

公告本

93.4.10 修正本
年 月 日 補充

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：**90103351**

※ 申請日期：**90.2.15** ※IPC 分類：**C09J¹⁶³/₀₀, C09J⁷/₀₀**

壹、發明名稱：(中文/英文)

接著劑組成物，其製造方法，使用該接著劑組成物之接著膜片，半導體裝載用基板及半導體裝置

ADHESIVE COMPOSITION, ITS MANUFACTURING METHOD, AND ADHESIVE FILM, SUBSTRATE FOR CARRYING A SEMICONDUCTOR DEVICE AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING SUCH ADHESIVE COMPOSITION

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：**(中文/英文)**

日立化成工業股份有限公司 / HITACHI CHEMICAL CO., LTD.

代表人：**(中文/英文)** 內之崎功(內ヶ崎功)

住居所或營業所地址：**(中文/英文)**

日本國東京都新宿區西新宿二丁目 1 番 1 號

1-1, Nishi-shinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

國籍：**(中文/英文)** 日本國 / JAPAN

參、發明人：(共 1 人)

姓名：**(中文/英文)**

1. 稻田禎一 / INADA, TEIICHI

2. 住谷圭二 / SUMIYA, KEIJI

3. 富山健男 / TOMIYAMA, TAKEO

4. 岩倉哲郎 / IWAKURA, TETSUROU

5. 川上廣幸(川上広幸) / KAWAKAMI, HIROYUKI

煩請委員明示，本案修正後是否變更原實質內容

- 6.鈴木雅雄 / SUZUKI, MASAO
- 7.松崎隆行 / MATSUZAKI, TAKAYUKI
- 8.細川羊一 / HOSOKAWA, YOUICHI
- 9.畠山恵一 / HATAKEYAMA, KEIICHI
- 10.島田靖 / SHIMADA, YASUSHI
- 11.田中裕子 / TANAKA, YUUKO
- 12.栗谷弘之 / KURIYA, HIROYUKI

住居所地址：(中文/英文)

- 1.日本國茨城縣筑波市松代 3-4-1 松代公寓 B-108
Matsushiro Hausu B-108,4-1, Matsushiro 3-chome,
Tsukuba-shi,Ibaraki,Japan
- 2.日本國茨城縣日立中市田彥 1313-2
1313-2, Tahiko, Hitachinaka-shi, Ibaraki, Japan
- 3.日本國茨城縣筑波市松代 3-4-1 松代公寓 B-408
Matsushiro Hausu B-408,4-1, Matsushiro 3-chome,
Tsukuba-shi,Ibaraki,Japan
- 4.日本國茨城縣筑波市花畑 1-15-18 紫峰寮 B-408
Shiho-ryo B-408, 15-18, Hanabatake 1-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki, Japan
- 5.日本國茨城縣筑波市花畑 1-15-18 紫峰寮 B-407
Shiho-ryo B-407, 15-18, Hanabatake 1-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki, Japan
- 6.日本國茨城縣筑波市松代 3-18-2 松代高級住宅 I203
Matsushiro Rejidensu I203, 18-2, Matsushiro 3-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki, Japan
- 7.日本國千葉縣市原市有秋台西 2-5 C-15-205
C-15-205, 2-5, Yushudai-nishi, Ichihara-shi, Chiba, Japan
- 8.日本國千葉縣市原市櫻台 1-4-86
4-86, Sakuradai 1-chome, Ichihara-shi, Chiba, Japan
- 9.日本國茨城縣筑波市松代 3-4-1 松代公寓 B-209

Matsushiro Hausu B-209,4-1, Matsushiro 3-chome,Tsukuba-shi,Ibaraki,Japan

10.日本國茨城縣筑波市島名 664

664, Shimana, Tsukuba-shi, Ibaraki, Japan

11.日本國茨城縣下妻市高道祖 2637-1 太陽崗 6-102

Sanhiru 6-102, 2637-1, Takasai, Shimotsuma-shi, Ibaraki, Japan

12.日本國茨城縣下館市幸町 3-28-12

28-12, Saiwai-cho 3-chome, Shimodate-shi, Ibaraki, Japan

國 籍：(中文/英文) 1 至 12 日本國 / JAPAN

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 V 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 2000年2月15日 特願2000-041346 (主張優先權)
2. 2000年11月16日 特願2000-349737 (主張優先權)
3. 2000年11月16日 特願2000-349739 (主張優先權)
4. 2000年11月30日 特願2000-365186 (無主張優先權)
- 5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於接著劑組成物，其製造方法，使用該接著劑組成物之接著膜片，半導體裝載用基板及半導體裝置，更詳言之，係關於在將熱膨脹係數差異大之半導體元件組裝於半導體裝載用基板時，可以形成具有所需要之耐熱性及耐濕性且使用時能抑制揮發分之接著膜片的接著劑組成物，其製造方法，使用該接著劑組成物之接著膜片，半導體裝載用基板以及半導體裝置。

【先前技術】

近年來，伴隨電子設備之發達，電子部品之裝載密度提高，晶片層級封裝或晶片大小封裝 chip size package (以下簡稱 CSP)如其名稱，具有與半導體晶片大小約略相等大小之半導體封裝，或半導體裸露晶片之組裝等，新型組裝方法已開始受到採用。

作為裝載以半導體元件為首之各種電子組件的組裝基板者，其最重要的特性之一即為可靠性。而其中，對於熱疲勞之連接可靠性由於直接關係到使用組裝基板之設備的可靠性，係為非常重要之項目。

導致該連接可靠性之下降的原因者，可舉因為使用熱膨脹係數相異之各種材料所產生之熱應力。此乃因為，半導體元件之熱膨脹係數大約低達 4 ppm/°C，相對地，組裝電子部品之配線板的熱膨脹係數則高達 15 ppm/°C 以上，對熱衝擊產生熱應變，由於該熱應變乃有熱應

力之產生。

組裝有以往之 QFP 或 SOP 等之具有導線架之半導體封裝的基板，導線架部份將熱應力吸收而能維持可靠性。

但是，裸露晶片組裝中，係採用將半導體晶片之電極與配線板之配線板焊接點利用焊球連接之方式，或製作稱為凸塊(bump)之小突起而以導電糊連接之方式，熱應力乃集中於此些連接部導致連接可靠性降低。為將該熱應力分散，已知有將稱為下充填(Underfill)之樹脂注入半導體元件與配線板之間的有效方法，但是，卻導致組裝步驟增多，成本上升。並且，也有利用以往之導線焊法(wire bonding)將半導體元件之電極與電路板之配線板焊接點連接之方式，為保護導線非用封裝樹脂被覆不可，組裝步驟因而增多。

CSP 由於可與其它電子部品一併組裝，有日刊工業新聞社發行之表面組裝技術 1997-3 月號所報導之「進入實用化之 CSP(微細間距 BGA)的走向」中第 5 頁表 1 所示般之各種結構之提議。其中也有，於稱作插入板之配線基板使用捲帶或載體基板方式之實用化的進展。此乃包含上述表中之 Tesera 公司及 TI 公司等所開發之方式。這些由於中介有稱為插入板之配線基板，如信學技報 CPM96-121，ICD96-160(1996-12)「捲帶 BGA 尺寸 CSP 之開發」及 Sharp 技報第 66 號(1996-12)「晶片大小封裝(Chip Size Package)開發」所發表，呈顯優良之連接

可靠性。

在這些 CSP 之半導體元件與稱作插入板的配線基板之間，係以使用能將由於個別之熱膨脹的差異所產生之熱應力予以減降之接著膜片為佳。並且，亦有耐濕性以及高溫耐久性之要求。再者，從易於作製程管理之觀點，亦有膜片狀之接著膜片的要求。

膜片狀之接著劑，已使用於軟性印刷配線板等，大多使用以丙烯腈丁二烯橡膠為主要成分之類型。

作為印刷配線板材料之耐濕性經已提升者，有日本專利特開昭 60-243180 號公報所揭示之含有壓克力(丙烯酸)系樹脂、環氧樹脂、聚異氰酸酯以及無機充填劑之接著劑，以及特開昭 61-138680 號公報所揭示之含有壓克力系樹脂、環氧樹脂、於分子中具有胺基甲酸酯鍵而末端為一級胺之化合物以及無機充填劑之接著劑。

膜片狀之接著劑，大多使用以丙烯腈丁二烯橡膠為主要成分之系統。但是，卻有在高溫下經長時間處理後接著力大幅減降，及耐電蝕性差等之缺點。尤其是，在用於半導體相關組件之可靠性評估之 PCT(壓力蒸鍋測試)處理等嚴苛條件下進行耐濕性試驗時，會有大幅度之劣化。

特開昭 60-243180 號公報、特開昭 61-138680 號公報所揭示者，在以 PCT 處理等之嚴苛條件下進行耐濕性試驗時，有大幅度之劣化。

將使用這些作為印刷配線板相關材料之接著劑的半

導體元件組裝於配線基板時，由於半導體元件與稱作插入板的配線基板之熱膨脹係數的差異大，再流動的時候會發生龜裂之故而無法使用。並且，在溫度循環測試或PCT處理等之嚴苛條件下進行耐濕性試驗時，大幅度劣化而無法使用。

本發明人等，在特開 2000-154361 號公報等中，藉由將接著膜片於室溫附近的彈性率降低，於加熱冷卻時，可以緩和因半導體晶片與配線基板間之熱膨脹差異所造成之熱應力產生，因此，於再流動時未見到龜裂之發生，並且溫度循環試驗後亦未見到破壞之產生，顯現耐熱性優良。

但是，今後，當有對於耐熱性及耐再流動龜裂性之要求變得更加嚴苛時，即必須以將高溫下之剝離強度以及高溫下之彈性率予以提高等，而賦予更高層次之耐熱性、耐濕性。如果揮發性之成分高達某一程度以上，則作業步驟中周邊設備有受到污染之可能。

本發明之目的，係在提供具有當將熱膨脹係數差異大之半導體元件組裝於半導體裝載用基板時所必要之耐熱性、耐濕性，可以形成其使用時之揮發性成分能予抑制之接著膜片的接著劑組成物，其製造方法，使用該接著劑組成物之接著膜片，半導體裝載用基板，以及半導體裝置。

【發明內容】

本發明之接著劑組成物，係以由(a)環氧樹脂，(b)

硬化劑，以及(c)與環氧樹脂係為不相容性之高分子化合物所組成為其特徵，進而，必要時亦可含有(d)充填劑及／或(e)硬化促進劑。

本發明之接著劑組成物，並且係以在經硬化之階段的截面中，其成分分離成為二相為其特徵。

本發明之接著劑組成物，進而以可提供在 240°C 時之儲存彈性率在 1 至 20 百萬帕之硬化物為其特徵。

本發明之接著劑組成物，更係以於經硬化之階段，具有平均孔徑為 0.01 微米至 2 微米之空洞，而空洞之體積含量在 0.1 至 20 體積%為其特徵。

本發明之接著劑組成物的製造方法，係以將(a)環氧樹脂以及(b)硬化劑與(d)充填劑混合以後，於這些之混合物將(c)與環氧樹脂係為不相容性之高分子化合物予以混合為其特徵。

本發明之接著膜片，係以將上述之接著劑組成物形成為膜片狀而成作為其特徵。

本發明之接著膜片，係以將接著劑組成物與聚醯亞胺薄膜之積層硬化物，於吸濕處理後，在 260°C 作 120 秒之熱處理後，積層硬化物中無直徑 2 毫米以上之剝離的產生為其特徵。

本發明之接著膜片，並且係以具有平均孔徑在 0.01 微米至 2 微米之空洞，而且空洞之體積含量係在 0.1 至 20 體積%為其特徵。

本發明之接著膜片，進而以經硬化階段之截面中，

其成分係分離為二相為其特徵。

本發明之接著膜片，進而以在 60°C、72 小時後流動性減低量係在 50% 以下。

本發明之附有基材的接著膜片，係於基材層之單面或雙面，直接或中介以其它膜層將上述接著膜片積層而成者。

本發明之附有基材的接著膜片，係進而於其單面或雙面，具有保護接著劑層之膜層者。

本發明之半導體裝載用基板，係以於配線基板之晶片裝載面具備有上述接著膜片為其特徵。

本發明之半導體裝置，係以使用上述接著膜片或半導體裝載用基板為其特徵。

【實施方式】

以下更加詳細說明本發明。

本發明中所使用之(a)環氧樹脂，只要係硬化即可呈顯接著作作用者就無特殊限制。二官能基以上之，較佳者分子量不及 5000，更佳者為分子量低於 3000 之環氧樹脂均可使用。可以使用，例如，雙酚 A 型環氧樹脂或雙酚 F 型環氧樹脂等之二官能環氧樹脂，酚醛清漆型樹脂或甲酚清漆型環氧樹脂等之清漆型環氧樹脂等。又，多官能環氧樹脂或含有雜環之環氧樹脂等，一般之已知者均可適用。

如此之環氧樹脂者，可以使用市售品中之例如，Epicote 807，Epicote 815，Epicote 825，Epicote 827，

Epicote 828, Epicote 834, Epicote 1001, Epicote 1002, Epicote 1003, Epicote 1055, Epicote 1004, Epicote 1004AF, Epicote 1007, Epicote 1009, Epicote 1003F, Epicote 1004F(以上, 日本環氧樹脂股份有限公司製, 商品名), DER-330, DER-301, DER-361, DER-661, DER-662, DER-663U, DER-664, DER-664U, DER-667, DER-642U, DER-672U, DER-673MF, DER-668, DER-669(以上, 道爾化學公司製, 商品名), YD 8125, YDF 8170(以上, 東都化成股份有限公司製, 商品名)等之雙酚 A 型環氧樹脂, YDF-2004(東都化成股份有限公司製, 商品名)等之雙酚 F 型環氧樹脂, Epicote 152, Epicote 154(以上, 日本環氧樹脂股份有限公司製, 商品名), EPPN-201(日本化藥股份有限公司製, 商品名), DEN-438(道爾化學公司製, 商品名)等之酚醛清漆型環氧樹脂, Epicote 180 S65(日本環氧樹脂股份有限公司製, 商品名), Araldite ECN 1273, Araldite ECN 1280, Araldite ECN 1299(以上, 汽巴特用化學品公司製, 商品名), YDCN-701, YDCN-702, YDCN-703, YDCN-704(以上, 東都化成股份有限公司製, 商品名), EDCN-102S, EDCN-103S, EDCN-104S, EDCN-1012, EDCN-1020, EDCN-1025, EDCN-1027(以上, 日本化藥股份有限公司製, 商品名), ESCN-195X, ESCN-200L, ESCN-220(以上, 住友化學工業股份有限公司製, 商品名)等之甲酚清漆型環氧樹脂, Epon 1031S, Epicote 1032 H60, Epicote

157 S70(以上，日本環氧樹脂股份有限公司製，商品名)，Araldite 0163(汽巴特用化學品公司製，商品名)，Denacol EX-611，Denacol EX-614，Denacol EX-614B，Denacol EX-622，Denacol EX-512，Denacol EX-521，Denacol EX-421，Denacol EX-411，Denacol EX-321(以上長瀨化成股份有限公司製，商品名)，EPPN 501H，EPPN 502H(以上，日本化藥股份有限公司製，商品名)，YH-434(東都化成股份有限公司製，商品名)，TETRAD-X，TETRAD-C(以上，三菱瓦斯化學股份有限公司製，商品名)，ELM-120(住友化學股份有限公司製，商品名)等之胺基型環氧樹脂，Araldite PT 810(汽巴特用化學品公司製，商品名)等之含有雜環的環氧樹脂，ERL 4234，ERL 4299，ERL 4221，ERL 4206(以上，UCC 公司製，商品名)等之脂環式環氧樹脂，這些可以一種或將二種以上合併使用。

本發明中，從耐熱性之觀點，係使用室溫下為固體之以球環測定的軟化點在 50°C 以上之環氧樹脂使其占環氧樹脂全體之 20 重量%以上為佳，較佳者為占 40 重量%以上，更佳者為占 60 重量%以上。作為如此之環氧樹脂者，可以列舉例如，雙酚 A 型環氧樹脂，雙酚 F 型環氧樹脂，雙酚 S 型環氧樹脂，脂環式環氧樹脂，脂族直鏈狀環氧樹脂，酚類清漆型環氧樹脂，甲酚清漆型環氧樹脂，雙酚 A 清漆型環氧樹脂，聯酚之二縮水甘油醚化物，萘二醇之二縮水甘油醚化物，酚類之二縮水甘油

