

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-162680  
(P2012-162680A)

(43) 公開日 平成24年8月30日(2012.8.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 7/02 (2006.01)	C09J 7/02 Z	4J004
C09J 179/08 (2006.01)	C09J 179/08	4J040
C09J 163/00 (2006.01)	C09J 163/00	
C09J 201/00 (2006.01)	C09J 201/00	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2011-25403 (P2011-25403)  
(22) 出願日 平成23年2月8日(2011.2.8)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(71) 出願人 000004455  
日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(74) 代理人 100088155  
弁理士 長谷川 芳樹

(74) 代理人 100128381  
弁理士 清水 義憲

(74) 代理人 100169454  
弁理士 平野 裕之

(72) 発明者 滴倉 一行  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内

(72) 発明者 川守 崇司  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内

最終頁に続く

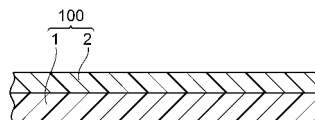
(54) 【発明の名称】 半導体用接着フィルム、接着シート、半導体ウエハ及び半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 良好な薄膜塗工性と基材からの軽はく離性が両立でき、さらに半導体素子と支持部材もしくは半導体素子同士を接合する際には高温接着性に優れる半導体用接着フィルムを提供すること。

【解決手段】 本発明に係る半導体用接着フィルムは、基材(1)と、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂を含有し、表面自由エネルギーが15~25mN/mであり、厚さが10μm以下であり、基材(1)に積層された接着剤層(2)と、を備え、基材(1)と接着剤層(2)とのピール剥離強度が1~50mN/cmである。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材と、

熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂を含有し、表面自由エネルギーが  $15 \sim 25 \text{ mN/m}$  であり、厚さが  $10 \mu\text{m}$  以下であり、前記基材に積層された接着剤層と、を備え、前記基材と前記接着剤層とのピール剥離強度が  $1 \sim 50 \text{ mN/cm}$  である、半導体用接着フィルム。

## 【請求項 2】

前記基材の前記接着剤層と接する面の表面自由エネルギーが  $10 \sim 30 \text{ mN/m}$  である、

10

請求項 1 に記載の半導体用接着フィルム。

## 【請求項 3】

前記熱可塑性樹脂のガラス転移温度が  $80$  以下であり、

前記接着剤層の  $120$  での溶融粘度が  $20000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  以下である、

請求項 1 又は 2 に記載の半導体用接着フィルム。

## 【請求項 4】

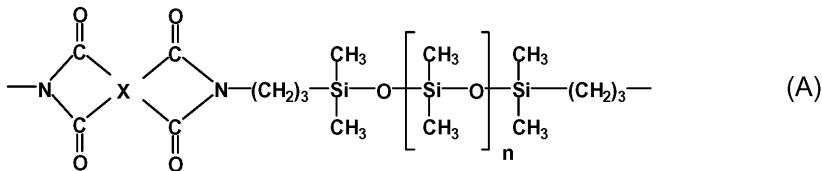
前記熱可塑性樹脂がポリイミド樹脂を含み、

前記ポリイミド樹脂が下記一般式 (A) で示される構造体を少なくとも含む、

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の半導体用接着フィルム。

## 【化 1】

20



[ 式 (A) 中、X は 4 価の有機基であり、n は  $3 \sim 30$  の整数である。 ]

## 【請求項 5】

前記接着剤層の熱硬化後の  $180$  での貯蔵弾性率が  $10 \text{ MPa}$  以上である、

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の半導体用接着フィルム。

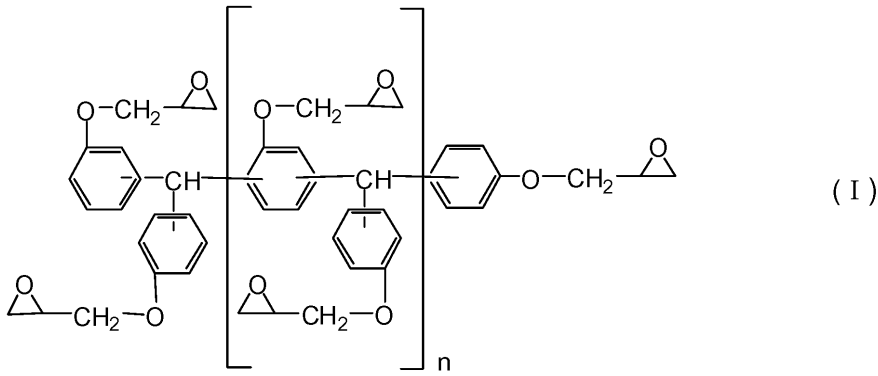
30

## 【請求項 6】

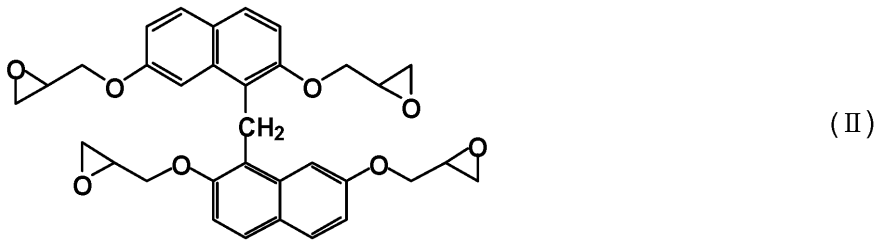
前記接着剤層が、前記熱硬化性樹脂として下記化学式 (I) 又は (II) で示される樹脂を少なくとも含有する、

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の半導体用接着フィルム。

## 【化 2】



10



20

【式 (I) 中、 $n$  は 0 ~ 5 の整数である。】

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の半導体用接着フィルムと、  
前記半導体用接着フィルムの前記接着剤層上に積層されたダイシングシートと、を備える、  
接着シート。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の半導体用接着フィルム又は接着シートがシリコンウエハ上に積層された半導体ウエハ。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の半導体用接着フィルムを用いて接着された半導体素子と半導体搭載用支持部材、及び / 又は、  
前記半導体用接着フィルムを用いて互いに接着された複数の半導体素子、を備える、  
半導体装置。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、半導体用接着フィルム、それを用いた接着シート、半導体ウエハ及び半導体装置に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、半導体素子と半導体素子搭載用支持部材の接合には、銀ペーストが主に使用されていた。しかしながら、近年の半導体素子の大型化、半導体パッケージの小型化・高性能化に伴い、使用される支持部材にも小型化、細密化が要求されるようになってきている。

## 【0003】

こうした要求に対して、銀ペーストでは、ぬれ広がり性、はみ出しや半導体素子の傾きに起因して発生するワイヤボンディング時の不具合、銀ペーストの厚み制御の困難、及び銀ペーストのポイド発生などにより、前記要求に対処しきれなくなっている。そのた

50

め、前記要求に対処するべく、近年、フィルム状の接着剤が使用されるようになってきた（例えば、特許文献 1、特許文献 2 参照）。

【0004】

この半導体用接着フィルムは、個片貼付け方式あるいはウエハ裏面貼付け方式において使用されている。前者の個片貼付け方式の半導体用接着フィルムを用いて半導体装置を製造する場合、まず、リール状の半導体用接着フィルムをカッティングあるいはパンチングによって個片に切り出した後、支持部材に接着し、前記半導体用接着フィルム付き支持部材に、ダイシング工程によって個片化された半導体素子を接合して、半導体素子付き支持部材を作製する。その後、ワイヤボンディング工程、封止工程などを経ることによって半導体装置が得られる（例えば、特許文献 3 参照）。しかし、前記個片貼付け方式の半導体用接着フィルムを用いるためには、半導体用接着フィルムを切り出して支持部材に接着する専用の組立装置が必要であることから、銀ペーストを使用する方法に比べて製造コストが高くなるという問題があった。

10

【0005】

一方、ウエハ裏面貼付け方式の半導体用接着フィルムを用いて半導体装置を製造する場合、まず半導体ウエハの裏面に半導体用接着フィルムの一方の面を貼付け、さらに半導体用接着フィルムの他面にダイシングシートを貼り合わせる。その後、前記ウエハからダイシングによって半導体素子を個片化し、個片化した半導体用接着フィルム付き半導体素子をピックアップし、それを支持部材に接合し、その後のワイヤボンディング、封止などの工程を経ることにより、半導体装置が得られる。このウエハ裏面貼付け方式の半導体用接着フィルムは、半導体用接着フィルム付き半導体素子を支持部材に接合するため、半導体用接着フィルムを個片化する装置を必要とせず、従来の銀ペースト用の組立装置をそのまま、あるいは熱盤を付加するなどの装置の一部を改良することにより使用できる。そのため、半導体用接着フィルムを用いた組立方法の中で製造コストが比較的安く抑えられる方法として注目されている（例えば、特許文献 4 参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 3 - 192178 号公報

【特許文献 2】特開平 4 - 234472 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 17810 号公報

【特許文献 4】特開平 4 - 196246 号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、最近になって、半導体素子の小型薄型化・高性能化に加えて、多機能化が進み、それに伴って複数の半導体素子を積層化した半導体装置が急増している。一方で前記の半導体装置の厚みは薄化の方向に進むことから、半導体用接着フィルムについてもさらなる極薄化が進んでいる。それに伴い、フィルム形成時のピンホールやはじきなどによる歩留まりの低下が大きな課題となっている。このような課題を解決するため、離型処理剤を有していない高表面エネルギー基材を用いると、フィルムが基材からはく離しにくくなるといった問題が発生する。また、熱可塑性樹脂を高分子量化して塗工ワニス粘度を上昇させると、薄膜塗工が困難となったり、得られたフィルムの熱時流動性が損なわれるといった問題が発生する。

