

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5484792号
(P5484792)

(45) 発行日 平成26年5月7日(2014.5.7)

(24) 登録日 平成26年2月28日(2014.2.28)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 L 21/52	(2006.01)	HO 1 L 21/52	E
CO 9 J 4/02	(2006.01)	CO 9 J 4/02	
CO 9 J 7/00	(2006.01)	CO 9 J 7/00	
CO 9 J 7/02	(2006.01)	CO 9 J 7/02	Z
CO 9 J 11/04	(2006.01)	CO 9 J 11/04	

請求項の数 9 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-130859 (P2009-130859)	(73) 特許権者	000004455
(22) 出願日	平成21年5月29日 (2009.5.29)		日立化成株式会社
(65) 公開番号	特開2010-278324 (P2010-278324A)		東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(43) 公開日	平成22年12月9日 (2010.12.9)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	平成24年3月29日 (2012.3.29)		弁理士 長谷川 芳樹
審判番号	不服2013-24309 (P2013-24309/J1)	(74) 代理人	100128381
審判請求日	平成25年12月10日 (2013.12.10)		弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100160897
			弁理士 古下 智也
		(74) 代理人	100176773
			弁理士 坂西 俊明
		(74) 代理人	100139000
			弁理士 城戸 博兒
		(74) 代理人	100152191
			弁理士 池田 正人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物、接着シート及び半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 熱可塑性樹脂と、(B) 熱硬化性成分と、を含有し、

前記(A) 熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度が - 20 ~ 80 であり、かつポリイミド樹脂、ポリビニルブチラル樹脂又はビスフェノールF型フェノキシ樹脂であり、前記(B) 熱硬化性成分が、(B1) 分子内に(メタ)アクリル基及びエポキシ基を有する反応性化合物及び/又は(B2) 分子内に(メタ)アクリル基及びフェノール性水酸基を有する反応性化合物を含む、ウェハ裏面貼付用接着剤組成物。

【請求項2】

(B) 熱硬化性成分が、さらに(B3) エポキシ樹脂を含む請求項1に記載のウェハ裏面貼付用接着剤組成物。

【請求項3】

(B) 熱硬化性成分が、さらに(B4) 分子内に2個以上の(メタ)アクリル基を有する化合物を含む請求項1又は2に記載のウェハ裏面貼付用接着剤組成物。

【請求項4】

さらに(C) フィラーを含有する、請求項1~3のいずれか一項に記載のウェハ裏面貼付用接着剤組成物。

【請求項5】

請求項1~4のいずれか一項に記載のウェハ裏面貼付用接着剤組成物からなるウェハ裏面貼付用接着シート。

10

20

【請求項 6】

主面上に支持基材を備える請求項 5 記載のウェハ裏面貼付用接着シート。

【請求項 7】

前記支持基材がダイシングシートである、請求項 6 記載のウェハ裏面貼付用接着シート。

【請求項 8】

前記ダイシングシートが、基材フィルム及び該基材フィルム上に設けられた粘着剤層を有する、請求項 7 記載のウェハ裏面貼付用接着シート。

【請求項 9】

1 又は 2 以上の半導体素子と半導体素子搭載用支持部材とを備える半導体装置であって、前記半導体素子と前記半導体素子搭載用支持部材が、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のウェハ裏面貼付用接着剤組成物により接合された半導体装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着剤組成物、接着シート及び半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体素子と半導体素子搭載用支持部材の接合には、銀ペーストが主に使用されていた。しかしながら、近年の半導体素子の大型化、半導体パッケージの小型化・高性能化に伴い、使用される半導体素子搭載用支持部材にも小型化、細密化が要求されている。こうした要求に対して、ぬれ広がり性、はみ出しや半導体素子の傾きに起因して発生するワイヤボンディング時の不具合、銀ペーストの厚み制御の困難性、及び銀ペーストのボイド発生などのために、銀ペーストを用いる接合では十分に対処できなくなってきた。そのため、上記要求に対処するべく、近年、フィルム状の接着剤層を有する接着シートが使用されるようになってきた（例えば、特許文献 1 及び 2 参照）。

20

【0003】

この接着シートは、個片貼付け方式やウェハ裏面貼付方式などの半導体装置の製造方法において使用されている。

【0004】

個片貼付け方式により半導体装置を製造する場合、まず、リール状の接着シートをカッティング或いはパンチングによって個片に切り出した後、接着剤層を半導体素子搭載用支持部材に貼り合わせる。その後、ダイシング工程によって個片化された半導体素子を、接着剤層付き半導体素子搭載用支持部材に接合する。その後、ワイヤボンダ、封止などの組立工程を経て、半導体装置が製造される（例えば、特許文献 3 を参照）。しかし、個片貼付け方式の場合、接着シートを切り出して半導体素子搭載用支持部材に接着するための専用の組立装置が必要であることから、銀ペーストを使用する方法に比べて製造コストが高くなるという問題があった。

30

【0005】

一方、ウェハ裏面貼付け方式により半導体装置を製造する場合、まず、半導体ウェハの裏面に接着剤層を貼付け、さらに接着剤層の他方の面にダイシングシートを貼り合わせる。その後、ダイシングによって、接着剤層が貼り合わされた状態で半導体ウェハを個片化して半導体素子を得る。次いで接着剤層付きの半導体素子をピックアップして、半導体素子搭載用支持部材に接合する。その後、ワイヤボンダ、封止などの組立工程を経て、半導体装置が得られる。このウェハ裏面貼付け方式は、個片貼付け方式のように専用の組立装置を必要とすることなく、従来の銀ペースト用の組立装置をそのまま、或いはそこに熱盤を付加するなどの装置の一部改良により採用できる。そのため、ウェハ裏面貼付け方式は、接着シートを用いた組立方法の中で製造コストが比較的安く抑えられる方法として注目されている（例えば、特許文献 4 参照）。

40

【0006】

50

ところで、最近では、半導体素子の小型薄型化・高性能化に加えて、多機能化が進み、複数の半導体素子を積層した半導体装置が急増している。また、半導体装置の厚みは薄化の方向に進んでいる。そのために、さらに極薄化された半導体ウェハが用いられている。

【0007】

組立工程の簡略化を目的に、接着剤層の一方の面にダイシングシートを貼り合せた接着シート、すなわちダイシングシートとダイボンドフィルムを一体化させたフィルム（以下、場合により「ダイシング・ダイボンド一体型フィルム」という。）を用いる方法により、ウェハ裏面への貼り合せプロセスの簡略化を図る場合がある。この手法によればウェハ裏面へフィルムを貼り付けるプロセスを簡略化できるため、ウェハ割れのリスクを低減できる。ダイシングテープの軟化温度は、通常100以下である。そのため、ダイシング・ダイボンド一体型フィルムの形態の場合は特に、ダイシングテープの軟化温度やウェハ反りの抑制を考慮して100よりも低温で貼り付けが可能であること、すなわち低温での優れた加工性を有することが接着シートに求められる。

【0008】

接着シートを用いて製造される半導体装置は、信頼性、より具体的には耐熱性、耐湿性及び耐リフロー性の点で十分なレベルを達成することが求められる。耐リフロー性を確保するためには、260前後のリフロー温度において、接着剤層の剥離または破壊を抑制できるような高い接着強度を維持することが求められる。このように、低温での加工性を含むプロセス特性と、耐リフロー性を含む半導体装置の信頼性を高度に両立できる接着シートが強く求められている。

【0009】

これまで、低温での加工性と耐熱性を両立すべく、比較的ガラス転移温度（ T_g ）が低い熱可塑性樹脂と、熱硬化性樹脂とを組み合わせたフィルム接着剤が提案されている（例えば、特許文献5参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平3-192178号公報

【特許文献2】特開平4-234472号公報

【特許文献3】特開平9-17810号公報

【特許文献4】特開平4-196246号公報

【特許文献5】特許第3014578号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、従来の半導体素子用接着剤は、低温での加工性と耐リフロー性の両立と同時に、Bステージにおける熱流動性の点でも十分なレベルを達成することはできなかった。有機基板によるものなど、半導体素子搭載用支持部材の表面に配線が形成されている場合、該支持部材の表面は配線に起因する凹凸表面となっている。この凹凸部にも接着剤が十分に充填される必要があることから、半導体素子用接着剤がBステージにおいて、十分な熱流動性を有し、十分な充填性（埋め込み性）を有することが、半導体装置の耐湿信頼性及び配線間の絶縁信頼性を確保する上で重要である。

【0012】

そこで本発明は、低温での加工性（低温貼付性）及び耐リフロー性を高度に満足することができ、同時にBステージにおける十分な熱流動性を有する接着剤組成物を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、（A）熱可塑性樹脂と、（B）熱硬化性成分と、を含有し、前記（B）熱硬化性成分が、（B1）分子内に（メタ）アクリル基及びエポキシ基を有する反応性化合物

