



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101939379 A

(43) 申请公布日 2011.01.05

(21) 申请号 200980104538.4

C08G 59/40(2006.01)

(22) 申请日 2009.04.02

C08K 5/3445(2006.01)

(30) 优先权数据

2008-096139 2008.04.02 JP

C08K 5/357(2006.01)

2008-210862 2008.08.19 JP

C08L 101/00(2006.01)

H01L 21/60(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.08.09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/056889 2009.04.02

(87) PCT申请的公布数据

W02009/123285 JA 2009.10.08

(71) 申请人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 榎本哲也 本田一尊 永井朗

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 钟晶

(51) Int. Cl.

C08L 63/00(2006.01)

C08G 14/073(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 3 页

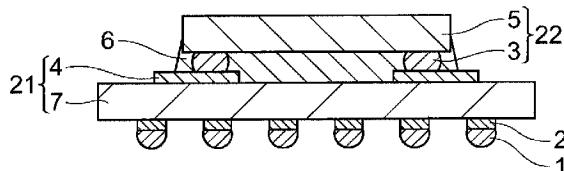
(54) 发明名称

焊剂活化剂、粘接剂树脂组合物、粘接糊、粘接膜、半导体装置的制造方法以及半导体装置

(57) 摘要

一种焊剂活化剂，其含有具有缩合多环噁唑骨架的化合物。

10  
↗



1. 一种焊剂活化剂,其含有具有缩合多环噁唑骨架的化合物。
2. 一种焊剂活化剂,其含有由具有酚羟基的化合物、甲醛和具有伯氨基的化合物闭环缩合而得到的化合物。
3. 一种粘接剂树脂组合物,其含有环氧树脂、固化剂和权利要求1或2所述的焊剂活化剂。
4. 如权利要求3所述的粘接剂树脂组合物,其中,前述焊剂活化剂中的前述具有缩合多环噁唑骨架的化合物为液状。
5. 如权利要求3或4所述的粘接剂树脂组合物,其中,前述固化剂含有咪唑类。
6. 如权利要求3~5任一项所述的粘接剂树脂组合物,其进一步含有无机填料。
7. 一种粘接糊,其含有权利要求3~6任一项所述的粘接剂树脂组合物,并且前述粘接剂树脂组合物中的前述环氧树脂和前述固化剂为液状。
8. 一种粘接膜,其含有权利要求3~6任一项所述的粘接剂树脂组合物和热塑性树脂。
9. 如权利要求8所述的粘接膜,其中,以前述热塑性树脂和前述环氧树脂的总量为100质量份计,前述粘接剂树脂组合物中的前述具有缩合多环噁唑骨架的化合物的配份数量为0.5~20质量份。
10. 一种半导体装置的制造方法,包括:  
使权利要求3~6任一项所述的粘接剂树脂组合物介于具有第1金属电极的电路基板和具有第2金属电极的半导体元件之间的工序;和  
通过使前述粘接剂树脂组合物固化,从而粘接前述电路基板和前述半导体元件,并电连接前述第1金属电极和前述第2金属电极的工序。
11. 一种半导体装置,其包括:  
具有第1金属电极的电路基板;  
具有和前述第1金属电极电连接的第2金属电极的半导体元件;  
配置在前述电路基板和前述半导体元件之间,粘接前述电路基板和前述半导体元件,并且由前述权利要求3~6任一项所述的粘接剂树脂组合物的固化物所形成的粘接层。

# 焊剂活化剂、粘接剂树脂组合物、粘接糊、粘接膜、半导体装置的制造方法以及半导体装置

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种焊剂活化剂、粘接剂树脂组合物、粘接糊、粘接膜、半导体装置的制造方法以及半导体装置。

## 背景技术

[0002] 近年来，随着电子设备的小型化、高功能化的进展，对于半导体装置来说，也不断要求小型化、薄型化以及电气特性的提高（应对高频传送等）。因此，开始由以往通过引线接合将半导体芯片安装在基板上的方式，向在半导体芯片上形成称为凸块的导电性突起而直接连接基板电极的倒装芯片连接方式转变。

[0003] 作为倒装芯片连接方式，已知有使用焊锡或锡等进行金属接合的方法、施加超声波振动进行金属接合的方法、利用树脂的收缩力来保持机械接触的方法等。其中，从生产性和连接可靠性的观点考虑，广泛采用使用焊锡或锡等进行金属接合的方法，特别是使用焊锡的方法，由于其显示出了高连接可靠性，因此适用于 MPU 等的安装。

[0004] 倒装芯片连接方式中，存在有源自于半导体芯片和基板的热膨胀系数差的热应力集中在连接部，从而使连接部损坏的风险。因此，为了分散该热应力，提高连接可靠性，需要用树脂对半导体芯片和基板间的空隙进行密封填充。作为树脂的密封填充方式，一般采用使用焊锡等连接半导体芯片和基板后，再利用毛细管现象，向空隙中注入液状密封树脂的方式。在连接半导体芯片和基板时，为了还原除去存在于焊锡等表面上的氧化膜而使金属接合变得容易，使用了由松香或有机酸等所形成的焊剂活化剂。然而，如果焊剂活化剂的残渣残留，则在注入液状密封树脂时，就会成为产生被称为空孔的气泡的原因，或者，由于酸成分而产生配线的腐蚀，连接可靠性下降。因此，洗涤焊剂活化剂残渣的工序是必须的。然而，近年来，随着连接间距的窄间距化，半导体芯片和基板间的空隙变得狭窄，因此产生了难以洗涤焊剂活化剂残渣的情况。进一步，向半导体芯片和基板间的狭窄空隙中注入液状树脂需要很长时间，因此有生产性下降的问题。

[0005] 因此，提出了一种显示出能够还原除去存在于焊锡等金属表面上的氧化膜的性质（以下，记作焊剂活性）的密封树脂。在将这些密封树脂供给至基板后，连接半导体芯片和基板的同时，由该树脂对半导体芯片和基板间的空隙进行密封填充，省略了焊剂残渣的洗涤。

[0006] 现有技术文献

- [0007] [专利文献 1] 日本特开 2001-223227 号公报
- [0008] [专利文献 2] 日本特开 2005-272547 号公报
- [0009] [专利文献 3] 日本特开 2006-169407 号公报
- [0010] [专利文献 4] 日本特开 2001-278954 号公报

## 发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 作为显示出焊剂活性的密封树脂，正在研究配合了羧酸等有机酸的材料。但由于羧酸等有机酸可以用作广泛用于密封树脂的环氧树脂的固化剂，因此难以控制反应性以及确保其保存稳定性。此外，还存在有由于酸成分而产生配线的腐蚀，导致绝缘可靠性下降的情况。此外，在密封树脂为液状的情况下，在使用分配器等将密封树脂涂布在基板上时，由于树脂粘度的经时变化，而存在有难以稳定控制供给量的情况。

[0013] 另一方面，还已知有含有环氧树脂和包含噁嗪化合物的固化剂的半导体密封用树脂（参照专利文献4）。半导体密封用树脂是用于模制电路基板上的半导体芯片或配线等的物质，并不是电连接半导体芯片和电路基板的物质。即，半导体密封用树脂完全不需要焊剂活性。此外，虽然已知使用噁嗪化合物作为环氧树脂的固化剂，但使用其作为焊剂活化剂是完全未知的。

[0014] 本发明鉴于上述情况而进行，其目的在于提供一种显示出良好的焊剂活性，同时容易确保其保存稳定性的焊剂活化剂、粘接剂树脂组合物、粘接糊、粘接膜、电连接可靠性高的半导体装置的制造方法以及半导体装置。

[0015] 用于解决问题的方法

[0016] 为了解决上述问题，本发明的第1方面所涉及的焊剂活化剂含有具有缩合多环噁嗪骨架的化合物。本发明的第2方面所涉及的焊剂活化剂含有由具有酚羟基的化合物、甲醛和具有伯氨基的化合物闭环缩合所得的化合物。

[0017] 由羧酸等有机酸所形成的焊剂活化剂，会产生难以确保其保存稳定性，配线因酸成分而腐蚀等问题。相反，本发明的焊剂活化剂，显示出良好的焊剂活性，同时容易确保其保存稳定性。虽然其显示出良好的焊剂活性的详细原因尚未明确，但推测是由于其同时表现出了因噁嗪环加热开环所生成的酚羟基而产生的还原作用，以及因来自于叔氮原子的不成对电子的给电子性而产生的还原作用。此外，容易确保其保存稳定性，推测是由于在低温下噁嗪环不会开环，因此稳定。

