

(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
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125778 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 201/00 (2006.01) *C09J 133/14* (2006.01)
C09J 7/00 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01) *C09J 179/04* (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) *H01L 21/301* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) *H01L 21/52* (2006.01)
C09J 133/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058092

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011)

(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 2010-085428 2010 年 4 月 1 日(01.04.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増子 崇 (MASUKO Takashi) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1

番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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, BONDING SHEET, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 接着剤組成物、接着シート及び半導体装置

(57) Abstract: Disclosed is an adhesive composition which contains (A) a thermoplastic resin that has a weight average molecular weight of 10,000-150,000 and a viscosity at 25°C of 5-300 poises as dissolved in N-methyl-2-pyrrolidone such that the resin content is 25% by mass and (B) a thermosetting component. The thermosetting component (B) contains (B1) a reactive plasticizer having an allyl group or an epoxy group, (B2) a compound having a styryl group and (B3) a compound having a maleimide group.

(57) 要約: (A) 重量平均分子量が 10000~150000 であり、且つ樹脂分が 25 質量%となるように N-メチル-2-ピロリドンに溶解させたときの 25°C における粘度が 5~300 ポイズである熱可塑性樹脂と、(B) 熱硬化性成分と、を含有する接着剤組成物であって、(B) 熱硬化性成分が、(B1) アリル基又はエポキシ基を有する反応性可塑剤、(B2) スチリル基を有する化合物、及び (B3) マレイミド基を有する化合物を含む、接着剤組成物。



WO 2011/125778 A1

明 細 書

発明の名称： 接着剤組成物、接着シート及び半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物、接着シート及び半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体素子と支持部材の接合には、銀ペーストが主に使用されていた。しかしながら、近年の半導体素子の大型化、半導体パッケージの小型化・高性能化に伴い、使用される支持部材にも小型化、細密化が要求されている。こうした要求に対して、ぬれ広がり性、はみ出しや半導体素子の傾きに起因して発生するワイヤボンディング時の不具合、銀ペーストの厚み制御の困難性、及び銀ペーストのボイド発生等のために、銀ペーストを用いる接合では十分に対処できなくなっている。そのため、上記要求に対処するべく、近年、フィルム状の接着剤層を有する接着シートが使用されるようになってきた（例えば、特許文献 1 及び 2 参照）。

[0003] この接着シートは、個片貼付け方式やウェハ裏面貼付け方式等の半導体装置の製造方法において使用されている。

[0004] 前者の個片貼付け方式により半導体装置を製造する場合、まず、リール状の接着シートをカッティング或いはパンチングによって個片に切り出した後、接着剤層を支持部材に貼り合わせる。その後、ダイシング工程によって個片化された半導体素子を、接着剤層付き支持部材に接合する。その後、ワイヤボンド、封止等の組立工程を経て、半導体装置が製造される（例えば、特許文献 3 を参照）。しかし、個片貼付け方式の場合、接着シートを切り出して支持部材に接着するための専用の組立装置が必要であることから、銀ペーストを使用する方法に比べて製造コストが高くなるという問題があった。

[0005] 一方、ウェハ裏面貼付け方式により半導体装置を製造する場合、まず、半導体ウェハの裏面に接着剤層を貼付け、さらに接着剤層の他方の面にダイシングシートを貼り合わせる。その後、ダイシングによって、接着剤層が貼り

合わされた状態で半導体ウェハを個片化して半導体素子を得る。次いで接着剤層付きの半導体素子をピックアップして、支持部材に接合する。その後、ワイヤボンド、封止等の組立工程を経て、半導体装置が得られる。このウェハ裏面貼付け方式は、個片貼付け方式のように専用の組立装置を必要とすることなく、従来の銀ペースト用の組立装置をそのまま、或いはそこに熱盤を付加する等の装置の一部改良により採用できる。そのため、ウェハ裏面貼付け方式は、接着シートを用いた組立方法の中で製造コストが比較的安く抑えられる方法として注目されている（例えば、特許文献４参照）。

[0006] ところで、最近では、半導体素子の小型薄型化・高性能化に加えて、多機能化が進み、複数の半導体素子を積層した半導体装置が急増している。また、半導体装置は薄型化の方向に進んでいる。そのために、さらに極薄化された半導体ウェハが用いられている。

[0007] 半導体装置の薄型化が進むにつれて、半導体素子間の接着剤層、及び最下段である半導体素子と基板間の接着剤層も薄膜化の必要性が高まるとともに、半導体素子の極薄化が進むにつれて、ワイヤボンド時の衝撃による半導体素子割れの抑制、及びワイヤボンド時の超音波効率の向上を目的に、極薄半導体素子を支持固定する接着剤層の高弾性化がこれまで以上に求められるようになってきた。

[0008] また、組立工程の簡略化を目的に、接着剤層の一方の面にダイシングシートを貼り合せた接着シート、すなわちダイシングシートとダイボンドフィルムを一体化させたフィルム（以下、場合により「ダイシング・ダイボンド一体型フィルム」という。）を用いる方法により、ウェハ裏面への貼り合せプロセスの簡略化を図る場合がある。この手法によればウェハ裏面へフィルムを貼り付けるプロセスを簡略化できるため、ウェハ割れのリスクを軽減できる。ダイシングテープの軟化温度は、通常１００℃以下である。そのため、ダイシング・ダイボンド一体型フィルムの形態の場合は特に、ダイシングテープの軟化温度やウェハ反りの抑制を考慮して１００℃よりも低温で貼り付けが可能であること、すなわち低温での優れた加工性を有することが接着シ

ートに求められる。

[0009] 接着シートを用いて製造される半導体装置は、信頼性、より具体的には耐熱性、耐湿性及び耐リフロー性の点で十分なレベルを達成することが求められる。耐リフロー性を確保するためには、260℃前後のリフロー温度において、接着剤層の剥離又は破壊を抑制できるような高い接着強度を維持することが求められる。このように、低温での加工性、及び極薄半導体素子の実装効率等のプロセス特性と、耐リフロー性を含む半導体装置の信頼性を高度に両立できる接着シートが強く求められている。

[0010] これまで、低温での加工性と耐熱性を両立すべく、比較的ガラス転移温度（ T_g ）が低い熱可塑性樹脂と、熱硬化性樹脂とを組み合わせたフィルム接着剤が提案されている（例えば、特許文献5参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開平3－192178号公報
特許文献2：特開平4－234472号公報
特許文献3：特開平9－17810号公報
特許文献4：特開平4－196246号公報
特許文献5：特許第3014578号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、従来の半導体素子固定用接着剤は、低温での加工性と耐リフロー性の両立と同時に、ダイボンド後の組立工程で受ける熱履歴による硬化性の点でも十分なレベルを達成することはできないことが分かった。また、半導体素子の多段積層化と半導体装置の薄型化に対応した半導体素子固定用接着剤の薄膜形成性の更なる向上が求められている。さらに、極薄半導体素子を使用したワイヤボンディング工程での超音波処理効率の更なる向上に伴った、同工程での衝撃による極薄半導体素子割れの抑制を目的に、ダイボ

ンド後の組立工程で受ける熱履歴で接着剤の硬化を進行させ、高弾性化を図ることがこれまで以上に必要となる。

- [0013] 本発明は、上記従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、薄膜形成性、低温での加工性（低温貼付性）、及び耐リフロー性を高度に満足することができ、且つダイボンド後の組立工程で受ける熱履歴で十分な硬化性が得られると同時に高弾性化を達成できる接着剤組成物、並びにこれを用いた接着シート及び半導体装置を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明は、（Ａ）重量平均分子量が１００００～１５００００であり、且つ樹脂分が２５質量％となるようにＮ－メチルー２－ピロリドン（以下、ＮＭＰという。）に溶解させたときの２５℃における粘度が５～３００ポイズである熱可塑性樹脂と、（Ｂ）熱硬化性成分と、を含有する接着剤組成物であって、上記（Ｂ）熱硬化性成分が、（Ｂ１）アリル基又はエポキシ基を有する反応性可塑剤、（Ｂ２）スチリル基を有する化合物、及び（Ｂ３）マレイミド基を有する化合物を含む、接着剤組成物を提供する。
- [0015] 上記接着剤組成物は、薄膜塗工性を含む薄膜形成性に優れ、この接着剤組成物から得られる接着シートは、低温貼付性を高度に満足することができる。具体的には、本発明の接着剤組成物からは、より薄い接着剤層を有する接着シートが得られるとともに、該接着シートはより低温で接着剤層を半導体素子及び支持部材等の被着体に貼り付けることが可能であり、また低温、低圧且つ短時間の条件でのダイボンドが可能となる。また、ダイボンド時の基板上の配線段差への低圧での埋め込みを可能にする熱流動性をも有する。さらに、上記接着シートは、取り扱いが容易であり、ダイシング工程等の半導体装置組立プロセスの効率化に寄与する。上記接着剤組成物から得られる接着剤層を有する半導体装置は、耐リフロー性等の半導体装置の信頼性を高度に満足することができる。また、ダイボンド後の組立工程で受ける熱履歴、すなわちプレキュア（ステップキュア）及び／又はワイヤボンド等の熱履歴により接着剤組成物の硬化が十分に進行してその弾性率が向上し、その結果

、ワイヤボンド時の超音波処理の効率を向上させ、ワイヤボンド時の衝撃による極薄半導体素子の割れ、又は破壊を抑制でき、極薄半導体素子を多段積層化した半導体装置の組立性の効率化に寄与できる。

[0016] 上記（B 1）アリル基又はエポキシ基を有する反応性可塑剤は、ジアリルビスフェノールAジグリシジルエーテル、又はアリル化ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの重縮合物を含むことが好ましい。また、上記（B 1）アリル基又はエポキシ基を有する反応性可塑剤は、エポキシ基含有液状アクリルポリマーを含んでいてもよい。接着剤組成物が上記構成を有するとき、Bステージでの熱流動性と、Cステージでの熱流動抑制をともに向上させることができる。

[0017] 上記（B 2）スチリル基を有する化合物は、側鎖にスチリル基を有するアクリルポリマーを含むことが好ましい。接着剤組成物が、側鎖にスチリル基を有するアクリルポリマーを含むことにより、得られる接着シートにおける低アウトガス性、半導体装置組立工程で受ける熱履歴での硬化性、高温時の弾性率、耐湿性及び高温接着性がさらに向上する。

[0018] 上記（B）熱硬化性成分は、（B 4）25℃、1 a t mで固体状のエポキシ樹脂をさらに含むことが好ましい。固体状のエポキシ樹脂は、液体状のエポキシ樹脂と比べて相対的に分子量が大きく、且つ官能基数が多い傾向があるため、硬化後の架橋密度が高く、低温貼付性及び耐リフロー性がより一層向上する。

[0019] 上記（A）熱可塑性樹脂は、T_gが100℃以下であることが好ましく、またポリイミド樹脂であることが好ましい。熱可塑性樹脂が、上記構成を有するとき、耐熱性、純度、及び被着体に対する良好な接着性をさらに高度に達成することができる。ここで、純度とは、熱可塑性樹脂中に含まれる、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ハロゲンイオン、特には塩素イオンや加水分解性塩素等の不純物イオンの量の指標である。