醚化物，醇類之二縮水甘油醚化物，以及這些之烷基取代物，鹵化物，加氫產物等。這些亦可併用，亦可含環氧樹脂以外之成分的雜質。

因為環氧樹脂之分子量大者，軟化點在 50°C 以上之環氧樹脂，環氧樹脂與橡膠之極性差異大者之組合物其相容性低，故以這些之使用為佳。

又，環氧樹脂須與高分子化合物係為非相容，當以二種以上之環氧樹脂併用作為環氧樹脂時，只要其混合物係與高分子化合物係非相容即可，不必求其個別相互非為相容。例如，軟化點在 50°C 以上單獨具非相容性之環氧樹脂 YDCN 703，與軟化點低於 50°C 之單獨具相容性之環氧樹脂 Epicote 828 予以組合時，其以 1:0 至 1:10 之重量比混合之環氧樹脂混合物係成非相容性。

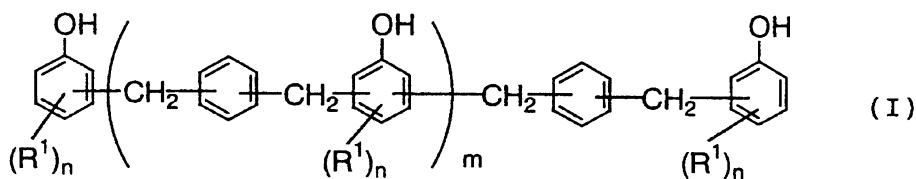
本發明中所使用之(b)硬化劑，只要是能使環氧樹脂硬化者即可使用，而無特殊限制。如此之硬化劑者，可舉例如，多官能酚類，胺類，咪唑類，酸酐類，有機磷化物以及這些之鹵化物，聚醯胺，聚硫化物，三氟化硼等。

作為多官能酚類之例者，可舉單環二官能酚之氫醌，間苯二酚，兒茶酚，多環二官能酚之雙酚 A，雙酚 F，雙酚 S，萘二醇類，聯酚類，以及這些之鹵化物，烷基取代物等。又，這些酚類與醛類之聚縮合物的酚醛清漆樹脂，甲酚樹脂，雙酚 A 清漆樹脂以及甲酚清漆樹脂等之酚類樹脂。

市售之較佳的酚類樹脂硬化劑者，可舉例如，Phenolite LF 2882，Phenolite LF 2822，Phenolite TD-2090，Phenolite TD-2149，Phenolite HV 4150，Phenolite VH 4170(以上，大日本油墨化學工業股份有限公司製，商品名)等。

本發明中，並且係以使用羥基當量 150 公克／當量以上之酚類樹脂為較佳。如此之酚類樹脂者，並非特地限於具有上述值者，而從吸濕時耐電蝕性之優勢言之，係以使用清漆型或者甲酚型之樹脂為較佳。

作為上述酚類樹脂之具體例者，可舉例如以下一般式(I)：



式中， R^1 個別可為相同或不同而表氫原子，碳原子數 1 至 10 之直鏈或分枝之烷基、環烷基、芳烷基、脂烯基、羥基、芳基、或鹵素原子， n 表 1 至 3 之整數，而 m 表 0 至 50 之整數，所示之酚類樹脂。作為如此之酚類樹脂者，只要是合乎式(I)即無特殊限制，而從耐濕性之觀點來說，以投入 85°C 、85%RH 之恆溫恆濕槽 48 小時後之吸水率在 2 重量%以下者為佳。並且，以熱失重分析計(TGA)測定之於 350°C 之加熱減重率(升溫速率： $5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ ，周遭氣體：氮氣)低於 5 重量%者之使用，於加熱加工時等之中揮發性成分可得控制，耐熱性、耐濕性

等之諸特性的可靠性提高，而且，加熱加工等之作業時由於揮發性成分對於設備之污染亦得以低減之故，係為較佳。

式(I)所示之本發明的酚類樹脂，可以例如，將酚類化合物與二價連結基之伸二甲苯化合物，在無觸媒或酸觸媒之存在下反應而製得。

如上述之酚類樹脂者，可舉例如 MILEX XLC 系列，同 XL 系列(以上，三井化學股份有限公司製，商品名)等。

將上述酚類樹脂與環氧樹脂組合使用時之配合量，以個別環氧當量與羥基當量之當量比能為 0.70/0.30 至 0.30/0.70 者為佳，以能成為 0.65/0.35 至 0.35/0.65 者為更佳，以能成為 0.60/0.30 至 0.30/0.60 者為又更佳，而以能成為 0.55/0.45 至 0.45/0.55 者為特佳。若配合比超出上述範圍，則作為接著劑時，有硬化性差之可能。

用於製造式(I)之酚類樹脂的酚類化合物者，可例示酚，鄰甲酚，間甲酚，對甲酚，鄰乙酚，對乙酚，鄰正丙酚，間正丙酚，對正丙酚，鄰異丙酚，間異丙酚，對異丙酚，鄰正丁酚，間正丁酚，對正丁酚，鄰異丁酚，間異丁酚，對異丁酚，辛酚，壬酚，2,4-二甲酚，2,6-二甲酚，3,5-二甲酚，2,4,6-三甲酚，間苯二酚，兒茶酚，氫醌，4-甲氧基酚，鄰苯基酚，間苯基酚，對苯基酚，鄰苯甲基酚，對苯甲基酚，鄰氯酚，對氯酚，鄰溴酚，對溴酚，鄰碘酚，對碘酚，鄰氟酚，間氟酚，對氟酚等。

這些酚類化合物，可以單獨使用，也可以二種以上混合使用。尤佳者，可舉酚，鄰甲酚，間甲酚，對甲酚等。

用於製造式(I)之酚類樹脂的二價連結基之伸二甲苯化合物者，可以使用如下所示之伸二甲苯二鹵化物，伸二甲苯二醇以及其衍生物。易言之，可以列舉 α, α' -二氯-對二甲苯， α, α' -二氯-間二甲苯， α, α' -二氯-鄰二甲苯， α, α' -二溴-對二甲苯， α, α' -二溴-間二甲苯， α, α' -二溴-鄰二甲苯， α, α' -二碘-對二甲苯， α, α' -二碘-間二甲苯， α, α' -二碘-鄰二甲苯， α, α' -二羥基-對二甲苯， α, α' -二羥基-間二甲苯， α, α' -二羥基-鄰二甲苯， α, α' -二甲氧基-對二甲苯， α, α' -二甲氧基-間二甲苯， α, α' -二甲氧基-鄰二甲苯， α, α' -二乙氧基-對二甲苯， α, α' -二乙氧基-間二甲苯， α, α' -二乙氧基-鄰二甲苯， α, α' -二正丙氧基-對二甲苯， α, α' -正丁氧基-間二甲苯， α, α' -二正丙氧基-鄰二甲苯， α, α' -二異丙氧基-對二甲苯， α, α' -二異丙氧基-間二甲苯， α, α' -二異丙氧基-鄰二甲苯， α, α' -二正丁氧基-對二甲苯， α, α' -二正丁氧基-間二甲苯， α, α' -二正丁氧基-鄰二甲苯， α, α' -二異丁氧基-對二甲苯， α, α' -二異丁氧基-間二甲苯， α, α' -二異丁氧基-鄰二甲苯， α, α' -二三級丁氧基-對二甲苯， α, α' -二三級丁氧基-間二甲苯， α, α' -二三級丁氧基-鄰二甲苯。其中可以一種單獨使用，或二種以上混合使用。其內之較佳者有 α, α' -二氯-對二甲苯， α, α' -二氯-間二甲苯， $\alpha,$

α, α' -二氯-鄰二甲苯， α, α' -二羥基-對二甲苯， α, α' -二羥基-間二甲苯， α, α' -二羥基-鄰二甲苯， α, α' -二甲氧基-對二甲苯， α, α' -二甲氧基-間二甲苯， α, α' -二甲氧基-鄰二甲苯。

在使上述之酚類化合物與伸二甲苯化合物反應之際，係使用鹽酸、硫酸、磷酸、聚磷酸等之無機酸類；硫酸二甲酯，硫酸二乙酯，對甲苯磺酸，甲磺酸，乙磺酸等之有機酸類；三氟甲磺酸等之超強酸類；烷烴磺酸型離子交換樹脂之類的強酸性離子交換樹脂類；全氟化烷烴磺酸型離子交換樹脂之類的超強酸性離子交換樹脂類(商品名：Nafion，杜邦公司製)；天然以及合成沸石類；活性白土(酸性白土)類等之酸性觸媒，於 50 至 250 °C 反應，直至原料之伸二甲苯化合物實質上消失，並且反應組成變為固定。反應時間固隨原料及反應溫度而異，但大致以在 1 小時至 15 小時之程度，實際上，宜以 GPC(凝膠滲透層析法)等追蹤反應組成加以決定。又，例外的是，當使用諸如 α, α' -二氯-對二甲苯之類的鹵化二甲苯衍生物時，由於有對應的氫化鹵素氣體的產生之故，反應可無觸媒地進行，酸觸媒即無必要。其它情況下，係在酸觸媒的存在下進行反應，而有對應之水或醇之產生。又，酚類化合物與伸二甲苯化合物之反應莫耳比通常係使用過剩之酚類化合物，反應後，須將未反應之酚類化合物回收。此時係利用酚類化合物之量來決定平均分子量，酚類化合物過量愈多，可得平均分子量愈

低之酚類樹脂。又，酚類化合物部份為烯丙基酚之酚類樹脂，可以利用例如，製造未經烯丙基化之酚類樹脂，以烯丙基鹵化物與之反應，經烯丙醚，藉由克萊森重排而烯丙基化之方法製得。

作為胺類之例者，可以列舉脂族或芳族之一級胺、二級胺、三級胺、四級銨鹽以及脂族環狀胺類，胍類，尿素衍生物等。

作為這些化合物之一例者，可舉 N,N-苯甲基二甲胺，2-(二甲基胺基甲基)酚，2,4,6-參(二甲基胺基甲基)酚，四甲基胍，三乙醇胺，N,N'-二甲基哌啶，1,4-二吡二環[2.2.2]辛烷，1,8-二吡二環[5.4.0]-7-十一烷，1,5-二吡二環[4.4.0]-5-壬烷，六伸甲基四胺，吡啶，甲基吡啶，哌啶，吡咯烷，二甲基環己胺，二甲基己胺，環己胺，二異丁基胺，二正丁基胺，二苯胺，N-甲基苯胺，三正丁基胺，三正辛基胺，三正丁基胺，三苯胺，四甲基銨氯化物，四甲基銨溴化物，四甲基銨碘化物，四伸乙基四胺，二胺基二苯基甲烷，二胺基二苯基醚，雙氰胺，甲苯基雙胍，脒基尿素，二甲基尿素等。

咪唑化合物之例者，可舉咪唑，2-乙基咪唑，2-乙基-4-甲基咪唑，2-甲基咪唑，2-苯基咪唑，2-十一基咪唑，1-苯甲基-2-甲基咪唑，2-十七基咪唑，4,5-二苯基咪唑，2-甲基咪唑烷，2-苯基咪唑烷，2-十一基咪唑烷，2-十七基咪唑烷，2-異丁基咪唑，2,4-二甲基咪唑，2-苯基-4-甲基咪唑，2-乙基咪唑烷，2-苯基-4-甲基咪唑

烷，苯并咪唑，1-氰基乙基咪唑等。

酸酐之例者，有酞酸酐，六氫化酞酸酐，均苯四甲酸二酐，二苯甲酮四甲酸二酐等。

有機磷化物者，只要是具有有機基之磷化物即無特殊限制而可以使用，可舉例如，六甲基磷酸三醯胺，磷酸三(二氯丙基)酯，磷酸三(氯丙基)酯，亞磷酸三苯酯，磷酸三甲酯，苯基次膦酸，三苯基磷，三正丁基磷，二苯基磷等。

這些硬化劑，可以單獨或組合而使用。

這些硬化劑之配合量，只要是能促成環氧基的硬化反應之進行即無特殊限制而可以使用，較佳者為，對於環氧基 1 莫耳，使用 0.05 至 5.0 當量之範圍，特佳者為在 0.8 至 1.2 當量之範圍。

又，環氧樹脂以及硬化劑中，不具變異原性之化合物，例如無雙酚 A 之使用者，其對環境或人體之影響小，故為較佳。

作為本發明中所使用之(c)與環氧樹脂係為非相容性之高分子化合物者，只要是與環氧樹脂非相容即可，無特殊限制，可舉例如，壓克力系共聚物，壓克力橡膠等之橡膠，矽酮樹脂，矽酮改質聚醯胺醯亞胺等之矽酮改質樹脂等。又，與環氧樹脂係為不相容者，係指與環氧樹脂分離，而分成二個以上相(phase)的性質。樹脂之相容性，則由以含該環氧樹脂及該壓克力共聚物之清漆(成分比=1:1)所調製的膜片(50微米)之可見光(600奈米)

穿透率所定義。以穿透率在 50% 以上者為「相容」，低於 50% 者則為「非相容(不相容)」。本發明之高分子化合物，係以該穿透率在 30% 以下者為更佳。

本發明之(c)高分子化合物，係具有反應性基(官能基)，以重量平均分子量在 10 萬以上者為佳。本發明之反應性基者，可舉例如，羧酸基，胺基，羥基以及環氧基等。其中，若官能基單體係為羧酸型之丙烯酸時，易於進行交聯反應，有在清漆狀態下之凝膠化，B 階段狀態下由於硬化度上升而接著力下降之情事。因此，係以使用具有不發生這些情況，或者即使發生，亦係於長時間後才發生之具有環氧基之丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸縮水甘油酯為更佳。本發明之(c)高分子化合物者，係以使用重量平均分子量在 10 萬以上，含有環氧基之壓克力共聚物為更佳。本發明之(c)成分，可於製得高分子化合物之聚合反應中，使其殘留有未反應之單體而聚合以製得，或在製得高分子化合物之後，藉由含有反應性基的單體之添加而得。

又，重量平均分子量，係以凝膠滲透層析法(GPC)藉由標準聚苯乙烯利用校正曲線之聚苯乙烯換算值。

作為壓克力共聚物者，可舉例如，丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯以及丙烯腈等之共聚物的壓克力橡膠。又，因為接著性以及耐熱性高，以含 0.5 至 6 重量%之丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸縮水甘油酯作為官能基，玻璃轉移溫度(以下簡稱「T_g」)在 -50°C 以上 30°C 以下，更以

在 -10°C 以上 30°C 以下並且重量平均分子量在 10 萬以上之壓克力共聚物為特佳。含有 0.5 至 6 重量%之丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸縮水甘油酯， T_g 在 -10°C 以上並且重量平均分子量在 10 萬以上之壓克力共聚物者，可舉例如，HTR-860P-3(帝國化學產業股份有限公司製，商品名)。用作官能基單體者，係以丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸縮水甘油酯之量，乃為 2 至 6 重量%之共聚物比率者為更佳。為得更高之接著力，以 2 重量%以上為佳，若超過 6 重量%則有凝膠化之可能性。其餘部份可以使用丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯等之具有碳子數在 1 至 8 之烷基的丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸烷酯，以及苯乙烯或丙烯腈等之混合物。其中則以(甲基)丙烯酸乙酯及／或(甲基)丙烯酸丁酯為特佳。混合比率係以考量共聚物之 T_g 而加以調整為佳。若 T_g 不及 -10°C ，則在 B 階段狀態下之接著劑層或接著膜片之黏性有變大之傾向，會有取用性惡化之情事。聚合方法無特殊限制，可以利用例如懸浮聚合、溶液聚合等之方法製得共聚物。

含有環氧基之壓克力共聚物之重量平均分子量，係以在 30 萬至 300 萬為佳，而以在 50 萬至 200 萬為更佳。若重量平均分子量不及 30 萬，則有板片狀、膜片狀下之強度或可撓性低，或黏性增大之可能性；另一方面，若超過 300 萬，則有流動性低電路充填性差之可能性。

上述(c)與環氧樹脂係為非相容性之高分子化合物

的添加量，為能減降彈性率或控制成型時之流動性，係在當以(a)環氧樹脂與(b)硬化劑之合計重量為A，以(c)與環氧樹脂係為非相容性之高分子化合物之重量為B時，其比值A/B為0.24至1.0者為佳。若高分子化合物之配合比率不及0.24，則有少具彈性率減降及成型時流動性之控制效果的傾向；另一方面，若超過1.0，則有在高溫下其取用性差之傾向。

