

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09J163/00

C09J 7/00 H01L 21/52

//H01L23/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01805118.9

[43] 公开日 2003 年 3 月 5 日

[11] 公开号 CN 1400993A

[22] 申请日 2001.2.15 [21] 申请号 01805118.9

[30] 优先权

[32] 2000. 2. 15 [33] JP [31] 41346/2000

[32] 2000. 11. 16 [33] JP [31] 349737/2000

[32] 2000. 11. 16 [33] JP [31] 349739/2000

[86] 国际申请 PCT/JP01/01065 2001.2.15

[87] 国际公布 WO01/60938 日 2001.8.23

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.15

[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 稻田禎一 住谷圭二 富山健男

岩仓哲郎 川上广幸 铃木雅雄

松崎隆行 细川羊一 畠山惠一

岛田靖 田中裕子 栗谷弘之

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 汪惠民

权利要求书 5 页 说明书 48 页 附图 1 页

[54] 发明名称 粘接剂组合物及其制造方法、使用它的粘接薄膜、半导体装载用基板及半导体装置

[57] 摘要

一种粘接剂组合物及其制造方法，该组合物由环氧树脂(a)、固化剂(b)、以及与环氧树脂为非相溶的高分子化合物(c)所组成，必要时还包括填充剂(d)或/和固化促进剂(e)；其制造方法为：先混合环氧树脂(a)以及固化剂(b)与填充剂(d)，再混合与环氧树脂系为非相溶的高分子化合物(c)于该混合物。本发明还涉及将上述粘接剂组合物制成薄膜状而形成的粘接薄膜、于电路基板的芯片装载面设置有该粘接薄膜的半导体装载用基板、以及使用该粘接薄膜或半导体装载用基板的半导体装置。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种粘接剂组合物，其特征在于它含有：

5 环氧树脂 (a)、
 固化剂 (b) 以及
 与环氧树脂为非相溶性的高分子化合物 (c)。

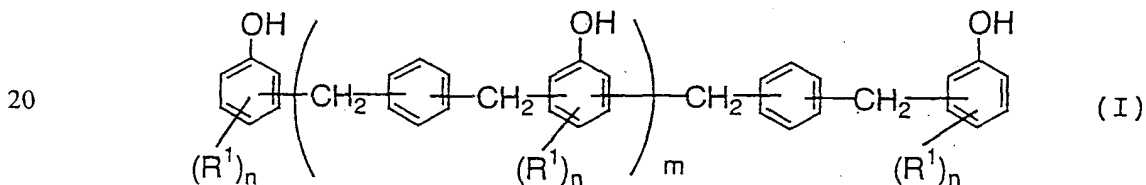
2. 如权利要求 1 所述的粘接剂组合物，其特征在于以环氧树脂 (a) 与固化剂 (b) 的合计重量为 A，以与环氧树脂为非相溶性的高分子化合物 (c) 的重量为 B 时，其比值 A: B 为 0.24—1.0。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的粘接剂组合物，其特征在于环氧树脂 (a) 为以环球式测定的软化点在 50℃ 以上的固态环氧树脂。

4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的粘接剂组合物，其特征在于环氧树脂 (a) 不具有变异原性。

15 5. 如权利要求 1 至 4 项中任一项所述的粘接剂组合物，其特征在于固化剂 (b) 为羟基当量在 150 克 / 当量以上的酚醛树脂。

6. 如权利要求 5 所述的粘接剂组合物，其特征在于固化剂 (b)，为下述通式 (I) 所示的酚醛树脂，



式中， R_1 各可为相同或不同，表示氢原子、碳原子数 1 至 10 的直链或带支链的烷基、环烷基、芳烷基、链烯基、羟基、芳基、或卤素原子， n 表示 1 至 3 的整数，而 m 表示 0 至 50 的整数。

25 7. 如权利要求 6 所述的粘接剂组合物，其特征在于通式 (I) 所示的酚醛树脂的吸水率在 2 体积% 以下。

8. 如权利要求 1 至 7 中任一项所述的粘接剂组合物，其特征在于与环氧树脂系为非相溶性的高分子化合物 (c) 为含有官能团的丙烯酸共聚物。

9. 如权利要求 6 所述的粘接剂组合物, 其特征在于含有官能团的丙烯酸共聚物为含有环氧基的丙烯酸共聚物。

10. 如权利要求 9 所述的粘接剂组合物, 其特征在于含有环氧基的丙烯酸共聚物中含有 0.5 至 6 重量%作为其聚合单体的缩水甘油基丙烯酸酯
5 或缩水甘油基甲基丙烯酸酯。

11. 如权利要求 8 至 10 中任一项所述的粘接剂组合物, 其特征在于含有官能团丙烯酸共聚物的重均分子量在 10 万以上。

12. 如权利要求 8 至 11 项中任一所述的粘接剂组合物, 其特征在于含有官能团的丙烯酸共聚物的玻璃化转变温度在 -50°C 至 30°C 范围内。

10 13. 如权利要求 8 至 12 中任一项所述的粘接剂组合物, 其特征在于还含有填充剂 (d)。

14. 如权利要求 13 所述的粘接剂组合物, 其特征在于填充剂 (d) 具有 0.005 微米至 0.1 微米的平均粒径。

15 15. 如权利要求 13 或 14 所述的粘接剂组合物, 其特征在于填充剂 (d) 为二氧化硅。

16. 如权利要求 13 至 15 中任一项所述的粘接剂组合物, 其特征在于填充剂 (d) 的表面覆盖有有机物。

17. 如权利要求 13 至 16 中任一项所述的粘接剂组合物, 其特征在于填充剂 (d) 的与水的接触角为 0 度至 100 度。

20 18. 如权利要求 13 至 17 中任一项所述的粘接剂组合物, 其特征在于高分子化合物 (c) 为含有 1.5 至 2.5 重量%的缩水甘油基丙烯酸酯或缩水甘油基甲基丙烯酸酯且重均分子量在 10 万以上的含有环氧基的丙烯酸共聚物, 并且相对于树脂 100 体积份, 平均粒径为 0.010 微米至 0.1 微米的无机填充剂 (d) 占 1 至 50 体积份。

25 19. 如权利要求 1 至 18 中任一项所述的粘接剂组合物, 其特征在于还含有固化促进剂 (e)。

20. 如权利要求 19 所述的粘接剂组合物, 其特征在于的固化促进剂 (e) 为咪唑化合物。

30 21. 一种粘接剂组合物, 其特征为, 于经固化阶段的截面中, 其成分分离成二相。

22. 如权利要求 21 所述的粘接剂组合物, 其特征在于二相系由海相及岛相所构成, 岛相的外周长度 S , 相对于截面积 V 具有下述式 (1)

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

5

所示的关系。

23. 一种粘接剂组合物, 其特征为可提供在 240°C 时的储存弹性率为 1 至 20MPa 的固化物。

24. 一种粘接剂组合物, 其特征为, 在经固化后的阶段, 具有平均孔径为 0.01 微米至 2 微米的空孔, 且空孔的体积含量为 0.1—20 体积%。

10

25. 如权利要求 1 至 20 中任一项所述的粘接剂组合物, 其特征在于满足下述 (i) 至 (iii) 中的至少一个条件:

(i) 在经固化后的阶段的截面中, 成分分离成二相;

(ii) 可提供在 240°C 的储存弹性率为 1 至 20 MPa 的固化物;

15

(iii) 于经固化后的阶段中, 具有平均孔径为 0.1 微米至 2 微米的空孔, 且空孔的体积含量为 0.1 至 20 体积%。

26. 一种粘接剂组合物的制造方法, 其特征为在将环氧树脂 (a) 以及固化剂 (b) 及填充剂 (d) 混合之后, 将环氧树脂非相溶性高分子化合物 (c) 混合于以上这些混合物。

20

27. 一种粘接薄膜, 其特征为, 是将权利要求 1 至 25 中任一项所述的粘接剂组合物形成薄膜状而成。

28. 如权利要求 27 所述的粘接薄膜, 其特征在于满足下述 (i) 至 (iii) 中的至少一个条件:

(i) 在经固化后的阶段的截面中, 成分分离成二相;

25

(ii) 可提供在 240°C 的储存弹性率为 1 至 20 MPa 的固化物;

(iii) 于经固化后的阶段中, 具有平均孔径为 0.01 微米至 2 微米的空孔, 且空孔的体积含量在 0.1 至 20 体积%。

29. 一种粘接薄膜, 其特征在于由粘接剂组合物与聚酰亚胺薄膜的层合固化物组成, 该层合固化物于 240°C 测定的剥离强度为 50N/m 以上。

30

30. 一种粘接薄膜, 其特征在于对粘接剂组合物与聚酰亚胺薄膜的层

合固化物进行吸湿处理后，于 260℃经热处理 120 秒时，层合固化物中没有发生直径 2 毫米以上的剥离。

31. 一种粘接薄膜，其特征为，具有平均孔径为 0.01 至 2 微米的空孔，并且空孔的体积含量在 0.1 至 20 体积%。

5 32. 一种粘接薄膜，其特征为，流动减少量在 60℃、72 小时后为 50%以下。

33. 一种粘接薄膜，其特征为，于经固化后的阶段的截面中，其成分分离成二相。

10 34. 如权利要求 33 所述的粘接薄膜，其特征在于二相系由海相及岛相所构成，岛相的外周长度 S，相对于截面积 V 具有下述式 (1)

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

所示的关系。

15 35. 如权利要求 33 或 34 所述的粘接薄膜，是由含有环氧树脂 (a)、固化剂 (b)、与环氧树脂为非相溶性的高分子化合物 (c) 以及必要时的填充剂 (d) 或 / 和固化促进剂 (e) 的粘接剂组合物的固化物所构成。

20 36. 如权利要求 33 至 35 中任一项所述的粘接薄膜，其特征在于由合计重量%为 17.0 至 49.5 重量%的环氧树脂 (a) 与固化剂 (b)、50.0 至 70.0 重量%的高分子化合物 (c)、0.45 至 10.0 重量%的填充剂 (d) 以及 0.05 至 3.0 重量%的固化促进剂 (e) 制成。

37. 如权利要求 36 所述的粘接薄膜，其特征在于环氧树脂 (a) 与固化剂 (b) 的比例为 33: 67 至 75: 25。

25 38. 一种附有基材的粘接薄膜，其特征为于基材层的单面或双面，直接或介以其它层将权利要求 27 所述的粘接薄膜层压而成。

39. 如权利要求 38 所述的附有基材的粘接薄膜，其特征为于其单面或双面，另设有粘接剂保护层。

40. 一种附有基材的粘接薄膜，其特征为，将权利要求 27 所述的粘接薄膜形成于玻璃化转变温度在 200℃以上的薄膜的两面。

30 41. 一种半导体装载用基板，其特征为于配线基板的芯片装载面具备

有权利要求 27 至 40 中任一项所述的粘接薄膜。

42. 一种半导体装置，其特征为使用权利要求 27 至 40 中任一项所述的粘接薄膜。

43. 一种半导体装置，其特征为使用权利要求 41 所述的半导体装载
5 用基板。

44. 一种半导体装置，其特征为于半导体装载用配线基板上，介以权利要求 38 至 40 中任一项所述的附有基板的粘接薄膜，装载半导体芯片。

45. 一种半导体装置，其特征为于半导体装载用配线基板的两面或单
10 面，多个半导体芯片介以权利要求 38 至 40 中任一项所述的附有基板的粘
接薄膜，装载于上方或下方中的任一方。

46. 如权利要求 44 或 45 所述的半导体装置，其特征在于半导体装载
用配线基板系为有机基板。

47. 如权利要求 42 至 46 中任一项所述的半导体装置，其特征在于在
85℃，85%相对湿度条件下进行 168 小时的吸湿处理后，120 秒内通过 260
15 °C 的再流动炉时，粘接剂层与半导体芯片间，无直径 1 毫米以上的剥离发
生。

48. 一种半导体装载用配线基板，其特征为于配线基板的半导体芯片
装载面，具备有权利要求 38 至 40 中任一项所述的附有基材的粘接薄膜。

降。为了分散该热应力，已知有将称为下充填（Underfill）的树脂注入于半导体元件与配线板之间的有效方法，但该方法同时又增加了安装步骤，导致成本上升。另外，也有利用以往的导线焊法（wire bonding）将半导体元件的电极与电路板的配线焊接点连接的方式，而在这种方式中为保护导线必须用封装树脂进行包覆，因而也增加了安装步骤。

由于 CSP 可以与其它电子零件一起安装，因此曾提出了日刊工业新闻社发行的表面安装技术 1997-3 月号“进入实用化的 CSP（微细间距 BGA）的发展方向”一文中第 5 页表 1 所示的各种结构。其中正推行实用化的是将卷带或载体基板用于被称为插入板的配线基板上的方式。这种方式中包括上述表中 Tesera 公司及 TI 公司等开发的方式。如信学技报 CPM96-121, ICD96-160（1996-12）“卷带 BGA 尺寸 CSP 的开发”及 Sharp 技报第 66 号（1996-12）“芯片大小封装（Chip Size Package）开发”所述，这些方式中由于介入了被称为插入板的配线基板，因此呈现出了良好的连接可靠性。

在这些 CSP 半导体元件与被称作插入板的配线基板之间，是以使用能将由于各自的热膨胀不同而产生的热应力予以减降的粘接薄膜为宜。并且，也有对耐湿性以及高温耐久性的要求。还有，从易于管理制造工程的观点出发，也要求采用薄膜状的粘接薄膜。

薄膜状的粘接剂已应用于软性印刷配线板等领域，大多使用以丁腈橡胶为主要成分的类型。

作为提高印刷配线板材料的耐湿性的例子有：日本专利特开昭 60-243180 号公报所揭示的含有丙烯酸系树脂、环氧树脂、聚异氰酸酯以及无机填充剂的粘接剂，以及特开昭 61-138680 号公报所揭示的含有丙烯酸系树脂、环氧树脂、于分子中具有尿烷键且两端为一级胺的化合物以及无机填充剂的粘接剂。

薄膜状的粘接剂大多使用以丁腈橡胶为主要成分的体系。但其中存在的缺点是在高温下经长时间处理后粘接力会大幅度下降，且耐电蚀性较差。尤其是，进行用于半导体相关组件的可靠性评估的 PCT（压力蒸锅测试）处理等条件严格的耐湿性试验时，会发生较大程度的劣化。

特开昭 60-243180 号公报、特开昭 61-138680 号公报所揭示的粘接剂

粘接剂组合物及其制造方法、使用它的粘接薄膜、 5 半导体装载用基板及半导体装置

技术领域

本发明系涉及粘接剂组合物及其制造方法、使用该粘接剂组合物的粘接薄膜、半导体装载用基板及半导体装置，具体说是涉及具有于半导体装
10 载用基板上安装热膨胀系数差异大的半导体元件时所需要的耐热性、耐湿性，并可以形成在使用时能抑制挥发的粘接薄膜的粘接剂组合物及其制造方法、使用该粘接剂组合物的粘接薄膜、半导体装载用基板以及半导体装置。

背景技术

15 近年来，随着电子设备的发达，电子部品的装载密度也逐渐提高，芯片层级封装(chip scale package)或芯片大小封装(chip size package,以下简称CSP)等与半导体芯片大小的略相等大小的半导体封装，或半导体裸露芯片的安装等，新形安装方法已开始受到采用。

作为装载以半导体元件为代表的各种电子零件的安装基板，其最重要的特性之一即为可靠性。而其中由于直接关系到使用安装基板的设备的可靠性，因此对于热疲劳的连接可靠性系为非常重要的因素。

导致该连接可靠性的下降的原因，可举由于使用热膨胀系数相异的各种材料而产生的热应力。一般半导体元件的热膨胀系数较低，大约为 4ppm / °C，而安装电子部品的配线板的热膨胀系数则高达 15ppm / °C 以上，这样会对热冲击产生热应变，该热应变又会导致热应力的产生。
25

