

(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
2012 年 4 月 26 日(26.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/053589 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 163/00 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
C09J 179/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/074153
- (22) 国際出願日: 2011 年 10 月 20 日(20.10.2011)
- (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 2010-237542 2010 年 10 月 22 日(22.10.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本田 一尊 (HONDA Kazutaka) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 永井 朗 (NAGAI Akira) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 榎本 哲也 (ENOMOTO Tet-

suya) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP).

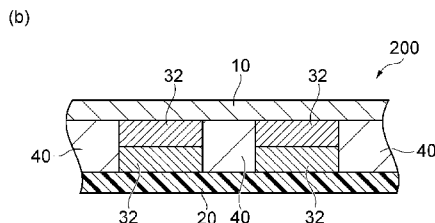
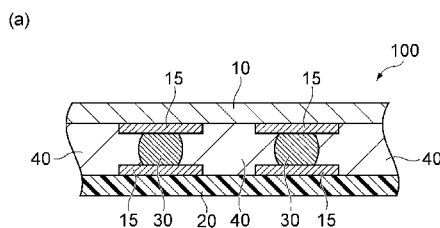
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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,

[続葉有]

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 接着剤組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置

[図1]



(57) Abstract: The present invention relates to an adhesive composition that seals connection parts in a semiconductor device in which the connection part of a semiconductor chip and the connection part of a wiring circuit board are electrically connected together, or in a semiconductor device in which the connection parts of a plurality of semiconductor chips are electrically connected together, wherein the adhesive composition contains an epoxy resin, a curing agent, and a vinyl-based surface treatment filler.

(57) 要約: 本発明は、半導体チップ及び配線回路基板のそれぞれの接続部が互いに電気的に接続された半導体装置、又は、複数の半導体チップのそれぞれの接続部が互いに電気的に接続された半導体装置において接続部を封止する接着剤組成物であって、エポキシ樹脂と、硬化剤と、ビニル系表面処理フィラーとを含有する接着剤組成物に関する。

WO 2012/053589 A1



SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, 添付公開書類:

GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

接着剤組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物、半導体装置の製造方法及び半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体チップを基板に実装し接続するには、金ワイヤ等の金属細線を用いるワイヤーボンディング方式が広く用いられている。一方、半導体装置に対する小型化、薄型化、高機能、高集積化、高速化等の要求に対応するため、半導体チップ及び基板間に bumps と呼ばれる導電性突起を形成して、半導体チップと基板と接続する flip chip 接続方式（FC 接続方式）が広まりつつある。

[0003] 例えば、半導体チップ及び基板間の接続に関して、BGA（Ball Grid Array）、CSP（Chip Size Package）等に盛んに用いられている COB（Chip On Board）型の接続方式も FC 接続方式に該当する。また、FC 接続方式は、半導体チップ上に接続部（bumps や配線）を形成して、半導体チップ間を接続する COC（Chip On Chip）型の接続方式にも広く用いられている（例えば、特許文献 1 参照）。

[0004] しかしながら、更なる小型化、薄型化、高機能化の要求に対応するため、上述した接続方式を積層・多段化したチップスタック型パッケージや POP（Package On Package）、TSV（Through-Silicon Via）等も広く普及し始めている。このような積層・多段化技術は、半導体チップ等を三次元的に配置することから、二次元的に配置する手法と比較してパッケージを小さくできる。特に、TSV 技術は、半導体の性能向上、ノイズ低減、実装面積の削減、省電力化にも有効であり、次

世代の半導体配線技術として注目されている。

[0005] ところで、上記接続部（バンプや配線）に用いられる主な金属としては、ハンダ、スズ、金、銀、銅、ニッケル等があり、これらの複数種を含んだ導電材料も用いられている。接続部に用いられる金属は、表面が酸化して酸化膜が生成してしまうことや、表面に酸化物等の不純物が付着してしまうことにより、接続部の接続面に不純物が生じる場合がある。このような不純物が残存すると、半導体チップ及び基板間や2つの半導体チップ間における接続性・絶縁信頼性が低下し、上述した接続方式を採用するメリットが損なわれてしまうことが懸念される。

[0006] これらの不純物の発生を抑制すると共に接続性を向上させる方法としては、接続前に基板や半導体チップの表面に前処理を施す方法が挙げられ、OSP（Organic Solderability Preservatives）処理に用いられるプリフラックスや防錆処理剤を施す方法が挙げられる。しかし、前処理後にプリフラックスや防錆処理剤が残存し劣化することで、接続性が低下する場合もある。

[0007] 一方、半導体チップ及び基板間等の接続部を半導体封止材料（半導体封止用接着剤）で封止する方法によれば、半導体チップ及び基板や半導体チップ同士の接続と同時に接続部を封止することが可能となる。そのため、接続部に用いられる金属の酸化や、接続部への不純物の付着を抑制し、接続部を外部環境から保護することができる。したがって、効果的に接続性・絶縁信頼性、作業性、生産性を向上させることができる。

[0008] また、フリップチップ接続方式で製造された半導体装置では、半導体チップと基板との熱膨張係数差や半導体チップ同士の熱膨張係数差に由来する熱応力が接続部に集中して接続不良を起こさないようにするために、半導体チップ及び基板間等の空隙を半導体封止材料で封止する必要がある。特に、半導体チップと基板とでは熱膨張係数の異なる成分が用いられることが多く、半導体封止材料により封止して耐熱衝撃性を向上させることが求められる。

[0009] 上述した半導体封止材料による封止方式には大きく分けて、Capill

array-Flow方式とPre-applied方式とが挙げられる（例えば、特許文献2～6参照）。Capillary-Flow方式とは、半導体チップ及び基板の接続後に、半導体チップ及び基板間の空隙に液状の半導体封止材料を毛細管現象によって注入する方式である。Pre-applied方式とは、半導体チップ及び基板の接続前に、半導体チップ又は基板にペースト状やフィルム状の半導体封止材料を供給した後、半導体チップと基板とを接続する方式である。これらの封止方式について、近年の半導体装置の小型化の進展に伴って、半導体チップ及び基板間等の空隙が狭くなっており、Capillary-Flow方式では注入に長時間必要で生産性が低下する場合や、注入できない場合、また、注入できても未充填部分が存在しボイドの原因となる場合がある。そのため、作業性・生産性・信頼性の観点からPre-applied方式が高機能・高集積・高速化可能なパッケージの作製方法として主流となっている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2008-294382号公報
特許文献2：特開2001-223227号公報
特許文献3：特開2002-283098号公報
特許文献4：特開2005-272547号公報
特許文献5：特開2006-169407号公報
特許文献6：特開2006-188573号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 上述したPre-applied方式では、加熱加圧による接続と同時に、半導体チップ及び基板間の空隙が半導体封止材料により封止されるため、半導体封止材料の含有成分は接続条件を考慮して選択する必要がある。一般に接続部同士の接続には、接続性・絶縁信頼性を十分に確保する観点から、

金属接合が用いられている。金属接合は高温（例えば200℃以上）を用いた接続方式であるため、半導体封止材料中に残存する揮発成分や、半導体封止材料の含有成分の分解により新たに生じる揮発成分に起因して半導体封止材料が発泡してしまう場合がある。これにより、ボイドと呼ばれる気泡が発生し、半導体封止材料が半導体チップや基板から剥離してしまう。また、加熱加圧時・圧力開放時に、上記ボイドや半導体チップ等のスプリングバックが発生すると、接続部同士を接続する接続バンプの引きちぎれによる接続部の破壊等の接続不良が生じてしまう。これらに起因して、従来の半導体封止材料では、接続性・絶縁信頼性が低下することが懸念される。

[0012] また、半導体封止材料が十分にフラックス活性（金属表面の酸化膜や不純物の除去効果）を有していない場合、金属表面の酸化膜や不純物を除去できず、良好な金属－金属接合が形成されず、導通が確保できない場合がある。更に、半導体封止材料の絶縁信頼性が低いと、接続部の狭ピッチ化に対応することが困難であり、絶縁不良が生じる。これらにも起因して、従来の半導体封止材料では、接続性・絶縁信頼性が低下することが懸念される。

[0013] 半導体封止材料を用いて製造される半導体装置は、高い接続信頼性を達成することが求められる。接続信頼性は、例えばTCT（Thermal Cycle Test）評価により評価することができる。

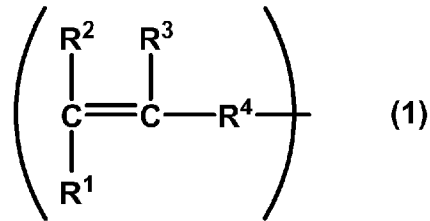
[0014] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、接続信頼性及び絶縁信頼性に優れる半導体装置の作製を可能とする接着剤組成物（半導体封止用接着剤）、その接着剤組成物を用いた半導体装置の製造方法及び半導体装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明は、半導体チップ及び配線回路基板のそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置、又は、複数の半導体チップのそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置において接続部を封止する接着剤組成物であって、エポキシ樹脂と、硬化剤と、下記一般式（1）で表される基を有する化合物で表面処理されたビニル系表面処理フィラーとを含有する

接着剤組成物を提供する。

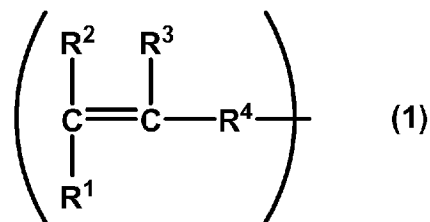
[0016] [化1]



[0017] 式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 R^4 は炭素数1～30のアルキレン基を示す。

[0018] 本発明はまた、半導体チップ及び配線回路基板のそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置、又は、複数の半導体チップのそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置において接続部を封止する接着剤組成物であって、エポキシ樹脂と、硬化剤と、下記一般式(1)で表される基を有するフィラーとを含有する接着剤組成物を提供する。

[0019] [化2]



[0020] 式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 R^4 は炭素数1～30のアルキレン基を示す。

[0021] 上記本発明の接着剤組成物は、エポキシ樹脂及び硬化剤を含有した上で、更にビニル系表面処理フィラー又は上記一般式(1)で表される基を有するフィラーを含有することにより、半導体封止用接着剤として適用した場合であっても、半導体装置の高い接続信頼性及び高い絶縁信頼性を実現することができる。

[0022] ここで、シランカップリング剤等を表面処理をしていないフィラーと共に樹脂中に含有させると、フィラーの表面がシランカップリング処理されてシランカップリング剤の置換基によって様々な表面状態のフィラーを合成する

