

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年7月23日(23.07.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/107990 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 179/08 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) H01L 21/60 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/050483
- (22) 国際出願日: 2015年1月9日(09.01.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-004843 2014年1月15日(15.01.2014) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小田拓郎(ODA, Takuro); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 金森大典(KANAMORI, Daisuke); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 野中敏央(NONAKA, Toshihisa); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION AND ADHESIVE FILM HAVING SAME, SUBSTRATE PROVIDED WITH ADHESIVE COMPOSITION, AND SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 接着組成物ならびにそれを有する接着フィルム、接着組成物付き基板、半導体装置およびその製造方法

(57) Abstract: The present invention provides an adhesive composition having excellent strength in a cracked state, and is an adhesive composition characterized by containing a polyimide (A), a polyfunctional epoxy compound (B), an epoxy curing agent (C), and inorganic particles (D), the ratio of the polyimide (A) in a nonvolatile organic component being 3.0 wt% to 30 wt%, the ratio of the epoxy curing agent (C) in the nonvolatile organic component being 0.5 wt% to 10 wt%, and T/M being 400 to 8000, where T is the total number of grams of the nonvolatile organic component, and M is the number of moles of epoxy groups in the nonvolatile organic component.

(57) 要約: 本発明は、クラックが形成された状態での強度に優れた接着組成物を提供するものであり、(A) ポリイミド、(B) 多官能エポキシ化合物、(C) エポキシ硬化剤および(D) 無機粒子を含有し、不揮発性有機成分中における前記(A) ポリイミドの割合が3.0重量%以上30重量%以下、不揮発性有機成分中における前記(C) エポキシ硬化剤の割合が0.5重量%以上10重量%以下であり、かつ不揮発性有機成分の総グラム数をT、不揮発性有機成分中のエポキシ基のモル数をMとして、T/Mが400以上8000以下であることを特徴とする接着組成物である。

WO 2015/107990 A1

明 細 書

発明の名称：

接着組成物ならびにそれを有する接着フィルム、接着組成物付き基板、半導体装置およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、パソコン、携帯端末に使用される電子部品、放熱板とプリント基板、フレキシブル基板の接着および基板同士等の接着に使用できる接着組成物やウェハ保護に使用できる接着組成物に関する。より詳しくは、本発明は、ＩＣ、ＬＳＩ等半導体チップをフレキシブル基板、ガラスエポキシ基板、ガラス基板、セラミックス基板、シリコンインターポーザーなどの回路基板に接着あるいは直接電氣的接合する際や半導体チップ同士の接合や３次元実装などの半導体チップの積層に用いられる接着組成物に関する。また本発明の接着組成物を有する接着フィルム、接着組成物付き基板、半導体装置およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年の電子端末機器の急激な普及に伴い、電子機器の小型・薄型化、高性能化している。それに伴い、その中に搭載される半導体装置が小型化、高密度化し、半導体チップを回路基板に実装する方法としてフリップチップ実装が急速に広まってきている。

[0003] 半導体装置の信頼性を高めるために、チップと基板の間にアンダーフィル材が充填される。アンダーフィル材を充填する方法として、毛細管現象を利用してチップと基板の間に充填する方法が一般的であるが、未充填が起きやすい、製造コストが高くなるという課題がある。これら課題を解決する手法として、アンダーフィル材をウェハ上に形成し、個片化したチップをボンディングする手法が考案されている。ウェハ上に形成する方法として、フィルム状に塗工した樹脂組成物を真空熱ラミネート処理等によりウェハ上に形成する方法や樹脂コーティング剤を直接塗工してウェハ上に形成する方法等が

ある。

[0004] このようにウェハ上に樹脂層を形成するコーティング剤には、室温での保存安定性、短時間での硬化特性が求められ、硬化物には強度が高いことが求められる。これら材料としてエポキシ組成物を用いることが一般的であるが、エポキシ組成物は接着性が優れるという特長があるものの、強度が低いという課題があった。そのためこれを改善する方法としてポリイミドを配合した樹脂組成物が報告されている。（例えば、特許文献 1、特許文献 2）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 0 9 - 2 7 7 8 1 8 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 7 - 2 1 1 2 4 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献 1 や特許文献 2 の樹脂組成物は、クラックを形成した状態での強度に課題があった。かかる状況に鑑み、本発明は、クラックが形成された状態での強度に優れた接着組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] すなわち本発明は、（A）ポリイミド、（B）多官能エポキシ化合物、（C）エポキシ硬化剤および（D）無機粒子を含有し、不揮発性有機成分中における前記（A）ポリイミドの割合が 3. 0 重量%以上 3 0 重量%以下、不揮発性有機成分中における前記（C）エポキシ硬化剤の割合が 0. 5 重量%以上 1 0 重量%以下であり、かつ不揮発性有機成分の総グラム数を T、不揮発性有機成分中のエポキシ基のモル数を M として、 T/M が 4 0 0 以上 8 0 0 0 以下であることを特徴とする接着組成物。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、クラックが形成された状態での強度に優れた接着組成物

が得られる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の接着組成物は、(A) ポリイミド、(B) 多官能エポキシ化合物、(C) エポキシ硬化剤および(D) 無機粒子を含有し、不揮発性有機成分中における前記(A) ポリイミドの割合が3.0重量%以上30重量%以下、不揮発性有機成分中における前記(C) エポキシ硬化剤の割合が0.5重量%以上10重量%以下であり、かつ不揮発性有機成分の総グラム数をT、不揮発性有機成分中のエポキシ基のモル数をMとして、 T/M が400以上8000以下であることを特徴とする。ここで言う不揮発性有機成分とは、200℃で1時間熱重量測定を行ったときに、5%以上の重量減少をしない有機化学物質を指す。

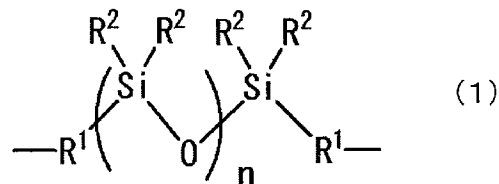
[0010] 本発明の接着組成物は、(A) ポリイミドを含有する。(A) ポリイミドはイミド環を有しているため、耐熱性および耐薬品性に優れている。特に、ポリイミドの側鎖に、エポキシ基と反応可能な官能基を少なくとも一つ有するものを用いることで、熱処理時に(B) 多官能エポキシ化合物の開環、(A) ポリイミドへの付加反応が促進され、より一層密度の高い網目構造を有する組成物を得ることができる。エポキシ基と反応可能な官能基としては、フェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基が挙げられる。このような(A) ポリイミドの合成方法としては、以下の例に限られるものではないが、例えば、まず、エポキシ基と反応可能な基を有する酸二無水物とジアミンを反応させてポリイミド前駆体を合成し、次に、末端封止剤として一級モノアミンを用いて、このポリイミド前駆体の末端修飾を行い、続いて、150℃以上の熱処理を行い、ポリイミド閉環を行う方法が挙げられる。これ以外には先に酸二無水物と末端封止剤として一級モノアミンを反応させた後、ジアミンを添加して末端修飾されたポリイミド前駆体を合成し、さらに150℃以上の高温でポリイミド閉環を行う方法が挙げられる。

[0011] 本発明に用いられる(A) ポリイミドの好ましい一例は、一般式(2)または一般式(3)で表される構造を有し、かつ一般式(1)で表される構造

を一般式（２）または一般式（３）中の R^4 としてポリマー全量に対し５～１５重量％有するものである。５重量％以上とすることで剛直なポリイミドにより適度な柔軟性を付与することができ、１５重量％以下とすることで、ポリイミド骨格の剛直性を維持し、耐熱性、絶縁性をより保つことができる。

[0012] なお、ここでのポリイミドの合成により得られるポリマー（ポリイミド）の全量とは、ジアミンと酸二無水物および末端封止剤からなる構成成分の重合により得られた重量のことであり、合成時に過剰に仕込んだジアミン、酸二無水物および末端封止剤はポリイミドの重量に含まない。

[0013] [化１]

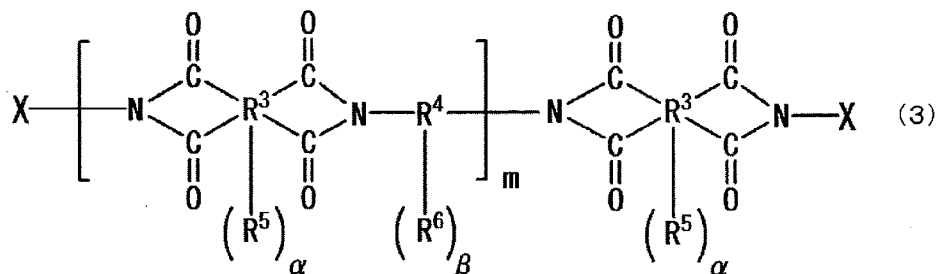
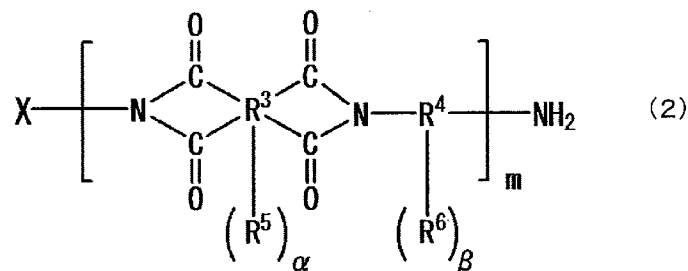


[0014] 式中、 R^1 は２価の炭化水素基である。 R^1 は、好ましくは炭素数１～５のアルキレン基、またはフェニレン基である。 R^2 は１価の炭化水素基である。 R^2 は、好ましくは炭素数１～５のアルキル基、またはフェニル基である。ポリイミドの１分子内に異なる構造の R^1 および R^2 を含んでいても良く、異なるポリイミド分子間で異なる構造の R^1 および R^2 を含んでいても良い。

[0015] n は１～１０の整数を示し、好ましくは１～２である。 n を１以上とすることで硬化時の接着組成物の収縮を抑えることができ、１０以下とすることでポリイミド骨格中のイミド基含有率を低減させず、接着組成物の絶縁性、耐熱性を向上することができる。

[0016]

[化2]



[0017] 式中、 R^3 は4～14価の有機基であり、 R^4 は2～12価の有機基であって、 R^3 、 R^4 の少なくとも一つは1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基、イソプロピル基、エーテル基、チオエーテル基および SO_2 基からなる群より選ばれる基（以下、これを「特定基」という）を少なくとも一つ含有する。また R^3 、 R^4 は芳香族基を含有することが好ましい。 R^5 および R^6 は、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する有機基を示す。ポリイミドの1分子内に異なる構造の $R^3 \sim R^6$ を含んでも良く、異なるポリイミド分子間で異なる構造の $R^3 \sim R^6$ を含んでも良い。 X は1価の有機基を示す。 m は8～200である。 α および β はそれぞれ0～10の整数を示し、 $\alpha + \beta$ は0～10の整数である。但し、繰り返し数 m のうち、20～90%は $\alpha + \beta = 1 \sim 10$ である。

[0018] なお、本発明に用いられる（A）ポリイミドは、塗工性の観点から有機溶剤に溶解する有機溶剤可溶性ポリイミドであることが好ましい。有機溶剤に溶解する有機溶剤可溶性ポリイミドの可溶性とは、以下より選ばれる少なくとも1種の溶剤に23℃で20重量%以上溶解することを意味する。ケトン系溶剤のアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロ

ペンタノン、シクロヘキサノン、エーテル系溶剤の 1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグリム、グリコールエーテル系溶剤のメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、その他ベンジルアルコール、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、酢酸エチル、N, N-ジメチルホルムアミド。

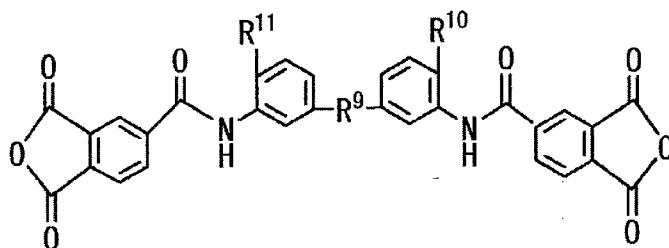
[0019] 一般式 (2)、(3) において、 R^3 は酸二無水物の構造成分を表しており、なかでも炭素数 5 ~ 40 の 4 ~ 14 価の有機基であることが好ましい。また、 R^4 はジアミンの構造成分を表しており、なかでも炭素数 5 ~ 40 の 2 ~ 12 価の有機基であることが好ましい。また、 R^3 、 R^4 の両方が特定基を少なくとも一つ含有することが好ましい。

