

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4961761号
(P4961761)

(45) 発行日 平成24年6月27日 (2012. 6. 27)

(24) 登録日 平成24年4月6日 (2012. 4. 6)

(51) Int. Cl.	F I
C O 9 J 133/06 (2006. 01)	C O 9 J 133/06
C O 9 J 163/00 (2006. 01)	C O 9 J 163/00
C O 9 J 7/00 (2006. 01)	C O 9 J 7/00
H O 1 L 21/52 (2006. 01)	H O 1 L 21/52 E

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-29277 (P2006-29277)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成18年2月7日 (2006. 2. 7)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2006-249415 (P2006-249415A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成18年9月21日 (2006. 9. 21)	(72) 発明者	大澤 洋子
審査請求日	平成20年10月2日 (2008. 10. 2)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
(31) 優先権主張番号	特願2005-32897 (P2005-32897)		式会社 滋賀事業場内
(32) 優先日	平成17年2月9日 (2005. 2. 9)	(72) 発明者	土谷 浩史
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社 滋賀事業場内
		(72) 発明者	小西 幸綱
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社 滋賀事業場内
		(72) 発明者	澤村 泰司
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社 滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置用接着剤組成物およびそれを用いた半導体装置用接着剤シート、半導体接続用基板ならびに半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素数 1 ～ 8 の側鎖を有するアクリル酸エステルおよび / またはメタクリル酸エステルを必須共重合成分とする共重合体であって、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシアルキル基、ビニル基、シラノール基、イソシアネート基から選ばれた少なくとも 1 種の官能基を有する熱可塑性樹脂、3 官能エポキシ樹脂および 4 官能エポキシ樹脂を含有し、加熱後の D S C での反応率が 7 0 ～ 1 0 0 % であり、加熱後に 2 0 0 以上の温度領域に少なくとも一つの軟化点を有することを特徴とする半導体装置用接着剤組成物であって、接着剤組成物中の熱可塑性樹脂含有量が、2 ～ 8 0 重量 % であり、熱硬化性樹脂の含有量が、熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対して 5 ～ 4 0 0 重量部である半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 2】

加熱後の D S C での反応率が 7 0 ～ 1 0 0 % であり、加熱後に - 6 5 以上 5 0 以下の温度領域および 2 0 0 以上 3 0 0 以下の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの軟化点を有することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 3】

1 5 0 で 2 時間加熱後の軟化点 A と、1 5 0 で 2 時間加熱後さらに 2 0 0 で 1 6 8 時間加熱した後の軟化点 B が、B / A 1 . 5 であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 4】

熱可塑性樹脂のガラス転移温度が20以下であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか記載の半導体装置用接着剤組成物からなる接着剤層と、少なくとも1層の剥離可能な保護フィルム層を有する半導体装置用接着剤シート。

【請求項6】

請求項1～4のいずれか記載の半導体装置用接着剤組成物を用いた半導体接続用基板。

【請求項7】

請求項6記載の半導体接続用基板を用いた半導体装置。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は半導体集積回路を実装する際に用いられる、テープオートメーテッドボンディング(TAB)方式のパターン加工テープ、ボールグリッドアレイ(BGA)パッケージ用インターポザー等の半導体接続用基板、リードフレーム固定テープ、LOC固定テープ、半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材との接着に用いられるダイボンディング材、ヒートスプレッター、補強板、シールド材の接着剤、ソルダーレジスト、異方導電性フィルム、銅張り積層板、カバーレイ、半導体封止剤、絶縁層等を作製するために適した接着剤組成物およびそれを用いた接着剤シート、半導体接続用基板ならびに半導体装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

半導体集積回路(IC)の実装には、金属製のリードフレームを用いた方式がもっとも多く用いられているが、近年ではガラスエポキシやポリイミド等の有機絶縁性フィルム上にIC接続用の導体パターンを形成した、インターポザーと称する半導体接続用基板を介した方式が増加している。

【0003】

パッケージ形態としては、デュアルインラインパッケージ(DIP)、スモールアウトラインパッケージ(SOP)、クアッドフラットパッケージ(QFP)等のパッケージ形態が用いられてきた。しかし、ICの多ピン化とパッケージの小型化に伴って、最もピン数を多くできるQFPにおいても限界に近づいている。そこで、パッケージの裏面に接続端子を配列するBGA(ボールグリッドアレイ)、CSP(チップスケールパッケージ)が用いられるようになってきた。

30

【0004】

半導体接続用基板の接続方式としては、テープオートメーテッドボンディング(TAB)方式、ワイヤーボンディング方式、フリップチップ方式等が挙げられ、TAB用接着剤付きテープを使用することができる。

【0005】

TAB方式は、インナーリードを有する接続方式に有利であることは当然であるが、BGA方式において半田ボール用の孔やIC用のデバイスホールを機械的に打ち抜いた後に銅箔をラミネートするプロセスに特に適している。一方、インナーリードを有しないワイヤーボンディングおよびフリップチップ接続の場合は、TAB用接着剤付きテープだけでなく、すでに銅箔を積層し接着剤を加熱硬化させた銅張り積層板を用いることも可能である。

40

【0006】

図1にBGA方式の半導体装置の例を示す。BGA方式は、半導体集積回路(1)を接続した半導体集積回路接続用基板の外部接続部としてICのピン数にほぼ対応する半田ボール(6)を格子状(グリッドアレイ)に有することを特徴としている。プリント基板への接続は、半田ボール面をすでに半田が印刷してあるプリント基板の導体パターン上に一致するように乗せて、リフローにより半田を融解して行なわれる。最大の特徴は、インタ

50

ーポーターの面を使用できるため、QFP等の周囲の辺しか使用できないパッケージと比較して多くの端子を少ないスペースに配置できることにある。この小型化機能をさらに進めたものに、チップスケールパッケージ(CSP)があり、マイクロBGA(μ -BGA)、ファインピッチBGA(FP-BGA)、メモリーBGA(m-BGA)、ボードオンチップ(BOC)等の構造が提案されている。 μ -BGAはインターポーターからビームリードを出してICと接続することが特徴であり、m-BGA、BOC、FP-BGAではICとインターポーター間はボンディングワイヤー(5)によりワイヤーボンディング接続される。ワイヤーボンディング接続は微細ピッチの対応が難しい反面、煩雑なビームリード加工が不要であり、かつ従来のリードフレーム用のワイヤーボンダーが使用できるため、コスト的に有利である。これらの構造を有するパッケージのICとインターポーターを接着する際にも接着剤層(2)すなわちダイボンディング材が使用される。

10

【0007】

さらに、半導体接続基板には剛性と平面性の付与のための補強板(スティフナー)あるいは放熱のための放熱板(ヒートスプレッダー)等の部品を積層することも行われるが、その際にも接着剤が使用される。また、封止剤用途、絶縁層としての用途にも接着剤が使用される。

【0008】

これらの接着剤はいずれも最終的にパッケージ内に残留することが多いため、接着性、耐熱性、サーマルサイクル性等の諸特性を満たすことが要求される。

【0009】

最近、特にパワーデバイス分野では半導体チップとして用いられる従来のシリコン(Si)ウエハに代わり、より電気特性の優れたSiC(炭化ケイ素)を使用する方向で進んでいる。このSiCは電気特性に優れているので単位面積にかけられる電圧はSiよりも高くなり、それに伴い、単位面積にかかる温度も高くなる。従って、接着剤にかかる温度も非常に高くなり、150 から200、さらに200 を越える耐熱性が要求され、さらにそれらの温度で長期間(最大で1000時間程度)耐えることのできる耐熱性が要求されている。また、上述の半田リフロー工程において、半田に含まれる鉛が環境に対して悪影響を及ぼすことから、鉛を含まない半田が多く用いられるようになってきている。そのため、従来は230 程度であった半田の溶融温度が250 以上になってきており、それに伴い半田リフロー工程で接着剤にかかる温度も上昇する。