[0020] 上記接着剤組成物は、（C）フィラーをさらに含むことが好ましい。接着剤組成物が、（C）フィラーをさらに含むことにより、特に、ダイシング時

の易切断性、ピックアップ時のダイシングテープからの易剥離性、及び耐リフロー性をより高度に達成できる。また、組立工程で受ける熱履歴による弾性率、低吸湿性、リフロー工程での破壊強度の向上に寄与し得る。

[0021] 上記接着剤組成物は、半導体素子固定用であることが好ましく、特に極薄ウェハを用いて複数の半導体素子を積層した半導体装置をウェハ裏面貼付け方式で製造するために好適に使用することができる。

[0022] 本発明は、上記接着剤組成物がフィルム状に成形された接着剤層を備える、接着シートを提供する。フィルム状の接着剤層を備える接着シートは、取り扱いが容易であり、ダイシング工程等の半導体装置組立プロセスの効率化に寄与する。

[0023] 上記接着シートは、支持フィルムをさらに備え、該支持フィルム上に上記接着剤層を備えることが好ましい。

[0024] また、上記接着シートは、ダイシングシートをさらに備え、該ダイシングシート上に上記接着剤層が設けられていてもよい。

[0025] また、上記ダイシングシートは、基材フィルム及び該基材フィルム上に設けられた粘着材層を有し、上記粘着剤層上に上記接着剤層が設けられていてもよい。

[0026] 接着シートが支持フィルム又はダイシングシートを備えることにより、該接着シートの取り扱い性がより向上する。特に、ダイシングシートを備える接着シートは、ダイシングシートとダイボンディングフィルムの両方の機能を兼ね備えるダイシング・ダイボンダー一体型フィルムとして用いることにより、半導体装置の製造工程をより簡略化することができる。

[0027] 本発明は、1又は2以上の半導体素子と支持部材とを備える半導体装置であって、上記半導体素子と上記支持部材、及び／又は上記半導体素子同士が、上記接着剤組成物により接着された半導体装置を提供する。

[0028] 上記半導体装置は、内蔵する極薄半導体素子の多段積層化と小型薄層化を同時に達成できるとともに、高性能、高機能及び高信頼性（特に、耐リフロー性、耐熱性、耐湿性等）を有し、またワイヤボンディング等の超音波処理

を用いる工程を経ても、高い効率での製造が可能となる。

発明の効果

- [0029] 本発明の接着剤組成物は薄膜塗工性を含む薄膜形成性に優れ、接着剤組成物から得られる接着シートは低温貼付性を高度に満足することができる。さらに接着剤組成物から得られる接着剤層を用いた半導体装置は耐リフロー性に優れ、且つダイボンド後の組立工程で受ける熱履歴によって接着剤層を十分に硬化できると同時に高い弾性率を有する接着剤層を得ることができる。
- [0030] 本発明の接着剤組成物は、極薄ウェハを用いて複数の半導体素子を積層した半導体装置をウェハ裏面貼付け方式で製造するために好適に使用することができる。フィルム状の接着剤層を貼り付ける際、通常、接着剤組成物が溶融する温度まで加熱するが、本発明の接着剤組成物を用いることにより、フィルム状の接着剤層を低温でウェハ裏面に貼り付けて、ウェハに対する熱応力を低減することができる。その結果、大径化且つ薄化したウェハを用いた場合であっても、反り等の問題の発生を顕著に抑制できる。
- [0031] 本発明によれば、基板表面の配線段差への良好な埋め込みを可能にする熱流動性を確保することも可能である。そのため、複数の半導体素子を積層した半導体装置の製造工程に好適に対応できる。さらには、高温時の高い接着強度を確保できるため、耐熱性及び耐湿信頼性を向上できるとともに、半導体装置の製造工程を簡略化できる。
- [0032] 本発明は、ダイシング時のチップ飛びの抑制や、ピックアップ性等の半導体装置の製造時の作業性の向上、及びアウトガス性低減の点でも有利である。また、パッケージの組立熱履歴に対して安定した特性を維持できる。
- [0033] 本発明の半導体装置は、製造工程が簡略化された、信頼性に優れるものである。本発明の半導体装置は、半導体素子を実装する場合に要求される耐熱性及び耐湿性を十分に達成できる。

図面の簡単な説明

- [0034] [図1]接着シートの一実施形態を示す模式断面図である。
- [図2]接着シートの他の実施形態を示す模式断面図である。

[図3] 接着シートの他の実施形態を示す模式断面図である。

[図4] ダイシングシートを備える接着シートの一実施形態を示す模式断面図である。

[図5] ダイシングシートを備える接着シートの他の実施形態を示す模式断面図である。

[図6] 半導体装置の一実施形態を示す模式断面図である。

[図7] 半導体装置の他の実施形態を示す模式断面図である。

[図8] 接着力評価装置を示す概略図である。

符号の説明

[0035] 1…接着剤層、2…支持フィルム、3…保護フィルム、5…ダイシングシート、6…粘着剤層、7…基材フィルム、8…ダイボンディング層（硬化した接着剤層）、9、9a、9b…半導体素子（シリコンチップ、シリコンウェハ等）、10…支持部材、11…ワイヤ、12…封止材、13…端子、31…プッシュプルゲージ、35…42アロイリードフレーム、36…熱盤、100、110、120、130、140…接着シート、200、210…半導体装置、300…接着力評価装置。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、場合により図面を参照しながら、好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面の説明において同一要素には同一符号を付し、重複する説明は適宜省略する。上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0037] 図1～3は、それぞれ接着シートの好適な一実施形態を示す断面図である。図1に示す接着シート100は、本発明の接着剤組成物をフィルム状に成形した接着剤層1のみからなるものである。接着剤層1の厚みは、0.5～200 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.5～100 μ mであり、さらに好ましくは1～50 μ mである。接着シート100は、例えば、幅1～20mm程度のテープ状や、幅10～50cm程度のシート状であつ

てよく、その場合、好ましくは巻き芯に巻かれた状態で搬送される。これにより、接着シート１００の保管や搬送が容易となる。接着シート１００は、厚膜化を目的に、単層の接着剤層１を複数重ねて貼り合せた積層体であってもよい。

[0038] 図２に示す接着シート１１０は、支持フィルム２と、その両主面上に設けられた接着剤層１とを備える。支持フィルム２は、接着剤層１を支持する基材として機能する。支持フィルム２の片面上のみに接着剤層１が設けられていてもよい。

[0039] 図３に示す接着シート１２０は、支持フィルム２と、接着剤層１と、保護フィルム３とを備えており、これらがこの順で積層されている。保護フィルム３は、接着剤層１の損傷や汚染を防ぐことを主な目的として、接着剤層１の支持フィルム２とは反対側の主面を覆うように設けられている。通常、保護フィルム３を剥離してから接着シート１２０がダイボンディングに用いられる。

[0040] 接着シートは、保護テープ及びダイシングテープの軟化温度以下の低温で被着体に貼り付け可能であることが好ましい。貼り付け可能な温度が低いことは、半導体ウェハ反り抑制の点でも有利である。具体的には、接着剤層１を被着体に貼り付ける温度は、好ましくは１０～１５０℃、より好ましくは２０～１００℃、さらに好ましくは２０～８０℃である。このような低温での貼り付けを可能にするために、接着剤層１のＴ_gは１００℃以下であることが好ましい。

[0041] 接着剤層１は、接着剤組成物をフィルム状に成形して得られる。以下、接着剤組成物について詳細に説明する。接着剤組成物は、（Ａ）熱可塑性樹脂と、（Ｂ）熱硬化性成分とを含有する。

[0042] （Ａ）熱可塑性樹脂のＴ_gは、好ましくは１００℃以下、より好ましくは－２０～８０℃である。（Ａ）熱可塑性樹脂のＴ_gが１００℃を超えると、半導体ウェハ裏面への貼り付け温度が１５０℃を超える可能性が高くなり、Ｔ_gが－２０℃未満であると、Ｂステージ状態での接着剤層１表面のタック

性が強くなり、取り扱い性が徐々に低下する傾向にある。

[0043] (A) 熱可塑性樹脂に関する上記の T_g は、フィルム状に成形された当該

(A) 熱可塑性樹脂の動的粘弾性の温度依存性を測定したときに観測される主分散のピーク温度である。(A) 熱可塑性樹脂の動的粘弾性は、例えば、 $35\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 40\text{ }\mu\text{ m}$ 厚の試験片を用いて、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、周波数 1 Hz 、測定温度 $-150 \sim 300^\circ\text{C}$ の条件で測定される。このとき、主分散において $\tan \delta$ (損失正接) が極大値を示す温度 (主分散温度) が T_g である。粘弾性の測定は、レオメトリックス株式会社製の粘弾性アナライザー (商品名: RSA-2) を用いて行うことができる。なお、上記 (A) 熱可塑性樹脂とは、加熱により溶融又は軟化して外力により変形流動し、冷却すると固化する直鎖状又は分岐鎖状高分子のことであり、分子内に反応性の官能基を有するものであっても、前述のように加熱による流動性を有する樹脂であれば、(A) 熱可塑性樹脂に含む。

[0044] このような (A) 熱可塑性樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタンイミド樹脂、ポリウレタンアミドイミド樹脂、シロキサンポリイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂又はそれらの共重合体、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、スチレン-マレイミド共重合体、マレイミド-ビニル化合物共重合体、又は (メタ) アクリル共重合体等が挙げられる。

[0045] (A) 熱可塑性樹脂は、重量平均分子量が $10000 \sim 150000$ である。重量平均分子量が 150000 を超えると、Bステージの熱流動性が低下する傾向にあり、重量平均分子量が 10000 を下回ると、成膜性が低下する傾向がある。重量平均分子量は、GPC (高速液体クロマトグラフィー (例えば株式会社島津製作所製、商品名: C-R4A)) 測定して得られる、標準ポリスチレン換算値である。なお、上記 GPC 測定において、溶媒に

はジメチルホルムアミド（DMF）＋臭化リチウム（LiBr）（0.03 mol（対DMF 1 L））＋りん酸（0.06 mol（対DMF 1 L））を、カラムにはG6000H_{XL}＋G4000H_{XL}＋G2000H_{XL}（東ソー株式会社製）を使用した。また、試料濃度は10 mg／5 mL、注入量は0.5 mL、圧力100 kgf／cm²、流量は1.00 mL／分、測定温度：25℃、とした。

[0046] また、（A）熱可塑性樹脂は、樹脂分が25質量%となるようにNMPに溶解させたときの25℃における粘度が5～300ポイズであるが、10～200ポイズであることが好ましい。上記粘度は、熱可塑性樹脂の高分子鎖の絡み合い、又は分子内に含まれる極性基間の相互作用による分子間の引き合いによって起きる高分子鎖凝集性の指標となり、この値が大きい程、高分子鎖の凝集性は大きいとすることができる。使用する熱可塑性樹脂の重量平均分子量が大きくなるにつれて、また分子内極性基の濃度が高くなるにつれて、高分子鎖凝集性は大きくなり、そのNMP溶液の粘度は上昇する傾向にある。NMP溶液の粘度が上記の範囲内にある熱可塑性樹脂を使用することによって、薄膜形成性を含む良好な成膜性と熱流動性、及び高温時の接着性を高度に両立できる。粘度が300ポイズを超えると、薄膜形成性が低下し、また高分子鎖凝集性が大きくなるため、得られる接着剤組成物のBステージにおける熱流動性が低下する傾向にあり、粘度が5ポイズ未満であると、成膜化によって得られるフィルムが脆くなり、フィルムとしての取り扱い性が低下し、また高分子鎖凝集性が低くなるため、得られる接着剤層の靱性、及び高温時の接着強度が低下する傾向にある。