本發明之接著劑組成物，可以進而於必要時添加(d)充填劑及／或(e)硬化促進劑。

本發明中所使用之(d)充填劑者，可舉無機充填劑以及有機充填劑，而為提升其取用性，提升熱傳導性，熔融黏度之調整，以及觸變性之賦予等，係以無機充填劑之添加為較佳。

作為無機充填劑者並無特殊限制，可舉例如，氫氧化鋁，氫氧化鎂，碳酸鈣，碳酸鎂，矽酸鈣，矽酸鎂，氧化鈣，氧化鎂，氧化鋁，氮化鋁，硼酸鋁結晶絲，氮化硼，結晶性氧化矽，非晶性氧化矽等。這些可以一種或二種以上併用。為提升熱傳導性，係以氧化鋁，氮化鋁，氮化硼，結晶性氧化矽，非晶性氧化矽等為佳。為熔融黏度之調整或觸變性之賦予等之目的，係以氫氧化鋁，氫氧化鎂，碳酸鈣，碳酸鎂，矽酸鈣，矽酸鎂，氧化鈣，氧化鎂，氧化鋁，結晶性氧化矽，非晶性氧化矽等為佳。

作為有機充填劑者有各種橡膠充填劑，可舉例如，

丙烯腈丁二烯橡膠充填劑，矽酮橡膠充填劑等。這些係具有於低溫下提升可撓性以及降低彈性率之效果。

本發明中所使用之充填劑，係以與水之接觸角係在 100 度以下者為更佳。若與水之接觸角大於 100 度時，會有充填劑之添加效果降低的傾向。當與水之接觸角在 60 度以下時，尤以提升耐再流動性之效果高而為較佳。充填劑之平均粒徑以在 0.005 微米以上，0.1 微米以下為佳。當平均粒徑低於 0.005 微米時，有分散性、流動性低落之傾向，超過 0.1 微米時，則有接著性之提升效果減降之傾向。

又，充填劑與水之接觸角係利用以下之方法測定。將充填劑壓縮成型製作成平板，將水滴滴於其上，以接觸角計測定該水滴與平板之接觸角度。接觸角之值，係以進行 10 次之此一測定，使用其平均值。

類此之充填劑者，可以列舉氧化矽、氧化鋁、銻之氧化物等。市售氧化矽有 CI 化成股份有限公司之 Nanotek SiO₂(接觸角：43 度，平均粒徑：0.012 微米)為其商品名者，或日本 Aerosil 股份有限公司之 Aerosil R972(平均粒徑：0.016 微米)為其商品名者。市售之氧化鋁，則有來自 CI 化成股份有限公司之 Nanotek Al₂O₃(接觸角：55 度，平均粒徑：0.033 微米)為其商品名者。三氧化銻則有來自日本精礦股份有限公司之以 PATOX-U(接觸角：43 度，平均粒徑：0.02 微米)為其商品名者之販售。

充填劑之添加量係以相對於環氧樹脂以及其硬化劑 100 重量份，在 0 重量份以上 50 重量份以下者為佳。若使用量超過 50 重量份，則有易於引起接著劑之儲存彈性率的上升，接著性的低落等之問題的傾向。更佳者為 5 重量份以上 40 重量份以下，特佳者為 10 重量份以上 30 重量份以下。

作為使用於本發明之接著劑組成物的(e)硬化促進劑者，無特殊限制，可以使用例如，三級胺，咪唑類，四級銨鹽等。咪唑類者，可舉例如，2-甲基咪唑，2-乙基-4-甲基咪唑，1-氰基乙基-2-苯基咪唑，1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎓苯偏三酸鹽等，這些可以一種或將二種以上併用。咪唑類，有例如四國化成工業(股)之以 2E4MZ，2PZ-CN，2PZ-CNS 為商品名者之販售。

又，從延長膜片的使用期間之點而言，係以具有潛在性之硬化促進劑者為較佳。作為其代表例者，可以列舉雙氰胺，己二醯肼等二醯肼化合物，苯 2,4-二胺基-1,3,5 三吡(guanamine)，三聚氰胺(melamine)，環氧化合物與咪唑化合物之加成化合物，環氧化合物與二烷基胺類之加成化合物，胺與硫代尿素之加成化合物，胺與異氰酸酯之加成化合物等。又，由於在室溫下之活性可予降低之故，係以具加成物型之構造者為佳。

(e)硬化促進劑之配合量，相對於環氧樹脂以及硬化劑之總量係以占 0 至 5.0 重量%為佳，以占 0.05 至 3.0 重量%為更佳，而以占 0.2 至 3.0 重量%為又更佳。若硬

化促進劑之配合量超過 5.0 重量%，則儲存安定性低落，有可使用壽命不足之傾向。

又，本發明中，該接著劑組成物之硬化物，將 240℃ 下之拉伸彈性率加以測定時，係以在 1 至 20 百萬帕為佳。當拉伸彈性率超過 20 百萬帕時應力緩和性低落，翹曲等容易發生，另一方面，當不足 1 百萬帕時，變得易於發生再流動龜裂。

又，在 240℃ 底下之拉伸彈性率之測定係如下進行。首先，製成原始長度 20 毫米(L)，厚度約 50 微米之接著劑組成物，係於 170℃ 硬化一小時而成硬化膜片。在該硬化膜片承載 1 至 10 公斤(W)之一定荷重狀態下，將其投入 240℃ 之恆溫槽。投入後，在硬化膜片之溫度達到 240℃ 以後，求出硬化膜片之伸長量(ΔL)及截面積(S)，從下式計算出拉伸彈性率(E')。

$$E' = L \cdot W / (\Delta L \cdot S)$$

將本發明之接著劑組成物於 270℃ 加熱後之重量減少率，係以在 2 重量%以下為佳，更佳者為在 1.5 重量%以下，又更佳者為在 1 重量%以下。若加熱時之重量減少率大於上述，則其使用時有污染周邊設備之傾向。

為提升其可撓性或耐再流動龜裂性，可進而於本發明之接著劑組成物添加與環氧樹脂具相容性之高分子量樹脂。與環氧樹脂具相容性之高分子量樹脂者並無特殊限制，可以使用例如，苯氧基樹脂，高分子量環氧樹脂，超高分子量環氧樹脂，含有極性高之官能基的橡膠，含

有極性高之官能基的反應性橡膠等。

苯氧基樹脂，有市售之來自東都化成(股)之商品名為 Phenototo YP-40、Phenototo YP-50 者。又，亦有來自苯氧基協同公司之商品名為 PKHC、PKHH、PKHJ 者之販售。

高分子量環氧樹脂者，可以列舉分子量在 3 萬至 8 萬之高分子量環氧樹脂，甚至於，分子量超過 8 萬之超高分子量環氧樹脂(參閱特公平 7-59617 號公報，特公平 7-59618 號公報，特公平 7-59619 號公報，特公平 7-59620 號公報，特公平 7-64911 號公報，特公平 7-68327 號公報等)。含有極性高之官能基的反應橡膠者，其含有羧基之丙烯腈丁二烯橡膠，有 JSR(股)之商品名為 PNR-1 者之販售。

與環氧樹脂具相容性之高分子量樹脂的使用量，係以相對於環氧樹脂 100 重量份，占 40 重量份以下者為佳。若超過 40 重量份，則有使環氧樹脂層之 Tg 下降的可能性。

又，於本發明之接著劑組成物中，為使異種材料間之界面結合良好，亦可進而添加各種偶合劑。偶合劑者可以列舉矽烷系，鈦系，鋁系等，而以矽烷系偶合劑為最佳。

矽烷系偶合劑者，無特殊限制，可以使用例如，乙烯基三氯矽烷，乙烯基參(β -甲氧基乙氧基)矽烷，乙烯基三乙氧基矽烷，乙烯基三甲氧基矽烷， γ -甲基丙烯醯

氧基丙基三甲氧基矽烷， γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷， β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷， γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷， γ -縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷， γ -縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷，N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷，N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基二甲氧基矽烷， γ -胺基丙基三乙氧基矽烷，N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷， γ -氫硫基丙基三甲氧基矽烷， γ -氫硫基丙基三乙氧基矽烷，3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷，3-醯脲丙基三乙氧基矽烷，3-醯脲丙基三甲氧基矽烷，3-胺基丙基三甲氧基矽烷，3-胺基丙基參(2-甲氧基乙氧基乙氧基)矽烷，N-甲基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷，三胺基丙基三甲氧基矽烷，3-(4,5-二氫)咪唑-1-基丙基三甲氧基矽烷，3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷，3-氫硫基丙基甲基二甲氧基矽烷，3-氯丙基甲基二甲氧基矽烷，3-氯丙基二甲氧基矽烷，3-氯基丙基三乙氧基矽烷，六甲基二矽氮烷，N,O-雙(三甲基矽烷基)乙醯胺，甲基三甲氧基矽烷，甲基三乙氧基矽烷，乙基三氯矽烷，正丙基三甲氧基矽烷，異丁基三甲氧基矽烷，戊基三氯矽烷，辛基三乙氧基矽烷，苯基三甲氧基矽烷，苯基三乙氧基矽烷，甲基三(甲基丙烯醯氧基乙氧基)矽烷，甲基三(縮水甘油基氧基)矽烷，N- β -(N-乙烯基苯甲基胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷，十八基二甲基[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]銨氯化物， γ -氯化丙基甲基二氯矽烷， γ -氯化

種以上合併使用。

鋁系偶合劑者，無特殊限制，可以使用例如，乙基乙醯醋酸酯鋁合二異丙基，鋁參(乙基乙醯醋酸酯)，鋁單異丙氧基單油醯氧基乙基乙醯醋酸酯，鋁二正丁氧基單乙基乙醯醋酸酯，鋁-二異丙氧基單乙基乙醯醋酸酯等之鋁螯合物，三異丙醇鋁，單二級丁氧基二異丙醇鋁，三(二級丁醇)鋁，三乙醇鋁等之鋁醇鹽等，這些可以一種或將二種以上合併使用。

偶合劑之添加量，從其效果或耐熱性以及成本而言，係以相對於樹脂之合計 100 重量份占 0 至 10 重量份為佳。

為吸附離子性雜質，改良吸濕時之絕緣可靠性，可以進而於本發明之接著劑組成物添加離子捕捉劑。作為離子捕捉劑者無特殊限制，可以使用用於防止銅之離子化而溶出之作為銅害防止劑之已知化合物，例如，三吡啶醇化合物，雙酚系還原劑等，亦可以使用鋇系，銻銻系鎂鋁化合物等之無機離子吸附劑。

離子捕捉劑之添加量，從添加之效果及耐熱性、成本等而言，係在相對於接著劑組成物 100 重量份以占 0 至 10 重量份為佳。

本發明之接著劑組成物以及接著膜片，如上述，係由含有(a)環氧樹脂，(b)硬化劑，以及(c)與環氧樹脂係為非相容性之高分子化合物，以及必要時之(d)充填劑及/或(e)硬化促進劑之組成物所構成，在經硬化階段之硬

化物的截面中，係其成分分離成二相者。在此所謂二相，乃指硬化物之具有海／島構造。本發明中之海／島構造，乃意指將接著劑組成物於經硬化狀態之截面加以研磨，使用掃描式電子顯微鏡等予以觀察時，觀察之形像係有如，例如，共立出版發行之「高分子新材料之一聚合物混摻物」第 16 頁所記載之，由連續相(即「海」)與分散相(即「島」)所構成之不均勻構造。

本發明中，有效階段之截面中以成分之分離成二相為其特徵之接著劑組成物以及接著膜片，係利用由例如，環氧樹脂，氰酸酯樹脂，酚類樹脂以及其之硬化劑，以及與這些係為非相容之高分子化合物，例如，壓克力橡膠(丙烯酸橡膠)，丙烯腈丁二烯橡膠，矽酮橡膠，聚胺基甲酸酯，聚醯亞胺，聚醯胺醯亞胺，以及其共聚物或混合物，以及必要時之充填劑及／或硬化促進劑所構成之組成物或其膜片狀物(接著膜片)所達成。

本發明中，上述二相係由海相及島相構成，島相之外周長度 S 對於截面積 V 具有下式(1)：

$$\frac{S}{\sqrt{V}} > 3.6 \quad (1)$$

之關係，而以海相與島相間之密著性高、接著性高者為佳。又，上式(1)中若 $S/(V^{1/2}) > 4.0$ ，則因海與島間之密著性更高而較佳。

本發明中，二相係由海相及島相所構成，具有島相之外周長度 S 對於截面積 V 間之由 $S/(V^{1/2}) > 3.6$ 所示之

關係的接著劑組成物以及接著膜片，係利用由例如環氧樹脂及其硬化劑，以及與這些係為非相容之高分子化合物，例如，苯氧系樹脂等，以及充填劑及硬化促進劑所組成之組成物或其膜片狀物(接著膜片)所達成。特別以含有充填劑者為佳，而以含具有 0.005 至 0.1 微米之平均粒徑之充填劑者為特佳。並且，充填劑係以氧化矽，而表面經有機物被覆者為佳。

本發明中，並且係以提供可形成在 240°C 底下之儲存彈性率為 1 至 20 百萬帕之硬化物的接著劑組成物為目的。

具有如此特性之接著劑組成物，可以利用由環氧樹脂，氰酸酯樹脂，酚類樹脂及其硬化劑，以及與這些係為非相容之高分子化合物，以及充填劑及硬化促進劑所組成之組成物所達成。特別係以含有充填劑者為佳，而以含有具有 0.005 至 0.1 微米之平均粒徑的充填劑者為特佳。

本發明中，更在提供，於經硬化之階段，具有平均孔徑在 0.01 微米至 2 微米之空洞，而空洞之體積含量係占 0.1 至 20 體積%之接著劑組成物或其膜片狀物(接著膜片)。

本發明之接著膜片，為具有平均孔徑係在 0.01 至 2.0 微米的空洞，而以在 0.03 至 0.1 微米為更佳。

本發明中，接著膜片所具有之空洞者，乃意指空隙、空間、縫隙等，空洞之平均孔徑乃意指將該空洞之體積

大致換算成球體時之直徑。

空洞之平均孔徑不足 0.01 微米，或者超過 2.0 微米時，有耐 PCT 性(接著強度降低程度減少)劣化之現象。

空洞之體積含量，係占接著膜片之 0.1 至 20 體積%。當不足 0.1 體積%時，空洞存在之效果小，耐 PCT 性不良。若超過 20 體積%時，耐再流動性，耐 PCT 性降低。空洞係以均勻分散為更佳。

空洞之體積含量測定，係利用以下方法算出。

(1)用掃描式電子顯微鏡(SEM)畫出充填劑平均粒徑之 100 倍為邊長之正方形面積，並設定於有 50 個空洞存在的地方。

(2)以如次之方法求出該正方形面積及 50 個空洞之面積。於 SEM 相片上放置密度與膜厚均勻之透明膜片，沿所有 50 個空洞之形狀以筆描繪之後，將該描繪部份割離。

(3)將一定面積部份(包含 50 個空洞之部份)與(2)同樣以筆描繪後，割離該描繪部份。

(4)測定已割離之(2)與(3)之重量，求出(2)/(3)。

(5)求出 $[(2)/(3)]^{3/2}$ 。

(6)重複(1)至(5)五回合，以所得 V 之平均值為體積含量。

本發明之接著劑組成物以及接著膜片者，係以含有(a)環氧樹脂，(b)硬化劑以及(c)與環氧樹脂係為非相容性之高分子化合物，以及必要時之(d)充填劑及(e)硬化促

進劑之組成物的硬化物所構成，並以具有平均孔徑 0.01 至 2.0 微米之空洞，而空洞之體積含量占 0.1 至 20 體積 % 者尤為特佳。

本發明中，並係以提供流動性減低量在 60°C，72 小時中為 50% 以下為其特徵之接著膜片為目的。

當接著膜片之流動性減低量在 50% 以下時，接著膜片在 25°C 或 5°C 下之保存期間長，因可長期保存而為較佳。又，流動性之減低量可依以下手續測定。

首先，將沖切出之 1 公分×2 公分大小之接著膜片於 160°C，1 百萬帕，18 秒之條件壓製。以光學顯微鏡將四個試料之從端部溢出之試料的長度個別於二點加以測定，求出平均長度，以此作為流動量。原始之流動量 $F_{(0)}$ 及 60°C，72 小時後之流動量 $F_{(72)}$ 可用以依下式求出 60°C，72 小時後流動性之減低量。

$$\text{流動性之減低量 (\%)} = (F_{(0)} - F_{(72)}) / F_{(0)} \times 100$$

又，本發明之接著膜片，係由含有 (a) 環氧樹脂，(b) 硬化劑，(c) 與環氧樹脂係為非相容性之高分子化合物 (d) 充填劑以及 (e) 硬化促進劑之組成物的硬化物所構成，上述 (a) 至 (e) 之成分，係以滿足

$$0.75 > a/b$$

在此，a 表 (d) 充填劑與水之接觸角 b 表 (a)、(b)、(c) 以及 (e) 之配合物於塗布、乾燥後之物與水的接觸角，之關係者為佳。

具有上述特性之接著膜片，可以利用例如，由環氧

樹脂、氰酸酯樹脂、酚類樹脂及其硬化劑，以及與這些係為非相容之高分子化合物，例如，壓克力橡膠，丙烯酸丁二烯橡膠，矽酮橡膠，聚胺基甲酸酯，聚醯亞胺，聚醯胺醯亞胺等，以及這些之共聚物或混合物，以及必要時之充填劑及／或硬化促進劑所組成之組成物或其膜片狀物所達成。特別是利用由環氧樹脂以及其硬化劑，以及與這些係為非相容之丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸縮水甘油酯之含量占 1.5 至 2.0 重量% 而重量平均分子量在 10 萬以上之含環氧基的壓克力共聚物，以及充填劑及硬化促進劑所構成之接著膜片所達成。尤其是，以使用軟化點在 50°C 以上之環氧樹脂者為佳。並且，係以硬化劑乃上述一般式 (I) 所示之酚類樹脂者為佳。