[0018] 本发明的粘接剂树脂组合物，含有环氧树脂、固化剂、和上述焊剂活化剂。在加热本发明的粘接剂树脂组合物时，环氧树脂因固化剂的作用而固化。因此，例如可以使多个部件彼此粘接。此处，本发明的粘接剂树脂组合物由于含有上述焊剂活化剂，因此显示出了良好的焊剂活性，同时容易确保其保存稳定性。此外，前述焊剂活化剂中的前述具有缩合多环噁嗪骨架的化合物优选为液状。这时，和具有缩合多环噁嗪骨架的化合物为固体物的情况相比，提高了粘接剂树脂组合物的粘接性。因此，例如可以使多个部件彼此良好粘接。另外，具有缩合多环噁嗪骨架的化合物，优选在例如40～50℃的温度范围中的任意温度下都为液状。

[0019] 此外，前述固化剂优选包含咪唑类。这时，粘接剂树脂组合物的保存稳定性以及粘接剂树脂组合物的固化物的耐热性提高。

[0020] 此外，上述粘接剂树脂组合物优选进一步含有无机填料。这时，可以减小粘接剂树脂组合物的固化物的线膨胀系数（弹性模量）。

[0021] 本发明的粘接糊含有上述粘接剂树脂组合物，并且前述粘接剂树脂组合物中的前述环氧树脂以及前述固化剂为液状。本发明的粘接糊由于含有上述粘接剂树脂组合物，因此显示出了良好的焊剂活性，同时容易确保其保存稳定性。

[0022] 本发明的粘接膜含有上述粘接剂树脂组合物和热塑性树脂。本发明的粘接膜由于含有上述粘接剂树脂组合物，因此显示出了良好的焊剂活性，同时容易确保其保存稳定性。

[0023] 此外，以前述热塑性树脂和前述环氧树脂的总量为 100 质量份计，前述粘接剂树脂组合物中的前述具有缩合多环噁嗪骨架的化合物的配份数优选为 0.5 ~ 20 质量份。当具有缩合多环噁嗪骨架的化合物的配份数不足 0.5 质量份时，具有无法充分发挥出焊剂活性的倾向，而当其超过 20 质量份时，则有成膜性下降，或粘接膜的固化物的耐热性下降的倾向。

[0024] 本发明的半导体装置的制造方法包括：使上述粘接剂树脂组合物介于具有第 1 金属电极的电路基板和具有第 2 金属电极的半导体元件之间的工序；和通过使前述粘接剂树脂组合物固化，从而粘接前述电路基板和前述半导体元件，并电连接前述第 1 金属电极和前述第 2 金属电极的工序。在本发明的半导体装置的制造方法中，由于使用上述粘接剂树脂组合物，因此可以提高电路基板和半导体元件的电连接可靠性。

[0025] 本发明的半导体装置包括：具有第 1 金属电极的电路基板；具有和前述第 1 金属电极电连接的第 2 金属电极的半导体元件；以及配置在前述电路基板和前述半导体元件之间，粘接前述电路基板和前述半导体元件，并且由上述粘接剂树脂组合物的固化物所形成的粘接层。本发明的半导体装置，由于具有由上述粘接剂树脂组合物所形成的粘接层，因此提高了电路基板和半导体元件的电连接可靠性。

#### [0026] 发明效果

[0027] 根据本发明，提供一种显示出良好的焊剂活性，同时容易确保其保存稳定性的焊剂活化剂、粘接剂树脂组合物、粘接糊、粘接膜、电连接可靠性高的半导体装置的制造方法以及半导体装置。

#### [0028] 附图的简单说明

[0029] [图 1] 是模式表示实施方式中半导体装置的一个例子的截面图。

[0030] [图 2] 是模式表示实施方式中半导体装置的制造方法的一个例子的工序截面图。

[0031] [图 3] 是模式表示其他实施方式中半导体装置的一个例子的截面图。

#### [0032] 发明的实施方式

[0033] 以下，一边参照附图，一边详细说明本发明的实施方式。另外，在附图的说明中，对同一或同等的要素使用同一符号，并省略重复的说明。

#### [0034] (焊剂活化剂)

[0035] 本实施方式中的焊剂活化剂含有具有缩合多环噁嗪骨架的化合物。通常，由羧酸等有机酸所形成的焊剂活化剂会产生难以确保其保存稳定性，配线因酸成分而腐蚀等问题。相反，本实施方式的焊剂活化剂显示出良好的焊剂活性，同时容易确保其保存稳定性。虽然其显示出良好的焊剂活性的详细原因尚未明确，但推测是由于其同时表现出了因噁嗪环加热开环所生成的酚羟基而产生的还原作用，以及因来自于叔氮原子的不成对电子的给电子性而产生的还原作用。此外，容易确保其保存稳定性，推测是由于在低温下噁嗪环不会开环，因此稳定。

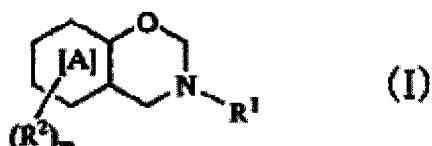
[0036] 焊剂活化剂，能够还原除去金属表面的氧化膜，从而使金属容易熔融。此外，焊剂活化剂不会阻碍熔融金属润湿扩展，可以实现形成金属接合的状态。例如，在铜板上加热熔融焊球来连接焊球和铜板的情况下，如果使用焊剂活化剂，则焊球尺寸相比于初期直径变

大,从而在铜表面上润湿扩展。此外,在对熔融后的焊球进行剪切试验时,焊球和铜的界面上未产生断裂,而焊球本体破损。此外,在将熔融后的焊球相对于其初期直径的变化率定义为后述的“焊锡润湿扩展率”时,为了实现良好的焊剂活性,焊锡润湿扩展率优选为20%以上,更优选为30%以上,并进一步优选为40%以上。

[0037] 作为具有缩合多环噁嗪骨架的化合物,没有特别限制,可以使用通式(I)表示的单官能型化合物、通式(II)或(III)表示的多官能型化合物。作为一个例子,可以列举苯并噁嗪。

[0038] [化1]

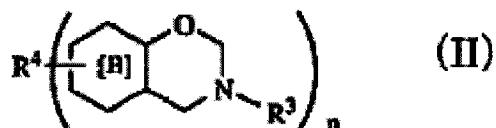
[0039]



[0040] (在通式(I)中,[A]表示形成相对于噁嗪环,以共有邻接的2个碳原子的方式形成缩合环的单环或缩合多环芳香族烃环;R¹和R²表示选自氢原子、烷基、芳基、取代芳基、乙烯基、烯丙基的官能基,它们可以全部相同,或彼此不同。m表示0~4的整数。)

[0041] [化2]

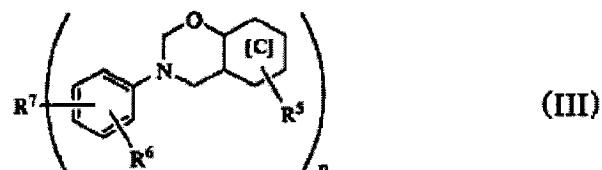
[0042]



[0043] (在通式(II)中,[B]表示形成相对于噁嗪环,以共有邻接的2个碳原子的方式形成缩合环的单环或缩合多环芳香族烃环;R³表示选自氢原子、烷基、芳基、取代芳基、乙烯基、烯丙基的官能基;R⁴表示式(i)~(ix)结构中的任一种。n表示1~4的整数。)

[0044] [化3]

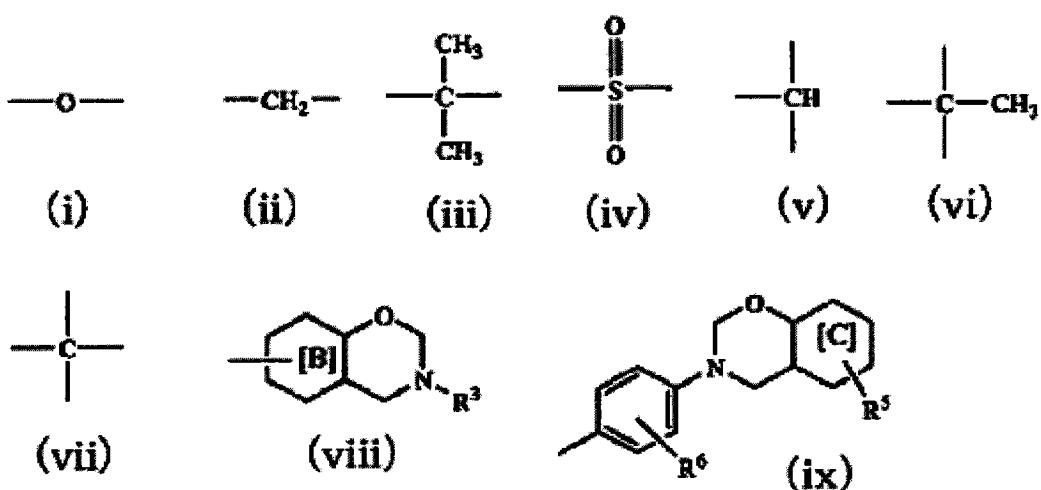
[0045]



