

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-144667

(P2012-144667A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012.8.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09J 201/00</b> (2006.01)	C09J 201/00	4J004
<b>C09J 133/00</b> (2006.01)	C09J 133/00	4J040
<b>C09J 163/00</b> (2006.01)	C09J 163/00	5F047
<b>C09J 11/06</b> (2006.01)	C09J 11/06	
<b>C09J 165/00</b> (2006.01)	C09J 165/00	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-5458 (P2011-5458)	(71) 出願人	000102980 リンテック株式会社 東京都板橋区本町23番23号
(22) 出願日	平成23年1月14日 (2011.1.14)	(74) 代理人	100097180 弁理士 前田 均
		(74) 代理人	100110917 弁理士 鈴木 亨
		(72) 発明者	市川 功 東京都板橋区本町23-23 リンテック 株式会社内
		(72) 発明者	柳本 海佐 東京都板橋区本町23-23 リンテック 株式会社内
		Fターム(参考)	4J004 AA10 AA13 AB05 AB06 AB07 DB03 FA05

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物、接着シートおよび半導体装置の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】薄型化しつつある半導体チップを多積層し高密度化された半導体装置において、厳しいリフロー条件に曝された場合であっても、接着界面の剥離やパッケージクラックの発生がない、高いパッケージ信頼性を達成できる接着剤組成物を提供する。

【解決手段】常圧下、50～300 の測定範囲で10 /分の昇温速度で昇温したときのDSC測定で発熱反応のピーク温度が220 以上で、その時の発熱量が32 J / g以下であり、アクリル重合体(A)、エポキシ樹脂(B)、および融点もしくは軟化点が130 以上である硬化剤(C)を含む接着剤組成物。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

常圧下、50～300 の測定範囲で10 /分の昇温速度で昇温したときのDSC測定で発熱反応のピーク温度が220 以上である接着剤組成物。

## 【請求項 2】

常圧下、50～300 の測定範囲で10 /分の昇温速度で昇温したときのDSC測定で発熱量が32 J / g 以下である請求項 1 に記載の接着剤組成物。

## 【請求項 3】

アクリル重合体 (A)、エポキシ樹脂 (B)、および融点もしくは軟化点が130 以上である硬化剤 (C) を含む請求項 1 または 2 に記載の接着剤組成物。

10

## 【請求項 4】

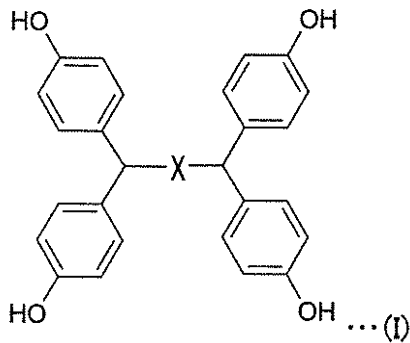
前記硬化剤 (C) がテトラキスフェニルアルカン骨格および / またはフルオレン骨格を有する請求項 1～3 の何れかに記載の接着剤組成物。

## 【請求項 5】

前記硬化剤 (C) が、下記式 (I) および / または (II) で表わされる化合物である請求項 1～4 の何れかに記載の接着剤組成物。

## 【化 1】

化1



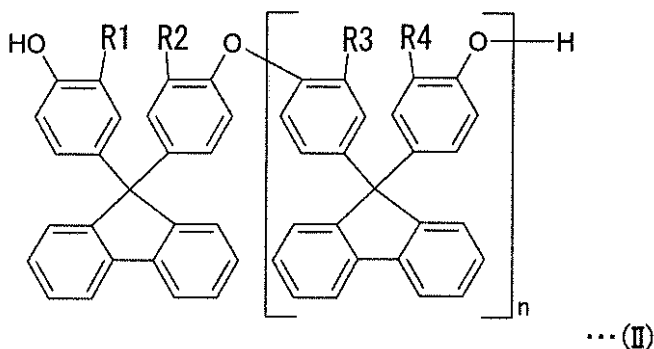
20

(但し、式中のXは炭素数が0～2のアルキレン基を表す。)

30

## 【化 2】

化2



40

(但し、式中のR1～R4はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を、nは0～10の整数を表す。)

## 【請求項 6】

請求項 1～5 の何れかに記載の接着剤組成物からなる接着剤層を、直接又は他の層を介して基材上に形成してなる接着シート。

## 【請求項 7】

50

半導体チップと基板のダイパッド部との接着に用いられる請求項 6 に記載の接着シート。

【請求項 8】

半導体チップと半導体チップとの接着に用いられる請求項 6 に記載の接着シート。

【請求項 9】

請求項 6 ~ 8 の何れかに記載の接着シートの接着剤層に半導体ウエハを貼着し、前記半導体ウエハをダイシングして半導体チップを形成し、前記半導体チップ裏面に前記接着剤層を固着残存させて基材から剥離し、前記半導体チップを基板のダイパッド部上、または別の半導体チップ上に前記接着剤層を介して熱圧着する工程を含む半導体装置の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子（半導体チップ）を有機基板やリードフレームにダイボンディングする工程およびシリコンウエハ等をダイシングし且つ半導体チップを有機基板やリードフレームにダイボンディングする工程で使用するのに特に適した接着剤組成物および該接着剤組成物からなる接着剤層を有する接着シートならびに該接着シートを用いた半導体装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコン、ガリウムヒ素などの半導体ウエハは大径の状態では製造され、このウエハは素子小片（半導体チップ）に切断分離（ダイシング）された後に次の工程であるマウント工程に移されている。この際、半導体ウエハは予め粘着シートに貼着された状態でダイシング、洗浄、乾燥、エキスパンディング、ピックアップの各工程が加えられた後、次工程のボンディング工程に移送される。

20

【0003】

これらの工程の中でピックアップ工程とボンディング工程のプロセスを簡略化するために、ウエハ固定機能とチップ接着機能とを同時に兼ね備えたダイシング・ダイボンディング用接着シートが種々提案されている（たとえば、特許文献 1 ~ 4）。

【0004】

特許文献 1 ~ 4 には、特定の組成物よりなる接着剤層と、基材とからなる接着シートが開示されている。この接着剤層は、ウエハダイシング時には、ウエハを固定する機能を有し、さらにエネルギー線照射により接着力が低下し基材との間の剥離力がコントロールできるため、ダイシング終了後、チップのピックアップを行うと、接着剤層は、チップとともに剥離する。接着剤層を伴った半導体チップを基板に載置し、加熱すると、接着剤層中の熱硬化性樹脂が接着力を発現し、半導体チップと基板との接着が完了する。

30

【0005】

上記特許文献に開示されている接着シートは、いわゆるダイレクトダイボンディングを可能にし、チップ接着用接着剤の塗布工程を省略できるようになる。上記特許文献に開示されている接着剤は、エネルギー線硬化性成分として、低分子量のエネルギー線硬化性化合物が配合されてなる。エネルギー線照射によって、エネルギー線硬化性化合物が重合硬化し、接着力が低下し、基材からの接着剤層の剥離が容易になる。また上記の接着シートの接着剤層は、エネルギー線硬化および熱硬化を経た後には全ての成分が硬化し、チップと基板とを強固に接着する。

40

【0006】

ところで、近年、半導体装置に対する要求物性は、非常に厳しいものとなっている。たとえば、厳しい熱湿環境下におけるパッケージ信頼性が求められている。しかし、半導体チップ自体が薄型化した結果、チップの強度が低下し、またそれを補うためにチップ裏面の粗度を小さくし抗折強度を持たせる技術が発展したため、上記接着シートの接着剤層と粗度の小さいチップ裏面との接着力が低下し、厳しい熱湿環境下におけるパッケージ信頼

50

性は十分なものとは言えなくなってきた。

【0007】

また、ダイシング・ダイボンディング用接着シートは接着性を付与するためにダイボンディング後とモールド封止時に熱硬化を必要とするものと、ダイボンディング後の熱硬化工程を省略し、モールド封止時のみに熱硬化を行うものがある。モールド封止時のみに熱硬化する接着シートは、ダイボンディング後に熱硬化する接着シートに比べ、半導体パッケージ製造の作業時間を大幅に短縮し、半導体パッケージの生産性を高めることができるとともに、熱硬化時にモールド封止の熱および圧力を利用することにより強い接着性が発現され、結果、半導体装置としての信頼性を高めることができる。