本發明之接著膜片，較佳者係以將由上述 (a) 至 (e) 組成之接著劑組成物加以塗布、乾燥而成，而上述 (a) 至 (e) 之成分係以能滿足 $0.75 > a/b$ (在此，a 以及 b 係如上述) 之關係而選出者。係以 $0.75 > a/b$ ，亦即 a/b 為小於 0.75 為佳，以小於 0.66 為更佳，以小於 0.50 為特佳。 a/b 之下限大約在 0.25 左右。

若 a/b 在 0.75 以上，則吸濕後之接著性差。

又，充填劑與水之接觸角 a 係以上述方法測定。將 (a)、(b)、(c) 以及 (e) 之配合物塗布、乾燥後之物與水的接觸角 b 亦同樣測定。

再者，本發明之接著劑組成物以及接著膜片，係以其 (a) 至 (e) 之成分的配合比率為

(a)環氧樹脂與(b)硬化劑之合計係占 49.5 至 17.0 重量%，

(c)高分子化合物 50.0 至 70.0 重量%，

(d)充填劑 0.45 至 10.0 重量%，以及

(e)硬化促進劑 0.05 至 3.0 重量%而組成者為較佳。

(a)環氧樹脂以及(b)硬化劑之合計配合量，係以占 17.0 至 49.5 重量%為較佳。不足 17.0 重量%時，接著性、成型性(流動性)等有不足之傾向，另一方面，若超過 49.5 重量%，則有彈性率變得太高之傾向。

在此，(a)環氧樹脂與(b)硬化劑之比例[(a)：(b)]係以在 33：67 至 75：25 為佳。較之此一比例，若(a)環氧樹脂過多，則有耐熱性、成型性(流動性)等不足之傾向，若(b)硬化劑過多，則有成型性(流動性)等不足之傾向。

藉由使用由上述配合組成之組合物，可得吸濕後之耐熱性、耐再流動性、吸濕後之接著性等優良之接著膜片。

本發明之接著膜片，並且係以，當以(a)環氧樹脂與(b)如上述式(I)所示之酚類樹脂之合計重量為 A，以(c)含有 0.5 至 6 重量%之具有反應性基的單體，且重量平均分子量係在 10 萬以上之壓克力(丙烯酸)共聚物之重量為 B 時，其比值 A/B 在 0.24 至 1.0 的接著劑組成物所構成者為佳。

本發明中，亦提供由上述接著劑組成物及聚醯亞胺膜片之積層硬化物所構成之，該積層硬化物在 240°C 底

下測定之剝離強度在 50 牛頓／米以上之接著膜片。本發明中，更亦提供，該積層硬化物在吸濕處理後之 260℃，120 秒的熱處理中，該積層硬化物中直徑變動 2 毫米以上之剝離不致產生之接著膜片。本發明中進而提供，在 85℃，85%相對濕度，168 小時之吸濕處理以後，於 260℃之再流動爐經 120 秒通過以後時，接著劑層與半導體晶片間不致產生直徑在 1 毫米以上之剝離的半導體裝置。

上述接著膜片以及半導體裝置，係利用例如，由含有環氧樹脂，氰酸酯樹脂，酚類樹脂以及其硬化劑，以及與這些非為相容之具有交聯性官能基的高分子化合物，以及必要時之充填劑及／或硬化促進劑所組成之組成物或其膜片狀物以及採用這些之半導體裝置所達成。特別是利用由環氧樹脂、及其硬化劑，以及係與這些非相容之含有丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸縮水甘油酯而重量平均分子量在 10 萬以上之具有環氧基的壓克力共聚物，以及充填劑及硬化促進劑所構成之接著膜片所達成。尤其係以使用環氧樹脂之軟化點在 50℃ 以上者為佳。並且，係以硬化劑乃上述一般式 (I) 所示之酚類樹脂者為佳。特別係以含有平均粒徑在 0.005 至 0.1 微米之充填劑者為佳。並且，係以充填劑乃氧化矽，而其表面徑以有機物被覆者為佳。

本發明之接著劑組成物，由於使用式 (I) 所示之低吸濕性酚類樹脂係可得優良之耐吸濕特性者，由於使用含

具有反應性基之單體的壓克力共聚物形成適當之交連結構係可得優良之耐再流動龜裂特性者，並且由於使用與環氧樹脂係非相容性之壓克力共聚物，硬化後可以形成明確之海島構造之故，係可得優良之耐再流動龜裂特性以及耐熱特性者。再者，由於無機充填劑之添加而高溫彈性率上升，並且高溫剝離強度升高，發揮再流動龜裂防止效果，可得耐再流動龜裂性優良之接著劑組成物。

本發明之接著膜片，係以將本發明之接著劑組成物溶解或分散於甲基乙基甲酮、甲苯、環己酮等之溶劑成清漆，塗布於聚四氟乙烯膜片、表面經脫模處理之聚對苯二甲酸乙二酯膜片等之支承物膜片上，加熱、乾燥，去除溶劑，而得形成於支承物膜片上，加熱、乾燥，去除溶劑，而得形成於支承物膜片上之接著劑層。

此時之加熱條件者，係以例如，80至250°C，10分鐘至20小時左右為佳。

作為上述支承物膜片者，可以使用聚四氟乙烯膜片，聚對苯二甲酸乙二酯膜片，聚乙烯膜片，聚丙烯膜片，聚甲基戊烯膜片，聚醯亞胺膜片等之塑膠膜片，亦可將這些塑膠膜片之表面作脫模處理而使用。支承物膜片，可於使用時剝離僅只使用接著劑層，亦可與支承物膜片一併使用，然後去除。

使用時可以將支承物膜片剝離僅只使用接著劑層(亦即接著膜片)，也可以與支承物膜片一併使用，之後予以去除。

將清漆塗布於支承物膜片之方法者，可以使用已知之方法，可舉例如，刮刀塗布法，輓筒塗布法，噴霧塗布法，凹版塗布法，棒式塗布法，簾流塗布法等。

接著劑層(亦即接著膜片)之厚度並無特殊限制，係以在 3 至 300 微米為佳，以在 25 至 250 微米為較佳，以在 10 至 200 微米為更佳，而以在 20 至 100 微米為特佳。若薄於 3 微米，則有應力緩和效果不足之傾向，若厚於 300 微米，則會變得不經濟。

作為上述清漆化之溶劑者，並無特殊限制，而考慮膜片製作時之揮發性等，係以使用甲基乙基甲酮，丙酮，甲基丁基甲酮，2-乙氧基乙醇，甲苯，二甲苯，丁基溶纖劑，甲醇，乙醇，2-甲氧基乙醇等沸點較低之溶劑為較佳。並且，為提升塗膜性等之目的，亦可以添加二甲基乙醯胺，二甲基甲醯胺，N-甲基吡咯烷酮，環己酮等沸點較高之溶劑。

於本發明之接著劑組成物添加充填劑時的清漆之製造中，考慮充填劑之分散性，係以使用萊凱機，三輓機，球磨機以及珠磨機等為較佳，亦可以將這些加以組合而使用。並且，也可以先將充填劑與低分子化合物預先混合以後，再將高分子化物予以配合，藉以縮短混合時間。而且，製成清漆之後，係以利用真空脫氣等去除清漆中之氣泡為佳。

又，於本發明中，將充填劑添加於接著劑組成物時，係以將充填劑與環氧樹脂以及硬化劑混合之後，將與環

氧樹脂非相容性之高分子化合物混合於以上之混合物以製造接著劑組成物之方法的採用為佳。藉由採用該製造方法，由於在充填劑之界面形成環氧樹脂之膜，在橡膠與環氧樹脂相分離而硬化以後，環氧樹脂相中亦多有充填劑殘留，環氧樹脂與充填劑之界面的補強硬化變大，耐熱性提升。含於硬化後之環氧樹脂相之充填劑的體積 V_A ，與含於橡膠成分相之充填劑的體積 V_B 之比 V_A/V_B 係以在 1.2 以上為佳。若 V_A/V_B 不足 1.2，則 A、B 界面之補強效果不足，耐熱性有變為不充分之傾向。 V_A/V_B 係以在 2 以上為尤佳，並以在 4 以上者又更佳。又， V_A/V_B 可以用以下之手續測定。以掃描式電子顯微鏡觀察膜片之截斷面，對於以 A、B 為主要成分之領域個別以 XMA 測定形成充填劑之原子的波峯。以該波峯之高度的比決定 V_A/V_B 。

又，本發明之接著膜片中的接著劑層，為得所欲之厚度，亦可以將二片以上貼合。此時，必須要有能使接著劑層同類之剝離不致發生之條件。

本發明之接著膜片，可形成於作為蕊材之膜片的兩面，形成接著部品，將之加以使用。該接著部品，具有膜片之取用性以及利用金屬模具作沖切之特性提升之類的優點。蕊材之厚度係以在 5 至 200 微米之範圍內為佳，但不受此限。

用作蕊材之膜片者，並無特殊限制，但較佳者為耐熱性熱可塑膜片，更佳者為，軟化點溫度在 260°C 以上

之耐熱性熱可塑膜片。若使用軟化點溫度低於 260°C 之耐熱性熱可塑膜片作為蕊材，則焊料再流動等之高溫時接著膜片有剝離之可能性。再者，可良好適用者有，使用液晶聚合物之耐熱性熱可塑膜片，聚醯胺醯亞胺，聚醯亞胺，聚醚醯亞胺，聚醚砜，全芳族聚酯，聚四氟乙烯，乙烯-四氟乙烯共聚物，四氟乙烯-六氟丙烯共聚物，四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物等。又，耐熱性熱可塑膜片，為減低接著劑層之彈性率，亦可以使用多孔質膜片。

形成於蕊材之兩面的接著劑層，可以將接著劑組成物溶解或分散於溶劑而製成清漆。將該清漆塗布於作為蕊材之耐熱性熱可塑膜片上，加熱而去除溶劑即可藉之將接著膜片形成於耐熱性熱可塑膜片上。塗布方法者可以使用上述之方法等。藉由將該步驟施行於耐熱性熱可塑膜片之兩面，即可製作於蕊材之兩面形成有接著劑層之接著膜片。此時，亦可將支承物膜片用作覆蓋膜片。

作為本發明之半導體裝載用基板者，可以不受限於，具有晶片焊接點之導線架，而陶瓷基板及有機基板等之基板材質，均可使用。有機基板者，可以使用，將環氧樹脂含浸於玻纖布之 FR-4 基板，以雙馬來醯亞胺-三吡樹脂含浸之 BT 基板，甚至於以聚醯亞胺膜片用作基材之聚醯亞胺膜片基板等。

配線之形狀者，可以係單面配線、雙面配線、多層配線之任何一種構造，必要時亦可設置電性連接之貫穿

孔、非貫穿孔。

再者，當配線外露於半導體裝置之外部表面時，係以設置保護樹脂層為佳。

將接著膜片張貼於支承部品之方法者，一般有將接著膜片裁切成選定之形狀，將該經裁切之接著膜片熱壓合於支承部品的所欲之位置的方法，但亦非僅限於此。

將半導體晶片與配線基板接著之半導體裝置，可以藉由將接著膜片布設於半導體晶片與配線基板之間，以使第一接著劑層形成於半導體晶片側之面，施以熱壓合而製造。並且，亦可以將半導體晶片載置於具備上述之接著膜片的半導體裝載用配線基板，施以熱壓合。將接著膜片以及晶片切割膠帶積層於半導體晶圓之後，將晶圓以及接著膜片裁切成晶片，其後，將附有電路之基板或附有電路之膜片與晶片，中介以接著膜片而接著之半導體裝置的製造步驟，可以省略各晶片之逐一張貼接著膜片的步驟之故，係為較佳。

本發明之半導體裝置的結構者，有半導體元件之電極與支承部品係以絲焊法連接之結構，半導體元件之電極與支承部品係以捲帶自動壓焊(TAB)之內導線壓焊連接之結構等，但亦非僅限於這些，任何情況下均具效果。

將半導體晶片與附有電路之基板或附有電路之膜片，中介以接著膜片接著之半導體裝置的製造步驟中，熱壓合條件係以可將配線板之電路無間隙地埋入，發揮充分之接著性的程度之溫度、荷重、時間貼合即可。從

不易導致晶片之破損的觀點，荷重係以在 196 千帕以下為佳，特別係以在 98 千帕以下為更佳。

作為半導體元件者，可以使用 IC、LSI、VLSI 等一般之半導體元件。

產生於半導體元件與支承部品之間的熱應力，在半導體元件與支承部品之面積差異小的時候明顯，而本發明之半導體裝置由於使用低彈性率之接著膜片將其熱應力予以緩和而確保可靠性。這些效果，在當半導體元件之面積係占支承部品之面積的 70% 以上時非常有效地呈現出來。又，在如此之半導體元件與支承部品之面積差異小的半導體裝置中，外部連接終端多係面狀分布設置。

又，作為本發明之接著膜片之特性者，係在將上述接著膜片熱壓合於支承部品之所欲位置之步驟，或以絲焊法連接之步驟等須加熱之步驟中，來自接著劑層之揮發分得以控制。

作為用作具備本發明之接著膜片的半導體裝載用之配線基板的配線基板者，不限於陶瓷基板或有機基板等基板材質，均可使用。例如，作為陶瓷基板者，可以使用氧化鋁基板，氮化鋁基板等。又，作為有機基板者，可以使用將環氧樹脂含浸於玻纖布之 FR-4 基板，以雙馬來醯亞胺-三吡樹脂含浸之 BT 基板，甚至於使用聚醯亞胺膜片作為基材之聚醯亞胺膜片基板等。

配線之形狀者，可以係單面配線、雙面配線、多層

配線之任一種結構，必要時亦可設置電連接的貫穿孔、非貫穿孔。

再者，當配線外露於半導體裝置之外部表面時，以設置保護樹脂層為佳。

將接著膜片張貼於配線基板之方法者，有將接著膜片裁切成選定之形狀，將該經裁切之接著膜片熱壓合於配線基板的所欲之位置的一般之方法，但亦非僅限於此。

實施例

以下，基於實施例作本發明之更詳細說明，但本發明並非僅限於這些。

實施例 1

(試料 1)

鄰甲酚清漆型環氧樹脂：YDCN-703(東都化成股份有限公司製，商品名，環氧當量 210)61 重量份，雙酚 A 清漆樹脂：PRIOPHEN LF 2882(大日本油墨化學工業股份有限公司製，商品名)39 重量份，含環氧基之壓克力橡膠：HTR-860P-3(帝國化學產業股份有限公司製，商品名，分子量 100 萬， $T_g=7^{\circ}\text{C}$)150 重量份，硬化劑 1-氰基乙基-2-苯基咪唑：CUAZOLE 2PZ-CN(四國化成工業股份有限公司製，商品名)0.5 重量份以及 γ -縮水甘油基氧基丙基三甲氧基矽烷：NUC A-187(日本 UNICAR 股份有限公司製，商品名)0.7 重量份所組成之接著劑組成物 1，於添加甲基乙基甲酮後攪拌混合，真空脫氣。

將該接著劑清漆，塗布於厚度 75 微米，經脫模處理之聚對苯二甲酸乙二酯膜片上，於 140°C 加熱乾燥 5 分鐘，形成膜厚為 75 微米之 B 階段狀態之塗膜，製作成具備有支承物膜片之接著膜片(接著膜片 1)。