ことができることが知られている。しかし、シランカップリング剤の揮発性は高く、高温接続を必要とする金属接合等の高温でのプロセスを有する半導体装置の製造工程ではボイドが発生する原因となる。同様に、従来から用いられているフィラーを表面処理する場合、メタノール等の揮発性の高い有機物が発生する場合があります、ボイドが発生する原因となる。

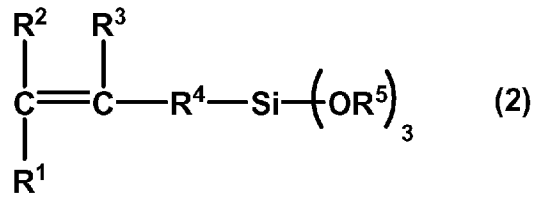
[0023] また、TCT評価では $-55 \sim 125^{\circ}\text{C}$ の温度変化を半導体パッケージに加えるが、ハンダの濡れ性が不足していた場合や接続部の金属接合が不完全であった場合、半導体チップと基板間の熱膨張率の差による接続部へのストレスの蓄積等によって接続部が破壊される。ここで、半導体封止材料の熱膨張率が低ければ、接続部へのストレスを軽減できるため、半導体装置の接続信頼性（耐TCT性）を向上させることができると考えられる。

[0024] 発明者らは、接着剤組成物に上記ビニル系表面処理フィラー又は上記一般式（１）で表される基を有するフィラーを含有させることにより、接着剤組成物を半導体封止用接着剤として適用した場合に、半導体装置の高い接続信頼性を実現できることを見出した。本発明の接着剤組成物では、予め表面処理されたビニル系表面処理フィラー又は上記一般式（１）で表される基を有するフィラーを用いることで、揮発性の高い物質の発生を抑制することができる。これに加えて、フィラー表面のビニル基が他の構成成分と反応して強固な硬化物を形成することにより、硬化物の熱膨張率を低減でき、高い接続信頼性を示すものと、本発明者らは推測している。また、ビニル系表面処理フィラー又は上記一般式（１）で表される基を有するフィラーは、接続部の絶縁信頼性を低下させ難いため、接続信頼性を向上することができるものと、本発明者らは推測している。

[0025] 上記一般式（１）で表される基を有する化合物は、下記一般式（２）で表される化合物であることが好ましい。

[0026]

[化3]



[0027] 式(2)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 R^4 は炭素数1～30のアルキレン基を示し、 R^5 は炭素数1～30のアルキル基を示す。

[0028] 本発明の接着剤組成物は、上記一般式(2)で表される化合物で表面処理されたフィラーを含有することにより、接続信頼性及び絶縁信頼性を更に向上させることができる。

[0029] 本発明の接着剤組成物には、接着剤組成物のフィルム形成性を向上する観点から、重量平均分子量が10000以上の高分子成分を更に含有することができる。

[0030] 接着剤組成物の貼付性やフィルム形成性を更に向上する観点から、上記の高分子成分は、重量平均分子量が30000以上であり、ガラス転移温度が100℃以下であることが好ましい。

[0031] 本発明の接着剤組成物は、フラックス活性剤を更に含有することで、フラックス活性を高め、接続部の金属表面の酸化膜や不純物を除去して、良好な金属－金属接合を形成することができる。

[0032] Pre-applied方式で半導体チップと配線回路基板の空隙又は複数の半導体チップ間の空隙を封止する場合の作業性を向上させることができることから、本発明の接着剤組成物は、形状がフィルム状であることが好ましい。

[0033] 本発明はまた、半導体チップ及び配線回路基板のそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置、又は、複数の半導体チップのそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置の製造方法であって、接続部を上記の接着剤組成物を用いて封止する工程を備える、半導体装置の製造方

法を提供する。

[0034] 本発明の半導体装置の製造方法によれば、上記接着剤組成物を用いることにより、半導体装置の接続信頼性及び絶縁信頼性を向上させることができる。

[0035] 上記接続部が、主成分として金、銀、銅、ニッケル、スズ及び鉛からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属を含有すると、接続部の電気伝導性、熱伝導性、接続信頼性を更に向上することができる。

[0036] 本発明はまた、上記半導体装置の製造方法によって得られる半導体装置を提供する。

[0037] 本発明の半導体装置は、上記半導体装置の製造方法を用いて作製されるため、接続信頼性及び絶縁信頼性が十分に優れるものとなる。

発明の効果

[0038] 本発明によれば、接続信頼性及び絶縁信頼性に優れる半導体装置の作製を可能とする接着剤組成物、その接着剤組成物を用いた半導体装置の製造方法及び半導体装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]本発明の半導体装置の一実施形態を示す模式断面図である。

[図2]本発明の半導体装置の他の一実施形態を示す模式断面図である。

[図3]本発明の半導体装置の他の一実施形態を示す模式断面図である。

[図4]本発明の半導体装置の製造方法の一実施形態を模式的に示す工程断面図である。

[図5]絶縁信頼性試験用のサンプルの外観を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0040] 以下、場合により図面を参照しつつ本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付し、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する。さらに、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0041] <接着剤組成物>

本実施形態の接着剤組成物（半導体封止用接着剤）は、半導体チップ及び配線回路基板（以下、場合により単に「基板」という。）のそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置、又は、複数の半導体チップのそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置において接続部を封止する接着剤組成物であって、エポキシ樹脂（以下、場合により「（a）成分」という。）と、硬化剤（以下、場合により「（b）成分」という。）と、ビニル系表面処理フィラー又は上記一般式（1）で表される基を有するフィラー（以下、場合により「（c）成分」という。）とを含有する。また、接着剤組成物は、必要に応じて、重量平均分子量10000以上の高分子成分（以下、場合により「（d）成分」という。）又はフラックス活性剤（以下、場合により「（e）成分」という。）を含有する。以下、本実施形態の接着剤組成物を構成する各成分について説明する。

[0042] （a）成分：エポキシ樹脂

エポキシ樹脂としては、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なく用いることができる。（a）成分として、具体的には、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ナフタレン型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、フェノールアラルキル型、ビフェニル型、トリフェニルメタン型、ジシクロペンタジエン型及び各種多官能エポキシ樹脂を使用することができる。これらは単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。

[0043] （a）成分は、高温での接続時に分解して揮発成分が発生することを抑制する観点から、接続時の温度が250℃の場合は、250℃における熱重量減少率が5%以下のエポキシ樹脂を用いることが好ましく、300℃の場合は、300℃における熱重量減少率が5%以下のエポキシ樹脂を用いることが好ましい。また、ビスフェノールA型やビスフェノールF型の液状エポキシ樹脂は、1%熱重量減少温度が250℃以下であるため、高温加熱時に分解して揮発成分が発生する恐れがある。このため、室温（1気圧、25

℃) で固形のエポキシ樹脂を用いることが好ましい。

[0044] (b) 成分：硬化剤

(b) 成分としては、例えば、フェノール樹脂系硬化剤、酸無水物系硬化剤、アミン系硬化剤、イミダゾール系硬化剤及びホスフィン系硬化剤が挙げられる。(b) 成分がフェノール性水酸基、酸無水物、アミン類又はイミダゾール類を含むと、接続部に酸化膜が生じることを抑制するフラックス活性を示し、接続信頼性・絶縁信頼性を向上させることができる。以下、各硬化剤について説明する。

[0045] (i) フェノール樹脂系硬化剤

フェノール樹脂系硬化剤としては、分子内に2個以上のフェノール性水酸基を有するものであれば特に制限はなく、例えば、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールナフトールホルムアルデヒド重縮合物、トリフェニルメタン型多官能フェノール及び各種多官能フェノール樹脂を使用することができる。これらは単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。

[0046] 上記(a)成分に対するフェノール樹脂系硬化剤の当量比(フェノール性水酸基／エポキシ基、モル比)は、良好な硬化性、接着性及び保存安定性の観点から、0.3～1.5が好ましく、0.4～1.0がより好ましく、0.5～1.0が更に好ましい。当量比が0.3以上であると、硬化性が向上し接着力が向上する傾向があり、1.5以下であると未反応のフェノール性水酸基が過剰に残存することがなく、吸水率が低く抑えられ、絶縁信頼性が向上する傾向がある。

[0047] (ii) 酸無水物系硬化剤

酸無水物系硬化剤としては、例えば、メチルシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及びエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートを使用することができる。これらは単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。

[0048] 上記（a）成分に対する酸無水物系硬化剤の当量比（酸無水物基／エポキシ基、モル比）は、良好な硬化性、接着性及び保存安定性の観点から、0.3～1.5が好ましく、0.4～1.0がより好ましく、0.5～1.0が更に好ましい。当量比が0.3以上であると硬化性が向上し接着力が向上する傾向があり、1.5以下であると未反応の酸無水物が過剰に残存することがなく、吸水率が低く抑えられ、絶縁信頼性が向上する傾向がある。

[0049] （i i i）アミン系硬化剤

アミン系硬化剤としては、例えばジシアンジアミドを使用することができる。

[0050] 上記（a）成分に対するアミン系硬化剤の当量比（アミン／エポキシ基、モル比）は、良好な硬化性、接着性、保存安定性等の観点から0.3～1.5が好ましく、0.4～1.0がより好ましく、0.5～1.0が更に好ましい。当量比が0.3以上であると硬化性が向上し接着力が向上する傾向があり、1.5以下であると未反応のアミンが過剰に残存することがなく、絶縁信頼性が向上する傾向がある。

[0051] （i v）イミダゾール系硬化剤

イミダゾール系硬化剤としては、例えば、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノ-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテイト、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'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-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体、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加体、2

ーフェニルー4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニルー4-メチルー5-ヒドロキシメチルイミダゾール及びエポキシ樹脂とイミダゾール類の付加体が挙げられる。これらの中でも、優れた硬化性、保存安定性及び接続信頼性の観点から、1-シアノエチルー2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノー2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチルー2-ウンデシルイミダゾールトリメリテイト、1-シアノエチルー2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2, 4-ジアミノー6-[2'-メチルイミダゾリルー(1')]ーエチルーs-トリアジン、2, 4-ジアミノー6-[2'-エチルー4'-メチルイミダゾリルー(1')]ーエチルーs-トリアジン、2, 4-ジアミノー6-[2'-メチルイミダゾリルー(1')]ーエチルーs-トリアジンイソシアヌル酸付加体、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加体、2-フェニルー4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール及び2-フェニルー4-メチルー5-ヒドロキシメチルイミダゾールが好ましい。これらは単独で又は2種以上を併用して用いることができる。また、これらをマイクロカプセル化した潜在性硬化剤としてもよい。