【0008】

しかし、モールド封止時のみに熱硬化する接着シートであっても、ダイボンディング後の半導体チップ上の電極部とリードフレーム及び基板上の導体などを電氣的に接続するためのワイヤボンディング工程でかかる熱により、モールド封止前に接着剤層の硬化反応が進行してしまうことがある。その結果、本来接着シートはモールド封止の熱および圧力を十分に利用した接着剤層の硬化反応を経て接着硬化することにより、被着体表面の凹凸にまで接着剤が浸入して硬化し、強固な界面の接着性を発現するものであるにも拘らず、ワイヤボンディング工程における硬化によって、被着体表面の凹凸への浸入が不十分な状態で接着剤が硬化し、硬化の済んだ部分はモールド封止の熱および圧力を利用した接着硬化が行われぬ。よって、半導体チップや基板に対する接着強度が低下し、半導体装置としての信頼性（半導体パッケージ信頼性）が低下してしまうことが課題となっている。

【0009】

また、近年においては、半導体装置の高密度化に伴い、半導体チップの積層数も増加している。その結果、ワイヤボンディング時に接着剤層がより長時間高温に曝され、モールド封止前に接着剤層の硬化反応が進行してしまい、半導体パッケージ信頼性が低下するという問題が顕著になってきている。

【0010】

さらに、近年における電子部品の接続には、半導体パッケージ全体が半田融点以上の高温化にさらされる表面実装法（リフロー）が行われている。最近では環境への配慮から鉛を含まない半田への移行により、実装温度が従来 $240$  から $260$  へと上昇している。その結果、半導体パッケージ内部で発生する応力が大きくなり、半導体チップと基板との接着界面における剥離発生やパッケージクラック発生の危険性はますます高くなっている。

【0011】

すなわち、半導体チップの薄型化および多積層化および実装温度の上昇が半導体装置の信頼性低下を招いている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開平2-32181号公報

【特許文献2】特開平8-239636号公報

【特許文献3】特開平10-8001号公報

【特許文献4】特開2000-17246号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

このため、薄型化しつつある半導体チップを多積層し高密度化された半導体装置において、厳しいリフロー条件に曝された場合であっても、接着界面の剥離やパッケージクラックの発生がない、高いパッケージ信頼性を実現することが要求されている。

【0014】

本発明は上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、ダイボンディングに使用され

10

20

30

40

50

る接着剤組成物に検討を加え、上記要求に応えることを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、このような課題の解決を目的として鋭意研究した結果、常圧下、50～300 の測定範囲で10 /分の昇温速度で昇温したときのDSC測定で発熱反応のピーク温度が220 以上である接着剤組成物を用いて製造された半導体装置は、厳しいリフロー条件に曝された場合であっても、接着界面の剥離やパッケージクラックを発生しないことを見出した。

【0016】

本発明の要旨は以下のとおりである。

10

(1) 常圧下、50～300 の測定範囲で10 /分の昇温速度で昇温したときのDSC測定で発熱反応のピーク温度が220 以上である接着剤組成物。

【0017】

(2) 常圧下、50～300 の測定範囲で10 /分の昇温速度で昇温したときのDSC測定で発熱量が32 J/g以下である(1)に記載の接着剤組成物。

【0018】

(3) アクリル重合体(A)、エポキシ樹脂(B)、および融点もしくは軟化点が130 以上である硬化剤(C)を含む(1)または(2)に記載の接着剤組成物。

【0019】

(4) 前記硬化剤(C)がテトラキスフェニルアルカン骨格および/またはフルオレン骨格を有する(1)～(3)の何れかに記載の接着剤組成物。

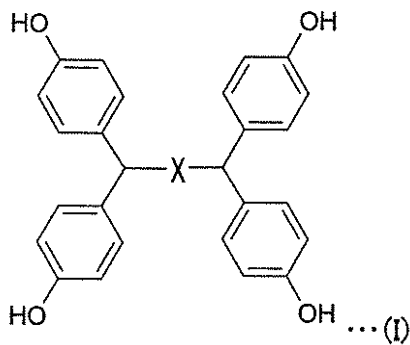
20

【0020】

(5) 前記硬化剤(C)が、下記式(I)および/または(II)で表わされる化合物である(1)～(4)の何れかに記載の接着剤組成物。

【化1】

化1

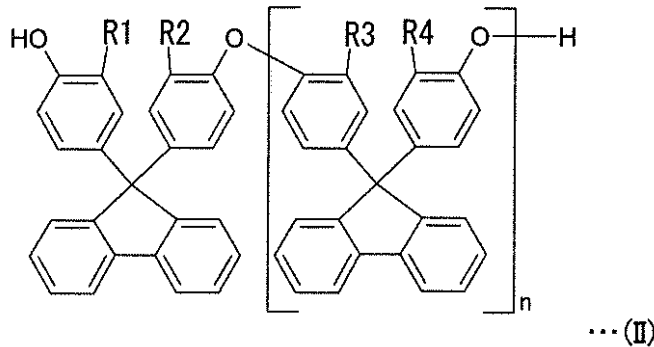


30

(但し、式中のXは炭素数が0～2のアルキレン基を表す。)

## 【化2】

## 化2



10

(但し、式中のR1～R4はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を、nは0～10の整数を表す。)

## 【0021】

(6) 上記(1)～(5)の何れかに記載の接着剤組成物からなる接着剤層を、直接又は他の層を介して基材上に形成してなる接着シート。

## 【0022】

(7) 半導体チップと基板のダイパッド部との接着に用いられる(6)に記載の接着シート。

20

## 【0023】

(8) 半導体チップと半導体チップとの接着に用いられる(6)に記載の接着シート。

## 【0024】

(9) 上記(6)～(8)の何れかに記載の接着シートの接着剤層に半導体ウエハを貼着し、前記半導体ウエハをダイシングして半導体チップを形成し、前記半導体チップ裏面に前記接着剤層を固着残存させて基材から剥離し、前記半導体チップを基板のダイパッド部上、または別の半導体チップ上に前記接着剤層を介して熱圧着する工程を含む半導体装置の製造方法。

30

## 【発明の効果】

## 【0025】

本発明の接着剤組成物、および該接着剤組成物からなる接着剤層を有する接着シートは、薄型の半導体チップを多積層し高密度化された半導体装置の製造において、厳しいリフロー条件に曝された場合であっても、被着体と接着剤組成物との間の剥離やパッケージクラックの発生を低減できるために、高いパッケージ信頼性を達成できる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0026】

以下、本発明についてさらに具体的に説明する。

本発明に係る接着剤組成物は、常圧下、50～300 の測定範囲で10 /分の昇温速度で昇温したときのDSC測定で発熱反応のピーク温度が220 以上、好ましくは220～250 、より好ましくは225～240 である。ここで、ピーク温度は、温度の関数として発熱を観察した場合において発熱が極大値を示す温度である。また、ピークとは温度の関数としての発熱のチャートにおいて、発熱が上昇し始める温度から発熱の下降の終了する温度までの発熱の曲線である。そして、本発明に係る接着剤組成物のDSC測定での発熱反応は、接着剤の硬化に關与する反応の発熱反応であり、220 未満の領域にはこの発熱反応のピークが実質的に存在しない。具体的には、220 未満の領域には、220 以上で観察される発熱反応のピークの発熱量の10%以上の発熱量を示す発熱反応のピークが存在しない。発熱反応のピーク温度を220 以上とすることにより、ダイボンディング後のワイヤボンディング工程において、高温(例えば175 )にさら

40

50

されても接着剤層の硬化反応が進行しない。これは、接着剤における硬化反応の進行は、硬化反応に關与する官能基同士の会合確率に左右されるが、この会合確率は発熱反応のピーク温度において最も大きいので、ワイヤボンディング工程における温度と発熱反応のピーク温度に差があるほど、ワイヤボンディング工程における温度での官能基の会合確率は低く、硬化反応が抑制されるためである。また、上記範囲に発熱反応のピーク温度があれば、モールド封止工程において、熱と圧力とを利用することで、接着剤層が十分な接着力を発現することができる。その結果、半導体パッケージの表面実装温度（例えば260）においても、接着界面の剥離やパッケージクラックなどの発生が抑制され、パッケージ信頼性を維持できる。硬化反応に關与する官能基同士の会合確率を下げる方法としては、次のようなことが挙げられる。

10

一つは、官能基を有する化合物の接着剤中での運動性が高いほど会合確率は高くなるので、官能基を有する化合物として、融点もしくは軟化点が高い物質を用い、220未満での化合物の運動性を抑制することである。

また、無機充填材を添加し、その添加量を多いものとするによっても、官能基を有する化合物が運動することの障壁となるので、220未満での会合確率を低くすることができる。