[0046] (在通式(III)中,[C]表示形成相对于噁嗪环,以共有邻接的2个碳原子的方式形成缩合环的单环或缩合多环芳香族烃环;R⁵和R⁶表示选自氢原子、烷基、芳基、取代芳基、乙烯基、烯丙基的官能基;R⁷表示式(i)~(ix)结构中的任一种。n表示1~4的整数。)

[0047] [化4]

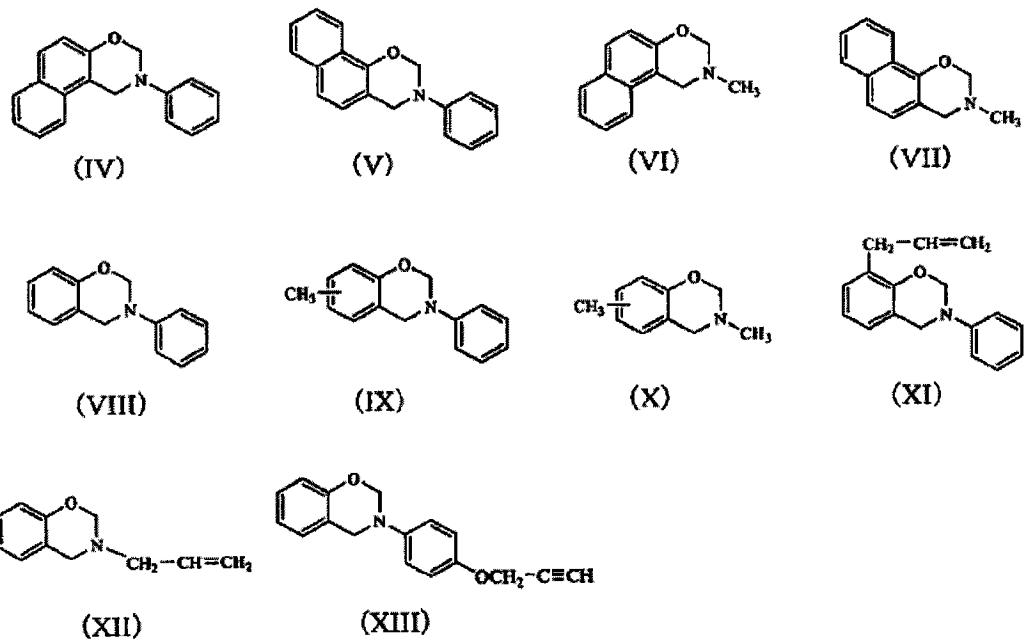
[0048]



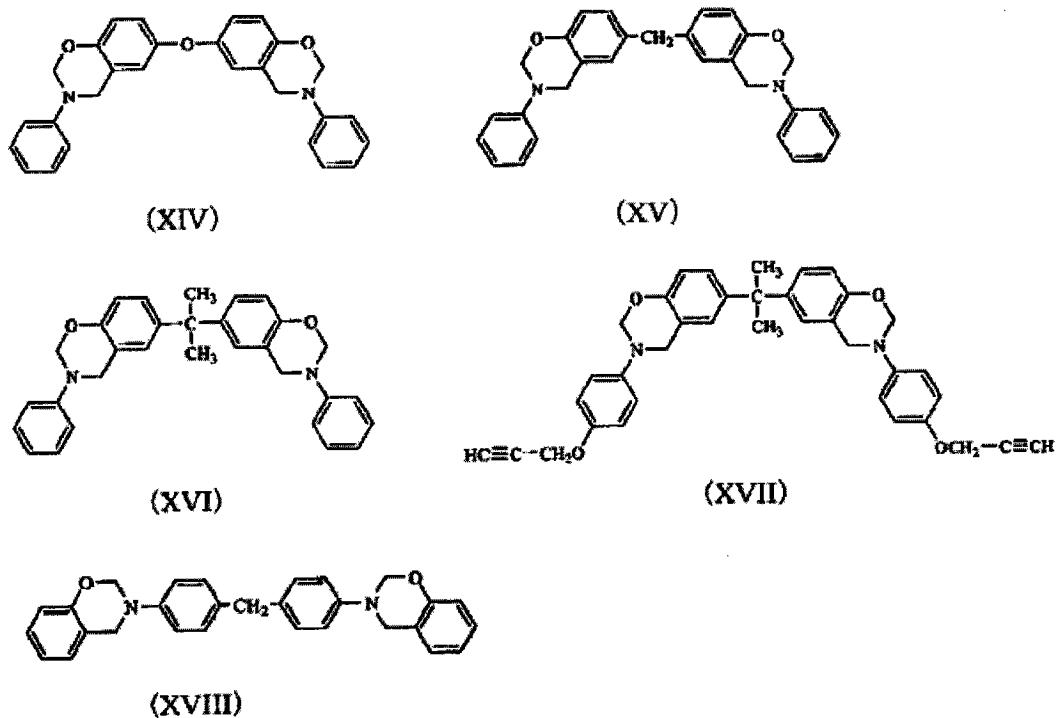
[0049] 作为通式 (I) 表示的单官能型化合物的优选化合物, 例如, 可以列举结构式 (IV) ~ (XIII) 表示的化合物。作为通式 (II) 和 (III) 表示的多官能型化合物的优选化合物, 例如, 可以列举结构式 (XIV) ~ (XVIII) 表示的化合物。

[0050] [化 5]

[0051]



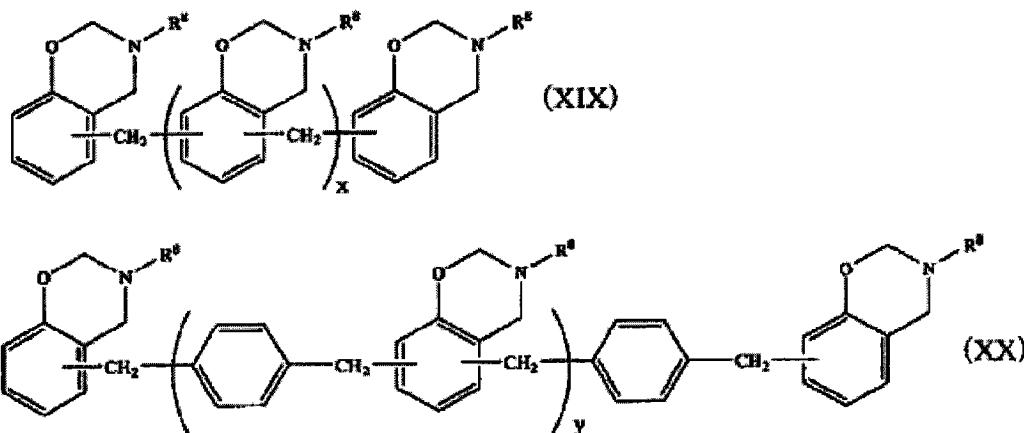
## [化 6]



[0052] 此外,作为多官能型化合物,还可以列举结构式 (XIX) 或 (XX) 表示的化合物。

[0053] [ 化 7]

[0054]



[0055] (式中, R<sup>8</sup> 表示芳基或取代芳基, x 和 y 表示 0 以上的整数。)

[0056] 上述具有缩合多环噁唑骨架的化合物, 可以单独使用, 也可以将 2 种以上组合使用。

[0057] 此外, 本实施方式中的焊剂活化剂, 也可以含有由具有酚羟基的化合物、甲醛和具有伯氨基的化合物闭环缩合所得的化合物。例如, 可以通过将具有酚羟基的化合物、甲醛和具有伯氨基的化合物加热混合, 使其闭环缩合, 由此合成本实施方式的焊剂活化剂。如此所得到化合物例如是具有缩合多环噁唑骨架的化合物。

[0058] 作为具有酚羟基的化合物, 例如, 可以使用苯酚、取代苯酚类、萘酚类、取代萘酚类、双酚类、联苯二酚类、三酚甲烷类、苯酚酚醛清漆类(线性酚醛清漆类)、苯酚芳烷类等。作为具有伯氨基的化合物, 例如, 可以使用烷基胺类、苯胺、取代苯胺类、二氨基二苯基甲烷类等。

[0059] (粘接剂树脂组合物)

[0060] 本实施方式中的粘接剂树脂组合物, 含有环氧树脂、固化剂和本实施方式的焊剂活化剂。本实施方式的粘接剂树脂组合物显示出良好的焊剂活性, 同时容易确保其保存稳定性。本实施方式的粘接剂树脂组合物用于连接具有凸块或配线等金属电极的电路部件彼此, 并使金属电极彼此金属接合。