[0052] イミダゾール系硬化剤の含有量は、(a)成分100質量部に対して、0.1~20質量部が好ましく、0.1~10質量部がより好ましい。イミダゾール系硬化剤の含有量が0.1質量部以上であると硬化性が向上する傾向があり、20質量部以下であると金属接合が形成される前に接着剤組成物が硬化することがなく、接続不良が発生しにくい傾向がある。

[0053] (v) ホスフィン系硬化剤

ホスフィン系硬化剤としては、例えば、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、テトラフェニルホスホニウムテトラ(4-メチルフェニル)ボレート及びテトラフェニルホスホニウム(4-フルオロフェニル)ボレートが挙げられる。

[0054] ホスフィン系硬化剤の含有量は、(a)成分100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましく、0.1~5質量部がより好ましい。ホスフィン系硬化剤の含有量が0.1質量部以上であると硬化性が向上する傾向があり

、10質量部以下であると金属接合が形成される前に接着剤組成物が硬化することがなく、接続不良が発生しにくい傾向がある。

[0055] フェノール樹脂系硬化剤、酸無水物系硬化剤及びアミン系硬化剤は、それぞれ1種を単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。イミダゾール系硬化剤及びホスフィン系硬化剤はそれぞれ単独で用いてもよいが、フェノール樹脂系硬化剤、酸無水物系硬化剤又はアミン系硬化剤と共に用いてもよい。

[0056] 接着剤組成物が(b)成分として、フェノール樹脂系硬化剤、酸無水物系硬化剤又はアミン系硬化剤を含む場合、酸化膜を除去するフラックス活性を示し、接続信頼性をより向上することができる。

[0057] (c)成分：ビニル系表面処理フィラー又は上記一般式(1)で表される基を有するフィラー

(c)成分としては、上記一般式(1)で表される基を有する化合物で表面処理されたフィラーであれば特に制限はなく、例えば、絶縁性無機フィラー、ウイスキー及び樹脂フィラーを表面処理したものを用いることができる。すなわち、(c)成分としては、上記一般式(1)で表される基を有するフィラーを用いることができる。ここで、式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を示し、比較的嵩高くない基である方が反応性が高いことから、水素原子又はメチル基であることが好ましく、 R^1 及び R^2 が水素原子であり、 R^3 が水素原子又はメチル基であることがより好ましい。 R^4 は炭素数1～30のアルキレン基を示し、揮発しにくいことから分子量が大きい方が好ましい。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、表面処理の容易さにより適宜選定することができる。

[0058] 絶縁性無機フィラーとしては、例えば、ガラス、シリカ、アルミナ、酸化チタン、カーボンブラック、マイカ及び窒化ホウ素が挙げられ、シリカ、アルミナ、酸化チタン及び窒化ホウ素が好ましく、シリカ、アルミナ及び窒化ホウ素がより好ましい。ウイスキーとしては、例えば、ホウ酸アルミニウム、チタン酸アルミニウム、酸化亜鉛、珪酸カルシウム、硫酸マグネシウム及

び窒化ホウ素が挙げられる。樹脂フィラーとしては、ポリウレタン、ポリイミドが挙げられる。これらのフィラー及びウイスキーは単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。フィラーの形状、粒径及び配合量は、特に制限されない。これらのフィラーの中でも、表面処理の簡易さや樹脂成分との相溶性が比較的よいことからシリカフィラーが好ましい。

[0059] ビニル系表面処理フィラーとしては、上記一般式(2)で表される化合物で表面処理されたフィラーを用いることが好ましい。式(2)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は上記式(1)と同様の観点から選択することができる。また、 R^5 は炭素数1～30のアルキル基を示し、表面処理の容易さにより適宜選定することができ、メチル基又はエチル基であることが好ましい。

[0060] (c)成分の形状、粒径は、接着剤組成物の用途に応じて適宜設定すればよく、特に制限されない。

[0061] (c)成分の配合量は、接着剤組成物の固形分全体を基準として、5～60質量%が好ましく、10～50質量%が更に好ましい。5質量%以上であると硬化後の接着剤組成物の熱膨張率の低減効果が十分に発揮され易い傾向があり、60質量%以下であると粘度を調整しやすく、接着剤組成物の流動性の低下や接続部へのフィラーの噛み込み(トラッピング)が生じにくく、接続信頼性が向上する傾向がある。

[0062] フリップチップ接続における高温接続等の高温プロセスでのボイドの発生原因は種々考えられるが、主なものとして、接着剤組成物の構成成分の揮発が考えられる。そのため、構成成分は液状より固形成分であることが好ましい。

[0063] また、シランカップリング剤を予めフィラーと表面処理せず、接着剤組成物の構成成分として添加し、系中で表面処理を行うと、メタノール等が発生し、高温プロセス時に発泡の原因となる。

[0064] (d)成分：重量平均分子量10000以上の高分子成分

(d)成分としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、シアネートエステル樹脂、アクリル樹

脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂及びアクリルゴムが挙げられる。これらの中でも耐熱性及びフィルム形成性に優れる観点から、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、アクリルゴム、シアネートエステル樹脂及びポリカルボジイミド樹脂が好ましく、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂及びアクリルゴムがより好ましい。これらの（d）成分は単独で又は2種以上の混合物や共重合体として使用することもできる。但し、（d）成分には、（a）成分であるエポキシ樹脂が含まれない。

[0065] 上述したフェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂等の高分子成分は市販品を用いてもよいし、合成したものを用いてもよい。

[0066] 上記ポリイミド樹脂は、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。より具体的には、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又はほぼ等モル混合し（各成分の添加順序は任意）、反応温度を80℃以下、好ましくは0～60℃に設定して付加反応させるとよい。なお、接着剤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されていることが好ましい。

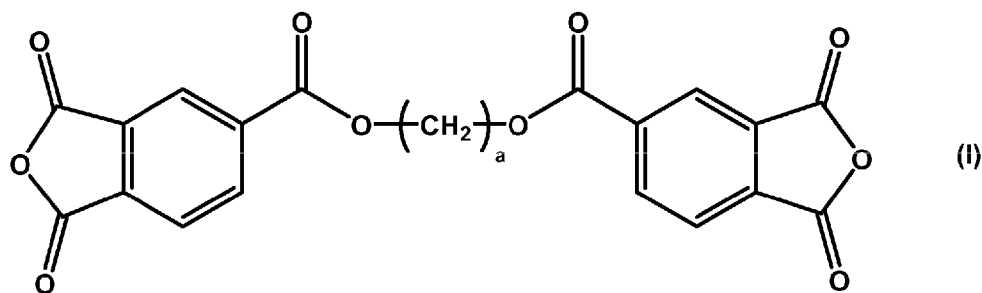
[0067] 上記付加反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇し、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が生成する。ポリイミド樹脂は、上記ポリアミド酸を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は、加熱処理する熱閉環法や、脱水剤を使用する化学閉環法で行うことができる。上記ポリアミド酸は、50～80℃で加熱して解重合させることによって、その分子量を調整することができる。

[0068] 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、特に制限はなく、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

ロパンニ無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタンニ無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタンニ無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタンニ無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタンニ無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホンニ無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ニ無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテルニ無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸ニ無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ニ無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ニ無水物、3, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ニ無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸ニ無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ニ無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸ニ無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸ニ無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ニ無水物、2, 7-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ニ無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ニ無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸ニ無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ニ無水物、チオフェン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ニ無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ニ無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ニ無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸ニ無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシランニ無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシランニ無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシランニ無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシリル)ベンゼンニ無水物、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ニ無水物、p-フェニレンビス(トリメリテート無水物)、エチレンテトラカルボン酸ニ無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸ニ無水物、デカヒドロナフタレ

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-ヘキサヒドロナフタレン-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-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸二無水物、ビスシクロ[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、下記一般式(Ⅰ)で表されるテトラカルボン酸二無水物及び下記式(ⅠⅠ)で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

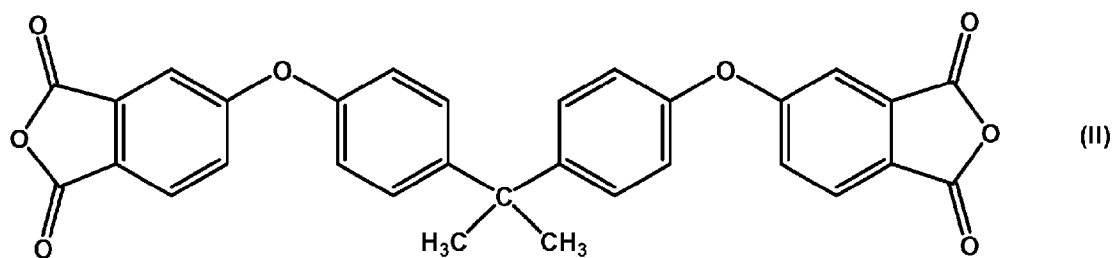
[0069] [化4]



[0070] 式(Ⅰ)中、aは2～20の整数を示す。

[0071]

[化5]



[0072] 上記一般式（I）で表されるテトラカルボン酸二無水物は、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）及び1, 18-（オクタデカメチレン）ビス（トリメリテート無水物）が挙げられる。

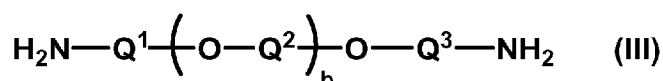
[0073] テトラカルボン酸二無水物としては、優れた耐湿信頼性を付与できる点で、上記式（I）で表されるテトラカルボン酸二無水物が好ましい。上記テトラカルボン酸二無水物は、単独で又は2種以上を組み合わせる使用することができる。

[0074] 上記式（I）で表されるテトラカルボン酸二無水物の含有量は、全テトラカルボン酸二無水物に対して40モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましく、70モル%以上が更に好ましい。含有量が40モル%以上であると、上記式（I）で表されるテトラカルボン酸二無水物を使用したことによる耐湿信頼性の効果を十分に確保し易い傾向がある。

[0075] 上記ポリイミド樹脂の原料として用いられるジアミンとしては、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'-bis(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-bis(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-bis(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-bis(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-bis(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-bis(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'-bis(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'-bis(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-bis(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-bis(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-bis(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

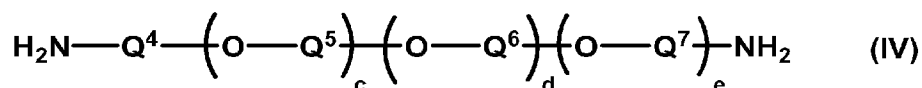
エニル) スルフィド、ビス (4 - (4 - アミノエノキシ) フェニル) スルフィド、ビス (4 - (3 - アミノエノキシ) フェニル) スルホン、ビス (4 - (4 - アミノエノキシ) フェニル) スルホン、3, 5 - ジアミノ安息香酸等の芳香族ジアミン、1, 3 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、2, 2 - ビス (4 - アミノフェノキシフェニル) プロパン、下記一般式 (I I I) 又は (I V) で表される脂肪族エーテルジアミン、下記一般式 (V) で表される脂肪族ジアミン及び下記一般式 (V I) で表されるシロキサンジアミンが挙げられる。