以往安装有 QFP 或 SOP 等具有导线架的半导体组件的基板中，由其导线架部份吸收热应力，因此可以维持可靠性。

但是，裸露芯片安装中，是采用将半导体芯片的电极与配线板的配线板焊接点利用焊锡球连接的方式，或制作称为凸块(bump)的小突起以导电糊连接的方式，此时热应力集中于这些连接部而导致连接可靠性的下
30

在进行 PCT 处理等条件严格的耐湿性试验时，有较大幅度的劣化。

使用这些作为印刷配线板相关材料的粘接剂将半导体元件安装于配线基板时，由于半导体元件与被称作插入板的配线基板的热膨胀系数相差较大，在再流动时会发生龟裂而无法使用。并且，进行温度循环测试或 PCT 5 处理等条件严格的耐湿性试验时，发生较大幅度的劣化而无法使用。

本发明人等，在特开 2000-154361 号公报等中发现通过降低粘接薄膜在室温附近的弹性率，可以缓和由半导体芯片与配线基板间的热膨胀差异所引起的加热冷却时所产生的热应力，从而避免在再流动中发生龟裂和温度循环试验后发生破坏，具有良好的耐热性。

10 但是，今后当对于耐热性及耐再流动龟裂性的要求变得更加苛刻时，必须提高高温下的剥离强度以及高温下的弹性率，而赋予更高层次的耐热性、耐湿性。另外需要进一步降低粘接剂的挥发组分含量。如果挥发组分超过某一程度，则作业步骤中周边设备有可能受到污染。

15 发明内容

本发明的目的在于提供一种具有于半导体装载用基板上安装热膨胀系数差异大的半导体元件时所需要的耐热性、耐湿性，并可以形成在使用时能抑制挥发的粘接薄膜的粘接剂组合物及其制造方法、使用该粘接剂组合物的粘接薄膜、半导体装载用基板以及半导体装置。

20 本发明的粘接剂组合物，其特征在于由环氧树脂 (a)，固化剂 (b)，以及与环氧树脂系为非相溶性的高分子化合物 (c) 所组成，进而，必要时也可含有填充剂 (d) 或 / 和固化促进剂 (e)。

本发明的粘接剂组合物，其另一特征在于在经固化的阶段的截面中，其成分分离成为二相。

25 本发明的粘接剂组合物，其又一特征在于可提供在 240℃ 时的储存弹性率在 1 至 20MPa 的固化物。

本发明的粘接剂组合物，其再一特征在于于经固化的阶段，具有平均孔径为 0.01 微米至 2 微米的空孔，而空孔的体积含量在 0.1 至 20 体积% 范围内。

30 本发明的粘接剂组合物的制造方法，其特征在于将环氧树脂 (a) 及

固化剂 (b) 与填充剂 (d) 混合以后, 于这些混合物中混合与环氧树脂为非相溶性的高分子化合物 (c)。

本发明的粘接薄膜, 其特征在于将上述的粘接剂组合物形成为薄膜状而成。

- 5 本发明的粘接薄膜, 其另一特征在于将粘接剂组合物与聚酰亚胺薄膜的层压固化物, 经吸湿处理后, 在 260°C 作 120 秒的热处理时, 层压固化物中无直径 2 毫米以上的剥离产生。

本发明的粘接薄膜, 其又一特征在于具有平均孔径在 0.01 微米至 2 微米的空孔, 而且空孔的体积含量在 0.1 至 20 体积%范围内。

- 10 本发明的粘接薄膜, 其再一特征在于经固化阶段的截面中, 其成分分离为二相。

本发明的粘接薄膜, 其特征在于在 60°C、经 72 小时后流动性减低量在 50% 以下。

- 15 本发明的附有基材的粘接薄膜, 是于基材层的单面或双面, 直接或介以其它膜层将上述粘接薄膜层压而成。

本发明的附有基材的粘接薄膜, 于其单面或双面, 具有保护粘接剂层的膜层。

本发明的半导体装载用基板, 于配线基板的芯片装载面具备有上述粘接薄膜。

- 20 本发明的半导体装置, 其特征在于使用上述粘接薄膜或半导体装载用基板。

附图说明

- 25 图 1 是表示本发明半导体装置的图, 图中, 1 为半导体芯片, 2 为粘接薄膜, 3 为配线基板, 4 为封装材料, 5 为梁式引线, 而 6 为焊球。

具体实施方式

下面进一步详细说明本发明。

- 30 本发明中所使用的环氧树脂 (a), 只要经固化呈显粘接作用即可, 就无特殊限制。优选二官能团以上的分子量低于 5000, 更优选分子量低于 3000

的环氧树脂。例如，双酚 A 型环氧树脂或双酚 F 型环氧树脂等二官能团环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂或甲酚清漆型环氧树脂等清漆型环氧树脂等。另外，也可采用多官能团环氧树脂或含有杂环的环氧树脂等常用树脂。

这种环氧树脂，可以使用市售品，例如，Epicote 807、Epicote 815、
5 Epicote 825、Epicote 827、Epicote 828、Epicote 834、Epicote 1001、Epicote 1002、Epicote 1003、Epicote 1055、Epicote 1004、Epicote 1004AF、Epicote 1007、Epicote 1009、Epicote 1003F、Epicote 1004F（以上为日本环氧树脂株式会社制，商品名），DER-330、DER-301、DER-361、DER-661、DER-662、DER-663U、DER-664、DER-664U、DER-667、DER-642U、DER-672U、
10 DER-673MF、DER-668、DER-669（以上为道尔化学公司制，商品名），YD 8125、YDF 8170（以上为东都化成株式会社制，商品名）等双酚 A 型环氧树脂；YDF-2004（东都化成株式会社制，商品名）等双酚 F 型环氧树脂；Epicote 152、Epicote 154（以上为日本环氧树脂株式会社制，商品名）、EPPN-201（日本化药株式会社制，商品名）、DEN-438（道尔化学公司制，商品名）等酚醛清漆型环氧树脂；Epicote 180 S65（日本环氧树脂株式会社制，商品名）、Araldite ECN 1273、Araldite ECN 1280、Araldite ECN 1299（以上为汽巴特用化学品公司制，商品名），YDCN-701、YDCN-702、YDCN-703、YDCN-704（以上为东都化成株式会社制，商品名）、EOCN-102S、EOCN-103S、FOCN-104S、EOCN-1012、EOCN-1020、EOCN-1025、
20 EOCN-1027（以上为日本化药株式会社制，商品名）、ESCN-195X、ESCN-200L、ESCN-220（以上为住友化学工业株式会社制，商品名）等甲酚清漆型环氧树脂；Epon 1031S、Epicote 1032 H60、Epicote 157 S70（以上为日本环氧树脂株式会社制，商品名）、Araldite 0163（汽巴特用化学品公司制，商品名）、Denacol EX-611、Denacol EX-614、Denacol EX-614B、
25 Denacol EX-622、Denacol EX-512、Denacol EX-521、Denacol EX-421、Denacol EX-411、Denacol EX-321（以上长濑化成株式会社制，商品名）、EPPN 501H、EPPN 502H（以上为日本化药株式会社制，商品名）等多官能团环氧树脂；Epicote 604（日本环氧树脂株式会社制，商品名）、YH-434（东都化成株式会社制，商品名）、TETRAD-X、TETRAD-C（以上为三菱瓦斯化学株式会社制，商品名）、ELM-120（住友化学株式会社制，商

品名)等胺基型环氧树脂; Araldite PT 810 (汽巴特用化学品公司制, 商品名)等含有杂环的环氧树脂; ERL 4234、ERL 4299、ERL 4221、ERL 4206 (以上为 UCC 公司制, 商品名)等脂环式环氧树脂, 这些可以一种或将二种以上合并使用。

- 5 本发明中, 从耐热性的观点出发使用室温下为固体的以环球法测定的软化点在 50℃以上的环氧树脂, 并使其占环氧树脂全体的 20 重量%以上为宜, 优选占 40 重量%以上, 更优选占 60 重量%以上。作为这种环氧树脂, 可以列举例如: 双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、脂环式环氧树脂、脂肪族直链状环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、甲酚清漆型环氧树脂、双酚 A 清漆型环氧树脂、联酚的二缩水甘油醚化物、萘二醇的二缩水甘油醚化物、酚类的二缩水甘油醚化物、醇类的二缩水甘油醚化物、以及这些化合物的烷基取代物、卤化物、加氢产物等。这些可以并用, 也可含环氧树脂以外的杂质成分。
- 10

因为环氧树脂的分子量大, 软化点在 50℃以上的环氧树脂、环氧树脂与橡胶的极性差异较大, 其组合物相溶性低, 故优选这些。

15

另外, 环氧树脂需与高分子化合物为非相溶, 当并用二种以上的环氧树脂作为环氧树脂时, 只要其混合物与高分子化合物非相溶即可, 不必求其个别相互非为相溶。例如, 软化点在 50℃以上具单独非相溶性的环氧树脂 YDCN 703, 与软化点低于 50℃的具单独相溶性的环氧树脂 Epicote 828 予以组合时, 其以 1: 0 至 1: 10 的重量比混合的环氧树脂混合物呈非相溶性。

20

本发明中所使用的固化剂 (b), 只要能使环氧树脂固化即可使用, 并无特殊限制。这种固化剂, 可列举如, 多官能团酚类、胺类、咪唑化合物、酸酐类、有机磷化物以及这些化合物的卤化物、聚酰胺、多硫化物、三氟化硼等。

25

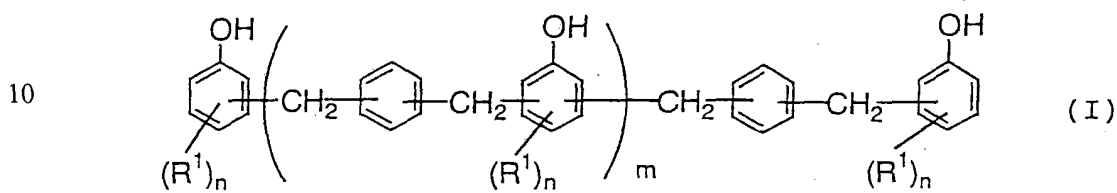
作为多官能团酚类之例, 可举单环二官能团酚氢醌、间苯二酚、邻苯二酚、多环二官能团酚即双酚 A、双酚 F、双酚 S、萘二醇类、联酚类、以及这些化合物的卤化物、烷基取代物等。另外, 这些酚类与醛类的缩聚物即酚醛清漆树脂、可溶酚醛树脂、双酚 A 清漆树脂以及甲酚清漆树脂等酚醛树脂。

30

市售的较佳的酚醛树脂固化剂，可列举，Phenolite LF 2882、Phenolite LF 2822、Phenolite TD-2090、Phenolite TD-2149、Phenolite VH 4150、Phenolite VH 4170（以上为大日本油墨化学工业株式会社制，商品名）等。

本发明中，优选羟基当量 150 克 / 当量以上的酚醛树脂。这种酚醛树脂只要满足上述值，其它没有特别的限定，但从吸湿时耐电蚀性的优势考虑，优选清漆型或者可溶酚醛型树脂。

上述酚醛树脂的具体例，可举以下示通式 (I) 表示的酚醛树脂。



式中，R¹ 各可为相同或不同，表示氢原子、碳原子数 1 至 10 的直链或带支链的烷基、环烷基、芳烷基、链烯基、羟基、芳基、或卤素原子，n 表示 1 至 3 的整数，而 m 表示 0 至 50 的整数。

作为这种酚醛树脂，只要合乎式 (I) 则无特殊限制，而从耐湿性的观点考虑，优选投入于 85℃、85%RH 的恒温恒湿槽 48 小时后的吸水率在 2 重量%以下者。并且，选用以热失重分析计 (TGA) 测定的于 350℃ 的加热减重率 (升温速率：5℃ / 分钟，周围气体：氮气) 低于 5 重量%的树脂时，于加热加工时挥发性成分可得抑制，提高了耐热性、耐湿性等诸特性的可靠性，而且，也可以降低加热加工等作业时由于挥发性成分引起的对设备的污染。

式 (I) 所示的本发明的酚醛树脂，可以如，在无催化剂或酸催化剂的存在下反应酚类化合物与二价联结基苯 (撑) 二甲基化合物而制得。

如上述的酚醛树脂，可举例如 MILEX XLC 系列，同 XL 系列 (以上为三井化学株式会社制，商品名) 等。

将上述酚醛树脂与环氧树脂组合使用时的配合量，以各环氧当量与羟基当量的当量比 0.70 / 0.30 至 0.30 / 0.70 为宜，优选 0.65 / 0.35 至 0.35 / 0.65，更优选 0.60 / 0.30 至 0.30 / 0.60，特别优选 0.55 / 0.45 至 0.45 / 0.55。若配合比超出上述范围，则作为粘接剂时，固化性可能较差。

用于制造式 (I) 的酚醛树脂的酚类化合物, 可例示酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻乙酚、对乙酚、邻正丙酚、间正丙酚、对正丙酚、邻异丙酚、间异丙酚、对异丙酚、邻正丁酚、间正丁酚、对正丁酚、邻异丁酚、间异丁酚、对异丁酚、辛酚、壬酚、2,4-二甲酚、2,6-二甲酚、3,5-二甲酚、2,4,6-三甲酚、间苯二酚、邻苯二酚、氢醌、4-甲氧基酚、邻苯基酚、间苯基酚、对苯基酚、对环己基酚、邻烯丙基酚、对烯丙基酚、邻苄基酚、对苄基酚、邻氯酚、对氯酚、邻溴酚、对溴酚、邻碘酚、对碘酚、邻氟酚、间氟酚、对氟酚等。这些酚类化合物, 可以单独使用, 也可以二种以上混合使用。优选可举酚, 邻甲酚, 间甲酚, 对甲酚等。

用于制造式 (I) 的酚类树脂的二价联结基的苯 (撑) 二甲基化合物, 可以使用如下所示的苯 (撑) 二甲基卤化物、苯 (撑) 二甲基二醇及其衍生物。即, 可以列举 α,α' -二氯-对二甲苯、 α,α' -二氯-间二甲苯、 α,α' -二氯-邻二甲苯、 α,α' -二溴-对二甲苯、 α,α' -二溴-间二甲苯、 α,α' -二溴-邻二甲苯、 α,α' -二碘-对二甲苯、 α,α' -二碘-间二甲苯、 α,α' -二碘-邻二甲苯、 α,α' -二羟基-对二甲苯、 α,α' -二羟基-间二甲苯、 α,α' -二羟基-邻二甲苯、 α,α' -二甲氧基-对二甲苯、 α,α' -二甲氧基-间二甲苯、 α,α' -二甲氧基-邻二甲苯、 α,α' -二乙氧基-对二甲苯、 α,α' -二乙氧基-间二甲苯、 α,α' -二乙氧基-邻二甲苯、 α,α' -二正丙氧基-对二甲苯、 α,α' -二正丙氧基-间二甲苯、 α,α' -二正丙氧基-邻二甲苯、 α,α' -二异丙氧基-对二甲苯、 α,α' -二异丙氧基-间二甲苯、 α,α' -二异丙氧基-邻二甲苯、 α,α' -二正丁氧基-对二甲苯、 α,α' -二正丁氧基-间二甲苯、 α,α' -二正丁氧基-邻二甲苯、 α,α' -二异丁氧基-对二甲苯、 α,α' -二异丁氧基-间二甲苯、 α,α' -二异丁氧基-邻二甲苯、 α,α' -二叔丁氧基-对二甲苯、 α,α' -二叔丁氧基-间二甲苯、 α,α' -二叔丁氧基-邻二甲苯。这些可以单独或二种以上混合使用。其中优选 α,α' -二氯-对二甲苯、 α,α' -二氯-间二甲苯、 α,α' -二氯-邻二甲苯、 α,α' -二羟基-对二甲苯、 α,α' -二羟基-间二甲苯、 α,α' -二羟基-邻二甲苯、 α,α' -二甲氧基-对二甲苯、 α,α' -二甲氧基-间二甲苯、 α,α' -二甲氧基-邻二甲苯。

在使上述的酚类化合物与苯 (撑) 二甲基化合物反应时, 可使用如下酸性催化剂: 盐酸、硫酸、磷酸、聚磷酸等无机酸类; 硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、对甲苯磺酸、甲磺酸、乙磺酸等有机酸类; 三氟甲磺酸等的超强

