

【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 09 J 201/00 (2006.01)

C 09 J 133/04 (2006.01)

C 09 J 163/00 (2006.01)

C 09 J 161/06 (2006.01)

C 09 J 7/00 (2006.01)

H 01 L 21/52 (2006.01)

【F I】

C 09 J 201/00

C 09 J 133/04

C 09 J 163/00

C 09 J 161/06

C 09 J 7/00

H 01 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、カルボキシル基、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50以下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、カルボキシル基、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、カルボキシル基、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、カルボキシル基、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 0.14 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、ジシクロペニタジエンジフェノール、ジシクロペニタジエンジキシリ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、シクロヘキサン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、ジシクロペニタジエンフェノール型：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、ハロゲン化工エポキシ樹脂、特に臭素化工エポキシ樹脂を用いることが有効である。この際、臭素化工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工エポキシ樹脂との混合系とすることが有効である。臭素化工エポキシ

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。これらの臭素化工エポキシ樹脂は、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、臭素化工エポキシ等はその中にバ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、最近ではバ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38μm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 SG-P3=35	実施例2 SG-P3=38	比較例1 SG-600LB=50	比較例2 SG-P3=40	比較例3 SG-P3=30	比較例4 SG-280=45	比較例5 SG-P3=50
熱可塑性樹脂							
XF-4240=10	SG708-6=7	—	—	SG-80H25=10	—	—	—
E1031S=5	EPPN501H=14	EPPN501H=17	E1031S=20	E157S65=20	ESN-375=20	YL-6241=18	
熱硬化性樹脂 エポキシ樹脂	EOCN103S=6	—	—	—	—	—	—
YL-6065=7	YL-6065=6	MEH7500=10	MEH7800H=15	CKM2400=5	H-4=10	H-4=6	PL4523=5
YLH129=6	—	—	YLH129=5	—	—	—	—
無機質充填剤	SO-C1表面処理品)=25	SO-C1=15	SO-C1=10	SO-C1=12	SO-C2=25	CX-200=7	Al(OH)3=20
BF3・MEA=2	CX-200=5	SO-C2=10	SO-C3=10	—	SO-C2=13	—	—
DICY=2	2PHZ=1	TPP=1	—	4.4DDS=3	4.4DDS=3	C11Z=1	—
—	—	—	—	2MZA=1	TPP=1	—	—
IXE-600=1	IXE-633=1	IXE-100=1	IXE-300=1	IXE-550=1	IXE-100=1	—	—
IXE-550=1	—	IXE-530=1	—	—	—	—	—
耐リフローリ性(剥離力/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サイクルクリア	800サイクルクリア	800サイクルクリア	800サイクルクリア	800サイクルクリア	800サイクルクリア	800サイクルクリア
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.	340時間でN.G.	320時間でN.G.	320時間でN.G.	320時間でN.G.	320時間でN.G.	320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 ⁹
加熱後軟化点(℃) 低温側	36	40	38	32	33	41	33
(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°Cで168時間放置後の高温側軟化点(℃)	270	258	230	255	—	267	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(×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%

【表3】

	上級例6	上級例7	上級例8	上級例9	上級例10	上級例11	上級例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	Ep328=30	Ep1001=48
熱硬化性樹脂 フェノール樹脂	H-1=6	Epi1001=15	EOCN103S=15	—	—	—	—
—	PSM4261=15	CKM908=29	H-1=14	H-1=14	H-1=14	H-1=17	—
—	—	—	—	—	—	—	—
無機質充填剤	Al(OH)3=20	—	—	SO-C1=10	SO-C1=10	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	C11Z=1	TPP=1	TPP=1	—	—	4.4 DDS=7
硬化剤、硬化促進剤	—	—	—	—	—	—	—
添加剤	—	—	—	—	—	—	—
耐引張り性(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サイクルクリア	500サイクルクリア	800サイクルクリア	800サイクルクリア	300サイクルクリア	300サイクルクリア	100サイクルクリア
接着力(N/cm)	15	8	6	9	9	9	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時間クリア	340時間N.G.	150時間でN.G.	150時間でN.G.
絶縁信頼性(Ω) 制定直後	5×10 ⁸	5×10 ⁸	9×10 ⁹	9×10 ⁸	9×10 ⁸	6×10 ⁸	7×10 ⁹
絶縁信頼性(Ω) 400時間後	8×10 ⁶	8×10 ⁵	7×10 ⁹	5×10 ⁸	0	0(途中ショート)	6×10 ⁵
加熱後軟化点(℃) (150℃で2時間加熱)	40	40	—	0	3	3	35
高温側 150℃で2時間加熱後さらに200℃で2時間放置後	205	204	202	200	202	202	185
軟化点(℃)	280	286	273	230	235	307	45
軟化点比(B/A)	1.37	1.4	1.35	1.15	1.16	1.52	1.52
150℃で2時間加熱後の200℃における弾性率E'(MPa)	3	2	6	3	7	10	10
E'変化率(×10 ⁻³)	4.98	5	4.3	5.27	2.14	6.3	6.3
反応率(%)	92	92	71	80	90	92	95

上記組成成分の数値は重量%