#### 【0027】

また、本発明に係る接着剤組成物は、常圧下、50～300の測定範囲で10/分の昇温速度で昇温したときのDSC測定で発熱量が好ましくは32J/g以下、より好ましくは15～32J/g、特に好ましくは18～30J/gである。発熱量は、接着剤組成物のピークにおける発熱を時間で積分した値である。発熱量を32J/g以下とすることにより、接着剤層の自己発熱が低減され、ダイボンディング後のワイヤボンディング工程における接着剤層の硬化反応を効果的に抑制できるので、半導体チップや基板に対する接着強度の低下を防ぎ、半導体装置としての信頼性を高めることができる。

20

#### 【0028】

接着剤組成物の、常圧下、50～300の測定範囲で10/分の昇温速度で昇温したときのDSC測定での発熱量は、硬化反応に關与する官能基のDSC測定での反応の発生数に依存するので、発熱量を下げるためにはこの発生数を小さくすればよい。そのための手段としては、具体的には以下の二つがあげられる。

ひとつは硬化反応に關与する官能基の絶対数を減らすことにより反応の発生数を減らすことである。

30

もうひとつは硬化反応に關与する官能基を有する化合物として、融点もしくは軟化点の高いものを用いることであり、このようなものを用いると、上述のとおり硬化反応に關与する官能基同士の会合確率が低くなるため、硬化反応に關与する官能基の絶対数が多かったとしても、DSC測定での反応の発生数は抑えられ、発熱量を低くすることができる。

#### 【0029】

また、本発明に係る接着剤組成物は、アクリル重合体(A)、エポキシ樹脂(B)、および融点もしくは軟化点が130以上である硬化剤(C)を含むことが好ましい。なお、本発明に係る接着剤組成物は、各種物性を改良するため、必要に応じ他の成分を含んでもよい。以下、これら各成分について具体的に説明する。

40

#### 【0030】

アクリル重合体(A)

アクリル重合体(A)としては、公知のアクリル重合体を用いることができる。

アクリル重合体の重量平均分子量は1万～200万であることが好ましく、10万～150万であることがより好ましい。アクリル重合体の重量平均分子量が上記範囲にあれば、基材との剥離力の上昇が低減され、ピックアップ不良が起りにくく、基板等の被着体表面の凹凸へ接着剤組成物が追従でき、ポイドなどの発生を低減することができる。

#### 【0031】

アクリル重合体のガラス転移温度は、好ましくは-60～30、さらに好ましくは-50～20、特に好ましくは-40～10の範囲にある。ガラス転移温度が上記範囲

50

にあると、接着剤層と基材との剥離力が大きくなることを防ぎ、チップのピックアップ不良の発生を低減するとともに、ウエハを固定するのに十分な接着力を発揮できる。

【0032】

また、アクリル重合体(A)を構成するモノマーとしては、(メタ)アクリル酸エステルモノマーあるいはその誘導体が挙げられ、より具体的には、アルキル基の炭素数が1~18であるアルキル(メタ)アクリレート、環状骨格を有する(メタ)アクリレート、水酸基を有する(メタ)アクリレート、カルボキシル基を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。なお、(メタ)アクリレートは(メタ)アクリル酸エステルを指す。

【0033】

アルキル基の炭素数が1~18であるアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0034】

環状骨格を有する(メタ)アクリレートとしては、例えばシクロアルキル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イミド(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0035】

水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0036】

カルボキシル基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば2-(メタ)アクリロイロキシエチルフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシプロピルフタレート、が挙げられる。

【0037】

また、アクリル重合体(A)は、上記の(メタ)アクリル酸エステルモノマーあるいはその誘導体の他に、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基を含有する不飽和単量体や、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等が共重合されてなるものであってもよい。なお、エポキシ樹脂(B)との相溶性が良いという観点から、アクリル重合体(A)が、分子中に水酸基を有していることが好ましい。

【0038】

エポキシ樹脂(B)

エポキシ樹脂(B)としては、公知の種々のエポキシ樹脂を1種単独で、または2種類以上組み合わせて用いることが出来る。公知の種々のエポキシ樹脂としてはビスフェノールAジグリシジルエーテルやその水添物、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、多官能型エポキシ樹脂など、分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物があげられる。耐IRリフロー性の観点から、その主骨格中に芳香環が含まれるものが耐熱性に優れ、好ましい。

【0039】

また、液状エポキシ樹脂と、固体エポキシ樹脂を併用することが好ましい。固体エポキシ樹脂のみを用いると、本発明の接着剤組成物をダイシング・ダイボンディング用接着シートなどの半導体チップ用の接着剤としたときに、接着剤組成物の硬化反応前の粘着力が低下し、半導体チップを基板等に載置してから硬化するまでの固定機能に劣ったり、ダイシング工程でのウエハの固定機能に劣ったりなどする場合があるが、このような構成とすることで、半導体チップやウエハの固定機能が低下すること等を避けることができる。なお、液状エポキシ樹脂とは、25で液体であるエポキシ樹脂をいい、固体エポキシ樹脂とは、25で固体であるエポキシ樹脂をいう。

10

20

30

40

50

## 【0040】

固体エポキシ樹脂の軟化点は60以上であることが好ましく、70以上130未満であることがより好ましい。固体エポキシ樹脂の軟化点があまりに高い場合には、本発明の接着剤組成物をダイシング・ダイボンディング用接着シートに用いたときなどに、ウエハの固定機能低下等を生じる場合がある。一方、固体エポキシ樹脂の軟化点が60以上であることで、上述のとおり、常圧下、50～300の測定範囲で10/分の昇温速度で昇温したときのDSC測定での発熱反応のピーク温度を高くならしめ、ワイヤボンディング工程における高温で、エポキシ基が他のエポキシ基や、後述する硬化剤(C)、硬化促進剤(D)等の官能基と会合する確率を抑えられる。固体エポキシ樹脂の軟化点がある範囲内で変動する値として規定される場合は、その上限と下限の平均値を軟化点とし、2種以上の固体エポキシ樹脂を組み合わせて用いる場合は、組み合わせ固体エポキシ樹脂の軟化点TSは下記式で求められる値とし、この値が上記範囲にあればよい。

10

## 【0041】

$$TS = T1 \times (W1 / (W1 + W2 + W3 + \dots)) + T2 \times (W2 / (W1 + W2 + W3 + \dots)) + T3 \times (W3 / (W1 + W2 + W3 + \dots)) + \dots$$

ただし、 $T_n$  ( $n$ は整数)は、 $n$ 番目の種類の固体エポキシ樹脂の軟化点を示し、 $W_n$  ( $n$ は整数)は、 $n$ 番目の種類の固体エポキシ樹脂の配合量(重量部)を示す。

## 【0042】

本発明の接着剤組成物に含まれる液状エポキシ樹脂と固体エポキシ樹脂の重量比は、5:95～70:30であることが好ましく、10:90～60:40であることがより好ましく、10:90～50:50であることが特に好ましい。液状エポキシ樹脂と固体エポキシ樹脂の重量比が上記の範囲にあれば、本発明の接着剤組成物の、硬化反応前の固定機能を低下させず、また、常圧下、50～300の測定範囲で10/分の昇温速度で昇温したときのDSC測定での発熱反応のピーク温度を高くならしめ、ワイヤボンディング工程における高温で、エポキシ基が他のエポキシ基や、後述する硬化剤(C)、硬化促進剤(D)等の官能基と会合する確率を抑えられる。

20

## 【0043】

本発明の接着剤組成物には、アクリル重合体(A)100重量部に対して、エポキシ樹脂(B)が、好ましくは1～1000重量部、より好ましくは3～100重量部、さらに好ましくは10～50重量部含まれる。エポキシ樹脂の配合量が上記範囲であると、十分な被着体との接着性が得られ、かつ安定してシート状に加工することができ、また、接着剤組成物からなる接着剤層の表面上のハジキ、スジといった不具合の発生を低減できる。

30

## 【0044】

本発明の接着剤組成物には、エポキシ樹脂(B)のエポキシ基が接着剤組成物100gに対して100mmol以下含まれることが好ましく、40～80mmol含まれることがより好ましく、40～60mmol含まれることが特に好ましい。エポキシ基の数をこのような範囲とすることで、DSC測定での、エポキシ基と反応しうる官能基との反応の発生数を抑制し、常圧下、50～300の測定範囲で10/分の昇温速度で昇温したときのDSC測定での発熱量を小さくすることができる。接着剤組成物100gに対するエポキシ基の含まれる数(mmol)は、下記式で表される。

40

## 【0045】

$$(\text{エポキシ基の数}) = w1 / W \times 100 / E1 \times 1000 + w2 / W \times 100 / E2 \times 1000 + \dots$$