40

【0008】

そのため、薄膜形成が可能で、製造工程での歩留まりが向上し製造コストの軽減が図られる接着フィルムが強く求められていた。

【0009】

本発明は、上記した従来技術の問題に鑑み、良好な薄膜塗工性（フィルム形成性）と基材からの軽はく離性が両立でき、さらに半導体素子と支持部材もしくは半導体素子同士を

50

接合する際には高温接着性に優れる半導体用接着フィルム、当該半導体用接着フィルムを用いた接着シート、当該半導体用接着フィルム又は接着シートを用いた半導体ウエハ、及び当該半導体用接着フィルムを用いた半導体装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の解決手段を提供するに至った。

【0011】

本発明の半導体用接着フィルムは、基材(1)と、(A)熱可塑性樹脂及び(B)熱硬化性樹脂を含有し、表面自由エネルギーが $15 \sim 25 \text{ mN/m}$ であり、膜厚が $10 \mu\text{m}$ 以下であり、基材に積層された接着剤層(2)と、を備え、基材(1)と接着剤層(2)とのピール剥離強度(X)が $1 \sim 50 \text{ mN/cm}$ である。

10

【0012】

「表面自由エネルギー」は、例えば、水、グリセリン及びホルムアミドをプローブ液体としてその測定対象面に対する接触角を測定し、DropMaster 500(協和界面科学社製)に搭載の解析ソフト(FAMAS)を用いて酸-塩基法により求めればよい。

【0013】

「基材(1)と接着剤層(2)とのピールはく離強度(X)」は、例えば、以下のようにして測定すればよい。6インチシリコンウエハ(厚さ $400 \mu\text{m}$ )の裏面に対して、幅 $1 \text{ cm}$ 、長さ $4 \text{ cm}$ の短冊状に作製した基材(1)付き接着剤層(2)(接着剤層厚 $10 \mu\text{m}$ )を温度 $50$  で、接着剤層(2)をシリコンウエハ側にしてロールで加圧(線圧 $4 \text{ kgf/cm}$ 、送り速度 $0.5 \text{ m/分}$ )することによりサンプルを作製する。得られたサンプルのシリコンウエハ部分を固定し、基材(1)の端部の一部を接着剤層(2)からはく離させる $90$ 度引張はく離試験を行って得られた値の最大値をピールはく離強度(X)とする。測定装置としては、株式会社東洋精機製作所社製ストログラフE-S(剥離速度 $50 \text{ mm/min}$ 、 $25$ )を使用すればよい。

20

【0014】

本発明の半導体用接着フィルムは、基材(1)を有することによりロール状に加工したときにロール状に加工しやすくなり、ラミネート時の物理的な延伸や温度変化による収縮を抑制でき加熱乾燥時の耐熱性に優れる。基材(1)は、加工時の傷や変形に対する保護材となり、接着剤層(2)を容易にはく離することができる。また、半導体用接着フィルムは、(A)熱可塑性樹脂と、(B)熱硬化性樹脂とを少なくとも含有する接着剤層(2)を有することにより、熱時流動性、耐熱性、熱硬化後の高温接着性を両立することができる。また、接着剤層(2)の表面自由エネルギーが $15 \sim 30 \text{ mN/m}$ であることにより、基材(1)に対する良好なフィルム形成性と易はく離性を両立することができる。また、接着剤層(2)の膜厚を $10 \mu\text{m}$ 以下にすることで半導体装置を小型薄型化・高性能化することが可能となる。

30

【0015】

上記本発明では、基材(1)の前記接着剤層(2)と接する面の表面自由エネルギーが $10 \sim 30 \text{ mN/m}$ であることが好ましい。

40

【0016】

上記本発明では、接着剤層(2)のガラス転移温度が $80$  以下であり、接着剤層(2)の $120$  での溶融粘度が $20000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましい。

【0017】

「 $120$  での溶融粘度」とは、厚さが $10 \mu\text{m}$ の接着剤層を積層してロールで加圧(線圧 $4 \text{ kgf/cm}$ 、送り速度 $0.5 \text{ m/分}$ )することにより作製した厚さ $100 \mu\text{m}$ のサンプルを、粘弾性測定装置ARES(レオメトリックス・サイエンティフィック・エフ・イー(株)製)を用いて測定したときの $120$  における溶融粘度を示す。なお、測定プレートは直径 $20 \text{ mm}$ の平行プレート、測定条件は昇温 $5$  /min、測定温度は $-5$

50

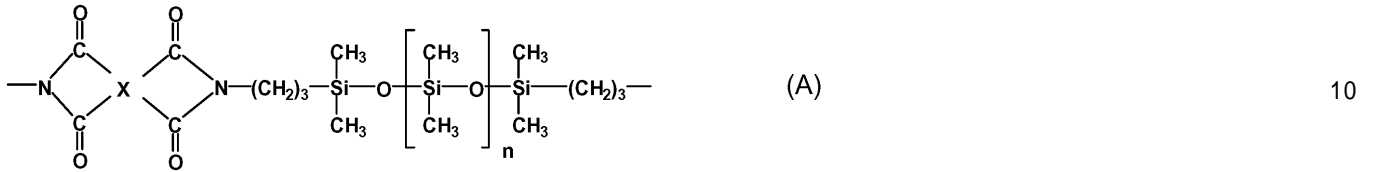
0 ~ 200、周波数は1 Hzとする。

【0018】

上記本発明では、熱時流動性、接着剤層(2)の基材(1)に対するフィルム形成性と易はく離性を両立できる点で、熱可塑性樹脂がポリイミド樹脂を含み、ポリイミド樹脂が下記一般式(A)で示される構造体を少なくとも含むことが好ましい。

【0019】

【化1】



10

式(A)中、Xは4価の有機基であり、nは3~30の整数である。

【0020】

上記本発明ではワイヤボンド性や高温接着性の観点から、接着剤層(2)の熱硬化後の180での貯蔵弾性率が10MPa以上であることが好ましい。

【0021】

「180での貯蔵弾性率」の測定では、厚さが10μmの接着剤層(2)を積層してロールで加圧(線圧4kgf/cm、送り速度0.5m/分)することにより厚さ100μmのサンプルをテフロンシート上に作製し、150で1時間、次いで180で1時間オープンで熱硬化する。得られたサンプルを5mm幅の短冊状に切断し、レオメトリックス社製粘弾性アナライザー「RSA-2」(商品名)を用いて、昇温速度5/min、周波数1Hz、測定温度-50~200の条件で、180での貯蔵弾性率を測定する。

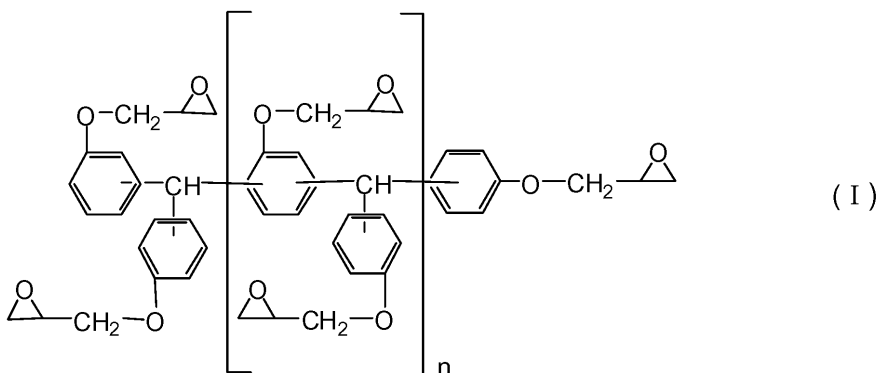
20

【0022】

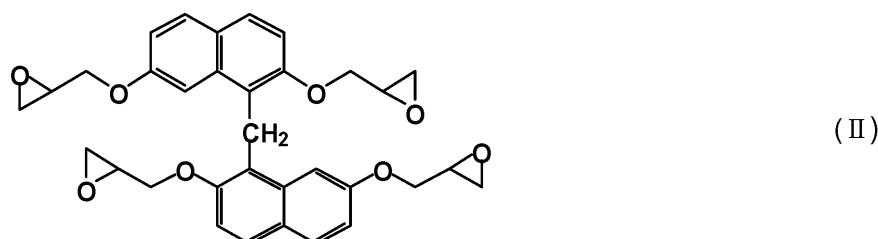
上記本発明では、ワイヤボンド性や高温接着性の観点から、接着剤層(2)が、熱硬化性樹脂として下記化学式(I)又は(II)で表わされる樹脂を少なくとも含有することが好ましい。

【0023】

【化2】



40



50

式 ( I ) 中、 $n$  は 0 ~ 5 の整数である。

【 0 0 2 4 】

本発明に係る接着シートは、上記本発明に係る半導体用接着フィルムと、当該半導体用接着フィルムの接着剤層 ( 2 ) 上に積層されたダイシングシートと、を備える。

【 0 0 2 5 】

本発明に係る半導体ウエハは、上記本発明に係る半導体用接着フィルム又は接着シートがシリコンウエハ上に積層されたものである。

【 0 0 2 6 】

本発明に係る半導体装置は、上記本発明に係る半導体用接着フィルムを用いて接着された半導体素子と半導体搭載用支持部材、及び / 又は、半導体用接着フィルムを用いて互いに接着された複数の半導体素子、を備える。