將該接著膜片保存於 25°C，50%RH(相對濕度)之環境中時，1 日後之流動量為 390 微米，接著強度為 620 牛頓／米，30 日後之流動量為 170 微米，接著強度 550 牛頓／米，90 日後之流動量為 35 微米，接著強度 280 牛頓／米。流動量係以將 75 微米厚之膜片狀接著劑利用 10 毫米直徑之沖模沖切，夾置於裁切成 25 毫米×25 毫米之二片聚對苯二甲酸乙二酯膜片之中央部位，以 100°C，3 百萬帕，5 分鐘之條件壓製後之試樣的大小加以測定，將壓製前後的半徑之差予以測定。又，接著強度係，於膜片狀接著劑之兩面，將 50 微米之聚醯亞胺膜片(宇部興產(股)製，商品名 UPILEX S(Tg：500°C 以上))用熱輥筒積層機於溫度 100°C，壓力 0.3 百萬帕，速度 0.3 米／分鐘之條件貼合，其後於 170°C 之溫度硬化 1 小時，切成 10 毫米寬之試樣，將其兩面之聚醯亞胺膜片予以固定，在室溫環境下於 180 度方向以 50 毫米／分鐘之速率，對 T 字剝離強度加以測定。

之後，將接著膜片於 170°C 硬化 1 小時後的接著劑組成物之儲存彈性率用動態黏彈性測定裝置(RHEOLOGY 公司製，DVE-V4)測定(試樣大小：長度 20 毫米，寬 4 毫米，膜厚 80 微米，升溫速率 5°C／分鐘，

拉伸模式，10 赫，自動靜荷重)之結果，在 25°C 為 380 百萬帕，在 260°C 為 5 百萬帕。

將上述接著膜片 1 放置於經加熱至選定溫度之熱板上 2 分鐘，從加熱前後之質量變化利用下式算出揮發分之量。

$$\text{發揮分量 (質量\%)} = \frac{\text{加熱前之接著膜片重量(公克)} - \text{加熱後之接著膜片重量(公克)}}{\text{加熱前之接著膜片重量(公克)}} \times 100$$

將上述接著膜片 1 以溫度 110°C，壓力 0.3 百萬帕，速率 0.3 米 / 分鐘之條件，用熱輥筒積層機貼合，製作厚度 150 微米之單層膜片狀之接著部品。

用所製得之接著部品，將半導體晶片與使用厚度為 25 微米之聚醯亞胺膜片作為基材之配線基板以接著部品貼合，製作成半導體裝置樣本(於單面形成焊球：試樣 1)，對海島結構、耐熱性、阻燃性以及耐濕性加以考察。

半導體裝置樣本係用以下之方法製作。亦即，將所製得之接著膜片熱壓合於使用厚度 50 微米之聚醯亞胺膜片作為基材之配線基板，再將 15×7 毫米大之半導體晶片熱壓合於其上，其次，將接著膜片硬化。接著膜片之端面，更以封裝材料(日立化成工業股份有限公司製，CEL-C-4100，商品名)作部份封裝，製成如第 1 圖所示之半導體裝置樣本。

海島構造係以掃描式電子顯微鏡將硬化物之截面加以觀察，測定島相之外周長度 S 及截面積 V 之關係式

($S/V^{1/2}$) 的值。耐熱性之評估方法，則係採用耐再流動龜裂性及溫度循環試驗。耐再流動龜裂之評估，係將樣本通過設定為能使樣本表面之最高溫度為 240°C 其可維持 20 秒之 IR 再流動爐，藉由放置於室溫而冷卻之處理，如此重複二回合，以目視及超音波顯微鏡觀察樣本中之龜裂。以無龜裂之發生者為 \bigcirc ，以發生龜裂者為 \times 。耐溫度循環性，係將樣本於 55°C 底下放置 30 分鐘，然後於 125°C 底下放置 30 分鐘，以如此之步驟為 1 循環，在 1000 循環之後以超音波顯微鏡觀察，以無剝離或龜裂等之破壞的發生者為 \bigcirc ，有發生者為 \times 。又，耐濕性評估，係以於溫度 121°C ，濕度 100%， 2.03×10^5 帕之環境中(壓力蒸鍋測試：PCT 處理)處理 72 小時後觀察其剝離現象而進行。無可辨認的接著部品之剝離者為 \bigcirc ，已剝離者為 \times 。評估結果示於表 1。

(試樣 2)

雙酚 A 型環氧樹脂：Epicote 1001(日本環氧樹脂股份有限公司製，商品名，環氧當量 475)32.5 重量份，鄰甲酚清漆型環氧樹脂：YDCN-703(東都化成股份有限公司製，商品名，環氧當量 210)35.8 重量份，雙酚 A 清漆型樹脂：PRIOPHEN LF2882(大日本油墨化學工業股份有限公司製，商品名)31.7 重量份，含環氧基之壓克力橡膠：HTR-860P-3(帝國化學產業股份有限公司製，商品名，分子量 100 萬， $T_g-7^{\circ}\text{C}$)150 重量份，硬化劑 1-氰基乙基-2-苯基咪唑：CUAZOLE 2PZ-CN(四國化成工業股

份有限公司製，商品名)0.5 重量份以及 γ -縮水甘油基氧基丙基三甲氧基矽烷：NUC A-187(日本 UNICAR 股份有限公司製，商品名)0.7 重量份所組成之接著劑組成物 2，於其中添加甲基乙基甲酮並攪拌混合，真空脫氣。

將該接著劑清漆，塗布於厚度 75 微米之經脫模處理的聚對苯二甲酸乙二酯膜片上，於 140°C 加熱乾燥 5 分鐘，形成膜厚 75 微米之 B 階段狀態之塗膜，製作成具備有支承物膜片之接著膜片(接著膜片 2)。

將該接著膜片保存於 25°C，50%RH(相對溫度)之環境中，1 日後之流動量為 480 微米，接著強度為 600 牛頓/米，30 日後流動量為 220 微米，接著強度 540 牛頓/米，90 日後流動量為 35 微米，接著強度 260 牛頓/米。流動量係將 75 微米厚之膜片狀接著劑，以直徑 10 毫米之沖模沖切，夾置於裁切成 25 毫米×25 毫米的二片聚對苯二甲酸乙二酯膜片之中央部位，以 100°C，3 百萬帕，5 分鐘之條件壓製後將樣本之大小加以測定，測定壓製前後的半徑之差。又，接著強度係於膜片狀接著劑之兩面將 50 微米厚之聚醯亞胺膜片 UPILEX S(宇部興產股份有限公司製，商品名)用熱輥筒積層機，以溫度 100°C，壓力 0.3 百萬帕，速率 0.3 米/分鐘之條件貼合，之後於 170°C 之溫度硬化 1 小時，切成 10 毫米寬之樣本，固定其兩面之聚醯亞胺膜片，在空溫底下於 180 度方向以 50 毫米/分鐘之速率測定 T 字剝離強度。

進而將接著膜片在 170°C 硬化 1 小時後之儲存彈性

率，用動態黏彈性測定裝置 DVE-V4(RHEOLOGY 公司製，商品名)測定(樣本大小：長度 20 毫米，寬 4 毫米，膜厚 80 微米，升溫速率 5°C / 分鐘，拉伸模式，10 赫，自動靜荷重)之結果，在 25°C 為 370 百萬帕，在 260°C 為 5 百萬帕。

其次，在試樣 1 之調製中，除將接著膜片 1 變更為接著膜片 2 之外進行完全同樣之操作，製作半導體裝置樣本(試樣 2)，進行同樣之評估。評估結果示於表 1。

(試樣 3)

雙酚 A 型環氧樹脂：Epicote 828(日本環氧樹脂股份有限公司製，商品名，環氧當量 190)45 重量份，鄰甲酚清漆型環氧樹脂：ESCN 195(住友化學工業股份有限公司製，商品名，環氧當量 195)15 重量份，雙酚 A 清漆樹脂：PRIOPHEN LF 2882(大日本油墨化學工業股份有限公司製，商品名)40 重量份，含環氧基之壓克力橡膠：HTR-860P-3(帝國化學產業股份有限公司製，商品名，分子量 100 萬， T_g -7°C)150 重量份，硬化劑 1-氰基乙基-2-苯基咪唑：CUAZOLE 2PZ-CN(四國化成工業股份有限公司製，商品名)0.5 重量份以及 γ -縮水甘油基氧基丙基三甲氧基矽烷：NUCA-187(日本 UNICAR 股份有限公司製，商品名)0.7 重量份所組成之接著劑組成物 3，於加入甲基乙基甲酮後攪拌混合，真空脫氣。

將該接著劑清漆，塗布於厚度 75 微米之經脫模處理的聚對苯二甲酸乙二酯膜片上，於 140°C 加熱乾燥 5 分

鐘，形成膜厚在 75 微米之 B 階段狀態的塗膜，製作具備支承物膜片之接著膜片(接著膜片 3)。

將該接著膜片保存於 25°C，50%RH(相對濕度)之環境底下時，1 日後之流動量為 400 微米，接著強度為 600 牛頓／米，30 日後之流動量為 180 微米，接著強度為 500 牛頓／米，90 日後之流動量為 30 微米，接著強度為 250 牛頓／米。流動量係以將 75 微米厚之膜片狀接著劑用直徑 10 毫米之沖模沖切，夾置於裁切成 25 毫米×25 毫米的二片聚對苯二甲酸乙二酯之中央部位，以 100°C，3 百萬帕，5 分鐘之條件壓製後之樣本的大小予以測定，將壓製前後之半徑的差加以測定。又，接著強度係於膜片狀接著劑之兩面，將 50 微米之聚醯亞胺膜片 UPILEX S(宇部興產股份有限公司製，商品名)用熱輥筒積層機，以溫度 100°C，壓力 0.3 百萬帕，速率 0.3 米／分鐘之條件貼合，之後於 170°C 之溫度硬化 1 小時，將切成 10 毫米之樣本兩面的聚醯亞胺膜片固定，在室溫底下於 180 度之方向以 50 毫米／分鐘之速率測定 T 字剝離強度。

進而將接著膜片於 170°C 硬化 1 小時的接著劑組成物之儲存彈性率用動態黏彈性測定裝置 DVE-V4(RHEOLOGY 公司製，商品名)測定(樣本大小：長度 20 毫米，寬 4 毫米，膜厚 80 微米，升溫速率 5°C／分鐘，拉伸模式，10 赫，自動靜荷重)之結果，在 25°C 為 360 百萬帕，在 260°C 為 4 百萬帕。

其次，在試料 1 的調製中，將接著膜片 1 變更為接

著膜片 3 以外，完全同樣地操作，製作半導體裝置樣本(試樣 3)，進行同樣之評估。評估結果示於表 1。

(試樣 4)

雙酚 A 型環氧樹脂：Epicote 828(日本環氧樹脂股份有限公司製，商品名，環氧當量 190)45 重量份，鄰甲酚清漆型環氧樹脂：ESCN 195(住友化學工業股份有限公司製，商品名，環氧當量 195)15 重量份，雙酚 A 清漆樹脂：PRIOPHEN LF 2882(大日本油墨化學工業股份有限公司製，商品名)40 重量份，不含環氧基之壓克力橡膠：HTR-860-3DR(A)(帝國化學產業股份有限公司製，商品名，分子量 100 萬， $T_g-7^{\circ}\text{C}$)150 重量份，硬化劑 1-氰基乙基-2-苯基咪唑：CUAZOLE 2PZ-CN(四國化成工業股份有限公司製，商品名)0.5 重量份以及 γ -縮水甘油基氧基丙基三甲氧基矽烷：NUC A-187(日本 UNICAR 股份有限公司製，商品名)0.7 重量份所組成之接著劑組成物 4 中，添加甲基乙基甲酮並攪拌混合，真空脫氣。

將該接著劑清漆，塗布於厚度 75 微米之經脫模處理的聚對苯二甲酸乙二酯膜片上，於 140°C 加熱乾燥 5 分鐘，形成膜厚 75 微米之 B 階段狀態的塗膜，製作成具備有支承物膜片之接著膜片(接著膜片 4)。將該接著膜片於 25°C ，50%RH(相對濕度)之環境底下保存時，1 日後之流動量為 400 微米，接著強度為 600 牛頓/米，30 日後之流動量為 180 微米，接著強度為 500 牛頓/米，90 日後之流動量為 30 微米，接著強度為 250 牛頓/米。

進而將接著膜片於 170°C 硬化 1 小時後之接著劑組成物的儲存彈性率用動態黏彈性測定裝置 DVE-V4(RHEOLOGY 公司製，商品名)測定(樣本大小：長度 20 毫米，寬 4 毫米，膜厚 80 微米，升溫速率 5°C / 分鐘，拉伸模式，10 赫，自動靜荷重)之結果，在 25°C 為 400 百萬帕，在 260°C 為 1 百萬帕。)

其次，於試樣 1 之調製中，除將接著膜片 1 以接著膜片 4 為之以外，進行完全同樣之操作，製作半導體裝置樣本(試樣 4)，進行同樣之評估。評估結果示於表 1。

表 1

項目		試樣 1	試樣 2	試樣 3	試樣 4
相容性		非相容	非相容	非相容	非相容
接著膜片		1	2	3	4
S/(V ^{1/2})		3.55	3.55	3.55	3.55
揮發分量 (重量%)	熱板:140°C	0	0	0.55	0.48
	熱板:160°C	0.02	0.05	0.64	0.59
	熱板:180°C	0.07	0.09	0.90	0.84
	熱板:230°C	0.30	0.42	1.34	1.29
	熱板:250°C	0.52	0.56	1.85	1.77
	熱板:270°C	0.80	0.90	2.60	2.51
耐濕性	耐再流動龜裂	○	○	○	×
	耐溫度循環	○	○	○	×
耐濕性		○	○	○	○

從表 1 可知，本發明之接著劑組成物係在 B 階段狀態而其揮發分之量少，耐熱性以及耐濕性優良。又，可知由於軟化點在 50°C 以上之固態環氧樹脂之使用，可得更為優良之性能。又，由於使用含有環氧基之化合物作為高分子化合物，得以提供具有更佳之耐熱性的接著部品、半導體裝載用基板以及半導體裝置，亦為可知。

實施例 2

(試料 5)

Epicote 828(日本環氧樹脂(股)製，商品名，雙酚 A 型環氧樹脂，環氧當量 190)45 重量份，ESCN 195(住友化學工業(股)，商品名，甲酚清漆型環氧樹脂，環氧當量 195)15 重量份，MILEX XLC-LL(三井化學(股)製，商品名，塞洛樹脂，羥基當量 174)54.6 重量份，PHEIENOTE P-50(東都化成(股)，商品名，苯氧基樹脂，分子量 5 萬)15 重量份，HTR-860P-3(帝國化學產業(股)，商品名，含環氧基之壓克力橡膠，分子量 100 萬， $T_g-7^{\circ}\text{C}$)150 重量份，CUAZOLE 2PZ-CN(四國化成工業(股)製，商品名，1-氟基乙基-2-苯基咪唑)0.5 重量份，NUC A-187(日本 UNICAR(股)，商品名， γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷)0.7 重量份所組成之組成物中，於添加甲基乙基甲酮後攪拌混合，真空脫氣。將該接著劑清漆，塗布於厚度 75 微米，經脫模處理之聚對苯二甲酸乙二酯膜片上，於 140°C 加熱乾燥 5 分鐘，得膜厚為 75 微米之 B 階段狀態之接著膜片(F-1)。將該接著膜片保存於 25°C ，50%RH(相對濕度)之環境下時，1 日後之流動量為 380 微米，接著強度為 600 牛頓/米，30 日後之流動量為 170 微米，接著強度為 500 牛頓/米，90 日後之流動量為 25 微米，接著強度為 250 牛頓/米。流動量，係將 75 微米厚之膜片狀接著劑以直徑 10 毫米之沖模沖切，夾置於裁切成 25 毫米×25 毫米之二片聚對苯二甲酸乙二酯之中

央部位，以 100°C，3 百萬帕，5 分鐘之條件壓製後之樣本的大小予以測定，將壓製前後之半徑的差加以測定。又，接著強度，係於膜片狀接著劑之兩面將 50 微米之聚醯亞胺膜片(宇部興產(股)製，商品名：UPILEX S)用熱輥筒積層機，以溫度 100°C，壓力 0.3 百萬帕，速率 0.3 米／分鐘之條件貼合，之後於 170°C 之溫度硬化 1 小時，切成 10 毫米寬之樣本，將其兩面之聚醯亞胺膜片(UPILEX)固定，在室溫底下於 180 度方向以 50 毫米／分鐘之速率作 T 字剝離強度之測定。進而將接著膜片於 170°C 硬化 1 小時之後的接著劑硬化物之儲存彈性率用動態黏彈性測定裝置(RHEOLOGY 公司製，DVE-V4)測定(樣本大小：長度 20 毫米，寬 4 毫米，膜厚 80 微米，升溫速率 5°C／分鐘，拉伸模式，10 赫，自動靜荷重)之結果，在 25°C 為 400 百萬帕，在 260°C 為 8 百萬帕。