20

30

【0010】

耐熱性接着剤に関しては、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリナジイミドを用いた接着剤が提案されている(例えば、特許文献1~2参照。)。しかしながら、これらの特許文献には、長期高温耐熱性については触れられていない。

【特許文献1】特開平7-252459号公報

【特許文献2】特開平8-245942号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明はこのような問題点を解決し、長期高温耐熱性に優れ、さらに耐リフロー性、サーマルサイクル性に優れた半導体装置用接着剤組成物およびそれを用いた半導体装置用接着剤シート、半導体接続用基板ならびに半導体装置を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

すなわち本発明は、炭素数1~8の側鎖を有するアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルを必須共重合成分とする共重合体であって、エポキシ基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシアルキル基、ビニル基、シラノール基、イソシアネート基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する熱可塑性樹脂、3官能エポキシ樹脂および4官能エポキシ樹脂を含有し、加熱後のDSCでの反応率が70~100%であり、加熱後に200 以上の温度領域に少なくとも一つの軟化点を有することを特徴とする

50

半導体装置用接着剤組成物であって、接着剤組成物中の熱可塑性樹脂含有量が、2～80重量％であり、熱硬化性樹脂の含有量が、熱可塑性樹脂100重量部に対して5～400重量部である半導体装置用接着剤組成物であり、それを用いた半導体装置用接着剤シート、半導体接続用基板ならびに半導体装置である。

【発明の効果】

【0013】

本発明の接着剤組成物によって、長期高温耐熱性、耐リフロー性、サーマルサイクル性に優れる効果が得られる。さらに本発明の半導体装置用接着剤組成物によって半導体装置の信頼性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の構成を詳述する。

【0015】

本発明の半導体装置用接着剤組成物および半導体装置用接着剤シートは、前述のスティフナー、ヒートスプレッダー、半導体素子や配線基板（インターポザー）用半導体集積回路を実装する際に用いられる、テープオートメテッドボンディング（TAB）方式のパターン加工テープ、ボールグリッドアレイ（BGA）パッケージ用インターポザー等の半導体接続用基板、リードフレーム固定テープ、LOC固定テープ、半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材との接着に用いられるダイボンディング材、ヒートスプレッダー、補強板、シールド材の接着剤、ソルダーレジスト、異方導電性フィルム、銅張り積層板、カバーレイ等を作製するために適した接着剤組成物およびそれを用いた接着剤シートであり、それら被着体の形状および材料は特に限定されない。また、半導体を封止する封止剤としての用途、絶縁層としての用途にも使用でき、用途は特に限定されない。中でも、本発明の接着剤組成物は、パワーデバイスにおける回路の接着剤や絶縁層としての用途、シリコン等の半導体基板上に素子が形成された後、図1に示すように切り分けられた半導体集積回路（ベアチップ）（1）が絶縁体層（3）および導体パターン（4）からなる配線基板層に、本発明の接着剤層（2）で接着され、かつ半導体集積回路（1）と配線基板層がボンディングワイヤー（5）により接続された構造を有する半導体装置としての用途に有効である。

【0016】

本発明の半導体装置用接着剤組成物は、加熱後のDSCでの反応率が70～100％であり、加熱後に200以上の温度領域に少なくとも一つの軟化点を有することを特徴とする。

【0017】

本発明において、加熱後のDSCでの反応率は、加熱前の試料の発熱量 Q_1 （ mJ/mg ）と150で2時間加熱後の試料の発熱量 Q_2 （ mJ/mg ）を測定し、反応率（％）＝ $((Q_1 - Q_2) / Q_1) \times 100$ として得られる値を言う。発熱量は、装置セイコーインスツルメンツ（現SIIナノテクノロジー（株））製DSC6200、温度25～350、昇温速度10 / min 、試料量約10mg、Al製オープンパン使用、窒素ガスフロー40 ml/min にて測定できる。

【0018】

本発明で言う軟化点とは動的粘弾性測定における $\tan \delta$ （ $= E'' / E'$ ）のピーク温度で定義する。 E' （貯蔵弾性率）、 E'' （損失弾性率）は周波数1～35Hz、昇温速度2～5 / min で測定する。

【0019】

本発明の接着剤組成物は、加熱後のDSCでの反応率が70～100％、より好ましくは80～100％、さらに好ましくは90～100％である。この範囲にすることにより、加熱硬化後の物性（特に、耐熱性、靱性）を向上させることができる。このような反応率にするためには、各組成系において加熱温度、加熱時間を適宜調整すればよい。また、加熱後に200以上の温度領域に少なくとも一つの軟化点を有するが、より好ましくは

10

20

30

40

50

230 以上、さらに好ましくは250 以上に少なくとも一つの軟化点を有する。軟化点が200 未満の場合は、サーマルサイクル性が低下する。さらに、加熱後の接着剤組成物が、-65 以上50 以下の温度領域および200 以上300 以下の温度領域にそれぞれ少なくとも1つの軟化点を有することが好ましく、0 ~50 および230 ~280 にそれぞれ少なくとも1つの軟化点を有することがさらに好ましく、長期高温耐熱性、サーマルサイクル性の向上を図ることができる。これは、高温側軟化点を高くすることによって弾性率の変化を段階的に行わせ、サーマルサイクル時の応力変化を段階的に吸収できるためと考えられる。一方、低温側軟化点が-65 以上であれば、固体での形状保持が容易であり、50 以下であればサーマルサイクル性に優れるため好ましい。

10

【0020】

このような軟化点特性を得るための方法は特に限定されない。接着剤組成物自体にこのような軟化点特性を付与するには、軟化点の異なる熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂を複数用いると共に、相互に適切な相溶性を有するものを選択する方法が挙げられる。

【0021】

本発明の接着剤組成物は、150 で2時間加熱後の軟化点Aと、150 で2時間加熱後さらに200 で168時間加熱した後の軟化点Bが、 $B/A = 1.5$ であり、さらに好ましくは $0.8 \leq B/A \leq 1.5$ である。 $B/A = 1.5$ であれば、長期高温耐熱性、サーマルサイクル性に優れるので好ましい。

【0022】

また、150 ~250 における接着剤組成物の貯蔵弾性率 E' は、好ましくは1 MPa $\leq E' \leq 500$ MPa、より好ましくは5 MPa $\leq E' \leq 100$ MPaである。1 MPa $\leq E' \leq 500$ MPaであれば、ワイヤーボンディング性、耐リフロー性およびサーマルサイクル性に優れるので好ましい。また、150 で2時間加熱した後の貯蔵弾性率 E_1' と、さらに200 で168時間加熱した後の貯蔵弾性率 E_2' の変化率は、 $6 \times 10^{-3} (h^{-1})$ 以下であることが好ましい。ここで、 E' の変化率は、150 で2時間加熱した後の E' すなわち E_1' 、150 で2時間加熱後さらに200 で168時間加熱した後の E' すなわち E_2' を用いて、 E' 変化率 $= (\log E_2' - \log E_1') / 168$ として求めた。 E' は200 での値を読みとった。このような弾性率を有する接着剤組成物は、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂とを組み合わせることにより得ることができる。例えば、多官能エポキシ樹脂、後述するガラス転移温度の低い熱可塑性樹脂との組み合わせが有効である。