ただし、 $w_n$  ( $n$ は整数)は $n$ 番目の種類のエポキシ樹脂(B)の配合部数を示し、 $W$ は接着剤組成物の全成分の配合部数の和を示し、 $E_n$  ( $n$ は整数)は $n$ 番目の種類のエポキシ樹脂(B)のエポキシ当量を示す。なお、エポキシ樹脂(B)のエポキシ当量が一定の範囲を変動する値で規定される場合には、その上限と下限の平均値をエポキシ樹脂(B)のエポキシ当量とする。

## 【0046】

硬化剤(C)

50

硬化剤（C）は、1分子中にエポキシ基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物で、融点もしくは軟化点が130以上、好ましくは130～400、より好ましくは200～350、特に好ましくは280～350である。

【0047】

本発明の接着剤組成物は、融点もしくは軟化点が130以上の硬化剤（C）を含むことで、常圧下、50～300の測定範囲で10/分の昇温速度で昇温したときのDSC測定での発熱反応のピーク温度を高くすることができる。

【0048】

上述のとおり、常圧下、50～300の測定範囲で10/分の昇温速度で昇温したときのDSC測定での発熱反応のピーク温度を高くし、ワイヤボンディング工程における温度での官能基の会合確率を抑えることができる。このような接着剤組成物を得るために、硬化反応に関与する官能基を有する化合物として融点もしくは軟化点の高い化合物を配合することが方法の一つとして挙げられる。

10

【0049】

本発明の接着剤組成物における、硬化反応に関与する官能基を有する化合物の主たるものは、エポキシ樹脂（B）および硬化剤（C）であるが、エポキシ樹脂（B）は接着剤組成物中の配合量が多く、固体のエポキシ樹脂として軟化点が例えば130以上といった高いものを用いた場合には、接着剤組成物が硬くなりすぎ、硬化反応前の固定機能等が低下することがあるという問題がある。また、場合によっては液体のエポキシ樹脂をも配合することがあり、このことは硬化反応に関与する官能基の、ワイヤボンディング工程の温度における会合確率を上昇させる。そこで、相対的に配合量の少ない硬化剤の融点もしくは軟化点を高いものとするこ

20

【0050】

このため、本発明の接着剤組成物は、硬化剤（C）を含むことで、モールド封止前のワイヤボンディング工程で高温下に長時間さらされた場合でも硬化反応が進行することを抑制し、モールド封止時の熱と圧力とを充分に利用しながら接着硬化することができる。そして、被着体に対し十分な接着性が発現され、半導体装置としての信頼性を向上することができる。

30

【0051】

また、硬化剤（C）の融点もしくは軟化点が280～350という特に好ましい範囲にある場合には、硬化反応に関与する官能基の会合確率がより効率的に低下されるので、接着剤組成物に含まれる硬化反応に関与する官能基の絶対数が多い場合であっても、DSC測定での硬化反応に関与する官能基の反応の発生数は抑えられ、常圧下、50～300の測定範囲で10/分の昇温速度で昇温したときのDSC測定での発熱量を小さくすることができる。

【0052】

また、硬化剤（C）は、テトラキスフェニルアルカン骨格および/またはフルオレン骨格を有することが好ましく、具体的には、下記式（I）および/または（II）で表わされる化合物であることが好ましい。

40

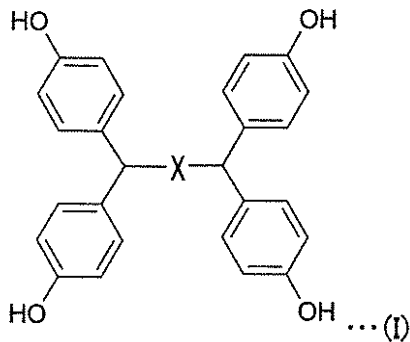
【0053】

なお、本発明の接着剤組成物に含まれる硬化剤（C）は、1種単独であってもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0054】

## 【化3】

化3



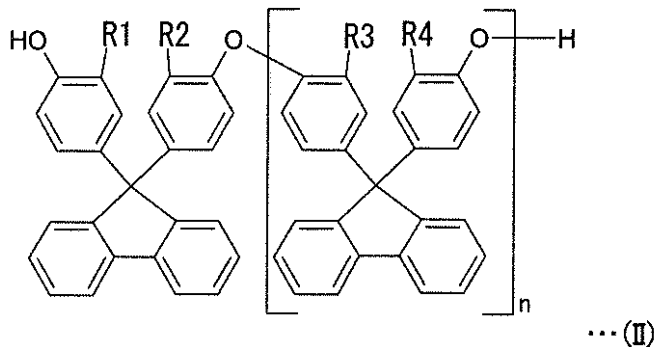
10

(但し、式中のXは炭素数が0～2のアルキレン基を表す。)

【0055】

## 【化4】

化4



20

(但し、式中のR1～R4はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を、nは0～10の整数を表す。)

30

【0056】

硬化剤(c')

また、本発明の接着剤組成物は各種物性を調整するため、硬化剤(C)以外の硬化剤(以下「硬化剤(c')」という。))を含んでいてもよい。硬化剤(c')は、1分子中にエポキシ基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物で、融点および軟化点が130よりも低いものである。

【0057】

硬化剤(c')としては、好ましくは、1分子中にエポキシ基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物が好ましい。この官能基としては、例えば、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシル基および酸無水物基などが挙げられる。これらのうち、フェノール性水酸基、アミノ基、酸無水物基が好ましく、フェノール性水酸基、アミノ基がさらに好ましい。これらの具体的な例としては、下記式(III)で表される多官能系フェノール樹脂や、下記式(IV)で表わされるノボラック型フェノール樹脂、下記式(V)で表されるビスフェニル系フェノール樹脂等のフェノール性硬化剤や、DICY(ジシアンジアミド)などのアミン系硬化剤が挙げられる。

40

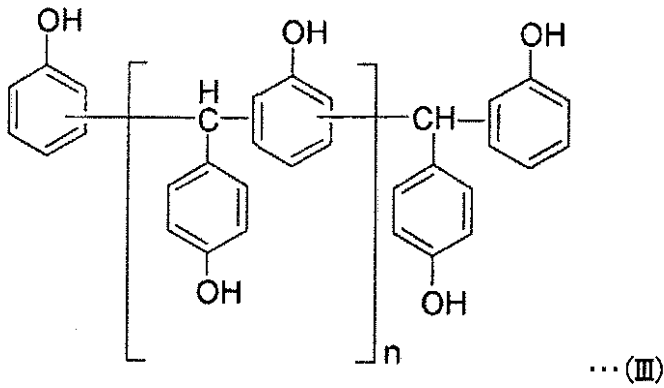
【0058】

なお、本発明の接着剤組成物に含まれる硬化剤(c')は、1種単独であってもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0059】

50

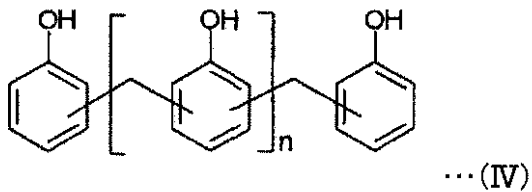
【化5】

化5

(但し、式中の n は 0 ~ 10 の整数を表す。)

【0060】

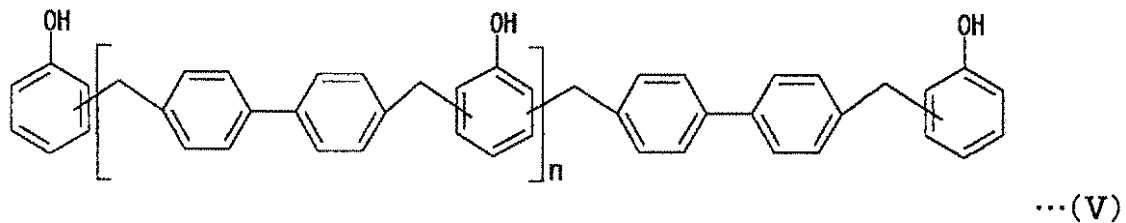
【化6】

化6

(但し、式中の n は 0 ~ 10 の整数を表す。)

【0061】

【化7】

化7

(但し、式中の n は 0 ~ 10 の整数を表す。)

【0062】

本発明の接着樹脂組成物には、エポキシ樹脂（B）100重量部に対して、硬化剤（C）は、好ましくは0.1～500重量部、より好ましくは1～200重量部含まれる。また、本発明の接着剤組成物に硬化剤（c'）が含まれる場合は、エポキシ樹脂（B）100重量部に対して、硬化剤（C）と硬化剤（c'）の合計が、好ましくは0.1～500重量部、より好ましくは1～200重量部含まれる。