[0061] 作为环氧树脂, 只要是 2 官能以上, 就没有特别限定, 例如, 可以使用双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯型环氧树脂、对苯二酚型环氧树脂、含有二苯硫醚骨架的环氧树脂、苯酚芳烷基型多官能环氧树脂、含有萘骨架的多官能环氧树脂、含有二环戊二烯骨架的多官能环氧树脂、含有三苯甲烷骨架的多官能环氧树脂、氨基苯酚型环氧树脂、二氨基二苯基甲烷型环氧树脂、其它各种多官能环氧树脂等。其中, 从低粘度化、低吸水率、高耐热性的观点考虑, 希望使用双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、含有萘骨架的多官能环氧树脂、含有二环戊二烯骨架的多官能环氧树脂、含有三苯甲烷骨架的多官能环氧树脂等。此外, 作为这些环氧树脂的性状, 在 25℃ 时为液状或固体都可以。对于固体的环氧树脂, 在例如加热熔融焊锡而进行连接时, 希望使用环氧树脂的熔点或软化点比焊锡的熔点更低的材料。此外, 这些环氧树脂可以单独使用, 或将 2 种以上混合使用。

[0062] 作为固化剂, 例如, 可以使用咪唑类、酸酐类、胺类、酰肼类、聚硫醇类、路易斯酸 - 胺配位化合物等。其中, 优选为粘接剂树脂组合物的保存稳定性和粘接剂树脂组合物固化物的耐热性优异的咪唑类。当固化剂为咪唑类时, 例如, 可以列举 2MZ、C11Z、2PZ、

2E4MZ、2P4MZ、1B2MZ、1B2PZ、2MZ-CN、2E4MZ-CN、2PZ-CN、C11Z-CN、2PZ-CNS、C11Z-CNS、2MZ-A、C11Z-A、2E4MZ-A、2P4MHZ、2PHZ、2MA-OK、2PZ-OK(四国化成工业株式会社制,制品名)等,以及使这些咪唑类与环氧树脂加成所得的化合物等。此外,用聚氨酯系、聚酯系高分子物质等包覆这些固化剂而微胶囊化的材料,由于延长了适用期,因此优选。这些物质可以单独使用,或将2种以上混合使用。

[0063] 当焊剂活化剂中的具有缩合多环噁唑骨架的化合物为液状时,和具有缩合多环噁唑骨架的化合物为固体物的情况相比,粘接剂树脂组合物的粘接性提高。因此,例如可以使多个部件彼此良好粘接。具有缩合多环噁唑骨架的化合物,优选在例如40~50℃的温度范围中的任意温度下都为液状。

[0064] 本实施方式中的粘接剂树脂组合物,为了减小粘接剂树脂组合物固化物的平均线膨胀系数,还可以含有无机填料。作为无机填料的材料,没有特别限定,例如,可以列举玻璃、二氧化硅(silica)、氧化铝(alumina)、氧化钛(titania)、氧化镁(magnesia)、碳黑、云母、硫酸钡等。这些填料可以单独使用,或者将2种以上混合使用。此外,无机填料的材料,还可以是含有2种以上金属氧化物的复合氧化物(不是将2种以上金属氧化物简单混合所形成的材料,而是金属氧化物彼此之间化学结合而形成无法分离状态的材料),例如,可以是二氧化硅和氧化钛、二氧化硅和氧化铝、氧化硼和氧化铝、二氧化硅和氧化铝和氧化镁等所形成的复合氧化物。此外,在进行倒装芯片连接时,为了防止无机填料被捕捉到对向电极间而阻碍电连接,无机填料的平均粒径优选为10μm以下。进一步,为了调整粘接剂树脂组合物的粘度或粘接剂树脂组合物的固化物物性,还可以将2种以上平均粒径不同的无机填料组合使用。

[0065] 进一步,本实施方式的粘接剂树脂组合物,还可以配合固化促进剂、硅烷偶联剂、钛偶联剂、抗氧剂、流平剂、离子捕捉剂等添加剂。这些添加剂可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。对于配合量,调整至能够表现出各添加剂的效果即可。

[0066] 例如,在通过加热熔融焊锡而进行连接时,焊剂活化剂优选在加热时不分解和挥发,而残留在粘接剂树脂组合物中。也就是说,焊剂活化剂通过TGA(Thermal Gravimetry Analysis)法测定的热重量变化率为0%(残存重量为0)时的最低温度优选为比焊锡的熔融温度高。此外,在使用常温下为固体状的物质作为焊剂活化剂时,希望焊剂活化剂的熔融温度或软化点温度比焊锡的熔融温度低。也就是说,为了均匀地除去焊锡表面的氧化膜,希望在焊锡的熔融温度下,焊剂活化剂以液体形式存在。

[0067] (粘接糊)

[0068] 本实施方式中的粘接糊,含有本实施方式的粘接剂树脂组合物。而且,粘接剂树脂组合物中的环氧树脂和固化剂为液状。本实施方式的粘接糊显示出良好的焊剂活性,同时容易确保其保存稳定性。

[0069] (粘接膜)

[0070] 本实施方式中的粘接膜6a(参照图2),含有本实施方式的粘接剂树脂组合物和热塑性树脂。本实施方式的粘接膜6a显示出良好的焊剂活性,同时容易确保其保存稳定性。

[0071] 作为热塑性树脂,可以列举苯氧基树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚碳化二亚胺树脂、酚树脂、氰酸酯树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚乙烯树脂、聚醚砜树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸橡胶等。其中优选为耐热性和成膜性优异的

苯氧基树脂、聚酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、聚碳化二亚胺树脂等，更优选苯氧基树脂、聚酰亚胺树脂。此外，特别优选分子内具有芴骨架的苯氧基树脂。该苯氧基树脂的玻璃化温度约为90℃，比其它苯氧基树脂（约为60℃）高，因此提高了粘接膜的玻璃化温度。因此，可以期待耐热性的提高。热塑性树脂的重均分子量优选为大于5000，更优选为10000以上，并进一步优选为20000以上。当重均分子量为5000以下时，存在有成膜能力下降的情况。另外，重均分子量是使用GPC(Gel Permeation Chromatography)，并由聚苯乙烯换算所测定的值。此外，这些热塑性树脂可以单独使用，或作为2种以上的混合物或共聚物使用。

[0072] 热塑性树脂的配含量，相对于热塑性树脂和环氧树脂的总量100质量份，优选为5～50质量份，更优选为5～40质量份，特别优选为10～35质量份。当该配含量不到5质量份时，存在有难以成膜的倾向，而当其超过50质量份时，存在有粘度变高，产生连接不良的可能性变高的倾向。

[0073] 环氧树脂的配含量，相对于热塑性树脂和环氧树脂的总量100质量份，优选为10～90质量份，更优选为15～90质量份，特别优选为20～80质量份。当该配含量不到10质量份时，存在有固化物的耐热性下降的倾向，而当其超过90质量份时，存在有成膜性下降的倾向。

[0074] 固化剂的配含量，根据固化剂的种类不同而不同，当固化剂为咪唑类时，相对于环氧树脂100质量份，优选为0.1～20质量份，更优选为1～10质量份。当该配含量不到0.1质量份时，固化不充分，而当其超过20质量份时，存在有固化物的耐热性下降的倾向。

[0075] 具有缩合多环噁嗪骨架的化合物的配含量，相对于热塑性树脂和环氧树脂的总量100质量份，优选为0.5～20质量份，更优选为0.5～15质量份，特别优选为1～10质量份。当该配含量不到0.5质量份时，存在有无法充分发挥焊剂活性的倾向，而当其超过20质量份时，存在有成膜性下降或固化物的耐热性下降的倾向。另外，具有缩合多环噁嗪骨架的化合物的种类和最佳配含量，不仅要考虑有无焊剂活性，还优选考虑成膜性、制造膜时的操作性（清漆的粘度变化等）、膜的处理性（粘性、冲切或切割等的加工性等）等进行设定。

[0076] 无机填料的配含量，相对于热塑性树脂和环氧树脂的总量100质量份，优选为200质量份以下，更优选为150质量份以下。当该配含量超过200质量份时，存在有粘接剂树脂组合物的粘度变高，导致连接不良的可能性变高，以及，粘接膜的挠性下降而导致变脆的倾向。

[0077] 本实施方式的粘接膜6a的未固化状态的粘度，在150℃时优选为100Pa·s以下，更优选为50Pa·s以下，进一步优选为30Pa·s以下。当粘度高于100Pa·s时，存在有阻碍熔融金属润湿扩展，产生连接不良的可能性变高的倾向。关于粘度，可以使用剪切粘弹性测定装置（例如，TA仪器公司制ARES），将粘接膜6a夹在直径为8～25mm的平行圆板间，并在规定的温度下，在频率为1～10Hz的条件下进行测定。粘度测定可以全自动地进行。此外，还可以使用在将冲切为圆形的粘接膜6a夹在玻璃板之间，并在规定的温度、规定的压力下加压规定的时间，并由加压前后粘接膜6a（树脂）的厚度变化来计算粘度的方法。也就是说，可以通过下式（1）（涉及平行板间的单轴压缩流动的希雷（ヒーリー）公式）算出。

[0078] [数1]

$$[0079] \eta = \frac{8\pi F t Z^4 Z_0^4}{3V^2 (Z_0^4 - Z^4)} \quad \text{式 (1)}$$