[0076] [化6]



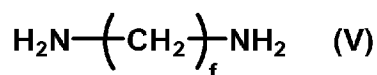
[0077] 式 (I I I) 中、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を示し、 b は 1 ~ 80 の整数を示す。

[0078] [化7]



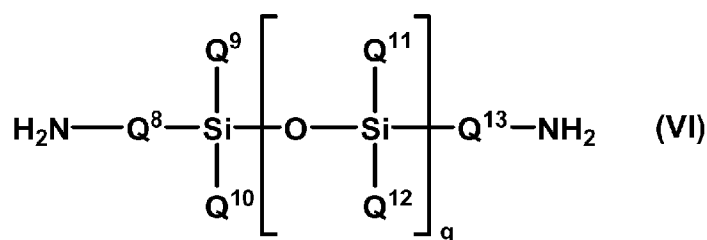
[0079] 式 (I V) 中、 Q^4 、 Q^5 、 Q^6 及び Q^7 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を示し、 c 、 d 及び e はそれぞれ独立に 1 ~ 50 の整数を示す。

[0080] [化8]



[0081] 式 (V) 中、 f は 5 ~ 20 の整数を示す。

[0082] [化9]



[0083] 式 (V I) 中、 Q^8 及び Q^{13} はそれぞれ独立に炭素数 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、 Q^9 、 Q^{10} 、 Q^{11} 及び Q^{12} はそれぞれ独立に炭素数 1～5 のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、 g は 1～5 の整数を示す。

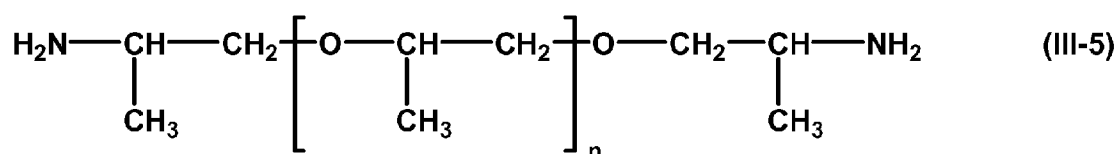
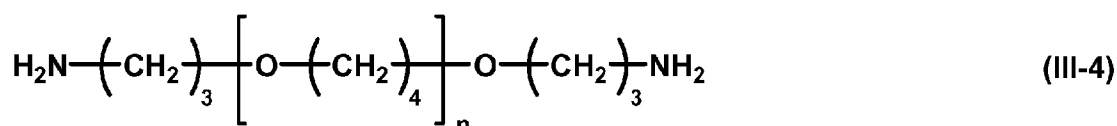
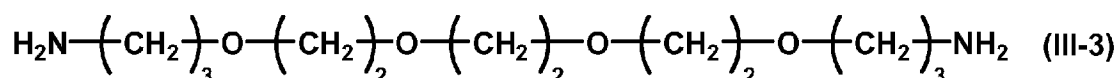
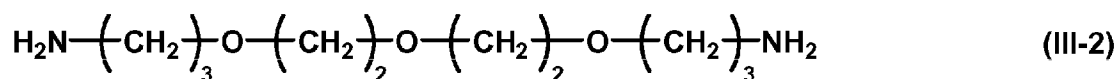
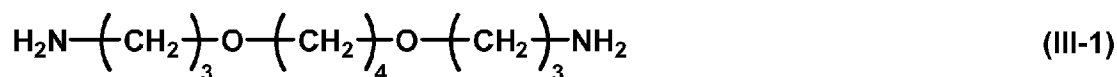
[0084] これらの中でも、低応力性、低温ラミネート性及び低温接着性を付与できる点で、上記一般式 (I I I)、(I V) 又は (V) で表されるジアミンが好ましく、低吸水性及び低吸湿性を付与できる点で、上記一般式 (V I) で表されるジアミンが好ましい。これらのジアミンは単独で又は 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

[0085] 上記一般式 (I I I) 又は (I V) で表される脂肪族エーテルジアミンの含有量は、全ジアミンの 1～50 モル%であることが好ましく、上記一般式 (V) で表される脂肪族ジアミンの含有量は、全ジアミンの 20～80 モル%であることが好ましく、上記一般式 (V I) で表されるシロキサンジアミンの含有量は、全ジアミンの 20～80 モル%であることが好ましい。上記含有量の範囲内であると、低温ラミネート性及び低吸水性の付与の効果が大きくなる傾向がある。

[0086] また、上記一般式 (I I I) で表される脂肪族エーテルジアミンとしては、具体的には、下記式 (I I I-1)～(I I I-5) の脂肪族エーテルジアミンが挙げられる。なお、一般式 (I I I-4) 及び (I I I-5) 中、 n は 1 以上の整数を表す。

[0087]

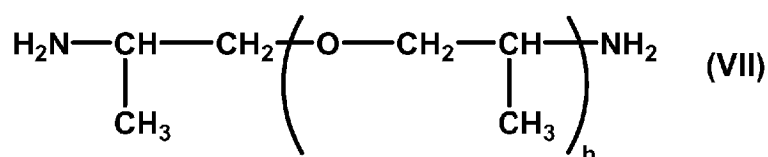
[化10]



[0088] 上記一般式（Ⅲ-4）で表される脂肪族エーテルジアミンの重量平均分子量は、例えば、350、750、1100又は2100であることが好ましい。また、上記一般式（Ⅲ-5）で表される脂肪族エーテルジアミンの重量平均分子量は、例えば230、400又は2000であることが好ましい。

[0089] 上記脂肪族エーテルジアミンのうち、低温ラミネート性と有機レジスト付き基板に対する良好な接着性とを確保できる点で、上記一般式（Ⅳ）、下記一般式（ⅤⅠ）、（ⅤⅠⅠ）又は（ⅠⅩ）でそれぞれ表される脂肪族エーテルジアミンがより好ましい。

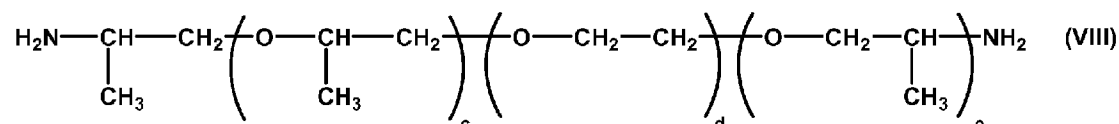
[0090] [化11]



[0091] 式（ⅤⅠⅠ）中、hは2～80の整数を示し、2～70であることがより好ましい。

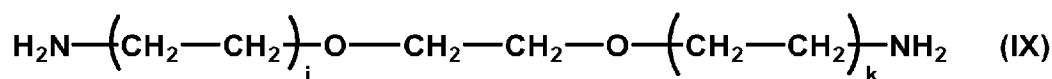
[0092]

[化12]



[0093] 式(VIII)中、c、d及びeは1～50の整数を示し、2～40であることがより好ましい。

[0094] [化13]



[0095] 式(IX)中、j及びkはそれぞれ独立に1～70の整数を示す。

[0096] 上記一般式(VI)で表される脂肪族エーテルジアミンとしては、具体的には、サンテクノケミカル(株)製のジェファーマミンD-230、D-400、D-2000及びD-4000、BASF製のポリエーテルアミンD-230、D-400及びD-2000が挙げられ、上記一般式(VI)で表される脂肪族エーテルジアミンとしては、具体的には、サンテクノケミカル(株)製のジェファーマミンED-600、ED-900、ED-2001が挙げられ、上記式(IX)で表される脂肪族エーテルジアミンとしては、具体的には、サンテクノケミカル(株)製のジェファーマミンEDR-148が挙げられる。

[0097] 上記一般式(V)で表される脂肪族ジアミンとしては、例えば、1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン及び1,2-ジアミノシクロヘキサンが挙げられる。これらの中でも、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン及び1,12-ジアミノドデカンが好ましい。

[0098] 上記一般式(VI)で表されるシロキサジアミンとしては、一般式(VI)中のgが1の場合には、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス

(4-アミノフェニル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ビス(4-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、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、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノブチル)ジシロキサン及び1, 3-ジメチル-1, 3-ジメトキシ-1, 3-ビス(4-アミノブチル)ジシロキサンが挙げられる。gが2の場合には、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(4-アミノフェニル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(2-アミノエチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン及び1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサプロピル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサンが挙げられる。

[0099] 上記ポリイミド樹脂は、単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。

[0100] (d) 成分のガラス転移温度(T_g)は、接着剤組成物の基板やチップへの貼付性に優れる観点から、100℃以下が好ましく、75℃以下がより好

ましい。T_gが100℃以下である場合には、半導体チップに形成されたバンプや、基板に形成された電極や配線パターン等の凹凸を接着剤組成物により埋め込み易くなり、気泡が残存することがなくボイドが発生しにくい傾向がある。なお、上記T_gとは、DSC（パーキンエルマー社製DSC-7型）を用いて、サンプル量10mg、昇温速度5℃/分、測定雰囲気：空気の場合で測定したときのT_gである。

[0101] （d）成分の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で10000以上であるが、単独で良好なフィルム形成性を示すために、30000以上が好ましく、40000以上がより好ましく、50000以上が更に好ましい。重量平均分子量が10000以上である場合にはフィルム形成性が向上する傾向がある。なお、本明細書において、重量平均分子量とは、高速液体クロマトグラフィー（例えば、島津製作所製、製品名「C-R4A」）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。

[0102] （d）成分の含有量は特に制限されないが、フィルム状を良好に保持するため、（a）成分100質量部に対して、1～500質量部であることが好ましく、5～300質量部であることがより好ましく、10～200質量部が更に好ましい。（d）成分の含有量が1質量部以上では、フィルム形成性の向上効果が得られ易い傾向があり、500質量部以下であると、接着剤組成物の硬化性が向上し、接着力が向上する傾向がある。

[0103] （e）成分：フラックス活性剤

本発明の接着剤組成物には（e）成分、すなわち、フラックス活性（酸化物や不純物を除去する活性）を示す化合物であるフラックス活性剤を含有することができる。フラックス活性剤としては、イミダゾール類やアミン類のように非共有電子対を有する含窒素化合物、カルボン酸類、フェノール類及びアルコール類が挙げられる。