20

30

【0023】

また、本発明の接着剤組成物は加熱後の接着力が好ましくは 5 N cm^{-1} 以上、さらに好ましくは 10 N cm^{-1} 以上であると好適である。加熱後の接着力が 5 N cm^{-1} 以上であると、パッケージの取扱時、リフロー時に剥離を生じにくいので好ましい。

【0024】

接着剤層の厚みは、弾性率および線膨張係数との関係で適宜選択できるが、2 ~500 μm が好ましく、より好ましくは20 ~200 μm である。

【0025】

本発明の接着剤組成物は、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を含む。熱可塑性樹脂は接着性、可撓性、熱応力の緩和、低吸水性による絶縁性の向上等の機能を有し、熱硬化性樹脂は耐熱性、高温での絶縁性、耐薬品性、接着剤層強度等の物性のバランスを実現する効果がある。

40

【0026】

熱可塑性樹脂としては、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム-スチレン樹脂(ABS)、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン-エチレン樹脂(SEBS)、炭素数1~8の側鎖を有するアクリル酸および/またはメタクリル酸エステル樹脂(アクリルゴム)、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン等が例示される。また、こ

50

これらの熱可塑性樹脂は後述の熱硬化性樹脂との反応が可能な官能基を有していてもよい。具体的には、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、水酸基、ヒドロキシアルキル基、イソシアネート基、ビニル基、シラノール基等である。これらの官能基により熱硬化性樹脂との結合が強固になり、耐熱性が向上するので好ましい。本発明の半導体装置用接着剤組成物は炭素数 1 ~ 8 の側鎖を有するアクリル酸および / またはメタクリル酸エステルを必須共重合成分とする共重合体を含有する。これにより、加熱後の接着剤組成物に - 65 ~ 50 の温度領域に軟化点を持たせることができ、また、配線基板層等の素材との接着性、可撓性、熱応力の緩和効果に優れる。また、これらの共重合体は、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、水酸基、ヒドロキシアルキル基、イソシアネート基、ビニル基、シラノール基から選ばれた少なくとも 1 種の官能基を有する。さらにこの場合、官能基としてカルボキシ基および / または水酸基を有する共重合体に、他の官能基を有する共重合体を混合して用いると接着性が良くなり、さらに好ましい。官能基含有量については、 $0.07 \text{ eq} / \text{kg}$ 以上 $0.7 \text{ eq} / \text{kg}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.07 \text{ eq} / \text{kg}$ 以上 $0.45 \text{ eq} / \text{kg}$ 以下、さらに好ましくは、 $0.07 \text{ eq} / \text{kg}$ 以上 $0.14 \text{ eq} / \text{kg}$ 以下である。また、長時間加熱後の可とう性の観点から、重量平均分子量 (Mw) は好ましくは 30 万以上、より好ましくは 50 万以上、より好ましくは 100 万以上、さらに好ましくは 120 万以上であり、ガラス転移温度 (Tg) は好ましくは 20 以下、より好ましくは 0 以下、より好ましくは - 20 、さらに好ましくは - 40 以下である。この範囲にすることにより、長時間加熱後の可とう性に優れる組成物を得ることができる。熱可塑性樹脂を 2 種以上用いる場合、その内の少なくとも 1 種がこの範囲を満たしていれば良い。重量平均分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 法により測定し、ポリスチレン換算で算出した。Tg は DSC 法により算出した。また、高温時の劣化性、電気特性がよいことからポリアミド樹脂も好ましく用いられる。ポリアミド樹脂は、公知の種々のものが使用できる。特に、接着剤層に可撓性を持たせ、かつ低吸水の炭素数が 36 であるジカルボン酸 (いわゆるダイマー酸) を必須成分として含むものが好適である。ダイマー酸を含むポリアミド樹脂は、常法によるダイマー酸とジアミンの重縮合により得られるが、この際にダイマー酸以外のアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等のジカルボン酸を共重合成分として含有してもよい。ジアミンはエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン等の公知のものが使用でき、吸湿性、溶解性の点から 2 種以上の混合でもよい。

【0027】

本発明の接着剤組成物中の熱可塑性樹脂含有量は、2 ~ 80 重量%であり、好ましくは 5 ~ 70 重量%、より好ましくは 10 ~ 60 重量%である。この範囲であれば、可撓性、耐熱性を維持できる。

【0028】

熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、フラン樹脂、シアン酸エステル樹脂等公知のものが例示される。特に、エポキシ樹脂およびフェノール樹脂は絶縁性に優れるので好適である。軟化点特性の制御には相溶性の制御が必要であるが、これらの熱硬化樹脂の構造を適切に選択することが有力な方法である。

【0029】

エポキシ樹脂は 1 分子内に 2 個以上のエポキシ基を有するものであれば特に制限されないが、ビスフェノール F、ビスフェノール A、ビスフェノール S、レゾルシノール、ジヒドロキシナフタレン、ジシクロペンタジエンジフェノール、ジシクロペンタジエンジキシレノール等のジグリシジルエーテル、エポキシ化フェノールノボラック、エポキシ化クレゾールノボラック、エポキシ化トリスフェニロールメタン、エポキシ化テトラフェニロールエタン、エポキシ化メタキシレンジアミン、シクロヘキサノエポキシサイド等の脂環式エポキシ等が挙げられる。その中でも、接着剤組成物の架橋密度を上げ、加熱後の軟化点を上昇させるために、1 分子内に 3 個以上のエポキシ基を有するものが好ましく用いられる。これら多官能エポキシ樹脂としては、オルソクレゾールノボラック型：具体的には J E

R (ジャパンエポキシレジン (株)) 製 E 1 8 0 H 6 5 、住友化学 (株) 製 E S C N 1 9 5 、日本化薬 (株) 製 E O C N 1 0 2 0 、 E O C N 1 0 2 S 、 1 0 3 S 、 1 0 4 S 等、D P P ノボラック型：具体的には J E R 製 E 1 5 7 S 6 5 等、トリスヒドロキシフェニルメタン型：具体的には日本化薬 (株) 製 E P P N 5 0 1 H 、 J E R 製 E 1 0 3 2 等、テトラフェニロールエタン型：具体的には J E R 製 E 1 0 3 1 S 等、ジシクロペンタジエンフェノール型：具体的には D I C (大日本インキ化学工業 (株)) 製 H P 7 2 0 0 等、その他ナフタレン構造を有する多官能型エポキシ樹脂、新日鐵化学 (株) 製 E S N 、特殊骨格を持つ J E R 製 Y L 6 2 4 1 等、市販されているエポキシ樹脂が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は 2 種類以上混合して用いても良い。本発明の半導体装置用接着剤組成物は、3 官能エポキシ樹脂と 4 官能エポキシ樹脂を含有する。これにより、軟化点の制御がより容易であり、長期高温放置後の軟化点変化を抑えることができる。さらに、難燃性付与のために、ハロゲン化エポキシ樹脂、特に臭素化エポキシ樹脂を用いることが有効である。この際、臭素化エポキシ樹脂のみでは難燃性の付与はできるものの接着剤耐熱性の低下が大きくなるため非臭素化エポキシ樹脂との混合系とすることが有効である。臭素化エポキシ樹脂の例としては、テトラブロモビスフェノール A とビスフェノール A の共重合型エポキシ樹脂、あるいは “ B R E N ” - S (日本化薬 (株) 製) 等の臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。これらの臭素化エポキシ樹脂は、臭素含有量およびエポキシ当量を考慮して 2 種類以上混合して用いても良い。しかしながら、臭素化エポキシ等はその中にバロゲンである臭素が入っていることから、環境に悪影響を及ぼすことが考えられるため、最近ではバロゲンを含まないタイプのエポキシ樹脂、具体的にはリン含有エポキシ樹脂、窒素含有エポキシ樹脂も多く用いられている。難燃性付与のために、これらのエポキシ樹脂を用いても良い。

