

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成20年11月20日(2008.11.20)

【公開番号】特開2006-249415(P2006-249415A)

【公開日】平成18年9月21日(2006.9.21)

【年通号数】公開・登録公報2006-037

【出願番号】特願2006-29277(P2006-29277)

【国際特許分類】

C 0 9 J 201/00 (2006.01)

C 0 9 J 133/04 (2006.01)

C 0 9 J 163/00 (2006.01)

C 0 9 J 161/06 (2006.01)

C 0 9 J 7/00 (2006.01)

H 0 1 L 21/52 (2006.01)

【 F I 】

C 0 9 J 201/00

C 0 9 J 133/04

C 0 9 J 163/00

C 0 9 J 161/06

C 0 9 J 7/00

H 0 1 L 21/52 E

【手続補正書】

【提出日】平成20年10月2日(2008.10.2)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素数 1 ～ 8 の側鎖を有するアクリル酸エステルおよび / またはメタクリル酸エステルであって、エポキシ基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシアルキル基、ビニル基、シラノール基、イソシアネート基から選ばれた少なくとも 1 種の官能基を有する熱可塑性樹脂、3 官能エポキシ樹脂および 4 官能エポキシ樹脂を含有し、加熱後の DSC での反応率が 70 ～ 100 % であり、加熱後に 200 以上の温度領域に少なくとも一つの軟化点を有することを特徴とする半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 2】

加熱後の DSC での反応率が 70 ～ 100 % であり、加熱後に - 65 以上 50 以下の温度領域および 200 以上 300 以下の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの軟化点を有することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 3】

150 で 2 時間加熱後の軟化点 A と、150 で 2 時間加熱後さらに 200 で 168 時間加熱した後の軟化点 B が、 $B / A = 1.5$ であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 4】

熱可塑性樹脂のガラス転移温度が 20 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用接着剤組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の半導体装置用接着剤組成物からなる接着剤層と、少なくとも 1 層の剥離可能な保護フィルム層を有する半導体装置用接着剤シート。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の半導体装置用接着剤組成物を用いた半導体接続用基板。

【請求項 7】

請求項 6 記載の半導体接続用基板を用いた半導体装置。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

すなわち本発明は、炭素数 1 ~ 8 の側鎖を有するアクリル酸エステルおよび / またはメタクリル酸エステルであって、エポキシ基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシアルキル基、ビニル基、シラノール基、イソシアネート基から選ばれた少なくとも 1 種の官能基を有する熱可塑性樹脂、3 官能エポキシ樹脂および 4 官能エポキシ樹脂を含有し、加熱後の DSC での反応率が 70 ~ 100 % であり、加熱後に 200 以上の温度領域に少なくとも一つの軟化点を有することを特徴とする半導体装置用接着剤組成物であり、それを用いた半導体装置用接着剤シート、半導体接続用基板ならびに半導体装置である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

本発明の接着剤組成物は、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を含む。熱可塑性樹脂は接着性、可撓性、熱応力の緩和、低吸水性による絶縁性の向上等の機能を有し、熱硬化性樹脂は耐熱性、高温での絶縁性、耐薬品性、接着剤層強度等の物性のバランスを実現する効果がある。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

熱可塑性樹脂としては、アクリロニトリル - ブタジエン共重合体 (NBR)、アクリロニトリル - ブタジエンゴム - スチレン樹脂 (ABS)、ポリブタジエン、スチレン - ブタジエン - エチレン樹脂 (SEBS)、炭素数 1 ~ 8 の側鎖を有するアクリル酸および / またはメタクリル酸エステル樹脂 (アクリルゴム)、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン等が例示される。また、これらの熱可塑性樹脂は後述の熱硬化性樹脂との反応が可能な官能基を有していてもよい。具体的には、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、水酸基、ヒドロキシアルキル基、イソシアネート基、ビニル基、シラノール基等である。これらの官能基により熱硬化性樹脂との結合が強固になり、耐熱性が向上するので好ましい。本発明の半導体装置用接着剤組成物は炭素数 1 ~ 8 の側鎖を有するアクリル酸および / またはメタクリル酸エステルを必須共重合成分とする共重合体を含有する。これにより、加熱後の接着剤組成物に - 65 ~ 50 の温度領域に軟化点を持たせることができ、また、配線基板層等の素材との接着性、可撓性、熱応力の緩和効果に優れる。また、これらの共重合体は、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、水酸基、ヒドロキシアルキル基、イソシアネート基、ビニル基、