[0104] これらの中でも、カルボン酸類はフラックス活性が強く、（a）成分であるエポキシ樹脂と容易に反応し、接着剤組成物の硬化物中に遊離した状態で存在しないため、絶縁信頼性の低下を防ぐことができる。

[0105] カルボン酸類としては、例えば、エタン酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸等の脂式飽和カルボン酸；オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ドコサヘキサエン酸、エイコサペンタエン酸等の脂式不飽和カルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等の脂式ジカルボン酸；安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、メリト酸等の芳香族カルボン酸が挙げられる。また、ヒドロキシル基を有するカルボン酸としては、例えば、乳酸、りんご酸、クエン酸及びサリチル酸が挙げられる。

[0106] さらに、上記芳香族カルボン酸に電子吸引性又は電子供与性の置換基があり、置換基によって芳香族上のカルボン酸の酸性度を変化させた芳香族系カルボン酸を用いることもできる。カルボン酸の酸性度が高いほどフラックス活性が向上する傾向にあるが、酸性度が高すぎると絶縁信頼性が低下する場合がある。カルボン酸の酸性度を高くする電子吸引性置換基としては、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ハロゲン基及びフェニル基が挙げられる。カルボン酸の酸性度を弱くする電子供与性の置換基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャルブチル基、ジメチルアミノ基及びトリメチルアミノ基が挙げられる。なお、上記置換基の数や位置は、フラックス活性や絶縁信頼性が低下しなければ特に制限されない。

[0107] カルボン酸類は、高温加熱時に分解して揮発成分が発生しないよう室温で液状のものより、固形のものを用いることが好ましい。

[0108] (その他の成分)

本実施形態の接着剤組成物には、粘度や硬化物の物性を制御するため、及び、半導体チップ及び基板を接続した際のボイドの発生や吸湿率の上昇を抑制するために、(c)成分の他に更にフィラーを配合してもよい。

[0109] フィラーとしては、絶縁性無機フィラー、ウイスキー又は樹脂フィラーを

用いることができる。絶縁性無機フィラー、ウイスキー又は樹脂フィラーとしては、上記（c）成分と同様の物質を使用することができる。これらのフィラー、ウイスキー及び樹脂フィラーは1種を単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。フィラーの形状、平均粒径及び含有量は特に制限されない。

[0110] さらに、本実施形態の接着剤組成物には、酸化防止剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、レベリング剤、イオントラップ剤等の添加剤を配合してもよい。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせてもよい。これらの配合量については、各添加剤の効果が発現するように適宜調整すればよい。

[0111] 本実施形態の接着剤組成物は、フィルム状に形成することができる。本実施形態の接着剤組成物を用いたフィルム状接着剤の作製方法を以下に示す。まず、（a）成分、（b）成分及び（c）成分、並びに必要に応じて添加される（d）成分又は（e）成分等を有機溶媒中に加え、攪拌混合、混練等により、溶解又は分散させて、樹脂ワニス調製する。その後、離型処理を施した基材フィルム上に、樹脂ワニスをナイフコーター、ロールコーターやアプリケーションャーを用いて塗布した後、加熱により有機溶媒を除去することにより、基材フィルム上にフィルム状接着剤が得られる。なお、（d）成分を配合する場合、（d）成分を合成した後に単離することなく、合成後に得られるワニス中に各成分を加えて上記樹脂ワニスを調製してもよい。

[0112] 樹脂ワニスの調製に用いる有機溶媒としては、各成分を均一に溶解又は分散し得る特性を有するものが好ましく、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、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、ブチルセロソルブ、ジオキサン、シクロヘキサノン及び酢酸エチルが挙げられる。これらの有機溶媒は、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。樹脂ワニス調製の際の攪拌混合や混練

は、例えば、攪拌機、らいかい機、3本ロール、ボールミル、ビーズミル及びホモディスパーを用いて行うことができる。

[0113] 基材フィルムとしては、有機溶媒を揮発させる際の加熱条件に耐え得る耐熱性を有するものであれば特に制限はなく、ポリプロピレンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム及びポリエーテルイミドフィルムを例示できる。基材フィルムは、これらのフィルムからなる単層のものに限られず、2種以上の材料からなる多層フィルムであってもよい。

[0114] 基材フィルムへ塗布した樹脂ワニスから有機溶媒を揮発させる際の乾燥条件は、有機溶媒が十分に揮発する条件とすることが好ましく、具体的には、50～200℃、0.1～90分間の加熱を行うことが好ましい。

[0115] <半導体装置>

本実施形態の半導体装置について、図1及び2を用いて以下説明する。図1は、本発明の半導体装置の一実施形態を示す模式断面図である。図1(a)に示すように、半導体装置100は、互いに対向する半導体チップ10及び基板（回路配線基板）20と、半導体チップ10及び基板20の互いに対向する面にそれぞれ配置された配線15と、半導体チップ10及び基板20の配線15を互いに接続する接続バンプ30と、半導体チップ10及び基板20間の空隙に隙間なく充填された接着剤組成物40とを有している。半導体チップ10及び基板20は、配線15及び接続バンプ30によりフリップチップ接続されている。配線15及び接続バンプ30は、接着剤組成物40により封止されており外部環境から遮断されている。

[0116] 図1(b)に示すように、半導体装置200は、互いに対向する半導体チップ10及び基板20と、半導体チップ10及び基板20の互いに対向する面にそれぞれ配置されたバンプ32と、半導体チップ10及び基板20間の空隙に隙間なく充填された接着剤組成物40とを有している。半導体チップ10及び基板20は、対向するバンプ32が互いに接続されることによりフ

リップチップ接続されている。バンプ32は、接着剤組成物40により封止されており外部環境から遮断されている。

[0117] 図2は、本発明の半導体装置の他の一実施形態を示す模式断面図である。

図2(a)に示すように、半導体装置300は、2つの半導体チップ10が配線15及び接続バンプ30によりフリップチップ接続されている点を除き、半導体装置100と同様である。図2(b)に示すように、半導体装置400は、2つの半導体チップ10がバンプ32によりフリップチップ接続されている点を除き、半導体装置200と同様である。

[0118] 半導体チップ10としては、特に限定はなく、シリコン、ゲルマニウム等の同一種類の元素から構成される元素半導体、ガリウムヒ素、インジウムリン等の化合物半導体を用いることができる。

[0119] 基板20としては、回路基板であれば特に制限はなく、ガラスエポキシ、ポリイミド、ポリエステル、セラミック、エポキシ、ビスマレイミドトリアジン等を主な成分とする絶縁基板の表面に、金属膜の不要な個所をエッチング除去して形成された配線（配線パターン）15を有する回路基板、上記絶縁基板の表面に金属めっき等によって配線15が形成された回路基板、上記絶縁基板の表面に導電性物質を印刷して配線15が形成された回路基板を用いることができる。

[0120] 配線15やバンプ32等の接続部は、主成分として、金、銀、銅、ハンダ（主成分は、例えばスズー銀、スズー鉛、スズービスマス、スズー銅）、ニッケル、スズ、鉛等を含有しており、複数の金属を含有していてもよい。

[0121] 上記金属の中でも、接続部の電気伝導性・熱伝導性に優れたパッケージとする観点から、金、銀及び銅が好ましく、銀及び銅がより好ましく、銀が更に好ましい。コストが低減されたパッケージとする観点から、安価であることに基づき銀、銅及びハンダが好ましく、銅及びハンダがより好ましく、ハンダが更に好ましい。室温において金属の表面に酸化膜が形成すると生産性が低下する場合やコストが増加する場合があるため、酸化膜の形成を抑制する観点から、金、銀、銅及びハンダが好ましく、金、銀、ハンダがより好ま

しく、金、銀が更に好ましい。

[0122] 上記配線15及びバンプ32の表面には、金、銀、銅、ハンダ（主成分は、例えばスズー銀、スズー鉛、スズービスマス、スズー銅）、スズ、ニッケル等を主な成分とする金属層が、例えばメッキにより形成されていてもよい。この金属層は単一の成分のみで構成されていても、複数の成分から構成されていてもよい。また、上記金属層は、単層又は複数の金属層が積層された構造をしていてもよい。

[0123] また、本実施形態の半導体装置は、半導体装置100～400に示するような構造（パッケージ）が複数積層されていてもよい。この場合、半導体装置100～400は、金、銀、銅、ハンダ（主成分は、例えばスズー銀、スズー鉛、スズービスマス、スズー銅）、スズ、ニッケル等を含むバンプや配線で互いに電氣的に接続されていてもよい。

[0124] 半導体装置を複数積層する手法としては、図3に示すように、例えばTSV（Through-Silicon Via）技術が挙げられる。図3は、本発明の半導体装置の他の一実施形態を示す模式断面図であり、TSV技術を用いた半導体装置である。図3に示す半導体装置500では、インターポーザ50上に形成された配線15が半導体チップ10の配線15と接続バンプ30を介して接続されることにより、半導体チップ10とインターポーザ50とはフリップチップ接続されている。半導体チップ10とインターポーザ50との間の空隙には接着剤組成物40が隙間なく充填されている。上記半導体チップ10におけるインターポーザ50と反対側の表面上には、配線15、接続バンプ30及び接着剤組成物40を介して半導体チップ10が繰り返し積層されている。半導体チップ10の表裏におけるパターン面の配線15は、半導体チップ10の内部を貫通する孔内に充填された貫通電極34により互いに接続されている。なお、貫通電極34の材質としては、銅、アルミニウム等を用いることができる。

[0125] このようなTSV技術により、通常は使用されない半導体チップの裏面からも信号を取得することが可能となる。さらには、半導体チップ10内に貫

通電極34を垂直に通すため、対向する半導体チップ10間や半導体チップ10及びインターポーザ50間の距離を短くし、柔軟な接続が可能である。本実施形態の接着剤組成物は、このようなTSV技術において、対向する半導体チップ10間や、半導体チップ10及びインターポーザ50間の半導体封止用接着剤として適用することができる。

[0126] また、エリヤバンプチップ技術等の自由度の高いバンプ形成方法では、インターポーザを介さないでそのまま半導体チップをマザーボードに直接実装できる。本実施形態の接着剤組成物は、このような半導体チップをマザーボードに直接実装する場合にも適用することができる。なお、本実施形態の接着剤組成物は、2つの配線回路基板を積層する場合に、基板間の空隙を封止する際にも適用することができる。