10

20

【 0 0 3 0 】

フェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂等の公知のフェノール樹脂がいずれも使用できる。例えば、フェノール、クレゾール、p - t - ブチルフェノール、ノニルフェノール、p - フェニルフェノール等のアルキル置換フェノール、テルペン、ジシクロペンタジエン等の環状アルキル変性フェノール、ニトロ基、ハロゲン基、シアノ基、アミノ基等のヘテロ原子を含む官能基を有するもの、ナフタレン、アントラセン等の骨格を有するもの、ビスフェノール F、ビスフェノール A、ビスフェノール S、レゾルシノール、ピロガロール等の多官能性フェノールからなる樹脂が挙げられる。

30

【 0 0 3 1 】

熱硬化性樹脂の含有量は、熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対して 5 ~ 4 0 0 重量部であり、好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 重量部である。熱硬化性樹脂の含有量が 5 重量部以上であれば、高温での弾性率が維持でき、半導体装置を実装した機器の使用中に半導体集積回路接続用基板の変形が生じず、また加工工程において取り扱い易い。熱硬化性樹脂の含有量が 4 0 0 重量部以下であれば、弾性率が高くなりすぎず、線膨張係数も小さくならない。

【 0 0 3 2 】

本発明の接着剤層にエポキシ樹脂およびフェノール樹脂の硬化剤および硬化促進剤を含有することは何等制限されない。たとえば、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジメチル - 5, 5' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、2, 2', 3, 3' - テトラクロロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - 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, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 4, 4' - トリアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯体等の三フッ化ホウ素のアミン錯体、2 - アルキル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - アルキルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の有機酸、ジ

40

50

シアンジアミド、トリフェニルフォスフィン等公知のものが使用できる。これらを単独または２種以上混合して用いても良い。含有量は接着剤組成物１００重量部に対して０．１～５０重量部であると好ましい。

【００３３】

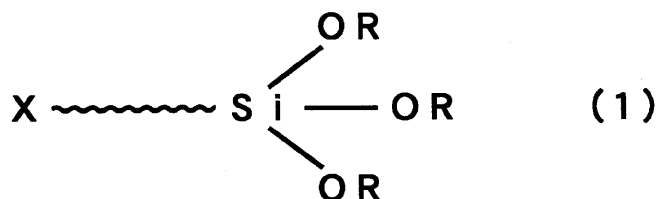
本発明において、接着剤層に無機質充填剤を含有することにより、耐リフロー性、打ち抜き性等の加工性、熱伝導性、難燃性を一層向上させることができる。無機質充填剤は接着剤の特性を損なうものでなければ特に限定されないが、その具体例としては、シリカ、酸化アルミニウム、窒化ケイ素、水酸化アルミニウム、金、銀、銅、鉄、ニッケル、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタン、炭化チタン等が挙げられる。中でも、シリカ、酸化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、水酸化アルミニウムが好ましく用いられる。ここで、シリカは非晶、結晶のいずれであってもよく、それぞれのもつ特性に応じて適宜使いわけをすることを限定するものではない。これらの無機質充填剤に耐熱性、接着性等の向上を目的としてシランカップリング剤等を用いて表面処理を施してもよい。シランカップリング剤は後述のものを用いることができる。また、無機質充填剤の形状は特に限定されず、破碎系、球状、鱗片状等が用いられるが、破碎系が好ましく用いられる。ここでいう破碎とは、球状でない（丸みをおびていない）形状のものを言う。無機質充填剤の粒径は特に限定されないが、分散性および塗工性、耐リフロー、サーマルサイクル性等の信頼性の点で、平均粒径３μm以下、最大粒径１０μm以下のものが好ましく用いられる。また、流動性、分散性の点から、平均粒径の異なる無機質充填剤を併用すると一層効果的である。尚、粒径の測定は、堀場ＬＡ５００レーザー回折式粒度分布計で測定することができる。ここでいう平均粒径とは、球相当体積を基準とした粒度分布を測定し、累積分布をパーセント（％）で表した時の５０％に相当する粒子径（メジアン径）で定義される。ここで言う粒度分布は、体積基準で粒子径表示が５６分割片対数表示（０．１～２００μm）するものとする。また、最大粒径は平均粒径で定義した粒度分布において、累積分布をパーセント（％）で表した時の１００％に相当する粒子径で定義される。また、測定試料は、イオン交換水中に、白濁する程度に粒子を入れ、１０分間超音波分散を行ったものとする。また、屈折率１．１、光透過度を基準値（約７０％程度、装置内で既に設定されている）に合わせて測定を行う。また、配合量は接着剤組成物全体の２～６０重量％、さらには５～５０重量％が好ましい。

【００３４】

本発明において、接着剤層にシランカップリング剤を含有することにより、銅をはじめとした種々の金属やガラスエポキシ基板等のリジッド基板等との接着力の向上をはかることができる。シランカップリング剤は下式（１）のように表される。

【００３５】

【化１】



【００３６】

Xはそれぞれ同じでも異なってもよく、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、アクリロキシ基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基、イソシアネート基およびそれらの少なくとも一つの官能基で置換された炭素数１～６のアルキル基から選ばれる。その中でも、接着性の点からアミノ基、エポキシ基を含有しているものが好ましい。RはCH₃、C₂H₅、CH₃OCH₂H₄の中から選ばれ、その中でも、メチル基、エチル基が好ましい。

【 0 0 3 7 】

以上の成分以外に、接着剤の特性を損なわない範囲で酸化防止剤、イオン捕捉剤等の有機、無機成分を含有することは何ら制限されるものではない。微粒子状の無機成分としては水酸化マグネシウム、カルシウム・アルミネート水和物等の金属水酸化物、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化クロム、タルク等の金属酸化物、炭酸カルシウム等の無機塩、アルミニウム等の金属微粒子、あるいはカーボンブラック、ガラスが挙げられ、有機成分としてはスチレン、NBRゴム、アクリルゴム、ポリアミド、ポリイミド、シリコン等の架橋ポリマが例示される。また、イオン捕捉剤としては無機イオン交換体が多く使われる。無機イオン交換体は、(1)イオン選択性が大きく、2種以上のイオンが共存する系より特定のイオンを分離することができる、(2)耐熱性に優れる、(3)有機溶剤、樹脂に対して安定である、(4)耐酸化性に優れることから、材料に含有することによって、イオン性不純物の捕捉に有効であり、絶縁抵抗の低下抑制、アルミ配線の腐食防止、エレクトロマイグレーションの発生防止等が期待できる。種類は非常に多く、a)アルミノケイ酸塩(天然ゼオライト、合成ゼオライト等)、b)水酸化物または含水酸化物(含水酸化チタン、含水酸化ビスマス等)、c)酸性塩(リン酸ジルコニウム、リン酸チタン等)、d)塩基性塩、複合含水酸化物(ハイドロタルサイト類等)、e)ヘテロポリ酸類(モリブドリン酸アンモニウム等)、f)ヘキサシアノ鉄(III)塩等(ヘキサシアノ亜鉛等)、g)その他等に分類できる。商品名としては、東亜合成(株)のIXE-100、IXE-300、IXE-500、IXE-530、IXE-550、IXE-600、IXE-633、IXE-700、IXE-700F、IXE-800等が挙げられる。陽イオン交換体、陰イオン交換体、両イオン交換体があるが、接着剤組成物中には陽、陰両方のイオン性不純物が存在することから、両イオン交換体が好ましい。これらを使用することにより、絶縁層用途で使用した場合、配線のマイグレーションを防ぐと共に、絶縁抵抗低下を抑制することができる。