[0047] なお、上記粘度は、25質量%の樹脂分で溶解させた溶液（ワニス）を、東京計器株式会社製E型粘度計を用いて、測定温度：25℃、サンプル容量：1.3 cm³、回転数：5 rpmの条件で測定したときの値である。

[0048] （A）熱可塑性樹脂の重量平均分子量及びNMP溶液粘度がともに上記範囲の上限を超える場合は、高分子鎖の絡み合い及び分子構造起因の分子間相互作用（分子間の引き合い）がともに大きくなるため、得られる接着剤層の

靱性及び高温時の物性（強度）は優れるが、Ｂステージの熱流動性は低下する。一方、（Ａ）熱可塑性樹脂の重量平均分子量及びNMP溶液粘度がともに上記範囲の下限未満である場合は、高分子鎖の絡み合い及び分子構造起因の分子間相互作用（分子間の引き合い）がともに小さくなるため、Ｂステージの熱流動性は向上するものの、成膜時の自己支持性は低下する（脆性化方向に進む）。また、使用する（Ａ）熱可塑性樹脂の重量平均分子量が上記範囲の下限未満であり、NMP溶液粘度が上記範囲の上限を超える場合は、ポリマーの極性が高くなるため、得られる接着剤層は高吸水率である傾向がある。（Ａ）熱可塑性樹脂の重量平均分子量が上記範囲の上限を超え、NMP溶液粘度が上記範囲の下限未満である場合は、見かけの高分子鎖の絡み合いが大きいにもかかわらず、分子構造起因の分子間相互作用（分子間の引き合い）が相対的に弱いため、高温時の物性（強度）は低下方向に進む。

[0049] （Ａ）熱可塑性樹脂は、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、NMP、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ジオキサン、シクロヘキサノン又は酢酸エチル等の有機溶剤に可溶であることが好ましい。

[0050] （Ａ）熱可塑性樹脂は、ポリイミド樹脂であることが好ましい。ポリイミド樹脂は、１種を単独で又は必要に応じて２種以上を組み合わせる使用することができる。上記ポリイミド樹脂は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを通常の方法で、例えば有機溶剤中で縮合反応させて得られる。各成分の添加順序は任意である。通常８０℃以下、好ましくは０～６０℃で付加反応させ、反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇し、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸が生成する。生成したポリアミド酸を５０～８０℃の温度で加熱して解重合させることによって、その分子量を調整してもよい。このポリアミド酸を脱水閉環させて、ポリイミド樹脂を得ることができる。脱水閉環は、加熱処理する熱閉環法、又は脱水剤を使用する化学閉

環法により行うことができる。

[0051] 上記縮合反応におけるテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの組成比は等モルであってもよいし、必要に応じてテトラカルボン酸二無水物 1.0 mol に対して、ジアミン 0.5～2.0 mol、好ましくは、0.8～1.0 mol の範囲で組成比を調整してもよい。テトラカルボン酸二無水物 1.0 mol に対して、ジアミンが 2.0 mol を超えると、得られるポリイミド樹脂中に、アミン末端を有するポリイミドオリゴマーの量が多くなる傾向がある。テトラカルボン酸二無水物 1.0 mol に対して、ジアミンが 0.5 mol 未満であると、得られるポリイミド樹脂中に、酸末端を有するポリイミドオリゴマーの量が多くなる傾向がある。いずれの場合においても、ポリイミド樹脂の重量平均分子量が低くなり、接着剤層の耐熱性を含む種々の特性が低下する傾向がある。また、接着剤組成物がこれらの末端との反応性を有するエポキシ樹脂を含有する場合、上記ポリイミドオリゴマーの量が多くなるにつれて、接着剤組成物の保存安定性が低下する傾向がある。かかる傾向は、特にアミン末端のポリイミドオリゴマーの量が多くなるにつれて顕著になる。

[0052] テトラカルボン酸二無水物は、縮合反応の前に、その融点よりも 10～20℃低い温度で 12 時間以上加熱乾燥するか、又は、無水酢酸からの再結晶により精製処理されていることが好ましい。テトラカルボン酸二無水物の示差走査熱量測定（DSC）による吸熱開始温度と吸熱ピーク温度との差は、10℃以内であることが好ましい。かかる温度差の値はテトラカルボン酸二無水物の純度の指標として用いることができる。吸熱開始温度及び吸熱ピーク温度は、DSC（株式会社パーキンエルマー製、DSC-7 型）を用いて、サンプル量：5 mg、昇温速度：5℃/分、測定雰囲気：窒素、の条件で測定したときの値を用いる。

[0053] ポリイミド樹脂の原料として用いられるテトラカルボン酸二無水物は、例えば、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, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無

水物、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、1, 1-
-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-
ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボ
キシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メ
タン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、
3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジ
カルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テト
ラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボ
ン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無
水物、3, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1
, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-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、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物
、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水
物、2, 7-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無
水物、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラ
カルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン
酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオ
フェン-2, 3, 5, 6-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、3, 4, 3', 4'-ビフェニル
テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボ
ン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無
水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水
物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1
, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルジメチルシリル)ベンゼン二無
水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-
テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリテ

ート無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸二無水物、ビスシクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、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[4-(3, 4-ジカルボキシフェニル)フェニル]プロパン二無水物、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、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェニル)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(フタル酸二無水物)、1, 2-(エチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 3-(トリメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 4-(テトラメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 5-(ペンタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 6-(ヘキサメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 7-(ヘプタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 8-(オクタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 9-(ノナメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 10-(デ

カメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 12- (ドデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 16- (ヘキサデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 18- (オクタデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)から1種又は2種以上が選ばれる。これらの中でも、より優れた耐湿信頼性を付与できる点で、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、及び4, 4'- (4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(フタル酸二無水物)が好ましい。また、より優れた熱流動性を付与できる点で、1, 10- (デカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 12- (ドデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 16- (ヘキサデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)及び1, 18- (オクタデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)が好ましい。

[0054] ポリイミド樹脂の原料として用いられるジアミンは、例えば、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、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, 3'-ジアミノジフェニルメタン、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、ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジイソプロピルフェニル)メタン、3, 3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、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、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'- (3, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2- (3, 4-

’-ジアミノジフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、3, 3’- (1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)) ビスアニリン、3, 4’- (1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)) ビスアニリン、4, 4’- (1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)) ビスアニリン、2, 2-ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- (3-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) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェニル) スルフィド、ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) スルフィド、ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェニル) スルホン、ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) スルホン、3, 3’-ジヒドロキシ-4, 4’-ジアミノビフェニル、3, 5-ジアミノ安息香酸等の芳香族ジアミン、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、2, 2-ビス (4-アミノフェノキシフェニル) プロパン、4, 7, 10-トリオキサトリデカン-1, 13-ジアミン、4, 9-ジオキサデカン-1, 12-ジアミン、2, 4-ジアミノ-6- (ジアルキルアミノ) 1, 3, 5-トリアジン (別名: N, N’-ジアリルメラミン)、ビニルジアミノトリアジン、N, N’-ビス (3-アミノプロピル) エチレンジアミン、N, N’-ビスアミノプロピル-1, 3-プロピレンジアミン、N, N’-ビスアミノプロピル-1, 4-ブチレンジアミン、N- (3-アミノプロピル) 1, 3-プロパンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ラウリルイミノビスプロピルアミン、1, 4- (ビスアミノプロピル) ピペラジンの他、サンテクノケミカル株式会社製ジェファーマン D-230, D-400, D-2000, D-4000, ED-600, ED-900, ED-2001, EDR-148, BASF 株式会社製ポリエーテルアミン D-230, D-400, D-2000 等のポリオキシアルキ

レンジアミン等の脂肪族ジアミン、さらに1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン等の脂肪族ジアミン、さらに、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ビス(4-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ビス(3-アミノブチル)ジシロキサン、1, 3-ジメチルー1, 3-ジメトキシ-1, 3-ビス(4-アミノブチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルー1, 5-ビス(4-アミノフェニル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニルー3, 3-ジメチルー1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニルー3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニルー3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチルー3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(2-アミノエチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチルー3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチルー3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルー1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチルー1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサ

プロピルー 1, 5-ビス (3-アミノプロピル) トリシロキサン等のシロキサンジアミンから選ばれる。これらのジアミンは、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0055] ポリイミド樹脂の T_g を 100°C 以下とするためには、ポリオキシアルキレンジアミン等の脂肪族ジアミンを用いることが好ましい。かかる脂肪族ジアミンのジアミン全量に対する比率は 1~80 モル%であることが好ましく、5~60 モル%であることがより好ましい。脂肪族ジアミンの比率が 1 モル%未満であると、接着シートへの低温貼付性、熱流動性の付与効果が小さくなる傾向にあり、80 モル%を超えると、ポリイミド樹脂の T_g が過度に低くなって、接着シートの自己支持性が低下する可能性が高くなる。

[0056] 脂肪族ジアミンの市販品としては、例えば、サンテクノケミカル株式会社製ジェファーマイン D-230, D-400, D-2000, D-4000, ED-600, ED-900, ED-2001 又は EDR-148, BASF 株式会社製ポリエーテルアミン D-230, D-400 又は D-2000 等のポリオキシアルキレンジアミンが挙げられる。

[0057] ポリイミド樹脂の重量平均分子量は、 $10000 \sim 150000$ であることが好ましく、 $20000 \sim 80000$ であることがより好ましい。

[0058] 重量平均分子量をこれら数値範囲内に収めることによって、接着剤層の強度、可とう性、及びタック性がより良好なものとなる。また、適切な熱流動性も得られることから、被着体表面の段差への良好な埋込性をより十分に確保することができる。ポリイミド樹脂の重量平均分子量が 10000 未満であると、接着剤組成物の成膜性が低下する、又は接着剤層の強度が小さくなる傾向がある。ポリイミド樹脂の重量平均分子量が 150000 を超えると、徐々に熱流動性が低下する、又は被着体の凹凸表面に対する埋め込み性が低下する傾向がある。

[0059] ポリイミド樹脂の T_g 及び重量平均分子量を上記の範囲内とすることにより、接着剤層の被着体への貼り付け温度をより低く抑えることができるだけでなく、半導体素子を支持部材に接着固定する際の加熱温度 (ダイボンディ

ング温度)も低くすることができる。その結果、半導体素子の反りの増大をより一層顕著に抑制することができる。支持部材が有機基板の場合、ダイボンディング時の加熱温度による上記有機基板の吸湿水分の急激な気化を抑制でき、気化によるダイボンディング材層の発泡を抑制することができる。

[0060] (B) 熱硬化性成分は、加熱によって架橋構造を形成し、接着剤層を硬化させ得る成分である。(B) 熱硬化性成分は、(B 1) アリル基又はエポキシ基を有する反応性可塑剤、(B 2) スチリル基を有する化合物、及び(B 3) マレイミド基を有する化合物を含む。なお、(B 1)、(B 2)、(B 3) 成分は別々の化合物でなくともよい。これにより、半導体素子組立時の熱履歴での硬化性、低アウトガス性及び高温時の高弾性率をより高度に付与でき、Bステージでの熱流動性とCステージでの高弾性を高度に両立できる。