【0063】

硬化剤（C）の配合量、あるいは硬化剤（C）と硬化剤（c'）の合計配合量が上記範囲であると、ワイヤボンディング工程における接着剤層の硬化反応を抑えつつ十分な接着

10

20

30

40

50

硬化ができるために、高いパッケージ信頼性を維持することができる。硬化後の接着剤組成物の反応性を制御する観点から、本発明の接着剤組成物に、硬化剤(c')が含まれる場合、硬化剤(c')/硬化剤(C)の比率(重量比)は、好ましくは10以下、より好ましくは1以下である。硬化剤(c')/硬化剤(C)の比率(重量比)が上記範囲を上回ってしまうと、常圧における10/分の昇温速度でのDSC測定で発熱反応のピーク温度が220未満または発熱量が32J/gを超えてしまうことがあり、ワイヤボンディング工程の温度での、硬化剤(C)および(c')のエポキシ基と反応しうる官能基と、エポキシ基とが会合する確率が高くなってしまい、硬化反応が進行し、硬化後の所定の接着強度およびその結果としての信頼性向上の効果が得られないことがある。

【0064】

また、硬化剤(C)および(c')を組み合わせて使う場合には、その組み合わせ硬化剤の融点もしくは軟化点 $T_m$ が130以上であることが好ましく、より好ましくは130~400、さらに好ましくは200~350、特に好ましくは280~350である。組み合わせ硬化剤の融点もしくは軟化点が、上記範囲にあることで、相対的に融点若しくは軟化点の低い硬化剤(c')を配合していたとしても、上述した硬化剤(C)の軟化点を用いたときと同様の効果を本発明の接着剤組成物に生じさせることができる。組み合わせ硬化剤の融点もしくは軟化点 $T_m$ は、以下の式で表される温度である。

【0065】

$$T_m = T_1 \times (W_1 / (W_1 + W_2 + W_3 + \dots)) + T_2 \times (W_2 / (W_1 + W_2 + W_3 + \dots)) + T_3 \times (W_3 / (W_1 + W_2 + W_3 + \dots)) + \dots$$

ただし、 $T_n$  (nは整数)は、n番目の種類の硬化剤(C)または(c')の軟化点を示し、 $W_n$  (nは整数)は、n番目の種類の硬化剤(C)または(c')の配合量(重量部)を示す。

【0066】

また、本発明の接着剤組成物には、硬化剤(C)または硬化剤(C)および(c')のエポキシ基と反応しうる官能基が接着剤組成物100gに対して90mmol以下含まれることが好ましく、40~70mmol含まれることがより好ましく、40~55mmol含まれることが特に好ましい。エポキシ基と反応しうる官能基の数をこのような範囲とすることで、DSC測定でのエポキシ基との反応の発生数を抑制し、常圧下、50~300の測定範囲で10/分の昇温速度で昇温したときのDSC測定での発熱量を小さくすることができる。接着剤組成物100gに対するエポキシ基と反応しうる官能基の含まれる数(mmol)は、下記式で表される。

【0067】

$$(\text{エポキシ基と反応しうる官能基の数}) = w_1 / W \times 100 / E_1 \times 1000 + w_2 / W \times 100 / E_2 \times 1000 + \dots$$

ただし、 $w_n$  (nは整数)はn番目の種類の硬化剤(C)または(c')の配合部数を示し、 $W$ は接着剤組成物の全成分の配合部数の和を示し、 $E_n$  (nは整数)はn番目の種類の硬化剤(C)または(c')のエポキシ基と反応しうる官能基の当量を示す。

【0068】

硬化促進剤(D)

硬化促進剤(D)は、接着剤組成物の硬化速度を調整するために用いられる。硬化促進剤としては、好ましくは、エポキシ基とフェノール性水酸基やアミン等との反応を促進し得る化合物である。この化合物としては、具体的には、3級アミン類、イミダゾール類、有機ホスフィン類、テトラフェニルボロン塩等が挙げられる。

【0069】

3級アミン類としては、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等が挙げられる。

【0070】

イミダゾール類としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-

10

20

30

40

50

フェニル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 , 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。

【0071】

有機ホスフィン類としては、トリブチルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン等が挙げられる。

【0072】

テトラフェニルボロン塩としては、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート等が挙げられる。

【0073】

なお、本発明の接着剤組成物に含まれる硬化促進剤(D)は、1種単独であってもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0074】

本発明の接着剤組成物には、エポキシ樹脂(B)100重量部に対して、硬化促進剤(D)が、好ましくは0.001~50重量部、より好ましくは0.01~10重量部、さらに好ましくは0.1~1重量部含まれる。上記範囲を上回ってしまうと、常圧における10 /分の昇温速度でのDSC測定で発熱反応のピーク温度が220 未満または発熱量が32 J/gを超えてしまうことがあり、ワイヤボンディング工程の温度での、硬化剤(C)および(c')のエポキシ基と反応しうる官能基と、エポキシ基とが会合する確率が高くなってしまい、硬化反応が進行し、硬化後の所定の接着強度およびその結果としての信頼性向上の効果が得られないことがある。また、上記範囲を下回ると、十分な接着硬化反応が起こらないことがある。

【0075】

カップリング剤(E)

カップリング剤(E)は、接着剤組成物の被着体に対する接着性、密着性を向上させる機能を有する。また、カップリング剤(E)を使用することで、接着剤組成物を硬化して得られる硬化物の耐熱性を損なうことなく、その耐水性を向上することができる。

【0076】

カップリング剤(E)は、上記アクリル重合体(A)およびエポキシ樹脂(B)の有する官能基と反応する基を有する化合物であることが好ましい。このようなカップリング剤としては、シランカップリング剤が好ましい。

【0077】

シランカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-6-(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-6-(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルリアセトキシシラン、イミダゾールシラン等が挙げられる。なお、本発明の接着剤組成物にカップリング剤(E)が含まれる場合、カップリング剤(E)は、1種単独であってもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0078】

本発明の接着剤組成物には、エポキシ樹脂(B)と硬化剤(C)との合計100重量部に対して、カップリング剤(E)が、通常0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部、より好ましくは0.3~5重量部含まれる。また、接着剤組成物に硬化剤(c')が含まれる場合は、エポキシ樹脂(B)と硬化剤(C)と硬化剤(c')との合計100重量部に対して、カップリング剤(E)が、上記範囲に含まれる。カップリング剤の配合量を上記範囲にすると、カップリング剤の効果が得られるとともに、アウトガスの発生

10

20

30

40

50

を抑制することができる。

【0079】

無機充填材 (F)

無機充填材 (F) は、接着剤組成物の熱膨張係数を調整する機能を有する。無機充填剤 (F) を使用することで、金属や有機樹脂からなる基板と異なる熱膨張係数を有する半導体チップに対し、硬化後の接着剤組成物の熱膨張係数を最適化することでパッケージの耐熱性を向上させることができる。また、接着剤組成物の硬化後の吸湿率を低減させることも可能となる。

【0080】

無機充填材 (F) としては、例えば、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、チタンホワイト、ベンガラ、炭化珪素、窒化ホウ素等の粉末、これらを球形化したビーズ、単結晶繊維、アモルファス繊維等が挙げられる。この中でも、無機充填材 (F) がシリカ粉末、アルミナ粉末であることが好ましい。なお、本発明の接着剤組成物に無機充填材 (F) が含まれる場合は、無機充填材 (F) は、1種単独であってもよく、2種以上の組み合わせであってもよい。

10

【0081】

本発明の接着剤組成物における無機充填材 (F) の配合量は、適宜調整されてもよく、通常、接着剤組成物全体 (固形分換算) に対して、0 ~ 80 重量% 含まれ、好ましくは 1 ~ 60 重量% 含まれる。また、無機充填材 (F) の含有量は、成分 (A) ~ (C) の合計 100 重量部 (固形分換算) に対して、好ましくは 0 ~ 400 重量部、より好ましくは 1 ~ 150 重量部、さらに好ましくは 5 ~ 70 重量部である。無機充填材 (F) の配合量を上記範囲にすると、効果的に熱膨張係数を調整することができる。

20

【0082】

エネルギー線重合性化合物 (G)

本発明の接着剤組成物には、エネルギー線重合性化合物 (G) が配合されてもよい。エネルギー線重合性化合物 (G) をエネルギー線照射によって硬化させることで、接着剤層と基材の剥離力を低下させることができるため、基材と接着剤層との層間剥離を容易に行えるようになる。

【0083】

エネルギー線重合性化合物 (G) は、紫外線、電子線等のエネルギー線の照射を受けると重合硬化する化合物である。エネルギー線重合性化合物 (G) としては、アクリレート系化合物が挙げられ、より具体的には、ジシクロペンタジエンジメトキシジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、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、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1, 4 - ブチレングリコ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、ポリエチレングリコールジアクリレート、オリゴエステルアクリレート、ウレタンアクリレート系オリゴマー、エポキシ変性アクリレート、ポリエーテルアクリレート、イタコン酸オリゴマーなどが挙げられる。