10

20

【 0 0 3 8 】

また、本発明では酸化防止剤の使用が有効である。酸化防止剤としては、酸化防止の機能を付与するものであれば特に限定されず、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等の公知の酸化防止剤を使用できる。これは、例えばNBRゴム等二重結合を含む樹脂の場合、高温で長時間放置すると二重結合部分の架橋が徐々に進行し、接着剤膜が脆くなる傾向があるが、酸化防止剤を使用することにより、これらの反応を抑えることができるからである。これらの有機、無機成分は単独または2種以上混合して用いても良い。微粒子状の成分の平均粒子径は分散安定性を考慮すると、0.2~5μmが好ましい。また、含有量は接着剤組成物全体の0.1~50重量%が適当である。

30

【 0 0 3 9 】

本発明の半導体装置用接着剤シートとは、本発明の半導体装置用接着剤組成物からなる接着剤層と、少なくとも1層の剥離可能な保護フィルム層を有するものをいう。たとえば、保護フィルム層/接着剤層の2層構成、あるいは保護フィルム層/接着剤層/保護フィルム層の3層構成がこれに該当する(図2)。接着剤層とは接着剤組成物の単膜以外にポリイミド等の絶縁性フィルムが積層された複合構造も含まれる。接着剤シートは加熱処理により硬化度を調節してもよい。硬化度の調節は、接着剤シートを配線基板あるいはICに接着する際の接着剤のフロー過多を防止するとともに加熱硬化時の水分による発泡を防止する効果がある。

40

【 0 0 4 0 】

ここである保護フィルム層とは、絶縁体層および導体パターンからなる配線基板層(TABテープ等)あるいは導体パターンが形成されていない層(スティフナー等)に接着剤層を貼り合わせる前に、接着剤層の形態および機能を損なうことなく剥離できれば特に限定されないが、例えばポリエステル、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、

50

ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート、シリコーンゴム等のプラスチックフィルム、これらにシリコーンあるいはフッ素化合物等の離型剤のコーティング処理を施したフィルムおよびこれらのフィルムをラミネートした紙、離型性のある樹脂を含浸あるいはコーティングした紙等が挙げられる。保護フィルム層は着色されているとさらに好ましい。保護フィルムを剥離したかどうか目で見えて確認することができるため、剥がし忘れを防ぐことができる。

【0041】

接着剤層の両面に保護フィルム層を有する場合、それぞれの保護フィルム層の接着剤層に対する剥離力を F_1 、 F_2 ($F_1 > F_2$) としたとき、 $F_1 - F_2$ は好ましくは 5 N m^{-1} 以上、さらに好ましくは 15 N m^{-1} 以上が必要である。 $F_1 - F_2$ が 5 N m^{-1} より小さい場合、剥離面がいずれの保護フィルム層側になるかが安定せず、使用上重大な問題となるので好ましくない。また、剥離力 F_1 、 F_2 はいずれも好ましくは $1 \sim 200 \text{ N m}^{-1}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 100 \text{ N m}^{-1}$ である。 1 N m^{-1} より低い場合は保護フィルム層の脱落が生じ、 200 N m^{-1} を超えると剥離が不安定であり、接着剤層が損傷する場合があります、いずれも好ましくない。

【0042】

本発明の半導体接続用基板とは、図1に示すとおり、ベアチップの電極パッドとパッケージの外部（プリント基板、TABテープ等）を接続するための導体パターンを有する層であり、絶縁体層（3）の片面または両面に導体パターン（4）が形成されているものである。ここでいう絶縁体層は、ポリイミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、アラミド、ポリカーボネート、ポリアリレート等のプラスチックあるいはエポキシ樹脂含浸ガラスクロス等の複合材料からなる、厚さ $3 \sim 125 \mu\text{m}$ の可撓性を有する絶縁性フィルム、アルミナ、ジルコニア、ソーダガラス、石英ガラス等のセラミック基板が好適であり、これらから選ばれる複数の層を積層して用いても良い。また必要に応じて、絶縁体層に、加水分解、コロナ放電、低温プラズマ、物理的粗面化、易接着コーティング処理等の表面処理を施すことができる。

【0043】

導体パターンの形成は、一般にサブトラクティブ法あるいはアディティブ法のいずれかで行なわれるが、本発明ではいずれを用いてもよい。サブトラクティブ法では、該絶縁体層に銅箔等の金属板を絶縁性接着剤（本発明の接着剤組成物も用いることができる。）により接着するか、あるいは金属板に該絶縁体層の前駆体を積層し、加熱処理等により絶縁体層を形成する方法で作製した材料を、薬液処理でエッチングすることによりパターン形成する。ここでいう材料として具体的には、リジッドあるいはフレキシブルプリント基板用銅張り材料やTABテープを例示することができる。一方、アディティブ法では、該絶縁体層に無電解メッキ、電解メッキ、スパッタリング等により直接導体パターンを形成する。いずれの場合も、形成された導体に腐食防止のため耐食性の高い金属がメッキされていてもよい。このようにして作製された配線基板層には必要によりビアホールが形成され、メッキにより両面に形成された導体パターン間がメッキにより接続されていてもよい。

【0044】

接着剤層は、絶縁体層と導体パターンからなる配線基板層と半導体集積回路の接着に主として用いられる接着剤層である。しかし、配線基板層と他の部材（たとえばICと放熱板等）との接着に用いることは何等制限されず、また他の用途（例えば絶縁層）に用いることも何等制限されない。この接着剤層は半導体集積回路接続用基板に半硬化状態で積層される場合が通常であり、積層前あるいは積層後に $30 \sim 200$ の温度で適当な時間予備硬化反応を行なわせて硬化度を調節することができる。

【0045】

次に本発明の接着剤組成物を用いた半導体装置用接着剤シートおよび半導体装置の製造方法の例について説明する。

【0046】

(1) 半導体装置用接着剤シート

(a) 本発明の接着剤組成物を溶剤に溶解した塗料を、離型性を有するポリエステルフィルム上に塗布、乾燥する。接着剤層の膜厚は $10 \sim 100 \mu\text{m}$ となるように塗布することが好ましい。乾燥条件は、 $100 \sim 200$ 、 $1 \sim 5$ 分である。溶剤は特に限定されないが、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族系、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Nメチルピロリドン等の非プロトン系極性溶剤単独あるいは混合物が好適である。