シラノール基から選ばれた少なくとも１種の官能基を有する。さらにこの場合、官能基としてカルボキシル基および／または水酸基を有する共重合体に、他の官能基を有する共重合体を混合して用いると接着性が良くなり、さらに好ましい。官能基含有量については、 0.07 eq/kg 以上 0.7 eq/kg 以下が好ましく、より好ましくは 0.07 eq/kg 以上 0.45 eq/kg 以下、さらに好ましくは、 0.07 eq/kg 以上 0.14 eq/kg 以下である。また、長時間加熱後の可とう性の観点から、重量平均分子量（ M_w ）は好ましくは３０万以上、より好ましくは５０万以上、より好ましくは１００万以上、さらに好ましくは１２０万以上であり、ガラス転移温度（ T_g ）は好ましくは 20 以下、より好ましくは 0 以下、より好ましくは -20 、さらに好ましくは -40 以下である。この範囲にすることにより、長時間加熱後の可とう性に優れる組成物を得ることができる。熱可塑性樹脂を２種以上用いる場合、その内の少なくとも１種がこの範囲を満たしていれば良い。重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により測定し、ポリスチレン換算で算出した。 T_g はDSC法により算出した。また、高温時の劣化性、電気特性がよいことからポリアミド樹脂も好ましく用いられる。ポリアミド樹脂は、公知の種々のものが使用できる。特に、接着剤層に可撓性を持たせ、かつ低吸水の炭素数が３６であるジカルボン酸（いわゆるダイマー酸）を必須成分として含むものが好適である。ダイマー酸を含むポリアミド樹脂は、常法によるダイマー酸とジアミンの重縮合により得られるが、この際にダイマー酸以外のアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等のジカルボン酸を共重合成分として含有してもよい。ジアミンはエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン等の公知のものが使用でき、吸湿性、溶解性の点から２種以上の混合でもよい。

【手続補正５】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００２９

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００２９】

エポキシ樹脂は１分子内に２個以上のエポキシ基を有するものであれば特に制限されないが、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＳ、レゾルシノール、ジヒドロキシナフタレン、ジシクロペンタジエンジフェノール、ジシクロペンタジエンジシレノール等のジグリシジルエーテル、エポキシ化フェノールノボラック、エポキシ化クレゾールノボラック、エポキシ化トリスフェニロールメタン、エポキシ化テトラフェニロールエタン、エポキシ化メタキシレンジアミン、シクロヘキサエポキサイド等の脂環式エポキシ等が挙げられる。その中でも、接着剤組成物の架橋密度を上げ、加熱後の軟化点を上昇させるために、１分子内に３個以上のエポキシ基を有するものが好ましく用いられる。これら多官能エポキシ樹脂としては、オルソクレゾールノボラック型：具体的にはＪＥＲ（ジャパンエポキシレジン（株））製Ｅ１８０Ｈ６５、住友化学（株）製ＥＳＣＮ１９５、日本化薬（株）製ＥＯＣＮ１０２０、ＥＯＣＮ１０２Ｓ、１０３Ｓ、１０４Ｓ等、ＤＰＰノボラック型：具体的にはＪＥＲ製Ｅ１５７Ｓ６５等、トリスヒドロキシフェニルメタン型：具体的には日本化薬（株）製ＥＰＰＮ５０１Ｈ、ＪＥＲ製Ｅ１０３２等、テトラフェニロールエタン型：具体的にはＪＥＲ製Ｅ１０３１Ｓ等、ジシクロペンタジエンジフェノール型：具体的にはＤＩＣ（大日本インキ化学工業（株））製ＨＰ７２００等、その他ナフタレン構造を有する多官能型エポキシ樹脂、新日鐵化学（株）製ＥＳＮ、特殊骨格を持つＪＥＲ製ＹＬ６２４１等、市販されているエポキシ樹脂が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は２種類以上混合して用いても良い。本発明の半導体装置用接着剤組成物は、３官能エポキシ樹脂と４官能エポキシ樹脂を含有する。これにより、軟化点の制御がより容易であり、長期高温放置後の軟化点変化を抑えることができる。さらに、難燃性付与のために、ハロゲン化エポキシ樹脂、特に臭素化エポキシ樹脂を用いることが有効である。この際、臭素化エポキシ樹脂のみでは難燃性の付与はできるものの接着剤耐熱性の低下が大きくなるため非臭素化エポキシ樹脂との混合系とすることが有効である。臭素化エポキシ