10

20

30

40

50

及び/又は(B2)分子内に(メタ)アクリル基及びフェノール性水酸基を有する反応性化合物を含む、接着剤組成物を提供する。

【0014】

更に、本発明は、上記本発明に係る接着剤組成物からなる接着シート、すなわちフィルム状の接着シートを提供する。

【0015】

本発明に係る接着剤組成物及びこれを用いた接着シートは、上記特定の成分を組み合わせ用いたことにより、半導体素子用接着剤として用いられたときに、低温での加工性(低温貼付性)、耐リフロー性を高度に満足することができ、かつBステージにおける十分な熱流動性も達成できる。より具体的には、本発明に係る接着シートによれば、より低温で接着剤層を半導体素子及び半導体素子搭載用支持部材等の被着体に貼り付けることが可能であり、また、Bステージにおける熱流動性に優れることから、低温、低圧且つ短時間の条件でのダイボンディングであっても、被着体の凹凸表面に対する充填性(埋め込み性)を十分に満足することができるとともに、耐リフロー性などの半導体装置の信頼性を高度に満足することができる。

10

【0016】

特に、接着シートは、取り扱いが容易であり、ダイシング工程などの半導体装置組み立てプロセスの効率化に寄与する。

【0017】

上記(A)熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度(Tg)が100以下であることが好ましい。Tgが100以下であることにより、低温貼付性が向上する。また、上記(A)熱可塑性樹脂は、好ましくはポリイミド樹脂である。ポリイミド樹脂を用いることにより、耐熱性、純度及び被着体に対する良好な接着性の点でより優れた接着剤組成物、フィルム状接着剤及び接着シートを提供できる。

20

【0018】

接着剤組成物を構成する上記(B)熱硬化性成分は、(B3)エポキシ樹脂を更に含むことが好ましい。これにより、硬化後の架橋密度が上昇して、低温貼付性及び耐リフロー性向上の効果がより一層顕著に奏される。特に、(A)熱可塑性樹脂としてポリイミド樹脂を用いた場合、ポリイミド樹脂のオリゴマー末端基などに含まれる反応性基とエポキシ基間の熱反応により、相乗的に架橋密度の上昇を図ることができる。

30

【0019】

また、上記(B)熱硬化性成分は、(B4)(メタ)アクリレートを更に含むことが好ましい。これにより、硬化後の架橋密度が上昇して、低温貼付性及び耐リフロー性向上の効果がより一層顕著に奏される他、接着剤組成物の強靱化を図れる。

【0020】

本発明に係る接着剤組成物は、(C)フィラーを更に含有することが好ましい。これにより本発明による上述の効果がより顕著に奏される。特に、ダイシング時の易切断性、ピックアップ時のダイシングテープからの易はく離性、耐リフロー性の点でより高いレベルを達成できる。フィラーは、組立工程で受ける熱履歴による弾性率向上、低吸湿性、リフロー工程での破壊強度の向上に寄与し得る。

40

【0021】

本発明に係る接着シートは、その主面上に支持基材を備えていることが好ましい。この場合、支持基材上の接着シートは接着剤層と呼ぶことも可能である。本発明に係る接着シートは、該支持基材がダイシングシートであってもよい。また、該ダイシングシートは、基材フィルム及び該基材フィルム上に設けられた粘着剤層を有し、その粘着剤層上に接着剤相が設けられていてもよい。

【0022】

支持基材又はダイシングシートを備える接着シートは、取り扱い性がより向上する。特にダイシングシートを備える接着シートは、ダイシングシートとダイボンディングフィルムの両方の機能を兼ね備えるダイシング・ダイボンディング一体型フィルムとして用いることに

50

より、半導体装置の製造工程をより簡略化することができる。

【0023】

別の側面において、本発明は、1又は2以上の半導体素子と半導体素子搭載用支持部材とを備える半導体装置であって、半導体素子と半導体素子搭載用支持部材、又は、半導体素子同士が、上記本発明の接着剤組成物により接合された半導体装置に関する。すなわち、半導体素子搭載用支持部材と、該支持部材に搭載された1又は2以上の半導体素子とを接着する接着剤層、及び/又は、隣り合う半導体素子同士を接着する接着剤層とを備える半導体装置に関する。本発明に係る半導体装置を構成する上記接着剤層のうち少なくとも一つは、本発明に係る接着剤組成物が硬化して形成されたものである。

【0024】

本発明に係る半導体装置は、高性能、高機能及び高い信頼性（特に、耐リフロー性、耐熱性、耐湿性など）を有し、またワイヤボンディングなどの超音波処理を用いる工程を経て、高い効率で製造できる。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、低温での加工性（低温貼付性）及び耐リフロー性を高度に満足することができ、同時にBステージにおける十分な熱流動性を有する接着剤組成物及び該接着剤組成物を用いた接着シートを提供できる。

【0026】

本発明の接着剤組成物及び接着シートは、極薄ウェハを用いて複数の半導体素子を積層した半導体装置をウェハ裏面貼付け方式で製造するために好適に使用することができる。フィルム状の接着剤層を貼り付ける際、通常、フィルム状接着剤が溶融する温度まで加熱するが、本発明の接着剤組成物を用いることにより、フィルム状の接着剤層を低温でウェハ裏面に貼り付けることができ、ウェハに対する熱応力を低減できる。その結果、大径化且つ薄化したウェハを用いた場合であっても、反り等の問題の発生を顕著に抑制できる。

【0027】

また、本発明の接着剤組成物及び接着シートによれば、半導体素子搭載用支持部材表面の配線段差への良好な埋め込みを可能にする熱流動性を確保することができる。そのため、複数の半導体素子を積層した半導体装置の製造工程に好適に対応できる。さらには、高温時の高い接着強度を確保できるため、耐熱性及び耐湿信頼性を向上できるとともに、半導体装置の製造工程を簡略化できる。

【0028】

本発明の接着剤組成物及び接着シートは、ダイシング時のチップ飛びの抑制や、ピックアップ性等の半導体装置の製造時の作業性の向上、及びアウトガス性低減の点でも有利である。また、パッケージの組立熱履歴に対して安定した特性を維持できる。

【0029】

本発明の半導体装置は、製造工程が簡略化された、信頼性に優れるものである。本発明の半導体装置は、半導体素子を実装する場合に要求される耐熱性および耐湿性を十分に達成できる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明に係る接着シートの一実施形態を示す模式断面図である。

【図2】本発明に係る接着シートの他の一実施形態を示す模式断面図である。

【図3】本発明に係る接着シートの他の一実施形態を示す模式断面図である。

【図4】本発明に係る接着シートの他の一実施形態を示す模式断面図である。

【図5】本発明に係る接着シートの他の一実施形態を示す模式断面図である。

【図6】本発明に係る半導体装置の一実施形態を示す模式断面図である。

【図7】本発明に係る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8】ピール強度測定装置を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0031】

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。図面中、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は適宜省略する。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。図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。また、本明細書における(メタ)アクリルとは、アクリル又はそれに対応するメタクリルを意味する。(メタ)アクリレートなど、(メタ)アクリル構造を有するものについても同様である。

【0032】

図1に示す接着シート100は、本発明の接着剤組成物をフィルム状に成形した接着剤層1のみからなるものである。接着剤層1の厚みは、1~200 μm であることが好ましい。接着シート100は、例えば、幅1~20mm程度のテープ状や、幅10~50cm程度のシート状であってよく、その場合、好ましくは巻き芯に巻かれた状態で搬送される。これにより、接着シート100の保管や搬送が容易となる。接着シート100は、単層の接着剤層1を複数重ねて貼り合せた積層体であってもよい。

10

【0033】

接着剤層1は、支持基材の片面又は両面に積層した構造を有する接着シートとして用いてもよい。図2に示す接着シート110は、支持基材(支持フィルム2)と、その両主面上に設けられた接着剤層1とを備える。支持フィルム2は、接着剤層1を支持する基材として機能する。支持フィルム2の片面上のみに接着剤層1が設けられていてもよい。

20

【0034】

図3に示す接着シート120は、支持フィルム2と、接着剤層1と、保護フィルム3とを備えており、これらがこの順で積層されている。保護フィルム3は、接着剤層1の損傷や汚染を防ぐことを主な目的として、接着剤層1の支持フィルム2とは反対側の主面を覆うように設けられている。通常、保護フィルム3を剥離してから接着シート120がダイボンディングに用いられる。

【0035】

接着剤層1は、本発明の接着剤組成物から得られる。以下、本発明の接着剤組成物について詳細に説明する。

【0036】

本発明の接着剤組成物は、(A)熱可塑性樹脂と、(B)熱硬化性成分と、を含有し、上記(B)熱硬化性成分が、(B1)分子内に(メタ)アクリル基及びエポキシ基を有する反応性化合物及び/又は(B2)分子内に(メタ)アクリル基及びフェノール性水酸基を有する反応性化合物を含むものである。