又，將該試樣之截面利用掃描式電子顯微鏡觀察，則島相之外周長度 S 與截面積 V 之關係式($S/V^{1/2}$)之值為 4.5。

(試樣 6)

YD8125(東都化成(股)製商品名，雙酚 A 型環氧樹脂，環氧當量 175)15 重量份，YDCN 703(東都化成(股)製商品名，甲酚清漆型環氧樹脂，環氧當量 210)45 重量份，MILEX XLC-LL(三井化學(股)製商品名，塞洛樹脂，羥基當量 174)52 重量份，PHEIENOTE YP-50(東都化成(股)商品名，苯氧基樹脂，分子量 5 萬)15 重量份，

HTR-860P-3(帝國化學產業(股)商品名，含環氧基之壓克力橡膠，分子量 100 萬， T_g -7°C)150 重量份，CUAZOLE 2PZ-CN(四國化成工業(股)製商品名，1-氰基乙基-2-苯基咪唑)0.5 重量份，NUC A-187(日本 UNICAR(股)商品名， γ -縮水甘油基氧基丙基三甲氧基矽烷)0.7 重量份所組成之組成物，於添加甲基乙基甲酮之後攪拌混合，真空脫氣。將該接著劑清漆，塗布於厚度 75 微米之經脫模處理的聚對苯二甲酸乙二酯膜片上，於 140°C 加熱乾燥 5 分鐘，得膜厚為 75 微米之 B 階段狀態下之接著膜片(F-2)。將該接著膜片保存於 25°C，50%RH(相對濕度)之環境下時，1 日後之流動量為 400 微米，接著強度為 620 牛頓/米，30 日後之流動量為 180 微米，接著強度係為 510 牛頓/米，而 90 日後之流動量為 30 微米，接著強度為 280 牛頓/米。流動量係將 75 微米厚之膜片狀接著劑利用直徑為 10 毫米之沖模沖切，夾置於裁切成 25 毫米×25 毫米之二片聚對苯二甲酸乙二酯膜片之中央部位，於 100°C，3 百萬帕，5 分鐘之條件下壓製後，測定樣本之大小，將壓製前後之半徑的差予以測定。又，接著強度，係於膜片狀接著劑之雙面將 50 微米之聚醯亞胺膜片(宇部興產(股)製，商品名：UPILEX)加以固定，在室溫底下於 180 度之方向以 50 毫米/分鐘之速率作 T 字剝離強度之測定。進而將接著膜片於 170°C 硬化 1 小時後將接著劑硬化物之儲存彈性率用動態黏彈性測定裝置(RHEOLOGY 公司製，DVE-V4)測定(樣本大小：長度

20 毫米，寬 4 毫米，膜厚 80 微米，升溫速率 $5^{\circ}\text{C} / \text{分鐘}$ ，拉伸模式，10 赫，自動靜荷重)之結果，在 25°C 為 420 百萬帕，在 260°C 為 10 百萬帕。

(試樣 7)

YD 8125(東都化成(股)製商品名，雙酚 A 型環氧樹脂，環氧當量 175)15 重量份，YDCN 703(東都化成(股)商品名，甲酚清漆型環氧樹脂，環氧當量 210)45 重量份，MILEX XLC-4L(三井化學(股)製商品名，塞洛樹脂，羥基 PHEIENOTE YP-50(東都化成(股)商品名，苯氧基樹脂，分子量 5 萬)15 重量份，HTR-860P-3(帝國化學產業(股)商品名，含有環氧基之壓克力橡膠，分子量 100 萬， $T_g-7^{\circ}\text{C}$)150 重量份，CUAZOLE 2PZ-CN(四國化成工業(股)製商品名，1-氰基乙基-2-苯基咪唑)0.5 重量份，NUC A-187(日本 UNICAR(股)商品名， γ -縮水甘油基丙基三甲氧基矽烷)0.7 重量份所組成之組成物中，於添加甲基乙基甲酮之後攪拌混合，真空脫氣。將該接著劑清漆，塗布於厚度 75 微米之經脫模處理的聚對苯二甲基乙二酯膜片上，於 140°C 加熱乾燥 5 分鐘，得膜厚為 75 微米之 B 階段狀態之接著膜片(F-3)。將該接著膜片保存於 25°C ，50%RH(相對濕度)之環境下時，1 日後之流動量為 3700 微米，接著強度為 580 牛頓/米，在 30 日後之流動量為 150 微米，接著強度為 480 牛頓/米，而在 90 日之後的流動量為 23 微米，接著強度為 250 牛頓/米。流動量係將 75 微米厚之膜片狀接著劑利用直徑 10 毫米

之沖模沖切，夾置於裁切成 25 毫米×25 毫米之二片的聚對苯二甲酸乙二酯之膜片中央部位，於 100°C，3 百萬帕，5 分鐘之條件壓製後將樣本之大小加以測定，將壓製前後之半徑的差予以測定。又，接著強度，係於膜片狀接著劑之兩面將 50 微米之聚醯亞胺膜片(宇部興產(股)製，商品名：UPILEX S)用熱輥筒積層機，於溫度 100°C，壓力 0.3 百萬帕，速率 0.3 米／分鐘之條件貼合，之後，於 170°C 之溫度硬化 1 小時，將裁切成 10 毫米寬之樣本的兩面之聚醯亞胺膜片(UPILEX)予以固定，在室溫底下於 180 度之方向以 50 毫米／分鐘之速率測定 T 字剝離強度。進而將接著膜片於 170°C 硬化 1 小時後之接著劑硬化物之儲存彈性率利用動態黏彈性測定裝置(RHEOLOGY 公司製，DVE-V4)測定(樣本大小：長度 20 毫米，寬 4 毫米，膜厚 80 微米，升溫速率 5°C／分鐘，拉伸模式，10 赫，自動靜荷重)之結果，其在 25°C 係為 360 百萬帕，而在 260°C 為 7 百萬帕。

(試樣 8)

試樣 5 之調製中，除將 MILEX XLC-LL 54.6 重量份改用 PRIOPHEN LF 2882 以外，進行完全同樣之操作，得膜厚為 75 微米之 B 階段狀態下之接著膜片(F-4)。將該接著膜片之特性以與實施例 1 同樣之條件評估時，在 1 日後之流動量為 380 微米，接著強度為 600 牛頓／米，在 30 日後之流動量為 180 微米，接著強度為 500 牛頓／米，而在 90 日後之流動量為 30 微米，接著強度則為 250

牛頓／米。又，該接著硬化物之儲存彈性率為，在 25°C 係 360 百萬帕，在 260°C 係為 4 百萬帕。

(試料 9)

試料 6 之調製中，除將 MILEX XLC-LL 52 重量份改用 PRIOPHEN LF 2882(大日本油墨工業(股)製商品名，雙酚 A 清漆樹脂，羥基當量 118)35 質量之外，進行完全同樣之操作，得膜厚為 75 微米之 B 階段化狀態下之接著膜片(F-5)。將該接著膜片之特性利用與實施例 1 同樣之條件評估時，在 1 日後之流動量為 500 微米，接著強度為 750 牛頓／米，在 30 日後之流動量為 250 微米，接著強度為 600 牛頓／米，在 90 日後之流動量為 40 微米，接著強度為 450 牛頓／米。又，該接著劑硬化物之儲存彈性率，在 25°C 時為 350 百萬帕，而在 260°C 時為 4 百萬帕。

(試樣 10)

在試樣 5 之調製中，除將帝國化學產業(股)製之含有環氧基的壓克力橡膠 HTR-860P-3 改為不含環氧基的壓克力橡膠(分子量 100 萬)(其組成相當於從 HTR-860P-3 中除去甲基丙烯酸縮水甘油酯者)以外，進行完全同樣之操作，得膜厚為 75 微米之 B 階段化狀態下之接著膜片(F-6)。將該接著膜片之特性利用與實施例 1 同樣之條件評估時，在 1 日後之流動量為 400 微米，接著強度為 600 牛頓／米，在 30 日後之流動量為 180 微米，而接著強度為 500 牛頓／米，在 90 日後之流動量為 30

微米，接著強度為 250 牛頓／米。又，該接著劑硬化物之儲存彈性率為，在 25°C 時係 400 百萬帕，而在 260°C 係為 1 百萬帕。

從試 5 至 10 之調製所得的 B 階段化狀態下之接著膜片 (F-1) 至 (F-6)，經放置於已加熱至選定之溫度的熱板上 2 分鐘後，從加熱前後之質量變化，利用實施例 1 中所記載之公式算出揮發分之量。結果示於表 2。

表 2

項目		試樣 5	試樣 6	試樣 7	試樣 8	試樣 9	試樣 10
相容性		非相容	非相容	非相容	非相容	非相容	非相容
接著膜片		F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6
揮發 分量 (重量 %)	熱板:140°C	0	0	0	0.55	0.48	0
	熱板:160°C	0	0	0	0.64	0.59	0
	熱板:180°C	0.01	0	0	0.90	0.84	0.08
	熱板:230°C	0.05	0.01	1.02	1.34	1.29	1.09
	熱板:250°C	0.09	0.04	0.10	1.85	1.77	0.13
	熱板:270°C	0.27	0.24	0.25	2.60	2.51	0.30

又，從試樣 5 至 10 之調製所得之 B 階段化狀態下之接著膜片 (F-1) 至 (F-6)，於溫度 110°C，壓力 0.3 百萬帕，速率 0.3 米／分鐘之條件，利用熱軋筒積層機貼合，製作成厚度為 150 微米之單層膜片狀的接著部品。

利用所製得之接著部品，將半導體晶片與用厚度為 25 微米之聚醯亞胺作基材之配線基板以接著部品貼合，製作半導體裝置樣本(於單面形成有焊球)，對耐熱性、阻燃性以及耐濕性加以考察。耐熱性之評估方法，係採用耐再流動龜裂性及溫度循環試驗。耐再流動龜裂性之評估，係於一定條件下(85°C /85%/168 小時)經吸濕之樣本，令其通過溫度係經設定為能使其表面之最高溫

度為 240°C 且於該溫度可以維持 20 秒之 IR 再流動爐，藉由在室溫之放置而冷卻之處理，重複進行三回合，利用超音波顯微鏡觀察樣本中之龜裂，或不同種材料表面間之剝離。以無龜裂或剝離之發生者為○，已有發生者為×。耐溫度循環性，係將樣本於 -55°C 之環境下放置 30 分鐘，之後於 125°C 之環境放置 30 分鐘，以此步驟作為 1 循環，在 1000 循環之後利用超音波顯微鏡檢視，以無剝離或龜裂等之破壞的發生者為○，已有發生者為×。又，耐濕性評估，係於溫度 121°C，濕度 100%， 2.03×10^5 帕之環境下(壓力蒸鍋測試：PCT 處理)作 72 小時處理後觀察其剝離情況行之。以無接著部品的剝離之辨認者為○，有剝離者為×。結果示於表 3。

表 3

項目		試樣 5	試樣 6	試樣 7	試樣 8	試樣 9	試樣 10
接著膜片		F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6
耐熱性	耐再流動龜裂	○	○	○	○	○	×
	耐溫度循環	○	○	○	○	○	×
耐濕性		○	○	○	○	○	○

如從表 2 及表 3 之結果可知，藉由使用羥基當量為 150 公克／當量以上之酚類樹脂作為硬化劑，可以形成使用時之揮發分得以良好控制之接著部品。並且，藉由使用含有環氧基之化合物作為高分子化合物，可以提供具有更加優良之耐熱性的接著部品，半導體裝載用基板，以及半導體裝置。

實施例 3

(試樣 11)

環氧樹脂 YDCN-703(東都化成(股)製商品名，甲酚清漆型環氧樹脂，環氧當量 210)55 重量份，酚類樹脂 MILEX XLC-LL(三井化學(股)製商品名，酚類樹脂，羥基當量 175，吸水率 1.8%，在 350°C 之加熱重量減少率為 4%)45 重量份，矽烷偶合劑 NUC A-189(日本 UNICAR(股)製商品名， γ -氫硫基丙基三甲氧基矽烷)1.7 重量份及 NUC A-1160(日本 UNICAR(股)製商品名， γ -醯脲丙基三乙氧基矽烷)3.2 重量份，充填劑 Aerosil R972(於氧化矽表面被覆以二甲基二氯矽烷，於 400°C 之反應器中水解，於表面具甲基等之有機基的充填劑，日本 AEROSIL(股)製商品名，氧化矽，平均粒徑 0.016 微米)32 重量份所組成之組成物中，添加環己酮後攪拌混合，進而用球磨機混練 90 分鐘。於其中添加含 3 重量%之丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸縮水甘油酯之壓克力橡膠 HTR-860P-3(帝國化學產業(股)製商品名，重量平均分子量 80 萬)280 重量份，以及硬化促進劑 CUAZOLE 2PZ-CN(四國化成(股)製商品名，1-氫基乙基-2-苯基咪唑)0.5 重量份，攪拌混合，並真空脫氣。將清漆塗布於厚度 75 微米之經脫模處理的聚對苯二甲酸乙二酯膜片上，於 140°C 加熱乾燥 5 分鐘，形成膜厚為 75 微米之 B 階段狀態之塗膜，製作成具備有載體膜片之接著膜片。

(試樣 12)

試樣 11 之調製中，除取代 YDCN-70355 重量分，改

用 Epon 1031s(日本環氧樹脂(股)製商品名，多官能環氧樹脂，環氧當量 200)51 重量份以外，進行完全同樣之操作，製作接著膜片。

(試樣 13)

試樣 11 之調製中，除取代 MILEX XLC-LL 45 重量份，改用 MILEX XLC-4L(三井化學(股)製商品名，酚類樹脂，羥基當量 169，吸水率 1.6%，於 350°C 之加熱重量減少率為 4%)43 重量份以外，進行完全同樣之操作，製作接著膜片。

(試樣 14)

於試樣 11 之調製中，除取代 MILEX XLC-LL 45 重量份，改用 PRIOPHEN LF 2882(大日本油墨化學(股)製商品名，雙酚 A 清漆樹脂，羥基當量 118，吸水率 4.4%，在 350°C 之加熱重量減少率為 18%)37 重量份以外，進行完全同樣之操作，製作接著膜片。

(比較試樣 1)

除用雙酚 A 型二官能環氧樹脂(東都化成工業(股)製，YD 8125)作為環氧樹脂以外其它與試樣 11 之調製同樣進行操作，製作接著膜片。又，將環氧樹脂與橡膠之混合物清漆澆鑄於保護膜片上，於 90°C 乾燥 30 分鐘，製成膜片(厚度 50 微米)。可見光(600 奈米)之穿透率為 60%，具相容性。

對所得之接著膜片進行以下試驗，結果示於表 4。

(剝離強度測定方法)

利用熱輥筒積層機(80°C, 0.3 米 / 分鐘, 0.3 百萬帕)將 50 微米之聚醯亞胺膜片貼合於接著膜片之兩面, 於 170°C 硬化 1 小時。將該積層硬化物裁切成 10 毫米寬度, 作為評估樣本。使用 TOTO BALWIN 製 UTM-4-100 型拉伸測試機, 於 180 之角度, 以 50 毫米 / 分鐘之拉伸速率測出剝離時之值。以三個樣本之算術平均值為其值。
(彈性率之測定方法)

調製原始長度(L)之接著膜片, 於其施加一定荷重(W), 於該狀態下投入 240°C 之恆溫槽。求出投入後之接著膜片的伸長量(ΔL)與截面積(S), 從下式算出拉伸彈性率(E')。

$$E' = L \cdot W / (\Delta L \cdot S)$$

(耐再流動試驗)

以接著膜片, 將半導體晶片與用厚度 25 微米之聚醯亞胺膜片為基材之配線基板貼合, 經硬化製作成半導體裝置樣本。依照 JEDEC 規格 J-STD-020A, 於溫度設定為能使樣本表面之最高溫度為 245°C、260°C 或 265°C 之 IR 再流動爐, 將上述半導體裝置樣本通過三次。以目視及超音波顯微鏡觀察樣本中之剝離情況。以無直徑 1 毫米以上之剝離的發生者為○, 已發生者為×作評估。

(焊料耐熱試驗)

於所得之接著膜片的兩面, 將厚度 50 微米之聚醯亞胺膜片, 以溫度 80°C, 壓力 0.3 百萬帕, 速率 0.3 米 / 分鐘之條件, 用熱輥筒積層機貼合, 之後於 170°C 硬化 1

小時。準備若干個該樣本之 30 毫米× 30 毫米之試片，探討其耐熱性。耐熱性之評估方法，係以吸濕焊料耐熱試驗在 85°C / 相對濕度 85% 之環境下放置 48 小時後使樣本漂浮於 240°C 至 280°C 之焊料槽中，考察其至 120 秒止之膨脹等異常的發生。以觀測到整體樣本之異常者為×，可觀測到無異常發生之部份的樣本為△，而於整體樣本均無異常之觀測者為○作評估。