樹脂の例としては、テトラブロモビスフェノール A とビスフェノール A の共重合型エポキシ樹脂、あるいは“BREN”-S（日本化薬（株）製）等の臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。これらの臭素化エポキシ樹脂は、臭素含有量およびエポキシ当量を考慮して２種類以上混合して用いても良い。しかしながら、臭素化エポキシ等はその中にパロゲンである臭素が入っていることから、環境に悪影響を及ぼすことが考えられるため、最近ではパロゲンを含まないタイプのエポキシ樹脂、具体的にはリン含有エポキシ樹脂、窒素含有エポキシ樹脂も多く用いられている。難燃性付与のために、これらのエポキシ樹脂を用いても良い。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

実施例 1 ～ 2、比較例 1 ～ 12

（半導体装置用接着剤シートの作製）

表 2 ～ 3 に記載の各無機質充填剤をトルエンと混合した後、ボールミル処理して分散液を作製した。この分散液に、各熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、硬化剤、硬化促進剤、その他添加剤および分散液と等重量のメチルエチルケトンをそれぞれ表 2 ～ 3 の組成比となるように加え、30 で攪拌、混合して接着剤溶液を作製した。この接着剤溶液をバーコータで、シリコーン離型剤付きの厚さ 38 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（藤森工業（株）製“フィルムバイナ”GT）に必要な乾燥厚さとなるように塗布し、150 で 4 分間乾燥し、保護フィルムを貼り合わせて、本発明の半導体装置用接着シートを作製した。それぞれの組成、特性を表 2 ～ 3 に示す。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0066】