酸类；烷烃磺酸型离子交换树脂之类的强酸性离子交换树脂类；全氟化烷
烃磺酸型离子交换树脂之类的超强酸性离子交换树脂类（商品名：Nafion，
杜邦公司制）；天然以及合成沸石类；活性白土（酸性白土）类等，于 50
至 250℃反应，直至原料苯（撑）二甲基化合物实质上消失，并且反应组
5 成固定不变。反应时间随原料及反应温度而异，但大致为 1 小时至 15 小
时，实际上，宜以 GPC（凝胶渗透层析法）等追踪反应组成加以决定。另
外，例外的是，当使用诸如 α,α' -二氯-对二甲苯之类的卤化二甲苯衍生物
时，由于会产生对应的卤化氢气体，反应可在无催化剂情况下进行，因此
不需要酸性催化剂。其它情况下，是在酸催化剂的存在下进行反应，而有
10 对应的水或醇的产生。另外，酚类化合物与苯（撑）二甲基化合物的反应
摩尔比通常系使用过剩的酚类化合物，反应后再回收未反应的酚类化合
物。此时根据酚类化合物的量来决定平均分子量，酚类化合物过量愈多，
所得酚醛树脂的平均分子量愈低。另外，酚类化合物部份为烯丙基酚的酚
醛树脂，可以通过例如，制造未经烯丙基化的酚醛树脂，再与烯丙基卤化
15 物反应后经烯丙醚，由克莱森重排而烯丙基化的方法制得。

作为胺类，可以列举脂肪族或芳香族的一级胺、二级胺、三级胺、四
级铵盐以及脂肪族环状胺类、胍类、尿素衍生物等。

作为这些化合物，可列举 N,N-苄基二甲胺、2-(二甲基氨基甲基)酚、
2,4,6-三(二甲基氨基甲基)酚、四甲基胍、三乙醇胺、N,N'-二甲基哌嗪、1,4-
20 二氮杂二环[2.2.2]辛烷、1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一烷、1,5-二氮杂二环
[4.4.0]-5-壬烷、六甲撑四胺、吡啶、甲基吡啶、呱啶、吡咯烷、二甲基环
己胺、二甲基己胺、环己胺、二异丁基胺、二正丁基胺、二苯胺、N-甲基
苯胺、三正丁基胺、三正辛基胺、三正丁基胺、三苯胺、四甲基铵氯化物、
四甲基铵溴化物、四甲基铵碘化物、三乙撑四胺、二氨基二苯基甲烷、二
25 氨基二苯基醚、双氰胺、甲苯基双胍、脒基尿素、二甲基尿素等。

作为咪唑化合物，可列举咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-
甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一基咪唑、1-苯甲基-2-甲基咪唑、2-十七基
咪唑、4,5-二苯基咪唑、2-甲基咪唑烷、2-苯基咪唑烷、2-十一基咪唑烷、
2-十七基咪唑烷、2-异丙基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-
30 乙基咪唑烷、2-苯基-4-甲基咪唑烷、苯并咪唑、1-氰基乙基咪唑等。

作为酸酐，可列举邻苯二甲酸酐、六氢化邻苯二甲酸酐、均苯四甲酸二酐、二苯甲酮四甲酸二酐等。

作为有机磷化物，只要具有有机基团的磷化物则无特殊限制，可举例如，六甲基磷酸三酰胺、磷酸三(二氯丙基)酯、磷酸三(氯丙基)酯、亚磷酸
5 三苯酯、磷酸三甲酯、苯磷酸、三苯磷化氢、三正丁基磷、二苯基磷等。

这些固化剂，可以单独或组合而使用。

这些固化剂的配合量，只要能促成环氧基的固化反应则无特殊限制，每 1 摩尔环氧基，优选使用 0.05 至 5.0 当量范围，特别优选 0.8 至 1.2 当量范围。

10 另外，环氧树脂以及固化剂中，无具变异原性的化合物，例如没有使用双酚 A 时，其对环境或人体的影响小，效果较佳。

作为本发明中所使用的与环氧树脂系为非相溶性的高分子化合物 (c)，只要与环氧树脂不相溶即可，无特殊限制，可列举如，丙烯酸类共聚物、丙烯酸类橡胶等橡胶，硅树脂、硅改性聚酰胺—(酰)—亚胺等的
15 硅改质树脂等。另外，与环氧树脂系为不相溶，是指与环氧树脂分离而分成二个以上相的性质。树脂的相溶性，则由以含该环氧树脂及该丙烯酸共聚物的清漆(成分比=1:1)所调制的薄膜(50 微米)的可见光(600 纳米)透过率所定义。以透过率在 50%以上为“相溶”，低于 50%则为“非相溶(不相溶)”。本发明的高分子化合物，优选该透过率在 30%以下者。

20 本发明的高分子化合物 (c)，优选具有反应性基(官能团)，并重均分子量在 10 万以上者。本发明的反应性基，可列举如，羧酸基、胺基、羟基以及环氧基等。其中，若官能团单体为羧酸型的丙烯酸时，易于进行交联反应，由清漆状态下的凝胶化、B 阶段状态下固化度上升而会导致粘接力下降。因此，采用不发生这些情况、或者即使发生其期间也较长的带
25 环氧基的缩水甘油基丙烯酸酯或缩水甘油基甲基丙烯酸酯为宜。本发明的高分子化合物 (c)，采用重均分子量在 10 万以上，含有环氧基的丙烯酸共聚物为宜。本发明的 (c) 成分，可于制得高分子化合物的聚合反应中，使其残留有未反应的单体或在制得高分子化合物之后，添加含有反应性基的单体而得。

30 另外，重均分子量，是凝胶渗透层析法(GPC)中利用标准聚苯乙烯

校正曲线而得的聚苯乙烯换算值。

作为丙烯酸共聚物，可列举如：丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯以及丙烯腈等的共聚物即丙烯酸类橡胶。另外，从粘接性以及耐热性高考虑，以含 0.5 至 6 重量%的缩水甘油基丙烯酸酯或缩水甘油基甲基丙烯酸酯作为官能团，玻璃转移温度（以下简称“Tg”）在 -50°C — 30°C ，优选在 -10°C — 30°C ，并且重均分子量在 10 万以上的丙烯酸共聚物。含有 0.5 至 6 重量%的缩水甘油基丙烯酸酯或缩水甘油基甲基丙烯酸酯，Tg 在 -10°C 以上并且重均分子量在 10 万以上的丙烯酸共聚物，可列举如，HTR-860P-3（帝国化学产业株式会社制，商品名）。用作官能团单体的缩水甘油基丙烯酸酯或缩水甘油基甲基丙烯酸酯的量，为占共聚物的 2 至 6 重量%为宜。为得到更高的粘接力，以 2 重量%以上为佳，若超过 6 重量%则有凝胶化的可能性。其余部份可以使用丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯等具有碳子数在 1 至 8 的烷基的烷基丙烯酸酯、烷基甲基丙烯酸酯，以及苯乙烯或丙烯腈等的混合物。其中优选（甲基）丙烯酸乙酯或 / 和（甲基）丙烯酸丁酯。混合比率则考虑共聚物的 Tg 而加以调整为宜。若 Tg 低于 -10°C ，则在 B 阶段状态下的粘接剂层或粘接薄膜的粘性有变大的倾向，操作不方便。对聚合方法没有特殊限制，可以利用例如悬浮聚合、溶液聚合等方法制得共聚物。

含有环氧基的丙烯酸共聚物的重均分子量，以在 30 万至 300 万范围内为宜，而优选 50 万至 200 万。若重均分子量低于 30 万，则可能会降低板片状、薄膜状的强度、可挠性或增加粘性；另一方面，若超过 300 万，则流动性会下降以致电路充填性变差。

上述与环氧树脂系为非相溶性的高分子化合物（c）的添加量，因为会降低弹性率或抑制成型时的流动性，因此在以环氧树脂（a）与固化剂（b）的合计重量为 A，以与环氧树脂系为非相溶性的高分子化合物（c）的重量为 B 时，其比值 A / B 在 0.24 至 1.0 范围内为宜。若高分子化合物的配合比率低于 0.24，则可能会降低高温时的操作性；另一方面，若超过 1.0，则会导致弹性率下降及成型时流动性的控制效果降低。

本发明的粘接剂组合物，可以根据需要添加填充剂（d）或 / 和固化促进剂（e）。

本发明中所使用的填充剂（d），可举无机填充剂以及有机填充剂，而

为提升其操作性、热传导性，并调整熔融粘度，以及赋予摇溶性，添加无机填充剂为宜。

作为无机填充剂并无特殊限制，可列举如，氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、硅酸钙、硅酸镁、氧化钙、氧化镁、氧化铝、氮化铝、硼酸铝结晶丝、氮化硼、结晶性氧化硅、非晶性氧化硅等。这些可以一种或二种以上并用。为提高热传导性，采用氧化铝、氮化铝、氮化硼、结晶性氧化硅、非晶性氧化硅等为佳。为熔融粘度的调整或摇溶性的赋予等的目的，采用氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、硅酸钙、硅酸镁、氧化钙、氧化镁、氧化铝、结晶性氧化硅、非晶性氧化硅等为佳。

有机填充剂可列举各种橡胶填充剂，如丁腈橡胶填充剂、硅橡胶填充剂等。这些有利于低温下可挠性的提高以及低弹性率化。

本发明中所使用的填充剂，在与水的接触角在 100 度为宜。若与水的接触角大于 100 度，则会降低填充剂的添加效果。当与水的接触角在 60 度以下时，尤其可以提高耐再流动性的效果。填充剂的平均粒径以在 0.005 微米以上，0.1 微米以下为佳。当平均粒径低于 0.005 微米时，有分散性、流动性低落的倾向，超过 0.1 微米时，则会降低粘接性的提高效果。

另外，填充剂与水的接触角系利用以下的方法测定。将填充剂压缩成型制作成平板，将水滴滴于其上，以接触角计测定该水滴与平板的接触角度。接触角的值，进行 10 次上述测定，取其平均值。

此类填充剂，可以列举氧化硅、氧化铝、铈的氧化物等。市售氧化硅有 CI 化成株式会社的以 Nanotek SiO₂（接触角：43 度，平均粒径：0.012 微米，商品名）、或日本 Aerosil 株式会社的 Aerosil R972（平均粒径：0.016 微米，商品名），氧化铝则有来自 CI 化成株式会社的 Nanotek Al₂O₃（接触角：55 度，平均粒径：0.033 微米，商品名）。三氧化铈则有来自日本精矿株式会社的 PATOX-U（接触角：43 度，平均粒径：0.02 微米，商品名）。

填充剂的添加量是相对于环氧树脂以及其固化剂 100 重量份，以 0 重量份以上 50 重量份以下为佳。若使用量超过 50 重量份，则有易于引起粘接剂的储存弹性率的上升、粘接性的低落等问题的倾向。优选为 5 重量份以上 40 重量份以下，特别优选为 10 重量份以上 30 重量份以下。

作为使用于本发明的粘接剂组合物的固化促进剂 (e)，无特殊限制，

可以使用例如，三级胺、咪唑类、四级铵盐等。咪唑类、可举例如、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎓偏苯三酸盐等，这些可以一种或二种以上并用。市售的咪唑类，有例如四国化成工业株式会社的以 2E4MZ, 2PZ-CN, 2PZ-CNS 为商品名者。

5 另外，从延长薄膜的使用期间考虑，最好是具有潜在性的固化促进剂。作为其代表例，可以列举双氰胺、己二酸二酰肼等二酰肼化合物、鸟粪胺酸、三聚氰胺酸、环氧化合物与咪唑化合物的加成化合物、环氧化合物与二烷基胺类的加成化合物、胺与硫代尿素的加成化合物、胺与异氰酸酯的加成化合物等。另外，从室温可低活性化考虑，具有加成化合物型的构造
10 为佳。

固化促进剂 (e) 的配合量，相对于环氧树脂以及固化剂的总量以占 0 至 5.0 重量%为佳，优选占 0.05 至 3.0 重量%，更优选占 0.2 至 3.0 重量%。若固化促进剂的配合量超过 5.0 重量%，则储存稳定性低落，有使用寿命
15 不足的倾向。

另外，本发明中，测定该粘接剂组合物的固化物在 240℃ 下的拉伸弹性率时，以在 1 至 20Mpa 范围内为佳。当拉伸弹性率超过 20MPa 时应力缓和性低落，容易发生翘曲等，另一方面，当不足 1MPa 时，变得易于发生再流动龟裂。

还有，在 240℃ 底下的拉伸弹性率的测定按如下进行。首先，制成原始长度 20 毫米 (L)，厚度约 50 微米的粘接剂组合物，于 170℃ 固化一
20 小时而成固化薄膜。在该固化薄膜承载 1 至 10 公斤 (W) 的一定负荷状态下，将其投入 240℃ 的恒温槽。投入后，在固化薄膜的温度达到 240℃ 以后，求出固化薄膜的伸长量 (ΔL) 及截面积 (S)，从下式计算出拉伸弹性率 (E')。

$$25 \quad E' = L \cdot W / (\Delta L \cdot S)$$

将本发明的粘接剂组合物于 270℃ 加热后的重量减少率，以低于 2 重量%为佳，优选低于 1.5 重量%，更优选低于 1 重量%。若加热时的重量减少率大于上述值，则其使用时会污染周边设备。

为提高可挠性或耐再流动龟裂性，本发明的粘接剂组合物中可再添加
30 与环氧树脂具相容性的高分子量树脂。与环氧树脂具相容性的高分子量树

脂并无特殊限制，可以使用例如，苯氧树脂、高分子量环氧树脂、超高分子量环氧树脂、含有极性大的官能团的橡胶、含有极性大的官能团的反应性橡胶等。

5 苯氧树脂，市售的有来自东都化成株式会社的商品名为 Phenototo YP-40、Phenototo YP-50 的产品，还有来自苯氧基联合公司的商品名为 PKHC、PKHH、PKHJ 的产品。

10 作为高分子量环氧树脂，可以列举分子量在 3 万至 8 万的高分子量环氧树脂，还有分子量超过 8 万的超高分子量环氧树脂（参阅特公平 7-59617 号公报、特公平 7-59618 号公报、特公平 7-59619 号公报、特公平 7-59620 号公报、特公平 7-64911 号公报、特公平 7-68327 号公报等）。含有极性高的官能团的反应性橡胶，可举含羧基的丁腈橡胶，市售的有 JSR 株式会社的商品名为 PNR-1 的产品。

15 与环氧树脂具相溶性的高分子量树脂的使用量为相对于环氧树脂 100 重量份，以低于 40 重量份为佳。若超过 40 重量份，则有可能降低环氧树脂层的 Tg。

另外，于本发明的粘接剂组合物中，为使不同材料间的界面结合良好，也可再添加各种偶合剂。偶合剂可以列举硅烷系、钛系，铝系等，而以硅烷系偶合剂为最佳。

20 对硅烷系偶合剂，无特殊限制，可以使用例如，乙烯基三氯硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基二甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)-γ-胺基丙基三甲氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)-γ-胺基丙基二甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-γ-胺基丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基二甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基一三(2-甲氧基乙氧基乙氧基)硅烷、N-甲基-3-胺基丙基三甲氧基硅烷、三氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(4,5-二氢)咪唑-1-基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基

25

30

三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯化丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯化丙基二甲氧基硅烷、3-氰基丙基三乙氧基硅烷、六甲基二硅氨烷、N,O-双(三甲硅烷基)乙酰胺、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三氯硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、戊基三氯硅烷、辛基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、甲基三(甲基丙烯酰氧基乙氧基)硅烷、甲基三(环氧丙氧基)硅烷、N-β-(N-乙

5 烯基苄基胺基乙基)-γ-胺基丙基三甲氧基硅烷、十八基二甲基[3-(三甲氧基硅烷基)丙基]铵氯化物、γ-氯化丙基甲基二氯硅烷、γ-氯化丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-氯化丙基甲基二乙氧基硅烷、三甲基硅烷基异氰酸酯、二甲基