10

【 発明の効果 】

【 0 0 2 7 】

本発明によれば、良好な薄膜塗工性 ( フィルム形成性 ) と基材からの軽はく離性が両立でき、さらに半導体素子と支持部材もしくは半導体素子同士を接合する際には高温接着性に優れる半導体用接着フィルム、当該半導体用接着フィルムを用いた接着シート、当該半導体用接着フィルム又は接着シートを用いた半導体ウエハ、及び当該半導体用接着フィルムを用いた半導体装置を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 8 】

【 図 1 】 本発明の一実施形態に係る半導体用接着フィルムの模式断面図である。

20

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 9 】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとし、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

【 0 0 3 0 】

( 半導体用接着フィルム )

30

本実施形態の半導体用接着フィルム ( 接着シート ) は、基材 ( 1 ) と、基材 ( 1 ) に積層された接着剤層 ( 2 ) とからなる。接着剤層 ( 2 ) は、( A ) 熱可塑性樹脂と、( B ) 熱硬化性樹脂とを少なくとも含有する。接着剤層 ( 2 ) の表面自由エネルギーは  $15 \sim 25 \text{ mN/m}$  である。接着剤層 ( 2 ) の膜厚は  $10 \mu\text{m}$  以下である。基材 ( 1 ) と接着剤層 ( 2 ) とのピールはく離強度 ( X ) が  $1 \sim 50 \text{ mN/cm}$  である。

【 0 0 3 1 】

基材 ( 1 ) としては、 $25$  での貯蔵弾性率が  $1 \text{ GPa}$  以上であることが好ましい。「 $25$  での貯蔵弾性率」は、基材 ( 1 ) を  $5 \text{ mm}$  幅の短冊状に切断し、レオメトリックス社製粘弾性アナライザー「RSA-2」( 商品名 ) を用いて、昇温速度  $5 / \text{min}$ 、周波数  $1 \text{ Hz}$ 、測定温度  $-50 \sim 100$  の条件で測定したものである。

40

【 0 0 3 2 】

基材 ( 1 ) の接着剤層 ( 2 ) と接する面の表面自由エネルギーは  $10 \sim 30 \text{ mJ/m}^2$  であることが好ましく、 $10 \sim 20 \text{ mJ/m}^2$  であることがより好ましい。表面エネルギーが  $30 \text{ mJ/m}^2$  を上回ると接着剤層の離型が困難となり、 $10 \text{ mJ/m}^2$  を下回ると接着剤層のフィルム形成が困難となる傾向がある。また、基材 ( 1 ) は、半導体用接着フィルムの製造時の加熱、乾燥条件である  $80 \sim 150$  に耐えるものが好ましい。

【 0 0 3 3 】

上記条件を満たす基材 ( 1 ) としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリトリメチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等が挙げられる。これらの基材としてのフィ

50

ルムは2種以上組み合わせで多層フィルムとしてもよい。また、上記表面エネルギーを満たすためには、表面がシリコン系、アクリル系、シリカ系、アルキル系等の離型剤などで処理されたものが好ましい。

【0034】

本実施形態の接着剤層(2)の膜厚は、半導体装置の小型化、低背化の観点から10 $\mu$ m以下であることが好ましく、7 $\mu$ m以下であることがより好ましく、5 $\mu$ m以下であることが最も好ましい。また、接着剤層(2)の膜厚は1 $\mu$ m以上であることが好ましい。1 $\mu$ mを下回ると熱時流動性の付与が困難となり、熱圧着時に空隙が生じる傾向がある。

【0035】

(A)熱可塑性樹脂のガラス転移温度は80以下であることが好ましく、60以下であることがより好ましい。また、接着剤層(2)の120での熔融粘度は20000Pa $\cdot$ s以下であることが好ましく、10000Pa $\cdot$ s以下であることがより好ましい。ガラス転移温度が80を上回るとウエハ裏面にラミネートする際にも80以上の加熱を行う必要があり、ウエハの反りが大きくなる傾向がある。また、120での熔融粘度が20000Pa $\cdot$ sを上回ると、熱圧着時に空隙が生成しやすくなり半導体装置の信頼性を低下させたり、特に接着剤層7 $\mu$ m以下の場合には熱圧着が困難となったりする傾向がある。熱圧着温度を高温化させると他の部材に対する熱的ダメージが増大したり、半導体装置製造に要するエネルギーが増大したりする傾向がある。

10

【0036】

半導体用接着フィルムのウエハ裏面への貼り付け温度は、半導体ウエハの反りを抑えるという観点から、20~150であることが好ましく、40~80であることがより好ましい。上記温度での貼り付けを可能にするためには、接着剤層(2)のガラス点に温度Tgを20~80にすることが好ましい。Tgが-20未満であると、Bステージ状態でのフィルム表面のタック性が強くなり過ぎて、取り扱い性が良好でなくなる傾向がある。

20

【0037】

本実施形態の接着剤層(2)を熱硬化した後の180での貯蔵弾性率は10MPa以上であることが好ましく、20MPa以上であることがより好ましく、50MPa以上であることが最も好ましい。180での貯蔵弾性率が10MPaを下回ると、高温接着性が低下して信頼性が低下したり、ワイヤボンド時にチップが保持できなくなったりする傾向がある。

30

【0038】

(A)熱可塑性樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンイミド樹脂、ポリウレタンアミドイミド樹脂、シロキサンポリアミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂、これらの共重合体、これらの前駆体(ポリアミド酸等)の他、ポリベンゾオキサゾール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、重量平均分子量が1万~100万の(メタ)アクリル共重合体、ノボラック樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせで用いることができる。また、これらの樹脂の主鎖及び/又は側鎖に、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール基、カルボキシル基及び/又は水酸基が付与されたものであってもよい。高温接着性、耐熱性及びフィルム形成性の観点から、接着剤層(2)は、熱可塑性樹脂として、ポリアミド樹脂を含むことが好ましい。

40

【0039】

ポリアミド樹脂としては、イミド骨格を有する樹脂であれば特に制限はなく、ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンイミド樹脂、ポリウレタンアミドイミド樹脂、シロキサンポリアミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂、これらの共重合体の他、イミド基を有する(メタ)ア

50

クリル共重合体を用いてよい。

【0040】

基材(1)に対する良好なフィルム形成性と易はく離性を両立するため、(A)熱可塑性樹脂はシリコン骨格を有することが好ましい。

【0041】

(A)熱可塑性樹脂としては、特に限定はしないが、例えばジメチルホルムアミド、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ジオキサン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、及びN-メチル-ピロリジノンのいずれかから選択される溶媒に溶解しフィルムを形成できる樹脂を用いることが好ましい。

10

【0042】

本実施形態に用いられる(A)熱可塑性樹脂のTgは80以下であることが好ましく、60以下であることが最も好ましい。このTgが80を超える場合、接着剤層(2)を被着体(半導体ウエハ)に貼り合わせる際に80以上の高温を要し、半導体ウエハに反りが発生しやすくなる傾向がある。

【0043】

ここで、「Tg」とは、(A)熱可塑性樹脂をフィルム化したときの主分散ピーク温度を意味する。レオメトリックス社製粘弾性アナライザー「RSA-2」(商品名)を用いて、フィルム厚100 $\mu$ m、昇温速度5/min、周波数1Hz、測定温度-50~200の条件で測定し、Tg付近のtan $\delta$ ピーク温度を主分散ピーク温度とする。

20

【0044】

(A)熱可塑性樹脂の重量平均分子量は、10000~500000の範囲内で制御されていることが好ましく、低温貼付性及び熱圧着性と高温接着性とを高度に両立できる点で20000~200000であることがより好ましい。重量平均分子量が上記範囲内にあると、接着剤層(2)の強度、可とう性が良好となるため良好なフィルム形成性が得られる。また、熱時流動性が良好となるため、基板表面の配線段差(凹凸)に対する良好な埋込性を確保することが可能となる。上記重量平均分子量が10000未満であると、フィルム形成性が十分でなくなったり、接着剤層(2)が破断しやすくなったりする傾向がある。一方、上記重量平均分子量が500000を超えると、熱時流動性及び上記埋込性が十分でなくなる傾向がある。ここで、「重量平均分子量」とは、島津製作所社製高速液体クロマトグラフィー「C-R4A」(商品名)を用いて、溶媒にジメチルホルムアミドを用いてポリスチレン換算で測定したときの重量平均分子量を意味する。

30

【0045】

(A)熱可塑性樹脂として用いるポリイミド樹脂は、例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを公知の方法で縮合反応させて得ることができる。すなわち、有機溶媒中で、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを等モルで、又は、必要に応じてテトラカルボン酸二無水物の合計1.0molに対して、ジアミンの合計を好ましくは0.5~2.0mol、より好ましくは0.8~1.0molの範囲で組成比を調整(各成分の添加順序は任意)し、反応温度80以下、好ましくは0~60で付加反応させる。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇し、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸が生成する。なお、樹脂組成物の諸特性の低下を抑えるため、上記のテトラカルボン酸二無水物は無水酢酸で再結晶精製処理したものであることが好ましい。