30

【0037】

接着剤層1は、本発明の接着剤組成物をフィルム状に成形してなる。接着剤層1は、半導体ウェハの保護テープ及びダイシングテープの軟化温度以下の低温で被着体に貼り付け可能であることが好ましい。貼り付け可能な温度が低いことは、半導体ウェハ反り抑制の点でも有利である。具体的には、接着剤層1を被着体に貼り付ける温度は、好ましくは10~150、より好ましくは20~100、更に好ましくは20~80である。このような低温での貼り付けを可能にするために、接着剤層1のTgは100以下であることが好ましい。そのために、接着剤層1を構成する(A)熱可塑性樹脂のTgは、好ましくは100以下、より好ましくは-20~80である。(A)熱可塑性樹脂のTgが100を超えると、半導体ウェハ裏面への貼り付け温度が150を超える可能性が高くなり、Tgが-20未満であると、Bステージ状態での接着剤層1表面のタック性が強くなり、取り扱い性が徐々に低下する傾向にある。

40

【0038】

(A)熱可塑性樹脂に関する上記のTgは、フィルム状に成形された当該(A)熱可塑性樹脂の動的粘弾性の温度依存性を測定したときに観測される主分散のピーク温度である。(A)熱可塑性樹脂の動的粘弾性は、例えば、35mm \times 10mm \times 40 μm 厚の試験片を用いて、昇温速度5 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、周波数1Hz、測定温度-150~300の条件で測

50

定される。このとき、主分散において $\tan \delta$ が極大値を示す温度（主分散温度）が T_g である。粘弾性の測定は、レオメトリックス株式会社製の粘弾性アナライザー（商品名：RSA-2）を用いて行うことができる。なお、上記（A）熱可塑性樹脂とは、加熱により熔融または軟化して外力により変形流動し、冷却すると固化する線状または分岐状高分子のことであり、分子内に反応性の官能基を有するものであっても、前述のように熱流動性を有する樹脂であれば、（A）熱可塑性樹脂に含む。本発明における（A）熱可塑性樹脂は、上記動的粘弾性の1回目の測定において、 T_g （ $\tan \delta$ が極大値を示す温度（主分散温度））+100 での貯蔵弾性率が1MPa以下となることが好ましく、0.1MPa以下となることがより好ましい。

【0039】

（A）熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタンイミド樹脂、ポリウレタンアミドイミド樹脂、シロキサポリイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂又はそれらの共重合体の他、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、スチレン-マレイミド共重合体、マレイミド-ビニル化合物共重合体、及び（メタ）アクリル共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂とすることができる。ここで、（メタ）アクリル共重合体の重量平均分子量は10万～100万の範囲にあることが好ましい。

【0040】

上記樹脂群の中でも、ポリイミド樹脂が特に好ましい。ポリイミド樹脂は、1種を単独で又は必要に応じて2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0041】

上記ポリイミド樹脂は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを通常の方法で縮合反応させて得ることができる。例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを有機溶媒中で縮合反応させる。通常80以下、好ましくは0～60で付加反応を進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇し、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸が生成する。生成したポリアミド酸を50～80の温度で加熱して解重合させることによって、その分子量を調整してもよい。このポリアミド酸を脱水閉環させて、ポリイミド樹脂を得ることができる。脱水閉環は、加熱処理する熱閉環法、又は脱水剤を使用する化学閉環法により行うことができる。

【0042】

上記縮合反応におけるテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの組成比は等モルであってもよいし、必要に応じてテトラカルボン酸二無水物の合計1.0molに対して、ジアミンの合計0.5～2.0mol、好ましくは、0.8～1.0molの範囲で組成比を調整してもよい。各成分の添加順序は任意である。テトラカルボン酸二無水物の合計1.0molに対して、ジアミンの合計が2.0molを超えると、得られるポリイミド樹脂中に、アミン末端を有するポリイミドオリゴマーの量が多くなる傾向がある。ジアミンの合計が0.5mol未満であると、酸末端を有するポリイミドオリゴマーの量が多くなる傾向がある。いずれの場合においても、ポリイミド樹脂の重量平均分子量が低くなり、接着剤組成物の耐熱性を含む種々の特性が低下する傾向がある。また、これらの末端との反応性を有するエポキシ樹脂を配合した場合、上記のポリイミドオリゴマーの量が多くなるにつれて、接着剤組成物の保存安定性が低下する傾向がある。この傾向は、特にアミン末端を有するポリイミドオリゴマーの量が多くなるにつれて顕著になる。

【0043】

テトラカルボン酸二無水物は、縮合反応の前に、その融点よりも10～20低い温度で12時間以上加熱乾燥するか、又は、無水酢酸からの再結晶により精製処理されていることが好ましい。テトラカルボン酸二無水物の示差走査熱量測計（DSC）による吸熱開始温度と吸熱ピーク温度との差は、10以内であることが好ましい。係る温度差の値はテトラカルボン酸二無水物の純度の指標として用いることができる。吸熱開始温度及び吸

10

20

30

40

50

熱ピーク温度は、DSC（パーキンエルマー社製、DSC-7型）を用いて、サンプル量：5mg、昇温速度：5 /分、測定雰囲気：窒素、の条件で測定したときの値を用いる。

【0044】

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は、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,2',3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,8,9,10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、チオフエン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,2',3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェニルジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリテート無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-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-ピシクロ[2,2,1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸二無水物、ピシクロ-[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、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、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)、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

10

20

30

40

50

メチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 5 - (ペンタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 6 - (ヘキサメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 7 - (ヘプタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 8 - (オクタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 9 - (ノナメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 10 - (デカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 12 - (ドデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 16 - (ヘキサデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 18 - (オクタデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)から1種又は2種以上が選ばれる。これらの中でも、優れた耐湿信頼性を付与できる点で、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物、及び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)が好ましい。優れた熱流動性を付与できる点で、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)が好ましい。

10

【0045】

ポリイミド樹脂の原料として用いられるジアミンは、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メタン、ビス(4 - アミノ - 3, 5 - ジメチルフェニル)メタン、ビス(4 - アミノ - 3, 5 - ジイソプロピルフェニル)メタン、3, 3' - ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - ジアミノジフェニルケトン、3, 4' - ジアミノジフェニルケトン、4, 4' - ジアミノジフェニルケトン、2, 2 - ビス(3 - アミノフェニル)プロパン、2, 2' - (3, 4' - ジアミノジフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - (3, 4' - ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3' - (1, 4 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン))ビスアニリン、3, 4' - (1, 4 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4' - (1, 4 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン))ビスアニリン、2, 2 - ビス(4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、3, 3' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 5 - ジアミノ安息香酸等の芳香族ジアミン、1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェノキシフェニル)プロパン、4, 7, 10 - トリオキサトリデカン - 1, 13 - ジアミン、4, 9 - ジオキサデカン - 1, 12 - ジアミンの他、サンテクノケミカル(株)製ジェファミン D - 230, D - 400, D - 2000, D - 4000, ED - 600, ED - 900, ED - 2001, EDR - 148, BASF株式会社製ポリエーテルアミンD - 230, D - 400, D - 2000等のポリオキシアルキレンジアミン等の脂肪族ジアミン、さらに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

20

30

40

50

、 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、 1, 2 - ジアミノシクロヘキサンなどの脂肪族ジアミン、さらに、 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、 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、 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、 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)トリシロキサンなどのシロキサジアミンから選ばれる。これらのジアミンは、 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

【0046】

ポリイミド樹脂の Tg を 100 以下とするためには、ポリオキシアルキレンジアミン等の脂肪族ジアミンを用いることが好ましい。脂肪族ジアミンのジアミン全量に対する比率は 1 ~ 80 モル%であることが好ましく、 5 ~ 60 モル%であることがより好ましい。脂肪族ジアミンの比率が 1 モル%未満であると、低温貼付性、熱時動性を付与することが困難になる傾向にあり、 80 モル%を超えると、ポリイミド樹脂の Tg が過度に低くなって、接着剤組成物をフィルム状に成形したときの自己支持性が損なわれる可能性が高くなる。

【0047】

脂肪族ジアミンとしては、例えば、サンテクノケミカル株式会社製ジェファーミン D - 230, D - 400, D - 2000, D - 4000, ED - 600, ED - 900, ED - 2001 及び EDR - 148, BASF 株式会社製ポリエーテルアミン D - 230, D - 400 及び D - 2000 等として市販されているポリオキシアルキレンジアミンが利用可能である。

【0048】

ポリイミド樹脂の重量平均分子量は 10000 ~ 200000 であることが好ましく、 10000 ~ 100000 であることがより好ましく、 20000 ~ 80000 であることが更に好ましい。これら重量平均分子量は、高速液体クロマトグラフィー(例えば株式会社島津製作所製、商品名: C - R4A)を用いて GPC により測定して得られる、標準ポリスチレン換算値である。

【0049】

重量平均分子量が上記数値範囲内にあると、接着剤層 1 の強度、可とう性、及びタック性がより良好なものとなる。また、適切な熱流動性も得られることから、被着体表面の段差への良好な埋込性をより十分に確保することができる。ポリイミド樹脂の重量平均分子量が 10000 未満であると、接着剤組成物のフィルム形成性が低下したり、接着剤層 1 の強度が低下する傾向がある。ポリイミド樹脂の重量平均分子量が 200000 を超える