【 0 0 4 7 】

(b) (a) のフィルムに上記離型性を有するポリエステルフィルムよりさらに剥離強度の弱い離型性を有するポリエステルあるいはポリオレフィン系の保護フィルム層をラミネートして、本発明の半導体装置用接着剤シートを得る。さらに接着剤厚みを増す場合は、該半導体装置用接着剤シートを複数回積層すればよい。単膜以外にポリイミド等の絶縁性フィルムが積層された複合構造を作製する場合も、上述のように半導体装置用接着剤シートを絶縁性フィルムに積層するか、もしくは絶縁性フィルムの両面に直接コーティングして作製しても良い。この場合、絶縁性フィルムの厚みは、 $3 \sim 125 \mu\text{m}$ が好ましく用いられる。ラミネート後に、たとえば $30 \sim 70$ で $20 \sim 200$ 時間程度熱処理して硬化度を調節してもよい。

【 0 0 4 8 】

(2) 半導体装置

(a) T A B 用接着剤付きテープに $12 \sim 35 \mu\text{m}$ の電解銅箔を、 $130 \sim 170$ 、 $0.1 \sim 0.5 \text{ MPa}$ の条件でラミネートし、続いてエアオープン中で $80 \sim 170$ 、の順次加熱キュア処理を行い、銅箔付き T A B 用テープを作製する。得られた銅箔付き T A B 用テープの銅箔面に常法によりフォトリジスト膜形成、エッチング、レジスト剥離、電解ニッケルメッキ、電解金メッキ、ソルダーレジスト膜作製をそれぞれ行い、配線基板を作製する。

【 0 0 4 9 】

(b) (a) の配線基板に、(1) で得られた半導体装置用接着剤シートを加熱圧着し、さらに接着剤シートの反対面に I C を加熱圧着する。この状態で $120 \sim 180$ の加熱硬化を行う。

【 0 0 5 0 】

(c) I C と配線基板を $150 \sim 250$ 、 $100 \sim 150 \text{ kHz}$ 程度の条件でワイヤーボンディング接続した後、樹脂封止する。

【 0 0 5 1 】

(d) 最後にハンダボールをリフローにて搭載し、本発明の半導体装置を得る。

【 実施例 】

【 0 0 5 2 】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例の説明に入る前に評価方法について述べる。

【 0 0 5 3 】

(1) 評価用パターンテープ作製： T A B 用接着剤付きテープ (# 7 1 0 0 、 (タイプ 3 1 N 0 - 0 0 F S) 、東レ (株) 製) に $18 \mu\text{m}$ の電解銅箔を、 140 、 0.1 MPa の条件でラミネートした。続いてエアオープンを用いて、 80 で 3 時間、 100 で 5 時間、 150 で 5 時間の順次加熱キュア処理を行い、銅箔付き T A B 用テープを作製した。得られた銅箔付き T A B 用テープの銅箔面に常法によりフォトリジスト膜を形成し、エッチング、レジスト剥離、電解ニッケルメッキ、電解金メッキをそれぞれ行い、評価用パターンテープサンプルを作製した。ニッケルメッキ厚は $3 \mu\text{m}$ 、金メッキ厚は $1 \mu\text{m}$ とした。

【 0 0 5 4 】

(2) 耐リフロー性： (1) の評価用パターンテープの裏面に、 130 、 0.1 MPa の条件で本発明の半導体装置用接着剤シート (厚さ $50 \mu\text{m}$) をラミネートした後、ア

10

20

30

40

50

ルミ電極パッドを有するICを用い、図1の構造の評価用半導体装置を作製した。なお、接着剤の硬化は150℃2時間で行った。この方法で作製した30mm角のサンプルを各水準20個準備し、30℃、70%RHの雰囲気下で192時間調湿した後、すみやかに最高温度265℃、15秒の赤外線リフロー炉2回を通過させ、膨れおよび剥がれを確認し、20個中の剥離した個数を調べた。

【0055】

(3) サーマルサイクル性：上記(2)の方法で作製した30mm角の評価用半導体装置サンプルを各水準30個用意し、熱サイクル試験器(タバイエスペック(株)製、PL-3型)中で、-65℃～150℃、最低および最高温度で各30分保持の条件で処理し、剥がれの発生を評価した。100サイクル、300サイクル、500サイクル、800サイ

10

【0056】

(4) 軟化点()、貯蔵弾性率(E' (MPa))、軟化点比率(B/A)、 E' 変化率：動的粘弾性測定装置(セイコーインスツルメンツ(株)(現在はエスアイアイ・ナノテクノロジー(株))製、DMS6100)を用いて、温度-70℃～300℃、周波数1Hz、昇温速度5℃/min、引張モード、サンプルサイズ：長さ5mm、幅10mmの条件で貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' 、 $\tan \delta$ ($=E''/E'$)をそれぞれ測定した。軟化点は $\tan \delta$ のピーク温度を採用した。サンプルは、150℃2時間加熱した25μm厚みのものを使用した。また、 B/A は、150℃で2時間加熱した後の軟

20

【0057】

(5) 接着力：上記(1)の評価用パターンテープの裏面に、130℃、0.1MPaの条件で本発明の半導体装置用接着剤シートをラミネートした後、シリコンウエハーを160℃、0.3MPaの条件で半導体装置用接着剤シートに加熱圧着した。引き続き、エアオープン中で150℃、2時間加熱処理を行った。得られたサンプルのパターンテープ

30

【0058】

(6) 絶縁信頼性：(1)の評価用パターンテープの導体幅50μm、導体間距離50μmのくし型形状評価用サンプルの導体パターン面に、接着剤組成物からなる厚さ50μmの接着剤層付きの、厚さ0.1mmの純銅板を、130℃、0.1MPaの条件でラミネートした後、エアオープン中で150℃、2時間加熱処理を行った。得られたサンプルを用いて、85℃、85%RHの恒温恒湿槽内で100Vの電圧を連続的に印加した状態において、測定直後と400時間後の抵抗値を測定した。

【0059】

40

(7) 長期高温耐熱性：電解銅箔(1/2オンス)をJPCA-BM02の銅はく面クリーニングの標準手順に従いクリーニングしたものの光沢面に、25μm厚の半導体装置用接着剤シートを130℃でラミネートし、150℃で2時間加熱した。それらを180℃のエアオープンに入れ、長期放置試験をおこなった。途中、接着剤の剥がれが生じればN.G.とした。

【0060】

(8) 反応率：加熱前の試料の発熱量 Q_1 (mJ/mg)と150℃で2時間加熱後の試料の発熱量 Q_2 (mJ/mg)を測定し、反応率(%) = $((Q_1 - Q_2) / Q_1) \times 100$ として求めた。測定条件は、装置セイコーインスツルメンツ(現SIIナノテクノロジー(株))製DSC6200、温度25℃～350℃、昇温速度10℃/min、試

50

料量約 10 mg、Al 製オープンパン使用、窒素ガスフロー 40 ml/min にて測定した。

【0061】

参考例 1 (ポリアミド樹脂の合成)

酸としてダイマー酸 PRI POL 1009 (ユニケマ社製) およびアジピン酸を用い、酸/アミン比をほぼ等量の範囲で混合し、消泡剤およびリン酸触媒を先の混合物に対して各々 1 重量% 加え、反応体を調製した。この反応体を、140℃、1 時間攪拌加熱後、205℃まで昇温し、約 1.5 時間攪拌した。約 2 kPa の真空下で、0.5 時間保持し、温度を低下させた。最後に、酸化防止剤を添加し、重量平均分子量 20000、酸価 10 のポリアミド樹脂を取り出した。