40

【0046】

上記縮合反応におけるテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの組成比については、テトラカルボン酸二無水物の合計1.0molに対して、ジアミンの合計が2.0molを超えると、得られるポリイミド樹脂に、アミン末端のポリイミドオリゴマーの量が多くなる傾向があり、ポリイミド樹脂の重量平均分子量が低くなり、樹脂組成物の耐熱性を含む種々の特性が十分でなくなる傾向がある。一方、テトラカルボン酸二無水物の合計1.0molに対してジアミンの合計が0.5mol未満であると、酸末端のポリイミド樹脂オリゴマーの量が多くなる傾向があり、ポリイミド樹脂の重量平均分子量が低くなり、樹脂

50

組成物の耐熱性を含む種々の特性が十分でなくなる傾向がある。

【 0 0 4 7 】

ポリイミド樹脂は、上記反応物（ポリアミド酸）を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は、加熱処理する熱閉環法、脱水剤を使用する化学閉環法等で行うことができる。

【 0 0 4 8 】

ポリイミド樹脂の原料として用いられるテトラカルボン酸二無水物としては特に制限は無く、例えば、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, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、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、1, 1 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3, 3', 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6 - ナфтаレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナфтаレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナфтаレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - ナфтаレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6 - ジクロロナфтаレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、2, 7 - ジクロロナфтаレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - テトラクロロナфтаレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン - 1, 8, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物、ピラジン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、チオフェン - 2, 3, 5, 6 - 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、3, 4, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1, 4 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニルジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1, 3 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p - フェニレンビス(トリメリート無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナфтаレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、4, 8 - ジメチル - 1, 2, 3, 5, 6, 7 - ヘキサヒドロナфтаレン - 1, 2, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン - 2, 3, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ - ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン - 2, 3 - ジカルボン酸二無水物、ビシクロ - [2, 2, 2] - オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、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[4 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル)フェニル]プロパン二無水物、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、2, 2 - ビス[4 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4 - ビス(2 - ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、1, 3 - ビス(2 - ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフリル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン - 2, 3, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物を用いることができ、フィルム形成性、ガラス転移温度、シリ

10

20

30

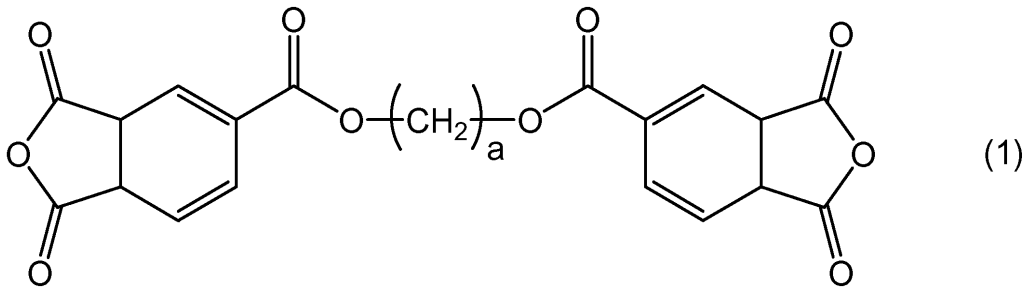
40

50

コンウエ八との密着性の観点から下記一般式(1)で表されるテトラカルボン酸二無水物等が好ましく用いられる。下記一般式(1)中、aは2~20の整数を示す。

【0049】

【化3】



10

【0050】

上記一般式(1)で表されるテトラカルボン酸二無水物は、例えば、無水トリメリット酸モノクロライド及び対応するジオールから合成することができ、具体的には1,2-(エチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,3-(トリメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,4-(テトラメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,5-(ペンタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,6-(ヘキサメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,7-(ヘプタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,8-(オクタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,9-(ノナメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,10-(デカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,12-(ドデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,16-(ヘキサデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,18-(オクタデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)等が挙げられる。

20

【0051】

以上のようなテトラカルボン酸二無水物は、1種を単独で又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。

【0052】

上記ポリイミド樹脂の原料として用いられるその他のジアミンとしては、特に制限はなく、例えば、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、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、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、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エーテルメタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジイソプロピルフェニル)メタン、3,3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3,4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4,4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、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、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルケトン、3,4'-ジアミノジフェニルケトン、4,4'-ジアミノジフェニルケトン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2,2'-(3,4'-ジアミノジフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-(3,4'-ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,3'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3,4'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4,4'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、2,2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(3-アミノ

30

40

50

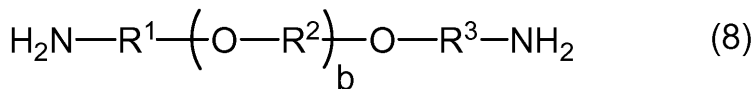
フェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-アミノエノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-アミノエノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-アミノエノキシ)フェニル)スルフォン、ビス(4-(4-アミノエノキシ)フェニル)スルフォン、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,5-ジアミノ安息香酸等の芳香族ジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、下記一般式(8)で表される脂肪族エーテルジアミン、下記一般式(9)で表されるシロキサジアミン等が挙げられる。

【0053】

上記ジアミンの中でも、他成分との相溶性、有機溶剤可溶性を付与する点で、下記一般式(8)で表される脂肪族エーテルジアミンが好ましく、エチレングリコール及び/又はプロピレングリコール系ジアミンがより好ましい。上記脂肪族エーテルジアミンはジアミン全体の10~80モル%含有することが好ましい。下記一般式(8)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は各々独立に、炭素数1~10のアルキレン基を示し、 $b$ は2~80の整数を示す。

【0054】

【化4】



【0055】

このような脂肪族エーテルジアミンとして具体的には、サンテクノケミカル(株)製ジェファミンD-230、D-400、D-2000、D-4000、ED-600、ED-900、ED-2000、EDR-148、BASF(製)ポリエーテルアミンD-230、D-400、D-2000等のポリオキシアルキレンジアミン等の脂肪族ジアミンが挙げられる。これらのジアミンは、全ジアミンの1~80モル%であることが好ましく、他配合成分との相溶性、また低温貼付性及び熱圧着性と高温接着性とを高度に両立できる点で5~60モル%であることがより好ましい。この量が1モル%未満であると、高温接着性、熱時流動性の付与が困難になる傾向にあり、一方、80モル%を超えると、ポリアミド樹脂のTgが低くなり過ぎて、フィルムの自己支持性が損なわれる傾向にある。

【0056】

また、上記ジアミンとしては、基材(1)に対する良好なフィルム形成性と易はく離性を両立できる点で、下記一般式(9)で表されるシロキサジアミンを含有することが好ましい。下記一般式(9)中、 $R^4$ 及び $R^9$ は各々独立に、炭素数1~5のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は各々独立に、炭素数1~5のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、 $d$ は3~30の整数を示す。上記ジアミンは、全ジアミンの1~50モル%とすることが好ましく、3~30モル%とすることがより好ましく、5~20モル%とすることが最も好ましい。シロキサジアミン(9)の量が1モル%を下回るとその効果が低下する傾向があり、50モル%を上回ると他成分との相溶性や熱圧着性が低下したり、熱硬化後の180 貯蔵弾性率が低くなるためワイヤボンド性が低下したり、高温接着性が低下し信頼性が損なわれる傾向がある。

【0057】

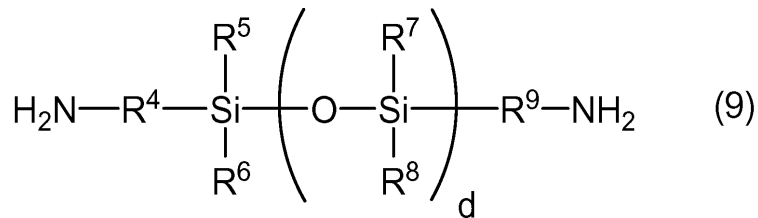
10

20

30

40

【化5】



【0058】

上記一般式(9)中、dは3~30であることが好ましく、5~20であることがより好ましい。dが3以下となるとポリイミド樹脂の表面エネルギーを低下させる効果が低くなる。また、dが30を上回るとポリイミド樹脂のガラス転移温度が制御しにくくなったり、他の配合成分との相溶性が低下してワニス安定性が損なわれる傾向がある。

10

【0059】

上述したジアミンは、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。

【0060】

本実施形態の(A)ポリイミド樹脂としては、ジアミン成分として上記一般式(8)で表される脂肪族エーテルジアミンとシロキサジアミン(9)を併用し、ガラス転移温度を20~60としたポリイミド樹脂が最も好ましく用いられる。

20

【0061】

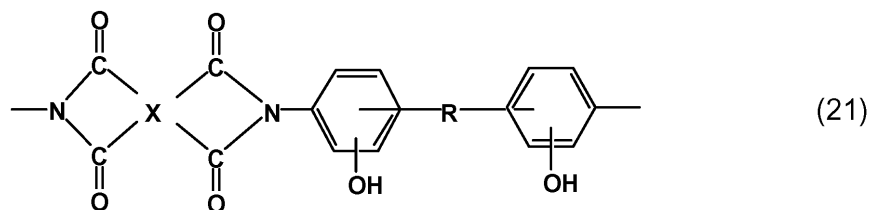
また、上記ポリイミド樹脂は、1種を単独で又は必要に応じて2種以上を混合(ブレンド)して用いることができる。

【0062】

また、ポリイミド樹脂は下記一般式(21)で示されるように、側鎖にフェノール性水酸基を導入することができる。フェノール性水酸基を有するポリイミド樹脂を用いることで接着フィルムを熱硬化した後の180 弾性率及び260 接着強度を向上することができる。