10 硅烷基异氰酸酯、甲基硅烷基三异氰酸酯、乙烯基硅烷基三异氰酸酯、苯基硅烷基三异氰酸酯、四异氰酸硅烷、乙氧基硅烷基异氰酸酯等，这些可以一种或将二种以上合并使用。

对钛系偶合剂无特殊限制，可以使用，例如，异丙基三辛醇钛酸酯、异丙基二甲基丙烯酰基异硬脂醇钛酸酯、异丙基三(十一基)苯砒钛酸酯、

15 异丙基异硬脂醇二丙烯酰基钛酸酯、异丙基三(二辛基磷酸酯)钛酸酯、异丙基三(二辛基磷酸酯)钛酸酯、异丙基三(二辛基焦磷酸酯)钛酸酯、异丙基三(正氨基乙基)钛酸酯、四异丙基双(二辛基磷酸酯)钛酸酯、四辛基双(二(十三基)磷酸酯)钛酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)双(二(十三基)磷酸酯)钛酸酯、二枯烯基苯氧基醋酸酯钛酸酯、双(二辛基焦磷酸酯)氧基醋酸酯

20 钛酸酯、四异丙基钛酸酯、四正丁基钛酸酯、丁基钛酸酯二聚物、四(2-乙基己基)钛酸酯、钛乙酰丙酮合物、聚钛乙酰丙酮合物、钛辛二醇合物、钛乳酸铵盐、乳酸钛、乳酸钛乙基酯、钛三乙醇胺合物、聚羟基钛硬脂酸酯、四甲基原钛酸酯、四乙基原钛酸酯、硬脂酰基钛酸酯、钛酸甲苯酯单体、钛酸甲苯酯聚合物、二异丙氧基-双(2,4-戊二醇合)钛(IV)、二异丙基-双-

25 三乙醇胺钛酸酯、辛二醇钛酸酯、四正丁氧基钛聚合物、三正丁氧基钛单硬脂酸酯聚合物、三正丁氧基钛单硬脂酸酯等，这些可以一种或将二种以上合并使用。

铝系偶合剂，无特殊限制，可以使用例如，乙基乙酰醋酸酯铝合二异丙醇盐、铝三(乙基乙酰醋酸酯)、烷基乙酰醋酸酯铝合二异丙醇盐、铝

30 合单乙酰丙酮二(乙基乙酰醋酸酯)、铝三(乙酰丙酮)、铝单异丙氧基单

油氧乙基乙酰醋酸酯、铝一二正丁氧一单乙基乙酰醋酸酯、铝一二异丁氧基一单乙基乙酰醋酸酯等的铝螯合物、三异丙醇铝、单仲丁氧基二异丙醇铝、仲丁醇铝，三乙醇铝等的铝醇盐等，这些可以一种或将二种以上合并使用。

- 5 偶合剂的添加量、从其效果或耐热性以及成本考虑，以相对于树脂的合计 100 重量份占 0 至 10 重量份为佳。

为吸附离子性杂质，改良吸湿时的绝缘可靠性，可以在本发明的粘接剂组合物中再添加离子捕捉剂。作为离子捕捉剂无特殊限制，可以使用已知的用于防止铜经离子化而溶解的铜害防止剂，例如，三嗪硫醇化合物，
10 双酚系还原剂等，也可以使用钴系，铈系镁铝化合物等无机离子吸附剂。

离子捕捉剂的添加量，从添加的效果及耐热性、成本等考虑，在相对于粘接剂组合物 100 重量份以占 0 至 10 重量份为佳。

本发明的粘接剂组合物以及粘接薄膜，如上述，是由含有环氧树脂 (a)、固化剂 (b)、以及与环氧树脂系为非相溶性的高分子化合物 (c)，
15 以及必要时所添加的填充剂 (d) 或 / 和固化促进剂 (e) 的组合物所构成，在经固化阶段的固化物的截面中，其成分分离成二相。在此所谓二相，是指固化物具有海 / 岛构造。本发明中的海 / 岛构造，是指将粘接剂组合物经固化状态的截面加以研磨后，使用扫描式电子显微镜等观察时，观察的形像犹如，共立出版发行的“高分子新材料 one point 聚合物合金”第 16
20 页所记载的，由连续相（即“海”）与分散相（即“岛”）所构成的不均匀构造。

本发明中，固化阶段的截面中以成分分离成二相为其特征的粘接剂组合物以及粘接薄膜，系由例如，环氧树脂，氰酸酯树脂，酚醛树脂以及固化剂及其固化剂，以及与这些系为非相溶的高分子化合物，例如丙烯酸橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、聚氨酯、聚酰亚胺、聚酰胺（酰）亚胺、以及其
25 共聚物或混合物，以及必要时的填充剂或 / 和固化促进剂所构成的组合物或其薄膜状物（粘接薄膜）所组成。

本发明中，上述二相是由海相及岛相构成，岛相的外周长度 S 对于截面积 V 具有下式 (1) 的关系，

空孔的体积含量测定，是利用以下方法算出。

(1) 用扫描式电子显微镜 (SEM) 画出填充剂平均粒径的 100 倍为边长的正方形面积，并设定有 50 个空孔数的部位。

(2) 以下述的方法求出该正方形面积及 50 个空孔的面积。于 SEM 相片上放置密度与膜厚均匀的透明薄膜，沿所有 50 个空孔的形状以笔描绘之后，将该描绘部份割离。

(3) 将一定面积部份 (包含 50 个空孔的部份) 与 (2) 同样以笔描绘后，割离该描绘部份。

(4) 测定已割离的 (2) 与 (3) 的重量，求出 (2) / (3)。

(5) 求出 $V = [(2) / (3)]^{3/2}$ 。

(6) 重复 (1) 至 (5) 五次，以所得 V 的平均值为体积含量。

本发明的粘接剂组合物以及粘接薄膜，是以含有环氧树脂 (a)，固化剂 (b) 以及与环氧树脂系为非相溶性的高分子化合物 (c)，以及必要时的填充剂 (d) 及固化促进剂 (e) 的组合物的固化物所构成，并以具有平均孔径为 0.01 至 2.0 微米的空孔，且空孔的体积含量占 0.1 至 20 体积%为特佳。

本发明中可以提供流动性减低量在 60°C，72 小时中为 50% 以下的粘接薄膜。

当粘接薄膜的流动性减低量在 50% 以下时，粘接薄膜在 25°C 或 5°C 底下的保存期间会加长，因此可以长期保存。另外，流动性的减低量可按以下步骤测定。

首先，将冲切出的 1 厘米×2 厘米大小的粘接薄膜于 160°C、1Mpa、18 秒的条件压制。以光学显微镜分别取两点测出四个试料中每个试料的从端部溢出的试料的长度，求出平均长度，以此作为流动量。根据原始的流动量 $F_{(0)}$ 及在 60°C 经 72 小时后的流动量 $F_{(72)}$ ，按下式求出 60°C、72 小时后流动性的减低量。

$$\text{流动性的减低量 (\%)} = (F_{(0)} - F_{(72)}) / F_{(0)} \times 100$$

另外，本发明的粘接薄膜，是由含有环氧树脂 (a)、固化剂 (b)、与环氧树脂系为非相溶性的高分子化合物 (c) 填充剂 (d) 以及固化促进剂 (e) 的组合物的固化物所构成，上述 (a) 至 (e) 的成分，满足

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

而以海相与岛相间的密着性高、粘接性高者为佳。另外，上式(1)中若 $S / (V^{1/2}) > 4.0$ ，则因海与岛间的密着性更高而较佳。

本发明中，二相是由海相及岛相所构成，且具有岛相的外周长度 S 对于截面积 V 间的由 $S / (V^{1/2}) > 3.6$ 所示的关系的粘接剂组合物以及粘接薄膜，是由例如环氧树脂及其固化剂，以及与这些系为非相溶的高分子化合物，例如苯氧树脂等，以及填充剂及固化促进剂所组成的组合物或其薄膜状物（粘接薄膜）所组成。特别以含有填充剂者为佳，而以含具有 0.005 至 0.1 微米的平均粒径的填充剂为特佳。并且，填充剂以氧化硅，且表面经有机物被覆为佳。

本发明中提供了可以形成在 240℃ 下的储存弹性率为 1 至 20MPa 的固化物的粘接剂组合物。

具有如此特性的粘接剂组合物，可以由环氧树脂，氰酸酯树脂，酚醛树脂及其固化剂，以及与这些系为非相溶的高分子化合物，以及填充剂及固化促进剂所组成的组合物所构成。特别以含有填充剂为佳，而以含有具有 0.005 至 0.1 微米的平均粒径的填充剂为特佳。

本发明中，提供于经固化的阶段，具有平均孔径在 0.01 微米至 2 微米的空孔，且空孔的体积含量占 0.1 至 20 体积%的粘接剂组合物或其薄膜状物（粘接薄膜）。

本发明的粘接薄膜，为具有平均孔径在 0.01 至 2.0 微米范围内的空孔，且以在 0.03 至 0.1 微米范围内为更佳。

本发明中，粘接薄膜所具有的空孔，是指空隙、空间、缝隙等，空孔的平均孔径是指将该空孔的体积大致换算成球体时的直径。

空孔的平均孔径不足 0.01 微米，或者超过 2.0 微米时，会劣化耐 PCT 性（粘接强度低落减降）。

空孔的体积含量，占粘接薄膜的 0.1 至 20 体积%。当不足 0.1 体积%时，空孔存在的效果小，耐 PCT 性不良。若超过 20 体积%时，耐再流动性、耐 PCT 性降低。空孔以均匀分散为更佳。

$$0.75 > a / b$$

关系为佳。在此，a表示填充剂(d)与水的接触角，b表示(a)、(b)、(c)以及(e)的组合物经涂布、干燥后与水的接触角。

具有上述特性的粘接薄膜，可以利用例如，由环氧树脂，氰酸酯树脂，
5 酚醛树脂及其固化剂，以及与这些系为非相溶的高分子化合物，例如丙烯酸类橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、聚氨酯、聚酰亚胺、聚酰胺(酰)亚胺等，以及这些的共聚物或混合物，以及必要时的填充剂/或固化促进剂所组成的组合物或其薄膜状物所构成。优选由环氧树脂及其固化剂，以及与这些系为非相溶的含缩水甘油基丙烯酸酯或缩水甘油基甲基丙烯酸酯的含量占
10 1.5至2.0重量%且重均分子量在10万以上的含环氧基的丙烯酸共聚物，以及填充剂及固化促进剂所构成的粘接薄膜。尤其是，以软化点在50℃以上的环氧树脂者为佳。并且，固化剂以上述通式(I)所示的酚醛树脂为佳。

本发明的粘接薄膜，是将由上述(a)至(e)组成的粘接剂组合物加以涂布、干燥而成，而上述(a)至(e)的成分以能满足 $0.75 > a / b$ (在此a以及b
15 如上述)的关系为宜。以 $0.75 > a / b$ ，也即 a / b 为小于0.75为佳，以小于0.66为更佳，以小于0.50为特佳。 a / b 的下限大约在0.25左右。

若 a / b 在0.75以上，则吸湿后的粘接性差。

另外，填充剂与水的接触角a是以上述方法测定。将(a)、(b)、(c)以及(e)的配合物涂布、干燥后与水的接触角b也以同样方法测定。

再者，本发明的粘接剂组合物以及粘接薄膜，是以其(a)至(e)的成分的配合比率为

环氧树脂(a)与固化剂(b)的合计占49.5至17.0重量%，
高分子化合物(c)占50.0至70.0重量%，
填充剂(d)占0.45至10.0重量%，以及
25 固化促进剂(e)占0.05至3.0重量%而组成为较佳。

环氧树脂(a)以及固化剂(b)的合计配合量，是以占17.0至49.5重量%为较佳。不足17.0重量%时，粘接性、成型性(流动性)等有不足的趋势，另一方面，若超过49.5重量%，则有弹性率变得太高的倾向。

在此，环氧树脂(a)与固化剂(b)的比例[a:b]以在33:67至75:
30 25为佳。较这一比例，若环氧树脂(a)过多，则有耐热性、成型性(流

动性)等不足的倾向,若固化剂(b)过多,则有成型性(流动性)等不足的倾向。

通过使用由上述配比组成的组合物,可得吸湿后的耐热性、耐再流动性、吸湿后的粘接性等优良的粘接薄膜。

- 5 另外,本发明的粘接薄膜,由当以环氧树脂(a)与如上述式(I)所示的酚醛树脂(b)的合计重量为A,以含有0.5至6重量%的具有反应性基的单体且重均分子量在10万以上的丙烯酸共聚物(c)的重量为B时,其比值A/B在0.24至1.0的粘接剂组合物所构成为宜。

10 本发明中,也提供由上述粘接剂组合物及聚酰亚胺薄膜的层压固化物所构成的粘接薄膜,该积层固化物在240°C下测定的剥离强度在50牛顿/米以上。本发明中还提供该层压固化物在吸湿处理后的260°C、120秒的热处理中没有发生直径变动2毫米以上的剥离的粘接薄膜。本发明中再提供在85°C、85%相对湿度下,经168小时的吸湿处理以后,于260°C的再流动炉通过120秒时,粘接剂层与半导体芯片间没有产生直径在1毫米以上剥离的半导体装置。

15 上述粘接薄膜以及半导体装置,是利用例如,由含有环氧树脂、氰酸酯树脂、酚醛树脂及其固化剂,以及与这些不相溶且具有交联性的官能团的高分子化合物,以及必要时的填充剂或/和固化促进剂所组成的组合物或其薄膜状物以及采用这些的半导体装置所构成。特别是利用由环氧微脂及其固化剂,以及与这些非相溶的含有缩水甘油基丙烯酸酯或缩水甘油基甲基丙烯酸酯而重均分子量在10万以上的具有环氧基的丙烯酸共聚物,以及填充剂及固化促进剂所构成的粘接薄膜所构成。尤其以环氧树脂的软化点在50°C以上为佳。并且,以固化剂为上述通式(I)所示的酚醛树脂为佳。特别是以含有平均粒径在0.005至0.1微米的填充剂为佳。并且,填充剂以其表面经有机物被覆的氧化硅为佳。

20 本发明的粘接剂组合物,由于使用式(I)所示的低吸湿性酚醛树脂可得优良的耐吸湿特性;由于使用含有具反应性基的单体的丙烯酸共聚物形成适当的交联结构可得优良的耐再流动龟裂特性;并且由于使用与环氧树脂系非相溶性的丙烯酸共聚物,固化后可以形成明确的海岛构造,可得优良的耐再流动龟裂特性以及耐热特性。再者,由于添加无机填充剂可提高

高温弹性率，并且提高高温剥离强度，可以起到防止再流动龟裂效果，可得耐再流动龟裂性优良的粘接剂组合物。

本发明的粘接薄膜，是以将本发明的粘接剂组合物溶解或分散于丁酮、甲苯、环己酮等的溶剂成清漆，涂布于聚四氟乙烯薄膜、表面经脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜等支持体薄膜上，经加热干燥，去除溶剂，而得形成于支持体薄膜上的粘接剂层。

此时的加热条件，以例如，80至250℃，10分钟至20小时左右为佳。

上述支持体薄膜，可以使用聚四氟乙烯薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚甲基戊烯薄膜、聚酰亚胺薄膜等塑料薄膜，也可将这些塑料薄膜的表面作脱模处理而使用。使用时可以剥离支持体薄膜而只使用粘接剂层，也可以与支持体薄膜一并使用之后再去除。

使用时可以将支持体薄膜剥离只使用粘接剂层（即粘接薄膜），也可以与支持体薄膜一并使用，之后予以去除。

将清漆涂布于支持体薄膜的方法，可以使用已知的方法，可举例如，刮刀涂布法，辊筒涂布法，喷雾涂布法，凹版涂布法，棒式涂布法，帘流涂布法等。

对粘接剂层（即粘接薄膜）的厚度并无特殊限制，以在3至300微米范围内为佳，以在25至250微米范围内为较佳，以在10至200微米范围内为更佳，而以在20至100微米范围内为特佳。若薄于3微米，则有应力缓和效果不足的倾向，若厚于300微米，则会变得不经济。