10

20

30

40

50

と、徐々に接着剤層1の熱流動性が低下する傾向や、被着体の凹凸表面に対する埋め込み性が低下する傾向がある。

【0050】

ポリイミド樹脂のT_g及び重量平均分子量を上記の範囲内とすることにより、接着剤層1の被着体への貼り付け温度をより低く抑えることができるだけでなく、半導体素子を半導体素子搭載用支持部材に接着固定する際の加熱温度(ダイボンディング温度)も低くすることができる。その結果、半導体素子の反りの増大をより一層顕著に抑制することができる。半導体素子搭載用支持部材が有機基板の場合、ダイボンディング時の加熱温度による上記有機基板の吸湿水分の急激な気化を抑制でき、気化によるダイボンディング材層の発泡を抑制することができる。

10

【0051】

本発明の接着剤組成物の(B)熱硬化性成分に含まれる、(B1)分子内に(メタ)アクリル基及びエポキシ基を有する反応性化合物とは、具体的には、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、4-ヒドロキシブチルメタクリレートグリシジルエーテルの他、例えばトリフェニルホスフィンやテトラブチルアンモニウムプロミド存在下、1分子中に少なくとも2つ以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ樹脂と、エポキシ基1当量に対し10~90当量%(0.1~0.9当量)の(メタ)アクリレートとを反応させることによって得られる化合物が挙げられる。また、ジブチルスズジラウレート存在下、多官能イソシアネート化合物とヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート及びヒドロキシ基含有エポキシ化合物を反応させる、もしくは多官能エポキシ樹脂とイソシアネート基含有(メタ)アクリレートを反応させて得られるグリシジル基含有ウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

【0052】

上記の(B1)分子内に(メタ)アクリル基及びエポキシ基を有する反応性化合物の原料となる多官能エポキシ樹脂としては、分子内にエポキシ基を2個以上含む化合物であれば、特に限定されることはなく、例えば、ビスフェノールA型(又はAD型、S型、F型)のグリシジルエーテル、水添加ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、エチレンオキシド付加体ビスフェノールA及び/又はF型のグリシジルエーテル、プロピレンオキシド付加体ビスフェノールA及び/又はF型のグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン樹脂のグリシジルエーテル、3官能型(又は4官能型)のグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂のグリシジルエーテル、ダイマー酸のグリシジルエステル、3官能型(又は4官能型)のグリシジリアミン、ナフタレン樹脂のグリシジリアミン等が挙げられる。

30

【0053】

本発明の接着剤組成物の熱硬化性成分に含まれる、(B2)分子内に(メタ)アクリル基及びフェノール性水酸基を有する反応性化合物とは、例えば、ヒドロキシフェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレートの他、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、t-ブチルフェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンクレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノールノボラック樹脂、キシリレン変性フェノールノボラック樹脂、ナフトール系化合物、トリスフェノール系化合物、テトラキスフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ポリ-p-ビニルフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂など、分子内に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物と、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、4-ヒドロキシブチルメタクリレートグリシジルエーテルなどの(B1)分子内に(メタ)アクリル基及びエポキシ基を有する化合物とを、トリブチルアミンなどの触媒、及びハイドロキノンなどの重合禁止剤の存在下で反応させることによって得られる化合物が挙げられる。

40

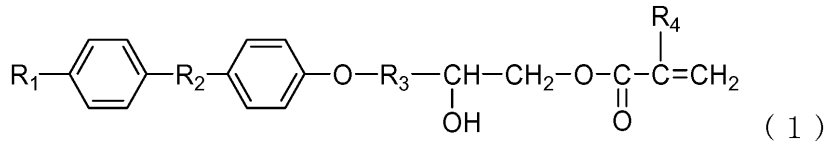
【0054】

本発明において用いる上記の(B1)分子内に(メタ)アクリル基及びエポキシ基を有

50

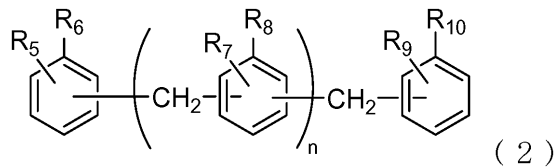
する反応性化合物、及び上記の (B 2) 分子内に (メタ) アクリル基及びフェノール性水酸基を有する反応性化合物の好ましい形態としては、分子内に含まれる (メタ) アクリル基、及びエポキシ基またはフェノール性水酸基の数が、それぞれ 3 個以下であることが好ましく、中でも (メタ) アクリル基の数が 2 個以下であることがより好ましい。このような化合物の好ましい構造として下記一般式 (1) 及び (2) で表される化合物が挙げられる。これらの化合物を配合することにより、後述する (B 3) エポキシ樹脂及び / 又は (B 4) (メタ) アクリレートなどの熱硬化性成分を含む接着剤組成物の系内相溶性を向上させ、熱硬化後の靱性の高い接着剤組成物が得られる。

【化 1】



10

【化 2】



20

式中、 R_1 、 R_6 、 R_8 、 R_{10} は、それぞれ、グリシジルエーテル基、または水酸基を示し、 R_2 及び R_3 は 2 価の有機基、 R_4 は水素原子またはメチル基、 R_5 、 R_7 、及び R_9 は、それぞれ、グリシジルエーテル基、水酸基、(メタ) アクリル基、水素原子、またはメチル基を有する有機基を示し、 n は 1 ~ 15 の整数を示す。

【0055】

本発明において用いる上記 (B 1 / B 2) 反応性化合物としては、保存安定性、接着性、低アウトガス性、耐熱・耐湿信頼性の観点から、5%重量減少温度が 150 以上であることが好ましく、180 以上であることがさらに好ましく、200 以上であることがさらにより好ましく、260 以上であることが最も好ましい。5%重量減少温度が 150 を下回ると、本接着剤を用いて半導体装置などの電子部品を基板に半田付けで実装する際の高温加熱時のアウトガス (揮発成分) による発泡、又は発泡による接着剤層の破壊を抑制できなくなる可能性が高くなり、また、加熱時に発生する揮発成分による周辺材料、あるいは部材を汚染する可能性が高くなり、好ましくない。このような (B 1 / B 2) 反応性化合物は、例えば 5%重量減少温度が 150 以上のエポキシ樹脂、またはフェノール系化合物を原料として得ることができる。

30

【0056】

さらに、本発明において用いる上記 (B 1 / B 2) 反応性化合物としては、不純物イオンであるアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ハロゲンイオン、特に塩素イオンや加水分解性塩素等を 1000 ppm 以下に低減した純度の高い化合物を用いることが、エレクトロマイグレーション防止や金属導体回路の腐食防止の観点から好ましい。このような化合物を得るためには、例えば、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ハロゲンイオン等を低減したエポキシ樹脂、またはフェノール系化合物を原料として用いることで得ることができる。

40

【0057】

本発明の接着剤組成物において、上記 (B 1 / B 2) 反応性化合物の好ましい含有量は、(A) 熱可塑性樹脂 100 質量部に対して、1 ~ 100 質量部であり、より好ましくは、2 ~ 70 質量部であり、さらにより好ましくは、5 ~ 40 質量部である。前記含有量が

50

100質量部を超えると、フィルム形成性が損なわれる傾向にある他、フィルム表面の粘着性が強くなり、フィルムの取り扱い性が損なわれる傾向にあり、前記含有量が1質量部未満であると、熱流動性、高接着性、及び強靱性の効果が得られなくなる傾向にあり、いずれも好ましくない。

【0058】

上記の(B1/B2)反応性化合物の熱重合または熱硬化を促進するために、本発明の接着剤組成物には、必要に応じて熱ラジカル発生剤及び/または硬化促進剤を使用することもできる。前記熱ラジカル発生剤は、有機過酸化物であることが好ましい。該有機過酸化物としては、1分間半減期温度が120以上であることが好ましく、150以上であることがより好ましく、接着剤組成物の調製条件、塗膜温度、貼り合せ条件、硬化条件、その他プロセス条件、貯蔵安定性等を考慮して選択される。使用可能な過酸化物としては、特に限定はしないが、例えば、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシヘキサノール)、ジクミルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートなどが挙げられ、これらのうちの1種を単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

10

【0059】

前記熱ラジカル発生剤の添加量は、上記(B1/B2)反応性化合物全量に対して、0.01~20重量%が好ましく、0.1~10重量%がさらに好ましく、0.5~5重量%がさらにより好ましい。0.01重量%以下であると硬化促進の効果が低下する傾向にあり、20重量%を超えると、加熱時のアウトガスが増加する傾向にある他、保存安定性が損なわれる傾向にあり、いずれも好ましくない。

20

【0060】

また、熱ラジカル発生剤は半減期温度が120以上の化合物であれば、特に限定はしないが、例えば、パーヘキサ25B：日油社製、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシヘキサノール)(1分間半減期温度：180)、パークミルD：日油社製、ジクミルパーオキシド(1分間半減期温度：175)などが挙げられる。

【0061】

また、(B1)分子内に(メタ)アクリル基及びエポキシ基を有する反応性化合物を用いる場合、前記硬化促進剤としては、エポキシ基の反応を促進させるものであれば特に制限はなく、例えば、イミダゾール類、ジシアンジアミド誘導体、ジカルボン酸ジヒドライド、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール-テトラフェニルボレート、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7-テトラフェニルボレート等が挙げられる。