[0080]  $\eta$  :粘度 (Pa · s)

[0081] F :荷重 (N)

[0082] t :加压时间 (s)

[0083] Z :加压后的树脂厚度 (m)

[0084]  $Z_0$  :加压前的树脂厚度 (m)

[0085] V :树脂的体积 ( $m^3$ )

[0086] 本实施方式的粘接膜 6a 在 260°C 时的凝胶化时间优选为 1 ~ 60 秒钟, 更优选为 3 ~ 40 秒钟, 进一步优选为 5 ~ 30 秒钟。当凝胶化时间短于 1 秒钟时, 焊锡等在熔融前就固化了, 存在有产生连接不良的可能性变高的倾向, 而当其多于 60 秒钟时, 存在有生产性下降, 或固化不充分而导致可靠性下降的倾向。另外, 凝胶化时间, 是指将粘接膜 6a 放置在设定为 260°C 的热板上, 用刮刀等进行搅拌, 直到无法搅拌的时间。

[0087] 本实施方式的粘接膜 6a, 例如, 可以如下制造。首先, 在甲苯、乙酸乙酯、甲乙酮等有机溶剂中, 混合热塑性树脂、环氧树脂、固化剂、无机填料、本实施方式的焊剂活化剂以及其它添加剂, 制作清漆。接着, 使用刮刀涂布器或辊涂机将该清漆涂布在实施了脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂等所形成的膜基材上, 然后干燥除去有机溶剂。由此, 可以在膜基材上形成本实施方式的粘接膜 6a。

[0088] (半导体装置)

[0089] 图 1 是模式表示实施方式中半导体装置的一个例子的截面图。图 1 所示的半导体装置 10 具有电路基板 21、半导体元件 22、配置在电路基板 21 和半导体元件 22 之间的粘接层 6。粘接层 6 粘接电路基板 21 和半导体元件 22, 同时, 其由本实施方式的粘接剂树脂组合物的固化物形成。粘接层 6 也可以由本实施方式的粘接膜 6a 或粘接糊的固化物形成。

[0090] 电路基板 21 具有内插板 (interposer) 等基板 7 和设置在基板 7 一面的配线 4 (第 1 金属电极)。在基板 7 的另一面上, 可以依次设置电极焊盘 2 以及焊球 1。电路基板 21 也可以是半导体芯片。基板 7 例如由玻璃环氧树脂、聚酰亚胺、聚酯、陶瓷等绝缘材料形成。配线 4 例如由铜等金属材料形成。配线 4 可以通过在基板 7 上形成金属层, 蚀刻除去金属层中不需要的位置而形成图案。此外, 配线 4 还可以通过在基板 7 上进行镀铜等而形成图案, 也可以在基板 7 上印刷导电性物质而形成图案。在配线 4 的表面上, 可以形成由低熔点焊锡、高熔点焊锡、锡、铟、金、镍、银、铜、钯等所构成的金属层。该金属层可以仅由单一的成分构成, 也可以由多种成分构成。此外, 还可以形成多个金属层叠层的结构。

[0091] 半导体元件 22 具有半导体芯片 5 以及与半导体芯片 5 电连接的凸块 3 (第 2 金属电极)。凸块 3 和配线 4 电连接。作为半导体芯片 5 的构成材料, 没有特别限定, 可以使用硅、锗等元素半导体、砷化镓、磷化铟等化合物半导体等各种半导体。凸块 3 是导电性的突起。作为凸块 3 的材质, 可以列举低熔点焊锡、高熔点焊锡、锡、铟、金、银、铜等。凸块 3 可以仅由单一的成分构成, 也可以由多种成分构成。此外, 凸块 3 还可以具有包含由这些成分所形成的金属层的叠层结构。另外, 半导体元件 22 也可以不具有凸块 3, 电路基板 21 也可以在配线 4 上具有凸块 3。

[0092] 在本实施方式的半导体装置 10 中，电路基板 21 的配线 4 和半导体元件 22 的凸块 3 进行金属接合。半导体装置 10 由于具有由本实施方式的粘接剂树脂组合物的固化物所形成的粘接层 6，因此可以提高电路基板 21 的配线 4 和半导体元件 22 的凸块 3 的电连接可靠性。此外，可以提高相邻配线 4 间以及相邻凸块 3 间的电绝缘可靠性。

[0093] 图 2 是模式表示实施方式中半导体装置的制造方法的一个例子的工序截面图。作为一个例子，对于图 1 所示的半导体装置 10 的制造方法进行说明。首先，如图 2(a) 所示，通过在基板 7 上形成配线 4 而制备电路基板 21。接着，如图 2(b) 所示，在电路基板 21 上粘附本实施方式的粘接膜 6a，以覆盖配线 4。该粘附可以通过热压机、辊式层压机、真空层压机等进行。粘接膜 6a 的供给量优选由粘附面积和粘接膜 6a 的厚度来设定。在将粘接膜 6a 粘附在电路基板 21 上时的粘接膜 6a 的供给量，由半导体芯片 5 的尺寸、凸块 3 的高度等进行规定，由粘接膜 6a 的面接和厚度很容易进行控制。

[0094] 然后，如图 2(c) 所示，将粘附了粘接膜 6a 的电路基板 21 放置在倒装芯片接合器等连接装置的平台 20 上。此外，将半导体元件 22 安装在连接装置的连接头 17 上。由此，使粘接膜 6a 介于电路基板 21 的配线 4 和半导体元件 22 的凸块 3 之间。另外，还可以使用本实施方式的粘接剂树脂组合物或粘接糊，代替粘接膜 6a。此外，粘接膜 6a 也可以粘附在半导体芯片 5 上，还可以在将粘接膜 6a 粘附在半导体晶片上后，通过切割使其单片化来制作粘附了粘接膜 6a 的半导体芯片 5。

[0095] 接着，如图 2(d) 所示，使用倒装芯片连接器等连接装置，并通过加热加压使粘接膜 6a 固化。由此，在粘接电路基板 21 和半导体元件 22 的同时，电连接电路基板 21 的配线 4 和半导体元件 22 的凸块 3。例如，首先，使电路基板 21 和半导体元件 22 位置重合。接着，一边在凸块 3 的熔点（例如，焊锡的熔点）以上的温度下加热电路基板 21 和半导体元件 22，一边进行挤压。由此，在连接电路基板 21 和半导体元件 22 的同时，通过熔融的粘接膜 6a 密封填充电路基板 21 和半导体元件 22 间的空隙。这时，通过粘接膜 6a 的焊剂活性，还原除去凸块 3 表面的氧化膜，使凸块 3 熔融，并使配线 4 和凸块 3 进行金属接合。粘接膜 6a 固化而形成粘接层 6。如此所述，制造半导体装置 10。

[0096] 此外，如下所述，也可以将配线 4 和凸块 3 进行金属接合。首先，使电路基板 21 和半导体元件 22 位置重合。接着，一边在凸块 3 不熔融的温度下加热电路基板 21 和半导体元件 22，一边进行挤压。由此，使粘接膜 6a 熔融，除去配线 4 和凸块 3 间的粘接膜 6a，同时密封填充电路基板 21 和半导体元件 22 间的空隙。这时，电路基板 21 和半导体元件 22 被临时固定。然后，然后通过在回流炉中进行加热处理，使凸块 3 熔融，连接电路基板 21 和半导体芯片 22。

[0097] 进一步，为了提高连接可靠性，可以使用加热烘箱等加热处理半导体装置 10，使粘接膜 6a 的固化进一步进行。

[0098] 本实施方式的半导体装置的制造方法，由于使用了粘接膜 6a，因此可以提高电路基板 21 和半导体元件 22 的电连接可靠性。由此，提高了半导体装置 10 的生产性。

[0099] 在使用粘接膜 6a 连接半导体元件 22 和电路基板 21 时，可以将切割为单片的粘接膜 6a 粘附在电路基板 21 上，也可以将其粘附在半导体元件 22 的形成了凸块 3 的面上。此外，可以在将电路基板 21 单片化之前，多个基板连在一起的状态下，将粘接膜 6a 粘附在多个基板 21 的整体上，并在连接半导体元件 22 后，进行单片化。此外，还可以将粘接膜 6a 粘

附在单片化为半导体元件 22 前的半导体晶片上，并通过切割将其单片化为半导体元件 22。在将粘接膜 6a 粘附在电路基板 21 或半导体元件 22 上之后进行单片化的方法中，粘接膜 6a 的透光率优选为相对于 555nm 的光为 10% 以上。这时，可以使用透过粘接膜 6a 的波长为 555nm 的光，确认单片化的位置标记、或用于进行电路基板 21 和半导体元件 22 位置重合的位置重合标记。