作为上述清漆化中的溶剂，并无特殊限制，而考虑薄膜制作时的挥发性等，以使用丁酮、丙酮、甲基异丁基甲酮、2-乙氧基乙醇、甲苯、二甲苯、丁基乙二醇乙醚、甲醇、乙醇，2-甲氧基乙醇等沸点较低的溶剂为宜。并且为提高涂膜性，也可以添加二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、环己酮等沸点较高的溶剂。

于本发明的粘接剂组合物中添加填充剂的清漆的制造中，考虑填充剂的分散性，以使用混砂机、三辊机，球磨机以及珠磨机等为较佳，也可以将这些加以组合而使用。并且，也可以先将填充剂与低分子化合物混合以后，再将高分子化物予以配合，以缩短混合时间。而且，制成清漆之后，以利用真空脱气等去除清漆中的气泡为宜。

另外，本发明中，将填充剂添加于粘接剂组合物时，采用先将填充剂与环氧树脂以及固化剂混合之后，将与环氧树脂非相溶性的高分子化合物混合于上述的混合物以制造粘接剂组合物的方法为佳。通过采用该制造方法，在填充剂的界面形成环氧树脂膜，因此在橡胶与环氧树脂相分离而固
5 化以后，环氧树脂相中也残留有较多的填充剂，环氧树脂与填充剂的界面的补强固化变大，提高了耐热性。含于固化后的环氧树脂相的填充剂的体积 V_A ，与含于橡胶成分相的填充剂的体积 V_B 之比 V_A / V_B 以大于 1.2 为佳。若 V_A / V_B 不足 1.2，则 A、B 界面的补强效果不足，耐热性变为不够充分， V_A / V_B 大于 2 为更佳，大于 4 为特佳。另外， V_A / V_B 可以
10 用以下的步骤测定：以扫描式电子显微镜观察薄膜的截面，对于以 A、B 为主要成分的区域个别以 XMA 测定形成填充剂的原子的波峰。以该波峰的高度之比决定 V_A / V_B 。

另外，本发明的粘接薄膜中的粘接剂层根据所需的厚度可以贴合二片以上而得。此时，需满足不致产生粘接剂层间的剥离的贴合条件。

15 本发明的粘接薄膜，可形成于作为芯材的薄膜的两面以构成粘接材料，并加以使用。这种粘接材料具有薄膜的操作性及利用金属模具作冲切时的性能较好的优点。芯材的厚度以在 5 至 200 微米的范围内为佳，但不受此限。

对芯材薄膜，并无特殊限制，但优选耐热性热塑性薄膜，更优选软化
20 点温度在 260°C 以上的耐热性热塑性薄膜。若使用软化点温度低于 260°C 的耐热性热塑性薄膜作为芯材，则有焊料再流动等高温时粘接薄膜剥离的可能性。再者，较为合适的有，使用液晶聚合物的耐热性热塑性薄膜、聚酰胺（酰）亚胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚砜、全芳香族聚酯、聚四氟乙烯、乙烯-四氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全
25 氟烷基乙烯醚共聚物等。另外，为减低粘接剂层的弹性率，耐热性热塑性薄膜可以使用多孔质薄膜。

形成于芯材两面的粘接剂层，可以将粘接剂组合物溶解或分散于溶剂而制成清漆，将该清漆涂布于作为芯材的耐热性热塑性薄膜上，加热并去
30 除溶剂后，即可将粘接薄膜形成于耐热性热塑性薄膜上。涂布方法可以使用上述的方法。通过将该步骤施行于耐热性热塑性薄膜的两面，即可制作

于芯材的两面形成有粘接剂层的粘接薄膜。此时也可用覆盖薄膜保护其表面，以防两面的粘接层间发生阻塞（blocking），如果不会发生阻塞，则从经济角度考虑不用覆盖薄膜为宜，因此并不等于加以限制。

另外，将粘接剂组合物溶解或分散于溶剂而制成清漆，并涂布于上述的支持体薄膜后加热去除溶剂，使粘接层形成于支持体薄膜上，将该粘接层贴合于芯材两面，可以制成芯材两面形成有粘接剂层的粘接薄膜。此时支持体薄膜可作为覆盖薄膜使用。

作为本发明的半导体装载用基板，可以不受限于具有芯片焊接点的导线架、陶瓷基板及有机基板等基板材质，均可使用。作为陶瓷基板可以使用氧化铝基板、氮化铝等。作为有机基板可以使用将环氧树脂含浸于玻纤布的 FR-4 基板、以双马来酰亚胺-三嗪树脂含浸的 BT 基板、甚至于以聚酰亚胺薄膜用作基材的聚酰亚胺薄膜基板等。

作为配线的形状，可以是单面配线、双面配线或多层配线，任何一种构造皆可，必要时也可设置电性连接的贯穿孔、非贯穿孔。

再者，当配线外露于半导体装置的外部表面时，以设置保护树脂层为宜。

作为将粘接薄膜张贴于支承部品的方法，一般有将粘接薄膜裁切成所定的形状，将该经裁切的粘接薄膜热压合于支承部品的所定位置的方法，但也非仅限于此。

粘接有半导体芯片与配线基板的半导体装置，可以通过将粘接薄膜布设于半导体芯片与配线基板之间，以使第一粘接剂层形成于半导体芯片侧的一面，施以热压合而制造。并且，也可以将半导体芯片载置于具备上述的粘接薄膜的半导体装载用配线基板，施以热压合。将粘接薄膜以及切割胶带层压于半导体晶圆之后，将晶圆以及粘接薄膜裁切成芯片，其后，将附有电路的基板或附有电路的薄膜与芯片，介以粘接薄膜而粘接的半导体装置的制造工程的优点是，可以省略各芯片的逐一张贴粘接薄膜的步骤

本发明的半导体装置的结构，有半导体元件的电极与支承部件系以丝焊法连接的结构、半导体元件的电极与支承部件系以卷带自动压焊（TAB）的内导线压焊连接的结构等，但也非仅限于这些，任何情况下均具效果。

将半导体芯片与附有电路的基板或附有电路的薄膜介以粘接薄膜粘接

于由邻甲酚清漆型环氧树脂：YDCN-703（东都化成株式会社制，商品名，环氧当量 210）61 重量份、双酚 A 清漆树脂：PRIOPHEN LF 2882（大日本油墨化学工业株式会社制，商品名）39 重量份、含环氧基的丙烯酸类橡胶：HTR-860P-3（帝国化学产业株式会社制，商品名，分子量 100 万， $T_g-7^{\circ}\text{C}$ ）150 重量份、固化剂 1-氰基乙基-2-苯基咪唑：CUAZOLE 2PZ-CN（四国化成工业株式会社制，商品名）0.5 重量份以及 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷：NUC A-187（日本 UNICAR 株式会社制，商品名）0.7 重量份所组成的粘接剂组合物 1 中添加丁酮并搅拌混合，真空脱气。

将该粘接剂清漆涂布于厚度 75 微米的经脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，于 140°C 加热干燥 5 分钟，形成膜厚为 75 微米的 B 阶段状态的涂膜，制作成具备有支持体薄膜的粘接薄膜（粘接薄膜 1）。

将该粘接薄膜保存于 25°C 、50%RH（相对湿度）的环境中时，1 日后的流动量为 390 微米、粘接强度为 620 牛顿 / 米，30 日后的流动量为 170 微米、粘接强度 550 牛顿 / 米，90 日后的流动量为 35 微米、粘接强度 280 牛顿 / 米。流动量的测定，是用 10 毫米直径的冲头穿孔 75 微米厚的薄膜状粘接剂，夹置于裁切成 25 毫米 \times 25 毫米的二片聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的中央部位，测定以 100°C 、3Mpa、5 分钟的条件完成压制后试样的大小，测定压制前后的半径差。另外，粘接强度是在 100°C 、0.3 Mpa 条件下以 0.3 米 / 分钟的速度用热辊筒层压机将 50 微米的聚酰亚胺薄膜（宇部兴产株式会社制，商品名 UPILEX S($T_g:500^{\circ}\text{C}$ 以上)) 贴合于薄膜状粘接剂的两面，之后于 170°C 固化 1 小时，切成 10 毫米宽的试样，支持其两面的聚酰亚胺薄膜，在室温于 180° 度方向以 50 毫米 / 分钟的速率，测定 T 字剥离强度。

进而，用动态粘弹性测定装置（RHEOLOGY 公司制，DVE-V4）测定将粘接薄膜于 170°C 固化 1 小时后的粘接剂组合物的储存弹性率（试样大小：长度 20 毫米，宽 4 毫米，膜厚 80 微米，升温速率 5°C / 分钟，拉伸模式，10 赫，自动静负荷）的结果，在 25°C 为 380MPa，在 260°C 为 5MPa。

将上述粘接薄膜 1 放置于加热至所定温度的热板上 2 分钟，根据加热前后的质量变化利用下式算出挥发组分的量。

$$\text{挥发组分量 (质量\%)} = \frac{\text{加热前的粘接薄膜重量(克)} - \text{加热后的粘接薄膜重量(克)}}{\text{加热前的粘接薄膜重量(克)}} \times 100(\%)$$

5

在 110℃、0.3MPa，0.3 米 / 分钟 的条件下，用热辊筒层压机贴合上述粘接薄膜 1，制备厚度为 150 微米的单层薄膜状的粘接材料。

用所制得的粘接材料，贴合半导体芯片和以厚度为 25 微米的聚酰亚胺薄膜作为基材的配线基板，制作成半导体装置样本（于单面形成焊球：
10 试样 1），对其海岛结构、耐热性、阻燃性以及耐湿性加以考察。

用以下的方法制作半导体装置样本。即，将所制得的粘接薄膜热压合于以厚度 50 微米的聚酰亚胺薄膜作为基材的配线基板，再将 15×7 毫米大的半导体芯片热压合于其上，然后固化粘接薄膜。粘接薄膜的端面，又以封装材料（日立化成工业株式会社制，CEL-C-4100，商品名）作部份封装，制成如图 1 所示的半导体装置样本。
15

海岛构造是用扫描式电子显微镜观察固化物的截面，测定岛相的外局长度 S 及截面积 V 的关系式 $(S / V^{1/2})$ 的值。耐热性的评估方法，则采用耐再流动龟裂性及温度循环试验。耐再流动龟裂的评估，是使样本通过其温度设定成能使样本表面的最高温度为 240℃ 且可保持 20 秒的 IR 再流动炉，放置于室温进行冷却处理，如此重复二回合，以目视及超音波显微镜观察样本中的龟裂。以无龟裂发生者为○，以发生龟裂者为×。耐温度循环性，是将样本于 55℃ 下放置 30 分钟，然后于 125℃ 下放置 30 分钟，以该步骤为 1 循环，经 1000 循环之后用超音波显微镜观察，以无剥离或龟裂等破坏发生者为○，发生者为×。另外，耐湿性评估，是观察于温度
20 121℃、湿度 100%、 2.03×10^5 帕的环境中（压力蒸锅测试：PCT 处理）处理 72 小时后的剥离现象。无可辨认的粘接材料的剥离者为○，已剥离者为×。评估结果示于表 1。
25

（试样 2）

由双酚 A 型环氧树脂：Epicote 1001（日本环氧树脂株式会社制，商品名，环氧当量 475）32.5 重量份、邻甲酚清漆型环氧树脂：YDCN-703
30

的半导体装置的制造步骤中，热压合条件系在可将配线板的电路无间隙地埋入，并可充分发挥粘接性的温度、负荷、时间下贴合即可。从不易导致芯片的破损的观点考虑，负荷以在 196 千帕以下为佳，特别以在 98 千帕以下为更佳。

5 作为半导体元件，可以使用 IC、LSI、VLSI 等一般的半导体元件。

产生于半导体元件与支承部件之间的热应力是在半导体元件与支承部件的面积差异小的时候较明显，而本发明的半导体装置中使用低弹性率的粘接薄膜将其热应力予以缓和而确保可靠性。这些效果，在当半导体元件的面积占支承部件的面积 70% 以上时会非常有效地呈现出来。另外，在
10 在这种半导体元件与支承部件的面积差异小的半导体装置中，外部连接终端多为面状分布设置。

另外，作为本发明的粘接薄膜的特性，在将上述粘接薄膜热压合于支承部件的所定位置的步骤、或以丝焊法连接的步骤等须加热的步骤中，来自粘接剂层的挥发组分得以控制。

15 作为用于具有本发明的粘接薄膜的半导体装载用配线基板的配线基板，不限于陶瓷基板或有机基板等基板材质。例如，作为陶瓷基板，可以使用氧化铝基板，氮化铝基板等。另外，作为有机基：可以使用将环氧树脂含浸于玻纤布的 FR-4 基板、以双马来酰亚胺-三嗪树脂含浸的 BT 基板，甚至于使用聚酰亚胺薄膜作为基材的聚酰亚胺薄膜基板等。

20 配线的形状，可以为单面配线、双面配线、多层配线的任一种结构，必要时也可设置电连接的贯穿孔、非贯穿孔。

再者，当配线外露于半导体装置的外部表面时，以设置保护树脂层为佳。

25 将粘接薄膜张贴于配线基板的方法，通常有将粘接薄膜裁切成所定的形状，将该经裁切的粘接薄膜热压合于配线基板的所定的位置的方法，但也非仅限于此。

实施例

下面根据实施例进一步详细说明本发明，但本发明并不限于此。

实施例 1

30 (试料 1)

（东都化成株式会社制，商品名，环氧当量 210）35.8 重量份、双酚 A 清漆型树脂：PRIOPHEN-LF2882（大日本油墨化学工业株式会社制，商品名）31.7 重量份、含环氧基的丙烯酸类橡胶：HTR-860P-3（帝国化学产业株式会社制，商品名，分子量 100 万， $T_g=7^\circ\text{C}$ ）150 重量份、固化剂 1-氰基乙基-2-苯基咪唑：CUAZOLE 2PZ-CN（四国化成工业株式会社制，商品名）0.5 重量份以及 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷：NUCA-187（日本 UNICAR 株式会社制，商品名）0.7 重量份所组成的粘接剂组合物 2 中添加丁酮并搅拌混合，真空脱气。

将该粘接剂清漆涂布于厚度 75 微米的经脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，于 140°C 加热干燥 5 分钟，形成膜厚 75 毫米的 B 阶段状态的涂膜，制作成具备有支持体薄膜的粘接薄膜（粘接薄膜 2）。

将该粘接薄膜保存于 25°C 、50%RH（相对温度）的环境中，1 日后的流动量为 480 微米、粘接强度为 600 牛顿 / 米，30 日后流动量为 220 微米、粘接强度 540 牛顿 / 米，90 日后流动量为 35 微米、粘接强度 260 牛顿 / 米。流动量的测定，是用 10 毫米直径的冲头穿孔 75 微米厚的薄膜状粘接剂，夹置于裁切成 25 毫米 \times 25 毫米的二片聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的中央部位，测定以 100°C 、3Mpa、5 分钟的条件完成压制后试样的大小，测定压制前后的半径差。另外，粘接强度是在 100°C 、0.3 Mpa 条件下以 0.3 米 / 分钟的速度用热辊筒层压机将 50 微米的聚酰亚胺薄膜 UPILEX S（宇部兴产株式会社制，商品名）贴合于薄膜状粘接剂的两面，之后于 170°C 固化 1 小时，切成 10 毫米宽的试样，支持其两面的聚酰亚胺薄膜，在室温于 180 度方向以 50 毫米 / 分钟的速率，测定 T 字剥离强度。

进而，用动态粘弹性测定装置 DVE-V4（RHEOLOGY 公司制，商品名）测定将粘接薄膜于 170°C 固化 1 小时后的粘接剂组合物的储存弹性率（试样大小：长度 20 毫米，宽 4 毫米，膜厚 80 微米，升温速率 5°C / 分钟，拉伸模式，10 赫，自动静负荷）的结果，在 25°C 为 370MPa，在 260°C 为 5MPa。

其次，用除了将粘接薄膜 1 变更为粘接薄膜 2 外，与试样 1 的调制完全相同的操作制作半导体装置样本（试样 2），并进行同样的评估。评估结果示于表 1。

(试样 3)