30

【0062】

前記硬化促進剤の添加量は、上記(B1)分子内に(メタ)アクリル基及びエポキシ基を有する反応性化合物全量に対して、0.01~20重量%が好ましく、0.05~10重量%がさらに好ましく、0.1~5重量%がさらにより好ましい。0.01重量%以下であると硬化促進の効果が低下する傾向にあり、20重量%を超えると、加熱時のアウトガスが増加する傾向にある他、保存安定性が損なわれる傾向にあり、いずれも好ましくない。

40

【0063】

さらに、保存安定性、プロセス適応性、酸化防止性を付与するために、本発明の接着剤組成物には、重合禁止剤及び酸化防止剤として予めキノン類、多価フェノール類、フェノール類、ホスファイト類、イオウ類等の重合禁止剤及び酸化防止剤を、接着剤層1の硬化性を損なわない範囲で添加してもよい。

【0064】

本発明の接着剤組成物の(B)熱硬化性成分としては、さらに(B3)エポキシ樹脂を

50

含むことが好ましい。このような(B3)エポキシ樹脂としては、(メタ)アクリル基を有しておらず、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物を含むことが好ましい。硬化性や硬化物特性の点からフェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂が極めて好ましい。このような樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型(又はAD型、S型、F型)のグリシジルエーテル、水添加ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、エチレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、プロピレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン樹脂のグリシジルエーテル、トリスフェノールメタン型などの3官能型(又は4官能型)のグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂のグリシジルエーテル、ダイマー酸のグリシジルエステル、3官能型(又は4官能型)のグリシジルアミン、ナフタレン樹脂のグリシジルアミン等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

10

【0065】

(B3)エポキシ樹脂は、不純物イオンである、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ハロゲンイオン、特に塩素イオンや加水分解性塩素等を300ppm以下に低減した高純度品であることが、エレクトロマイグレーション防止や金属導体回路の腐食防止のために好ましい。

【0066】

必要に応じて、(B3)エポキシ樹脂にエポキシ樹脂用硬化剤を組み合わせ使用することもできる。エポキシ樹脂用硬化剤としては、例えば、フェノール系化合物、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド、脂肪族酸無水物、脂環族酸無水物、芳香族酸無水物、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド、三フッ化ホウ素アミン錯体、イミダゾール類、第3級アミン等が挙げられる。これらの中でもフェノール系化合物が好ましく、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物がより好ましい。このような化合物としては、例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、t-ブチルフェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンクレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノールノボラック樹脂、キシリレン変性フェノールノボラック樹脂、ナフトール系化合物、トリスフェノール系化合物、テトラキスフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ポリ-p-ビニルフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂等が挙げられる。これらの中でも、数平均分子量が400~1500の範囲内のものが好ましい。これらのエポキシ樹脂用硬化剤を用いることにより、半導体装置組立加熱時に、半導体素子又は装置等の汚染の原因となるアウトガスを有効に低減できる。なお、硬化物の耐熱性を確保するためにも、これらのフェノール系化合物の配合量は、(B3)エポキシ樹脂のエポキシ当量と、フェノール系化合物のOH当量との当量比が、0.95:1.05~1.05:0.95となるように調整することが好ましい。

20

30

【0067】

必要に応じて、前記した硬化促進剤を使用することもできる。該硬化促進剤の添加量は、(B3)エポキシ樹脂全量に対して、0.01~20重量%が好ましく、0.05~10重量%がさらに好ましく、0.1~5重量%がさらに好ましい。0.01重量%以下であると硬化促進の効果が低下する傾向にあり、20重量%を超えると、加熱時のアウトガスが増加する傾向にある他、保存安定性が損なわれる傾向にあり、いずれも好ましくない。

40

【0068】

本発明の接着剤組成物の(B)熱硬化性成分としては、さらに(B4)(メタ)アクリレート((B1)及び(B2)と化学構造が異なるものに限る)を含むことが好ましい。このようなアクリレートとしては、分子内に2個以上の(メタ)アクリル基を有する化合物であれば特に制限は設けないが、例えばジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレ

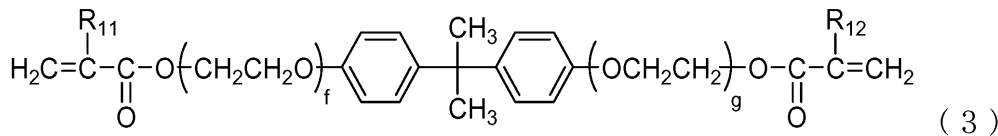
50

ングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、スチレン、ジビニルベンゼン、4-ビニルトルエン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1,3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、1,2-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、トリス(-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリアクリレート、下記一般式(3)で表される化合物、ウレタンアクリレート若しくはウレタンメタクリレート、及び尿素アクリレート等が挙げられる。

10

【0069】

【化3】



20

[式中、 R_{11} 及び R_{12} は各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 f 及び g は各々独立に、1~20の整数を示す。]

【0070】

これらの(B4)(メタ)アクリレートは、1種を単独で又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。中でも、上記一般式(3)で示されるグリコール骨格を有する(メタ)アクリレートが、熱圧着性を十分に付与できる点で好ましく、ウレタン(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸ジ(メタ)アクリレート、またはイソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレートが、高温接着性を十分に付与できる点で好ましい。

30

【0071】

本発明の接着剤組成物に含まれる(B)熱硬化性成分としては、上記の(B1/B2)反応性化合物、(B3)エポキシ樹脂、及び(B4)(メタ)アクリレートの他に、熱により架橋反応を起こす熱硬化性樹脂を更に含有してもよい。このような熱硬化性樹脂としては、例えば、シアネートエステル樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、キシレン樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、ケトン樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、ポリイソシアネート樹脂、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌラートを含有する樹脂、トリアリルトリメリタートを含有する樹脂、シクロペンタジエンから合成された熱硬化性樹脂、芳香族ジシアナミドの三量化による熱硬化性樹脂、マレイミド化合物、アリルナジイミド化合物、ビニル化合物、アリル化合物などが挙げられる。これら熱硬化性樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

40

【0072】

接着剤組成物に含まれる(B)熱硬化性成分の量は、(A)熱可塑性樹脂100質量部に対して、1~200質量部であることが好ましく、5~100質量部であることがより好ましく、5~50質量部であることがさらに好ましい。この含有量が200質量部を超えると、加熱時のアウトガスが多くなる他、フィルム形成性(靱性)が徐々に損なわれる

50

傾向にある。この含有量が1質量部未満であると、Bステージでの熱流動性、並びに、Cステージでの耐熱性及び高温接着性を有効に付与できなくなる可能性が徐々に高くなる。

【0073】

接着剤組成物は、(B)熱硬化性成分の硬化のために、上述した有機過酸化物の他、硬化剤、及び/又は硬化促進剤(触媒)を含有してもよい。必要に応じて硬化剤と硬化促進剤、又は触媒と助触媒を併用することができる。上記硬化剤、硬化促進剤、触媒、助触媒、及び有機過酸化物の添加量、及び添加の有無については、後述する望ましい熱時の流動性、硬化性、及び硬化後の耐熱性を確保できる範囲で判断、調整する。

【0074】

接着剤組成物は、さらに(C)フィラーを含有することが好ましい。(C)フィラーとしては、例えば、銀粉、金粉、銅粉、ニッケル粉等の金属フィラー、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、結晶性シリカ、非晶性シリカ、窒化ホウ素、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック等の無機フィラー、カーボン、ゴム系フィラー等の有機フィラー等が挙げられる。種類・形状等にかかわらず特に制限なくフィラーを使用することができる。

【0075】

(C)フィラーは、所望する機能に応じて使い分けることができる。例えば、金属フィラーは、接着剤組成物に導電性、熱伝導性、チキソ性等を付与する目的で添加され、非金属無機フィラーは、接着剤層に熱伝導性、低熱膨張性、低吸湿性等を付与する目的で添加され、有機フィラーは接着剤層に靱性等を付与する目的で添加される。これら金属フィラー、無機フィラー又は有機フィラーは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、半導体装置用接着材料に求められる、導電性、熱伝導性、低吸湿特性、絶縁性等を付与できる点で、金属フィラー、無機フィラー、又は絶縁性のフィラーが好ましく、無機フィラー、又は絶縁性フィラーの中では、樹脂ワニスに対する分散性が良好で、かつ、熱時の高い接着力を付与できる点で、窒化ホウ素フィラー、シリカフィラー、またはアエロジルがより好ましい。