[0061] (B 1) アリル基又はエポキシ基を有する反応性可塑剤とは、アリル基又はエポキシ基を有し、且つ得られる接着剤組成物のBステージでの熱流動温度を低下できる改質剤、又は熱時の熔融粘度を低減できる改質剤であれば特に限定されることはないが、1 a t mにおいて、それ自体の熱熔融温度が70℃以下であることが好ましく、常温(25℃)で液状であることがより好ましい。可塑剤は、モノマーのみならず、オリゴマー又はポリマー形態であっても良い。この場合、重量平均分子量は20000以下であることが、より高度な熱流動性を付与できる点で好ましい。なお、反応性可塑剤はアリル基とエポキシ基の両方を含む化合物であっても良い。

[0062] このような反応性可塑剤としては、例えば、ジアリルビスフェノールA、ジアリルビスフェノールAジグリシジルエーテル又はその重縮合物(アリル化ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの重縮合物)、ビスアリルナジイミド、ジアリルフタレート又はジアリルフタレートのプレポリマー、トリアリルイソシアヌレート、アリル基変性又はアリル基含有フェノールノボラック、1,3-ジアリル-5-グリシジルイソシアヌレート、1-アリル-3,5-ジグリシジルイソシアヌレート、単官能のアリルグリシジルエーテル

、ビスフェノールA型（又はAD型、S型、F型）のグリシジルエーテル、水添加ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、エチレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、プロピレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ダイマー酸のグリシジルエーテル、3官能型（又は4官能型）のグリシジルアミン等の化合物、或いはエポキシ基含有液状アクリルポリマー等が挙げられる。また25℃、1atmで液状のエポキシ樹脂もこれに含まれる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0063] これらの中でも、得られる接着剤組成物のBステージでの良好な熱流動性とCステージでの熱流動抑制をより高度に両立できる点で、25℃、1atmで液状の、ジアリルビスフェノールAジグリシジルエーテル、アリル化ビスフェノールAとエピクロルヒドリンの重縮合物、アリル基変性又はアリル基含有フェノールノボラック、エポキシ基含有液状アクリルポリマーが好ましく用いられる。エポキシ基含有アクリルポリマーは、T_gが-10℃以下、重量平均分子量が10000以下であることがより好ましい。

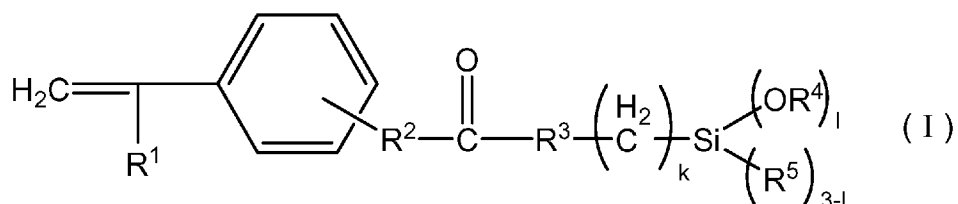
[0064] 接着剤組成物中の、(B1)アリル基又はエポキシ基を有する反応性可塑剤の含有量は、Bステージでの良好な熱流動性、低アウトガス性とCステージでの耐熱性の点から、(A)熱可塑性樹脂100質量部に対して、1～1000質量部であることが好ましく、5～500質量部であることがより好ましく、5～100質量部であることがさらに好ましい。この含有量が1質量部未満であると、上記特性を両立する効果が小さくなる傾向があり、1000質量部を超えると、加熱時のアウトガスが多くなり、成膜性及び取り扱い性が徐々に低下する傾向にある。

[0065] (B2)スチリル基を有する化合物としては、例えば、1-tert-ブチル-4-ビニルベンゼン、1-メチル-4-ビニルベンゼン、1-オクチル-4-ビニルベンゼン、1,3,5-トリメチル-2-ビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸、4-ビニルアニリン、3-ビニルアニリン、1,4-ジメチ

ルー 2-ビニルベンゼン、1-メトキシ-2-ビニルベンゼン、1-メトキシ-3-ビニルベンゼン、1-メトキシ-4-ビニルベンゼン、1, 3, 5-トリメチル-2-ビニルベンゼン、1-エトキシ-4-ビニルベンゼン、1-ニトロ-3-ビニルベンゼン、2-メトキシ-4-ビニルフェノール、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、4-ビニル安息香酸メチル、2-ビニル安息香酸メチル、1-メトキシメトキシ-4-ビニルベンゼン、2-メトキシ-4-ビニル安息香酸メチル、2-(ビニルフェノキシ)テトラヒドロフラン、1-(1-エトキシエトキシ)-4-ビニルベンゼン、p-t-ブトキシカルボニルメトキシ-4-ビニルベンゼン、t-ブチルジメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、4-ビニル安息香酸 t-ブチル、2-(4-ビニルフェノキシ)テトラヒドロ-2H-ピラン、又は側鎖にスチリル基を有するアクリルポリマー等が挙げられる。

[0066] (B2) スチリル基を有する化合物は、下記一般式 (I) 又は (I I) で表される化合物であってもよい。これらの化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

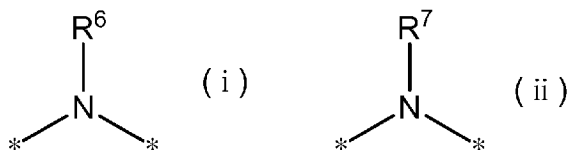
[化1]



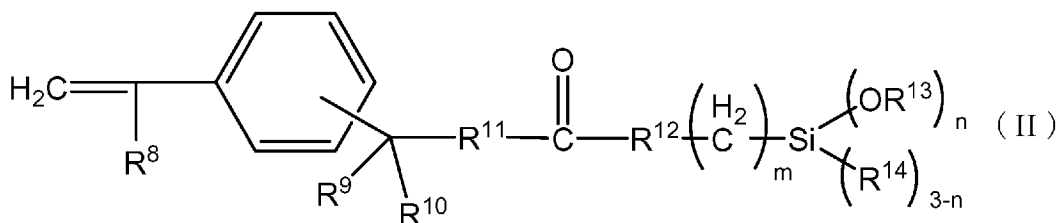
[0067] 式 (I) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 又は下記一般式 (i) で表される2価の基を表し、 R^3 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 又は下記一般式 (i i) で表される2価の基を表し、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~3のアルキル基又はフェニル基を表し、 k は1~8の整数を示し、 l は1~3の整数を示す。式 (i) 及び (i i) 中の R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~5の直鎖状のアルキル基又はフェニル基を表す。

[0068]

[化2]

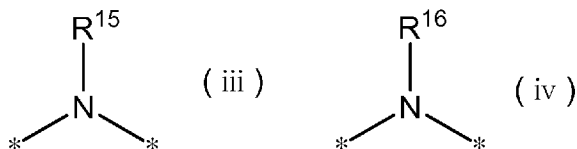


[0069] [化3]



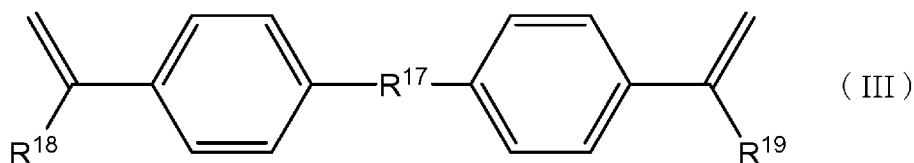
[0070] 式 (I I) 中、 R^8 は水素原子又はメチル基を表し、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1～5 の直鎖状のアルキル基又はフェニル基を表し、 R^{11} は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 又は下記一般式 (i i i) で表される 2 価の基を表し、 R^{12} は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 又は下記一般式 (i v) で表される 2 価の基を表し、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1～5 の直鎖状のアルキル基又はフェニル基を表し、 m は 1～8 の整数を示し、 n は 1～3 の整数を示す。式 (i i i) 及び (i v) 中の R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1～5 の直鎖状のアルキル基又はフェニル基を表す。

[0071] [化4]



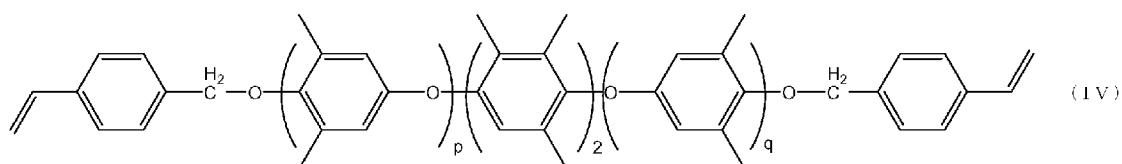
[0072] (B 2) スチリル基を有する化合物は、芳香環に結合するビニル基を 2 以上有することが好ましい。かかる化合物としては、例えば、1, 3-ジビニルベンゼン、1, 4-ジビニルベンゼン、1, 3-イソプロペニルベンゼン、又は下記一般式 (I I I) で表される化合物が挙げられる。式 (I I I) 中、 R^{17} は芳香族エーテルオリゴマー鎖を表し、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。

[0073] [化5]



[0074] 式 (I I I) で表される化合物は、例えば、クロロアルキル基及びスチリル基を有する化合物と芳香族エーテルオリゴマーとの反応により合成することができる。芳香族エーテルオリゴマーとしては、オリゴ (2 , 6 - ジメチルフェニレン - 1 , 4 - エーテル) 、オリゴ (2 - メチル - 6 - エチルフェニレン - 1 , 4 - エーテル) 、オリゴ (2 , 6 - ジエチルフェニレン - 1 , 4 - エーテル) 、オリゴ (2 , 6 - ジクロルフェニレン - 1 , 4 - エーテル) 、オリゴ (2 - クロル - 6 - メチルフェニレン - 1 , 4 - エーテル) 、オリゴ (2 - フェニルフェニレン - 1 , 4 - エーテル) 、オリゴ (2 - メチル - 6 - n - プロピルフェニレン - 1 , 4 - エーテル) 、オリゴ (5 - メチルフェニレン - 1 , 3 - エーテル) 、又はオリゴ (フェニレン - 1 , 3 - エーテル) 等を挙げることができる。式 (I I I) で表される化合物としては、例えば下記一般式 (I V) で表される 2 , 2 ' , 3 , 3 ' , 5 , 5 ' - ヘキサメチルビフェニル - 4 , 4 ' - ジオール・2 , 6 - ジメチルフェノール重縮合物と、クロロメチルスチレンとの反応生成物等を挙げることができる。これらの化合物は、単独で又は複数を組み合わせて用いられる。接着剤組成物は、これらの中でも、側鎖にスチリル基を有するアクリルポリマーを含むことが好ましい。接着剤組成物が、側鎖にスチリル基を有するアクリルポリマーを含むことにより、B ステージでの低アウトガス性、半導体装置組立工程で受ける熱履歴での硬化性、高温時の高弾性化、耐湿性及び高温接着性をより高度に付与できる。

[0075] [化6]