由双酚 A 型环氧树脂: Epicote 828 (日本环氧树脂株式会社制, 商品名, 环氧当量 190) 45 重量份、邻甲酚清漆型环氧树脂: ESCN 195 (住友化学工业株式会社制, 商品名, 环氧当量 195) 15 重量份、双酚 A 清漆树脂: PRIOPHEN LF 2882 (大日本油墨化学工业株式会社制, 商品名) 40 重量份、含环氧基的丙烯酸类橡胶: HTR-860P-3 (帝国化学产业株式会社制, 商品名, 分子量 100 万, $T_g=7^{\circ}\text{C}$) 150 重量份、固化剂 1-氰基乙基-2-苯基咪唑: CUAZOLE 2PZ-CN (四国化成工业株式会社制, 商品名) 0.5 重量份以及 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷: NUC A-187 (日本 UNICAR 株式会社制, 商品名) 0.7 重量份所组成的粘接剂组合物 3 中加入丁酮并搅拌混合, 真空脱气。

将该粘接剂清漆, 涂布于厚度 75 微米的经脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上, 于 140°C 加热干燥 5 分钟, 形成膜厚为 75 微米的 B 阶段状态的涂膜, 制作具备支持体薄膜的粘接薄膜 (粘接薄膜 3)。

将该粘接薄膜保存于 25°C 、50%RH (相对湿度) 的环境中时, 1 日后的流动量为 400 微米、粘接强度为 600 牛顿 / 米, 30 日后的流动量为 180 微米、粘接强度为 500 牛顿 / 米, 90 日后的流动量为 30 微米、粘接强度为 250 牛顿 / 米。流动量的测定, 是将 75 微米厚的薄膜状粘接剂用直径 10 毫米的冲头穿孔, 夹置于裁切成 25 毫米 \times 25 毫米的二片聚对苯二甲酸乙二醇酯的中央部位, 测定以 100°C 、3Mpa、5 分钟的条件完成压制后试样的大小, 测定压制前后的半径差。另外, 粘接强度是在 100°C 、0.3 Mpa 条件下以 0.3 米 / 分钟的速度用热辊筒层压机将 50 微米的聚酰亚胺薄膜 UPILEX S (宇部兴产株式会社制, 商品名) 贴合于薄膜状粘接剂的两面, 之后于 170°C 固化 1 小时, 切成 10 毫米宽的试样, 支持其两面的聚酰亚胺薄膜, 在室温于 180 度方向以 50 毫米 / 分钟的速率, 测定 T 字剥离强度。

进而, 用动态粘弹性测定装置 DVE-V4 (RHEOLOGY 公司制, 商品名) 测定将粘接薄膜于 170°C 固化 1 小时后的粘接剂组合物的储存弹性率 (试样大小: 长度 20 毫米, 宽 4 毫米, 膜厚 80 微米, 升温速率 5°C / 分钟, 拉伸模式, 10 赫, 自动静负荷) 的结果, 在 25°C 为 360MPa, 在 260°C 为 4MPa。

其次，用将粘接薄膜 1 变更为粘接薄膜 3 以外，与试料 1 调制完全相同的操作，制作半导体装置样本（试样 3），进行同样的评估。评估结果示于表 1。

（试样 4）

5 由双酚 A 型环氧树脂：Epicote 828（日本环氧树株式会社制，商品名，环氧当量 190）45 重量份、邻甲酚清漆型环氧树脂：ESCN 195（住友化学工业株式会社制，商品名，环氧当量 195）15 重量份、双酚 A 清漆树脂：PRIOPHEN LF 2882（大日本油墨化学工业株式会社制，商品名）40 重量份、不含环氧基的丙烯酸类橡胶：HTR-860-3DR（A）（帝国化学产业株式会社制，商品名，分子量 100 万， T_g -7°C）150 重量份、固化剂 1-氰基乙基-2-苯基咪唑：CUAZOLE 2PZ-CN（四国化成工业株式会社制，商品名）0.5 重量份以及 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷：NUC A-187（日本 UNICAR 株式会社制，商品名）0.7 重量份所组成的粘接剂组合物 4 中，添加丁酮并搅拌混合，真空脱气。

15 将该粘接剂清漆，涂布于厚度 75 微米的经脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，于 140°C 加热干燥 5 分钟，形成膜厚 75 微米的 B 阶段状态的涂膜，制作成具备有支持体薄膜的粘接薄膜（粘接薄膜 4）。将该粘接薄膜于 25°C、50%RH（相对湿度）的环境中保存时，1 日后的流动量为 400 微米、粘接强度为 600 牛顿 / 米，30 日后的流动量为 180 微米、粘接强度为 500 牛顿 / 米，90 日后的流动量为 30 微米、粘接强度为 250 牛
20 顿 / 米。

进而，用动态粘弹性测定装置 DVE-V4（RHEOLOGY 公司制，商品名）测定粘接薄膜于 170°C 固化 1 小时后的粘接剂组合物的储存弹性率（样本大小：长度 20 毫米，宽 4 毫米，膜厚 80 微米，升温速率 5°C / 分钟，
25 拉伸模式，10 赫，自动静负荷）的结果，在 25°C 为 400 万帕，在 260°C 为 1MPa。）

其次，用除将粘接薄膜 1 改为粘接薄膜 4 以外，与试样 1 的调制完全同样的操作，制作半导体装置样本（试样 4），进行同样的评估。评估结果示于表 1。

表 1

项目		试样 1	试样 2	试样 3	试样 4
相溶性		非相溶	非相溶	非相溶	非相溶
粘接薄膜		1	2	3	4
S / (V ^{1/2})		3.55	3.55	3.55	3.55
挥发 组分 量(重 量%)	热板: 140°C	0	0	0.55	0.48
	热板: 160°C	0.02	0.05	0.64	0.59
	热板: 180°C	0.07	0.09	0.90	0.84
	热板: 230°C	0.30	0.42	1.34	1.29
	热板: 250°C	0.52	0.56	1.85	1.77
	热板: 270°C	0.80	0.90	2.60	2.51
耐湿 性	耐再流动龟裂	○	○	○	×
	耐温度循环	○	○	○	×
耐湿性		○	○	○	○

从表 1 可知, 本发明的粘接剂组合物在 B 阶段状态其挥发组分的量较少, 耐热性以及耐湿性优良。另外, 可知由于采用软化点在 50°C 以上的
5 固态环氧树脂, 可得更为优良的性能。还有, 由于高分子化合物使用含有环氧基的化合物, 得以提供具有更佳的耐热性的粘接材料、半导体装载用基板以及半导体装置。

实施例 2

(试料 5)

10 由 Epicote 828 (日本环氧树脂株式会社制, 商品名, 双酚 A 型环氧树脂, 环氧当量 190) 45 重量份、ESCN 195 (住友化学工业株式会社商品名, 甲酚清漆型环氧树脂, 环氧当量 195) 15 重量份、MILEX XLC-LL (三井化学株式会社制商品名, 塞洛 (thylok) 树脂, 羟基当量 174) 54.6 重量份、PHEIENOTE P-50 (东都化成株式会社商品名, 苯氧树脂, 分子量
15 5 万) 15 重量份、HTR-860P-3 (帝国化学产业株式会社商品名, 含环氧基的丙烯酸类橡胶, 分子量 100 万, Tg-7°C) 150 重量份、CUAZOLE 2PZ-CN (四国化成工业株式会社制商品名, 1-氰基乙基-2-苯基咪唑) 0.5 重量

份、NUC A-187（日本 UNICAR 株式会社商品名， γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷）0.7 重量份所组成的组合物中添加丁酮并搅拌混合，真空脱气。将该粘接剂清漆，涂布于厚度 75 微米，经脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，于 140℃加热干燥 5 分钟，得膜厚为 75 微米的 B 阶段状态的粘接薄膜（F-1）。将该粘接薄膜保存于 25℃、50%RH（相对湿度）的环境中时，1 日后的流动量为 380 微米、粘接强度为 600 牛顿 / 米，30 日后的流动量为 170 微米、粘接强度为 500 牛顿 / 米，90 日后的流动量为 25 微米、粘接强度为 250 牛顿 / 米。流动量的测定，是以直径 10 毫米的冲头穿孔 75 微米厚的薄膜状粘接剂，夹置于裁切成 25 毫米×25 毫米的二片聚对苯二甲酸乙二醇酯的中央部位，测定以 100℃、3Mpa、5 分钟的条件压制后的样本的大小，测定压制前后的半径之差。另外，粘接强度，是以温度 100℃、压力 0.3Mpa、速率 0.3 米 / 分钟的条件，用热辊筒层压机将 50 微米的聚酰亚胺薄膜（宇部兴产株式会社制，商品名：UPILEX S）贴合于薄膜状粘接剂的两面，之后于 170℃的温度固化 1 小时，切成 10 毫米宽的样本，支持其两面的聚酰亚胺薄膜（UPILEX），在室温下于 180 度方向以 50 毫米 / 分钟的速率作 T 字剥离强度的测定。进而用动态粘弹性测定装置（RHEOLOGY 公司制，DVE-V4）测定粘接薄膜于 170℃固化 1 小时之后的粘接剂固化物的储存弹性率（样本大小：长度 20 毫米，宽 4 毫米，膜厚 80 微米，升温速率 5℃ / 分钟，拉伸模式、10 赫，自动静负荷）的结果，在 25℃为 400MPa，在 260℃为 8MPa。

另外，利用扫描式电子显微镜观察该试样的截面，则岛相的外周长度 S 与截面积 V 的关系式（ $S / V^{1/2}$ ）的值为 4.5。

（试样 6）

由 YD8125（东都化成株式会社制商品名，双酚 A 型环氧树脂，环氧当量 175）15 重量份、YDCN 703（东都化成株式会社制商品名，甲酚清漆型环氧树脂，环氧当量 210）45 重量份、MILEX XLC-LL（三井化学株式会社制商品名，塞洛树脂，羟基当量 174）52 重量份、PHEIENOTE YP-50（东都化成株式会社商品名，苯氧树脂，分子量 5 万）15 重量份、HTR-860P-3（帝国化学产业株式会社商品名，含环氧基的丙烯酸类橡胶，分子量 100 万， T_g -7℃）150 重量份、CUAZOLE 2PZ-CN（四国化成工业株式会社制

商品名, 1-氰基乙基-2-苯基咪唑) 0.5 重量份、NUC A-187 (日本 UNICAR 株式会社商品名, γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷) 0.7 重量份所组成的组合物中添加丁酮并搅拌混合, 真空脱气。将该粘接剂清漆, 涂布于厚度 75 微米的经脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上, 于 140°C 加热干燥 5 分钟, 得膜厚为 75 微米的 B 阶段状态下的粘接薄膜 (F-2)。将该粘接薄膜保存于 25°C、50%RH (相对湿度) 的环境中时, 1 日后的流动量为 400 微米、粘接强度为 620 牛顿 / 米, 30 日后的流动量为 180 微米、粘接强度系数为 510 牛顿 / 米, 而 90 日后的流动量为 30 微米、粘接强度为 280 牛顿 / 米。流动量的测定, 是利用直径为 10 毫米的冲头穿孔 75 微米厚的薄膜状粘接剂, 夹置于裁切成 25 毫米×25 毫米的二片聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的中央部位, 于 100°C、3Mpa、5 分钟的条件压制后, 测定样本的大小, 测定压制前后的半径差。另外, 粘接强度, 是以温度 100°C、压力 0.3Mpa、速率 0.3 米 / 分钟的条件, 用热辊筒层压机将 50 微米的聚酰亚胺薄膜 (宇部兴产株式会社制, 商品名: UPILEX S) 贴合于薄膜状粘接剂的两面, 之后于 170°C 固化 1 小时, 切成 10 毫米宽的样本, 支持其两面的聚酰亚胺薄膜 (UPILEX), 在室温下于 180 度方向以 50 毫米 / 分钟的速率作 T 字剥离强度的测定。进而将粘接薄膜于 170°C 固化 1 小时后用动态粘弹性测定装置 (RHEOLOGY 公司制, DVE-V4) 测定粘接剂固化物的储存弹性率 (样本大小: 长度 20 毫米, 宽 4 毫米, 膜厚 80 微米, 升温速率 5°C / 分钟, 拉伸模式, 10 赫, 自动静负荷) 的结果, 在 25°C 为 420MPa, 在 260°C 为 10MPa。

(试样 7)

由 YD 8125 (东都化成株式会社制商品名, 双酚 A 型环氧树脂, 环氧当量 175) 15 重量份、YDCN 703 (东都化成株式会社商品名, 甲酚清漆型环氧树脂, 环氧当量 210) 45 重量份、MILEX XLC-4L (三井化学株式会社制商品名, 塞洛树脂、羟基当量为 169) 50 重量份、PHEIENOTE YP-50 (东都化成株式会社商品名, 苯氧树脂, 分子量 5 万) 15 重量份、HTR-860P-3 (帝国化学产业株式会社商品名, 含有环氧基的丙烯酸类橡胶, 分子量 100 万, T_g -7°C) 150 重量份、CUAZOLE 2PZ-CN (四国化成工业株式会社制商品名, 1-氰基乙基-2-苯基咪唑) 0.5 重量份, NUC A-187 (日本 UNICAR

株式会社商品名， γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷) 0.7 重量份所组成的组合物中添加丁酮并搅拌混合，真空脱气。将该粘接剂清漆，涂布于厚度 75 微米的经脱模处理的聚对苯二甲基乙二醇酯薄膜上，于 140℃加热干燥 5 分钟，得膜厚为 75 微米的 B 阶段状态的粘接薄膜 (F-3)。将该粘接薄膜保存于 25℃、50%RH (相对湿度) 的环境中时，1 日后的流动量为 3700 微米、粘接强度为 580 牛顿 / 米，在 30 日后的流动量为 150 微米、粘接强度为 480 牛顿 / 米，而在 90 日之后的流动量为 23 微米、粘接强度为 250 牛顿 / 米。流动量的测定，是利用直径 10 毫米的冲头穿孔 75 微米厚的薄膜状粘接剂，夹置于裁切成 25 毫米×25 毫米的二片聚对苯二甲酸乙二醇酯的薄膜中央部位，于 100℃、3Mpa、5 分钟的条件压制后测定样本的大小，测定压制前后的半径差。另外，粘接强度，是以温度 100℃、压力 0.3Mpa、速率 0.3 米 / 分钟的条件，用热辊筒层压机将 50 微米的聚酰亚胺薄膜 (宇部兴产株式会社制，商品名：UPILEX S) 贴合于薄膜状粘接剂的两面，之后于 170℃的温度固化 1 小时，支持裁切成 10 毫米宽的样本两面的聚酰亚胺薄膜 (UPILEX)，在室温下于 180 度的方向以 50 毫米 / 分钟的速率测定 T 字剥离强度。进而利用动态粘弹性测定装置 (RHEOLOGY 公司制，DVE-V4) 测定将粘接薄膜于 170℃固化 1 小时后的粘接剂固化物的储存弹性率 (样本大小：长度 20 毫米，宽 4 毫米，膜厚 80 微米，升温速率 5℃ / 分钟，拉伸模式，10 赫，自动静负荷) 的结果，其在 25℃为 360MPa，而在 260℃为 7MPa。

(试样 8)

在试样 5 的调制中，除将 MILEX XLC-LL 54.6 重量份改用 PRIOPHEN LF 2882(大日本油墨工业株式会社商品名，双酚 A 清漆型树脂，羟基当量为 118)37 重量份以外，进行完全相同的操作，得膜厚为 75 微米的 B 阶段状态下的粘接薄膜 (F-4)。以与实施例 1 同样的条件评估该粘接薄膜的特性时，1 日后的流动量为 380 微米、粘接强度为 600 牛顿 / 米，30 日后的流动量为 180 微米、粘接强度为 500 牛顿 / 米，而在 90 日后的流动量为 30 微米、粘接强度则为 250 牛顿 / 米。另外，该粘接固化物的储存弹性率为，在 25℃为 360MPa，在 260℃为 4MPa。

(试料 9)