[0020] R^5 は酸二無水物の置換基であり、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基であることが好ましい。 R^6 はジアミンの置換基であり、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基であることが好ましい。

[0021] 用いられる酸二無水物について説明する。特定基を少なくとも一つ有する酸二無水物としては、具体的には、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物あるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物等が挙げられる。

[0022] 特定基を少なくとも一つ有し、かつ、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する酸二無水物としては、具体的には、下記に示した構造の芳香族酸二無水物が挙げられる。

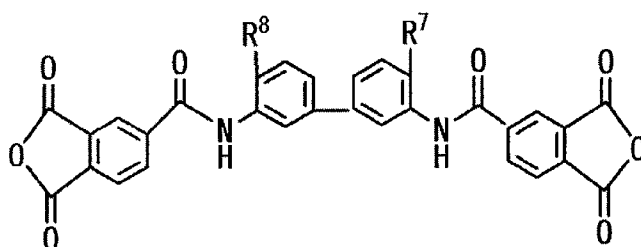
[0023] [化3]



[0024] R^9 は $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 SO_2 、SまたはOを示す。 R^{10} および R^{11} は水素原子、水酸基、チオール基またはスルホン酸基を示す。ただし、 R^{10} および R^{11} が同時に水素原子となることはない。

[0025] 特定基を持たず、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する酸二無水物としては、具体的には、下記に示した構造の芳香族酸二無水物を挙げることができる。

[0026] [化4]



[0027] R^7 、 R^8 は水素原子、水酸基、チオール基またはスルホン酸基を示す。ただし、 R^7 および R^8 が同時に水素原子となることはない。

[0028] 特定基を持たず、フェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基も持たない酸二無水物としては、具体的には、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 1'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3

， 4－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（2， 3－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、1， 2， 5， 6－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2， 3， 6， 7－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2， 3， 5， 6－ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3， 4， 9， 10－ペリレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物あるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物が挙げられる。

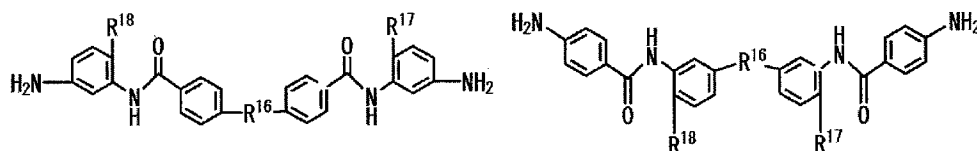
[0029] 本発明ではこれらの酸二無水物を単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

[0030] 用いられるジアミンについて説明する。特定基を少なくとも一つ有するジアミンとしては、具体的には、3， 4’－ジアミノジフェニルスルヒド、4， 4’－ジアミノジフェニルスルヒド、3， 4’－ジアミノジフェニルエーテル、4， 4’－ジアミノジフェニルエーテル、3， 4’－ジアミノジフェニルスルホン、4， 4’－ジアミノジフェニルスルホン、ビス（4－アミノフェノキシフェニル）スルホン、ビス（3－アミノフェノキシフェニル）スルホン、ビス（4－アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス〔4－（4－アミノフェノキシ）フェニル〕エーテル、1， 4－ビス（4－アミノフェノキシ）ベンゼン、1， 3－ビス（4－アミノフェノキシ）ベンゼン、2， 2－ビス〔4－（4－アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2， 2－ビス〔4－（4－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、あるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物等が挙げられる。

[0031] 特定基を少なくとも一つ有し、かつ、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有するジアミンとしては、具体的には、2， 2－ビス（3－アミノ－4－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2， 2－ビス（3－ヒドロキシ－4－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2， 2－ビス（3－アミノ－4－ヒドロキシフェニル）プロパン、2， 2－ビス（3－ヒドロキシ－4－アミノ

フェニル) プロパン、3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルヒドあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物等や、下記に示した構造のジアミンなどが挙げられる。

[0032] [化5]

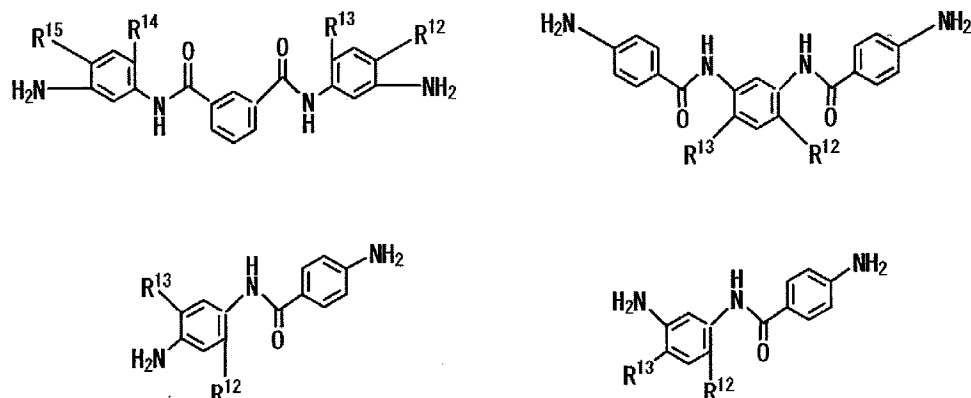


[0033] R¹⁶はC(CF₃)₂、C(CH₃)₂、SO₂、SまたはOを示す。R¹⁷～R¹⁸は水素原子、水酸基、チオール基またはスルホン酸基を示す。ただし、R¹⁷およびR¹⁸が同時に水素原子となることはない。

[0034] 特定基は持たず、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有するジアミンとしては、具体的には、3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジヒドロキシビフェニル、2, 4 -ジアミノフェノール、2, 5 -ジアミノフェノール、1, 4 -ジアミノ-2, 5 -ジヒドロキシベンゼン、ジアミノジヒドロキシピリミジン、ジアミノジヒドロキシピリジン、ヒドロキシジアミノピリミジン、9, 9 -ビス(3 -アミノ-4 -ヒドロキシフェニル)フルオレン、あるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物等や、下記に示した構造のジアミンなどが挙げられる。

[0035]

[化6]



[0036] $R^{12} \sim R^{15}$ は水素原子、水酸基、チオール基またはスルホン酸基を示す。

ただし、 R^{12} および R^{13} が同時に水素原子となることはない。

[0037] 特定基を持たず、フェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基も持たないジアミンとしては、具体的には、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、あるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物、テレフタル酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド、フタル酸ヒドラジド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド、4, 4'-ビスフェニルジカルボノヒドラジン、4, 4'-シクロヘキサンジカルボノヒドラジン、あるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換したヒドラジド化合物等が挙げられる。本発明で用いるジアミンは単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

[0038] また、一般式(1)で表される構造は一般式(2)、(3)中の R^4 として

含まれるため、ジアミンの構成成分となる。一般式（１）で表される構造を含むジアミンとしては、ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、ビス（ｐ－アミノフェニル）オクタメチルペンタシロキサンなどが挙げられる。

[0039] 一般式（２）、（３）における R^5 、 R^6 を選択することにより、熱処理時のポリイミドとエポキシ化合物との反応率を調整し、接着組成物の架橋密度を調整することができる。これにより必要とされる耐熱性、耐薬品性を接着組成物に付与することが可能となる。 α 、 β はそれぞれ０～１０の整数を示し、 $\alpha + \beta$ は０～１０の整数を示す。ただし繰返し数 m のうち、２０～９０％は $\alpha + \beta = 1 \sim 10$ を示す。また R^5 および R^6 の合計の２０～９０％がフェノール性水酸基、スルホン酸基またはチオール基であることが好ましい。これらの基を R^5 および R^6 の合計の２０％以上とすることで、耐薬品性、耐熱性を向上することができ、９０％以下とすることで、架橋密度を適度な範囲に抑制し、フィルムの伸度、靱性を保持することができる。

[0040] 一般式（２）、（３）の構成成分である X は、末端封止剤である１級モノアミンに由来する成分である。これらは単独で、またはその他の末端封止基との２種以上の組み合わせのいずれであってもよい。１級モノアミンとは、具体的には、５－アミノキノリン、４－アミノキノリン、３－アミノナフタレン、２－アミノナフタレン、１－アミノナフタレン、アニリン等が挙げられる。これらのうち、アニリンが好ましく使用される。

[0041] また、エポキシ化合物と反応するような置換基を他に有しない１級モノアミンを用いることが好ましい。これにより、分子運動性の高いポリイミドの末端部にエポキシ化合物と反応するような置換基を有していないポリイミドを得ることが可能となる。これを用いることにより、ポリイミドとエポキシ化合物との室温下での反応が進行しにくくなり、接着組成物の保存性をさらに高めることができる。

[0042] 一般式（２）、（３）の X 成分の導入割合は、その元成分である末端封止剤の１級モノアミン成分で換算すると、全ジアミン成分に対して、０．１～

60モル%の範囲が好ましく、特に好ましくは5～50モル%である。

[0043] 一般式(2)、(3)のmはポリマーの繰返し数を示しており、8～200の範囲を示す。好ましくは10～150である。重量平均分子量で言うと、ゲルろ過クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で4000～80000であることが好ましく、特に好ましくは、8000～60000である。mを8以上とすることで、粘度を大きくして厚膜塗布を可能とし、mを200以下とすることで、溶剤への溶解性を向上することができる。ここで、(A)ポリイミドの重量平均分子量は、次の方法により求めることができる。ポリイミドをN-メチルピロリドン(NMP)に溶解した固形分濃度0.1重量%のポリイミド溶液を用い、GPC装置Waters 2690 (Waters (株)製)によりポリスチレン換算の重量平均分子量を算出する。GPC測定条件は、移動層をLiClとリン酸をそれぞれ濃度0.05mol/Lで溶解したNMPとし、展開速度を0.4ml/分とする。

[0044] 使用するGPC装置として、例えば、

検出器：Waters 996

システムコントローラー：Waters 2690

カラムオープン：Waters HTR-B

サーモコントローラー：Waters TCM

カラム：TOSOH (TSK-GEL Guard Column)

カラム：TOSOH TSK-GEL α -4000

カラム：TOSOH TSK-GEL α -2500などが挙げられる。

[0045] 本発明に用いられる(A)ポリイミドは、一般式(2)、(3)で表される構造からなるもののみであってもよいし、一般式(2)、(3)で表される構造の中に共重合成分として他の構造も有する共重合体であってもよく、またそれらの混合体であってもよい。さらに、これらのいずれかに他の構造で表されるポリイミドが混合されていてもよい。その際、一般式(2)、(3)で表される構造を50モル%以上含有していることが好ましい。共重合あるいは混合に用いられる構造の種類および量は、加熱処理によって得られ

る耐熱性樹脂皮膜の耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

[0046] また、ポリマー中に導入された一般式（１）の構造および本発明で使用される末端封止剤は、以下の方法で容易に検出、定量できる。例えば、一般式（１）の構造および末端封止剤が導入されたポリマーを、酸性溶液あるいは塩基性溶液に溶解し、ポリマーの構成単位であるジアミン成分と酸無水物成分に分解し、これをガスクロマトグラフィー（GC）や、NMR測定することにより、一般式（１）の構造および使用されている末端封止剤を容易に検出、定量することができる。これとは別に、末端封止剤が導入されたポリイミドを直接、熱分解ガスクロマトグラフ（PGC）や赤外スペクトル及び¹³C NMRスペクトル測定することによっても、一般式（１）の構造および使用されている末端封止剤を容易に検出、定量することが可能である。

[0047] （Ａ）ポリイミドの含有量は、バンプ付き基板への塗工性、バンプ間への充填性の観点から、不揮発性有機成分の中で（Ａ）ポリイミドが占める割合が３０重量％以下である。不揮発性有機成分の中で（Ａ）ポリイミドが占める割合が３０重量％より高い場合、樹脂コーティング剤の粘度制御が困難となる。ここでいう樹脂コーティング剤とは、スピンコーター等の塗布法にて、ウェハや基板、支持フィルム等に皮膜を形成するために、有機溶剤にて粘度を調整した塗液のことを指す。また、接着強度の観点から、不揮発性有機成分の中で（Ａ）ポリイミドが占める割合は３．０重量％以上である。また、エポキシ化合物と反応し密度の高い網目構造を形成のために、不揮発性有機成分の中で（Ａ）ポリイミドが占める割合は、より好ましくは５．０重量％以上３０重量％以下である。