[0127] <半導体装置の製造方法>

本実施形態の半導体装置の製造方法について、図4を用いて以下説明する。図4は、本発明の半導体装置の製造方法の一実施形態を模式的に示す工程断面図である。

[0128] まず、図4(a)に示すように、配線(例えば、金バンプ)15を有する基板20上に、接続バンプ30を形成する位置に開口を有する溶剤レジスト60を形成する。この溶剤レジスト60は必ずしも設ける必要はない。しかしながら、基板20上に溶剤レジストを設けることにより、配線15間のブリッジの発生を抑制し、接続信頼性・絶縁信頼性を向上させることができる。溶剤レジスト60は、例えば、市販のパッケージ用溶剤レジスト用インキを用いて形成することができる。市販のパッケージ用溶剤レジスト用インキとしては、具体的には、SRシリーズ(日立化成工業株式会社製、商品名)及びPSR4000-AUSシリーズ(太陽インキ製造(株)製、商品名)が挙げられる。

[0129] 次に、図4(a)に示すように、溶剤レジスト60の開口に接続バンプ(例えば、ハンダバンプ)30を形成する。そして、図4(b)に示すように、接続バンプ30及び溶剤レジスト60が形成された基板20上に

、フィルム状の接着剤組成物（以下、場合により「フィルム状接着剤」という。）40を貼付する。フィルム状接着剤40の貼付は、加熱プレス、ロールラミネート、真空ラミネート等によって行うことができる。フィルム状接着剤40の供給面積や厚みは、半導体チップ10及び基板20のサイズや、接続バンプ30の高さによって適宜設定される。

[0130] 上記のとおりフィルム状接着剤40を基板20に貼り付けた後、半導体チップ10の配線15と接続バンプ30とをフリップチップボンダー等の接続装置を用いて、位置合わせする。続いて、半導体チップ10と基板20とを接続バンプ30の融点以上の温度で加熱しながら圧着し、図4（c）に示すように、半導体チップ10と基板20とを接続すると共に、フィルム状接着剤40によって半導体チップ10及び基板20間の空隙を封止充填する。以上により、半導体装置600が得られる。

[0131] 本実施形態の半導体装置の製造方法では、位置合わせをした後に仮固定し、リフロー炉で加熱処理することによって、接続バンプ30を溶融させて半導体チップ10と基板20とを接続してもよい。仮固定の段階では、金属接合を形成することが必ずしも必要ではないため、上記の加熱しながら圧着する方法に比べて低荷重、短時間、低温度による圧着でよく、生産性が向上すると共に接続部の劣化を抑制することができる。

[0132] また、半導体チップ10と基板20とを接続した後、オーブン等で加熱処理を行って、更に接続信頼性・絶縁信頼性を高めてもよい。加熱温度は、フィルム状接着剤の硬化が進行する温度が好ましく、完全に硬化する温度がより好ましい。加熱温度、加熱時間は適宜設定される。

[0133] 本実施形態の半導体装置の製造方法では、フィルム状接着剤40を半導体チップ10に貼付した後に基板20を接続してもよい。また、半導体チップ10及び基板20を配線15及び接続バンプ30により接続した後、半導体チップ10及び基板20間の空隙にペースト状の接着剤組成物を充填してもよい。

[0134] 生産性が向上する観点から、複数の半導体チップ10が連結した半導体ウ

エハに接着剤組成物を供給した後、ダイシングして個片化することによって、半導体チップ10上に接着剤組成物が供給された構造体を得てもよい。また、接着剤組成物がペースト状の場合は、特に制限されるものではないが、スピンコート等の塗布方法により、半導体チップ10上の配線やバンプを埋め込み、厚みを均一化させればよい。この場合、樹脂の供給量が一定となるため生産性が向上すると共に、埋め込み不足によるボイドの発生及びダイシング性の低下を抑制することができる。一方、接着剤組成物がフィルム状の場合は、特に制限されるものではないが、加熱プレス、ロールラミネート及び真空ラミネート等の貼付方式により半導体チップ10上の配線やバンプを埋め込むようにフィルム状の樹脂組成物を供給すればよい。この場合、樹脂の供給量が一定となるため生産性が向上し、埋め込み不足によるボイドの発生及びダイシング性の低下を抑制することができる。

[0135] 接続荷重は、接続バンプ30の数や高さのばらつき、加圧による接続バンプ30、又は接続部のバンプを受ける配線の変形量を考慮して設定される。接続温度は、接続部の温度が接続バンプ30の融点以上であることが好ましいが、それぞれの接続部（バンプや配線）の金属接合が形成される温度であればよい。接続バンプ30がハンダバンプである場合は、約240℃以上であればよい。

[0136] 接続時の接続時間は、接続部の構成金属により異なるが、生産性が向上する観点から短時間であるほど好ましい。接続バンプ30がハンダバンプである場合、接続時間は20秒以下が好ましく、10秒以下がより好ましく、5秒以下が更に好ましい。銅－銅又は銅－金の金属接続の場合は、接続時間は60秒以下が好ましい。

[0137] 上述した様々なパッケージ構造のフリップチップ接続部においても、本発明の接着剤組成物は、優れた接続信頼性及び絶縁信頼性を示す。

実施例

[0138] 以下、実施例、比較例を用いて本発明を説明するが、本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。

[0139] (ポリイミド合成)

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた300mLフラスコに、1,12-ジアミノドデカン2.10g(0.035モル)、ポリエーテルジアミン(BASF製、商品名「ED2000」、分子量:1923)17.31g(0.03モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(信越化学製、商品名「LP-7100」)2.61g(0.035モル)及びN-メチル-2-ピロリドン(関東化学製、以下「NMP」という)150gを仕込み攪拌した。上記ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、無水酢酸で再結晶精製した4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(フタル酸二無水物)(ALDRICH製、商品名「BPADA」)15.62g(0.10モル)を少量ずつ添加した。室温で8時間反応させたのち、キシレン100gを加え、窒素ガスを吹き込みながら180℃で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去し、ポリイミド樹脂を得た。得られたポリイミド樹脂から溶媒(NMP)を除去し、トルエン及び酢酸エチルの混合溶媒(質量比1:1)に固形分50質量%となるように溶解したものを「ポリイミドA」とした。ポリイミドAのT_gは30℃、重量平均分子量は50000、SP値(溶解度パラメーター)は10.2であった。

[0140] 各実施例及び比較例で使用した化合物は以下の通りである。

(a) エポキシ樹脂

・トリフェノールメタン骨格含有多官能固形エポキシ(ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名「EP1032H60」、以下「EP1032」という。)

(b) 硬化剤

・2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール(四国化成株式会社製、商品名「2PHZ-PW」、以下「2PHZ」という。)

(c) ビニル系表面処理フィラー又は上記一般式(1)で表される基を有するフィラー

・ビニル表面処理シリカフィラー（株式会社アドマテックス製、商品名「SE2050-SVJ」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、以下「SVシリカ」という。）

)

(c') その他のフィラー

・未処理のシリカフィラー（株式会社アドマテックス製、商品名「SE2050」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、以下、「未処理シリカ」という。）

・アミノシラン処理シリカフィラー（株式会社アドマテックス製、商品名「SE2050-SXJ」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、以下「SXシリカ」という。）

・エポキシシラン処理シリカフィラー（株式会社アドマテックス製、商品名「SE2050-SEJ」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、以下「SEシリカ」という。）

・フェニルシラン処理シリカフィラー（株式会社アドマテックス製、商品名「SE2050-SPJ」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、以下「SPシリカ」という。）

・メタブレン型有機フィラー（三菱レイヨン製、商品名「W5500」、以下「W5500」という。）

(d) 分子量10000以上の高分子成分

・上述の通り合成したポリイミドA

(e) フラックス活性剤

・ジフェノール酸（東京化成株式会社製）

[0141] <半導体封止用フィルム状接着剤の作製>

(実施例1)

エポキシ樹脂（EP1032）100質量部、硬化剤（2PHZ）7.5質量部、フィラー（SVシリカ）175質量部、フラックス活性剤（ジフェノール酸）25質量部並びにトルエン及び酢酸エチルの混合溶媒（質量比1:1）を固形分が60質量%になるように仕込み、直径 0.8mm のビーズ及び直径 2.0mm のビーズを固形分と同量加え、ビーズミル（フリッチュ

・ジャパン株式会社、遊星型微粉碎機「P-7」)で30分間攪拌した。次いで、ポリイミドAを100質量部(固形分換算)加え、再度ビーズミルで30分間攪拌した後、攪拌に用いたビーズをろ過によって除去し、樹脂ワニスを得た。

[0142] 得られた樹脂ワニスを、基材フィルム(帝人デュポンフィルム株式会社製、商品名「ピューレックスA53」)に、小型精密塗工装置(廉井精機製)で塗工し、クリーンオープン(エスペック株式会社製)中、110℃で10分間乾燥して、フィルム状接着剤を作製した。

[0143] (実施例2及び比較例1～5)

使用した原材料の組成を下記の表1の通りに変更したことを除いては、実施例1と同様にして、実施例2及び比較例1～5のフィルム状接着剤を作製した。

[0144] 以下に、実施例及び比較例で得られたフィルム状接着剤の評価方法を示す。

[0145] <初期接続性の評価>

作製したフィルム状接着剤を所定のサイズ(縦8mm×横8mm×高さ0.025mm)に切り抜いて、ガラスエポキシ基板(ガラスエポキシ基材:420μm厚、銅配線:9μm厚)上に貼付し、ハンダバンプ付き半導体チップ(チップサイズ:縦7mm×横7mm×高さ0.15mm、バンプ高さ:銅ピラー及びハンダの合計約40μm、バンプ数328)をフリップチップ実装装置「FCB3」(パナソニック製、商品名)で実装した(実装条件:フィルム状接着剤の到達温度180℃、10秒間、0.5MPa。次いで、フィルム状接着剤の到達温度245℃、10秒間、0.5MPa)。これにより、図4と同様に上記ガラスエポキシ基板と、ハンダバンプ付き半導体チップとがデージーチェーン接続された半導体装置を得た。

[0146] 得られた半導体装置の接続抵抗値をマルチメータ(ADVANTEST製、商品名「R6871E」)を用いて測定することにより、実装後の初期導通の可否を評価した。接続抵抗値が11～14Ωの場合を接続性良好「A」

とし、それ以外の接続抵抗値の場合又は接続不良（Open）が生じて抵抗値が表示されなかった場合を「B」として評価した。

[0147] <熱膨張率の測定>

フィルム状接着剤を所定のサイズ（縦37mm×横4mm×厚さ0.025mm）に切り

抜き、クリーンオープン（エスベック株式会社製）中、180℃で3時間保持して硬化した。硬化後、熱膨張率測定装置（セイコーインスツル株式会社製、熱分析システムTMASS6000）を用いて、温度範囲20～270℃、昇温速度5℃/分、荷重0.5MPaの条件下で熱膨張を測定した。熱膨張率は25～125℃までの平均熱膨張率（ppm/℃）とした。