[0100] 此外，在粘接膜 6a 含有无机填料时，可以通过使无机填料的折射率和粘接膜 6a 中的树脂的折射率大致相同，从而实现前述透光率。例如，在使用环氧树脂作为树脂时，相对于环氧树脂的折射率约 1.6，无机填料的折射率优选为 1.5 ~ 1.7。作为显示出这种折射率的无机填料，可以列举由硫酸钡、氧化镁、二氧化硅和氧化钛形成的复合氧化物、由二氧化硅和氧化铝形成的复合氧化物、由氧化硼和氧化铝形成的复合氧化物、由二氧化硅和氧化铝和氧化镁形成的复合氧化物等。

[0101] 图 3 是模式表示其他实施方式中半导体装置的一个例子的截面图。图 3 所示的半导体装置 30 具有电路基板 31、半导体元件 10a、配置在电路基板 31 和半导体元件 10a 之间的粘接层 12。半导体元件 10a 具有和半导体装置 10 相同的结构。粘接层 12 粘接电路基板 31 和半导体元件 10a，同时，其由本实施方式的粘接剂树脂组合物的固化物形成。粘接层 12 也可以由本实施方式的粘接膜 6a 或粘接糊的固化物形成。

[0102] 电路基板 31 例如是母板。电路基板 31 具有基板 14 和形成在基板 14 内部的内层配线 9。在基板 14 的表面上形成了配线 11(第 1 金属电极)。配线 11 与半导体元件 10a 的焊球 1(第 2 金属电极) 电连接。在基板 14 的表面上形成有通路 15，在通路 15 内形成有导电层 15a。此外，在基板 14 中形成有通孔 13，在通孔 13 内形成有导电层 13a。

[0103] 半导体装置 30 例如是半导体封装体。作为在内插板上搭载了半导体芯片的半导体封装体，例如，可以列举 CSP(芯片尺寸封装) 或 BGA(球栅阵列) 等。此外，作为通过在半导体芯片表面上对半导体芯片的电极部进行再配线，而无需使用内插板就能够在电路基板 31 上搭载半导体芯片的半导体封装体，例如，可以列举被称为晶片级封装体的材料。

[0104] 在本实施方式的半导体装置 30 中，和半导体装置 10 同样，可以提高电路基板 31 和半导体元件 10a 的电连接可靠性。

[0105] 以上，对本发明的优选实施方式进行了详细说明，但本发明并不限于上述实施方式。例如，也可以使用粘接糊或其他粘接剂树脂组合物代替粘接膜来制造半导体装置。

[0106] (实施例)

[0107] 以下，基于制造例、实施例和比较例，更具体地说明本发明，但本发明并不限于以下的实施例。

[0108] <制造例 1 ~ 5>

[0109] 将作为热塑性树脂的 25 质量份苯氧基树脂 FX293(东都化成株式会社制，制品名)、作为环氧树脂的 30 质量份固体多官能环氧树脂 EP1032H60(日本环氧树脂公司制，制品名) 和 45 质量份液状双酚 A 型环氧树脂 EP828(日本环氧树脂公司制，制品名)、作为具有缩合多环恶嗪骨架的化合物(焊剂活化剂)的 5 质量份表 1 所示的化合物、作为球状二氧化硅填料的 100 质量份 SE6050(株式会社 ADMATECHS 制，制品名，平均粒径 2 μm) 在甲苯-乙酸乙酯溶剂中溶解混合，使固体成分浓度为 60 ~ 70%，制成清漆。接着，使用刮刀涂布器将该清漆涂布在隔膜(PET 膜)上，然后在 70℃ 的烘箱中干燥 10 分钟，由此制作厚度为

40～45 μm 的制造例 1～5 的粘接膜。通过热辊层压机将 2 片粘接膜重叠在一起，并调整厚度为 80～90 μm。

[0110] (挥发终了温度的测定)

[0111] 进行表 1 所示的焊剂活化剂的挥发终了温度（热重量变化率为 0% 时的最低温度）的测定。测定使用精工电子公司 (Seiko Instruments Inc) 制的 TG/DTA6300 (制品名)，并在升温速度为 10°C/min，空气流量为 200ml/min，测定温度范围为 30～300°C，样品重量为 5～10mg 的条件下进行。挥发终了温度的测定结果如表 1 所示。

[0112] (焊剂活性评价)

[0113] 按照以下顺序，评价制造例 1～5 的粘接膜的焊剂活性。

[0114] 首先，在切割为 25mm 见方的两面贴有铜箔的玻璃环氧基板 (MCL-E-679F，日立化成工业株式会社制，制品名，厚度为 0.3mm，经过了脱脂和酸洗处理) 的铜箔上，粘附切割为 10mm 见方的制造例 1～5 的粘接膜。剥离隔膜，然后在粘接膜上配置 5 个焊球 (M705 (Sn-3Ag-0.5Cu)，千住金属工业株式会社制，制品名，球直径为 0.4mm，熔点为 217～220°C)。进一步，在焊球上设置覆盖玻璃 (尺寸为 18mm 见方，厚度为 0.17mm)，制作评价用样品。对于各粘接膜，各制作 2 个评价用样品进行评价。

[0115] 将该评价用样品在加热至 160°C 的热板上放置 30 秒钟，继续在加热至 260°C 的热板上放置 30 秒钟，再返回至室温 (25°C)。然后，将评价用样品浸渍在甲乙酮中，溶解除去粘接膜，测定残留在玻璃环氧基板表面上的焊球数量和直径。焊球的残存数，是计量 10 个中的残存个数。焊锡润湿扩展率根据下式 (2) 算出。

[0116] 焊锡润湿扩展率 (%) = (残留在基板表面上的焊球直径 - 初期焊球直径) / 初期焊球直径 × 100  
式 (2)

[0117] 进一步，对玻璃环氧基板表面上残留的焊球实施剪切试验。将在焊球与铜箔的界面上产生断裂的情况记作 A 型，将焊球本体破损的情况记作 B 型，B 型为合格。这里，剪切试验是使用 DAGE 公司制的接合测试仪系列 4000 (制品名)，并在室温 (25°C) 下，剪切高度为 50 μm，剪切速度为 100 μm/s 的条件下进行。焊剂活性评价的结果 (焊球的残存数，焊锡润湿扩展率，剪切试验结果) 示于表 1。

[0118] [表 1]

[0119]

|      | 焊剂活化剂                                                           | 焊剂活化<br>剂的性状           | 焊剂活化剂<br>的挥发终了<br>温度 (℃) | 焊球残<br>存数<br>(个) | 焊锡润湿<br>扩展率<br>(%) | 剪切试<br>验结果      |
|------|-----------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------|------------------|--------------------|-----------------|
| 制造例1 | 化合物名：结构式 (VIII)<br><br>制品名：RLV100<br><br>制造商：Air Water Chemical | 液状                     | >300                     | 9                | 78                 | B               |
| 制造例2 | 化合物名：结构式 (XV)<br><br>制品名：苯并噁嗪F-a型<br><br>制造商：四国化成工业             | 固体状<br><br>软化点：<br>30℃ | >300                     | 9                | 78                 | B               |
| 制造例3 | 化合物名：结构式 (XVIII)<br><br>制品名：苯并噁嗪P-d型<br><br>制造商：四国化成工业          | 固体状<br><br>软化点：<br>75℃ | >300                     | 9                | 81                 | B               |
| 制造例4 | 无                                                               | -                      | -                        | 3                | 60                 | A和B<br>混合存<br>在 |
| 制造例5 | 化合物名：2,5-二羟基苯甲酸<br><br>制品名：龙胆酸<br><br>制造商：绿化学                   | 固体状<br><br>熔点：205<br>℃ | >300                     | 10               | 73                 | B               |

[0120] 如表1所示，在制造例4中，虽然可以观察到被认为是起因于苯氧基树脂或环氧树脂中所存在的醇羟基的焊剂活性，但其效果并不充分。如制造例1～3所示，通过使用具有缩合多环噁嗪骨架的化合物，和制造例4相比，焊球残存率以及焊锡润湿扩展率提高了。此外，在制造例1～3中，在剪切试验中，焊球本体破损(B型)，并且显示出了和作为有机酸的2,5-二羟基苯甲酸同样的焊剂活性。

[0121] <实施例1～3和比较例1、2>

[0122] 将作为热塑性树脂的25质量份苯氧基树脂FX293(东都化成株式会社制，制品名)、作为环氧树脂的30质量份固体多官能环氧树脂EP1032H60(日本环氧树脂公司制，制品名)和45质量份液状双酚A型环氧树脂EP828(日本环氧树脂公司制，制品名)、作为固化剂的3质量份2,4-二羟基甲基-5-苯基咪唑2PHZ(四国化成株式会社制，制品名)、作为具有缩合多环噁嗪骨架的化合物(焊剂活化剂)的5质量份的表2所示的化合物、作为球状二氧化硅填料的100质量份SE6050(株式会社ADMATECHS制，制品名)在甲苯-乙酸乙酯溶剂中溶解混合，使固体成分浓度为60～70%，制成清漆。接着，使用刮刀涂布器将该清漆涂布在隔膜(PET膜)上，然后在70℃的烘箱中干燥10分钟，由此制作厚度为40～45μm的实施例1～3和比较例1、2的粘接膜。通过热辊层压机将2片粘接膜重叠在一起，