在试料 6 的调制中，除将 MILEX XLC-LL 52 重量份改用 PRIOPHEN LF 2882（大日本油墨工业株式会社制商品名，双酚 A 清漆树脂，羟基当量 118）35 重量份之外，进行完全同样的操作，得膜厚为 75 微米的 B 阶段化状态下的粘接薄膜（F-5）。利用与实施例 1 同样的条件评估该粘接薄膜的特性时，在 1 日后的流动量为 500 微米、粘接强度为 750 牛顿 / 米，在 30 日后的流动量为 250 微米、粘接强度为 600 牛顿 / 米，在 90 日后的流动量为 40 微米，粘接强度为 450 牛顿 / 米。另外，该粘接剂固化物的储存弹性率，在 25℃时为 350MPa，而在 260℃时为 4MPa。

（试样 10）

10 在试样 5 的调制中，除将帝国化学产业株式会社制的含有环氧基的丙烯酸类橡胶 HTR-860P-3，改用从 HTR-860P-3 去掉缩水甘油基甲基丙烯酸酯的不含环氧基的丙烯酸类橡胶（分子量 100 万）以外，进行完全同样的操作，得膜厚为 75 微米的 B 阶段化状态下的粘接薄膜（F-6）。利用与实施例 1 同样的条件评估该粘接薄膜的特性时，在 1 日后的流动量为 400 微米、粘接强度为 600 牛顿 / 米），在 30 日后的流动量为 180 微米、粘接强度为 500 牛顿 / 米，在 90 日后的流动量为 30 微米、粘接强度为 250 牛顿 / 米。另外，该粘接剂固化物的储存弹性率为，在 25℃时系 400MPa，而在 260℃系为 1MPa。

20 将从试样 5 至 10 的调制所得的 B 阶段化状态下的粘接薄膜（F-1）至（F-6），放置于已加热至所定的温度的热板上 2 分钟后，根据加热前后的质量变化，利用实施例 1 中所记载的公式算出挥发组分的量。结果示于表 2。

表 2

项目		试样 5	试样 6	试样 7	试样 8	试样 9	试样 10
相溶性		非相溶	非相溶	非相溶	非相溶	非相溶	非相溶
粘接薄膜		F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6
挥发 组分 量(重 量%)	热板: 140°C	0	0	0	0.55	0.48	0
	热板: 160°C	0	0	0	0.64	0.59	0
	热板: 180°C	0.01	0	0	0.90	0.84	0.08
	热板: 230°C	0.05	0.01	0.02	1.34	1.29	0.09
	热板: 250°C	0.09	0.04	0.10	1.85	1.77	0.13
	热板: 270°C	0.27	0.24	0.25	2.60	2.51	0.30

又,将从试样 5 至 10 的调制中所得的 B 阶段化状态下的粘接薄膜(F-1)至 (F-6), 于温度 110°C, 压力 0.3MPa, 速率 0.3 米 / 分钟的条件, 利用热辊筒层压机贴合, 制作成厚度为 150 微米的单层薄膜状的粘接材料。

利用所制得的粘接材料, 贴合半导体芯片与以厚度为 25 微米的聚酰亚胺作基材的配线基板, 制作半导体装置样本 (于单面形成有焊球), 对耐热性、阻燃性以及耐湿性加以考察。耐热性的评估方法, 是采用耐再流动龟裂性及温度循环试验。耐再流动龟裂性的评估, 是使在一定条件下 (85°C / 85% / 168 小时) 经吸湿的样本, 通过温度经设定为能使其表面的最高温度为 240°C 且于该温度可以保持 20 秒的 IR 再流动炉, 在室温的放置进行冷却处理, 重复进行三回合, 利用超音波显微镜观察样本中的龟裂, 或不同种材料表面间的剥离。以无龟裂或剥离发生者为○, 已发生者为×。

耐温度循环性, 是将样本于-55°C的环境下放置 30 分钟, 之后于 125°C的环境放置 30 分钟, 以此步骤作为 1 循环, 在 1000 循环之后利用超音波显微镜检视, 以无剥离或龟裂等破坏的发生者为○, 已发生者为×。另外, 耐湿性评估, 是于温度 121°C、湿度 100%、 2.03×10^5 帕的环境下 (压力蒸锅测试: PCT 处理) 作 72 小时处理后观察其剥离情况。以无可辨别的粘接材料剥离者为○, 有剥离者为×。结果示于表 3。

表 3

项目		试样 5	试样 6	试样 7	试样 8	试样 9	试样 10
粘接薄膜		F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6
耐 热 性	耐再流动龟裂	○	○	○	○	○	×
	耐温度循环	○	○	○	○	○	×
耐湿性		○	○	○	○	○	○

如从表 2 及表 3 的结果可知，通过使用羟基当量为 150 克 / 当量以上的酚醛树脂作为固化剂，可以形成使用时的挥发组分得以良好控制的粘接材料。并且，通过使用含有环氧基的高分子化合物，可以提供具有更加优良的耐热性的粘接材料、半导体装载用基板、以及半导体装置。

实施例 3

(试样 11)

由环氧树脂 YDCN-703 (东都化成株式会社制商品名, 甲酚清漆型环氧树脂, 环氧当量 210) 55 重量份、酚醛树脂 MILEX XLC-LL (三井化学株式会社制商品名, 酚醛树脂, 羟基当量 175, 吸水率 1.8%, 在 350℃ 的加热时重量减少率为 4%) 45 重量份、硅烷偶合剂 NUC A-189 (日本 UNICAR 株式会社制商品名, γ -巯基丙基三甲氧基硅烷) 1.7 重量份及 NUC A-1160 (日本 UNICAR 株式会社制商品名, γ -脲基丙基三乙氧基硅烷) 3.2 重量份、填充剂 Aerosil R972 (于二氧化硅表面被覆以二甲基二氯硅烷、在 400℃ 的反应器中水解的于表面具有甲基等有机基的填充剂, 日本 AEROSIL 株式会社制商品名, 氧化硅, 平均粒径 0.016 微米) 32 重量份所组成的组合物中, 添加环己酮后搅拌混合, 进而用珠磨机混练 90 分钟。于其中添加含 3 重量%的缩水甘油基丙烯酸酯或缩水甘油基甲基丙烯酸酯的丙烯酸类橡胶 HTR-860P-3 (帝国化学产业株式会社制商品名, 重均分子量 80 万) 280 重量份、以及固化促进剂 CUAZOLE 2PZ-CN (四国化成株式会社制商品名, 1-氰基乙基-2-苯基咪唑) 0.5 重量份, 搅拌混合, 并真空脱气。将清漆涂布于厚度 75 微米的经脱模处理的聚对苯二甲酸乙二

醇酯薄膜上，于 140℃加热干燥 5 分钟，形成膜厚为 75 微米的 B 阶段状态的涂膜，制作成具备有载体薄膜的粘接薄膜。

（试样 12）

试样 11 的调制中，除用 Epon 1031s（日本环氧树脂（股）制商品名，多官能团环氧树脂，环氧当量 200）51 重量份取代 YDCN-703 55 重量份以外，进行完全同样的操作，制作粘接薄膜。

（试样 13）

试样 11 的调制中，除用 MILEX XLC-4L（三井化学株式会社制商品名，酚醛树脂，羟基当量 169，吸水率 1.6%，于 350℃的加热重量减少率为 4%）43 重量份取代 MILEX XLC-LL 45 重量份以外，进行完全同样的操作，制作粘接薄膜。

（试样 14）

于试样 11 的调制中，除用 PRIOPHEN LF 2882（大日本油墨化学株式会社制商品名，双酚 A 清漆树脂，羟基当量 118，吸水率 4.4%，在 350℃的加热重量减少率为 18%）37 重量份取代 MILEX XLC-LL 45 重量份以外，进行完全同样的操作，制作粘接薄膜。

（比较试样 1）

除用双酚 A 型二官能团环氧树脂（东都化成工业株式会社制，YD 8125）作为环氧树脂以外其它与试样 11 的调制同样进行操作，制作粘接薄膜。另外，将环氧树脂与橡胶的混合物清漆浇铸于保护薄膜上，于 90℃干燥 30 分钟，制成薄膜（厚度 50 微米）。可见光（600 纳米）的穿透率为 60%，具相溶性。

对所得的粘接薄膜进行以下试验，结果示于表 4。

（剥离强度测定方法）

利用热辊筒层压机（80℃、0.3 米 / 分钟、0.3MPa）将 50 微米的聚酰亚胺薄膜贴合于粘接薄膜的两面，于 170℃固化 1 小时。将该层压固化物裁切成 10 毫米宽度，作为评估样本。使用 TOYO BALWIN 制 UTM-4-100 型拉伸测试机，于 180 的角度，以 50 毫米 / 分钟的拉伸速率测出剥离时的值。以三个样本的算术平均值为其值。

（弹性率的测定方法）

调制原始长度为 (L) 的粘接薄膜, 对其施加一定负荷 (W), 于该状态下投入到 240℃ 的恒温槽。求出投入后的粘接薄膜的伸长量 (ΔL) 与截面积 (S), 从下式算出拉伸弹性率 (E')。

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

5 (耐再流动试验)

于粘接薄膜上贴合半导体芯片与用厚度 25 微米的聚酰亚胺薄膜为基材的配线基板, 经固化制作成半导体装置样本。依照 JEDEC 规格 J-STD-020A, 于温度设定为使样本表面的最高温度为 245℃、260℃ 或 265℃ 的 IR 再流动炉中通过三次上述半导体装置样本。以目视及超音波显微镜观察样本中的剥离情况。以无直径 1 毫米以上的剥离发生者为 O, 已发生者为 X 作评估。

(焊料耐热性试验)

以温度 80℃、压力 0.3Mpa、速率 0.3 米 / 分钟的条件, 用热辊筒层压机将厚度 50 微米的聚酰亚胺薄膜贴合于所得的粘接薄膜的两面, 之后于 170℃ 固化 1 小时。准备若干个该样本的 30 毫米 × 30 毫米的试片, 探讨其耐热性。耐热性的评估方法, 是以吸湿焊料耐热试验在 85℃ / 相对湿度 85% 的环境下放置 48 小时后使样本漂浮于 240℃ 至 280℃ 的焊料槽中, 考察其 120 秒内的膨胀等异常的发生。以观测到整体样本的异常者为 X, 可观测到无异常发生的部份的样本为 Δ , 而于整体样本均无异常者为 O 作评估。

(耐 PCT 性试验)

耐 PCT 性评估, 是于温度 121℃, 湿度 100%, 2 大气压的环境下 (压力蒸锅测试: PCT 处理) 经过 168 小时后, 观察粘接剂部位的剥离情况。

(海岛结构的分析)

25 为求出固化后的环氧树脂相中填充剂的体积 V_A , 和橡胶成分相中的填充剂的体积 V_B 之比, 以扫描式电子显微镜观察薄膜的截面, 分别针对以 A、B 为主成分的区域利用 XMA 测定组成填充剂的原子的波峰。从该波峰的高度之比求出 V_A / V_B 。

30 又, 海岛结构, 是以扫描式电子显微镜观察固化物的截面, 测定岛相的外周长度 S 与截面积 V 的关系式 ($S / V^{1/2}$) 的值。

表 4

评估项目		试样 11	试样 12	试样 13	试样 14	比较试样 1
剥离强度 (牛顿 / 米)	240℃	108	74	110	42	11
	240℃	2.9	3.6	2.8	2.4	3.8
焊料耐热性	240℃	○	○	○	○	×
	260℃	○	○	○	△	×
	280℃	○	△	○	△	×
耐 PCT 性		○	○	○	×	×
相溶性		非相溶	非相溶	非相溶	非相溶	相溶
VA / VB		1.1	1.0	1.1	1.1	1.1
S / V ^{1/2}		3.7	3.8	3.8	3.8	3.7
环氧树脂的软化点(℃)		80	90	80	80	20 至 40
酚醛树脂吸水率(%)		1.8	1.8	1.6	4.4	1.8
重量减少率(350℃)%		4	4	4	18	4
耐再流动性	245℃	○	○	○	○	×
	260℃	○	○	○	×	×
	265℃	○	○	○	×	×

由上表 4 可知，利用本发明的式 (I) 的酚醛树脂所制作的试样 11 至 13 的粘接薄膜，相较于比较试样 1 的薄膜，尤其具有优良的剥离强度，而使用这些粘接薄膜的半导体装置，其吸湿焊料耐热性、耐 PCT 性均属优良。

实施例 4

(试样 15)

由双酚 A 型环氧树脂（使用环氧当量 190，日本环氧树脂株式会社制的 Epicote 828）45 重量份、甲酚清漆型环氧树脂（使用环氧当量 195，住友化学工业株式会社制的 ESCN 195）15 重量份、环氧树脂固化剂双酚 A 清漆树脂（大日本油墨化学工业株式会社制的 PRIOPHEN LF 2882）40 重量份、硅烷偶合剂 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷（使用日本 UNICAR 株

式会社制的 NUC A-187) 0.7 重量份、氧化硅填充剂 (CI 化成株式会社制的 Nanotek SiO₂: 与水的接触角 43 度, 平均粒径 0.012 微米) 10 重量份所组成的组合物中加入丁酮并搅拌混合, 再用珠磨机混练 90 分钟。于其中添加含 2 至 6 重量%的缩水甘油基丙烯酸酯或缩水甘油基甲基丙烯酸酯的重均分子量在 10 万以上的丙烯酸类橡胶 (使用分子量 100 万, 帝国化学产业株式会社制的 HTR-860 P-3) 150 重量份、固化促进剂 1-氰基乙基-2-苯基咪唑 (使用四国化成工业株式会社制的 CUAZOLE 2PZ-CN) 0.5 重量份, 用搅拌马达混合 30 分钟得清漆。将清漆涂布于厚度为 75 微米的经脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上, 于 140℃加热干燥 5 分钟, 形成膜厚为 75 微米的 B 阶段状态的涂膜, 制作成具备载体薄膜的粘接薄膜。
(试样 16)

由甲酚清漆型环氧树脂 (使用环氧当量 210 的东都化成株式会社制的 YDCN-703) 60 重量份、环氧树脂固化剂酚醛清漆树脂 (使用大日本油墨化学株式会社制的 PRIOPHEN LF 2882) 40 重量份、含有 2 至 6 重量%的缩水甘油基丙烯酸酯或缩水甘油基甲基丙烯酸酯的丙烯酸类橡胶 (使用重均分子量 100 万, 帝国化学产业株式会社制的 HTR-860P-3) 200 重量份、固化促进剂 1-氰基乙基-2-苯基咪唑 (使用 CUAZOLE 2PZ-CN) 0.5 重量份、硅烷偶合剂γ-脲基丙基三乙氧基硅烷 (使用日本 UNICAR 株式会社制的 NUC A-1160) 0.7 重量份、氧化硅填充剂 (使用 CI 化成株式会社制的 Nanotek SiO₂: 与水的接触角为 43 度, 平均粒径 0.012 微米) 10 重量份所组成的组合物中, 添加丁酮并搅拌混合, 再用珠磨机混练, 并作真空脱气。将清漆涂布于厚度 75 微米的经脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上, 于 140℃加热干燥 5 分钟, 形成膜厚为 75 微米的 B 阶段状态的涂膜, 制作成具备有载体薄膜的粘接薄膜。

(试样 17)

除使用氧化硅 (日本 AEROUL 株式会社的 Aerosil 50: 接触角 95 度, 平均粒径 0.03 微米) 15 重量份为填充剂以外, 其它与试样 15 的调制制作相同。

(试样 18)

除使用三氧化二锑 (日本精矿株式会社制的 PATOX-U: 与水的接触

角为 43 度，平均粒径 0.02 微米) 15 重量份为填充剂以外，其它与试样 15 的调制制作相同。

与实施例 3 相同，以扫描式电子显微镜观察该试样的 VA / VB 时，其值为 2.5。

5 (试样 19)

除使用三氧化二锑（日本精矿株式会社制的 PATOX-HS：与水的接触角为 43 度，平均粒径 5 微米) 15 重量份为填充剂以外，其它与试样 15 的调制制作相同。