【0063】

【化6】



30

式(21)中、Rは、単結合、又は、2価の有機基を示し、Xは4価の有機基を表す。

【0064】

上記2価の有機基としては、例えば、炭素数1~30の2価の炭化水素基、又は、ハロゲン原子によって水素の一部若しくは全部が置換されている炭素数1~30の2価の炭化水素基、-(C=O)-、SO<sub>2</sub>-、-O-、-S-、NH-(C=O)-、(C=O)-O-、(Ph)<sub>n</sub>、(Ph-OH)<sub>n</sub>などが挙げられる。ここでPhはベンゼン環を示し、nは1~20の整数を示す。

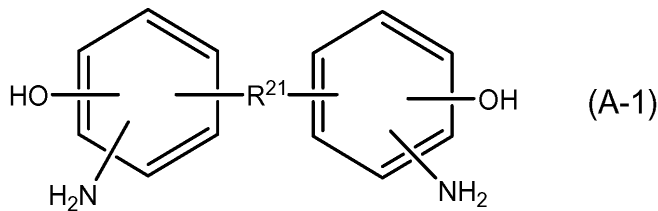
40

【0065】

フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂を得るために、下記一般式(A-1)で示されるジアミンを使用することができる。

【0066】

## 【化7】



式(A-1)中、 $R^{21}$ は、単結合、又は、2価の有機基を示す。

## 【0067】

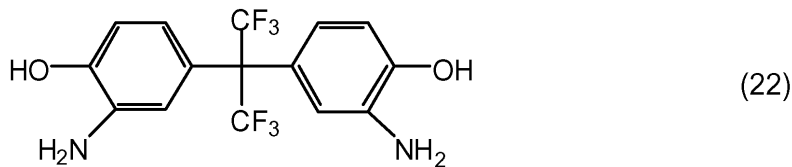
上記2価の有機基としては、例えば、炭素数1~30の2価の炭化水素基、又は、ハロゲン原子によって水素の一部若しくは全部が置換されている炭素数1~30の2価の炭化水素基、 $-(C=O)-$ 、 $SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $NH-(C=O)-$ 、 $(C=O)-O-$ 、 $(Ph)_n$ 、 $(Ph-OH)_n$ などが挙げられる。ここでPhはベンゼン環を示し、 $n$ は1~20の整数を示す。

## 【0068】

上記 $R^{21}$ は、ポリイミド樹脂の溶解性の観点から、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ が好ましく用いることができる。本実施形態においては、上記フェノール性水酸基を有するジアミンが、下記式(22)で表される、フルオロアルキル基を有するジフェノールジアミンを含むことが好ましい。ポリイミド鎖にフルオロアルキル基が導入されることによって、ポリイミド樹脂の溶剤及び他成分に対する溶解性が向上する。

## 【0069】

## 【化8】



## 【0070】

上記ポリイミド樹脂の合成時に、単官能酸無水物及び/又は単官能アミンを縮合反応液に投入することにより、ポリマー末端に酸無水物又はジアミン以外の官能基を導入することができる。また、これにより、保存安定性及び熱圧着性を向上させることができる。酸無水物又はジアミン以外の官能基としては、特に限定はしないが、高温接着性を向上させる点で、カルボキシル基やフェノール性水酸基が好ましい。また、良好なフィルム形成性と基材(1)のはく離性を両立できる点で、シロキサン骨格等を有する化合物も好ましく用いられる。

## 【0071】

(A)熱可塑性樹脂の含有量は、樹脂組成物の固形分全量を基準として5~90質量%であることが好ましく、20~80質量%であることがより好ましい。この含有量が5質量%未満であるとフィルム形成性が十分でなくなる傾向があり、90質量%を超えると接着性が十分でなくなる傾向がある。

## 【0072】

本実施形態の接着剤層(2)は(B)熱硬化性樹脂を含有する。熱硬化性樹脂としては、分子内に少なくとも2個以上のエポキシ基を含むものが好ましく、熱圧着性や硬化性、硬化物特性の点から、フェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂がより好ましい。このような樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型(又はAD型、S型、F型)のグリシジルエーテル、水添加ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、エチレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、プロピレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリ

10

20

30

40

50

シジルエーテル、ナフタレン樹脂のグリシジルエーテル、3官能型（又は4官能型）のグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂のグリシジルエーテル、ダイマー酸のグリシジルエステル、3官能型（又は4官能型）のグリシジルアミン、ナフタレン樹脂のグリシジルアミン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0073】

また、エポキシ樹脂としては、不純物イオンである、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ハロゲンイオン、特に塩素イオンや加水分解性塩素等を300ppm以下に低減した高純度品を用いることが、エレクトロマイグレーション防止や金属導体回路の腐食防止の観点から好ましい。

【0074】

エポキシ樹脂の含有量は、(A)熱可塑性樹脂100質量部に対して30~300質量部であることが好ましく、50~200質量部であることがより好ましい。この含有量が300質量部を超えると、基材(1)に対するフィルム形成性や易はく離性が低下する傾向がある。一方、上記含有量が30質量部未満であると、十分な熱圧着性及び高温接着性が得られなくなる傾向がある。

【0075】

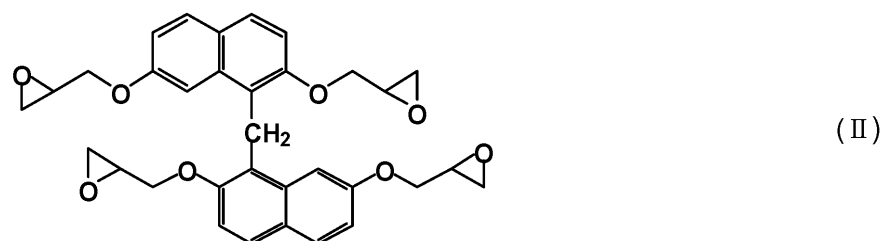
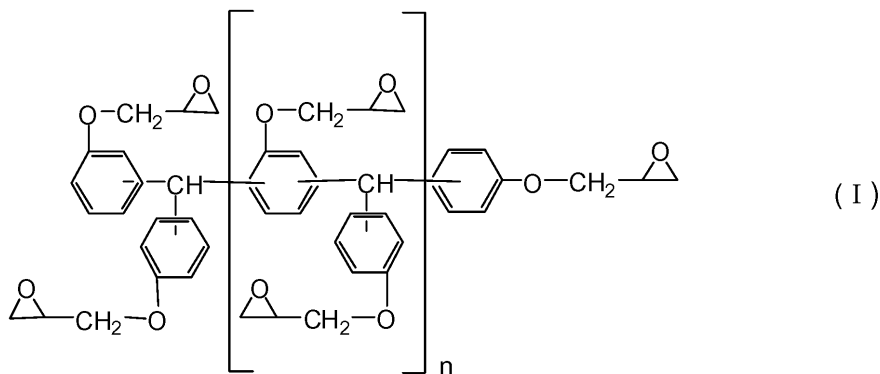
本実施形態の(B)熱硬化性樹脂としては、(B1)固形状エポキシ樹脂と(B2)液状エポキシ樹脂とをともに含むことが好ましい。

【0076】

(B1)固形エポキシ樹脂としては、特に限定はしないが例えば、ビスフェノールA型（又はAD型、S型、F型）のグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン樹脂のグリシジルエーテル、3官能型（又は4官能型）のグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂のグリシジルエーテル、等が挙げられ、高温接着性、硬化後の180貯蔵弾性率を高度に満足できる点で、下記構造(I)又は(II)で示されるエポキシ樹脂を用いることが最も好ましい。

【0077】

【化9】



式(I)中、nは0~5の整数である。

10

20

30

40

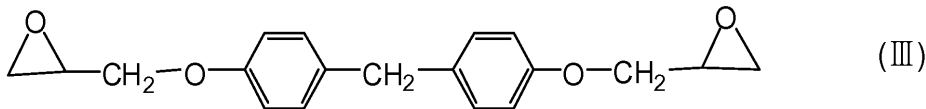
50

## 【0078】

(B1) 液状エポキシ樹脂としては、特に限定はしないが例えば、ビスフェノールA型（又はAD型、S型、F型）のグリシジルエーテル、水添加ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、エチレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、プロピレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、ナフタレン樹脂のグリシジルエーテル、3官能型（又は4官能型）のグリシジリアミン等が挙げられ、シリコンウエハとの密着性、高温接着性、硬化後の180 貯蔵弾性率を高度に満足できる点で、下記構造(III)で示されるエポキシ樹脂を用いることが最も好ましい。

## 【0079】

## 【化10】



## 【0080】

硬化剤としては、例えば、フェノール系化合物、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド、脂肪族酸無水物、脂環族酸無水物、芳香族酸無水物、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド、三フッ化ホウ素アミン錯体、イミダゾール類、第3級アミン等が挙げられる。これらの中でもフェノール系化合物が好ましく、分子中に少なくとも2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物がより好ましい。このような化合物としては、例えばフェノールノボラック、クレゾールノボラック、*t*-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾールノボラック、ジシクロペンタジエンフェノールノボラック、キシリレン変性フェノールノボラック、ナフトール系化合物、トリスフェノール系化合物、テトラキスフェノールノボラック、ビスフェノールAノボラック、ポリ-*p*-ビニルフェノール、フェノールアララルキル樹脂等が挙げられる。これらの中でも、数平均分子量が400~4000の範囲内のものが好ましい。