[0048] 本発明の接着組成物は、さらに（Ｂ）多官能エポキシ化合物を含有する。ここで言う多官能エポキシ化合物とは、１分子中にグリシジル基もしくはエポキシシクロヘキシル基を２個以上含有する化合物を指す。（Ｂ）多官能エポキシ化合物は、（Ａ）ポリイミドが側鎖にフェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基を有する場合、これらと反応し、より密度の高い網目構造を有する硬化物を構成するため、得られる硬化した接着組成物は各種薬品に

より強い耐性を発現する。また、エポキシ化合物は、一般に収縮を伴わない開環反応によって硬化するため、接着組成物の硬化時の収縮を低減することが可能となる。(B)多官能エポキシ化合物としては、エポキシ当量が100以上であるものが好ましい。エポキシ当量を100以上とすることで、硬化した接着組成物の強度を高めることができる。

[0049] (B)多官能エポキシ化合物としては、2官能以上であれば特に限定されず、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、ジフェニルスルフィド骨格含有エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型多官能エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有多官能エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有多官能エポキシ樹脂、トリフェニルメタン骨格含有多官能エポキシ樹脂、アミノフェノール型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、その他各種多官能エポキシ樹脂を用いることができる。

[0050] 例えばjER828、jER152、jER1001、jER1002、jER1004AF、jER1007、jER1009、jER1010、jER1256、YX4000H、jER4004P、jER5050、jER154、jER157S70、jER180S70、YX4000H、YL980（以上商品名、三菱化学（株）製）、テピックS、テピックG、テピックP（以上商品名、日産化学工業（株）製）、エポトートYH-434L（商品名、新日鐵化学（株）製）、EPPN502H、NC3000、NC3000H（以上商品名、日本化薬（株）製）、エピクロンN695、エピクロンHP-7200、エピクロンHP-4032（以上商品名、DIC（株）製）などが挙げられるが、これらに限定されない。これらを2種以上組み合わせてもよい。

[0051] これらの中でも、低吸水性、高耐熱性、強靱性の観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。ビスフェノールAとエピクロ

ロヒドリンとの反応により得られるビスフェノールA型エポキシ樹脂は、ビスフェノールA骨格を1つ有するjER828、YL980や、ビスフェノールA骨格を複数有するjER1010やjER1256等（以上商品名、三菱化学（株）製）が挙げられる。

[0052] 塗工時の製膜性の観点から（B）多官能エポキシ化合物において、エポキシ当量（g/eq、以下省略する場合がある。）は1000以上が好ましく、2000以上であることがより好ましい。またプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の有機溶剤への溶解性の観点から、エポキシ当量は7000以下であることが好ましく、5000以下であることがより好ましく、4000以下であることがさらに好ましい。このようなエポキシ当量が1000以上7000以下のビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、jER1007、jER1009、jER1010（以上商品名、三菱化学（株）製）等が挙げられる。また、不揮発性有機成分の中でエポキシ当量が1000以上7000以下のエポキシ樹脂が占める割合は、製膜性の観点から20重量%以上70重量%以下が好ましく、20重量%以上60重量%以下がより好ましい。

[0053] また、接着組成物の流動性および、銅ピラーバンプやハンダバンプ等の突起物間への充填性の観点から、液状エポキシ化合物を配合することが好ましい。液状エポキシ化合物とは、25℃、1気圧で150Pa・s以下の粘度を示すエポキシ化合物である。具体的には、エポトートPG-207GS（新日鐵化学（株）製）、YL980、jER828、jER806、jER807、YL983U（以上商品名、三菱化学（株）製）等があげられる。

[0054] また、不揮発性有機成分の中で液状エポキシ化合物が占める割合は、接着組成物の流動性および、銅ピラーバンプやハンダバンプ等の突起物間への充填性の観点から、5重量%以上60重量%以下が好ましく、より好ましくは10重量%以上50重量%以下である。

[0055] 本発明の接着組成物は、（C）エポキシ硬化剤を含有する。エポキシ硬化剤としては、有機溶剤を含んだ樹脂コーティング剤の状態で大きく粘度上昇

しないことが好ましく、イミダゾール系硬化剤が反応性や保存安定性の観点から好ましい。イミダゾール系硬化剤としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾールや、2E4MZ、2PZ、C11Z、2P4MZ（以上商品名、四国化成工業（株）製）等が挙げられる。

[0056] 反応性の観点から、イミダゾール系硬化剤の硬化速度時間は20日以下が好ましく、より好ましくは5日以下、さらに好ましくは2日以下である。また、保存安定性の観点から、イミダゾール系硬化剤の硬化速度時間は0.2日以上が好ましく、より好ましくは0.5日以上である。硬化速度時間が0.5日以上2日以下のイミダゾール系硬化剤として、具体的には、2PZ、2PZ-OK（以上商品名、四国化成工業（株）製）等が挙げられる。ここで言う硬化速度時間とは、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂100重量部に対し、5重量部のイミダゾール系硬化剤を添加した試料を、100mL準備し、25℃にて密閉状態で保管したときに、試料の粘度が初期粘度の2倍になるまでの日数のことを指す。

[0057] 不揮発性有機成分中における（C）エポキシ硬化剤の割合は0.5重量%以上10重量%以下である。エポキシ硬化剤の含有量を10重量%以下とすることで、接着組成物からなる樹脂コーティング剤を室温下で長期間保存を行うことができ、接着組成物の硬化を十分に行うことができる。また不揮発性有機成分中における（C）エポキシ硬化剤の割合が10重量%を越えると接着組成物の硬化は進行するが、室温での可使用時間が短くなる。また不揮発性有機成分中における（C）エポキシ硬化剤の割合は5重量%以下であることが好ましく、3重量%以下であることがより好ましい。また不揮発性有機成分中における（C）エポキシ硬化剤の割合は0.5重量%以上であり、1.0重量%以上であることが好ましい。0.5重量%以上とすることにより、より接続信頼性に優れた半導体装置を作製することができる。

[0058] 本発明の接着組成物は、（D）無機粒子を含有する。無機粒子は、接着組

成物を加熱硬化させる際、発泡しない程度に接着組成物の溶融粘度を調整することができる。(D) 無機粒子の材質としては、シリカ、アルミナ、チタニア、窒化ケイ素、窒化硼素、窒化アルミニウム、酸化鉄、ガラスやその他金属酸化物、金属窒化物、金属炭酸塩、硫酸バリウムなどの金属硫酸塩等を単独でまたは2種以上混合して用いることができる。これらの中でシリカが低熱膨張性、熱放散性、低吸湿率、接着組成物中での分散安定性の点で好ましく使用することができる。

[0059] (D) 無機粒子の形状は球状、破碎状、フレーク状等の非球状のいずれであっても良いが、球状の無機粒子が接着組成物中で均一分散しやすいことから好ましく使用することができる。また、球状の無機粒子の平均粒子径は、銅ピラーバンプやハンダバンプ等の突起物間への充填性の観点から、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは 700 nm 以下である。また、該平均粒子径は 10 nm 以上が好ましく、 10 nm 以上のときにより分散性に優れ、接着組成物中に無機粒子を高濃度に充填することができる。また、調製した樹脂コーティング剤の塗工性の観点から、該平均粒子径は 100 nm 以上が好ましく、より好ましくは 300 nm 以上である。

[0060] また、接着組成物に透明性が必要とされる場合は、無機粒子の粒径は 100 nm 以下であることが好ましく、 60 nm 以下であることがより好ましい。例えば、接着組成物の膜を基板上に形成した後、アライメント等の目的で接着組成物を通して基板面にあるマークを視認する必要がある場合などである。

[0061] また樹脂コーティング剤を調合するとき、(D) 無機粒子は有機溶媒に分散したスラリー状態で添加してもいいし、溶媒のない粉体を添加してもいい。また、スラリー状態の無機粒子と粉体の無機粒子の両方を添加してもいい。無機粒子の分散性の観点から、スラリー状態の無機粒子を用いることが好ましい。

[0062] なお、無機粒子の平均粒子径とは無機粒子が単独で存在した場合の粒子径

を示し、最も頻度の高い粒子径を示すものをいう。形状が球状の場合はその直径を表し、楕円状及び扁平状の場合は形状の最大長さを表す。さらにロッド状または繊維状の場合は長手方向の最大長さを表す。接着組成物中の無機粒子の平均粒子径を測定する方法としては、SEM（走査型電子顕微鏡）により直接粒子を観察し、100個の粒子の粒子径の平均を計算する方法により測定することができる。

[0063] また、(D) 無機粒子の分散性や該無機粒子と周囲の樹脂との接着性の観点から、該無機粒子は表面処理していることが好ましい。表面処理剤としては、一般的なシランカップリング剤を用いることができるが、分散性や接着性の観点から、エポキシ基を含有するシランカップリング剤や、アミノ基を含有しているシランカップリング剤が好ましい。

[0064] (D) 無機粒子の含有量は、不揮発性成分の全量に対し、50重量%以上80重量%以下であることが好ましく、60重量%以上75重量%以下であることがより好ましく、60重量%以上70重量%以下であることがさらに好ましい。(D) 無機粒子の該含有量が50重量%以上であると、この接着組成物を用いたときに接続信頼性により優れた半導体装置を作製することができる。また(D) 無機粒子の含有量が80重量%以下であると、無機粒子の分散性がより良好となる。ここで言う不揮発性成分とは、不揮発性有機成分と不揮発性無機成分を合わせた成分のことを指す。

[0065] 本発明の接着組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、硬化後の膜の低応力化の目的で、熱可塑性樹脂を含有してもよい。熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリプロピレン、アクリロニトリルブタジエン共重合体(NBR)、スチレンブタジエン共重合体(SBR)、アクリロニトリルブタジエンメタクリル酸共重合体、アクリロニトリルブタジエンアクリル酸共重合体などが挙げられるが、これらに限られない。

[0066] 本発明の接着組成物や該接着組成物からなる樹脂コーティング剤は、本発明の効果を損なわない範囲において、基板との親和性を向上させる目的で、

界面活性剤を含んでいてもよい。このような界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。この中でも基板との親和性改善効果の高いフッ素系界面活性剤が好ましい。

[0067] フッ素系界面活性剤の具体例としては（以下、商品名）、メガファック F 171、F 173、R-30（DIC（株）（旧大日本インキ化学工業（株））製）、フロラード FC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード AG710、サーフロン S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、シリコン系界面活性剤の具体例としては（以下、商品名）、BYK-378、BYK-337、BYK-306、BYK-333、BYK-375、BYK-370、BYK-377、BYK-323、BYK-325（ビッケミー・ジャパン（株）製）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、界面活性剤は、複数種を組み合わせることもできる。

[0068] 本発明の接着組成物および該接着組成物からなる樹脂コーティング剤は、本発明の効果を損なわない範囲において、基板との密着性を向上させる目的で、密着促進剤を含んでいてもよい。その際、複数種の密着促進剤を組み合わせることもよい。

[0069] このような密着促進剤としては、例えば、トリメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-ピペリジニル)プロピルトリメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類；ヘキサメ

チルジシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン等のシラザン類；(N,N-ジメチル)トリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラン類；ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物；N,N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア等の尿素、またはチオ尿素化合物等を挙げることができる。

[0070] 本発明の接着組成物や該接着組成物からなる樹脂コーティング剤は、フラックス剤を含んでもよい。フラックス剤としては、カルボン酸基等を有する有機酸化合物等を用いることができる。

[0071] 本発明の接着組成物から樹脂コーティング剤を調製するには、(A)ポリイミド、(B)多官能エポキシ化合物、(C)エポキシ硬化剤、(D)無機粒子を混合し、攪拌して(A)ポリイミド、(B)多官能エポキシ化合物、(C)エポキシ硬化剤を有機溶剤に溶解し、(D)無機粒子を分散させることで調製できる。ここで使用される有機溶剤としては、(A)ポリイミド、(B)多官能エポキシ化合物、(C)エポキシ硬化剤を溶解するものであればよい。

[0072] 有機溶剤としては、具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、イソブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのアセテート類、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセト

ン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、2-ヘプタノンなどのケトン類、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-2-ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、その他、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。これらのうち、(A)成分を溶解しかつ、大気圧下沸点が100℃～180℃であるものが特に好ましい。沸点がこの範囲であれば、樹脂コーティング剤の塗布時に溶剤が揮発しすぎて塗布できなくなることがなく、かつ樹脂コーティング剤の乾燥熱処理温度を高くしなくてもよいため、基板や支持フィルムの材質に制約が生じることがない。また、(A)成分を溶解する溶剤を用いることによって、基板や支持フィルムに均一性の良い塗膜を形成することができる。ここで、本発明でいう沸点とは、1気圧、即ち $1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ の圧力下での沸点である。沸点の測定は公知の技術を用いて行うことができ、特に限定されないが、例えば、Swietoslawskiの沸点計を用いることで測定できる。

[0073] このような沸点を有する特に好ましい有機溶剤として、具体的には、シクロペンタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、ジアセトンアルコールおよび3-メチル-3-メトキシブタノール等が挙げられる。

[0074] また、上述のように混合、溶解および分散させて得られた樹脂コーティング剤をろ紙やフィルターを用いてろ過しても良い。ろ過方法は特に限定されないが、分散している(D)無機粒子を通過させるため、保留粒子径 $10 \mu\text{m}$ 以上のフィルターを用いて加圧ろ過によりろ過する方法が好ましい。

[0075] 本発明の不揮発性有機成分は、接着組成物や樹脂コーティング剤に含まれる成分の中で、 200°C で1時間熱重量測定を行ったときに、5%以上の重量減少しない有機化学物質を指す。また、本発明の接着組成物は、不揮発性有機成分の総グラム数を T （単位は g ）、不揮発性有機成分中のエポキシ基のモル数を M （単位は mol ）として、 T/M が400以上8000以下であることを特徴とする。

[0076] T/M が400以上であることにより、クラックが生じた状態でも折れにくい材料となる。 T/M が400未満の場合、クラックが生じた状態での強度が弱くなる。また、強度の観点から、 T/M は450以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましい。また、接着性の観点から、 T/M は8000以下である。また、信頼性の観点から、 T/M は4000以下が好ましく、より好ましくは2000以下、更に好ましくは1000以下である。

[0077] 次に、本発明の接着組成物からなる樹脂コーティング剤を用いて接着フィルムを作製する方法について説明する。本発明の接着フィルムは、本発明の接着組成物からなる層および支持フィルムを有することを特徴とする。本発明の接着フィルムは上述の樹脂コーティング剤を支持フィルム上に塗布し、次いでこれを必要により乾燥することにより得られる。

[0078] 本発明の接着フィルムは、本発明の接着組成物からなる層および支持フィルムを有する。その際用いられる支持フィルムは特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルムであるセラピールHP2（U）（東レフィルム加工（株）製）等があげられる。

[0079] 本発明の接着組成物からなる層と支持フィルムとの接合面には、密着性と剥離性を向上させるために、シリコーン、シランカップリング剤、アルミキレート剤などの表面処理を施してもよい。また、支持フィルムの厚みは特に限定されないが、作業性の観点から、 $10\sim 75\mu\text{m}$ の範囲であることが好

ましい。

[0080] また、本発明の接着フィルムは、接着フィルムの接着組成物からなる層を保護するために、膜上に保護フィルムを有してもよい。これにより、大気中のゴミやチリ等の汚染物質から、接着フィルムの接着組成物からなる層の表面を保護することができる。

[0081] 保護フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレン（PP）フィルム、ポリエステルフィルム等が挙げられる。例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルムであるSR3（大槻工業（株）製）等があげられる。保護フィルムは、接着フィルムの接着組成物からなる層との接着力が小さいものであると好ましい。

[0082] 本発明の接着組成物からなる樹脂コーティング剤を支持フィルムに塗布する方法としては、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター、バーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター、スリットダイコーターなどの方法が挙げられる。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0083] 乾燥には、オーブン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度及び乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、接着フィルムの接着組成物からなる層が未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、 40°C から 120°C の範囲で1分から数十分行うことが好ましい。また、これらの温度を組み合わせで段階的に昇温してもよく、例えば、 50°C 、 60°C 、 70°C で各1分ずつ熱処理してもよい。

[0084] 次に、本発明の接着組成物の硬化後の物性について説明する。硬化後の該接着組成物のマイナス 40°C における弾性率は、信頼性の観点から、 10GPa 以上 15GPa 以下が好ましく、より好ましくは 11GPa 以上 14GPa

Pa以下、さらに好ましくは11GPa以上13GPa以下である。ここで言うマイナス40℃における弾性率とは、5mm×50mm×0.5mmサイズの試験片を、周波数1Hz、昇温速度5℃/分、測定ひずみ0.02%にて動的粘弾性測定を行ったときの、マイナス40℃における弾性率のことを指す。

[0085] また、本発明の接着組成物の硬化物の最大強度は28N以上であることが好ましい。最大強度が28N以上となることで、半導体内部にクラックが生じて、半導体の破壊を食い止めることができ、信頼性を高くすることができる。T/Mを400以上とすることで、最大強度28N以上を達成することができる。ここで言う最大強度とは、4mm×20mm×2mmサイズの直方体の、2mm×20mmの面において、幅2mmの両辺から長さ方向に10mmの位置すなわち中央の位置に、幅2mmの両辺と平行な方向に、深さ1.84mm、幅300μmの溝を形成し、溝部分にクラックを作製した試験片を用いて、23℃下、試験速度166.6μm/秒、支点高さ200μmの条件にて、試験片の溝の反対部分から三点曲げ試験を行ったときに、試験片が折れるときの強度のことを指す。

[0086] 本発明の接着組成物付き基板は、本発明の接着組成物からなる層および基板を有することを特徴とする。本発明の接着組成物を基板に形成する方法としては、樹脂コーティング剤を、スピナーを用いた回転塗布、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター、バーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター、スリットダイコーターなどの方法により塗工してもいいし、支持フィルム上に塗工して作製した接着フィルムを熱プレス処理、熱ラミネート処理、熱真空ラミネート処理等による熱圧着により形成してもよい。

[0087] 本発明の半導体装置は、本発明の接着組成物からなる層を有する。本発明の接着組成物や樹脂コーティング剤、接着フィルムは、半導体素子、回路基板、金属配線材料の接着、固定や封止したり、ウェハを補強するための半導

体用接着剤や半導体用コーティング剤として好適に使用することができる。

また、本発明でいう半導体装置とは半導体素子の特性を利用することで機能しうる装置全般を指し、電気光学装置、半導体回路及び電子機器は全て半導体装置に含まれる。

[0088] 本発明の接着組成物を用いた半導体装置の製造方法について説明する。本発明の半導体装置の製造方法は、第一の回路部材と第二の回路部材の間に本発明の接着組成物を介在させ、加熱加圧することにより前記第一の回路部材と前記第二の回路部材を電氣的に接続させる半導体装置の製造方法である。

[0089] 具体的には、まず、第一の電極を有する第一の回路部材と、第二の電極を有する第二の回路部材とを、第一の電極と第二の電極とが対向するように配置する。次に、前記対向配置した第一の回路部材と第二の回路部材の間に本発明の接着組成物を介在させる。ここで、接着組成物を介在させる方法は、回路部材の表面に接着組成物を直接塗布してから揮発成分を除去してもよいし、回路部材の表面に本発明の接着フィルムを貼り合わせてから支持フィルムを除去してもよい。接着組成物は、いずれかの回路部材のみの電極側の面に形成してもよいし、第一および第二の回路部材の両方の電極側の面に形成してもよい。そして、これらを加熱加圧して、第一の回路部材と第二の回路部材を接着させると同時に、前記対向配置した第一の電極と第二の電極を電氣的に接続させる。電極同士の電氣的接続は、力学的な押し付けによってなされてもよいし、はんだなどを用いた金属接合によってなされてもよい。また、第一の回路部材および／または第二の回路部材に貫通電極が形成され、回路部材の片面および／または両面に電極が形成されていてもよい。

[0090] 次に、本発明の接着フィルムを用いる場合の例について説明する。この方法を用いることにより、半導体チップと配線パターンが形成された回路基板との間の空隙を接着組成物の硬化物で封止することができる。

[0091] まず、接着フィルムを所定の大きさに切り出し、配線パターンが形成された回路基板の配線パターン面に貼り合わせて支持フィルムを除去する。あるいは、半導体チップを切り出す前の、半導体ウエハの bumps 形成面に接着フ

ィルムを貼り合わせて支持フィルムを除去した後、半導体ウエハをダイシングして個片化することによって、支持フィルムが除去された接着フィルムが貼り付いた半導体チップを作製してもよい。接着フィルムの貼り合わせは、ロールラミネーターや真空ラミネーターなどの貼り合わせ装置を用いて行うことができる。

[0092] 接着フィルムを回路基板または半導体チップに貼り合わせて支持フィルムを除去した後、ボンディング装置にて半導体チップの回路基板への実装を行う。ボンディング条件は、電氣的接続が良好に得られる範囲であれば特に限定されるものではないが、接着組成物の硬化を行うためには、温度100℃以上、圧力1 mN／バンプ以上、時間0.1秒以上の加熱加圧条件で行うことが好ましい。より好ましくは120℃以上300℃以下、さらに好ましくは150℃以上250℃以下の温度、より好ましくは5 mN／バンプ以上50000 mN／バンプ以下、さらに好ましくは10 mN／バンプ以上10000 mN／バンプ以下の圧力、より好ましくは1秒以上60秒以下、さらに好ましくは、2秒以上30秒以下の時間でのボンディング条件で行う。また、ボンディング時に、仮圧着として、温度50℃以上、圧力1 mN／バンプ以上、時間0.1秒以上の加熱加圧により、半導体チップ上のバンプと回路基板上のパッド電極とを接触させた後、上記の条件でボンディングを行うことも好ましい。必要に応じ、ボンディングを行った後に、半導体チップ付き回路基板を50℃以上200℃以下の温度で10秒以上24時間以下加熱してもよい。

[0093] 本発明の接着組成物は、半導体装置を構成する回路部材同士の接着、固定あるいは封止のための接着組成物として好適に使用することができる。また、ビルドアップ多層基板などの回路基板を構成する、絶縁層、永久レジスト、ソルダーレジスト、封止剤などや、半導体装置製造に用いられるエッチングレジストなどに使用することができる。ここで、回路部材とは、半導体装置を構成する、半導体チップ、チップ部品、回路基板、金属配線材料等の部材のことを言う。回路部材の具体例としては、めっきバンプやスタッドバン

プなどのバンプが形成された半導体チップ、抵抗体チップやコンデンサチップ等のチップ部品、TSV（スルーシリコンビア）電極を有する半導体チップおよびシリコンインターポーザー等が挙げられる。なお、本発明でいう半導体装置とは、半導体素子の特性を利用することで機能しうる装置全般を指し、半導体回路および電子機器は全て半導体装置に含まれる。

[0094] また本発明の接着組成物は、この他にも、ダイアタッチフィルム、ダイシングダイアタッチフィルム、リードフレーム固定テープ、放熱板、補強板、シールド材の接着剤、ソルダーレジスト等を作製するための接着組成物として使用することができる。

実施例

[0095] 以下実施例等をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、実施例中の接着組成物の評価は以下の方法により行った。

[0096] <最大強度の測定>

中心距離が16mmになるように治具SHR-250-CAP-05-3（デ이지（株）製）を固定し、ダイシエア試験機DAGE-SERIES-4000PXY（デ이지（株）製）を用いて、各実施例・比較例で得られた試験片の溝の反対部分から三点曲げ試験を行った。ダイシエア試験は、DS100制御版を用い、23℃下、試験速度166.6μm/秒、支点高さ200μmにて行った。

[0097] <弾性率の測定>

5mm×50mm×0.5mmサイズの試験片を、動的粘弾性装置DVA-200（アイティー計測制御（株）製）を用いて、周波数1Hz、昇温速度5℃/分、測定ひずみ0.02%にて動的粘弾性測定を行い、マイナス40℃における弾性率（GPa）を測定した。