(耐 PCT 性試驗)

耐 PCT 性評估，係於溫度 121°C，濕度 100%，2 大氣壓之環境下(壓力蒸鍋測試：PCT 處理)168 小時後，藉由對接著劑部位之剝離情況加以觀察行之。

(海島結構之分析)

為求出含於硬化後之環氧樹脂相的充填劑之體積 VA，與含於橡膠成分之相的充填劑之體積 VB 之比，以掃描式電子顯微鏡觀察膜片之截斷面，個別針對以 A、B 為主成分之領域利用 XMA 測定形成充填劑之原子的波峯。從該波峯之高度的比求出 VA/VB。

又，海島結構，係以掃描式電子顯微鏡觀察硬化物之截面，測定島相之外周長度 S 與截面積 V 之關係式 $(S/V^{1/2})$ 之值。

表 4

評估項目		試樣 11	試樣 12	試樣 13	試樣 14	比較試 樣 1
剝離強度(牛頓/米)	240°C	108	74	110	42	11
彈性率(百萬帕)	240°C	2.9	3.6	2.8	2.4	3.8
焊料耐熱性	240°C	○	○	○	○	×
	260°C	○	○	○	△	×
	280°C	○	△	○	△	×
耐 PCT 性		○	○	○	×	×
相容性		非相容	非相容	非相容	非相容	相容
VA/VB		1.1	1.0	1.1	1.1	1.1
S/V ^{1/2}		3.7	3.8	3.8	3.8	3.7
環氧樹脂之軟化點(°C)		80	90	80	80	20 至 40
酚類樹脂吸水率(%)		1.8	1.8	1.6	4.4	1.8
重量減少率(350°C)%		4	4	4	18	4
耐再流動性	245°C	○	○	○	○	×
	260°C	○	○	○	×	×
	265°C	○	○	○	×	×

由上表 4 可知，利用本發明之式(I)的酚類樹脂所製作之試樣 11 至 13 之接著膜片，相較於比較試樣 1 之膜片，尤具優良之剝離強度，而使用這些接著膜片之半導體裝置，其吸濕焊料耐熱性、耐 PCT 性均屬優良。

實施例 4

(試樣 15)

作為環氧樹脂之雙酚 A 型環氧樹脂(使用環氧當量 190，日本環氧樹脂股份有限公司製之 Epicote 828)45 重量份，甲酚清漆型環氧樹脂(使用環氧當量 195，住友化學工業股份有限公司製之 ESCN 195)15 重量份，作為環氧樹脂之硬化劑的酚類清漆樹脂(大日本油墨化學工業股份有限公司製之 PRIOPHEN LF 2882)40 重量份，作為矽烷偶合劑之 γ -縮水甘油基氧基丙基三甲氧基矽烷(使

用日本 UNICAR 股份有限公司製之 NUC A-187)0.7 重量份，氧化矽充填劑(CI 化成股份有限公司製之 Nanotek SiO₂：與水之接觸角 43 度，平均粒徑 0.012 微米)10 重量份所組成之組成物，於加入甲基乙基甲酮後攪拌混合，再用珠磨機混練 90 分鐘。於其中添加含 2 至 6 重量%之丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸縮水甘油酯之重量平均分子量在 10 萬以上之壓克力橡膠(使用分子量 100 萬，帝國化學產業股份有限公司製之 HTR-860 P-3)150 重量份，作為硬化促進劑之 1-氰基乙基-2-苯基咪唑(使用四國化成工業股份有限公司製之 CUAZOLE 2PZ-CN)0.5 重量份，用攪拌馬達混合 30 分鐘成清漆。將清漆塗布於厚度為 75 微米之經脫模處理的聚對苯二甲酸乙二酯膜片上，於 140°C 加熱乾燥 5 分鐘，形成膜厚為 75 微米之 B 階段狀態的塗膜，製作成具備載體膜片之接著膜片。

(試樣 16)

作為環氧樹脂之甲酚清漆型環氧樹脂(使用環氧當量 210 之東都化成股份有限公司製之 YDCN-703)60 重量份，作為環氧樹脂之硬化劑的酚類清漆樹脂(使用大日本油墨化學股份有限公司製之 PRIOPHEN LF 2882)40 重量份，含有 2 至 6 重量%之丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸縮水甘油酯的壓克力橡膠(使用重量平均分子量 100 萬，帝國化學產業股份有限公司製之 HTR-860P-3)200 重量份，作為硬化促進劑之 1-氰基乙基-2-苯基咪唑(使

用 CUAZOLE 2PZ-CN)0.5 重量份，作為矽烷偶合劑之 γ -醯脲丙基三乙氧基矽烷(使用日本 UNICAR 股份有限公司製之 NUC A-1160)0.7 重量份，氧化矽充填劑(使用 CI 化成股份有限公司製之 Nanotek SiO₂：與水之接觸角為 43 度，平均粒徑 0.012 微米)10 重量份所組成之組成物中，添加甲基乙基甲酮並攪拌混合，再用珠磨機混練，並作真空脫氣。將清漆塗布於厚度 75 微米之經脫模處理的聚對苯二甲酸乙二酯膜片上，於 140°C 加熱乾燥 5 分鐘，形成膜厚為 75 微米之 B 階段狀態的塗膜，製作成具備有載體膜片之接著膜片。

(試樣 17)

除使用氧化矽(日本 AEROSIL 股份有限公司之 Aerosil 50：接觸角 95 度，平均粒徑 0.03 微米)15 重量份為充填劑以外，與試樣 15 之調製同樣地製作。

(試樣 18)

除使用三氧化二銻(日本精礦股份有限公司製之 PATOX-U：與水之接觸角為 43 度，平均粒徑 0.02 微米)15 重量份為充填劑以外，與試樣 15 之調製同樣地製作。

該試樣之 VA/VB 與實施例 3 同樣，以掃描式電子顯微鏡觀察時，其值為 2.5。

(試樣 19)

除使用三氧化二銻(日本精礦股份有限公司製之 PATOX-HS：與水之接觸角為 43 度，平均粒徑 5 微米)15 重量份為充填劑以外，與試樣 15 之調製同樣地製作。

試樣之 $S/V^{1/2}$ 與實施例 3 同樣，以掃描式電子顯微鏡觀察時，其值為 4.0。

(試樣 20)

除使用氧化矽充填劑 AEROSIL 股份有限公司製之 Aerosil R 972(於氧化矽表面被覆以二甲基二氯矽烷，於 400°C 之反應器中水解，於表面具有甲基等之有機基的充填劑，與水之接觸角為 160 度，平均粒徑 0.02 微米)為充填劑以外，與試樣 15 之調製同樣地製作。

於所得之接著膜片之兩面，將厚度為 50 微米之聚醯亞胺膜片，於溫度 80°C，壓力 0.3 百萬帕，速率 0.3 米/分鐘之條件下，用熱輥筒壓合，之後於 170°C 硬化 1 小時。針對該樣本，考察其耐熱性、耐 PCT。至於耐熱性之評估方法，係以吸濕焊料耐熱試驗，將樣本於 85°C，相對濕度 85% 之環境下放置 48 小時後，使其漂浮於焊料槽中，以於 40 秒內已發生膨脹者為 X，以於 40 秒以上 120 秒以內發生膨脹者為 ○，而以 120 秒以上仍無膨脹之發生者為 ⊙。

又，耐濕性評估，係藉由在溫度 121°C，濕度 100%，2 大氣壓之環境下(壓力蒸鍋測試：PCT 處理)，每隔 100 小時對接著劑部位之剝離情況作觀察為之。以接著劑部位無可辨認之剝離者為 ○，可見有剝離者為 X。結果示於表 5。

表 5

	試樣 15	試樣 16	試樣 17	試樣 18	試樣 19	試樣 20
相容性	非相容	非相容	非相容	非相容	非相容	非相容
吸濕焊料耐熱試驗	◎	◎	◎	◎	◎	○
PCT100 小時	○	○	○	○	○	○
PCT200 小時	○	○	○	○	○	○
PCT300 小時	○	○	○	○	○	○
PCT400 小時	○	○	×	×	×	×

試料 15 至 19 係使用與水之接觸角在 100 度以下之無機充填劑的接著膜片，使用這些接著膜片的半導體裝置，其吸濕焊料耐熱性、耐 PCT 亦均良好。使用平均粒徑在 0.02 微米之充填劑的試樣 18，其耐 PCT 較優於使用平均粒徑在 5 微米之充填劑的試樣 19。試樣 20 係使用與水之接觸角大之充填劑者。

實施例 5

(試樣 21)

作為環氧樹脂之雙酚 A 型環氧樹脂(使用環氧當量 190，日本環氧樹脂股份有限公司製之 Epicote 828)45 重量份，甲酚清漆型環氧樹脂(使用環氧當量 195，住友化學工業股份有限公司製之 ESCN 195)151 重量份，作為環氧樹脂之硬化劑的酚類清漆樹脂(使用大日本油墨化學工業股份有限公司製之 PRIOPHEN LF 2882)40 重量份所組成的樹脂中，添加以平均粒徑 0.02 微米之氧化錒充填劑(日本精礦股份有限公司製之 PATOX-U)10 重量份，作為矽烷偶合劑之 γ -縮水甘油基氧基丙基三甲氧基矽烷(使用日本 UNICAR 股份有限公司製之 NUC A-

187)0.7 重量份中，添加甲基乙基甲酮並攪拌混合，進而以珠磨機混練 90 分鐘。於此添加含 2 至 6 重量%之丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸縮水甘油酯而重量平均分子量在 10 萬以上之壓克力橡膠(使用分子量 100 萬，帝國化學產業股份有限公司製之 HTR-860P-3)150 重量份，作為硬化促進劑之 1-氰基乙基-2-苯基咪唑(使用四國化成工業股份有限公司製之 CUAZOLE 2PZ-CN)0.5 重量份，以攪拌馬達混合 30 分鐘，得其清漆。將清漆塗布於厚度為 75 微米之經脫模處理的聚對苯二甲酸乙二酯膜片上，於 140°C 加熱乾燥 5 分鐘，形成膜厚為 75 微米之 B 階段狀態的塗膜，製作成具備載體膜片之接著膜片。以掃描式電子顯微鏡觀察該膜片之截斷面時，可見有直徑 1 微米之由環氧樹脂形成之島，以及由橡膠所形成之海，島部之銻原子的量 V_A 與海部之銻原子的量 V_B 之比 (V_A/V_B) 以 XMA 分析時，係為 3。又，將該試料之 $S/V^{1/2}$ 與實施例 3 同樣地以掃描式電子顯微鏡觀察時，其值為 4.1。

(試樣 22)

將環氧樹脂、橡膠混合後，才添加充填劑，其它均與試料 21 之調製同樣地製作膜片。又，以 XMA 分析 V_A/V_B 時，其值為 1.1。並且，該試料之 $S/V^{1/2}$ 經與實施例 3 同樣以掃描式電子顯微鏡觀察時，其值為 4.0。

於試樣 21 以及試樣 22 之接著膜片的兩面，將厚度為 50 微米之聚醯亞胺膜片，於溫度 80°C，壓力 0.3 百

萬帕，速率 0.3 米／分鐘之條件利用熱輥筒積層機貼合，之後於 170℃ 硬化 1 小時。對於該循環，考察其耐熱性、耐 PCT。至於耐熱性之評估方法，係以吸濕焊料耐熱試驗，即於 85℃，相對濕度 85% 之環境下放置 48 小時後，使樣本漂浮於 240℃ 之焊料槽中，以在 40 秒之內發生膨脹者為 X，40 秒以上 120 秒以內發生膨脹者為 ○，而以 120 秒以上仍無膨脹之發生者為 ⊙。又，耐濕性評估，係於溫度 121℃，濕度 100%，2 大氣壓之環境下(壓力蒸鍋測試：PCT 處理)每隔 100 小時藉由對接著劑部位之剝離情況加以觀察而為之。無接著劑部位之剝離的辨認者以之為 ○，已有剝離的發生者以之為 X。結果示於以下之表 6。

表 6

	試樣 21	試樣 22
相容性	非相容	非相容
吸濕焊料耐熱試驗	⊙	○
PCT100 小時	○	○
PCT200 小時	○	○
PCT300 小時	○	X
PCT400 小時	X	X

如以上可知，藉由首先將環氧樹脂與充填劑混合，可以使環氧樹脂相含有較多之充填劑，藉此，耐熱性、耐濕性以及可靠性均得以提升。

實施例 6

(試樣 23)

作為環氧樹脂之雙酚 A 型環氧樹脂(使用環氧當量

190，油化環氧殼牌(股)製之 Epicote 828)17.2 公克，甲酚清漆型環氧樹脂(使用環氧當量 195，住友化學工業(股)製之 ESCN 195)5.8 公克，作為環氧樹脂之硬化劑的酚類清漆樹脂(大日本油墨化學工業(股)製之 PRIOPHEN LF 2882)15.3 公克，作為矽烷偶合劑之 γ -縮水甘油基氧基丙基三甲氧基矽烷(使用日本 UNICAR(股)製之 NUC A-187)0.2 公克以及氧化矽充填劑(CI 化成(股)製之 Nanotek SiO₂)(使用平均粒徑 0.012 微米者)3.8 公克所組成之組成物中，添加以甲基乙基甲酮並攪拌混合，進而利用珠磨機混練 90 分鐘。

於此添加含有環氧基之壓克力橡膠(使用重量平均分子量約 70 萬，帝國化學產業(股)製之 HTR-860 P-3)57.5 公克，作為硬化促進劑之 1-氰基乙基-2-苯基咪唑(四國化成工業(股)製之 CUAZOLE 2PZ-CN)0.2 公克，以攪拌馬達混合 30 分鐘，將清漆塗布於厚度為 75 微米之經脫模處理的聚對苯二甲酸乙二酯膜片上，於 140°C 加熱乾燥 5 分鐘，形成膜厚為 75 微米之 B 階段狀態的塗膜，形成具備有載體膜片之接著膜片。

又，重量平均分子量係以管柱藉由 GPC 法，利用標準聚苯乙烯所得之校正曲線加以測定。

<GPC 測定>

裝置：日立製作所(股)製 HPLC 635 型

管柱：日立化成工業(股)製 GELPACK R-440、R-450
以及 R-400M

(試料 24)

作為環氧樹脂之甲酚清漆型環氧樹脂(使用環氧當量 210, 東都化成(股)製之 YDCN 703)19.3 公克, 作為環氧樹脂之硬化劑的甲酚清漆樹脂(使用大日本油墨化學工業(股)製之 PRIOPHEN LF 2882)12.9 公克, 作為含有環氧基之壓克力共聚物之含有環氧基之壓克力橡膠(使用重量平均分子量約 70 萬, 帝國化學產業(股)製之 HTR-860 P-3)64.3 公克, 作為硬化促進劑之 1-氰基乙基-2-苯基咪唑(使用四國化成工業(股)製之 CUAZOLE 2PZ-CN)0.2 公克添加後, 作為矽烷偶合劑的 γ -醯脲丙基三乙氧基矽烷(使用日本 UNICAR(股)之 NUC A-1160)0.3 公克以及氧化矽充填劑(使用 CI 化成(股)製之 Nanotek SiO₂)(使用平均粒徑 0.012 微米者)3.0 公克所組成之組成物中添加甲基乙基甲酮並攪拌混合, 進而利用珠磨機混練 90 分鐘。

將清漆塗布於厚度為 75 微米之經脫模處理的聚對苯二甲酸乙二酯膜片上, 於 140°C 加熱乾燥 5 分鐘, 形成膜厚為 75 微米之 B 階段狀態之塗膜, 形成具備有載體膜片之接著膜片。又, 重量平均分子量係以試樣 23 之調製中同樣的方法作測定。

(試樣 25)

除使用氧化矽(日本 AEROSIL(股)之 Aerosil 50(平均粒徑為 0.03 微米))3.8 公克為充填劑以外, 其它與試樣 23 之調製同樣地製作。

(試樣 26)

除使用三氧化二銻(日本精礦(股)製之 PATOX-U(平均粒徑為 0.02 微米))3.8 公克為充填劑以外，其它與試樣 23 之調製同樣地製作。

(比較試樣 2)