## 【0081】

本実施形態の接着剤層(2)は、(C)硬化促進剤を含有することが好ましい。(C)硬化促進剤としては、加熱によってエポキシの硬化/重合を促進する硬化促進剤を含有させるものであり、例えば、イミダゾール類、ジシアンジアミド誘導体、ジカルボン酸ジヒドラジド、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、2-エチル-4-メチルイミダゾール-テトラフェニルボレート、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7-テトラフェニルボレート等が挙げられる。組成物における硬化促進剤の含有量は、エポキシ樹脂100質量部に対して0.01~50質量部が好ましい。

## 【0082】

(C)硬化促進剤としては、フィルム塗工時の反応の抑制と保存安定性の観点から、融点が30 以上のイミダゾール類であることが好ましく、融点が100 以上であることが最も好ましい。このようなイミダゾール類としては、特に限定はしないが、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールなどが挙げられる。

## 【0083】

上記(C)硬化促進剤は薄膜フィルム形成時の凹凸を抑制するため、5 μm以下に粉碎したものをを用いることが好ましい。

## 【0084】

本実施形態の接着剤層(2)は放射線重合性化合物を添加することもできる。放射線重合性化合物としては、エチレン性不飽和基を有する化合物が挙げられ、エチレン性不飽和

10

20

30

40

50

基としては、ビニル基、アリル基、プロパギル基、ブテニル基、エチニル基、フェニルエチニル基、マレイミド基、ナジイミド基、(メタ)アクリル基などが挙げられ、反応性の観点から、(メタ)アクリル基が好ましい。中でも、ウレタンアクリレート及びメタクリレート、イソシアヌル酸ジノトリアクリレート及びメタクリレートや2-(1,2-シクロヘキサカルボキシイミド)エチルアクリレートなどのイミド基含有単官能(メタ)アクリレートは硬化後の密着性や高接着性を十分に付与できる点で好ましい。

#### 【0085】

本実施形態の接着剤層(2)はピックアップ性を向上させるために光開始剤を添加することもできる。光開始剤としては、感度向上の点から、波長365nmの光に対する分子吸光係数が100ml/g・cm以上であるものが好ましく、200ml/g・cm以上であるものがより好ましく、400ml/g・cm以上であるものがさらに好ましく、1000ml/g・cm以上であるものが最も好ましい。なお、分子吸光係数は、サンプルの0.001質量%アセトニトリル溶液を調製し、この溶液について分光光度計(日立ハイテクノロジーズ社製、「U-3310」(商品名))を用いて吸光度を測定することにより求められる。

#### 【0086】

このような光開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン、オキシフェニルアセチックアシッド2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]エチルエステル、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)-ブタン-1-オン、2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1,2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパノン-1,2,4-ジエチルチオキサントン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-フェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2,4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、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等のビスアシルフォスフィンオキサイドやマレイミドを有する化合物などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0087】

さらに、本実施形態においては、フィラーを使用することもできる。前記フィラーとしては、例えば、銀粉、金粉、銅粉、ニッケル粉等の金属フィラー、アルミナ、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、結晶性シリカ、非晶性シリカ、窒化ホウ素、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック等の無機フィラー、カーボン、ゴム系フィラー等の有機フィラー等が挙げられ、種類・形状等にかかわらず特に制限なく使用することができる。

## 【0088】

上記フィラーは所望する機能に応じて使い分けることができる。例えば、金属フィラーは、接着剤組成物に導電性、熱伝導性、チキソ性等を付与する目的で添加され、非金属無機フィラーは、接着剤層に熱伝導性、低熱膨張性、低吸湿性等を付与する目的で添加され、有機フィラーは接着剤層に靱性等を付与する目的で添加される。これら金属フィラー、無機フィラー又は有機フィラーは、単独で又は二種類以上を組み合わせる使用することができる。中でも、半導体装置用接着材料に求められる、導電性、熱伝導性、低吸湿特性、絶縁性等を付与できる点で、金属フィラー、無機フィラー、又は絶縁性のフィラーが好ましく、無機フィラー、又は絶縁性フィラーの中では、樹脂ワニスに対する分散性が良好かつ、熱時の高い接着力を付与できる点で窒化ホウ素がより好ましい。

10

## 【0089】

上記フィラーの平均粒子径は10 $\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径は25 $\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒子径が5 $\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径が20 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均粒子径が10 $\mu\text{m}$ を超え、かつ最大粒子径が25 $\mu\text{m}$ を超えると、破壊靱性向上の効果が得られない傾向がある。下限は特に制限はないが、通常、どちらも0.01 $\mu\text{m}$ である。

## 【0090】

上記フィラーの中でも、溶剤への分散性や他の樹脂成分との相溶性、高温接着性の観点から、シリカフィラーが好適に用いられ、エポキシ系、アクリレート系、フェニル系にシランカップリング剤処理されたシリカフィラーが最も好ましく用いられる。

## 【0091】

上記フィラーは、平均粒子径10 $\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径は25 $\mu\text{m}$ 以下の両方を満たすことが好ましい。最大粒子径が25 $\mu\text{m}$ 以下であるが平均粒子径が10 $\mu\text{m}$ を超えるフィラーを使用すると、高い接着強度が得られない傾向がある。また、平均粒子径は10 $\mu\text{m}$ 以下であるが最大粒子径が25 $\mu\text{m}$ を超えるフィラーを使用すると、粒径分布が広くなり接着強度にばらつきが出やすくなる。また、本実施形態において、接着剤組成物を薄膜フィルム状に加工して使用する際、表面が粗くなり接着力が低下する傾向がある。

20

## 【0092】

上記フィラーの平均粒子径及び最大粒子径の測定方法としては、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、200個程度のフィラーの粒径を測定する方法等が挙げられる。SEMを用いた測定方法としては、例えば、接着剤層を用いて半導体素子と半導体搭載用支持部材とを接着した後、加熱硬化(好ましくは150~200で1~10時間)させたサンプルを作製し、このサンプルの中心部分を切断して、その断面をSEMで観察する方法等が挙げられる。このとき、前述のフィラーの存在確率が全フィラーの80%以上であることが好ましい。

30

## 【0093】

上記フィラーの使用量は、付与する特性、又は機能に応じて決められるが、樹脂成分とフィラーの合計に対して1~50体積%、好ましくは2~40体積%、さらに好ましくは5~30体積%である。フィラーを増量させることにより、高弾性率化が図れ、ダイシング性(ダイサー刃による切断性)、ワイヤボンディング性(超音波効率)、熱時の接着強度を有効に向上できる。フィラーを必要以上に増量させると、本実施形態の特徴である低温貼付性及び被着体との界面接着性が損なわれ、耐リフロー性を含む信頼性の低下を招くため、フィラーの使用量は上記の範囲内に収めることが好ましい。求められる特性のバランスをとるべく、最適フィラー含量を決定する。フィラーを用いた場合の混合・混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル等の分散機を適宜、組み合わせを行うことができる。

40

## 【0094】

本実施形態の接着剤組成物には、異種材料間の界面結合を良くするために、各種カップリング剤を添加することもできる。カップリング剤としては、例えば、シラン系、チタン系、アルミニウム系等が挙げられ、中でも効果が高い点で、シラン系カップリング剤が好ましい。上記カップリング剤の使用量は、その効果や耐熱性及びコストの面から、(A)

50

熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、0.01 ~ 20 重量部とするのが好ましい。

【0095】

本実施形態の接着剤組成物には、イオン性不純物を吸着して、吸湿時の絶縁信頼性を良くするために、さらにイオン捕捉剤を添加することもできる。このようなイオン捕捉剤としては、特に制限はなく、例えば、トリアジンチオール化合物、ビスフェノール系還元剤等の銅がイオン化して溶け出すのを防止するため銅害防止剤として知られる化合物、ジルコニウム系、アンチモンビスマス系マグネシウムアルミニウム化合物等の無機イオン吸着剤などが挙げられる。上記イオン捕捉剤の使用量は、添加による効果や耐熱性、コスト等の点から、上記ポリマー重量部に対して、0.01 ~ 10 重量部が好ましい。

【0096】

本実施形態において、接着剤層には、適宜、軟化剤、老化防止剤、着色剤、難燃剤、テルペン系樹脂等の粘着付与剤、熱可塑性高分子成分を添加しても良い。接着性向上、硬化時の応力緩和性を付与するため用いられる熱可塑性高分子成分としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、キシレン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、アクリルゴム等が挙げられる。これら高分子成分は、分子量が5,000 ~ 500,000のものが好ましい。

【0097】

本実施形態において基材に積層された接着剤層を他の基材(3)に転写して使用することもできる。このとき使用される基材(3)は25 での貯蔵弾性率が50 ~ 1000 MPaである基材であることが好ましく、基材(3)上に粘着剤層が形成されていても良い。