10 与实施例 3 相同，以扫描式电子显微镜观察试样的 S / V^{1/2} 时，其值为 4.0。

(试样 20)

15 除使用氧化硅填充剂 AEROSIL 株式会社制的 Aerosil R 972（于氧化硅表面被覆以二甲基二氯硅烷，于 400℃ 的反应器中水解，表面具有甲基等的有机基的填充剂，与水的接触角为 160 度，平均粒径 0.2 微米) 为填充剂以外，其它与试样 15 的调制制作相同。

20 以温度 80℃、压力 0.3Mpa、速率 0.3 米 / 分钟 的条件下，用热辊筒层压机将厚度为 50 微米的聚酰亚胺薄膜贴合于所得的粘接薄膜的两面，之后于 170℃ 固化 1 小时。针对该样本，考察其耐热性、耐 PCT 性。至于耐热性的评估方法，是以吸湿焊料耐热试验使样本在 85℃、相对湿度 85 % 的环境下放置 48 小时后，使其漂浮于 240℃ 的焊料槽中，以于 40 秒内已发生膨胀者为 ×，以于 40 秒以上 120 秒以内发生膨胀者为 ○，而以 120 秒以后仍无膨胀发生者为 ◎。

25 又，耐湿性评估，是在温度 121℃、湿度 100%、2 大气压的环境下（压力蒸锅测试：PCT 处理），每隔 100 小时对粘接剂部位的剥离情况进行观察。以粘接剂部位无可辨认的剥离者为 ○，有剥离者为 ×。结果示于表 5。

表 5

	试样 15	试样 16	试样 17	试样 18	试样 19	试样 20
相溶性	非相溶	非相溶	非相溶	非相溶	非相溶	非相溶
吸湿焊料耐热试验	◎	◎	◎	◎	◎	◎
PCT100 小时	○	○	○	○	○	○
PCT200 小时	○	○	○	○	○	○
PCT300 小时	○	○	○	○	○	○
PCT400 小时	○	○	×	×	×	×

5 试样 15 至 19 是使用与水的接触角在 100 度以下的无机填充剂的粘接薄膜，使用这些粘接薄膜的半导体装置的吸湿焊料耐热性、耐 PCT 性也均良好。使用平均粒径为 0.02 微米的填充剂的试样 18，其耐 PCT 较优于使用平均粒径为 5 微米的填充剂的试样 19。试样 20 是使用与水的接触角大的填充剂。

实施例 5

10 (试样 21)

由双酚 A 型环氧树脂（使用环氧当量 190，日本环氧树脂株式会社制的 Epicoie 828）45 重量份、甲酚清漆型环氧树脂（使用环氧当量 195，住友化学工业株式会社制的 ESCN 195）151 重量份、环氧树脂固化剂酚醛清漆树脂（使用大日本油墨化学工业株式会社制的 PRIOPHEN LF 2882）
 15 40 重量份所组成的树脂中，添加平均粒径为 0.02 微米的氧化锆填充剂（日本精矿株式会社制的：PATOX-U）10 重量份，硅烷偶合剂 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷（使用日本 UNICAR 株式会社制的 NUC A-187）0.7 重量份中，添加丁酮并搅拌混合，进而以珠磨机混练 90 分钟。于此中添加含 2 至 6 重量%的缩水甘油基丙烯酸酯或缩水甘油基甲基丙烯酸酯而重均分子量在 10 万以上的丙烯酸类橡胶（使用分子量 100 万，帝国化学产业株式会社制的 HTR-860P-3）150 重量份、固化促进剂 1-氰基乙基-2-苯基咪唑
 20 （使用四国化成工业株式会社制的 CUAZOLE 2PZ-CN）0.5 重量份，以搅拌马达混合 30 分钟，得其清漆。将清漆涂布于厚度为 75 微米的经脱模处

理的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，于 140℃加热干燥 5 分钟，形成膜厚为 75 微米的 B 阶段状态的涂膜，制作成具备载体薄膜的粘接薄膜。以扫描式电子显微镜观察该薄膜的截面时，可见有直径 1 微米的由环氧树脂形成的岛以及由橡胶所形成的海，以 XMA 分析岛部的铈原子的量 VA 与海部的铈原子的量 VB 之比 (VA / VB) 时，系为 3。另外，与实施例 3 相同，以扫描式电子显微镜观察该试料的 S / V^{1/2} 时、其值为 4.1。

(试样 22)

将环氧树脂、橡胶混合后，再添加填充剂，其它与试料 21 的调制同样地制作薄膜。另外，以 XMA 分析 VA / VB 时，其值为 1.1。并且，该试料的 S / V^{1/2} 经与实施例 3 相同以扫描式电子显微镜观察时，其值为 4.0。

以温度 80℃、压力 0.3Mpa、速率 0.3 米 / 分钟的条件，利用热辊筒层压机将厚度为 50 微米的聚酰亚胺薄膜贴合于试样 21 以及试样 22 的粘接薄膜的两面，之后于 170℃固化 1 小时。针对于该样本，考察其耐热性、耐 PCT 性。至于耐热性的评估方法，是以吸湿焊料耐热试验，即于 85℃、相对湿度 85% 的环境下放置 48 小时后，使样本漂浮于 240℃ 的焊料槽中，以在 40 秒之内发生膨胀者为 ×，40 秒以上 120 秒以内发生膨胀者为 ○，而以 120 秒以后仍无膨胀的发生者为 ⊙。另外，耐湿性评估，是于温度 121℃、湿度 100%、2 大气压的环境下（压力蒸锅测试：PCT 处理）每隔 100 小时观察粘接剂部位的剥离情况。无可辨认的粘接剂部位的剥离者为 ○，已有剥离发生者为 ×。结果示于以下的表 6。

表 6

	试样 21	试样 22
相溶性	非相溶	非相溶
吸湿焊料耐热试验	⊙	○
PCT100 小时	○	○
PCT200 小时	○	○
PCT300 小时	○	×
PCT400 小时	×	×

如以上可知，通过先混合环氧树脂与填充剂，可以使环氧树脂相含有较多的填充剂，由此可提高耐热性、耐湿性以及可靠性。

实施例 6

(试样 23)

5 由双酚 A 型环氧树脂（使用环氧当量 190，油化环氧壳牌株式会社制的 Epicote 828）17.2 克、甲酚清漆型环氧树脂（使用环氧当量 195，住友化学工业株式会社制的 ESCN 195）5.8 克、环氧树脂固化剂酚醛清漆树脂（大日本油墨化学工业株式会社制的 PRIOPHEN LF 2882）15.3 克、硅烷
10 偶合剂 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷（使用日本 UNICAR 株式会社制的 NUC A-187）0.2 克以及氧化硅填充剂（使用 CI 化成株式会社制的 Nanotek SiO₂（平均粒径 0.012 微米））3.8 克所组成的组合物中，添加丁酮并搅拌混合，进而利用珠磨机混练 90 分钟。

于此中添加含有环氧基的丙烯酸类橡胶（使用重均分子量约 70 万，帝国化学产业株式会社制的 HTR-860 P-3）57.5 克、固化促进剂 1-氰基乙
15 基-2-苯基咪唑（四国化成工业株式会社制的 CUAZOLE 2PZ-CN）0.2 克，以搅拌马达混合 30 分钟，将清漆涂布于厚度为 75 微米的经脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，于 140℃加热干燥 5 分钟，形成膜厚为 75 微米的 B 阶段状态的涂膜，形成具备有载体薄膜的粘接薄膜。

另外，重均分子量是用下面的装置及管柱通过 GPC 法，并利用由标准
20 聚苯乙烯所绘制的校正曲线加以测定。

(GPC 测定)

装置：日立制作所制 HPLC 635 型

管柱：日立化成工业株式会社制 GELPACK R-440、R-450 以及 R-400M。

25 (试料 24)

添加甲酚清漆型环氧树脂（使用环氧当量 210，东都化成株式会社制的 YDCN 703）19.3 克、环氧树脂固化剂酚醛清漆型树脂（使用大日本油墨化学工业株式会社制的 PRIOPHEN LF 2882）12.9 克、含有环氧基的丙
30 烯酸共聚物含有环氧基的丙烯酸类橡胶（使用重均分子量约 70 万，帝国化学产业株式会社制的 HTR-860 P-3）64.3 克、固化促进剂 1-氰基乙基-2-

苯基咪唑（使用四国化成工业株式会社制的 CUAZOLE 2PZ-CN）0.2 克后，由硅烷偶合剂 γ -脲基丙基三乙氧基硅烷（使用日本 UNICAR 株式会社制的 NUC A-1160）0.3 克以及氧化硅填充剂（使用 CI 化成株式会社制的 Nanotek SiO₂（平均粒径 0.012 微米））3.0 克所组成的组合物中添加丁酮并搅拌混合，进而利用珠磨机混练 90 分钟。

将清漆涂布于厚度为 75 微米的经脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，于 140°C 加热干燥 5 分钟，形成一膜厚为 75 微米的 B 阶段状态的涂膜，形成具备有载体薄膜的粘接薄膜。另外，重均分子量的测定采用与试样 23 的调制相同的方法。

10 （试样 25）

除采用氧化硅（日本 AEROSIL 株式会社的 Aerosil 50（平均粒径为 0.03 微米））3.8 克为填充剂以外，其它与试样 23 的调制相同。

（试样 26）

15 除采用三氧化二锑（日本精矿株式会社制的 PATOX-U（平均粒径为 0.02 微米））3.8 克为填充剂以外，其它与试样 23 的调制相同。

（比较试样 2）

除采用三氧化二锑（日本精矿株式会社制的 PATOX-HS（平均粒径为 0.02 微米））0.05 克为填充剂以外，其它与试样 23 的调制相同。

20 各种条件下制得的粘接薄膜的空孔体积率的测定，是用以下的方法算出。

（1）SEM；利用日立制作所制的 S-4500 拍摄具有以填充剂的平均粒径的 100 倍的长度为边长的正方形面积，并且有 50 个空孔数的部位的 SEM 照片。

25 （2）将密度以及膜厚均匀的透明薄膜放置于该 SEM 照片的正方形面积及 50 个的空孔面积上，沿所有 50 个空孔的形状以笔描绘后，将该描绘部份切割分离。

（3）将一定的面积部份（包含 50 个空孔的部分）与（2）同样地以笔描绘后，将该描绘部份切割分离。

（4）测定已经切割分离的（2）及（3）的重量，求出（2）/（3）。

30 （5）求出 $V = [(2) / (3)]^{3/2}$ 。

(6) 重复 (1) 至 (5) 五次, 以所得的 V 的平均值为体积含有率, 其结果示于表 7。

进而, 以温度 80°C 、压力 0.3Mpa 、输送速率 0.3 米 / 分钟的条件, 利用热辊筒层压机将厚度为 50 微米的聚酰亚胺薄膜贴合于各粘接薄膜的
5 两面, 之后于 170°C 固化 1 小时。针对该样本, 考察其耐热性、耐 PCT (压力蒸锅测试) 性。

耐热性的评估方法, 则是以吸湿焊料耐热试验, 即于 85°C / 相对湿度 85% 的环境下放置 48 小时以后, 使样本漂浮于 240°C 的焊料槽中, 以在 40 秒之内发生膨胀者为 \times , 以在 40 秒至 120 秒以内无膨胀发生者为 \circ , 进
10 而以 120 秒以后仍无膨胀发生者为 \odot 。

耐 PCT 试验, 是于 121°C , 2 大气压, 湿度 100% 的环境下以所定的时间作处理后观察其外观, 以无膨胀等异常者为 \circ , 有异常者则为 \times 。

另外, 填充剂与水的接触角 a , 是将填充剂压缩成型, 制作成平板, 于其上滴水滴, 以接触角计测定该水滴与平板接触的角度。接触角的值采
15 用 10 次测定的平均值。调制物经涂布、干燥以后的与水的接触角 b 也用同样方式测定。

表 7

	试样 23	试样 24	试样 25	试样 26	比较试样 2
相溶性	非相溶	非相溶	非相溶	非相溶	非相溶
填充剂与水的 接触角():a	43.2	43.2	96.5	41.7	128.0
树脂类固化物与水 的接触角():b	144.0	128.0	144.0	144.0	144.0
接触角比(a / b)	0.30	0.33	0.67	0.29	0.88
0.01 至 2.0 微米的 空孔的存在	有	有	有	有	有
空孔的体积含有率 (体积%)	2.8	1.9	2.4	3.6	0.01
吸湿焊料耐热试验	◎	◎	○	○	×
PCT100 小时	○	○	○	○	○
PCT200 小时	○	○	○	○	×
PCT300 小时	○	○	○	○	×
PCT400 小时	○	○	○	○	×
PCT500 小时	○	○	×	×	×

试样 23 至 26 为，0.01 至 2.0 微米的空孔的体积%在 0.1 至 20 的范围
5 内的粘接薄膜，使用这些粘接薄膜的半导体用接合体，其吸湿焊料耐热性
优良，而耐 PCT 性达 300 至 400 小时。

再者，试样 24 是使用氧化硅作为填充剂，并且由于不使用具有变异
原性的双酚 A 型环氧树脂，除操作简便之外，具有对环境及人体的不良影
10 响小的特征，同时，与试样 23 相同，吸湿焊料耐热性优良，耐 PCT 性能
良好。

比较试样 2，其空孔体积%是在 0.1 至 20 的范围以外，因此吸湿时的
焊料耐热性不足，并且耐 PCT 性也仅 100 小时，明显短于试样 23 至 26。

另外，试样 23 至 26 为其接触角比 (a / b) 小于 3 / 4 亦即不足 0.75

的粘接薄膜，使用这些粘接薄膜的半导体装置，其吸湿焊料耐热性较佳、耐 PCT 性高达 400 小时以上。

比较试样 2 的接触角比值在 0.75 以上，属于范围之外，吸湿焊料耐热性不足，耐 PCT 性也仅 100 小时，短于试样 23 至 26。

5 本发明的粘接剂组合物，是根据上述构成具有优良的耐吸湿特性、耐再流动龟裂特性、以及耐热特性的粘接剂组合物。另外，由于添加了无机填充剂，高温弹性率高，并且高温剥离强度高，可防止再流动龟裂，可得耐再流动龟裂性优良的粘接剂组合物。还有，通过使用本发明的粘接剂组合物，可以制造出耐热性、耐 PCT 性优良的粘接薄膜。本发明的粘接薄膜，
10 其吸湿后的耐热性、耐再流动性，吸湿后的粘接性等均属优良。

并且，由本发明的粘接剂组合物所制造的粘接薄膜、半导体装载用配线基板以及使用这些的半导体装置，均具有高度的耐热性及耐 PCT 性。根据本发明，可以提供具有于半导体装载用基板上安装热膨胀系数差异大的
15 的粘接材料的粘接剂组合物及其制造方法、使用该粘接剂组合物的粘接材料、半导体装载用基板以及半导体装置。

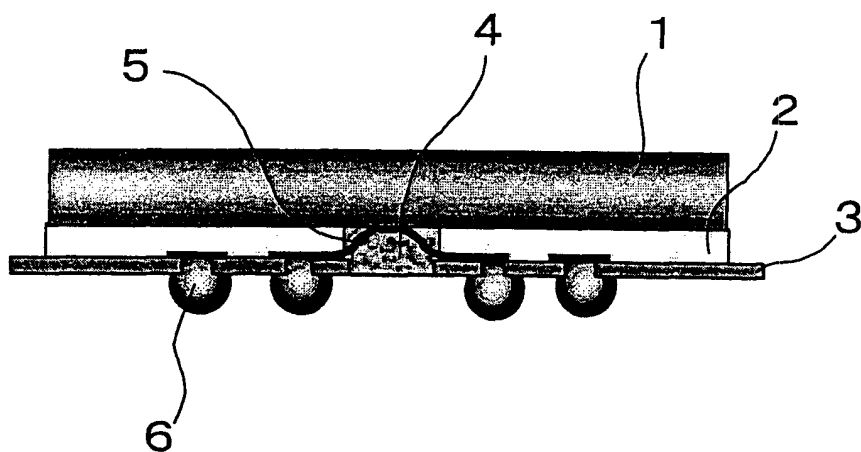


图 1