30

【0084】

これらのアクリレート系化合物は、分子内に少なくとも1つの重合性二重結合を有し、アクリレート系化合物の分子量 (重合物である場合は、重量平均分子量) は、通常、100 ~ 30000 であり、好ましくは 300 ~ 10000 程度である。

40

【0085】

本発明の接着剤組成物にエネルギー線重合性化合物 (G) が含まれる場合、エネルギー線重合性化合物 (G) は、成分 (A) ~ (C) の合計 100 重量部 (固形分換算) に対して、通常 1 ~ 70 重量部、好ましくは 3 ~ 35 重量部、より好ましくは 3 ~ 20 重量部含まれる。エネルギー線重合性化合物 (G) の配合量を上記範囲にすることで、有機基板やリードフレームに対する接着剤組成物の接着性の低下を防ぐことができる。

【0086】

50

### 光重合開始剤 (H)

本発明の接着剤組成物がエネルギー線重合性化合物 (G) を含む場合、エネルギー線の照射により重合硬化するにあたって、該組成物中に光重合開始剤 (H) が含まれることで、重合硬化時間およびエネルギー線の照射量を少なくすることができる。

#### 【0087】

光重合開始剤 (H) としては、具体的には、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン安息香酸、ベンゾイン安息香酸メチル、ベンゾインジメチルケタール、2, 4 - ジエチルチオキサソソ、 $\alpha$  - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジフェニルサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾビスイソブチロニトリル、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、1, 2 - ジフェニルメタン、ベンジル、ジベンジル、ジアセチル、 $\alpha$  - クロールアンスラキノンなどが挙げられる。なお、本発明の接着剤組成物に光重合開始剤 (H) が含まれる場合、光重合開始剤 (H) は1種単独であってもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。

10

#### 【0088】

本発明の接着剤組成物に光重合開始剤 (H) が含まれる場合において、光重合開始剤 (H) の配合量は、エネルギー線重合性化合物 (G) 100重量部に対して、好ましくは0.1 ~ 10重量部、より好ましくは1 ~ 5重量部含まれる。光重合開始剤 (H) の配合量が上記範囲にあると、満足なピックアップ性が得られるとともに、光重合に寄与しない残留物の生成を低減し、接着剤組成物の十分な硬化性が得られる。

20

#### 【0089】

### 架橋剤 (I)

本発明の接着剤組成物には、接着剤組成物の初期接着力および凝集力を調節するために、架橋剤を添加してもよい。架橋剤 (I) としては、例えば有機多価イソシアナート化合物、有機多価イミン化合物が挙げられる。

#### 【0090】

有機多価イソシアナート化合物としては、例えば2, 4 - トリレンジイソシアナート、2, 6 - トリレンジイソシアナート、1, 3 - キシリレンジイソシアナート、1, 4 - キシリレンジイソシアナート、ジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアナート、ジフェニルメタン - 2, 4' - ジイソシアナート、3 - メチルジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン - 2, 4' - ジイソシアナート、トリメチロールプロパンアダクトトルイレンジイソシアナート、リジンイソシアナートなどの芳香族多価イソシアナート化合物、脂肪族多価イソシアナート化合物が挙げられ、これらの多価イソシアナート化合物の三量体、ならびにこれら多価イソシアナート化合物とポリオール化合物とを反応させて得られる末端イソシアナートウレタンプレポリマー等も用いることができる。

30

#### 【0091】

有機多価イミン化合物の具体例としては、N, N' - ジフェニルメタン - 4, 4' - ビス(1 - アジリジンカルボキシアミド)、トリメチロールプロパン - トリ - アジリジニルプロピオナート、テトラメチロールメタン - トリ - アジリジニルプロピオナート、N, N' - トルエン - 2, 4 - ビス(1 - アジリジンカルボキシアミド)トリエチレンメラミン等を挙げることができる。

40

#### 【0092】

本発明の接着剤組成物に、これらの架橋剤を添加して初期粘着力や凝集力を調整する場合は、アクリル重合体 (A) 100重量部に対して、架橋剤 (I) は、通常0.01 ~ 10重量部、好ましくは0.1 ~ 5重量部、より好ましくは0.5 ~ 3重量部含まれる。

#### 【0093】

その他の成分

50

本発明の接着剤組成物には、上記成分の他に、必要に応じて各種添加剤が含まれていてもよい。

【0094】

例えば、硬化後の接着剤組成物が、可とう性を保持するために、接着剤組成物に可とう性成分が含まれていてもよい。この可とう性成分は、常温および加熱下で可とう性を有する成分であり、例えば、熱可塑性樹脂やエラストマーからなるポリマーであってもよいし、ポリマーのグラフト成分、ポリマーのブロック成分であってもよい。また、可とう性成分がエポキシ樹脂に予め変性された変性樹脂であってもよい。

【0095】

さらに、本発明の接着剤組成物は、必要に応じて、可塑性、帯電防止剤、酸化防止剤、顔料、染料等を含んでいてもよい。

10

【0096】

(接着剤組成物)

本発明の接着剤組成物は、感圧接着性または感熱接着性と加熱硬化性とを有する。そのため、未硬化状態では各種被着体を一時的に保持する機能が発揮され、モールド封止工程などの加圧された状態での加熱硬化により高い接着機能が発揮される。

【0097】

接着剤組成物を加熱硬化するにあたり、高温雰囲気曝されるリフロー工程中においても、十分な接着物性を保持し、高いパッケージ信頼性を達成できる。さらに、パッケージ信頼性の確保が困難な薄型の半導体チップを多積層高密度化された半導体装置において、本発明の接着剤組成物を半導体チップと基板および半導体チップ同士との接着に使用した場合でも、この半導体装置は、高い耐熱衝撃性を示す。

20

【0098】

本発明の接着剤組成物は、上記成分(A)、(B)、(C)を、さらに必要に応じてその他の成分を、適宜の割合で混合して得られる。これらを混合するにあたり、各成分を予め溶媒で希釈しておいてもよく、また混合時に溶媒を加えてもよい。

【0099】

(接着シート)

本発明に係る接着シートは、基材上に、上記接着剤組成物からなる接着剤層を形成してなる。本発明に係る接着シートの形状は、テープ状、ラベル状など、あらゆる形状をとり得る。

30

【0100】

接着シートの基材としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン酢酸ビニル共重合体フィルム、アイオノマー樹脂フィルム、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体フィルム、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム等の透明フィルム、またはこれらの透明フィルムの架橋フィルムが挙げられる。また、基材としては、これらの単層フィルムであってもよいし、これらの積層フィルムであってもよい。また、上記の透明フィルムその他、これらを着色した不透明フィルム、フッ素樹脂フィルム等を用いることができる。

40

【0101】

本発明の接着シートは、各種の被着体に貼付され、被着体に所要の加工を施した後、接着剤層を被着体に固着残存させて基材から剥離される。すなわち、接着剤層を、基材から被着体に転写する工程を含むプロセスに使用される。このため、基材の接着剤層に接する面の表面張力は、好ましくは40 mN/m以下、さらに好ましくは37 mN/m以下、特に好ましくは35 mN/m以下である。このように表面張力が比較的低い基材は、材質を適宜に選択して得ることが可能であるし、また基材の表面に剥離剤を塗布して剥離処理を

50

施して表面張力の比較的低い基材を得ることもできる。

【0102】

基材の剥離処理に用いられる剥離剤としては、アルキッド系、シリコン系、フッ素系、不飽和ポリエステル系、ポリオレフィン系、ワックス系等の剥離剤が挙げられるが、この中でも、耐熱性を有する観点から、アルキッド系、シリコン系、フッ素系の剥離剤が好ましい。

【0103】

上記剥離剤を用いて基材の表面を剥離処理するためには、剥離剤をそのまま（無溶剤）で、または溶剤に希釈された状態やエマルジョン化した状態で、グラビアコーター、メイヤーパーコーター、エアナイフコーター、ロールコーター等により塗布して、剥離剤が塗布された基材を、常温下または加熱下に供するか、または電子線により硬化させたり、ウェットラミネーションやドライラミネーション、熱溶融ラミネーション、溶融押出ラミネーション、共押出加工などで積層体を形成したりすればよい。