[0098] また各実施例、比較例で用いた（A）ポリイミドの合成は、以下の方法で行った。

[0099] 合成例1 ポリイミドの合成

乾燥窒素気流下、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン4.82 g (0.0165 mol)、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン3.08 g (0.011 mol)、ビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサン4.97 g (0.02 mol)、末端封止剤としてアニリン0.47 g (0.005 mol)をNMP 130 gに溶解した。ここに2, 2-ビス{4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}プロパン二無水物26.02 g (0.05 mol)をNMP 20 gとともに加えて、25℃で1時間反応させ、次いで50℃で4時間攪拌した。その後、180℃で5時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3 Lに投入し、ろ過して沈殿を回収し、水で3回洗浄した後、真空乾燥機を用いて80℃20時間乾燥した。得られたポリマー固体の赤外吸収スペクトルを測定したところ、1780 cm^{-1} 付近、1377 cm^{-1} 付近にポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピークが検出された。このようにしてエポキシ基と反応可能な官能基を有し、一般式(1)で表される構造が11.6重量%含まれるポリイミドを得た。4 gのポリイミドにテトラヒドロフラン6 gを加え、23℃で攪拌したところ溶解した。

[0100] また各実施例、比較例で用いた他の成分は、下記のとおりである。

(B) 多官能エポキシ化合物

エポトートPG-207GS (新日鐵化学(株)製)、エポキシ当量314 g/eq、液状エポキシ化合物

JE R1010 (三菱化学(株)製)、エポキシ当量3770 g/eq

YL980 (三菱化学(株)製)、エポキシ当量185 g/eq、液状エポキシ化合物

JE R1009 (三菱化学(株)製)、エポキシ当量2719 g/eq

N865 (DIC(株)製)、エポキシ当量205 g/eq

NC3000H (日本化薬(株)製)、エポキシ当量287 g/eq。

(C) エポキシ硬化剤

2PZ (四国化成工業(株)製、イミダゾール系硬化剤)

ノバキュアHX-3941HP（旭化成イーマテリアルズ（株）製、芳香族ポリアミン系硬化剤）。

（D）無機粒子

SE2050-KNK（（株）アドマテックス製）、フェニルアミノ基含有シランカップリング剤にて処理したシリカ、メチルイソブチルケトン溶媒分散品、固形分濃度70.0重量%、シリカの平均粒子径0.57 μ m）

SE2050-ENA（（株）アドマテックス製）、フェニルアミノ基含有シランカップリング剤にて処理したシリカ、カルビトール溶媒分散品、固形分濃度70.0重量%、シリカの平均粒子径0.6 μ m）。

（E）有機溶剤

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、「PGMEA」という場合がある）（東京化成工業（株）製）。

[0101] 実施例1

合成例1で得られたポリイミド5.83g、エポトートPG-207GS（新日鐵化学（株）製、エポキシ当量314g/eq）を9.32g、jER1010（三菱化学（株）製、エポキシ当量3770g/eq）を17.48g、2PZ（四国化成工業（株）製）を0.67g、SE2050-KNK（（株）アドマテックス製）を111.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを5.70gを250mLポリ容器に添加し、室温下、ボールミル架台上で96時間攪拌した。その後、保留粒子径10 μ mのフィルターを用いて、得られた混合液の加圧ろ過を行い、樹脂コーティング剤1（T/M=970g/mol）を得た。

[0102] なおT/Mの値の計算方法は以下のとおりであり、他の実施例・比較例においても同様の方法で計算した。

T（不揮発性有機成分の総グラム数）= 5.83 + 9.32 + 17.48 + 0.67

M（不揮発性有機成分中のエポキシ基のモル数）= 9.32 / 314 + 17.48 / 3770

$$T/M = (5.83 + 9.32 + 17.48 + 0.67) / (9.32 / 314 + 17.48 / 3770) = 970$$

実施例 2

合成例 1 で得られたポリイミド 51.45 g、YL980（三菱化学（株）製、エポキシ当量 185 g/e q）を 65.17 g、jER1009（三菱化学（株）製、エポキシ当量 2719 g/e q）を 51.45 g、2PZ（四国化成工業（株）製）を 3.43 g、SE2050-KNK（（株）アドマテックス製）を 455.0 g、PGMEA を 73.50 g を 2 L ポリ容器に添加し、室温下、ボールミル架台上で 96 時間攪拌した。その後、保留粒子径 10 μ m のフィルターを用いて、得られた混合液の加圧ろ過を行い、樹脂コーティング剤 2（ $T/M = 462 \text{ g/mol}$ ）を得た。粘度計 RE105L（東機産業（株）製）にて 0.1 rpm での粘度を測定したところ、2600 cP であった。また、温度 25℃、湿度 50% の恒温恒湿器にて 24 時間保管した後に、0.1 rpm での粘度を測定したところ、2800 cP であり、室温での保存安定性に優れることを確認した。

[0103] 実施例 3

合成例 1 で得られたポリイミド 44.10 g、YL980（三菱化学（株）製、エポキシ当量 185 g/e q）を 55.86 g、jER1009（三菱化学（株）製、エポキシ当量 2719 g/e q）を 44.10 g、2PZ（四国化成工業（株）製）を 2.94 g、SE2050-KNK（（株）アドマテックス製）を 490.0 g、PGMEA を 63.00 g を 2 L ポリ容器に添加し、室温下、ボールミル架台上で 96 時間攪拌した。その後、保留粒子径 10 μ m のフィルターを用いて、得られた混合液の加圧ろ過を行い、樹脂コーティング剤 3（ $T/M = 462 \text{ g/mol}$ ）を得た。

[0104] 実施例 4

合成例 1 で得られたポリイミド 3.15 g、YL980（三菱化学（株）製、エポキシ当量 185 g/e q）を 8.82 g、jER1010（三菱化学（株）製、エポキシ当量 3770 g/e q）を 18.90 g、2PZ（四

国化成工業（株）製）を0.63g、SE2050-KNK（（株）アドマテックス製）を105.0g、PGMEAを13.50gを250mLポリ容器に添加し、室温下、ボールミル架台上で96時間攪拌した。その後、保留粒子径10 μ mのフィルターを用いて、得られた混合液の加圧ろ過を行い、樹脂コーティング剤4（T/M=598g/mol）を得た。

[0105] 実施例5

実施例1で調製した樹脂コーティング剤1を、厚み75 μ mの支持フィルムセラピールHP2（U）（東レフィルム加工（株）製）にバーコーターを用いて塗工し、100℃に加熱したオーブンにて10分間乾燥させた。塗膜面に保護フィルムとして厚み25 μ mのSR3（大槻工業（株）製）を貼り付け、保護フィルムと接着フィルム1の積層体を製造した。接着フィルム1における樹脂コーティング剤1より得られた層の厚みは30 μ mであった。

[0106] 実施例6

実施例2で調製した樹脂コーティング剤2を、厚み75 μ mの支持フィルムセラピールHP2（U）（東レフィルム加工（株）製）に、100℃に加熱したオーブンにて10分間乾燥させる条件にて多目的コーター（井上金属工業（株））を用いて塗工し、塗膜面に保護フィルムとして厚み25 μ mのSR3（大槻工業（株）製）を貼り付け、保護フィルムと接着フィルム2の積層体を製造した。接着フィルム2における樹脂コーティング剤2より得られた層の厚みは30 μ mであった。

[0107] 実施例7

実施例3で調製した樹脂コーティング剤3を、厚み75 μ mの支持フィルムセラピールHP2（U）（東レフィルム加工（株）製）に、100℃に加熱したオーブンにて10分間乾燥させる条件にて多目的コーター（井上金属工業（株））を用いて塗工し、塗膜面に保護フィルムとして厚み25 μ mのSR3（大槻工業（株）製）を貼り付け、保護フィルムと接着フィルム3の積層体を製造した。接着フィルム3における樹脂コーティング剤3より得られた層の厚みは30 μ mであった。

[0108] 実施例 8

実施例 4 で調製した樹脂コーティング剤 4 を、厚み $75\ \mu\text{m}$ の支持フィルムセラピール HP 2 (U) (東レフィルム加工 (株) 製) にバーコーターを用いて塗工し、 100°C に加熱したオーブンにて 10 分間乾燥させた。塗膜面に保護フィルムとして厚み $25\ \mu\text{m}$ の SR 3 (大槻工業 (株) 製) を貼り付け、保護フィルムと接着フィルム 4 の積層体を製造した。接着フィルム 4 における樹脂コーティング剤 4 より得られた層の厚みは $30\ \mu\text{m}$ であった。

[0109] 実施例 9

実施例 5 にて製造した保護フィルムと接着フィルム 1 の積層体を $8\ \text{cm}$ 角サイズに切断し、これから保護フィルムを剥がしたものを 2 つ作製した。次に樹脂コーティング剤 1 より得られた層同士が重なるように積層し、支持フィルムー樹脂コーティング剤 1 より得られた層 (2 つ分) ー支持フィルムの積層体を得た。積層は真空ラミネート装置 MVL P-500/600 ((株) 名機製作所製) を用いて、上熱盤と下熱盤の温度を 90°C 、真空時間を 20 秒、加圧力を $0.3\ \text{MPa}$ 、加圧時間を 30 秒として行った。

[0110] 次にもう 1 つ上記積層体を作製し、2 つの積層体それぞれの一方の支持フィルムを剥がしたものを 2 つ作製した。次に樹脂コーティング剤 1 より得られた層同士が重なるように積層し、支持フィルムー樹脂コーティング剤 1 より得られた層 (4 つ分) ー支持フィルムの積層体を得た。積層は上記と同様の条件で行い、これを繰り返すことにより支持フィルムー樹脂コーティング剤 1 より得られた層 (厚み $2\ \text{mm}$) ー支持フィルムの積層体を作製した。

[0111] 次に上記積層体の両側の支持フィルムを剥がし、代わりに “テフロン (登録商標)” フィルムを両側に貼り付けたものを作製した。得られた “テフロン (登録商標)” フィルムー樹脂コーティング剤 1 より得られた層 (厚み $2\ \text{mm}$) ー “テフロン (登録商標)” フィルムの積層体を、まず 1 時間かけて 200°C に昇温し、次に 200°C で 2 時間放置することにより、樹脂コーティング剤 1 より得られた層 (厚み $2\ \text{mm}$) の硬化を行った。得られた “テフロン (登録商標)” フィルムー硬化物ー “テフロン (登録商標)” フィルム

の積層体から両側の“テフロン（登録商標）”フィルムを剥離して、硬化物 1 を得た。

[0112] 作製した硬化物 1 をダイシング装置 D A D 3 3 5 0（（株）ディスコ製）を用いて切断し、幅 2 mm、長さ 2 0 mm、高さ 4 mm の直方体を作製した。2 mm × 2 0 mm の面において、幅 2 mm の両辺から長さ方向に 1 0 mm の位置すなわち中央の位置に、幅 2 mm の両辺と平行な方向に、ダイシング装置 D A D 3 3 5 0（（株）ディスコ製）を用いて、深さ 1. 8 4 mm、幅 3 0 0 μm の溝を形成した。得られた溝付きのブロック片の溝が上になるように水平な台座に設置した。次に、片刃 9 9 1 2 9（フェザー安全剃刀（株）製）の刃の部分が下になるように溝付きブロック片の溝部分にはめ込み、片刃の背の部分から高さ 3 cm の位置から、重量 2 0 g の重りを落下させ、溝部分にクラックを作製した試験片 1 を作製した。クラックの有無は、光学顕微鏡により確認した。

[0113] 得られた試験片 1 について上記の方法で最大強度を測定したところ、3 6 . 0 N であった。

[0114] 次に、同様の方法にて、支持フィルムー樹脂コーティング剤 1 より得られた層（厚み 0. 5 mm）ー支持フィルムの積層体を作製した。得られた積層体の両側の支持フィルムを剥がし、代わりに“テフロン（登録商標）”フィルムを両側に貼り付けたものを作製した。得られた“テフロン（登録商標）”フィルムー樹脂コーティング剤 1 より得られた層（厚み 0. 5 mm）ー“テフロン（登録商標）”フィルムの積層体を、2 0 0 °C のオーブンにて 1 5 分加熱し、硬化物 1 A を得た。作製した硬化物 1 A をダイシング装置 D A D 3 3 5 0（（株）ディスコ製）を用いて切断し、幅 5 mm、長さ 5 0 mm、高さ 0. 5 mm の板状試験片 1 A を作製した。得られた板状試験片 1 A について上記の方法でマイナス 4 0 °C における弾性率を測定したところ、1 3 G P a であった。

[0115] 実施例 1 0

接着フィルム 1 を接着フィルム 2 に変更する以外は、実施例 9 と同様の方

法にて、硬化物 2 を作製し、硬化物 1 を硬化物 2 に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、試験片 2 を作製した。次に、得られた試験片 2 について上記の方法で最大強度を測定したところ、最大強度は 30.0 N であった。