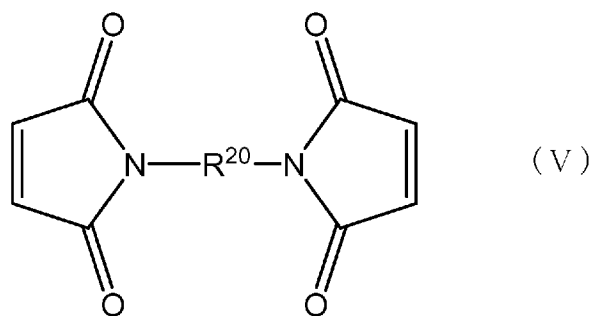


式（I V）中、 p 及び q はそれぞれ独立に 1 ～ 50 の整数を示す。

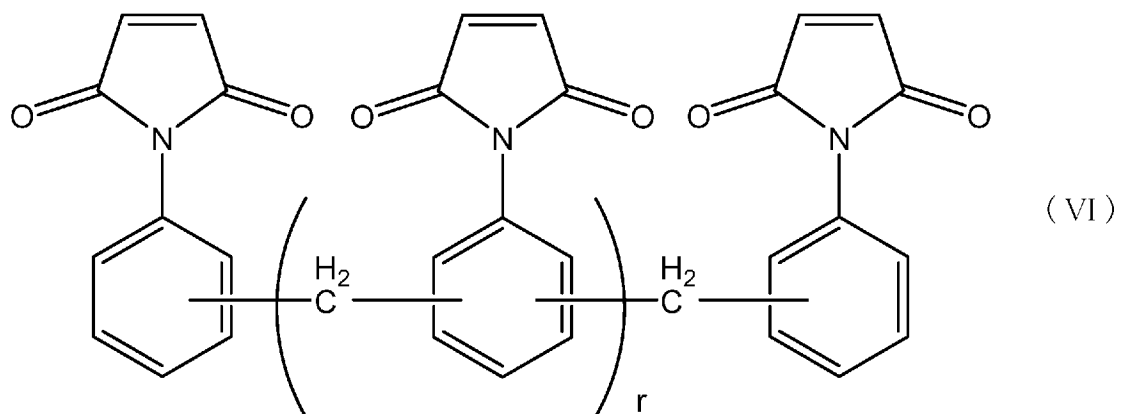
[0076] 接着剤組成物に含まれる（B 2）スチリル基を有する化合物の量は、B ステージでの低温貼付性、低温接着性及び低アウトガス性と、半導体装置組立工程で受ける熱履歴での硬化性、C ステージでの高温時の高弾性、高温接着性、耐熱性及び耐湿性と、をより高度に両立させる点から、（A）熱可塑性樹脂 100 質量部に対して、1 ～ 500 質量部であることが好ましく、5 ～ 200 質量部であることがより好ましく、5 ～ 100 質量部であることがさらに好ましい。この含有量が 1 質量部未満であると、上記特性を両立する効果が小さくなる傾向があり、500 質量部を超えると、熱流動性が低下する傾向や、成膜性及び取り扱い性が徐々に低下する傾向がある。

[0077] 上記（B 3）マレイミド基を有する化合物は、マレイミド基を 2 個以上含むことが好ましく、下記一般式（V）で表されるビスマレイミド化合物、及び下記一般式（V I）で表されるノボラック型マレイミド化合物から選ばれる少なくとも 1 種であることがより好ましい。

[0078] [化7]



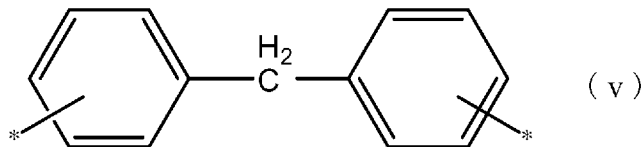
[0079] [化8]



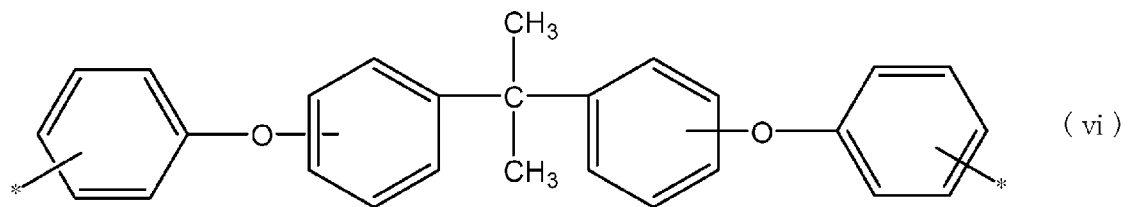
[0080] 式(V)中、 R^{20} は、芳香族環及び／又は直鎖、分岐鎖若しくは環状脂肪族炭化水素基を含む2価の有機基を示す。 R^{20} は、好ましくは、ベンゼン残基、トルエン残基、キシレン残基、ナフタレン残基、直鎖、分岐鎖若しくは環状飽和炭化水素基、又はこれらの組み合わせから構成される2価の基であることが好ましい。式(VI)中、 r は0～20の整数を示す。

[0081] 接着剤組成物のCステージでの耐熱性及び高温接着力をより高度に付与できる点で、 R^{20} は下記式(v)、(vi)又は(vii)で表される2価の基であることが好ましい。同様の観点から、上記式(VI)のノボラック型マレイミド化合物も好ましい。

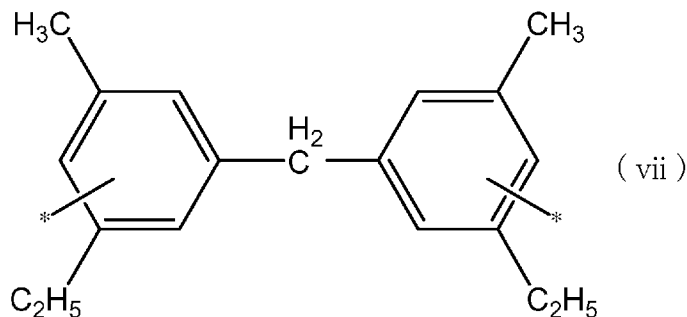
[0082] [化9]



[化10]



[化11]



[0083] 接着剤組成物に含まれる(B3)マレイミド基を有する化合物の量は、成膜性、Bステージでの低アウトガス性、及びCステージでの高温時の高弾性、高温時の高接着性、耐熱性の点で、(A)熱可塑性樹脂100質量部に対して、1～500質量部であることが好ましく、5～200質量部であるこ

とがより好ましく、5～100質量部であることがさらに好ましい。この含有量が1質量部未満であると、上記特性の向上効果が小さくなる傾向にあり、500質量部を超えると、加熱時のアウトガスが多くなる傾向や、成膜性及び取り扱い性が徐々に低下するとともに、硬化後の接着剤層の強度が低下する傾向がある。(B2) スチリル基を有する化合物及び(B3) マレイミド基を有する化合物は、それぞれ、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0084] (B2) スチリル基を有する化合物及び(B3) マレイミド基を有する化合物を含む熱硬化性成分の加熱による硬化を促進するために、必要に応じて有機過酸化物が接着剤組成物に含有されていてもよい。接着シート作製時の硬化抑制、及びBステージでの保存安定性の点から、1分間半減期温度が120℃以上の有機過酸化物を使用することが好ましい。接着剤組成物に含まれる有機過酸化物の含有量は、保存安定性、低アウトガス性、硬化性の観点から、(B3) マレイミド基を有する化合物の100質量部に対して、0.01～10質量部であることが好ましい。

[0085] 接着剤組成物に含まれる(B) 熱硬化性成分の量は、(A) 熱可塑性樹脂100質量部に対して、1～500質量部であることが好ましく、5～200質量部であることがより好ましく、5～120質量部であることがさらに好ましい。この含有量が500質量部を超えると、加熱時のアウトガスが多くなる他、成膜性(韌性)が徐々に低下する傾向にある。この含有量が1質量部未満であると、Bステージでの熱流動性、並びにCステージでの耐熱性及び高温接着性を付与する効果が小さくなる傾向がある。

[0086] 接着剤組成物は、(B) 熱硬化性成分の硬化のために、上述した有機過酸化物の他、硬化剤、及び／又は硬化促進剤(触媒)を含有してもよい。必要に応じて硬化剤と硬化促進剤、又は触媒と助触媒を併用することができる。上記硬化剤、硬化促進剤、触媒、助触媒、及び有機過酸化物の添加量、及び添加の有無については、後述する望ましい熱流動性、硬化性、及び硬化後の耐熱性を確保できる範囲で判断、調整する。

[0087] (B) 熱硬化性成分は、上記熱硬化性樹脂として (B 4) 25°C、1 atm で固体状のエポキシ樹脂を含むことが好ましい。固体状のエポキシ樹脂は、液体状のエポキシ樹脂と比べて相対的に分子量が大きく、且つ官能基数が多い傾向があるため、硬化後の架橋密度が高く、低温貼付性及び耐リフロー性がより一層向上する。このようなエポキシ樹脂は、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を含む25°Cで固体状であることがより好ましく、硬化性や硬化物特性の点からフェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂であることが極めて好ましい。また、特に熱可塑性樹脂としてポリイミド樹脂を用いたとき、ポリイミド樹脂のオリゴマー末端基等に含まれる酸又はアミン等の反応性基とエポキシ基間の熱反応により、相乗的に架橋密度が向上する。架橋密度が向上することにより、組立工程で受ける熱履歴によるより高度な硬化性の付与及び高弾性率化の効果が一層高まるとともに、より高度の低温貼付性及び耐リフロー性が得られる。なお、(B 1) エポキシ基を有する反応性可塑剤に該当する化合物は、(B 4) 25°C、1 atm で固体状のエポキシ樹脂に含まれないものとする。このようなエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型（又はAD型、S型、F型）のグリシジルエーテル、水添加ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、エチレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、プロピレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン樹脂のグリシジルエーテル、ジアリルビスフェノールAジグリシジルエーテル又はその重縮合物、トリスフェノールメタン型などの3官能型（又は4官能型）のグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂のグリシジルエーテル、ダイマー酸のグリシジルエステル、3官能型（又は4官能型）のグリシジルアミン、又はナフタレン樹脂のグリシジルアミン等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0088] エポキシ樹脂は、不純物イオンである、アルカリ金属イオン、アルカリ土

類金属イオン、ハロゲンイオン、特に塩素イオンや加水分解性塩素等を 300 ppm 以下に低減した高純度品であることが、エレクトロマイグレーション防止や金属導体回路の腐食防止のために好ましい。

[0089] 必要に応じて、エポキシ樹脂にエポキシ樹脂用硬化剤を組み合わせることもできる。硬化剤としては、例えば、フェノール系化合物、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド、脂肪族酸無水物、脂環族酸無水物、芳香族酸無水物、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド、三フッ化ホウ素アミン錯体、イミダゾール類、又は第 3 級アミン等が挙げられる。これらの中でもフェノール系化合物が好ましく、分子中に少なくとも 2 個のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物がより好ましい。このような化合物としては、例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、*t*-ブチルフェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンクレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノールノボラック樹脂、キシリレン変性フェノールノボラック樹脂、ナフトール系化合物、トリスフェノール系化合物、テトラキスフェノールノボラック樹脂、ビスフェノール A ノボラック樹脂、ポリ-*p*-ビニルフェノール樹脂、又はフェノールアラキル樹脂等が挙げられる。これらの中でも、数平均分子量が 400 ~ 1500 の範囲内のものが好ましい。これらの硬化剤を用いることにより、半導体装置組立工程の加熱時において、半導体素子又は装置等の汚染の原因となるアウトガスをより高度に低減できる。なお、硬化物の耐熱性を確保するためにも、これらのフェノール系化合物の配合量は、エポキシ樹脂のエポキシ当量と、フェノール系化合物の OH 当量との当量比が、0.95 : 1.05 ~ 1.05 : 0.95 となるように調整することが好ましい。