【0076】

接着剤組成物に含まれる(C)フィラーの量は、付与する特性、又は機能に応じて決められる。フィラーの含有量は、接着剤組成物の樹脂成分とフィラーとの合計を基準として1~40体積%であることが好ましく、5~30体積%であることがより好ましく、5~20体積%であることが更に好ましい。フィラーを適度に増量させることにより、フィルム表面低粘着化、及び高弾性率化が図れ、ダイシング性(ダイサー刃による切断性)、ピックアップ性(ダイシングテープとの易はく離性)、ワイヤボンディング性(超音波効率)、熱時の接着強度をより有効に向上できる。フィラーを必要以上に増量させると、低温貼付性、被着体との界面接着性、及び熱時動性に関する効果が低下し、耐リフロー性を含む信頼性の低下を招く可能性がある。そのため、フィラーの使用量は上記の範囲内に収めることが好ましい。求められる特性のバランスをとるべく、最適なフィラーの含有量を決定することが好ましい。フィラーを用いた場合の混合・混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル等の分散機を適宜、組み合わせで行うことができる。

【0077】

本発明の接着剤組成物には、異種材料間の界面結合を良くするために、各種カップリング剤を添加することもできる。カップリング剤としては、例えば、シラン系、チタン系、アルミニウム系等が挙げられ、中でも効果が高い点で、シラン系カップリング剤が好ましい。カップリング剤の使用量は、その効果や耐熱性及びコストの面から、熱可塑性樹脂100質量部に対して、0.01~20質量部とすることが好ましい。

【0078】

また、本発明の接着剤組成物には、イオン性不純物を吸着して、吸湿時の絶縁信頼性を良くするために、さらにイオン捕捉剤を添加することもできる。このようなイオン捕捉剤としては、特に制限はなく、例えば、トリアジンチオール化合物、ビスフェノール系還元

10

20

30

40

50

剤等の銅がイオン化して溶け出すのを防止するための銅害防止剤として知られる化合物、ジルコニウム系、アンチモンピスマス系マグネシウムアルミニウム化合物等の無機イオン吸着剤などが挙げられる。イオン捕捉剤の使用量は、添加による効果や耐熱性、コスト等の点から、(A)熱可塑性樹脂100質量部に対して、0.01~10質量部が好ましい。

【0079】

さらに、接着剤組成物には、適宜、軟化剤、老化防止剤、着色剤、難燃剤、テルペン系樹脂等の粘着付与剤を添加しても良い。

【0080】

さらに、本発明の接着剤組成物には、必要に応じて光ラジカル発生剤、光塩基発生剤、または光酸発生剤などの光開始剤を添加しても良い。これにより、本発明の接着剤組成物を、UV照射による光硬化を利用した弾性率の上昇によるダイシング性の向上、または粘着性の低減によるピックアップ性の促進などの効果を付与できる。また、アルカリ可溶性の熱可塑性樹脂を組み合わせたときの現像によるパターン形成性などの機能性を付与できる。前記光開始剤の使用量は、添加による効果や耐熱性、コスト等の点から、(A)熱可塑性樹脂100質量部に対して、0.01~10質量部が好ましい。

【0081】

本実施形態に係る接着シートは、例えば、接着剤組成物を有機溶媒中に溶解又は分散させたワニス/support材上に塗工し、塗工されたワニスを加熱乾燥して接着剤層を形成する方法により製造することができる。接着剤層の形成の後、support材を除去してもよいし、support材をそのまま接着シートの支持フィルムとして用いてもよい。加熱乾燥の条件は、ワニス中の有機溶媒が十分に揮散する条件であれば特に制限はないが、通常、50~200で、0.1~90分間程度である。

【0082】

接着剤層を形成するために用いられるワニスは、接着剤組成物を構成する上述の各成分を有機溶媒中で混合し、必要に応じて混合物を混練する方法により調製される。ワニスを調製するための混合及び混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル等の分散機を適宜組み合わせで行うことができる。

【0083】

ワニスに用いられる有機溶媒は、各成分を均一に溶解又は分散できるものであれば特に制限はなく、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、メチルイソブチルケトン、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から選ばれる。

【0084】

接着剤層を形成するために用いられるsupport材(支持フィルム2)は、上記の加熱、乾燥条件に耐えるものであれば特に限定されるものではない。例えば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリエーテルナフタレートフィルム、又はメチルペンテンフィルムが用いられる。これらの基材フィルムは、2種以上を組み合わせた多層フィルムであってもよく、表面がシリコン系、シリカ系等の離型剤などで処理されたものであってもよい。

【0085】

図4は、ダイシングシートを備えるダイシング・ダイボンド一体型の接着シートの一実施形態を示す断面図である。図4に示す接着シート130は、基材フィルム7及び基材フィルム上に設けられた粘着剤層6を有するダイシングシート5と、ダイシングシートの粘着剤層6上に設けられたフィルム状の接着剤層1とから構成される積層体である。図4に示す接着シート130は、ダイシングシートとダイボンディングフィルムの両者に要求される特性を兼ね備える。図4の接着シート130において用いられる基材フィルム7は、

通常、上述の支持フィルム 2 と同様のものである。

【 0 0 8 6 】

図 4 の接着シート 1 3 0 の接着剤層 1 は、これが貼り付けられ半導体ウェハに近い形状で予め形成されている（プリカットされている）ことが好ましい。

【 0 0 8 7 】

粘着剤層 6 は、感圧型又は放射線硬化型の粘着剤によって形成されている。粘着剤層 6 は、ダイシング時には半導体素子が飛散しない十分な粘着力を有し、その後の半導体素子のピックアップ工程においては半導体素子を傷つけない程度の低い粘着力を有する、当該用途で通常用いられているものを使用することができる。例えば、放射線硬化型の粘着剤は、ダイシングの際には高い粘着力を有し、ダイシング後のピックアップの際にはピックアップ前の放射線照射によってその粘着力が低下する。

10

【 0 0 8 8 】

図 5 の接着シート 1 4 0 のように、粘着材層を有するダイシングシートを用いるのに代えて、ダイシングシートとしての機能を有する基材フィルム 7 を用いることもできる。図 5 の接着シート 1 4 0 において用いられる基材フィルム 7 は、引張張力が加えられたときの伸び（いわゆる“エキスパンド”）を確保できるものである。基材フィルム 7 としては、例えばポリオレフィンフィルムが好ましく用いられる。

【 0 0 8 9 】

図 4 又は図 5 に示される接着シート 1 3 0 又は 1 4 0 は、ダイシング時にはダイシングシートとして、ダイボンディング時にはダイボンディングフィルムとしての機能を発揮する。そのため、これら接着シート 1 3 0 又は 1 4 0 の接着剤層 1 を、加熱しながら半導体ウェハの裏面にラミネートし、ダイシングした後、接着剤層が貼り付けられた状態の半導体素子をピックアップして、ダイボンディングを行うことができる。

20

【 0 0 9 0 】

以上説明した本実施形態に係る接着剤組成物及び接着シートは、IC、LSI等の半導体素子を他の被着体と接着剤、言い換えるとダイボンディング用接着剤として極めて有用である。

【 0 0 9 1 】

半導体素子が接着される被着体としては、42アロイリードフレーム、銅リードフレーム等のリードフレーム；ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂等のプラスチックフィルム；ガラス不織布等基材にポリイミド樹脂、エポキシ樹脂等のプラスチックを含浸、硬化させたもの；アルミナ等のセラミックス等の半導体素子搭載用支持部材等がある。中でも、表面に有機レジスト層を具備してなる有機基板、表面に配線有する有機基板等の表面に凹凸を有する有機基板と半導体素子とを接着するためのダイボンディング用接着材料として接着シートが好適に用いられる。

30

【 0 0 9 2 】

本実施形態に係る接着剤組成物及び接着シートは、複数の半導体素子を積み重ねた構造の半導体装置（Stacked-PKG）において、隣接する半導体素子同士を接着するために用いられる半導体素子用接着剤としても好適に用いられる。

【 0 0 9 3 】

次に、本実施形態に係る接着剤組成物の用途に関連して、半導体素子の実施形態について図面を用いて具体的に説明する。なお、近年は様々な構造の半導体装置が提案されており、本実施形態の接着剤組成物及び接着シートの用途は、以下に説明する構造の半導体装置に限定されるものではない。

40

【 0 0 9 4 】

図 6 は、半導体装置の一実施形態を示す模式断面図である。図 6 に示す半導体装置 2 0 0 は、半導体素子 9 が、上述のフィルム状接着剤によって形成されたダイボンディング層（硬化した接着剤層）1 を介して半導体素子搭載用支持部材 1 0 に接着され、半導体素子 9 の接続端子（図示せず）がワイヤ 1 1 を介して外部接続端子（図示せず）と電氣的に接続され、更に、封止材 1 2 によって封止された構成を有している。

50

【0095】

図7は、半導体装置の別の実施形態を示す模式断面図である。図7に示す半導体装置210は、一段目の半導体素子9aが上記接着剤組成物によって形成されたダイボンディング層（硬化した接着剤層）1を介して端子13が形成された半導体素子搭載用支持部材10に接着され、半導体素子9aの上に半導体素子9bが上記接着剤組成物によって形成されたダイボンディング層（硬化した接着剤層）1を介して接着され、全体が封止材12によって封止された構成を有している。半導体素子9a及び半導体素子9bの接続端子（図示せず）は、それぞれワイヤ11を介して外部接続端子と電氣的に接続されている。

