178]-[0179] & CN 103926795 A & KR 10-2014-0092748 A	1-11
X A	JP 2010-254869 A (株式会社ブリヂストン) 2010.11.11 特許請求の範囲、実施例 2、[0068] (ファミリーなし)	1-9 10-11
X A	JP 2008-277806 A (日立化成工業株式会社) 2008.11.13 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7, 9 8, 10-11
X A	JP 2013-028733 A (住友ベークライト株式会社) 2013.02.07 特許請求の範囲、実施例 1-2, 4、[0035] (ファミリーなし)	1-7, 9 8, 10-11
A	JP 2013-118230 A (キヤノン株式会社) 2013.06.13 [0028] & US 2013/0141606 A1, [0037]	1-11
P, X	WO 2015/115553 A1 (日立化成株式会社) 2015.08.06 請求の範囲、実施例、[0096] & TW 201538655 A	1-11