[0090] 必要に応じて、硬化促進剤を使用することもできる。硬化促進剤としては、熱硬化性樹脂を硬化させるものであれば特に制限はなく、例えば、イミダゾール類、ジシアンジアミド誘導体、ジカルボン酸ジヒドラジド、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール-テトラフェニルボレート、又は 1, 8

ージアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセナー七テトラフェニルボレート等が挙げられる。

[0091] 接着剤組成物は、さらに (C) フィラーを含有することが好ましい。接着剤組成物が、(C) フィラーをさらに含むことにより、特に、ダイシング時の易切断性、ピックアップ時のダイシングテープからの易剥離性、及び耐リフロー性をより高度に達成できる。また、組立工程で受ける熱履歴による弾性率向上、低吸湿性、リフロー工程での破壊強度の向上に寄与し得る。

[0092] フィラーとしては、例えば、銀粉、金粉、銅粉、ニッケル粉等の金属フィラー；アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、結晶性シリカ、非晶性シリカ、窒化ホウ素、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック等の非金属無機フィラー；又は、カーボン、ゴム系フィラー等の有機フィラー等が挙げられる。種類・形状等にかかわらず特に制限なくフィラーを使用することができる。

[0093] (C) フィラーは、所望する機能に応じて使い分けることができる。例えば、金属フィラーは、接着剤組成物に導電性、熱伝導性、チキソ性等を向上させる目的で添加され、非金属無機フィラーは、接着剤層に熱伝導性、低熱膨張性、低吸湿性等を向上させる目的で添加され、有機フィラーは接着剤層に靱性等を向上させる目的で添加される。これら金属フィラー、非金属無機フィラー又は有機フィラーは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。これらの中でも、半導体装置用接着材料に求められる、導電性、熱伝導性、低吸湿特性、絶縁性等を向上させる点で、金属フィラー、非金属無機フィラー、又は絶縁性のフィラーが好ましく、非金属無機フィラー、又は絶縁性フィラーの中では、樹脂ワニスに対する分散性が良好で、且つ高温時の接着力を向上させることができる点で、窒化ホウ素フィラー又はシリカフィラーがより好ましい。

[0094] 接着剤組成物に含まれる (C) フィラーの量は、向上させる特性、又は機

能に応じて決められる。(C) フィラーの含有量は、接着剤組成物の(A) 熱可塑性樹脂、(B) 熱硬化性成分、(C) フィラー、後述するカップリング剤、イオン補足剤及びその他の添加剤の合計を基準として1~40体積%であることが好ましく、5~30体積%であることがより好ましく、5~20体積%であることがさらに好ましい。(C) フィラーを適度に増量させることにより、シート表面の低粘着化、及び高弾性率化が図れ、ダイシング性(ダイサー刃による切断性)、ピックアップ性(ダイシングテープとの易剥離性)、ワイヤボンディング性(超音波効率)、熱時の接着強度をより高度に向上できる。(C) フィラーを必要以上に増量させると、低温貼付性、被着体との界面接着性、及び熱流動性に関する効果が低下し、耐リフロー性を含む信頼性の低下を招く可能性がある。そのため、(C) フィラーの含有量は上記の範囲内に収めることが好ましい。求められる特性のバランスをとるべく、最適な含有量を決定することが好ましい。(C) フィラーを用いた場合の混合・混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル等の分散機を適宜、組み合わせて行うことができる。

[0095] 接着剤組成物には、異種材料間の界面結合を良くするために、各種カップリング剤を添加することができる。カップリング剤としては、例えば、シラン系、チタン系、又はアルミニウム系等が挙げられ、中でも効果が高い点で、シラン系カップリング剤が好ましい。カップリング剤の使用量は、その効果や耐熱性及びコストの面から、熱可塑性樹脂100質量部に対して、0.01~20質量部とすることが好ましい。

[0096] 接着剤組成物には、イオン性不純物を吸着して、吸湿時の絶縁信頼性を良くするために、さらにイオン捕捉剤を添加することもできる。このようなイオン捕捉剤としては、特に制限はなく、例えば、トリアジンチオール化合物、ビスフェノール系還元剤等の銅がイオン化して溶け出すのを防止するための銅害防止剤として知られる化合物、ジルコニウム系、又はアンチモンビスマス系マグネシウムアルミニウム化合物等の無機イオン吸着剤などが挙げられる。イオン捕捉剤の使用量は、添加による効果や耐熱性、コスト等の点か

ら、熱可塑性樹脂 100 質量部に対して、0.01～10 質量部が好ましい。

[0097] 接着剤組成物にはその他の添加剤として、適宜、軟化剤、老化防止剤、着色剤、難燃剤、テルペン系樹脂等の粘着付与剤を添加しても良い。

[0098] 本実施形態にかかる接着シートは、例えば、接着剤組成物を有機溶剤中に溶解又は分散させたワニス基材上に塗工し、塗工されたワニスを加熱乾燥して接着剤層を形成する方法（溶剤キャスト法）により製造することができる。接着剤層の形成の後、基材を除去してもよいし、基材をそのまま接着シートの支持フィルムとして用いてもよい。加熱乾燥の条件は、ワニス中の有機溶媒（溶剤）が十分に揮散する条件であれば特に制限はないが、通常、50～200℃で、0.1～90分間程度である。なお、上記加熱条件は2段階以上に分けても良い。

[0099] 接着剤層を形成するために用いられるワニスは、接着剤組成物を構成する上述の各成分を有機溶媒中で混合し、必要に応じて混合物を混練する方法により調製される。ワニスを調製するための混合及び混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル等の分散機を適宜組み合わせて行うことができる。

[0100] ワニスに用いられる有機溶剤は、各成分を均一に溶解又は分散できるものであれば特に制限はなく、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、NMP、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ジオキサン、シクロヘキサノン及び酢酸エチルから選ばれる。

[0101] 接着剤層を形成するために用いられる基材（支持フィルム2）は、上記の加熱、乾燥条件に耐えるものであれば特に限定されるものではない。例えば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリ

エーテルナフタレートフィルム、又はメチルペンテンフィルムが用いられる。これらの基材フィルムは、2種以上を組み合わせた多層フィルムであってもよく、表面がシリコン系、シリカ系等の離型剤などで処理されたものであってもよい。

[0102] 図4は、ダイシングシートを備えるダイシング・ダイボンダー一体型の接着シートの一実施形態を示す断面図である。図4に示す接着シート130は、基材フィルム7及び基材フィルム上に設けられた粘着剤層6を有するダイシングシート5と、ダイシングシートの粘着剤層6上に設けられたフィルム状の粘着剤層1とから構成される積層体である。図4に示す接着シートは、ダイシングシートとダイボンディングフィルムの両者に要求される特性を兼ね備える。図4の接着シート130において用いられる基材フィルム7は、通常上述の支持フィルム2と同様のものである。

[0103] 図4の接着シート130の粘着剤層1は、これが貼り付けられ半導体ウェハに近い形状で予め形成されている（プリカットされている）ことが好ましい。

[0104] 粘着剤層6は、感圧型又は放射線硬化型の粘着剤によって形成されている。粘着剤層6は、ダイシング時には半導体素子が飛散しない十分な粘着力を有し、その後の半導体素子のピックアップ工程においては半導体素子を傷つけない程度の低い粘着力を有する、当該用途で通常用いられているものを使用することができる。例えば、放射線硬化型の粘着剤は、ダイシングの際には高い粘着力を有し、ダイシング後のピックアップの際にはピックアップ前の放射線照射によってその粘着力が低下する。

[0105] 図5の接着シート140のように、粘着材層を有するダイシングシートを用いるのに代えて、ダイシングシートとしての機能を有する基材フィルム7を用いることもできる。図5の接着シート140において用いられる基材フィルム7は、引張張力が加えられたときの伸び（いわゆる“エキスパンド”）を確保できるものである。基材フィルム7としては、例えばポリオレフィンフィルムが好ましく用いられる。

- [0106] 図4及び図5に示される接着シート130及び140は、ダイシング時にはダイシングシートとして、ダイボンディング時にはダイボンディングフィルムとしての機能を発揮する。そのため、これら接着シートの接着剤層1を、加熱しながら半導体ウェハの裏面にラミネートし、ダイシングした後、接着剤層が貼り付けられた状態の半導体素子をピックアップして、ダイボンディングを行うことができる。
- [0107] 以上説明した本実施形態にかかる接着剤組成物及び接着シートは、IC、LSI等の半導体素子を他の被着体と接着する半導体素子固定用接着剤、言い換えるとダイボンディング用接着剤として極めて有用である。
- [0108] 半導体素子が接着される被着体としては、42アロイリードフレーム、銅リードフレーム等のリードフレーム；ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂等のプラスチックフィルム；ガラス不織布等基材にポリイミド樹脂、エポキシ樹脂等のプラスチックを含浸、硬化させたもの；アルミナ等のセラミックス等の半導体素子搭載用支持部材等がある。中でも、表面に有機レジスト層を具備してなる有機基板、表面に配線を有する有機基板等の表面に凹凸を有する有機基板と半導体素子とを接着するためのダイボンディング用接着材料として接着シートが好適に用いられる。
- [0109] 本実施形態にかかる接着剤組成物及び接着シートは、複数の半導体素子を積み重ねた構造の半導体装置（Stacked-PKG）において、隣接する半導体素子同士を接着するために用いられる半導体素子固定用接着剤としても好適に用いられる。
- [0110] 次に、本実施形態にかかる接着剤組成物の用途に関連して、半導体素子の実施形態について図面を用いて具体的に説明する。なお、近年は様々な構造の半導体装置が提案されており、本実施形態の接着剤組成物及び接着シートの用途は、以下に説明する構造の半導体装置に限定されるものではない。
- [0111] 図6は、半導体装置の一実施形態を示す模式断面図である。図6に示す半導体装置200は、半導体素子9が、上述の接着剤組成物によって形成されたダイボンディング層（硬化した接着剤層）8を介して支持部材10に接着

され、半導体素子 9 の接続端子（図示せず）がワイヤ 11 を介して外部接続端子（図示せず）と電氣的に接続され、さらに封止材 12 によって封止された構成を有している。

[0112] 図 7 は、半導体装置の別の実施形態を示す模式断面図である。図 7 に示す半導体装置 210 は、一段目の半導体素子 9a が上記接着剤組成物によって形成されたダイボンディング層（硬化した接着剤層）8 を介して端子 13 が形成された支持部材 10 に接着され、半導体素子 9a の上に半導体素子 9b が上記接着剤組成物によって形成されたダイボンディング層（硬化した接着剤層）8 を介して接着され、全体が封止材 12 によって封止された構成を有している。半導体素子 9a 及び半導体素子 9b の接続端子（図示せず）は、それぞれワイヤ 11 を介して外部接続端子と電氣的に接続されている。

[0113] 図 6 及び図 7 に示す半導体装置（半導体パッケージ）は、半導体素子と支持部材、及び／又は上記半導体素子同士との間にフィルム状の接着剤層を挟み、加熱圧着して両者を接着させ、その後ワイヤボンディング工程、必要に応じて封止材による封止工程等の工程を経ることにより製造することができる。上記加熱圧着工程における加熱温度は、通常 20～250℃であり、荷重は、通常 0.01～20kgf であり、加熱時間は、通常 0.1～300 秒間である。