[0116] また、接着フィルム 1 を接着フィルム 2 に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、硬化物 2 A を作製し、硬化物 1 A を硬化物 2 A に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、板状試験片 2 A を作製した。次に、得られた板状試験片 2 A について上記の方法でマイナス 40℃における弾性率を測定したところ、11 GPa であった。

[0117] 実施例 11

接着フィルム 1 を接着フィルム 3 に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、硬化物 3 を作製し、硬化物 1 を硬化物 3 に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、試験片 3 を作製した。次に、得られた試験片 3 について上記の方法で最大強度を測定したところ、最大強度は 33.0 N であった。

[0118] また、接着フィルム 1 を接着フィルム 3 に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、硬化物 3 A を作製し、硬化物 1 A を硬化物 3 A に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、板状試験片 3 A を作製した。次に、得られた板状試験片 3 A について上記の方法でマイナス 40℃における弾性率を測定したところ、13 GPa であった。

[0119] 実施例 12

接着フィルム 1 を接着フィルム 4 に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、硬化物 4 を作製し、硬化物 1 を硬化物 4 に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、試験片 4 を作製した。次に、得られた試験片 4 について上記の方法で最大強度を測定したところ、最大強度は 38.9 N であった。

[0120] また、接着フィルム 1 を接着フィルム 4 に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、硬化物 4 A を作製し、硬化物 1 A を硬化物 4 A に変更する以

外は、実施例9と同様の方法にて、板状試験片4Aを作製した。次に、得られた板状試験片4Aについて上記の方法でマイナス40℃における弾性率を測定したところ、13GPaであった。

[0121] 比較例1

YL980（三菱化学（株）製、エポキシ当量185g/eq）を11.49g、jER1009（三菱化学（株）製、エポキシ当量2719g/eq）を9.82g、N865（DIC（株）製、エポキシ当量205g/eq）を11.32g、2PZ（四国化成工業（株）製）を0.67g、SE2050-KNK（（株）アドマテックス製）を111.0g、PGMEAを5.70gを250mLポリ容器に添加し、室温下、ボールミル架台上で96時間攪拌した。その後、保留粒子径10μmのフィルターを用いて、得られた混合液の加圧ろ過を行い、樹脂コーティング剤5（T/M=275g/mol）を得た。粘度計RE105L（東機産業（株）製）にて1rpmでの粘度を測定したところ、280cPであった。また、温度25℃、湿度50%の恒温恒湿器にて24時間保管した後に、1rpmでの粘度を測定したところ、280cPであり、粘度の変化は見られなかった。さらに温度25℃、湿度50%の恒温恒湿器にて120時間保管した後に、1rpmでの粘度を測定したところ、280cPであり、粘度の変化はほとんど見られず、室温での保存安定性に優れることを確認した。

[0122] 比較例2

合成例1で得られたポリイミドを0.98g、YL980（三菱化学（株）製、エポキシ当量185g/eq）を11.49g、jER1009（三菱化学（株）製、エポキシ当量2719g/eq）を8.84g、N865（DIC（株）製、エポキシ当量205g/eq）を11.32g、2PZ（四国化成工業（株）製）を0.67g、SE2050-KNK（（株）アドマテックス製）を111.00g、PGMEAを5.70gを250mLポリ容器に添加し、室温下、ボールミル架台上で96時間攪拌した。その後、保留粒子径10μmのフィルターを用いて、得られた混合液の加圧ろ過を

行い、樹脂コーティング剤6 ($T/M = 276 \text{ g/mol}$) を得た。

[0123] 比較例3

YL980 (三菱化学 (株) 製、エポキシ当量 185 g/eq) を 11.49 g 、jER1010 (三菱化学 (株) 製、エポキシ当量 3770 g/eq) を 9.82 g 、N865 (DIC (株) 製、エポキシ当量 205 g/eq) を 11.32 g 、2PZ (四国化成工業 (株) 製) を 0.67 g 、SE2050-KNK ((株) アドマテックス製) を 111.00 g 、PGMEA を 5.70 g を 250 mL ポリ容器に添加し、室温下、ボールミル架台上で96時間攪拌した。その後、保留粒子径 $10 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて、得られた混合液の加圧ろ過を行い、樹脂コーティング剤7 ($T/M = 278 \text{ g/mol}$) を得た。

[0124] 比較例4

jER1009 (三菱化学 (株) 製、エポキシ当量 2719 g/eq) を 10.96 g 、N865 (DIC (株) 製、エポキシ当量 205 g/eq) を 12.63 g 、SE2050-KNK ((株) アドマテックス製) を 78.00 g 、PGMEA を 15.60 g を 250 mL ポリ容器に添加し、室温下、ボールミル架台上で72時間攪拌した。さらにマイクロカプセル型硬化促進剤ノバキュアHX-3941HP (旭化成イーマテリアルズ (株) 製) を 12.81 g 加え、室温下、ボールミル架台上で2時間攪拌した。その後、保留粒子径 $10 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて、得られた混合液の加圧ろ過を行い、樹脂コーティング剤8を得た。粘度計RE105L (東機産業 (株) 製) にて 0.1 rpm での粘度を測定したところ、 3200 cP であった。また、温度 25°C 、湿度 50% の恒温恒湿器にて24時間保管した後に、 0.1 rpm での粘度を測定したところ、 4030 cP であり、粘度の大幅な上昇が見られた。さらに温度 25°C 、湿度 50% の恒温恒湿器にて48時間保管した後に、 0.1 rpm での粘度を測定したところ、 5700 cP であり、粘度が上昇しているために室温での保存安定性に問題があることを確認した。

[0125] 比較例 5

合成例 1 で得られたポリイミド 9.82 g、YL980（三菱化学（株）製、エポキシ当量 185 g/e q）を 11.49 g、N865（DIC（株）製、エポキシ当量 205 g/e q）を 11.32 g、2PZ（四国化成工業（株）製）を 0.67 g、SE2050-KNK（（株）アドマテックス製）を 111.0 g、PGMEA を 5.70 g を 250 mL ポリ容器に添加し、室温下、ボールミル架台上で 96 時間攪拌した。その後、保留粒子径 10 μ m のフィルターを用いて、得られた混合液の加圧ろ過を行い、エポキシ化合物 100 重量部に対して、ポリイミドが約 43 重量部であり、かつエポキシ硬化剤が約 2.7 重量部である樹脂コーティング剤 9（T/M = 284 g/mol）を得た。

[0126] 比較例 6

合成例 1 で得られたポリイミド 4.91 g、YL980（三菱化学（株）製、エポキシ当量 185 g/e q）を 6.66 g、jER1009（三菱化学（株）製、エポキシ当量 2719 g/e q）を 4.91 g、NC3000H（日本化薬（株）製、エポキシ当量 287 g/e q）を 16.15 g、2PZ（四国化成工業（株）製）を 0.67 g、SE2050-KNK（（株）アドマテックス製）を 111.0 g、PGMEA を 5.70 g を 250 mL ポリ容器に添加し、室温下、ボールミル架台上で 96 時間攪拌した。その後、保留粒子径 10 μ m のフィルターを用いて、得られた混合液の加圧ろ過を行い、樹脂コーティング剤 10（T/M = 354 g/mol）を得た。

[0127] 比較例 7

合成例 1 で得られたポリイミド 0.88 g、YL980（三菱化学（株）製、エポキシ当量 185 g/e q）を 5.88 g、jER1010（三菱化学（株）製、エポキシ当量 3770 g/e q）を 7.79 g、NC3000H（日本化薬（株）製、エポキシ当量 287 g/e q）を 14.26 g、2PZ（四国化成工業（株）製）を 0.59 g、SE2050-KNK（（株）アドマテックス製）を 98.00 g、PGMEA を 12.60 g を 250

mLポリ容器に添加し、室温下、ボールミル架台上で96時間攪拌した。その後、保留粒子径 $10\mu\text{m}$ のフィルターを用いて、得られた混合液の加圧ろ過を行い、樹脂コーティング剤11 ($T/M=352\text{g/mol}$)を得た。

[0128] 比較例8

比較例1で調製した樹脂コーティング剤5を、厚み $75\mu\text{m}$ の支持フィルムのセラピールHP2(U) (東レフィルム加工(株)製)にバーコーターを用いて塗工し、 100°C に加熱したオーブンにて10分間乾燥させた。塗膜面に保護フィルムとして厚み $25\mu\text{m}$ のSR3 (大槻工業(株)製)を貼り付け、保護フィルムと接着フィルム5の積層体を製造した。接着フィルム5における樹脂コーティング剤5より得られた層の厚みは $30\mu\text{m}$ であった。

[0129] 比較例9

比較例2で調製した樹脂コーティング剤6を、厚み $75\mu\text{m}$ の支持フィルムセラピールHP2(U) (東レフィルム加工(株)製)にバーコーターを用いて塗工し、 100°C に加熱したオーブンにて10分間乾燥させた。塗膜面に保護フィルムとして厚み $25\mu\text{m}$ のSR3 (大槻工業(株)製)を貼り付け、保護フィルムと接着フィルム6の積層体を製造した。接着フィルム6における樹脂コーティング剤6より得られた層の厚みは $30\mu\text{m}$ であった。

[0130] 比較例10

比較例3で調製した樹脂コーティング剤7を、厚み $75\mu\text{m}$ の支持フィルムセラピールHP2(U) (東レフィルム加工(株)製)にバーコーターを用いて塗工し、 100°C に加熱したオーブンにて10分間乾燥させた。塗膜面に保護フィルムとして厚み $25\mu\text{m}$ のSR3 (大槻工業(株)製)を貼り付け、保護フィルムと接着フィルム7の積層体を製造した。接着フィルム7における樹脂コーティング剤7より得られた層の厚みは $30\mu\text{m}$ であった。

[0131] 比較例11

比較例5で調製した樹脂コーティング剤9を、厚み $75\mu\text{m}$ の支持フィルムセラピールHP2(U) (東レフィルム加工(株)製)にバーコーターを

用いて塗工し、100℃に加熱したオーブンにて10分間乾燥させた。塗膜面に保護フィルムとして厚み25μmのSR3（大槻工業（株）製）を貼り付け、保護フィルムと接着フィルム9の積層体を製造した。接着フィルム9における樹脂コーティング剤9より得られた層の厚みは30μmであった。

[0132] 比較例12

比較例6で調製した樹脂コーティング剤10を、厚み75μmの支持フィルムセラピールHP2（U）（東レフィルム加工（株）製）にバーコーターを用いて塗工し、100℃に加熱したオーブンにて10分間乾燥させた。塗膜面に保護フィルムとして厚み25μmのSR3（大槻工業（株）製）を貼り付け、保護フィルムと接着フィルム10の積層体を製造した。接着フィルム10における樹脂コーティング剤10より得られた層の厚みは30μmであった。

[0133] 比較例13

比較例7で調製した樹脂コーティング剤11を、厚み75μmの支持フィルムセラピールHP2（U）（東レフィルム加工（株）製）にバーコーターを用いて塗工し、100℃に加熱したオーブンにて10分間乾燥させた。塗膜面に保護フィルムとして厚み25μmのSR3（大槻工業（株）製）を貼り付け、保護フィルムと接着フィルム11の積層体を製造した。接着フィルム11における樹脂コーティング剤11より得られた層の厚みは30μmであった。

[0134] 比較例14

接着フィルム1を接着フィルム5に変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、硬化物5を作製し、硬化物1を硬化物5に変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、試験片5を作製した。次に、得られた試験片5について上記の方法で最大強度を測定したところ、最大強度は15.1Nであった。

[0135] また、接着フィルム1を接着フィルム5に変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、硬化物5Aを作製し、硬化物1Aを硬化物5Aに変更する以

外は、実施例 9 と同様の方法にて、板状試験片 5 A を作製した。次に、得られた板状試験片 5 A について上記の方法でマイナス 40℃における弾性率を測定したところ、13 GPa であった。

[0136] 比較例 15

接着フィルム 1 を接着フィルム 6 に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、硬化物 6 を作製し、硬化物 1 を硬化物 6 に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、試験片 6 を作製した。次に、得られた試験片 6 について上記の方法で最大強度を測定したところ、最大強度は 14.4 N であった。

[0137] また、接着フィルム 1 を接着フィルム 6 に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、硬化物 6 A を作製し、硬化物 1 A を硬化物 6 A に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、板状試験片 6 A を作製した。次に、得られた板状試験片 6 A について上記の方法でマイナス 40℃における弾性率を測定したところ、13 GPa であった。