10

【0104】

基材の表面に粘着剤を塗布して粘着処理を施してもよい。基材の粘着処理に用いられる粘着剤としては、アクリル系、ゴム系、シリコン系、ウレタン系等の粘着剤が挙げられる。

粘着剤として、再剥離性の粘着剤を用いることが好ましく、再剥離性の粘着剤としては、粘着性の微弱な粘着剤、表面凹凸のある粘着剤、エネルギー線硬化型粘着剤、熱膨張成分含有粘着剤等が挙げられる。再剥離性の粘着剤を用いることで、被着体の加工の間は基材と接着剤層間を強固に固定し、その後接着剤層を被着体に固着残存させて基材から剥離することが容易となる。

20

【0105】

基材の膜厚は、通常は10～500 $\mu\text{m}$ 、好ましくは15～300 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは20～250 $\mu\text{m}$ 程度である。また、接着剤層の厚みは、通常は1～500 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5～300 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは10～150 $\mu\text{m}$ 程度である。

【0106】

なお、接着剤層は、基材上に他の層を介して形成されていてもよい。

【0107】

また、接着シートを被着体に貼着する前には、接着シートの接着剤層を保護するために、接着剤層の表面（被着体に接触する面）に剥離フィルムを積層しておいてもよい。

30

【0108】

接着シートは、例えば、基材上に、接着剤層を構成する組成物を塗布し、乾燥して製造されてもよいし、接着剤層を剥離フィルム上に設けた後に、該接着剤層を基材に転写してされて製造されてもよい。

【0109】

（半導体装置の製造方法）

次に本発明に係る接着シートの使用方法について、該接着シートを半導体装置の製造に適用した場合を例にとって説明する。

【0110】

本発明の接着シートを用いた半導体装置の製造方法においては、まず半導体ウエハの一方の面を本発明に係る接着シートの接着剤層に載置し、軽く押圧し、半導体ウエハを貼着する。次いで、ダイシング装置上でダイシングソーなどの切断手段を用いて、上記の半導体ウエハを切断し半導体チップを得る。ここで、切断の深さは、半導体ウエハの厚みと、接着剤層の厚みとの合計およびダイシングソーの磨耗分を加味した深さである。なお、半導体ウエハを切断する前後に、接着シートの基材面から紫外線を照射してもよい。

40

【0111】

次いで必要に応じ、接着シートのエキスパンドを行い、半導体チップ間隔を拡張させて、半導体チップのピックアップをさらに容易に行えるようにする。エキスパンドにより接着剤層と基材との間にずれが発生し、接着剤層と基材との間の密着力が減少して、チップ

50

のピックアップ性が向上する。

【0112】

このようにして半導体チップのピックアップを行うと、切断された接着剤層を半導体チップ裏面に固着残存させながら、該チップを基材から剥離することができる。次いで、半導体チップを、接着剤層を介して基板のダイパッド部上、または下段となる他の半導体チップ上に載置する。ダイパッド部または下段チップは、半導体チップを載置する前に加熱されているか、載置直後に加熱される。ここで、チップの圧着（ダイボンディング）するときの加熱温度は、通常は80～200、好ましくは100～180であり、より好ましくは100以上150未満である。加熱時間は、通常は0.1秒～5分、好ましくは0.5秒～3分であり、圧着するときの圧力は、通常1kPa～1000MPaである。

10

【0113】

接着剤層を介して基板のダイパッド部上、または下段となる他の半導体チップ上にダイボンディングされた半導体チップは、通常ワイヤボンディング工程を経る。ワイヤボンディング工程は、通常100以上、より好ましくは150以上の温度に5～180分維持して行われる。

【0114】

ワイヤボンディング工程を経た基板または他の半導体チップ上の半導体チップには、モールド封止が行われる。すなわち、封止装置内に基板または他の半導体チップ上の半導体チップを載置した後、モールド樹脂を注入し、熱圧を加えて封止する。モールド封止で加えられる熱圧は、通常150以上の温度と、4～15MPaの圧力を30～300秒の間維持して行われた後、圧力を解き、封止装置から取り出してオープン内に静置すること等により、150以上の温度に2～15時間維持することで行われる。なお、圧力を解いた後の温度維持状態にあっても、モールド封止された基板または他の半導体チップ上の半導体チップにはモールド樹脂の残存応力により圧力が加えられている。

20

【0115】

本発明の半導体の製造方法は、モールド封止よりも前にワイヤボンディング工程を行い、ダイボンディング後の熱硬化工程を省略し、モールド封止時のみに熱硬化を行う製造方法であると、本発明の接着シートを用いることが好適である。熱硬化工程では、基板または他の半導体チップ上の半導体チップに通常150以上の温度および4～15MPaの圧力をかけることにより行われるが、このような工程がモールド封止工程よりも前に存在しない。

30

モールド封止よりも前にワイヤボンディング工程を行い、ダイボンディング後の熱硬化工程を省略し、モールド封止時のみに熱硬化工程を行う製造方法は、例えば以下のようものである。すなわち、本発明の接着シートの接着剤層が裏面に固着残存した半導体チップをダイボンディングし、半導体チップとダイパッド部または半導体チップと他の半導体チップとを仮接着状態にしておき、ワイヤボンディング工程を経て半導体パッケージの製造において通常実施されるモールド封止での加温と圧力を利用して接着剤層を硬化させる。このような製造方法は、硬化反応を行う工程を別途設ける必要がなく生産性に優れる。

本発明の接着シートを用いた場合は、このような製造方法においても、モールド封止工程を経ることで接着剤層が硬化し、半導体チップとダイパッド部または半導体チップと他の半導体チップとを強固に接着することができる。また、本発明に係る接着剤組成物は、ダイボンディング後のワイヤボンディング工程で熱がかかったとしても、接着剤層の硬化反応が進行することを抑制することができ、モールド封止時の圧力を充分に利用しながら接着硬化することができる。

40

【0116】

すなわち、本発明の半導体装置は、半導体チップの固着手段である接着剤がモールド封止前のワイヤボンディング工程の150～200の温度で行われる工程で所定の温度下に長時間さらされた場合でも、硬化反応が進行しづらいので、その後のモールド封止時まで未硬化の状態を保つ。そして、これらがモールド封止時の強い圧力下で反応するので、被着体の凹凸へ接着剤が十分に浸入した状態で接着し、被着体に対し十分な接着性が発現

50

され、半導体装置としての信頼性が達成される。

【0117】

なお、本発明の半導体の製造方法は、モールド封止よりも前にワイヤボンディング工程を行わない製造方法、例えばフリップチップ実装を行うタイプの半導体の製造方法などであってもよく、このような製造方法にも本発明の接着シートを用いることができる。

また、本発明の半導体の製造方法は、モールド封止時以外に熱硬化を行う製造方法であってもよく、このような製造方法にも本発明の接着シートを用いることができる。

【0118】

なお、本発明の接着剤組成物および接着シートは、上記のような使用方法の他に、半導体化合物、ガラス、セラミックス、金属などの接着に使用することもできる。

【実施例】

【0119】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において、「硬化剤の融点もしくは軟化点の測定」、「半導体パッケージ表面実装性の評価」および「DSC測定」は次のように行った。

【0120】

「硬化剤の融点もしくは軟化点の測定」

JIS K 7121:2008に基づくプラスチックの転移温度測定方法により得られる吸熱ピーク温度より求めた。

【0121】

「半導体パッケージ表面実装性の評価」

(1) 半導体チップの製造

ウエハバックサイドグラインド装置(DISCO社製、DGP8760)によりシリコンウエハ(200mm径、厚さ75 $\mu$ m)の裏面(研磨面)をドライポリッシュ処理した。次いで、シリコンウエハの研磨面に、テープマウンター(リンテック社製、Adwill(登録商標)RAD2500)を用いて、実施例および比較例の接着シートの貼付を行い、ウエハダイシング用リングフレームに固定した。紫外線照射装置(リンテック社製、AdwillRAD2000)を用いて、接着シートの基材面から紫外線を照射(350mW/cm<sup>2</sup>、190mJ/cm<sup>2</sup>)した。その後、ダイシング装置(ディスコ社製、DFD651)を使用し、シリコンウエハを8mm $\times$ 8mmのサイズのチップにダイシングした。ダイシングの際の切り込み量は、接着シートの基材に対して20 $\mu$ m切り込むようにした。