并调整厚度为 80 ~ 90  $\mu\text{m}$ 。

[0123] < 比较例 3>

[0124] 除了使球状二氧化硅填料的配合量为 220 质量份以外, 和实施例 1 ~ 3 以及比较例 1、2 同样地制作比较例 3 的粘接膜。

[0125] 使用实施例 1 ~ 3 和比较例 1 ~ 3 的粘接膜, 进行以下的测定和评价。

[0126] (凝胶化时间的测定)

[0127] 将剥离了隔膜后的粘接膜配置在 260°C 的热板上, 将用刮刀搅拌至无法搅拌的时间(秒钟)作为凝胶化时间。

[0128] (粘度测定)

[0129] 将冲切为直径 4mm 的圆形的粘接膜粘附在 15mm 见方(厚度为 0.7mm)的玻璃板上。准备如下制备的材料: 剥离隔膜, 然后放置覆盖玻璃(尺寸为 18mm 见方, 厚度为 0.17mm)以覆盖粘接膜。将该材料配置在倒装芯片接合器 FCB3(松下生产科技株式会社制, 制品名)上, 并在机头温度为 185°C、平台温度为 50°C、荷重为 12.6N、加压时间为 1 秒钟(至温度为 150°C)的条件下进行加热、加压。在假设粘接膜体积为一定时, 式(3)的关系成立。用显微镜测定加压后的粘接膜半径, 并根据前述式(1), 算出 150°C 时的粘度(Pa · s)。

$$[0130] \quad Z/Z_0 = (r_0/r)^2 \quad \text{式 (3)}$$

[0131]  $Z_0$ : 加压前的粘接膜厚度

[0132]  $Z$ : 加压后的粘接膜厚度

[0133]  $r_0$ : 加压前的粘接膜半径(由于以直径 4mm 进行冲切, 因此为 2mm)

[0134]  $r$ : 加压后的粘接膜半径

[0135] (储能模量和玻璃化温度( $T_g$ )的测定)

[0136] 制备将在 200°C 加热处理了 1 小时的粘接膜切割为 5.0mm × 45mm 尺寸而成的材料。使用精工电子公司制的 DMS6100(制品名), 在夹盘间距为 20mm、频率为 1Hz、测定温度范围为 20 ~ 300°C、升温速度为 5.0°C/min 的条件下, 进行储能模量、损耗模量以及  $\tan \delta$  的测定。由测定结果, 读取 40°C 时的储能模量(GPa)和玻璃化温度(°C)。另外, 将玻璃化温度作为  $\tan \delta$  的峰值温度。

[0137] (平均线膨胀系数的测定)

[0138] 准备将在 200°C 加热处理了 1 小时的粘接膜切割为 3.0mm × 25mm 尺寸而成的材料。使用精工电子公司制的 TMA/SS6000(制品名), 在夹盘间距为 15mm、测定温度范围为 20 ~ 300°C、升温速度为 5°C/min、相对于粘接膜的截面积为 0.5MPa 的拉伸荷重的条件下进行测定。算出 40 ~ 100°C 温度范围内的平均线膨胀系数(/°C)。

[0139] (焊锡接合性评价)

[0140] 在铜配线表面上形成了支撑焊锡层(Sn-3.0Ag-0.5Cu)的印刷基板 JKITTYPE III(日立超 LSI 系统公司制, 制品名)的芯片搭载区域上, 在 80°C、5 秒钟、荷重为 50N 的条件下粘附切割为 10mm 见方的粘接膜。然后, 剥离隔膜, 使用倒装芯片接合器 FCB3(松下生产科技株式会社制, 制品名), 连接形成了高熔点焊锡凸块(95Pb-5Sn)的芯片 Phase2E175(日立超 LSI 系统公司制, 制品名, 尺寸为 10mm 见方, 厚度为 550  $\mu\text{m}$ , 凸块数为 832, 凸块间距为 175  $\mu\text{m}$ )和印刷基板。具体来说, 首先进行芯片 Phase2E175 和印刷基板的位置重合, 并一边以 5N 的荷重进行加压, 一边在 180°C 加热 5 ~ 30 秒钟, 然后, 一边以 5N 的荷重进行加压, 一

边在 230 ~ 280°C 加热 5 秒钟。接着，在 165°C 的烘箱中进行 2 小时加热处理，制作连接样品。

[0141] 接着，进行制作的连接样品的导通检查。能够导通的样品为合格。对于能够导通的样品，观察高熔点焊锡凸块和支撑焊锡层的连接部的截面。高熔点焊锡凸块和支撑焊锡层均匀润湿并接合的样品为合格，未均匀润湿以及接合的样品为不合格。

[0142] (耐湿可靠性评价)

[0143] 将上述连接样品在设定为温度 130°C、相对湿度 85% 的试验槽内放置 100 小时。然后，进行导通检查。与放置前的连接电阻进行比较，电阻变化率为 ±10% 以内的样品为合格。另外，对于在焊锡接合性评价的截面观察中为不合格的样品，没有进行耐湿可靠性评价。

[0144] (绝缘可靠性评价)

[0145] 在具有以配线宽 20 μm、配线间距 40 μm 形成的铜配线所形成的梳型图案的聚酰亚胺基板上，在 80°C、5 秒钟、荷重 100N 的条件下粘附粘接膜，以覆盖梳型图案。剥离隔膜，然后在 165°C 的烘箱中进行 2 小时加热处理，制作评价用样品。

[0146] 在梳型图案间施加 5V 的直流电压，同时将评价用样品在设定至温度 130°C、相对湿度 85% 的试验槽内放置 100 小时。使用 IMV 社制的 migration testerMIG-8600 (制品名)，连续测定试验槽内的评价用样品的绝缘电阻。在 100 小时的测定中保持  $10^6 \Omega$  以上绝缘电阻的评价用样品为合格。另外，对于在焊锡接合性评价的截面观察中为不合格的样品，没有进行绝缘可靠性评价。

[0147] 当上述焊锡接合性、耐湿可靠性和绝缘可靠性全部合格时，综合判定为合格。在其他情况下，综合判定为不合格。

[0148] 测定结果和评价结果示于表 2 和表 3.

[0149] [表 2]

[0150]

|      | 焊剂活化剂                            | 凝胶化时间<br>(秒) | 粘度<br>(Pa · s) | Tg<br>(°C) | 储能模量<br>(GPa) |
|------|----------------------------------|--------------|----------------|------------|---------------|
| 实施例1 | 化合物名：结构式 (VIII)<br>制品名：RLV100    | 7            | 10             | 212        | 6.5           |
| 实施例2 | 化合物名：结构式 (XV)<br>制品名：苯并噁嗪F-a型    | 7            | 11             | 221        | 6.4           |
| 实施例3 | 化合物名：结构式 (XVIII)<br>制品名：苯并噁嗪P-d型 | 7            | 15             | 219        | 6.7           |
| 比较例1 | 无                                | 13           | 11             | 196        | 7.4           |
| 比较例2 | 化合物名：2,5-二羟基苯甲酸                  | 8            | 15             | 186        | 8.0           |
| 比较例3 | 化合物名：2,5-二羟基苯甲酸                  | 8            | 55             | 205        | 11.1          |

[0151] [表 3]

[0152]

|      | 平均线膨胀系数<br>( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) | 焊锡接合性 |      | 耐湿<br>可靠性 | 绝缘<br>可靠性 | 综合判定 |
|------|--------------------------------------------------|-------|------|-----------|-----------|------|
|      |                                                  | 导通检查  | 截面观察 |           |           |      |
| 实施例1 | 54                                               | ○     | ○    | ○         | ○         | ○    |
| 实施例2 | 54                                               | ○     | ○    | ○         | ○         | ○    |
| 实施例3 | 53                                               | ○     | ○    | ○         | ○         | ○    |
| 比较例1 | 48                                               | ○     | ×    | -         | -         | ×    |
| 比较例2 | 47                                               | ○     | ○    | ○         | 在80小时时NG  | ×    |
| 比较例3 | 33                                               | ○     | ×    | -         | -         | ×    |

[0153] 表 3 中的○表示“合格”，×表示“不合格”。如表 2 和表 3 所示，添加了焊剂活化剂的实施例 1 ~ 3，和未添加焊剂活化剂的比较例 1 相比，没有降低粘接膜的物性。由表 3 所示的结果可知，实施例 1 ~ 3 显示出了良好的焊锡接合性、耐湿可靠性和绝缘可靠性。虽然比较例 2 的焊锡接合性良好，但是在绝缘可靠性评价中，产生了不良。在比较例 3 中，截面观察的结果是高熔点焊锡凸块和支撑焊锡层未均匀润湿。可以认为由于粘接膜的粘度高，因此阻碍了熔融焊锡的润湿扩展。