【0098】

基材(3)と接着剤層とのピールはく離強度は20 ~ 300 mN/cmであることが好ましく、30 ~ 200 mN/cmであることがより好ましい。

【0099】

基材(3)上に粘着剤層を有しない場合、基材(3)の接着剤層と接する面の表面自由エネルギーは25 ~ 45 mN/mであることが好ましく、30 ~ 45 mN/mであることが最も好ましい。上記範囲の表面エネルギーを有する基材(3)としては、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの極性基材、ポリエチレンやポリプロピレンなどの低極性基材にウレタン系、アクリル系、ブタジエン系、ニトリル系などのゴム成分を配合したものの、ポリエチレンやポリプロピレンなどの低極性基材をコロナ処理したものが挙げられる。上記表面自由エネルギーが25 mN/mを下回ると接着剤層との密着性が低下し、転写不良により製造歩留まりが低下したり、ダイシング時に半導体チップが飛散したりする傾向がある。また、45 mN/mを上回ると接着剤層との密着性が上昇してピックアップ性が損なわれる傾向がある。また、保存安定性やピックアップ性の観点から、接着剤層と接する面にはコロナ処理を行わないことが好ましい。

【0100】

上記基材(3)としては、エステル骨格を有するポリマーを少なくとも有することが好ましい。エステル骨格を有するポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートの他に、テレフタル酸の代わりに脂肪族カルボン酸を併用したポリエステルや、長鎖脂肪族ジオールを併用したポリエステルなどの主鎖にエステル骨格を有するポリエステルが挙げられる。また、エチレン-酢酸ビニル共重合体やポリメタクリル酸メチルなどの側鎖にエステル基を有するポリマーが挙げられる。

【0101】

前記エステル基を有するポリマーは、ポリエチレンやポリプロピレンなどの低表面エネルギー基材に含有させることもでき、所望の表面エネルギーとエキスパンド性を両立することができる。

【0102】

前記基材(3)は、下記一般式(23)で表されるポリブチレンテレフタレート骨格を

10

20

30

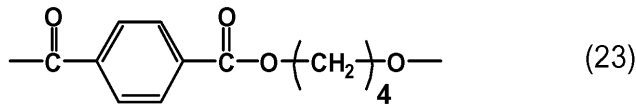
40

50

有するポリマーを少なくとも含有することが好ましい。前記ポリマーを適用することで接着剤との密着に必要な高い表面エネルギーとピックアップ時に必要なエキスパンド性を高度に両立することができる。

【0103】

【化11】



【0104】

また基材(3)は、エチレン酢酸ビニル共重合体を少なくとも含有することが好ましい。 10

【0105】

本実施形態の接着フィルムは、IC、LSI等の半導体素子と、42アロイリードフレーム、銅リードフレーム等のリードフレーム；ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂等のプラスチックフィルム；ガラス不織布等基材にポリイミド樹脂、エポキシ樹脂等のプラスチックを含浸、硬化させたもの；アルミナ等のセラミックス等の半導体搭載用支持部材等の被着体とを貼り合わせるためのダイボンディング用接着材料として用いることができる。中でも、表面に有機レジスト層を具備してなる有機基板、表面に配線有する有機基板等の表面に凹凸を有する有機基板と半導体素子とを接着するためのダイボンディング用接着材料として好適に用いられる。 20

【0106】

また、複数の半導体素子を積み重ねた構造のStacked-PKGにおいて、半導体素子と半導体素子とを接着するための接着材料としても好適に用いられる。

【0107】

(半導体装置)

本実施形態の半導体用接着フィルムを備える半導体装置について説明する。尚、近年は様々な構造の半導体装置が提案されており、本実施形態の半導体用接着フィルムの用途は、以下に説明する構造の半導体装置に限定されるものではない。

【0108】

半導体装置の一形態では、半導体素子が本実施形態の半導体用接着フィルムを介して半導体搭載用支持部材に接着され、半導体素子の接続端子はワイヤを介して外部接続端子と電氣的に接続され、封止材によって封止されている。 30

【0109】

半導体装置の他の形態では、一段目の半導体素子が本実施形態の半導体用接着フィルムを介して半導体搭載用支持部材に接着され、一段目の半導体素子の上に更に本実施形態の半導体用接着フィルムを介して二段目の半導体素子が接着されている。一段目の半導体素子及び二段目の半導体素子の接続端子は、ワイヤを介して外部接続端子と電氣的に接続され、封止材によって封止されている。このように、本実施形態の半導体用接着フィルムは、半導体素子を複数重ねる構造の半導体装置にも好適に使用できる。

【0110】

尚、前記構造を備える半導体装置(半導体パッケージ)は、半導体素子と半導体搭載用支持部材との間に本実施形態の半導体用接着フィルムを挟み、加熱圧着して両者を接着させ、その後ワイヤボンディング工程、必要に応じて封止材による封止工程等の工程を経ることにより得られる。

【実施例】

【0111】

<(A)熱可塑性樹脂>

(PI-1)

攪拌機、温度計及び窒素置換装置(窒素流入管)を備えた500mLフラスコ内に、ジ 50  
アミンである2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(商品名「BA

PP」、分子量410、和歌山精化工業社製)を12.3g(0.03mol)、ポリオキシプロピレンジアミン(商品名「D-400」(分子量:433)、BASF社製)を26.0g(0.06mol)、及びアミノ変性シリコンオイル(商品名「KF 8010」、分子量860、信越シリコン社製)を8.6g(0.01mol)と、溶媒であるNMP(N-メチル-2-ピロリドン)250gを仕込み、攪拌してジアミンを溶媒に溶解させた。

#### 【0112】

上記フラスコに、デカメチレンビストリメリート二無水物(以下「DBTA」、分子量522)53.2g(0.102mol)を、フラスコ内の溶液に添加した。添加終了後、窒素ガスを吹き込みながら室温で1時間攪拌した。その後、フラスコに水分受容器付きの還流冷却器を取り付け、溶液を180℃に昇温させて5時間保温してポリイミド樹脂(PI-1)を得た。(PI-1)のGPC測定(Gel permeation Chromatography)を行ったところ、ポリスチレン換算で $M_w = 70000$ であった。また、(PI-1)のTgは45℃であった。なお、(PI-1)は、上記一般式(A)で表わされる樹脂に該当する。

10

#### 【0113】

(PI-2)

攪拌機、温度計及び窒素置換装置(窒素流入管)を備えた500mLフラスコ内に、ジアミンである、1,4-ブタンジオールビス(3-アミノプロピル)エーテル(商品名「B-12」、東京化成製、分子量204.31)8.17g(0.04mol)、ポリオキシプロピレンジアミン(商品名「D-400」(分子量:433)、BASF社製)21.65g(0.05mol)、及びアミノ変性シリコンオイル(商品名「KF 8010」、分子量860、信越シリコン社製)8.6g(0.01mol)と、溶媒であるNMP(N-メチル-2-ピロリドン)250gを仕込み、攪拌してジアミンを溶媒に溶解させた。

20

#### 【0114】

上記フラスコに、4,4'-オキシジフタル酸二無水物(以下「ODPA」、分子量310)31.6g(0.102mol)を、フラスコ内の溶液に添加した。添加終了後、窒素ガスを吹き込みながら室温で1時間攪拌した。その後、フラスコに水分受容器付きの還流冷却器を取り付け、溶液を180℃に昇温させて5時間保温してポリイミド樹脂(PI-2)を得た。(PI-2)のGPC測定を行ったところ、ポリスチレン換算で $M_w = 50000$ であった。また、(PI-2)のTgは50℃であった。なお、(PI-2)は、上記一般式(A)で表わされる樹脂に該当する。

30

#### 【0115】

(PI-3)

攪拌機、温度計及び窒素置換装置(窒素流入管)を備えた500mLフラスコ内に、ジアミンである、BAPPを12.3g(0.03mol)、D-400を26.0g(0.06mol)と、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン(商品名「BY16-871EG」、東レ・ダウコーニング(株)製)2.485g(0.01mol)と、溶媒であるNMP250gを仕込み、攪拌してジアミンを溶媒に溶解させた。

40

#### 【0116】

上記フラスコに、DBTAを53.2g(0.102mol)フラスコ内の溶液に添加した。添加終了後、窒素ガスを吹き込みながら室温で1時間攪拌した。その後、フラスコに水分受容器付きの還流冷却器を取り付け、溶液を180℃に昇温させて5時間保温してポリイミド樹脂(PI-3)を得た。(PI-3)のGPC測定を行ったところ、ポリスチレン換算で $M_w = 70000$ であった。また、(PI-3)のTgは45℃であった。

#### 【0117】

<基材>

下記の機材を準備した。

50

基材a：ポリエチレンテレフタレート系（フィルム厚：50 μm、離型剤処理あり、表面エネルギー：13 mN/m）。

基材b：ポリエチレンテレフタレート系（フィルム厚：50 μm、離型剤処理あり、表面エネルギー：26 mN/m）。

基材c：ポリプロピレン系（フィルム厚：75 μm、離型剤処理なし、表面エネルギー：38 mN/m）。

#### 【0118】

< 接着剤組成物 >

上記で得られたポリイミド樹脂（PI-1）～（PI-3）を用いて、下記表1, 2に示す組成比（単位：質量部）にて各成分を配合し、実施例1～7及び比較例1及び2の接着剤組成物（接着剤層形成用ワニス）を得た。

10

#### 【0119】

表1, 2において、各記号は下記のことを意味する。

1032H60：ジャパンエポキシレジン社製、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン型エポキシ樹脂（5%重量減少温度：350、固形エポキシ、軟化点60）。なお1032H60は、上記化学式（I）で表わされる。

EXA 4710：DIC社製、ナフタレン型エポキシ樹脂（5%重量減少温度：400、固形エポキシ、軟化点95）。なおEXA 4710は、上記化学式（II）で表わされる。