【表 2】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
熱可塑性樹脂	SG-P3=35	SG-P3=38	SG-600LB=50	SG-P3=40	SG-P3=30	SG-280=45	SG-P3=50
熱硬化性樹脂 エポキシ樹脂	XF-4240=10 E1031S=5	SG708-6=7 EPPN501H=14	— EPPN501H=17	— E1031S=20	SG-80H25=10 E157S65=20	— ESN-375=20	— YL6241=18
熱硬化性樹脂 フェノール樹脂	EPPN501H=15 YL-6065=7	EOCN103S=6 YL-6065=6	— MEH7500=10	— MEH7800H=15	— CKM2400=5	— H-4=10	— H-4=6
無機質充填剤	— SO-C1(表面処理品)=25	YLH129=6 SO-C1=15	— SO-C1=10	— SO-C1=12	YLH129=5 SO-C2=25	— CX-200=7	PL4523=5 AI(OH)3=20
硬化剤、硬化促進剤	BF3-MEA=2 —	CX-200=5 DIOY=2	SO-C2=10 2PHZ=1	SO-C3=10 TPP=1	— 4,4'DDS=3	SO-C2=13 4,4'DDS=3	— C11Z=1
添加剤	IXE-600=1 —	IXE-633=1 —	IXE-100=1 IXE-550=1	IXE-300=1 IXE-530=1	IXE-550=1 —	TPP=1 IXE-100=1	— —
耐リアフロー性(剥離した数/20個)	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	5/20
サーマルサイクル性	800サイクル/7	800サイクル/7	800サイクル/7	800サイクル/7	800サイクル/7	800サイクル/7	800サイクル/7
接着力(N/cm)	17	15	15	11	10	10	9
長期高温耐熱性	320時間でN.G.	320時間でN.G.	340時間でN.G.	320時間でN.G.	320時間でN.G.	330時間でN.G.	300時間でN.G.
絶縁信頼性(Ω) 測定直後	2×10^{10}	2×10^{10}	9×10^9	7×10^9	6×10^9	6×10^9	6×10^9
絶縁信頼性(Ω) 400時間後	8×10^9	6×10^9	6×10^9	6×10^9	6×10^9	5×10^9	4×10^8
加熱後軟化点(°C) 低温側	36	40	38	32	33	41	38
(150°Cで2時間加熱) 高温側	269	255	260	225	231	223	201
150°Cで2時間加熱後さらに20							
0°Cで168時間放置後の高温側軟							
化点(°C)	270	258	230	255	267	265	245
軟化点比(B/A)	1	1.01	0.88	1.13	1.16	1.19	1.22
150°Cで2時間加熱後の200°Cに							
おける弾性率E'(MPa)	52	46	8	21	73	20	6
E' 変化率($\times 10^{-3}$)	1.06	2.2	2.33	2.38	2.4	2.5	2.88
反応率(%)	96	95	96	96	96	96	96
上記組成成分の数値は重量%							

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

【表 3】

	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
熱可塑性樹脂	XF-4240=60	SG-600LB=55	参考例1で作成したポリアミド=40	XF-3388=45	XF-3677=45	SG-P3=53	PNR-1H=45
熱硬化性樹脂 エポキシ樹脂	EOCN103S=14	EOCN103S=15	HP7200=15	EOCN102S=30	EOCN102S=30	Ep828=30	Ep1001=48
熱硬化性樹脂 フェノール樹脂	H-1=6	Ep1001=15	EOCN103S=15	H-1=14	H-1=14	H-1=17	—
無機質充填剤	—	PSM4261=15	CKM908=29	—	—	—	—
硬化剤、硬化促進剤	Al(OH)3=20	—	—	SO-C1=10	SO-C1=10	—	—
添加剤	—	—	—	—	—	—	—
耐リフロー性(剥離した数/20個)	7/20	9/20	0/20	0/20	0/20	11/20	15/20
サーマルサイクル性	500サイクル/7	500サイクル/7	500サイクル/7	800サイクル/7	800サイクル/7	300サイクル/7	100サイクル/7
接着力(N/cm)	15	8	6	9	9	8	17
長期高温耐熱性	300時間でN.G	250時間でN.G	300時間でN.G	350時間でN.G	340時間でN.G	150時間でN.G	150時間でN.G
絶縁信頼性(Ω) 測定直後	5×10^8	5×10^8	9×10^8	9×10^8	9×10^8	6×10^8	7×10^8
絶縁信頼性(Ω) 400時間後	8×10^6	8×10^5	7×10^8	5×10^8	6×10^8	0(途中でショート)	6×10^5
加熱後軟化点(°C) 低温側	40	40	—	0	3	35	45
(150°Cで2時間加熱) 高温側	205	204	202	200	202	185	—
150°Cで2時間加熱後さらしに20°Cで168時間放置後の高温側軟化点(°C)	280	286	273	230	235	307	サンプリックにより測定不可
軟化点比(B/A)	1.37	1.4	1.35	1.15	1.16	1.52	サンプリックにより測定不可
150°Cで2時間加熱後の200°Cにおける弾性率E'(MPa)	3	2	6	3	7	10	4
E'変化率($\times 10^{-3}$)	4.98	5	4.3	5.27	2.14	6.3	サンプリックにより測定不可
反応率(%)	92	92	71	80	90	92	95
上記組成成分の数値は重量%							