【0096】

図6及び図7に示す半導体装置（半導体パッケージ）は、半導体素子と半導体素子搭載用支持部材との間にフィルム状の接着剤層を挟み、加熱圧着して両者を接着させ、その後ワイヤボンディング工程、必要に応じて封止材による封止工程等の工程を経ることにより製造することができる。上記加熱圧着工程における加熱温度は、通常、20～250であり、荷重は、通常、0.01～20kgfであり、加熱時間は、通常、0.1～300秒間である。

【実施例】

【0097】

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

【0098】

[ポリイミド樹脂（PI-1）の合成]

温度計、攪拌機、冷却管、及び窒素流入管を装着した300mLフラスコ中に、1,3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（信越化学工業株式会社製、商品名：LP-7100）12.42g、ポリオキシプロピレンジアミン（BASF株式会社製、商品名：D400、分子量：452.4）22.62g、及び、N-メチル-2-ピロリドン140gを仕込んで攪拌して、反応液を調製した。ジアミンが溶解した後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、予め無水酢酸からの再結晶により精製した4,4'-オキシジフタル酸二無水物32.62gを反応液に少量ずつ添加した。室温（25）で8時間反応させた後、キシレン80.5gを加え、窒素ガスを吹き込みながら180で加熱することにより、水と共にキシレンを共沸除去してポリイミド樹脂（PI-1）を含むワニスを得た。得られたポリイミド樹脂（PI-1）の分子量をGPCにより測定したところ、ポリスチレン換算で、数平均分子量 $M_n = 14000$ 、重量平均分子量 $M_w = 35000$ であった。また、得られたポリイミド樹脂（PI-1）の T_g は45であった。

【0099】

[ポリイミド樹脂（PI-2）の合成]

温度計、攪拌機、冷却管、及び窒素流入管を装着した300mLフラスコ中に、2,2-ビス（4-アミノフェノキシフェニル）プロパン20.52g、4,9-ジオキサデカン-1,12-ジアミン10.20g、及び、N-メチル-2-ピロリドン193.5gを仕込んで攪拌することにより、有機溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン中に上記各ジアミンが溶解した反応液を得た。この反応液に1,10-（デカメチレン）ビス（トリメリレート二無水物）52.20gを少量ずつ添加すると共に、窒素ガスを吹き込みながら180で5時間加熱して反応を進行させた。このとき発生する水を系外に除去することにより、ポリイミド樹脂（PI-2）を含むワニスを得た。得られたポリイミド樹脂（PI-2）の分子量をGPCにより測定したところ、ポリスチレン換算で、数平均分子量 $M_n = 28900$ 、重量平均分子量 $M_w = 88600$ であった。また、得られたポリイミド樹脂（PI-2）の T_g は73であった。

【0100】

[反応性化合物A-1の合成]

温度計、攪拌機、及び窒素流入管を装着した500mLフラスコ中に、液状のビスフェノールAビスグリシジルエーテル（東都化成製YD-825GS、エポキシ当量178g

10

20

30

40

50

/eq) 178 g (1.0当量)に、アクリル酸36 g (0.5当量)と、トリフェニルホスフィン0.5 gと、ヒドロキノン0.15 gとを加え、100 で7時間反応させ、分子内にアクリル基及びエポキシ基を有する反応性化合物を得た。得られた化合物を平沼産業製、電位差滴定装置COM-1600を用いて、水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定し、酸価が0.3 KOH mg/g以下であることを確認した(5%重量減少温度: 300、エポキシ基数: 1、アクリル基数: 1)。なお、エポキシ基数及びアクリル基数は、原料の仕込み量(当量比)から計算して得られる理論値である。

【0101】

[反応性化合物A-2の合成]

温度計、攪拌機、及び窒素流入管を装着した500 mLフラスコ中に、液状のビスフェノールFビスグリシジルエーテル(大日本インキ化学製EXA830CRP、エポキシ当量160 g/eq) 160 g (1.0当量)に、アクリル酸36 g (0.5当量)と、トリフェニルホスフィン0.5 gと、ヒドロキノン0.15 gとを加え、100 で7時間反応し、分子内にアクリル基及びエポキシ基を有する反応性化合物を得た。得られた化合物を上記と同様の装置を用いて、水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定し、酸価が0.3 KOH mg/g以下であることを確認した(5%重量減少温度: 300、エポキシ基数: 1、アクリル基数: 1)。上記と同様、エポキシ基数及びアクリル基数は、理論値である。

10

【0102】

[反応性化合物A-3の合成]

固形のフェノールノボラック型エポキシ樹脂(東都化成社製YDPN-638、エポキシ当量174 g/eq) 174 g (1.0当量)に、アクリル酸36 g (0.5当量)と、トリフェニルホスフィン0.48 gと、ヒドロキノン0.10 gとを加え、90 ~ 100 で7時間反応し、分子内にアクリル基及びエポキシ基を有する反応性化合物を得た。得られた化合物を上記と同様の装置を用いて、水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定し、酸価が0.3 KOH mg/g以下であることを確認した(5%重量減少温度: 310、エポキシ基数: 約1.7、アクリル基数: 約1.7)。上記と同様、エポキシ基数及びアクリル基数は、理論値である。

20

【0103】

なお、上記5%重量減少温度は、示差熱重量同時測定装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製、EXSTAR 6300)を用いて、昇温速度: 10 /分、空気流量: 80 mL/分、測定温度: 40 ~ 400 の条件で測定を行ない、重量が5%減少した時の温度を計測して、5%重量減少温度とした。

30

【0104】

[反応性化合物B-1の合成]

フェノールノボラック(日立化成製H-1、OH当量106 g/eq) 106 g (1.0当量)及びMEK(メチルエチルケトン)45.5 gに、トリブチルアミン0.2 g、及びヒドロキノン0.1 gを添加し、110 に加熱した。この反応液中にグリシジルアクリレート70 g (0.5当量)を30分間で滴下した後、110 で5時間攪拌反応させ、不揮発分80%のアクリル基含有フェノールノボラック(アクリル基変性率50%)を得た。上記と同様、アクリル基変性率は、理論値である。

40

【0105】

[接着剤組成物(ワニス)の調製]

上記で得たポリイミド樹脂(PI-1、PI-2)、反応性化合物(A-1、A-2、A-3、B-1)をそれぞれ用い、下記表1に示す組成比(単位:質量部)で各成分を配合して、接着剤層形成用のワニスを得た。

【0106】

なお、表1中の各成分の記号は下記のことを意味する。

<熱可塑性樹脂>

「B-74 (Butvar-74)」: ソルーシア、ポリビニルブチラール樹脂(Tg:

50

75、重量平均分子量：135000)

「ZX-1395」：東都化成、ビスフェノールF型フェノキシ樹脂(Tg：68、重量平均分子量：88000)

<エポキシ樹脂>

「ESC N195」：住友化学株式会社製、クレゾールノボラック型固体状エポキシ樹脂(エポキシ当量：200)

「YDF-8170」：東都化成、ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂(エポキシ当量：160)

<エポキシ樹脂用硬化剤>

「HP-850N」：日立化成工業社製、フェノールノボラック(OH当量：106)

10

<エポキシ樹脂用硬化促進剤>

「TPPK」：東京化成工業株式会社製、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルポラート

<アクリレート化合物>

「R-712」：日本化薬株式会社製、エトキシ化ビスフェノールFジアクリレート

「M-313」：東亜合成株式会社製、イソシアヌル酸EO変性ジ及びトリアクリレート

<過酸化物>

パークミルD：日油株式会社製、ジクミルパーオキサイド(1分間半減期温度：175)

<フィラー>

20

「HP-P1」：水島合金鉄株式会社製、窒化ホウ素フィラー

<溶媒>

「NMP」：関東化学株式会社製、N-メチル-2-ピロリドン

【0107】

[接着シートの調製]

得られたワニス、乾燥後の膜厚が $40\mu\text{m} \pm 5\mu\text{m}$ となるように、それぞれ支持フィルム上に塗布した。支持フィルムとして2軸延伸ポリプロピレン(OPP)フィルム(厚さ $50\mu\text{m}$)を用いた。塗布されたワニスをオープン中にて80で30分間、続いて、120で30分間加熱することにより乾燥して、支持フィルム及び該支持フィルム上に形成されたフィルム状の接着剤層を有する接着シートを得た。

30

【0108】

[低温貼付性の評価]

実施例及び比較例で得られた各接着シートから、幅10mm、長さ40mmの試験片を切り出した。この試験片を、支持台上に載せたシリコンウェハ(6インチ径、厚さ $400\mu\text{m}$)の裏面(支持台と反対側の面)に、接着剤層がシリコンウェハ側になる向きで積層した。積層は、ロール(温度100、線圧 4kgf/cm 、送り速度 0.5m/分)で加圧する方法により行った。

【0109】

このようにして準備したサンプルについて、レオメータ(東洋精機製作所社製、「ストログラフE-S」(商品名))を用いて室温で90°ピール試験を行って、接着剤層-シリコンウェハ間のピール強度を測定した。測定結果から、以下の基準により低温貼付性を評価した。