[0138] 比較例 16

接着フィルム 1 を接着フィルム 7 に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、硬化物 7 を作製し、硬化物 1 を硬化物 7 に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、試験片 7 を作製した。次に、得られた試験片 7 について上記の方法で最大強度を測定したところ、最大強度は 13.9 N であった。

[0139] また、接着フィルム 1 を接着フィルム 7 に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、硬化物 7 A を作製し、硬化物 1 A を硬化物 7 A に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、板状試験片 7 A を作製した。次に、得られた板状試験片 7 A について上記の方法でマイナス 40℃における弾性率を測定したところ、13 GPa であった。

[0140] 比較例 17

接着フィルム 1 を接着フィルム 9 に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、硬化物 9 を作製し、硬化物 1 を硬化物 9 に変更する以外は、実施例

9と同様の方法にて、試験片9を作製した。次に、得られた試験片9について上記の方法で最大強度を測定したところ、最大強度は15.4 Nであった。

[0141] また、接着フィルム1を接着フィルム9に変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、硬化物9Aを作製し、硬化物1Aを硬化物9Aに変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、板状試験片9Aを作製した。次に、得られた板状試験片9Aについて上記の方法でマイナス40℃における弾性率を測定したところ、13 GPaであった。

[0142] 比較例18

接着フィルム1を接着フィルム10に変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、硬化物10を作製し、硬化物1を硬化物10に変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、試験片10を作製した。次に、得られた試験片10について上記の方法で最大強度を測定したところ、最大強度は19.6 Nであった。

[0143] また、接着フィルム1を接着フィルム10に変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、硬化物10Aを作製し、硬化物1Aを硬化物10Aに変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、板状試験片10Aを作製した。次に、得られた板状試験片10Aについて上記の方法でマイナス40℃における弾性率を測定したところ、13 GPaであった。

[0144] 比較例19

接着フィルム1を接着フィルム11に変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、硬化物11を作製し、硬化物1を硬化物11に変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、試験片11を作製した。次に、得られた試験片11について上記の方法で最大強度を測定したところ、最大強度は18.0 Nであった。

[0145] また、接着フィルム1を接着フィルム11に変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、硬化物11Aを作製し、硬化物1Aを硬化物11Aに変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、板状試験片11Aを作製した。次

に、得られた板状試験片 11A について上記の方法でマイナス 40℃における弾性率を測定したところ、13 GPa であった。

[0146] 実施例 13

合成例 1 で得られたポリイミド 3.78 g、YL980（三菱化学（株）製、エポキシ当量 185 g/eq）を 15.12 g、NC3000H（日本化薬（株）製、エポキシ当量 287 g/eq）を 15.12 g、jER1009（三菱化学（株）製、エポキシ当量 2719 g/eq）を 28.73 g、jER1010（三菱化学（株）製、エポキシ当量 3770 g/eq）を 11.34 g、2PZ（四国化成工業（株）製）を 1.51 g、SE2050-ENA（（株）アドマテックス製）を 252.0 g、カルビトールを 22.40 g を 500 mL ポリ容器に添加し、室温下、ボールミル架台上で 96 時間攪拌した。その後、保留粒子径 10 μm のフィルターを用いて、得られた混合液の加圧ろ過を行い、樹脂コーティング剤 1B（T/M=511 g/mol）を得た。

[0147] 実施例 14

合成例 1 で得られたポリイミド 8.64 g、YL980（三菱化学（株）製、エポキシ当量 185 g/eq）を 16.85 g、jER1010（三菱化学（株）製、エポキシ当量 3770 g/eq）を 17.28 g、2PZ（四国化成工業（株）製）を 0.43 g、SE2050-ENA（（株）アドマテックス製）を 144.0 g、カルビトールを 12.80 g を 500 mL ポリ容器に添加し、室温下、ボールミル架台上で 96 時間攪拌した。その後、保留粒子径 10 μm のフィルターを用いて、得られた混合液の加圧ろ過を行い、樹脂コーティング剤 2B（T/M=452 g/mol）を得た。

[0148] 実施例 15

実施例 13 で調製した樹脂コーティング剤 1B を、厚み 75 μm の支持フィルムセラピール HP2（U）（東レフィルム加工（株）製）に、100℃に加熱したオーブンにて 10 分間乾燥させる条件にて多目的コーター（井上金属工業（株））を用いて塗工し、塗膜面に保護フィルムとして厚み 25 μ

mのSR3（大槻工業（株）製）を貼り付け、保護フィルムと接着フィルム1Bの積層体を製造した。接着フィルム1Bにおける樹脂コーティング剤1Bより得られた層の厚みは30 μ mであった。

[0149] 実施例16

実施例14で調製した樹脂コーティング剤2Bを、厚み75 μ mの支持フィルムセラピールHP2（U）（東レフィルム加工（株）製）に、100℃に加熱したオーブンにて10分間乾燥させる条件にて多目的コーター（井上金属工業（株））を用いて塗工し、塗膜面に保護フィルムとして厚み25 μ mのSR3（大槻工業（株）製）を貼り付け、保護フィルムと接着フィルム2Bの積層体を製造した。接着フィルム2Bにおける樹脂コーティング剤2Bより得られた層の厚みは30 μ mであった。

[0150] 実施例17

接着フィルム1を接着フィルム1Bに変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、硬化物1Bを作製し、硬化物1を硬化物1Bに変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、試験片1Bを作製した。次に、得られた試験片1Bについて上記の方法で最大強度を測定したところ、最大強度は34.3Nであった。

[0151] また、接着フィルム1を接着フィルム1Bに変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、硬化物1Bを作製し、硬化物1Aを硬化物1Bに変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、板状試験片1Bを作製した。次に、得られた板状試験片1Bについて上記の方法でマイナス40℃における弾性率を測定したところ、13GPaであった。

[0152] 実施例18

接着フィルム1を接着フィルム2Bに変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、硬化物2Bを作製し、硬化物1を硬化物2Bに変更する以外は、実施例9と同様の方法にて、試験片2Bを作製した。次に、得られた試験片2Bについて上記の方法で最大強度を測定したところ、最大強度は29.0Nであった。

[0153] また、接着フィルム 1 を接着フィルム 2 B に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、硬化物 2 B を作製し、硬化物 1 A を硬化物 2 B に変更する以外は、実施例 9 と同様の方法にて、板状試験片 2 B を作製した。次に、得られた板状試験片 2 B について上記の方法でマイナス 40℃における弾性率を測定したところ、13 GPa であった。

[0154] 実施例 19

実施例 2 にて調製した樹脂コーティング剤 2 を、スリットコーターを用いて 12 インチウェハに塗工し、基板をホットプレートにて 80℃で 10 分乾燥させた。塗工方向と同方向の直線上かつ 300 mm ウェハの中心を通る直線上で、塗工始端から 5 cm、10 cm、15 cm、20 cm、25 cm の地点の膜厚を測定したところ、厚さ $36 \pm 1 \mu\text{m}$ であり、面内均一性に優れた塗膜を形成できたことを確認した。得られた基板を 200℃に設定したオーブンにて 15 分間焼成し、ウェハ上に硬化膜を形成した。ウェハと硬化膜の間に剥がれがないことを目視にて確認した。

[0155] 実施例 20

実施例 4 にて調製した樹脂コーティング剤 4 を、スリットコーターを用いて 12 インチウェハに塗工し、基板をホットプレートにて 80℃で 10 分乾燥させた。塗工方向と同方向の直線上かつ 300 mm ウェハの中心を通る直線上で、塗工始端から 5 cm、10 cm、15 cm、20 cm、25 cm の地点の膜厚を測定したところ、厚さ $25 \pm 1 \mu\text{m}$ であり、面内均一性に優れた塗膜を形成できたことを確認した。得られた基板を 200℃に設定したオーブンにて 15 分間焼成し、ウェハ上に硬化膜を形成した。ウェハと硬化膜の間に剥がれがないことを目視にて確認した。

[0156] 実施例 21

実施例 2 にて調製した樹脂コーティング剤 2 を、直径 70 μm で 100 μm ピッチにて銅ピラー（高さ 20 μm ）が配置されている 12 インチウェハに、スリットコーターを用いて塗工し、基板をホットプレートにて 80℃で 10 分乾燥させた。銅ピラーのない部分の膜厚が 41 μm で、銅ピラーのあ

る部分と銅ピラーのない部分の段差が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることを確認した。得られた基板を 200°C に設定したオーブンにて15分間焼成し、ウェハ上に硬化膜を形成した。ウェハと硬化膜の間に剥がれがないことを目視にて確認した。

[0157] 実施例22

実施例6にて製造した保護フィルムと接着フィルム2の積層体から保護フィルムを剥がしたものを準備し、実施例2にて調製した樹脂コーティング剤2より得られた層と、 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ サイズのチップ（シリコンウェハの厚みが $625\text{ }\mu\text{m}$ で、直径 $25\text{ }\mu\text{m}$ で $50\text{ }\mu\text{m}$ ピッチにて銅ピラー（高さ $25\text{ }\mu\text{m}$ ）が配置されたチップ）の銅ピラー形成面が重なるように積層し、基板積層体1を作製した。積層は真空ラミネート装置MVL P-500/600（（株）名機製作所製）を用いて、上熱盤と下熱盤の温度を 90°C 、真空時間を20秒、加圧力を 0.3 MPa 、加圧時間を30秒として行った。次に、実施例6にて製造した保護フィルムと接着フィルム2の積層体から保護フィルムを剥がしたものを準備し、実施例2にて調製した樹脂コーティング剤2より得られた層と $15\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ サイズのガラスエポキシ基板（厚さ 10 mm ）が重なるように積層し、基板積層体2を作製した。積層は真空ラミネート装置MVL P-500/600（（株）名機製作所製）を用いて、上熱盤と下熱盤の温度を 90°C 、真空時間を20秒、加圧力を 0.3 MPa 、加圧時間を30秒として行った。

[0158] 次に、基板積層体1から支持フィルムを剥がしたものと、基板積層体2から支持フィルムを剥がしたものを準備し、実施例2にて調製した樹脂コーティング剤2より得られた層同士が重なるように積層し、基板積層体3を作製した。積層は真空ラミネート装置MVL P-500/600（（株）名機製作所製）を用いて、上熱盤と下熱盤の温度を 90°C 、真空時間を20秒、加圧力を 0.3 MPa 、加圧時間を30秒として行った。得られた基板積層体3を 180°C で1時間加熱し、基板積層体4を作製した。得られた基板積層体4を温度 85°C 、湿度85%の恒温恒湿度槽（楠本化成（株）製、F X 2

14P) 内に168時間放置し、基板積層体5を得た。得られた基板積層体5を、冷熱衝撃装置(エスペック(株)製、TSE-11-A)にて、温度-55℃で30分間放置、温度125℃で30分間放置する工程を1000回繰り返し、基板積層体6を得た。基板積層体6の断面を走査電子顕微鏡(日本電子(株)製、JSM-6510A)にて観察し、樹脂コーティング剤2から得られた層と、チップのシリコンウェハ部分の間に隙間がないことを確認した。また、樹脂コーティング剤2から得られた層と、銅ピラー部分の間に隙間がないことを確認した。

実施例23

実施例6にて製造した保護フィルムと接着フィルム2の積層体から保護フィルムを剥がしたものを準備し、実施例2にて調製した樹脂コーティング剤2より得られた層を、1cm×1cmサイズの銅板(厚さ15mm)に積層し、基板積層体7を作製した。積層は真空ラミネート装置MVL P-500/600((株)名機製作所製)を用いて、上熱盤と下熱盤の温度を90℃、真空時間を20秒、加圧力を0.3MPa、加圧時間を30秒として行った。次に、実施例6にて製造した保護フィルムと接着フィルム2の積層体から保護フィルムを剥がしたものを準備し、実施例2にて調製した樹脂コーティング剤2より得られた層と15mm×15mmサイズのガラスエポキシ基板(厚さ10mm)が重なるように積層し、基板積層体8を作製した。積層は真空ラミネート装置MVL P-500/600((株)名機製作所製)を用いて、上熱盤と下熱盤の温度を90℃、真空時間を20秒、加圧力を0.3MPa、加圧時間を30秒として行った。