【0122】

(2) 半導体パッケージの製造

チップをダイボンドする配線基板として、銅箔張り積層板(三菱ガス化学社製、BTレジンCCL-HL832HS)の銅箔に回路パターンが形成され、パターン上にソルダーレジスト(太陽インキ社製、PSR-4000AUS303)を有している2層両面基板(LNTEG0001 サイズ:157mm $\times$ 70mm $\times$ 0.22t、最大凹凸15 $\mu$ m(日本CMK製))を用いた。(1)で得られたチップを接着剤層(未硬化の接着剤層)ごとピックアップし、該配線基板上に接着剤層を介して載置した後、125、250gf、0.3秒間の条件で圧着(ダイボンド)した。次いで、ワイヤボンディング時にかかる熱を想定して175、30分の熱処理を行った。その後、モールド樹脂(京セラケミカル株式会社製、KE-G1250)で封止厚400 $\mu$ mになるようにチップを接着剤層で仮接着した配線基板を、封止装置(アピックヤマダ株式会社製、MPC-06M Trial Press)を使用し、180、樹脂注入圧6.9MPa、120秒の条件でトランスファー成型し封止した。その後、常圧下において1755時間でモールド樹脂を充分硬化させた。モールド樹脂で封止された配線基板をダイシングテープ(リンテック株式会社製Adwill(登録商標)D-510T)に貼付して、ダイシング装置(ディスコ社製、DFD651)により15.25mm $\times$ 15.25mmサイズにダイシングすることで信頼性評価用の半導体パッケージを得た。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 2 3 】

## ( 3 ) 半 導 体 パ ッ ケ ー ジ 表 面 実 装 性 の 評 価

得られた半導体パッケージを 85%、60%RH 条件下に 168 時間放置し、吸湿させた後、最高温度 260℃、加熱時間 1 分間の IR リフロー（リフロー炉：相模理工製 WL-15-20DNX 型）を 3 回行った際に、チップと配線基板との接合部における浮き・剥がれの有無、パッケージクラック発生の有無を走査型超音波探傷装置（日立建機ファインテック株式会社製 Hy e - F o c u s ）および断面観察により評価した。

## 【 0 1 2 4 】

なお、配線基板と半導体チップとの接合部に、面積が 0.25mm<sup>2</sup>以上の剥離を観察した場合を剥離していると判断して、パッケージを 25 個試験に投入し接合部の浮き・剥がれ、パッケージクラックが発生しなかった個数（良品数）を数えた。

10

## 【 0 1 2 5 】

## 「 D S C 測 定 」

実施例および比較例における各接着剤組成物を厚みが 180 μm になるように積層し、接着剤層を得た。その後、紫外線照射装置（リンテック社製 Adwill RAD2000）を用いて、接着剤層の表裏両面より紫外線を照射した。紫外線照射後の接着剤層から測定用サンプルを約 10mg 採取した。測定用サンプルを示差走査熱量測定装置（DSC）；Pyris 1（入力補償型 DSC；パーキンエルマー社製）で、常圧における 10℃/分の昇温速度にて 50℃～300℃の範囲を測定し、発熱反応のピーク温度および発熱量を求めた。なお、実施例においてすべての接着剤組成物がエネルギー線重合性化合物（G）を含有するため、紫外線照射を行っているが、これを含有しない本発明の接着剤組成物からなる接着剤層については、紫外線照射を行わないで同様の手順により DSC 測定を行うことができる。

20

## 【 0 1 2 6 】

## [ 接 着 剤 組 成 物 の 成 分 ]

また、接着剤組成物を構成する各成分は下記および表 1 の通りである。表 1 の成分および配合量に従い、各成分を配合して接着剤組成物を調製した。

( A ) アクリル重合体：日本合成化学工業株式会社製 コーポニール N - 4 6 1 7 ( M w : 約 3 7 万 )

( B 1 ) 液状エポキシ樹脂：ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 20 重量%アクリル粒子含有品（株式会社日本触媒製 エポセット B P A 3 2 8、エポキシ当量 2 3 5 g / e q )

30

( B 2 ) 固体エポキシ樹脂：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製 E O C N - 1 0 4 S、エポキシ当量 2 1 3 ~ 2 2 3 g / e q、軟化点 9 0 ~ 9 4 )

( B 3 ) 固体エポキシ樹脂：多官能型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製 E P P N - 5 0 2 H、エポキシ当量 1 5 8 ~ 1 7 8 g / e q、軟化点 6 0 ~ 7 2 )

( B 4 ) 固体エポキシ樹脂：D C P D 型エポキシ樹脂（大日本インキ化学株式会社製 E P I C L O N H P - 7 2 0 0 H H、エポキシ当量 2 6 5 ~ 3 0 0 g / e q、軟化点 7 5 ~ 9 0 )

( C 1 ) 硬化剤：テトラキスフェニルエタン骨格フェノール樹脂（旭有機材工業株式会社製 T E P - D F、フェノール性水酸基当量 1 0 0 g / e q、融点 3 1 2 )

( C 2 ) 硬化剤：フルオレン骨格フェノール樹脂（大阪ガスケミカル株式会社製 C P - 0 0 1、フェノール性水酸基当量 1 8 9 g / e q、融点 2 1 0 )

40

( C 3 ) 硬化剤：フルオレン骨格フェノール樹脂（大阪ガスケミカル株式会社製 N V - 2 0 3 - R 4、フェノール性水酸基当量 1 9 4 g / e q、軟化点 1 3 0 )

( c ' 1 ) 硬化剤：ノボラック型フェノール樹脂（昭和高分子株式会社製 ショウノール B R G - 5 5 6、フェノール性水酸基当量 1 0 4 g / e q、M w / M n = 1 . 9、軟化点 7 9 )

( c ' 2 ) 硬化剤：ノボラック型フェノール樹脂（旭有機材工業株式会社製 P A P S - P N 4、フェノール性水酸基当量 1 0 4 g / e q、M w / M n = 1 . 6、軟化点 1 1 1 )

( D ) 硬化促進剤：2 - フェニル - 4 , 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール（四国化成工

50

業株式会社製 キュアゾール 2 P H Z )

( E ) シランカップリング剤 ( 三菱化学株式会社製 MKC シリケート M S E P 2 、 エポキシ当量 2 2 2 g / e q )

( F ) 無機充填材 ( 株式会社トクヤマ製 U F 3 1 0 、 メジアン径 3 . 1 μ m )

( G ) エネルギー線重合性化合物 : ジシクロペンタジエンジメトキシジアクリレート ( 日本化薬株式会社製 K A Y A R A D R - 6 8 4 )

( H ) 光重合開始剤 : - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン ( チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製 イルガキュア 1 8 4 )

【 0 1 2 7 】

表 1 に記載の組成の接着剤組成物の M E K ( メチルエチルケトン ) 溶液 ( 固形濃度 3 2 % w t ) を、シリコン処理された剥離フィルム ( リンテック株式会社製 S P - P E T 3 8 1 1 ( S ) ) 上に 3 0 μ m の厚みになるように塗布、乾燥 ( 乾燥条件 : オープンにて 1 0 0 、 1 分間 ) して、剥離フィルム上に形成された接着剤層を得た。その後、接着剤層と基材 ( ポリプロピレン製、厚さ 1 0 0 μ m ) とを貼り合せて、接着剤層を基材上に転写することで接着シートを得た。各評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 8 】

【 表 1 】

表1

成分		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
アクリル重合体	A	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
エポキシ樹脂	B1	1024	806	804	10.12	10.12
	B2	683	538	536	6.75	6.75
	B3	854	672	670	8.43	8.43
	B4	341	269	268	3.37	3.37
硬化剤	C1	1222				
	C2		1840			
	C3			1845		
	c'1				12.57	
	c'2					12.57
硬化促進剤	D	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
カップリング剤	E	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62
無機充填材	F	48.57	48.57	48.57	48.57	48.57
エネルギー線重合性化合物	G	9.52	9.52	9.52	9.52	9.52
光重合開始剤	H	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29

【 0 1 2 9 】

【表 2】

表2

	DSC測定		半導体パッケージ 表面実装性評価 (良品数/試験投入個数)
	反応ピーク温度 (°C)	発熱量 (J/g)	
実施例 1	233	24	25/25
実施例 2	220	20	25/25
実施例 3	229	28	25/25
比較例 1	214	48	2/25
比較例 2	216	46	17/25

10

## 【0130】

上記結果から、本発明の接着剤組成物を用いることで、半導体パッケージ表面実装性評価が良好な半導体パッケージを得ることができる。つまり、本発明の接着剤組成物を用いることで、半導体パッケージの信頼性を向上させることができる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)		
<i>C 0 9 J</i> 7/02 (2006.01)	C 0 9 J	7/02	Z			
<i>C 0 9 J</i> 5/06 (2006.01)	C 0 9 J	5/06				
<i>H 0 1 L</i> 21/52 (2006.01)	H 0 1 L	21/52	E			

Fターム(参考) 4J040 DF021 DF061 EB061 EC061 EC071 FA152 HB36 HC26 HD30 JA09  
KA13 KA16 KA17 KA42 NA20 PA30 PA33  
5F047 AA11 AA17 BA33 BA34 BA54 BB03 BB19