[0148] <接続信頼性の評価（耐TCCT評価）>

上述の半導体装置をクリーンオープン（エスベック株式会社製）中でアフターキュアした（180℃/3時間）。その後、冷熱サイクル試験機（ETAC製、THERMAL SHOCK CHAMBER NT1200）内に放置し、1mAの電流を流し、25℃2分間/−55℃15分間/25℃2分間/125℃で15分間/25℃2分間を1サイクルとして接続抵抗を測定した。初期の抵抗値波形と比べて300サイクル後も大きな変化がなかった場合を「A」、1Ω以上の差が100サイクル以上300サイクル未満で生じた場合を「B」、1Ω以上の差が100サイクル未満で生じた場合を「C」とした。

[0149] <絶縁信頼性の評価（耐HAST評価）>

作製したフィルム状接着剤を所定のサイズ（縦10mm×横5mm×厚さ25μm）に切り抜き、ポリイミド基板上に配線銅配線を形成した、くし型電極基板（配線ピッチ：0.05mm）に貼付け、図5に示すように、くし型電極90が形成された基板20上にフィルム状接着剤40が積層されたサンプルを作製した。なお、図5では、便宜上フィルム状接着剤の図示を省略した。続いて、サンプルをクリーンオープン（エスベック株式会社製）中、185℃で3時間保持して硬化した。硬化後、各サンプルを取り出し、加速

寿命試験装置（HIRAYAMA社製、商品名「PL-422R8」、条件：130℃／相対湿度85％／200時間／5V印加）に設置し、絶縁抵抗を測定した。200時間を通して、絶縁抵抗が $10^8 \Omega$ 以上である場合を「A」、 $10^8 \Omega$ 未満である場合を「B」として評価した。

[0150] 各実施例及び比較例の接着剤組成物の原材料の組成（単位：質量部）及び各試験の結果を表1に示す。

[0151] [表1]

原材料		実施例		比較例				
		1	2	1	2	3	4	5
エポキシ樹脂	EP1032	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤	2PHZ	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
フィラー	SVシリカ	175	150	—	—	—	—	—
	未処理シリカ	—	—	175	—	—	—	—
	SXシリカ	—	—	—	175	—	150	—
	SEシリカ	—	—	—	—	175	—	—
	SPシリカ	—	—	—	—	—	—	150
	W5500	—	25	—	—	—	25	25
高分子成分	ポリイミドA	100	100	100	100	100	100	100
フラックス剤	ジフェノール酸	25	25	25	25	25	25	25
評価結果								
初期接続性		A	A	A	A	A	A	A
熱膨張率(ppm/°C)		94.5	105	120	125	110	118	125
接続信頼性(耐TCT性)		A	A	C	C	C	B	C
絶縁信頼性(耐HAST性)		A	A	A	A	A	A	A

[0152] ビニル系表面処理フィラーを用いた実施例1及び2は、熱膨張率が低く、接続信頼性（耐TCT性）及び絶縁信頼性（耐HAST性）のいずれの特性も優れていることが確認された。

符号の説明

[0153] 10…半導体チップ、15…配線（接続部）、20…基板（配線回路基板）、30…接続バンプ、32…バンプ（接続部）、34…貫通電極、40…接着剤組成物（フィルム状接着剤）、50…インターポーザ、60…ソルダ

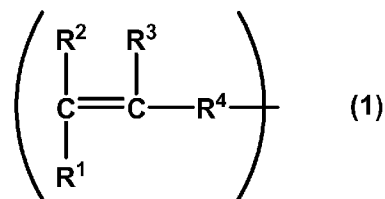
ーレジスト、９０…くし型電極、１００，２００，３００，４００，５００，６００…半導体装置。

請求の範囲

[請求項1] 半導体チップ及び配線回路基板のそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置、又は、複数の半導体チップのそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置において前記接続部を封止する接着剤組成物であって、

エポキシ樹脂と、硬化剤と、下記一般式（１）で表される基を有する化合物で表面処理されたビニル系表面処理フィラーと、を含有する接着剤組成物。

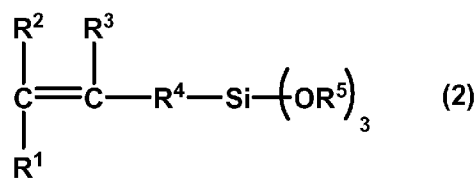
[化1]



[式（１）中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 R^4 は炭素数１～３０のアルキレン基を示す。]

[請求項2] 前記化合物が、下記一般式（２）で表される化合物である、請求項１に記載の接着剤組成物。

[化2]



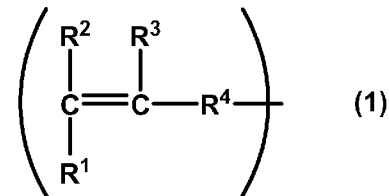
[式（２）中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 R^4 は炭素数１～３０のアルキレン基を示し、 R^5 は炭素数１～３０のアルキル基を示す。]

[請求項3] 半導体チップ及び配線回路基板のそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置、又は、複数の半導体チップのそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置において前記接続部を封

止する接着剤組成物であって、

エポキシ樹脂と、硬化剤と、下記一般式（１）で表される基を有するフィラーと、を含有する接着剤組成物。

[化3]



[式（１）中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 R^4 は炭素数１～３０のアルキレン基を示す。]

[請求項4] 重量平均分子量が１００００以上の高分子成分を更に含有する、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] 前記高分子成分は、重量平均分子量が３００００以上であり、ガラス転移温度が１００℃以下である、請求項４に記載の接着剤組成物。

[請求項6] フラックス活性剤を更に含有する、請求項１～５のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

[請求項7] 形状がフィルム状である、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] 半導体チップ及び配線回路基板のそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置、又は、複数の半導体チップのそれぞれの接続部が互いに電氣的に接続された半導体装置の製造方法であって、

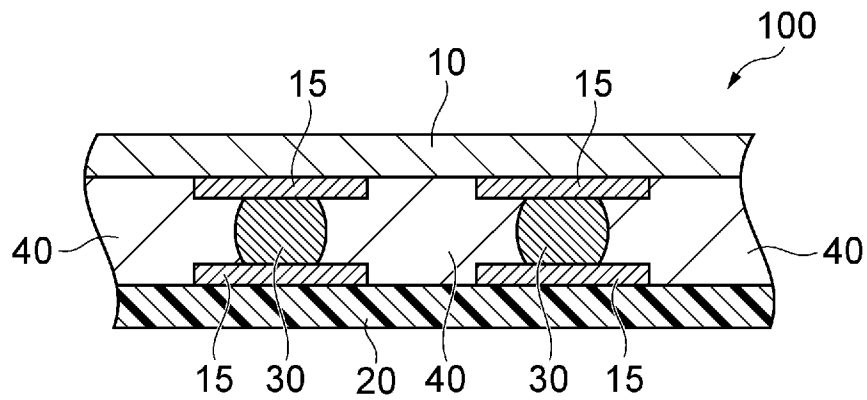
前記接続部を、請求項１～７のいずれか一項に記載の接着剤組成物を用いて封止する工程を備える、半導体装置の製造方法。

[請求項9] 前記接続部が主成分として金、銀、銅、ニッケル、スズ及び鉛からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属を含有する、請求項８記載の製造方法。

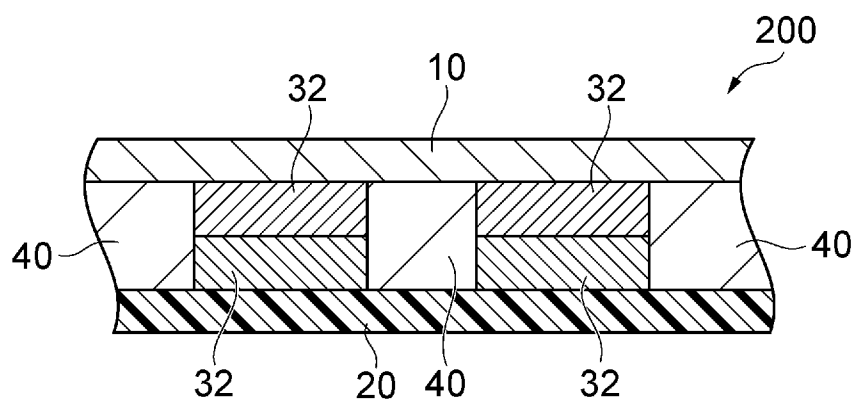
[請求項10] 請求項８又は９に記載の製造方法によって得られる、半導体装置。

[図1]

(a)

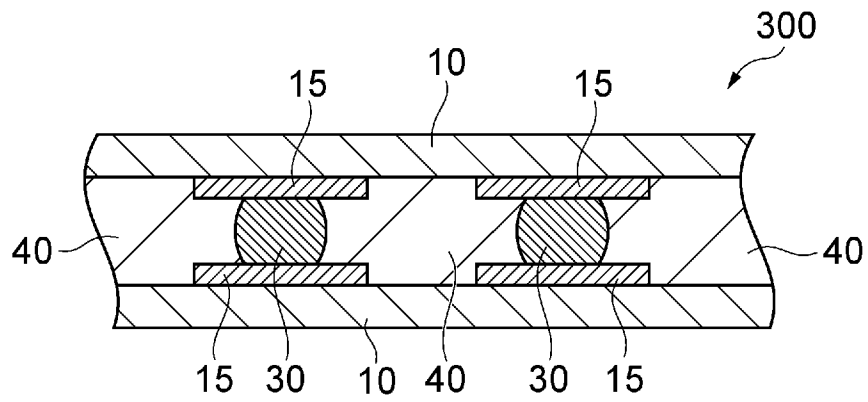


(b)

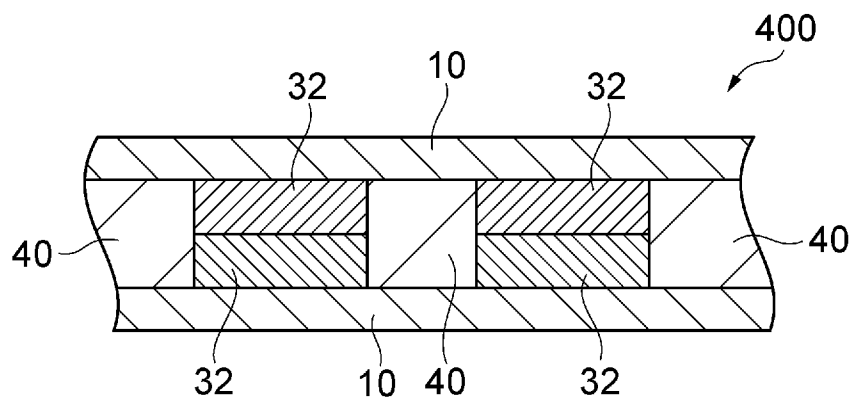


[図2]