実施例

[0114] 以下、本発明の実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲での種々の変更が可能である。なお、表中の数値は特に断りのない限り質量基準（質量部）である。

[0115] [ポリイミド樹脂（PI-1）の合成]

温度計、攪拌機、冷却管、及び窒素流入管を装着した 300mL フラスコ中に、1, 3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（信越化学工業株式会社製、商品名：LP-7100）15.53g、ポリオキシプロピレンジアミン（BASF 株式会社製、商品名：D400、分子量：

450) 28.13 g、及び、NMP 100.0 gを仕込んで攪拌して、反応液を調製した。ジアミンが溶解した後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、予め無水酢酸からの再結晶により精製した4,4'-オキシジフタル酸二無水物32.30 gを反応液に少量ずつ添加した。常温(25℃)で8時間反応させた後、キシレン67.0 gを加え、窒素ガスを吹き込みながら180℃で加熱することにより、水と共にキシレンを共沸除去した。その反応液を大量の水中に注ぎ、沈澱した樹脂を濾過により採取し、乾燥してポリイミド樹脂(P I-1)を得た。得られたポリイミド樹脂(P I-1)の分子量をGPCにて測定したところ、ポリスチレン換算で、数平均分子量 $M_n=22400$ 、重量平均分子量 $M_w=70200$ であった。ポリイミド樹脂(P I-1)の T_g は45℃であった。また、樹脂分25質量%でNMPに溶解させた樹脂溶液の25℃における粘度は10ポイズであった。

[0116] [ポリイミド樹脂(P I-2)の合成]

温度計、攪拌機、冷却管、及び窒素流入管を装着した300mLフラスコ中に、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン13.68 g、4,9-ジオキサデカン-1,12-ジアミン6.80 g、及び、NMP 165.8 gを仕込んで攪拌して、反応液を調製した。ジアミンが溶解した後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、予め無水酢酸からの再結晶により精製したデカメチレンビストリメリテート二無水物34.80 gを反応液に少量ずつ添加した。常温(25℃)で8時間反応させた後、キシレン110.5 gを加え、窒素ガスを吹き込みながら180℃で加熱することにより、水と共にキシレンを共沸除去した。その反応液を大量の水中に注ぎ、沈澱した樹脂を濾過により採取し、乾燥してポリイミド樹脂(P I-2)を得た。得られたポリイミド樹脂(P I-2)の分子量をGPCにて測定したところ、ポリスチレン換算で、数平均分子量 $M_n=28900$ 、重量平均分子量 $M_w=88600$ であった。ポリイミド樹脂(P I-2)の T_g は67℃であった。また、樹脂分25質量%でNMPに溶解させた樹脂溶液の25℃における粘度は150ポイズであった。

[0117] [ポリイミド樹脂 (P I - 3) の合成]

温度計、攪拌機、冷却管、及び窒素流入管を装着した300mLフラスコ中に、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン27.30g、及び、NMP248.4gを仕込んで攪拌して、反応液を調製した。ジアミンが溶解した後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、予め無水酢酸からの再結晶により精製したデカメチレンビストリメリテート二無水物34.80gを反応液に少量ずつ添加した。常温(25℃)で8時間反応させた後、キシレン165.6gを加え、窒素ガスを吹き込みながら180℃で加熱することにより、水と共にキシレンを共沸除去した。その反応液を大量の水中に注ぎ、沈澱した樹脂を濾過により採取し、乾燥してポリイミド樹脂(P I - 3)を得た。得られたポリイミド樹脂(P I - 3)の分子量をGPCにて測定したところ、ポリスチレン換算で、数平均分子量 $M_n = 23200$ 、重量平均分子量 $M_w = 89400$ であった。ポリイミド樹脂(P I - 3)の T_g は120℃であった。また、樹脂分25質量%でNMPに溶解させた樹脂溶液の25℃における粘度は205ポイズであった。

[0118] [ポリイミド樹脂 (P I - 4) の合成]

温度計、攪拌機、冷却管、及び窒素流入管を装着した300mLフラスコ中に、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン27.30g、及び、NMP248.4gを仕込んで攪拌して、反応液を調製した。ジアミンが溶解した後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、予め無水酢酸からの再結晶により精製したデカメチレンビストリメリテート二無水物34.80gを反応液に少量ずつ添加した。常温(25℃)で8時間反応させた後、キシレン165.6gを加え、窒素ガスを吹き込みながら180℃で上記ポリイミド樹脂(P I - 3)の場合よりも長時間反応させることにより、水と共にキシレンを共沸除去した。その反応液を大量の水中に注ぎ、沈澱した樹脂を濾過により採取し、乾燥してポリイミド樹脂(P I - 4)を得た。得られたポリイミド樹脂(P I - 4)の分子量をGPCにて測定したところ、ポリスチレン換算で、数平均分子量 $M_n = 22800$ 、重量平均分子量 $M_w =$

189600であった。ポリイミド樹脂（PI-4）のT_gは120℃であった。また、樹脂分25質量%でNMPに溶解させた樹脂溶液の25℃における粘度は420ポイズであった。

[0119] [接着剤組成物（ワニス）の調製]

上記で得たポリイミド樹脂（PI-1）～（PI-4）を用いて、表1及び表2に示す各実施例及び比較例の組成比（単位：質量部）で各成分を配合して、接着剤層形成用のワニスを得た。

[0120] なお、表1及び表2中の各成分の記号は下記のものを意味する。

<ポリイミド樹脂以外の熱可塑性樹脂>

「PVB-1」：クラレ株式会社製、ポリビニルブチラル樹脂（SB-45M，T_g：76℃，重量平均分子量：82000，樹脂分25質量%でNMPに溶解させた樹脂溶液の25℃における溶液粘度：180ポイズ）

「PVB-2」：ソルーシア株式会社製、ポリビニルブチラル樹脂（Butvar-72，T_g：75℃，重量平均分子量：210000，樹脂分25質量%でNMPに溶解させた樹脂溶液の25℃における溶液粘度：>500ポイズ）

「ZX-1395」：東都化成株式会社製、フェノキシ樹脂（T_g：68℃，重量平均分子量：88000，樹脂分25質量%でNMPに溶解させた樹脂溶液の25℃における溶液粘度：3ポイズ）

<反応性可塑剤>

「RE-810NM」：日本化薬株式会社製、ジアリルビスフェノールAジグリシジルエーテル（性状：液状）

「UG-4010」：東亜合成株式会社製、エポキシ基含有無溶剤型液状アクリルポリマー（ARUFON，T_g：-57℃，重量平均分子量：2900）

「MEH-8010」：明和化成株式会社製、一部アリル基変性フェノールノボラック樹脂（性状：液状）

「N730」：DIC株式会社製、フェノールノボラック型液状エポキシ樹

脂（N-730-S）

「DA-MGIC」：四国化成工業株式会社製、ジアリルモノグリシジルイソシアヌル酸（性状：固体状，融点：40℃）

＜スチリル基を有する化合物＞

「OPE-2St」：三菱ガス化学株式会社製、2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチルビフェニル-4, 4'-ジオール・2, 6-ジメチルフェノール重縮合物と、クロロメチルスチレンとの反応生成物（数平均分子量：1200）

「フォレットSCS」：綜研化学株式会社製、スチリル基含有アクリルポリマー（T_g：70℃，重量平均分子量：15000）

＜マレイミド基を有する化合物＞

「BMI-1」：東京化成株式会社製、4, 4'-ビスマレイミドジフェニルメタン

「BMI-2」：ケイ・アイ化成株式会社製、2, 2'-ビス-[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン（BMI-80）

＜25℃、1atmで固体状のエポキシ樹脂＞

「ESC N-195」：住友化学株式会社製、クレゾールノボラック型固体状エポキシ樹脂（エポキシ当量：200）

＜エポキシ樹脂用硬化剤＞

「HP-850N」：日立化成株式会社製、フェノールノボラック樹脂（OH当量：106，性状：固体状）

＜エポキシ樹脂用硬化促進剤＞

「TPPK」：東京化成株式会社製、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボラート

＜フィラー＞

「HP-P1」：水島合金鉄株式会社製、窒化ホウ素フィラー

＜溶媒＞

「NMP」：関東化学株式会社製、N-メチル-2-ピロリドン

[0121] [接着シートの作製]

得られたワニス、乾燥後の膜厚が $40\mu\text{m} \pm 5\mu\text{m}$ となるように、それぞれ支持フィルム上に塗布した。支持フィルムとして二軸延伸ポリプロピレン（OPP）フィルム（厚さ $60\mu\text{m}$ ）を用いた。塗布されたワニスをオーブン中にて 80°C で30分間、続いて、 120°C で30分間加熱することにより乾燥して、支持フィルム及び該支持フィルム上に形成されたフィルム状の接着剤層を有する接着シートを得た。

[0122] [薄膜形成性の評価]

上記条件で得られた接着シートについて、以下の基準により成膜性を評価した。下記基準で成膜性の評価がAであるとき、薄膜形成性が優れることを意味する。

A：フィルム状の接着剤層が支持基材上でハジキがなく塗工可能であり、得られた接着シートから支持基材を剥離可能であり、且つ支持基材剥離後の接着剤層のひび割れがない

C：支持基材上でフィルム状の接着剤層のハジキがある、又は得られた接着シートから支持基材を剥離時に、接着剤層のひび割れが発生（脆い）する

[0123] [低温貼付性の評価]

実施例及び比較例で得られた各接着シートから、幅 10mm 、長さ 40mm の試験片を切り出した。この試験片を、支持台上に載せたシリコンウェハ（6インチ径、厚さ $400\mu\text{m}$ ）の裏面（支持台と反対側の面）に、接着剤層がシリコンウェハ側になる向きで積層した。積層は、ロール（温度 100°C 、線圧 4kgf/cm 、送り速度 0.5m/分 ）で加圧する方法により行った。

[0124] このようにして準備したサンプルについて、レオメータ（株式会社東洋精機製作所製、「ストログラフE-S」（商品名））を用いて常温で 90° ピール試験を行って、接着剤層—シリコンウェハ間のピール強度を測定した。測定結果から、以下の基準により低温貼付性を評価した。

A：ピール強度が 2N/cm 以上

C：ピール強度が 2 N/cm 未満

[0125] [フロー量の測定]

各実施例及び各比較例で得られた、厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ のOPP基材上に $40\text{ }\mu\text{m}$ 厚にBステージ状態のフィルム状の接着剤層を形成させた接着シートを、 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ サイズに切断して試験片とした。この試験片を、2枚のスライドガラス（松浪硝子工業株式会社製、 $76\text{ mm}\times 26\text{ mm}\times 1.0\sim 1.2\text{ mm}$ 厚）の間に挟み、 120°C の熱盤上で全体に 100 kgf/cm^2 の荷重を加えながら15秒間加熱圧着した。加熱圧着後の上記OPP基材の四辺からのフィルム状接着剤のはみ出し量をそれぞれ光学顕微鏡で計測し、それらの平均値をフロー量とした。なお、Bステージとは、接着剤層形成用ワニス OPP 基材上に塗工後、オープン中にて 80°C で30分間、続いて 120°C で30分間の条件で加熱した後の状態のことである。このフロー量の値が大きいほど、Bステージでの熱流動性に優れ、被着体表面の凹凸に対する充填性（埋め込み性）に優れている。