[0154] 如上所述，实施例 1 ~ 3 的粘接膜显示出良好的焊剂活性。而且，通过使用实施例 1 ~ 3 的粘接膜，容易进行金属接合，因此提高了电连接可靠性。

[0155] 符号说明

[0156] 6a... 粘接膜、6,12... 粘接层、10,30... 半导体装置、21,31... 电路基板、22,10a... 半导体元件。

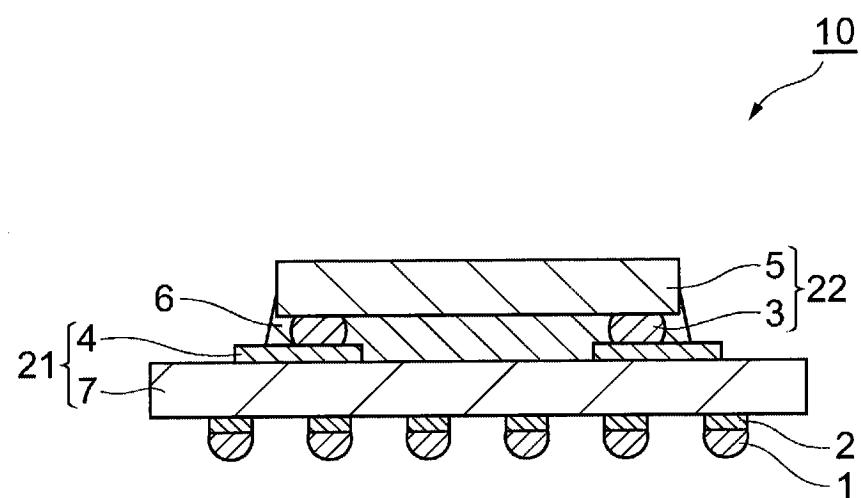


图 1

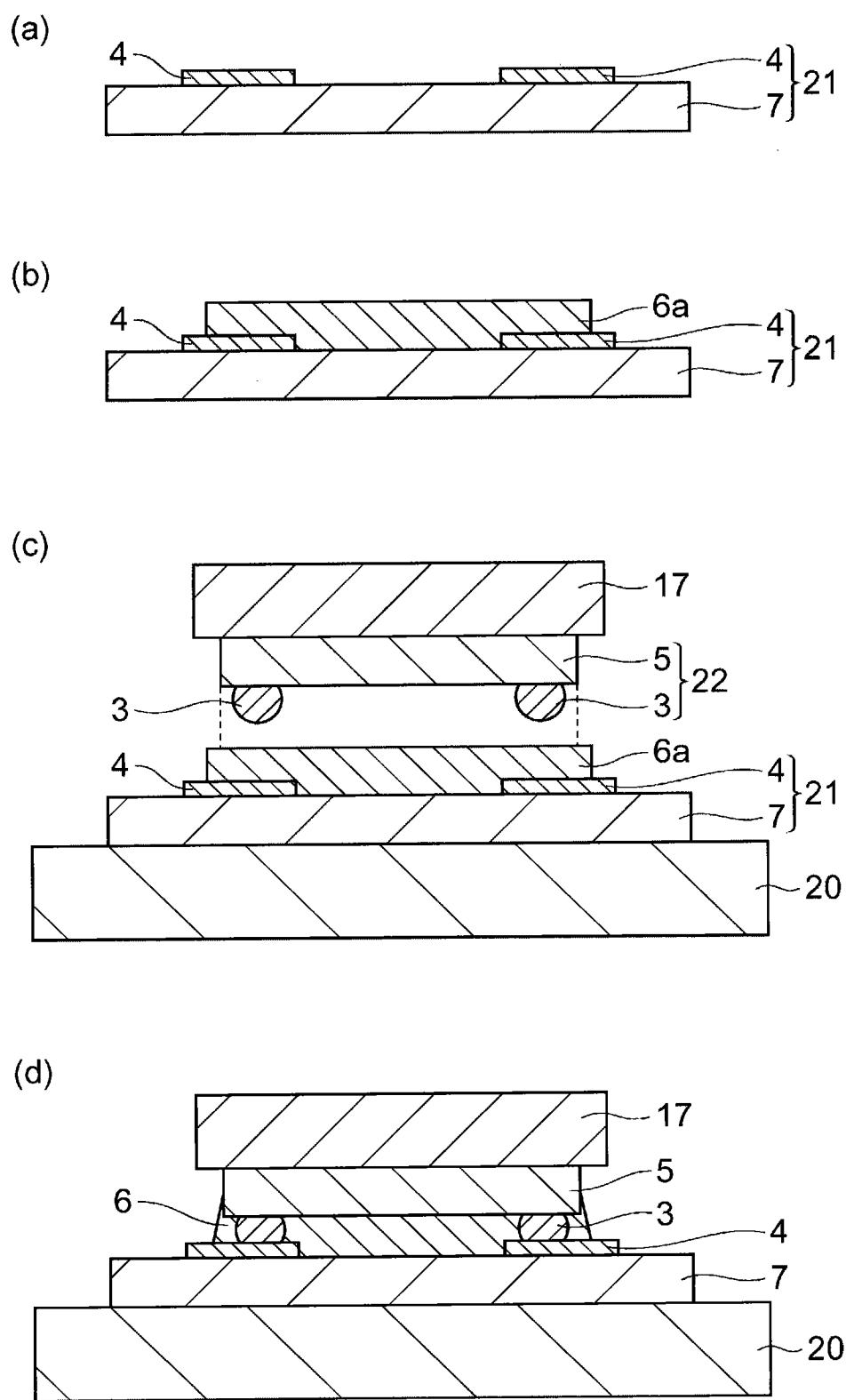


图 2

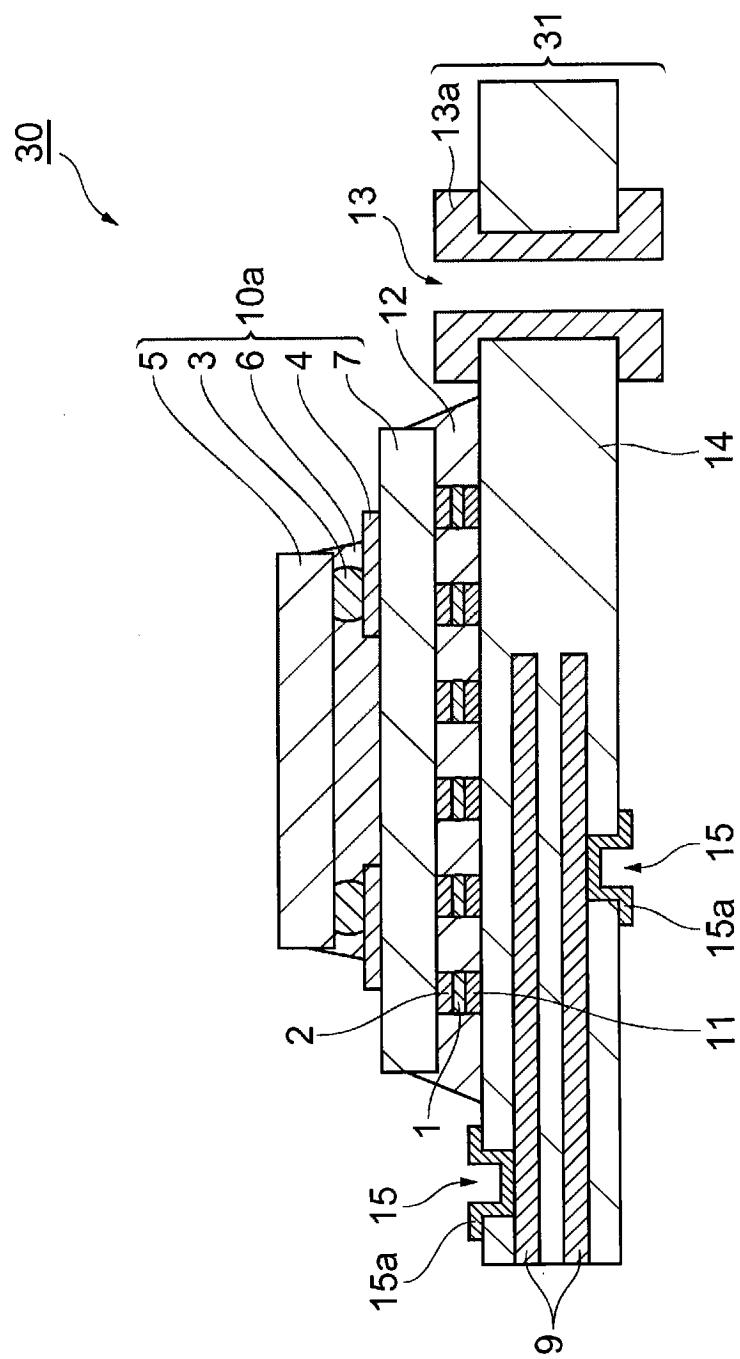


图 3