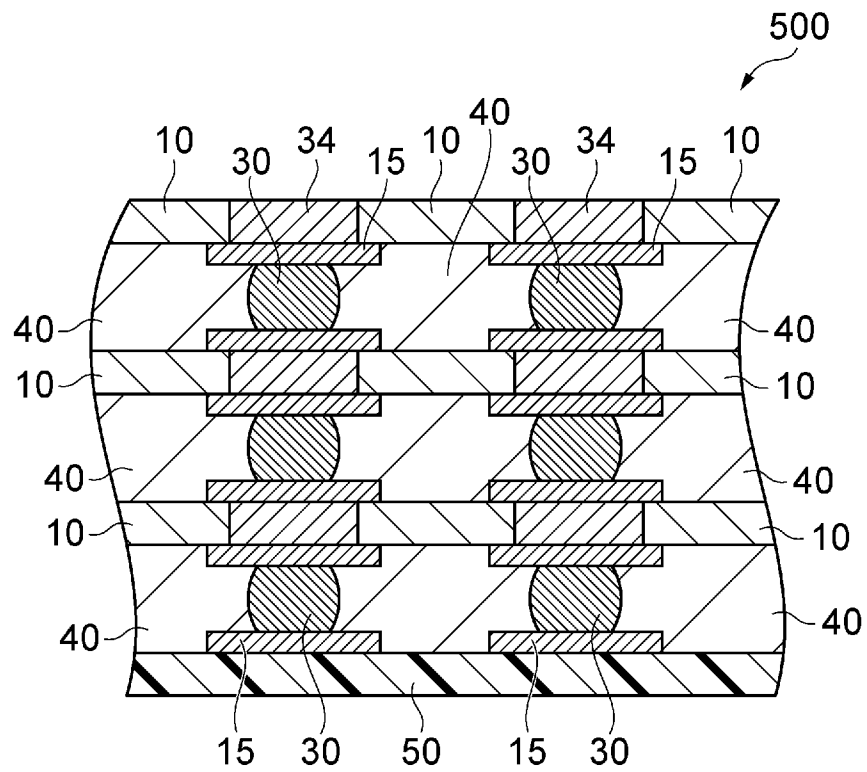
(a)



(b)

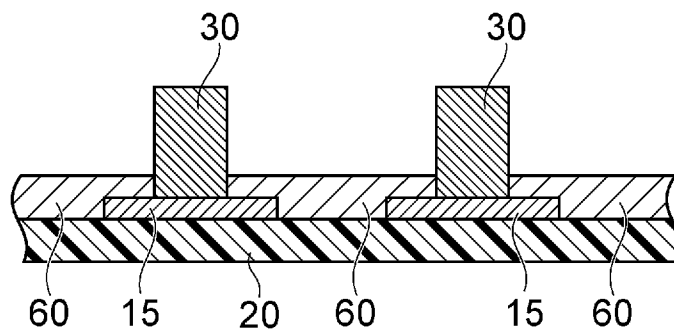


[図3]

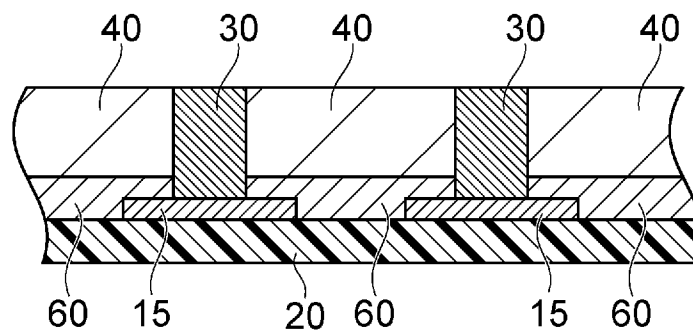


[図4]

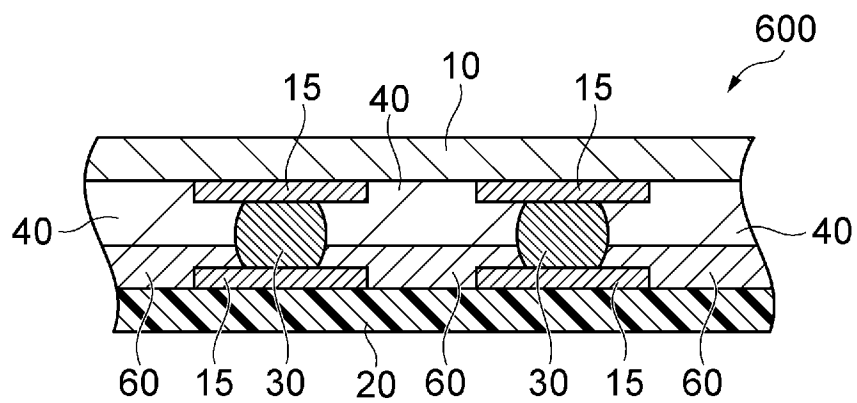
(a)



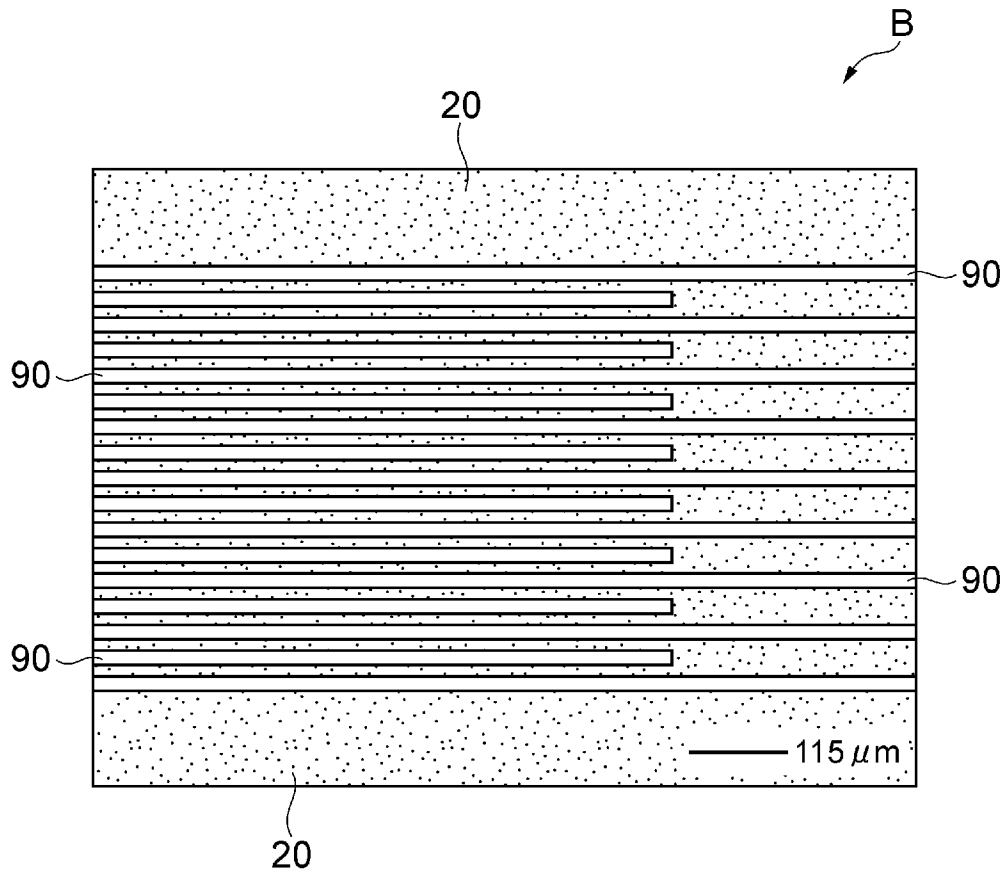
(b)



(c)



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J163/00(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i,
C09J179/08(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i,
H01L23/31(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J163/00, C09J11/04, C09J11/06, C09J179/08, C09J201/00, H01L23/29,
H01L23/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 Y A	JP 11-345517 A (Toshiba Chemical Corp.), 14 December 1999 (14.12.1999), claims; paragraphs [0001], [0009]; examples (Family: none)	1, 3, 7-10 4-6 2
Y A	JP 2009-256612 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims (Family: none)	4-6 2
Y A	JP 2009-262227 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims & WO 2009/123285 A1 & CN 101939379 A	4-6 2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 January, 2012 (18.01.12)

Date of mailing of the international search report
31 January, 2012 (31.01.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074153

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2009-239138 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims & US 2011/0006419 A1 & EP 2242090 A1 & WO 2009/099191 A1 & KR 10-2010-0105756 A & CN 101939825 A	4-6 2
A	JP 2006-196850 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 27 July 2006 (27.07.2006), claims & US 2007/0215838 A1 & EP 1850351 A1 & WO 2006/064678 A1 & DE 602005026579 D & CN 1950912 A & KR 10-2007-0089766 A	2
A	JP 2002-60716 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 February 2002 (26.02.2002), claims (Family: none)	2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09J163/00(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J179/08(2006.01)i,
C09J201/00(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(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. C09J163/00, C09J11/04, C09J11/06, C09J179/08, C09J201/00, H01L23/29, H01L23/31

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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 Y A	JP 11-345517 A (東芝ケミカル株式会社) 1999. 12. 14, 特許請求の 範囲, 段落【0001】、【0009】、実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 7-10 4-6 2
Y A	JP 2009-256612 A (日立化成工業株式会社) 2009. 11. 05, 特許請求 の範囲 (ファミリーなし)	4-6 2
Y A	JP 2009-262227 A (日立化成工業株式会社) 2009. 11. 12, 特許請求 の範囲 & WO 2009/123285 A1 & CN 101939379 A	4-6 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 01. 2012

国際調査報告の発送日

31. 01. 2012

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)

木村 拓哉

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

4436

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
Y A	JP 2009-239138 A (住友ベークライト株式会社) 2009.10.15, 特許 請求の範囲 & US 2011/0006419 A1 & EP 2242090 A1 & WO 2009/099191 A1 & KR 10-2010-0105756 A & CN 101939825 A	4-6 2
A	JP 2006-196850 A (住友電気工業株式会社) 2006.07.27, 特許請求 の範囲 & US 2007/0215838 A1 & EP 1850351 A1 & WO 2006/064678 A1 & DE 602005026579 D & CN 1950912 A & KR 10-2007-0089766 A	2
A	JP 2002-60716 A (日立化成工業株式会社) 2002.02.26, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	2