除使用三氧化二銻(日本精礦(股)製之 PATOX-HS(平均粒徑為 0.02 微米))0.05 公克為充填劑以外，其它與試樣 23 之調製同樣地製作。

各種條件下製得之接著膜片的空洞體積率之測定，係用以下之方法算出。

SEM; 利用日立製作所製之 S-4500 拍攝具有以充填劑的平均粒徑之 100 倍之長度為邊長的正方形面積，並且有 50 個存在之處所的 SEM 照片。

將密度以及膜厚均勻的透明膜片載置於該 SEM 照片上的正方形面積及 50 個之空洞面積，沿所有 50 個空洞之形狀以筆描繪後，將該描繪部份切割分離。

將一定之面積部份(包含 50 個空洞之部分)與(2)同樣地以筆描繪後，將該描繪部份切割分離。

測定經已切割分離之(2)及(3)的重量，求出(2)/(3)。

求出 $V = [(2)/(3)]^{3/2}$ 。

重複(1)至(5)五次，以所得之 V 的平均值為體積含有率，其結果示於表 7。

進而於各接著膜片之兩面，將厚度為 50 微米之聚醯亞胺膜片，以溫度 80°C，壓力 0.3 百萬帕，搬運速率 0.3

米／分鐘之條件利用熱輥筒積層機貼合，之後於 170°C 硬化 1 小時。針對該樣本，考察其耐熱性、耐 PCT(壓力蒸鍋測試)性。

耐熱性之評估方法，則係以吸濕焊料耐熱試驗，即於 85°C / 相對濕度 85% 之環境下放置 48 小時以後，使樣本漂浮於 240°C 之焊料槽中，以在 40 秒之內有發生膨脹者為 X，以在 40 秒以上 120 秒以內無膨脹之發生者為 ○，進而以 120 秒以上仍無膨脹之發生者為 ⊙。

耐 PCT 試驗，係於 121°C，2 大氣壓，濕度 100% 之環境下以選定之時間作處理後觀察其外觀，以無膨脹等異常者為 ○，有異常者則為 X。

又，充填劑與水之接觸角 a，係將充填劑壓縮成型製作成平板，於其上將水滴滴下，以接觸角計測定該水滴與平板接觸之角度。接觸角之值係採用 10 次測定之平均值。配合物於塗布、乾燥以後的與水之接觸角 b 亦同樣測定。

表 7

	試樣 23	試樣 24	試樣 25	試樣 26	比較試樣 2
相容性	非相容	非相容	非相容	非相容	非相容
充填劑與水之接觸角(⁰):a	43.2	43.2	96.5	41.7	128.0
樹脂系硬化物與水之接觸角(⁰):b	144.0	128.0	144.0	144.0	144.0
接觸角比(a/b)	0.30	0.33	0.67	0.29	0.88
0.01 至 2.0 微米之空洞的存在	有	有	有	有	有
空洞之體積含有率(體積%)	2.8	1.9	2.4	3.6	0.01
吸濕焊料耐熱試驗	◎	◎	○	○	×
PCT100 小時	○	○	○	○	○
PCT200 小時	○	○	○	○	×
PCT300 小時	○	○	○	○	×
PCT400 小時	○	○	○	○	×
PCT500 小時	○	○	×	×	×

試樣 23 至 26 係，在 0.1 至 20 體積%之範圍內在有 0.01 至 2.0 微米之空洞的接著膜片，使用這些接著膜片之半導體用接合體，其吸濕焊料耐熱性優良，而耐 PCT 性達 300 至 400 小時。

再者，試樣 24 係使用氧化矽作為充填劑，並且不使用具有變異原性之雙酚 A 型環氧樹脂之故，除取用簡便之外，具有對環境及人體之不良影響小的特徵，同時，與試樣 23 同樣地，吸濕焊料耐熱性優，而耐 PCT 性良。

比較試樣 2，其空洞係在 0.1 至 20 體積%之範圍以外之故，吸濕時之焊料耐熱性不足，並且耐 PCT 性亦僅 100 小時，其相較於試樣 23 至 26 係顯著較短之時間。

又，試樣 23 至 26，係其接觸角比(a/b)小於 3/4 亦

即不足 0.75 之接著膜片，使用這些接著膜片之半導體裝置，其吸濕焊料耐熱性佳，耐 pct 性高達 400 小時以上而良好。

比較試樣 2，係其接觸角比值在 0.75 以上之範圍外者，吸濕焊料耐熱性不足，耐 PCT 性亦僅 100 小時，相較於試樣 23 至 26 係為短時間。

產業上之利用可能性

本發明之接著劑組成物，由於係如上述構成，而為具有優良的耐吸濕特性，耐再流動龜裂特性，以及耐熱特性之接著劑組成物。又，更由於無機充填劑之添加，高溫彈性率高，並且高溫剝離強度高，可發揮再流動龜裂防止效果，可得耐再流動龜裂性優良之接著劑組成物。再者，藉由本發明之接著劑組成物的使用，可以製造出耐熱性、耐 PCT 性優良之接著膜片。本發明之接著膜片，其吸濕後之耐熱性、耐再流動性，吸濕後之接著性等均屬優良。

並且，以本發明之接著劑組成物所製造之接著膜片，使用半導體裝載用配線基板以及這些之半導體裝置，均具高度之耐熱性及耐 PCT 性。利用本發明，可以提供具有在當將熱膨脹係數差異大之半導體元件組裝於半導體裝載用基板時所必要之耐熱性、耐濕性，而其使用時之揮發分得以抑制之接著部品可予形成之接著劑組成物，及使用該接著劑組成物之接著部品及半導體裝載用基板，以及半導體裝置。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示本發明的半導體裝置之圖，圖中，1 係半導體晶片，2 係接著膜片，3 係配線基板，4 係封裝材，5 係樑式導線，而 6 係鐳球。

[元件符號說明]

1	半導體晶片	2	接著膜片
3	配線基板	4	封裝材料
5	樑式導線	6	鐳球

伍、中文發明摘要：

本發明揭示，由 (a) 環氧樹脂，(b) 硬化劑，以及 (c) 與環氧樹脂不相容性之高分子化合物所組成，進而於必要時含有 (d) 充填劑及／或 (e) 硬化促進劑之接著劑組成物；

由在將 (a) 環氧樹脂以及 (b) 硬化劑與 (d) 充填劑混合之後，於這些之混合物混合以 (c) 與環氧樹脂不相容性之高分子化合物所組成的接著劑組成物之製造方法；

將上述接著劑組成物形成膜片狀而成之接著膜片；
於電路基板之晶片裝載面具備上述接著膜片之半導體裝載用基板；以及使用上述接著膜片或半導體裝載用基板之半導體裝置。

陸、英文發明摘要：

The present invention discloses an adhesive composition, comprising (a) an epoxy resin, (b) a curing agent, (c) an epoxy resin-incompatible high molecular compound, and optionally (d) a filler and/or (e) a curing accelerator;

a method of manufacturing an adhesive composition comprising mixing (a) an epoxy resin, (b) a curing agent and (d) a filler, and then mixing the resulting mixture with (c) an epoxy resin-incompatible high molecular compound ;

an adhesive film obtained by using said adhesive composition to form a film;

a substrate for carrying a semiconductor device wherein said adhesive film is provided on the chip-mounting surface of the circuit substrate; and

a semiconductor device using said adhesive film or said substrate for carrying a semiconductor device.

拾、申請專利範圍：

1. 一種接著劑組成物，其特徵為含有：

(a)環氧樹脂，

(b)硬化劑，以及

(c)與環氧樹脂不相容之含官能基高分子化合物；

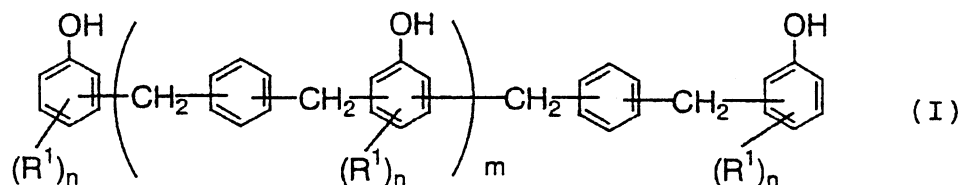
其中以(a)環氧樹脂與(b)硬化劑之合計重量為A，以(c)與環氧樹脂不相容之含官能基高分子化合物之重量為B時，A/B比值為0.24至1.0。

2. 如申請專利範圍第1項之接著劑組成物，其中(a)環氧樹脂係以環球式測定之軟化點在50°C以上之固態環氧樹脂。

3. 如申請專利範圍第1項之接著劑組成物，其中(a)環氧樹脂係不具變異原性者。

4. 如申請專利範圍第1項之接著劑組成物，其中之(b)硬化劑係羥基當量在150公克/當量以上之酚類樹脂。

5. 如申請專利範圍第4項之接著劑組成物，其中(b)硬化劑係下述一般式(I)所示之酚類樹脂：



[式中，各R¹各可相同或相異，表氫原子，碳原子數1至10之直鏈或分枝之烷基、環烷基、芳烷基、芳烯基、羥基、芳基或鹵素原子，n表1至3之整數，以

及 m 表 0 至 50 之整數]。

6. 如申請專利範圍第 5 項之接著劑組成物，其中一般式(I)所示之酚類樹脂之吸水率係在 2 體積%以下。
7. 如申請專利範圍第 1 項之接著劑組成物，其中(c)與環氧樹脂不相容之含官能基高分子化合物係含有官能基之丙烯酸共聚物。
8. 如申請專利範圍第 7 項之接著劑組成物，其中含有官能基之丙烯酸共聚物係含有環氧基之丙烯酸共聚物。
9. 如申請專利範圍第 8 項之接著劑組成物，其中含有環氧基的丙烯酸共聚物係含有 0.5 至 6 重量%之丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸縮水甘油酯者。
10. 如申請專利範圍第 7 項之接著劑組成物，其中含有官能基之丙烯酸共聚物，其重量平均分子量在 10 萬以上。
11. 如申請專利範圍第 7 項之接著劑組成物，其中含有官能基之丙烯酸共聚物，其玻璃轉移溫度係為 -50°C 至 30°C 。
12. 如申請專利範圍第 1 項之接著劑組成物，其另含有(d) 充填劑。
13. 如申請專利範圍第 12 項之接著劑組成物，其中(d) 充填劑係具有 0.005 微米至 0.1 微米之平均粒徑者。
14. 如申請專利範圍第 12 項之接著劑組成物，其中(d) 充填劑係氧化矽。
15. 如申請專利範圍第 12 項之接著劑組成物，其中(d) 充填劑係表面用有機物被覆者。
16. 如申請專利範圍第 12 項之接著劑組成物，其中(d) 充填

劑係與水之接觸角為 0 度至 100 度者。

17. 如申請專利範圍第 12 項之接著劑組成物，其中 (c) 高分子化合物係含有 1.5 至 2.5 重量% 丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸縮水甘油酯且重量平均分子量在 10 萬以上之含有環氧基之丙烯酸共聚物，並且相對於樹脂 100 體積份，平均粒徑為 0.010 微米至 0.1 微米之 (d) 無機充填劑係占 1 至 50 體積份。
18. 如申請專利範圍第 1 至 17 項中任一項之接著劑組成物，其另含有 (e) 硬化促進劑。
19. 如申請專利範圍第 18 項之接著劑組成物，其中 (e) 硬化促進劑係咪唑化合物。
20. 一種接著劑組成物，其特徵為於已硬化階段之截面中，其成份係分離成由海相及島相所構成之二相，該島相之外周長度 S 與截面積 V 具有下述式 (1) 所示之關係：

$$\frac{S}{\sqrt{V}} > 3.6 \quad (1)$$

21. 如申請專利範圍第 1 或 20 項之接著劑組成物，其特徵為可提供在 240°C 之儲存彈性率為 1 至 20 百萬帕 (MPa) 之硬化物。
22. 如申請專利範圍第 1 或 20 項之接著劑組成物，其特徵為在已硬化階段，具有平均孔徑為 0.01 微米至 2 微米之空洞，且空洞之體積含有率係 0.1 至 20 體積%。
23. 如申請專利範圍第 1 至 17 項中任一項之接著劑組成物，其滿足下述 (i) 至 (iii) 之條件中之至少一條件：

- (i)在已硬化階段的截面中，成分係分離成二相；
 - (ii)可提供在 240°C 之儲存彈性率為 1 至 20 百萬帕 (MPa) 之硬化物；
 - (iii)於已硬化階段，具有平均孔徑為 0.01 微米至 2 微米之空洞，且空洞之體積含有率係 0.1 至 20 體積%。
- 24.一種申請專利範圍第 1 或 20 項之接著劑組成物之製造方法，其特徵為在將 (a)環氧樹脂與 (b)硬化劑及 (d)充填劑混合之後，將 (c)環氧樹脂非相容性高分子化合物混合於該混合物中。
- 25.一種接著膜片，其係將申請專利範圍第 1 至 17 項及第 20 項中任一項之接著劑組成物形成膜片狀而成。
- 26.如申請專利範圍第 25 項之接著膜片，其滿足下述 (i)至 (iii)之條件中之至少一條件：
- (i)在已硬化階段的截面中，成分係分離成二相；
 - (ii)可提供在 240°C 之儲存彈性率為 1 至 20 百萬帕之硬化物；
 - (iii)於已硬化階段，具有平均孔徑為 0.01 微米至 2 微米之空洞，且空洞之體積含有率係 0.1 至 20 體積%。
- 27.一種接著膜片，其特徵為其係由申請專利範圍第 1 或 20 項之接著劑組成物與聚醯亞胺膜片之積層硬化物構成，該積層硬化物於 240°C 測得之剝離強度為 50N/m 以上。
- 28.一種接著膜片，其特徵為當將申請專利範圍第 1 或 20 項之接著劑組成物與聚醯亞胺膜片之積層硬化物吸濕

處理後，於 260°C 熱處理 120 秒時，積層硬化物中未產生直徑 2 毫米以上之剝離。

29. 如申請專利範圍第 25 項之接著膜片，其特徵為具有平均孔徑為 0.01 至 2 微米之空洞，並且空洞之體積含有率為 0.1 至 20 體積%。
30. 如申請專利範圍第 25 項之接著膜片，其特徵為流動之減低量，在 60°C、72 小時後係在 50% 以下。
31. 一種接著膜片，其係由申請專利範圍第 1 或 20 項之接著劑組成物之硬化物構成，其中該接著劑組成物含有 (a) 環氧樹脂，(b) 硬化劑以及 (c) 與環氧樹脂不相容之高分子化合物，以及必要時可含有 (d) 充填劑及 / 或 (e) 硬化促進劑。
32. 如申請專利範圍第 31 項之接著膜片，其係由下列成份構成：
 - (a) 環氧樹脂與 (b) 硬化劑，合計 49.5 至 17.0 重量%，
 - (c) 高分子化合物 50.0 至 70.0 重量%，
 - (d) 充填劑 0.45 至 10.0 重量%，以及
 - (e) 硬化促進劑 0.05 至 3.0 重量%。
33. 如申請專利範圍第 32 項之接著膜片，其中 (a) 環氧樹脂與 (b) 硬化劑之比為 33 : 67 至 75 : 25。
34. 一種附有基材之接著膜片，其特徵為其係藉由將申請專利範圍第 25 項之接著膜片以直接或由他層中介之方式積層於基材層之單面或雙面而構成。
35. 如申請專利範圍第 34 項之附有基材之接著膜片，其中

於其之單面或雙面設置接著劑層之保護層。

36. 一種附有基材之接著膜片，其特徵為將申請專利範圍第 25 項之接著膜片形成於玻璃轉移溫度在 200°C 以上之膜片的兩面。
37. 一種半導體裝載用基板，其特徵為於配線基板的晶片裝載面具備申請專利範圍第 25 項之接著膜片。
38. 一種半導體裝置，其特徵為使用申請專利範圍第 25 項之接著膜片。
39. 一種半導體裝置，其特徵為使用申請專利範圍第 37 項之半導體裝載用基板。
40. 一種半導體裝置，其特徵為以申請專利範圍第 34 項之附有基材之接著膜片中介，將半導體晶片裝載於半導體裝載用配線基板上。
41. 一種半導體裝置，其特徵為以申請專利範圍第 34 項之附有基材的接著膜片中介，將多數個半導體晶片以位於其上方或下方之任一方，或者單方之方式裝載於半導體裝載用配線基板之兩面或單面。
42. 如申請專利範圍第 40 項之半導體裝置，其中半導體裝載用配線基板係有機基板。
43. 如申請專利範圍第 38 項之半導體裝置，其中，在 85°C，85% 相對濕度，168 小時之吸濕處理後，通過 260°C 之再流動爐 120 秒時，接著劑層與半導體晶片間未產生直徑 1 毫米以上之剝離。
44. 一種半導體裝載用配線基板，其特徵為於配線基板的半

導體晶片裝載面，具備申請專利範圍第 34 項之附有基
材之接著膜片。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1	半導體晶片	2	接著膜片
3	配線基板	4	封裝材料
5	樑式導線	6	焊球

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無代表化學式