[0159] 次に、基板積層体7から支持フィルムを剥がしたものと、基板積層体8から支持フィルムを剥がしたものを準備し、実施例2にて調製した樹脂コーティング剤2より得られた層同士が重なるように積層し、基板積層体9を作製した。積層は真空ラミネート装置MVL P-500/600((株)名機製作所製)を用いて、上熱盤と下熱盤の温度を90℃、真空時間を20秒、加圧力を0.3MPa、加圧時間を30秒として行った。得られた基板積層体

9を180℃で1時間加熱し、基板積層体10を作製した。得られた基板積層体10を、冷熱衝撃装置（エスペック（株）製、TSE-11-A）にて、温度-55℃で30分間放置、温度125℃で30分間放置する工程を1000回繰り返し、銅板が接着していることを目視で確認した。

[0160] 実施例24

実施例6と同様の方法により製造した保護フィルムと接着フィルム2の積層体（樹脂コーティング剤2より得られた層の厚み50μm）から保護フィルムを剥がしたものを準備し、樹脂コーティング剤2から得られた層と、銅ピラーバンプ付きTEGチップ（（株）ウォルツ製、WALTS-TEGCC80-0101JY（SiN）_Model I）の銅ピラーバンプ形成面が重なるように積層し、基板積層体11を作製した。積層は真空ラミネート装置MVL P-500/600（（株）名機製作所製）を用いて、上熱盤と下熱盤の温度を90℃、真空時間を20秒、加圧力を0.3MPa、加圧時間を30秒として行った。そして、支持フィルムを剥離し、接着組成物付きの評価チップを作製した。その後、フリップチップボンディング装置（東レエンジニアリング（株）製、FC-3000WS）にて、被着体となる基板（（株）ウォルツ製、WALTS-KIT CC80-0103JY [MAP]_Model I（Cu+OSP仕様））にフリップチップボンディングを行い、半導体装置を得た。フリップチップボンディングの条件は、140℃に加熱されたボンディングステージ上に基板を置き、温度140℃、圧力150N/チップ、時間1秒の条件で仮圧着した後、温度250℃、圧力150℃の条件で時間を5秒にして本圧着を行った。得られた半導体装置を、冷熱衝撃装置（エスペック（株）製、TSE-11-A）にて、温度-55℃で30分間放置して温度125℃で30分間放置する工程を500回繰り返し、導通することを確認した。

[0161] 樹脂コーティング剤の組成を表1に、試験片の最大強度およびマイナス40℃における弾性率を表2にまとめた。

[0162]

[表1]

【表1】		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	実施例13	実施例14
(A)	樹脂コーティング剤	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1B	2B
		重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)
(A)	合成例1のポリイミド	5.83	51.45	44.10	3.15	0.00	0.98	0.00	0.00	9.82	4.91	0.88	3.78	8.64
	不揮発性有機成分中における割合(重量%)	17.5	30.0	30.0	10.0	0.0	2.9	0.0	0.0	29.5	14.7	3.0	5.0	20.0
(B)	エポキシ	9.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	PG-207GS (液状エポキシ化合物)	28.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
(B)	不揮発性有機成分中における割合(重量%)	17.48	0.00	0.00	18.90	0.00	0.00	9.82	0.00	0.00	0.00	7.79	11.34	17.28
	不揮発性有機成分中における割合(重量%)	52.5	0.0	0.0	60.0	0.0	0.0	29.5	0.0	0.0	0.0	26.5	15.0	40.0
(B)	YL980	0.00	65.17	55.86	8.82	11.49	11.49	11.49	0.00	11.49	6.66	5.88	15.12	16.85
	不揮発性有機成分中における割合(重量%)	0.0	38.0	38.0	28.0	34.5	34.5	34.5	0.0	34.5	20.0	20.0	20.0	39.0
(B)	不揮発性有機成分中における割合(重量%)	0.00	51.45	44.10	0.00	9.82	8.84	0.00	10.96	0.00	4.91	0.00	28.73	0.00
	不揮発性有機成分中における割合(重量%)	0.0	30.0	30.0	0.0	29.5	26.6	0.0	30.1	0.0	14.7	0.0	38.0	0.0
(B)	N865	0.00	0.00	0.00	0.00	11.32	11.32	11.32	12.63	11.32	0.00	0.00	0.00	0.00
	不揮発性有機成分中における割合(重量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	34.0	34.0	34.0	34.7	34.0	0.0	0.0	0.0	0.0
(B)	NC3000H	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	16.15	14.26	15.12	0.00
	不揮発性有機成分中における割合(重量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	48.5	48.5	20.0	0.0
(C)	2PZ	0.67	3.43	2.94	0.63	0.67	0.67	0.67	0.00	0.67	0.67	0.59	1.51	0.43
	不揮発性有機成分中における割合(重量%)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0
(C)	ノバキュア	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	HX-3941HP	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	35.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
(D)	無機粒子	111.0	455.0	490.0	105.0	111.0	111.0	111.0	78.0	111.0	111.0	98.0	252.0	144.0
	不揮発性有機成分中における割合(重量%)	70.0	65.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	60.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
(E)	有機溶剤	5.70	73.50	63.00	13.50	5.70	5.70	5.70	15.60	5.70	5.70	12.60	22.40	12.80

[0163] [表2]

【表2】

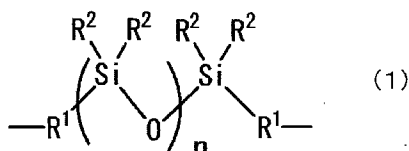
	樹脂コーティング剤	接着フィルム	使用した樹脂コーティング剤の T/M(g/mol)	最大強度(N)	弾性率(GPa)
実施例9	1	1	970	36.0	13
実施例10	2	2	462	30.0	11
実施例11	3	3	462	33.0	13
実施例12	4	4	598	38.9	13
比較例14	5	5	275	15.1	13
比較例15	6	6	276	14.4	13
比較例16	7	7	278	13.9	13
比較例17	9	9	284	15.4	13
比較例18	10	10	354	19.6	13
比較例19	11	11	352	18.0	13
実施例17	1B	1B	511	34.3	13
実施例18	2B	2B	452	29.0	13

請求の範囲

〔請求項1〕 (A) ポリイミド、(B) 多官能エポキシ化合物、(C) エポキシ硬化剤および(D) 無機粒子を含有し、不揮発性有機成分中における前記(A) ポリイミドの割合が3.0重量%以上30重量%以下、不揮発性有機成分中における前記(C) エポキシ硬化剤の割合が0.5重量%以上10重量%以下であり、かつ不揮発性有機成分の総グラム数をT、不揮発性有機成分中のエポキシ基のモル数をMとして、 T/M が400以上8000以下であることを特徴とする接着組成物。

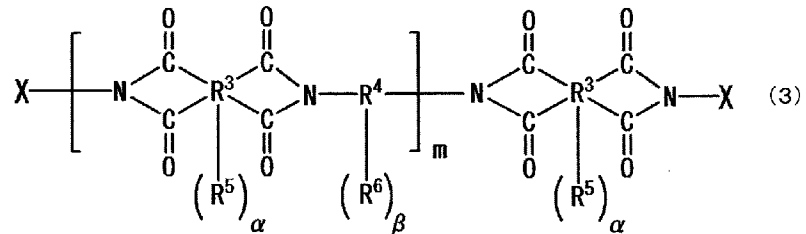
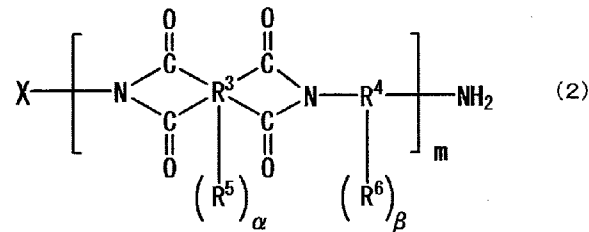
〔請求項2〕 前記(A) ポリイミドが一般式(2)または一般式(3)で表される構造を有し、かつエポキシ基と反応可能な官能基を側鎖に少なくとも一つ有し、かつ一般式(1)で表される構造を一般式(2)または一般式(3)中の R^4 としてポリマー全量に対し5～15重量%有していることを特徴とする請求項1に記載の接着組成物。

〔化1〕



(式中、 R^1 は2価の炭化水素基であり、 R^2 は1価の炭化水素基である。ポリイミドの1分子内に異なる構造の R^1 および R^2 を含んでも良く、異なるポリイミド分子間で異なる構造の R^1 および R^2 を含んでも良い。 n は1～10の整数を示す。)

[化2]



(式中、 R^3 は4～14価の有機基であり、 R^4 は2～12価の有機基であって、 R^3 、 R^4 の少なくとも一つは1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基、イソプロピル基、エーテル基、チオエーテル基および SO_2 基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ含有する。 R^5 および R^6 は、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する有機基を示す。ポリイミドの1分子内に異なる構造の $R^3 \sim R^6$ を含んでいても良く、異なるポリイミド分子間で異なる構造の $R^3 \sim R^6$ を含んでいても良い。 X は1価の有機基を示す。 m は8～200である。 α および β はそれぞれ0～10の整数を示し、 $\alpha + \beta$ は0～10の整数である。但し、繰り返し数 m のうち、20～90%は $\alpha + \beta = 1 \sim 10$ である。)

[請求項3] (B) 多官能エポキシ化合物として、少なくともエポキシ当量が1000以上7000以下のエポキシ化合物を用いることを特徴とする請求項1または2に記載の接着組成物。

[請求項4] (B) 多官能エポキシ化合物として、さらに液状エポキシ化合物を用いることを特徴とする請求項3に記載の接着組成物。

[請求項5] 不揮発性成分に占める(D)無機粒子の含有量が50重量%以上80重量%以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の

接着組成物。

- [請求項6] 硬化後の接着組成物のマイナス40℃における弾性率が10GPa以上15GPa以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の接着組成物。
- [請求項7] 硬化後の接着組成物の23℃における最大強度が28N以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の接着組成物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の接着組成物からなる層および支持フィルムを有することを特徴とする接着フィルム。
- [請求項9] 請求項1～7のいずれかに記載の接着組成物からなる層および基板を有することを特徴とする接着組成物付き基板。
- [請求項10] 請求項1～7のいずれかに記載の接着組成物からなる層を有する半導体装置。
- [請求項11] 第一の回路部材と第二の回路部材の間に、請求項1～7のいずれかに記載の接着組成物を介在させ、加熱加圧することにより前記第一の回路部材と前記第二の回路部材を電氣的に接続させる半導体装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/050483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J179/08(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J1/00-201/10, H01L21/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-319823 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 11 November 2004 (11.11.2004), claims; examples (Family: none)	1, 3-11 2, 11
Y	WO 2006/132165 A1 (Toray Industries, Inc.), 14 December 2006 (14.12.2006), claims; paragraphs [0016] to [0064] & US 2009/0123747 A1 & EP 1895580 A1 & CN 101228621 A & KR 10-2008-0014006 A	2, 11
X Y	JP 2006-342287 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 21 December 2006 (21.12.2006), claims; paragraphs [0037], [0047]; examples 3, 5 (Family: none)	1-10 2, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 March 2015 (13.03.15)

Date of mailing of the international search report
24 March 2015 (24.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/050483

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-129126 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 09 May 2002 (09.05.2002), claims; paragraphs [0017], [0025]; examples 2, 3 (Family: none)	1, 3-10 2, 11
X Y	JP 2013-035881 A (Tamura Corp.), 21 February 2013 (21.02.2013), claims; paragraphs [0001], [0051]; example 5 (Family: none)	1, 3-10 2, 11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J179/08(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J1/00-201/10, H01L21/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2004-319823 A（住友ベークライト株式会社）2004. 11. 11 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1, 3-11 2, 11
Y	WO 2006/132165 A1（東レ株式会社）2006. 12. 14 特許請求の範囲、[0016]-[0064] & US 2009/0123747 A1 & EP 1895580 A1 & CN 101228621 A & KR 10-2008-0014006 A	2, 11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

牟田 博一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

3 3 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2006-342287 A (信越化学工業株式会社) 2006. 12. 21 特許請求の範囲、[0037], [0047]、実施例 3, 5 (ファミリーなし)	1-10 2, 11
X Y	JP 2002-129126 A (株式会社巴川製紙所) 2002. 05. 09 特許請求の範囲、[0017], [0025]、実施例 2, 3 (ファミリーなし)	1, 3-10 2, 11
X Y	JP 2013-035881 A (株式会社タムラ製作所) 2013. 02. 21 特許請求の範囲、[0001], [0051]、実施例 5 (ファミリーなし)	1, 3-10 2, 11