10

【0062】

表 1 に実施例および比較例で用いた各材料の詳細を示す。

【0063】

実施例 1、比較例 1 ~ 13

(半導体装置用接着剤シートの作製)

表 2 ~ 3 に記載の各無機質充填剤をトルエンと混合した後、ボールミル処理して分散液を作製した。この分散液に、各熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、硬化剤、硬化促進剤、その他添加剤および分散液と等重量のメチルエチルケトンをそれぞれ表 2 ~ 3 の組成比となるように加え、30℃で攪拌、混合して接着剤溶液を作製した。この接着剤溶液をパーコータで、シリコーン離型剤付きの厚さ 38 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (藤森工業(株)製 “フィルムバイナ” GT) に必要な乾燥厚さとなるように塗布し、150℃で 4 分間乾燥し、保護フィルムを貼り合わせて、本発明の半導体装置用接着シートを作製した。それぞれの組成、特性を表 2 ~ 3 に示す。

20

【0064】

(半導体装置の作製)

TAB 用接着剤付きテープ (タイプ # 7100、(31NO-00FS)、東レ(株)製) に 18 μm の電解銅箔を、140℃、0.1 MPa の条件でラミネートした。続いてエアオープンを用いて、80℃で 3 時間、100℃で 5 時間、150℃で 5 時間の順次加熱キュア処理を行い、銅箔付き TAB 用テープを作製した。得られた銅箔付き TAB 用テープの銅箔面に常法によりフォトレジスト膜を形成し、エッチング、レジスト剥離、電解ニッケルメッキ、電解金メッキ、フォトソルダーレジスト加工をそれぞれ行い、パターンテープを作製した。ニッケルメッキ厚は 3 μm、金メッキ厚は 1 μm とした。続いてパターンテープの裏面に、130℃、0.1 MPa の条件で、表 2 ~ 3 に記載された各接着剤を有する半導体装置用接着剤シートをラミネートした後、アルミ電極パッドを有する IC を 170℃、0.3 MPa の条件で半導体装置用接着剤シートに加熱圧着した。次にエアオープン中で 150℃、2 時間加熱処理を行った。続いてこれに、25 μm の金ワイヤーを 180℃、110 kHz でボンディングした。さらに液状封止樹脂 (“チップコート” 8118、ナミックス(株)製) で封止した。最後にハンダボールを搭載し、図 1 の構造の半導体装置を作製した。得られた半導体装置の特性を表 2 ~ 3 に示す。

30

【0065】

40

【表 1】

熱可塑性樹脂	SG-P3	ナカセムツックス(株)製、フタルアクリレートを主成分とするエポキシ含有アクリルゴム、T _g =15°C、Mw=85万
	SG-600LB	ナカセムツックス(株)製、フタルアクリレートを主成分とする水酸基含有アクリルゴム、T _g =-31.4°C、Mw=120万
	SG-280	ナカセムツックス(株)製、フタルアクリレートを主成分とするカルボキシル基含有アクリルゴム、T _g =-30.9°C、Mw=90万
	XF-4240	トウハ(株)製、エチルアクリレートを主成分とする水酸基含有アクリルゴム、T _g =-16°C、Mw=130万
	SG708-6	ナカセムツックス(株)製、フタルアクリレートを主成分とする水酸基含有アクリルゴム、T _g =6.1°C、Mw=70万
	SG-80H25	ナカセムツックス(株)製、エチルアクリレートを主成分とするエポキシ含有アクリルゴム、T _g =7.5°C、Mw=35万
	PNR-1H	JSR(株)製、カルボキシル基含有NBR
	XF-3388	トウハ(株)製、フタルアクリレートを主成分とする水酸基含有アクリルゴム、T _g =-47°C、Mw=130万
	XF-3677	トウハ(株)製、フタルアクリレートを主成分とする水酸基含有アクリルゴム、T _g =-40°C、Mw=130万
	E1031S	ジャパニエポキシレジン(株)製、4官能型(テトラフェニロールエタン型)
	EPPN501H	日本化薬(株)製、3官能型(トリヒドロキシフェニルメタン型)
	EOCN103S	日本化薬(株)製、オルソクレゾールノボラック型
	E157S65	ジャパニエポキシレジン(株)製、DPPノボラック型
	ESN-375	新日鐵化学(株)製、ナフタレン構造を有するエポキシ樹脂
エポキシ樹脂	YL8241	ジャパニエポキシレジン(株)製、多官能エポキシ樹脂
	Ep1001	ジャパニエポキシレジン(株)製、ビスA型エポキシ樹脂、エポキシ当量480
	Ep828	ジャパニエポキシレジン(株)製、ビスA型エポキシ樹脂、エポキシ当量190
	HP7200	大日本インキ化学工業(株)製、ジシクロペンタジエン型
	EOCN102S	日本化薬(株)製、オルソクレゾールノボラック型
	YL-6065	ジャパニエポキシレジン(株)製、トリスフェニロールメタン型ノボラック
	YLH129	ジャパニエポキシレジン(株)製、ビスAフェニロールノボラック
	MEH7500	明和化成(株)製、高耐熱性フェニール樹脂
	MEH7800H	明和化成(株)製、キシレン変性
	CKM2400	昭和分子(株)製、ノボラック
フェノール樹脂	H-4	明和化成(株)製、ノボラック
	PL4523	群栄化学工業(株)製、レノール
	PSM4261	群栄化学工業(株)製、ノボラック
	CKM908	昭和分子(株)製、レノール
	H-1	明和化成(株)製、ノボラック
	CX-200	日本シリカ工業(株)製、シリカ、平均粒径1.7μm、破砕シリカ
	SO-C1(表面処理品)	(株)アドマテックス製、平均粒径0.3μm、球状シリカ、シランカップリング剤(信越化学工業(株)製、KBM403)を用いて乾式処理法により処理したもの
	SO-C1	(株)アドマテックス製、平均粒径0.3μm、球状シリカ
	SO-C2	(株)アドマテックス製、平均粒径0.5μm、球状シリカ
	SO-C3	(株)アドマテックス製、平均粒径1.0μm、球状シリカ
硬化剤・硬化促進剤	Al(OH)3	水酸化アルミニウム、平均粒径1μm、最大粒径6μm
	BF3・MEA	三フッ化ボウ素モノエチルアミン
	DICY	ジアンジアミド
	2PHZ	2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール
	TPP	トリフェニルホスフィン
	4,4' DDS	4,4'-ジアミノジフェニル
	2MZA	2,4'-ジアミノジフェニル
	C11Z	2-ウンデシルイミダゾール
	IXE-600	東亜合成(株)製、無機イオン交換体、面イオン交換タイプ、総交換容量(meq/g)=Na+2.0、Cl-2.0
	IXE-633	東亜合成(株)製、無機イオン交換体、面イオン交換タイプ、総交換容量(meq/g)=Na+1.3、Cl-2.8
添加剤	IXE-100	東亜合成(株)製、無機イオン交換体、面イオン交換タイプ、総交換容量(meq/g)=Na+6.6
	IXE-550	東亜合成(株)製、無機イオン交換体、面イオン交換タイプ、総交換容量(meq/g)=Cl-4.1
	IXE-300	東亜合成(株)製、無機イオン交換体、面イオン交換タイプ、総交換容量(meq/g)=Na+4.0
	IXE-530	東亜合成(株)製、無機イオン交換体、面イオン交換タイプ、総交換容量(meq/g)=Cl-3.7