40

A：ピール強度が 2N/cm 以上

B：ピール強度が 2N/cm 未満

【0110】

[フロー量の測定]

実施例及び比較例で得られた、Bステージ状態の接着剤層を有する各接着シートから、 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ のサイズを有する試験片を切り出した。この試験片を、2枚のスライドガラス(松浪硝子工業株式会社製、 $76\text{mm} \times 26\text{mm} \times 1.0 \sim 1.2\text{mm}$ 厚)の間に挟み、120又は150の熱盤上で全体に 100kgf/cm^2 の荷重を加えなが

50

ら90秒間加熱圧着した。加熱圧着後の支持フィルムの四辺からのフィルム状接着剤のはみ出し量をそれぞれ光学顕微鏡で計測し、それらの平均値をフロー量とした。「Bステージ状態の接着剤層」とは、ワニス和支持フィルム上に塗工後、オープン中にて80℃で30分間、続いて120℃で30分間の条件で加熱した後の接着剤層を意味する。このフロー量の値が大きいほど、Bステージでの熱流動性に優れ、被着体表面の凹凸に対する充填性（埋め込み性）が優れている。

【0111】

[260 ピール強度の測定]

実施例及び比較例で得られた各接着シートの接着剤層（5mm×5mm×40μm厚）を、42アロイリードフレームと、突起部を有するシリコンチップ（5mm×5mm×400μm厚）との間に介在させ、その状態で熱圧着した。加熱温度は実施例1～6及び比較例1～4では150℃、実施例7～9及び比較例5では180℃に設定した。加圧は荷重：1kgf/chip、時間：5秒間の条件で行った。熱圧着後、オープン中にて180℃で5時間加熱して接着剤層を硬化させて、ピール強度測定用のサンプルとしての積層体を得た。

10

【0112】

図8に示す接着力評価装置300を用いて260℃ピール強度を測定した。図8に示す接着力評価装置300は、熱盤36とプッシュプルゲージ31とを有する。プッシュプルゲージ31に取り付けられたロッドの先端に、取手32が支点33の周りで角度可変に設けられている。

20

【0113】

260℃に加熱された熱盤36上に、シリコンウェハ9と42アロイリードフレーム35とが接着剤層1を介して接着された積層体を、42アロイリードフレーム35が熱盤36側になる向きで載置し、サンプルを20秒間加熱した。次いで、シリコンウェハ9の突起部に取手32を引っ掛けた状態で、取手32を0.5mm/秒でサンプルの主面に平行な向きで移動させ、そのときのシリコンウェハ9の剥離応力をプッシュプルゲージ31で測定した。測定された剥離応力を260℃ピール強度とした。このピール強度が大きいほど、耐リフロー性に優れ、半導体装置の信頼性を高度に満足することができる。

【0114】

吸湿後の260℃ピール強度を測定するため、上述した条件で熱圧着したサンプルを、オープン中にて180℃で5時間加熱して接着剤層を硬化し、その後、85℃、85%RHの恒温恒湿槽中に48時間放置し、吸湿処理を施した。吸湿処理を施した後のサンプルを用いて、上記と同様の方法で吸湿後の260℃ピール強度を測定した。

30

【0115】

【表 1】

成分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
熱可塑性樹脂	PI-1	100	100	100	100	100				100	100	100	100	
	PI-2						100							
	B-74							100						
	ZX-1395								100					100
反応性化合物	A-1		20		20	20	20	40	40					
	A-2			20										
	A-3	20												
	B-1				20	20								
エポキシ樹脂	ESCN195		13	13		13					13			
	YDF-8170						12	24	24					24
エポキシ樹脂硬化剤	HP-850N		7	7	7	7	8	16	16		7		7	16
エポキシ樹脂硬化促進剤	TPPK		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2		0.1		0.1	0.2
アクリレート化合物	R-712						20		40					40
	M-813			20	20	20		40				20	20	
過酸化物	パーオキシニルD	1	1	2	2	1	2	2	2			2	2	2
フィラー	HP-PI	15	15	18	15	15	18	25	25	10	15	15	15	20
溶媒	NMP	250	260	300	260	260	640	880	880	185	250	250	260	720
低温貼付性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
フロー量 (μm)	120℃	1700	1300	1800	1820	1250	880	950	1000	1500	180	1600	320	500
	150℃	2400	2000	2700	2800	1850	1200	1500	1800	2300	200	2100	550	700
260℃ピール強度 (N/chip)	初期	15.0	25.0	27.5	19.0	18.5	28.0	18.5	17.0	2.0	8.0	4.0	16.5	9.3
	吸温後	12.0	22.0	24.5	15.5	15.0	25.3	15.4	13.2	1.0	5.5	3.0	12.3	5.4

10

20

30

40

【0116】

表 1 に示した結果から明らかなように、実施例の接着剤組成物は、比較例の接着剤組成

50

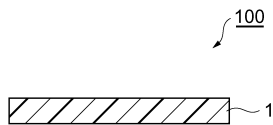
物と比較して、低温圧着時の熱流動性（フロー量）及び低温貼付性に優れ、かつ、加熱硬化後及び吸湿後の260℃ピール強度が十分に高いことが確認された。

【符号の説明】

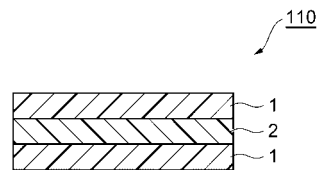
【0117】

1 ... 接着剤層、2 ... 支持フィルム、3 ... 保護フィルム、5 ... ダイシングシート、6 ... 粘着剤層、7 ... 基材フィルム、9, 9a, 9b ... 半導体素子（シリコンチップ、シリコンウエハなど）、10 ... 半導体素子搭載用支持部材、11 ... ワイヤ、12 ... 封止材、13 ... 端子、31 ... プッシュプルゲージ、32 ... 取手、33 ... 支点、35 ... 42アロイリードフレーム、36 ... 熱盤、100、110、120、130、140 ... 接着シート、200、210 ... 半導体装置、接着力評価装置 ... 300。

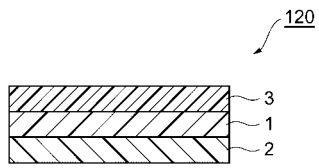
【図1】



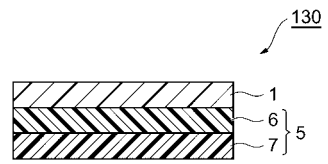
【図2】



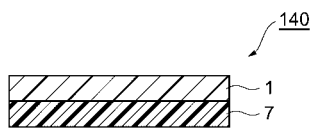
【 図 3 】



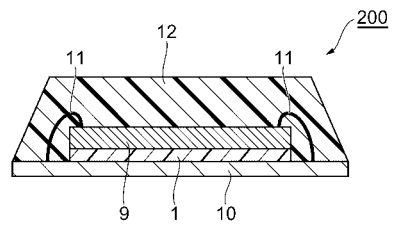
【 図 4 】



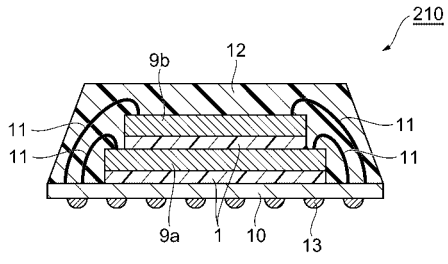
【 図 5 】



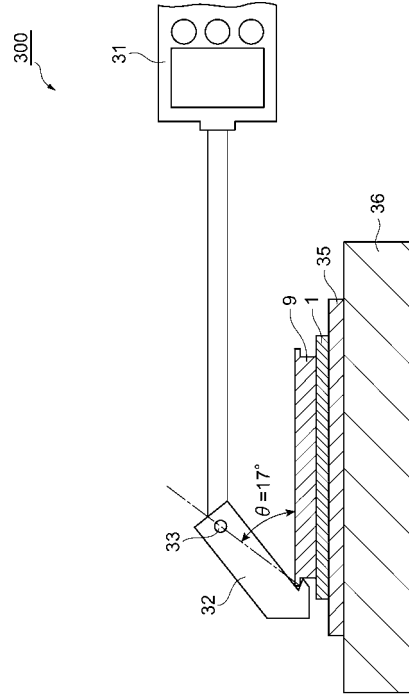
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 J 163/00	(2006.01)	C 0 9 J 163/00	
C 0 9 J 179/08	(2006.01)	C 0 9 J 179/08	
C 0 9 J 201/00	(2006.01)	C 0 9 J 201/00	
C 0 9 J 201/06	(2006.01)	C 0 9 J 201/06	
H 0 1 L 21/301	(2006.01)	H 0 1 L 21/78	M

- (72)発明者 増子 崇
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 満倉 一行
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 川守 崇司
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 加藤木 茂樹
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内

合議体

審判長 松本 貢

審判官 小野田 誠

審判官 池淵 立

(56)参考文献 特開2006-22231(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L21/52

H01L21/60

H01L21/78

H01L21/301

C09J7/00-7/04

C09J163/00-163/10

C09J171/00-171/14