HP 7200：DIC社製、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（5%重量減少温度：300、固形エポキシ、軟化点60）。

20

YDF-8170C：東都化成社製、ビスフェノールF型ビスグリシジルエーテル（5%重量減少温度：270、液状エポキシ）。

2PHZ-PW：四国化成社製、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール（平均粒子径：約3 μm）。

NMP：関東化学社製、N-メチル-2-ピロリドン。

#### 【0120】

< 接着フィルム >

以下に示す方法で、表1, 2に示す構成を有する各実施例及び比較例の半導体用接着フィルムを作製した。まず、得られた接着剤組成物を、アプリケーター（YBA-5型、ヨシミツ精機社製）を用いて乾燥後に所定の膜厚となるように、それぞれ剥離剤で処理された基材上に塗布し、オープン中にて80で20分間加熱し、続いて120で20分間加熱して、基材上に接着剤組成物からなる接着剤層を形成した。このようにして、基材及び基材上に形成された接着剤層を有する各実施例及び比較例の接着フィルムを得た。

30

#### 【0121】

< 評価試験 >

[フィルム形成性]

前記接着フィルムの作製方法と同様にして、アプリケーター（YBA-5型、ヨシミツ精機社製）を用いて200 mm × 200 mmの大きさの接着フィルムを作製してフィルム形成性を目視評価した。フィルム内にピンホールやはじきが観測されなかったものをA、直径1 cm以上のピンホールやはじきが観測されたものをCとした。評価結果を表1, 2に示す。

40

#### 【0122】

[基材(1)の表面自由エネルギー]

基材の接着剤層が形成される側の表面自由エネルギーを下記の方法で測定した。基材a及びbの場合、基材のはく離剤で処理された面について測定を行った。基材cの場合、はく離剤で処理されていない面について測定を行った。各基材の測定面に対して水、グリセリン及びホルムアミドをプローブ液体としたときの接触角を接触角計（DropMaster 500、協和界面科学社製）を用いて、液適量1 μL、測定温度25にて測定し、接触角計に搭載の解析ソフト（FAMAS、協和界面科学社製）を用いて酸-塩基法によ

50

り、基材の表面自由エネルギーを求めた。結果を表1, 2に示す。なお、表中の「表面エネルギー」とは、表面自由エネルギーと同義である。

【0123】

[接着剤層(2)の表面自由エネルギー]

前記方法で作製した接着フィルムの接着剤層に対して水、グリセリン及びホルムアミドをプローブ液体としたときの接触角を接触角計(DropMaster 500、協和界面科学社製)を用いて、液適量1 $\mu$ L、測定温度25にて測定し、接触角計に搭載の解析ソフト(FAMAS、協和界面科学社製)を用いて酸-塩基法により、接着剤層の表面自由エネルギーを求めた。結果を表1, 2に示す。

【0124】

[基材(1)と接着剤層(2)とのピールはく離強度(X)]

前記方法で、幅1cm、長さ4cmの短冊状の接着フィルムを作製した。6インチシリコンウエハ(厚さ400 $\mu$ m)の裏面に対して接着剤層を向けた状態で、接着フィルムを温度50でシリコンウエハに対して圧着(線圧4kgf/cm、送り速度0.5m/分)することによりサンプルを作製した。圧着にはロールを用いた。得られたサンプルのシリコンウエハ部分を固定し、基材(1)の端部の一部を接着剤層(2)からはく離させる90度引張はく離試験により測定された値の最大値をピールはく離強度(X)とした。測定装置は株式会社東洋精機製作所製ストログラフE-S(剥離速度50mm/min、25)を使用した。結果を表1, 2に示す。なお、表中の「基材(1)/接着層(2)間密着性」は、ピールはく離強度(X)と同義である。

【0125】

[接着剤層の溶融温度]

10 $\mu$ mの接着剤層を複数積層して50でロール加圧(線圧4kgf/cm、送り速度0.5m/分)することにより作製した厚さ100 $\mu$ mのサンプルを5mm幅の短冊状に切断し、レオメトリックス社製粘弾性アナライザー「RSA-2」(商品名)を用いて、昇温速度5/min、周波数1Hz、測定温度-50~100の条件で測定を行ったときのtanピーク温度を接着剤層の溶融温度(ガラス転移温度)とした。結果を表1, 2に示す。

【0126】

[接着剤層の120での溶融粘度]

10 $\mu$ mの接着剤層を複数積層して50でロール加圧(線圧4kgf/cm、送り速度0.5m/分)することにより作製した厚さ100 $\mu$ mのサンプルの120での溶融粘度を、粘弾性測定装置ARES(レオメトリックス・サイエンティフィック・エフ・イー(株)製)を用いて測定した。なお、測定プレートは直径20mmの平行プレート、測定条件は昇温5/min、測定温度は-50~200、周波数は1Hzとする。結果を表1, 2に示す。

【0127】

[接着剤層の熱硬化後の180での貯蔵弾性率]

10 $\mu$ mの接着剤層を複数積層して50でロール加圧(線圧4kgf/cm、送り速度0.5m/分)することにより厚さ100 $\mu$ mのサンプルをテフロンシート上に作製し、150で1時間、次いで180で1時間オープンで熱硬化した。得られたサンプルを5mm幅の短冊状に切断し、レオメトリックス社製粘弾性アナライザー「RSA-2」(商品名)を用いて、昇温速度5/min、周波数1Hz、測定温度-50~200の条件で、サンプルの180での貯蔵弾性率を測定した。結果を表1, 2に示す。

【0128】

[260 接着強度]

前記方法で作製した接着フィルムをシリコンウエハ上に50でロール加圧して積層した。得られたシリコンウエハ/接着剤層/基材の構造体から基材をはく離除去した後、シリコンウエハ/接着剤層の構造体を3mm $\times$ 3mmの大きさに個片化して、接着剤層付シリコンチップを得た。個片化した接着剤層付シリコンチップを予めダイシングしたシリコン

10

20

30

40

50

チップ(10mm×10mm×0.40mm)の鏡面側に積層し、100gfで加圧しながら、120℃で1秒間圧着した。このようにして、シリコンウエハ、接着剤層及びシリコンウエハからなり、これらがこの順に積層する積層体のサンプルを得た。

【0129】

得られたサンプルを、オープン中で150℃、1時間、次いで180℃、1時間の条件で加熱し、さらに、260℃の熱盤上で10秒間加熱した後、せん断接着力試験機「Dage-4000」(商品名)を用いてシリコンウエハ間の接着力(260℃接着強度)を測定した。測定結果を表1,2に示す。

【0130】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
(A) 熱可塑性樹脂	PI-1	100	100	100	100	100	100
	PI-2	-	-	100	-	-	-
	PI-3	-	-	-	-	-	-
(B) エポキシ樹脂	1032H60	80	40	80	80	-	80
	EXA-4710	-	-	-	-	80	-
	HP-7200	-	-	-	-	-	80
	YDF-8170C	30	20	30	30	30	30
(C) 硬化促進剤	5	5	5	5	5	5	5
接着剤層膜厚(μm)	10	10	10	10	10	10	5
基材(1)	種類	基材a	基材a	基材a	基材b	基材a	基材a
	表面エネルギー(mN/m)	13	13	13	26	13	13
フィルム形成性							
接着剤層の表面エネルギー(mN/m)	22	18	25	22	21	24	22
基材(1)/接着剤層(2)間密着性(mN/cm)	10	10	15	40	7	20	10
接着剤層溶解温度(°C)	45	45	45	45	45	45	45
120°C溶解粘度(Pa·s)	3000	6000	2000	3000	5000	2500	3000
180°C貯蔵弾性率(MPa)	25	10	25	25	50	5	25
260°C接着強度(MPa)	4.0	2.0	4.5	4.0	6.0	2.0	3.0

【 0 1 3 1 】

10

20

30

40

【表 2】

		比較例1	比較例2
(A)熱可塑性樹脂	PI-1	100	-
	PI-2	-	-
	PI-3	-	100
(B)エポキシ樹脂	1032H60	80	80
	EXA-4710	-	-
	HP-7200	-	-
	YDF-8170C	30	30
(C)硬化促進剤	2PHZ-PW	5	5
接着剤層膜厚( $\mu\text{m}$ )		10	10
基材(1)	種類	基材c	基材a
	表面エネルギー(mN/m)	38	13
フィルム形成性		A	C
接着剤層の表面エネルギー(mN/m)		22	32
基材(1)/接着剤層(2)間密着性(mN/cm)		>50	20
接着剤層ガラス転移温度( $^{\circ}\text{C}$ )		-	45
120 $^{\circ}\text{C}$ 溶融粘度(Pa $\cdot$ s)		-	3000
180 $^{\circ}\text{C}$ 貯蔵弾性率(MPa)		-	35
260 $^{\circ}\text{C}$ 接着強度(MPa)		-	4.5

10

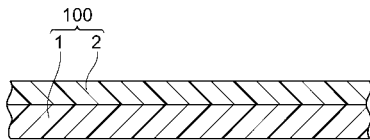
## 【符号の説明】

## 【0132】

1・・・基材、2・・・接着剤層、100・・・半導体用接着フィルム。

20

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 増子 崇

茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内

(72)発明者 加藤木 茂樹

茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内

Fターム(参考) 4J004 AA13 AA16 AB05 CA06 CB03 CC02 CE01 DB01 EA01 FA05  
FA08

4J040 EC051 EH031 JB02 LA02 MA02 MB05 NA20 PA30