【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

【表 2】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
熱可塑性樹脂	SG-P3=35	SG-P3=38	SG-600LB=50	SG-P3=40	SG-P3=30	SG-280=45	SG-P3=50
熱硬化性樹脂 エポキシ樹脂	XF-4240=10	SG708-6=7	—	—	SG-80H25=10	—	—
熱硬化性樹脂 フェノール樹脂	E1031S=5	EPPN501H=14	EPPN501H=17	E1031S=20	E157S65=20	ESN-375=20	YL6241=18
熱硬化性樹脂	EPPN501H=15	EOCN103S=6	—	—	—	—	—
熱硬化性樹脂	YL-6065=7	YL-6065=6	MEH7500=10	MEH7800H=15	CKM2400=5	H-4=10	H-4=6
無機質充填剤	—	YLH129=6	—	—	YLH129=5	—	PL4523=5
硬化剤、硬化促進剤	BF3・MEA=2	DICY=2	2PHZ=1	TPP=1	4,4'DDS=3	4,4'DDS=3	C11Z=1
添加剤	IXE-600=1	IXE-633=1	IXE-100=1	IXE-300=1	IXE-550=1	IXE-100=1	—
耐リフロー性(剥離した数/20個)	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	5/20
サーマルサイクル性	800サイクル/7	800サイクル/7	800サイクル/7	800サイクル/7	800サイクル/7	800サイクル/7	800サイクル/7
接着力(N/cm)	17	15	15	11	10	10	9
長期高温耐熱性	320時間でN.G.	320時間でN.G.	340時間でN.G.	320時間でN.G.	320時間でN.G.	330時間でN.G.	300時間でN.G.
絶縁信頼性(Ω) 測定直後	2×10 ¹⁰	2×10 ¹⁰	9×10 ⁹	7×10 ⁹	6×10 ⁹	6×10 ⁹	6×10 ⁹
絶縁信頼性(Ω) 400時間後	8×10 ⁹	6×10 ⁹	6×10 ⁹	6×10 ⁹	6×10 ⁹	5×10 ⁹	4×10 ⁸
加熱後軟化点(°C) 低温側	36	40	38	32	33	41	38
(150°Cで2時間加熱) 高温側	269	255	260	225	231	223	201
150°Cで2時間加熱後さらに20°Cで168時間放置後の高温側軟化点(°C)	270	258	230	255	267	265	245
軟化点比(B/A)	1	1.01	0.88	1.13	1.16	1.19	1.22
150°Cで2時間加熱後の200°Cにおける弾性率E' (MPa)	52	46	8	21	73	20	6
E' 変化率(×10 ⁻³)	1.06	2.2	2.33	2.38	2.4	2.5	2.88
反応率(%)	96	95	96	96	96	96	96
上記組成成分の数値は重量%							

【 0 0 6 7 】

【表 3】

	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
熱可塑性樹脂	XF-4240=60	SG-600LB=55	参考例1で作成したポリアミド=40	XF-3388=45	XF-3677=45	SG-P3=53	PNR-1H=45
熱硬化性樹脂 エポキシ樹脂	—	—	—	—	—	—	—
熱硬化性樹脂 フェノール樹脂	EOCN103S=14	EOCN103S=15	HP7200=15	EOCN102S=30	EOCN102S=30	Ep828=30	Ep1001=48
無機質充填剤	—	Ep1001=15	EOCN103S=15	—	—	—	—
	H-1=6	PSM4261=15	CKM908=29	H-1=14	H-1=14	H-1=17	—
	—	—	—	—	—	—	—
	Al(OH)3=20	—	—	SO-C1=10	SO-C1=10	—	—
硬化剤、硬化促進剤	—	—	—	—	—	—	—
添加剤	—	—	C11Z=1	TPP=1	TPP=1	—	4,4'DDS=7
	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
耐リフロー性(剥離した数/20個)	7/20	9/20	0/20	0/20	0/20	11/20	15/20
サーマルサイクル性	500サイクルクリア	500サイクルクリア	500サイクルクリア	800サイクルクリア	800サイクルクリア	300サイクルクリア	100サイクルクリア
接着力(N/cm)	15	8	6	9	9	8	17
長期高温耐熱性	300時間でN.G	250時間でN.G	300時間でN.G	350時間でN.G	340時間N.G	150時間でN.G	150時間でN.G
絶縁信頼性(Ω) 測定直後	5×10 ⁸	5×10 ⁸	9×10 ⁹	9×10 ⁸	9×10 ⁸	6×10 ⁸	7×10 ⁹
絶縁信頼性(Ω) 400時間後	8×10 ⁶	8×10 ⁵	7×10 ⁹	5×10 ⁸	6×10 ⁸	0(途中でショート)	6×10 ⁵
加熱後軟化点(℃) 低温側	40	40	—	0	3	35	45
(150℃で2時間加熱) 高温側	205	204	202	200	202	185	—
150℃で2時間加熱後さらに20℃で168時間放置後の高温側軟化点(℃)	280	286	273	230	235	307	サンプルクランクにより測定不可
軟化点比(B/A)	1.37	1.4	1.35	1.15	1.16	1.52	サンプルクランクにより測定不可
150℃で2時間加熱後の200℃における弾性率E'(MPa)	3	2	6	3	7	10	4
E' 変率(×10 ⁻³)	4.98	5	4.3	5.27	2.14	6.3	サンプルクランクにより測定不可
反応率(%)	92	92	71	80	90	92	95

上記組成成分の数値は重量%

【0068】

表2～3の実施例および比較例から、本発明により得られる半導体装置用接着剤組成物は、接着力、耐リフロー性、サーマルサイクル性に優れていることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 9 】

【図 1】 B G A 方式の半導体装置の一態様の断面図。

【図 2】 本発明の半導体装置用接着剤シートの一態様の断面図。

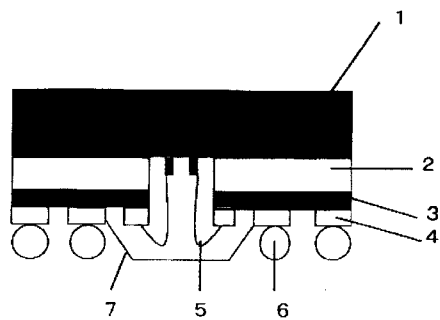
【符号の説明】

【 0 0 7 0 】

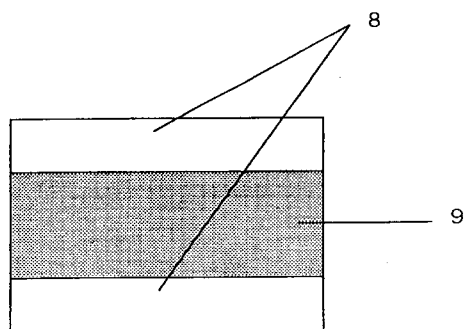
- 1 半導体集積回路
- 2、9 接着剤層
- 3 絶縁体層
- 4 導体パターン
- 5 ボンディングワイヤー
- 6 半田ボール
- 7 封止樹脂
- 8 保護フィルム層

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

審査官 松原 宜史

(56)参考文献 特開2006-342333(JP,A)
特開2001-274300(JP,A)
特開昭61-151286(JP,A)
特開2002-088141(JP,A)
特開平09-255933(JP,A)
特開平09-059573(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00-201/10