[0126] [260°C ピール強度の測定]

実施例及び比較例で得られた各接着シートの接着剤層（ $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 40\text{ }\mu\text{m}$ 厚）を、42アロイリードフレームと、突起部を有するシリコンチップ（ $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 400\text{ }\mu\text{m}$ 厚）との間に介在させ、その状態で加熱圧着した。加熱温度は実施例1～5、実施例7、比較例1～3、及び比較例6では 150°C 、実施例6、及び比較例4、5では 180°C に設定した。加圧は荷重： 1 kgf/chip 、時間：5秒間の条件で行った。加熱圧着後、オープン中で 150°C で1時間、又は 180°C で5時間加熱して接着剤層を硬化させて、ピール強度測定用のサンプルとしての積層体を得た。

[0127] 図8に示す接着力評価装置を用いて 260°C ピール強度を測定した。図8に示す接着力評価装置300は、熱盤36とプッシュプルゲージ31とを有する。プッシュプルゲージ31に取り付けられたロッドの先端に、取手32が支点33の周りで角度可変に設けられている。

[0128] 260°C に加熱された熱盤36上に、シリコンウェハ9と42アロイリー

ドフレーム 35 とが硬化した接着剤層 8 を介して接着された積層体を、42 アロイリードフレーム 35 が熱盤 36 側になる向きで載置し、サンプルを 20 秒間加熱した。次いで、シリコンウェハ 9 の突起部に取手 32 を引っ掛けた状態で、取手 32 を 0.5 mm/秒でサンプルの主面に平行な向きで移動させ、そのときのシリコンウェハ 9 の剥離応力をプッシュプルゲージ 31 で測定した。測定された剥離応力を 260℃ピール強度とした。このピール強度が大きいほど、耐リフロー性に優れ、半導体装置の信頼性を高度に満足することができる。また、150℃等、より低温の加熱条件で得られるサンプルにおいてピール強度が大きいことは、ワイヤボンド等の組立工程で受ける熱履歴での硬化性に優れることを意味する。

[0129] 上述の条件で加熱圧着したサンプルを、オープン中にて 180℃で 5 時間の条件で接着剤層を加熱硬化し、その後、85℃、85%RH の恒温恒湿槽中に 48 時間放置した。かかる吸湿処理を施した後のサンプルを用いて、上記と同様の方法で吸湿後の 260℃ピール強度を測定した。

[0130] 表 1 及び表 2 に示した結果から明らかなように、実施例の接着剤組成物は、低温貼付性に優れ、且つ加熱硬化後及び吸湿後の 260℃ピール強度が十分に高いことが確認された。

[0131] [貯蔵弾性率の測定]

接着剤層形成用ワニス を OPP 基材上に塗布後、オープン中にて 80℃で 30 分間、続いて 120℃で 30 分間の条件で加熱した後、OPP 基材を剥離してフィルム状の接着剤層を得た。得られたフィルム状の接着剤層を、2 枚の額縁状鉄フレームの間に挟み、オープン中にて 180℃で 5 時間の条件で接着剤層を加熱硬化した。加熱硬化後のフィルム状の接着剤層を 35 mm × 10 mm サイズに切断した試験片に対し、レオメトリックス株式会社の粘弾性アナライザー（商品名：RSA-2、昇温速度：5℃/分、周波数：1 Hz、測定温度：-150～300℃、モード：引張モード）を用いた試験を行い、加熱硬化後の接着剤層の 150℃、及び 260℃における貯蔵弾性率を見積もった。これらの温度での弾性率が高いということは、極薄チップ

を使用したワイヤボンド時の超音波効率が高く、またワイヤボンド時の衝撃でのチップ破壊を抑制できる可能性が高くなる。また、得られた半導体装置の耐リフロー性向上に寄与できる。

[0132] [表1]

成分		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
(A) 熱可塑性樹脂	PI-1	100	100	100	100	—	—	—
	PI-2	—	—	—	—	100	—	—
	PI-3	—	—	—	—	—	100	—
	PVB-1	—	—	—	—	—	—	100
(B1) 反応性可塑剤	RE-810NM	40	—	—	—	40	40	40
	UG-4010	—	40	—	—	—	—	—
	MEH-8010	—	—	40	—	—	—	—
	N-730	—	—	—	40	—	—	—
	DA-MGIC	—	—	—	40	—	—	—
(B2) スチリル基を有する化合物	OPE-2St	—	—	—	—	—	40	—
	フォレットSCS	40	40	40	40	40	—	40
(B3) マレイミド基を有する化合物	BMI-1	40	40	40	40	40	—	—
	BMI-2	—	—	—	—	—	40	40
(B4) エポキシ樹脂	ESCN195	—	40	40	—	—	—	—
エポキシ樹脂 硬化促進剤	TPPK	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(C)フィラー	HP-P1	22.0	26.0	26.0	26.0	22.0	22.0	22.0
溶剤	NMP	270	320	320	320	515	660	515
成膜性		A	A	A	A	A	A	A
低温貼付性		A	A	A	A	A	A	A
フロー量 (μm)	120℃	1700	1300	1400	2000	1100	1000	1000
260℃ピール強度 (N/chip)	150℃1時間 硬化	20.0	30.0	25.0	10.0	30.0	25.0	10.0
	180℃5時間 硬化	30.0	30.0	35.0	25.0	35.0	35.0	20.0
	吸湿後	20.0	26.0	20.0	15.0	30.0	25.0	10.0
貯蔵弾性率 (MPa)	150℃	70	40	140	45	120	210	20
	260℃	25	25	30	15	45	25	10

[0133]

[表2]

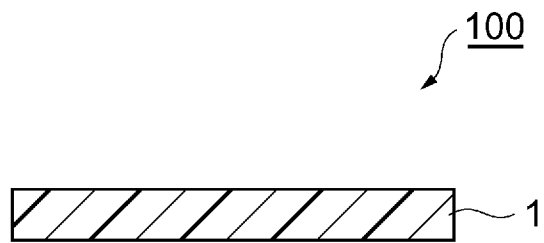
成分		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(A) 熱可塑性樹脂	PI-1	100	100	100	—	—	—
	PI-4	—	—	—	100	—	—
	PVB-2	—	—	—	—	100	—
	ZX-1395	—	—	—	—	—	100
(B1) 反応性可塑剤	RE-810NM	—	—	40	40	40	40
(B2) スチリル基を 有する化合物	OPE-2St	—	—	—	40	—	—
	フォレットSCS	—	40	—	—	40	40
(B3) マレイミド基を 有する化合物	BMI-1	—	40	40	—	—	40
	BMI-2	—	—	—	40	40	—
(B4) エポキシ樹脂	ESCN195	40	40	—	—	—	—
エポキシ樹脂 硬化剤	HP-850N	20	—	—	—	—	—
エポキシ樹脂 硬化促進剤	TPPK	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(C)フィラー	HP-P1	16.0	22.0	18.0	22.0	22.0	22.0
溶剤	NMP	195	270	220	880	880	270
成膜性		A	A	A	A	A	C
低温貼付性		A	A	A	C	C	A
フロー量 (μm)	120°C	200	80	2000	400	500	2200
260°Cピール強度 (N/chip)	150°C1時間 硬化	5.0	40.0	20.0	19.0	6.0	3.0
	180°C5時間 硬化	7.0	50.0	25.0	22.0	11.0	5.0
	吸湿後	3.0	40.0	20.0	18.0	8.0	2.0
貯蔵弾性率 (MPa)	150°C	0.7	70	8	150	25	0.1
	260°C	0.7	30	6	40	15	0.05

請求の範囲

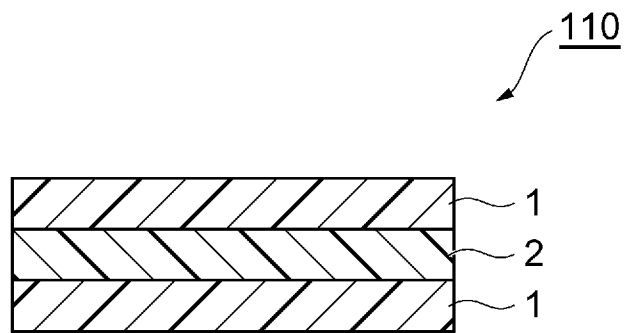
- [請求項1] (A) 重量平均分子量が10000～150000であり、且つ樹脂分が25質量%となるようにN-メチル-2-ピロリドンに溶解させたときの25℃における粘度が5～300ポイズである熱可塑性樹脂と、(B) 熱硬化性成分と、を含有する接着剤組成物であって、
前記(B) 熱硬化性成分が、(B1) アリル基又はエポキシ基を有する反応性可塑剤、(B2) スチリル基を有する化合物、及び(B3) マレイミド基を有する化合物を含む、接着剤組成物。
- [請求項2] 前記(B1) アリル基又はエポキシ基を有する反応性可塑剤は、ジアリルビスフェノールAジグリシジルエーテル、又はアリル化ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの重縮合物を含む、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項3] 前記(B1) アリル基又はエポキシ基を有する反応性可塑剤は、エポキシ基含有液状アクリルポリマーを含む、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項4] 前記(B2) スチリル基を有する化合物は、側鎖にスチリル基を有するアクリルポリマーを含む、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項5] 前記(B) 熱硬化性成分は、(B4) 25℃、1atmで固体状のエポキシ樹脂をさらに含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
- [請求項6] 前記(A) 熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度が100℃以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
- [請求項7] 前記(A) 熱可塑性樹脂は、ポリイミド樹脂である、請求項1～6のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
- [請求項8] (C) フィラーをさらに含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
- [請求項9] 半導体素子固定用である、請求項1～8のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

- [請求項10] 請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の接着剤組成物がフィルム状に成形された接着剤層を備える、接着シート。
- [請求項11] 支持フィルムをさらに備え、該支持フィルム上に前記接着剤層が設けられている、請求項 10 に記載の接着シート。
- [請求項12] ダイシングシートをさらに備え、該ダイシングシート上に前記接着剤層が設けられている、請求項 10 に記載の接着シート。
- [請求項13] 前記ダイシングシートが、基材フィルム及び該基材フィルム上に設けられた粘着剤層を有し、該粘着剤層上に前記接着剤層が設けられている、請求項 12 に記載の接着シート。
- [請求項14] 1 又は 2 以上の半導体素子と支持部材とを備える半導体装置であって、
 前記半導体素子と前記支持部材、及び／又は前記半導体素子同士が、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の接着剤組成物により接着された半導体装置。

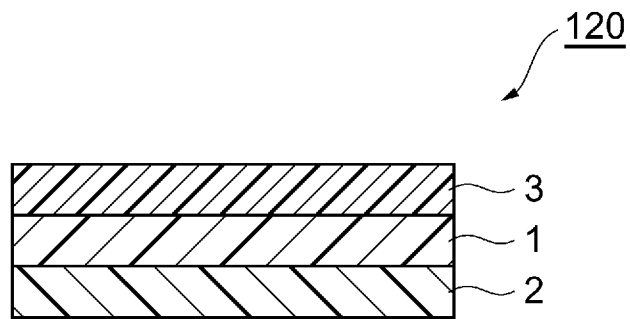
[図1]



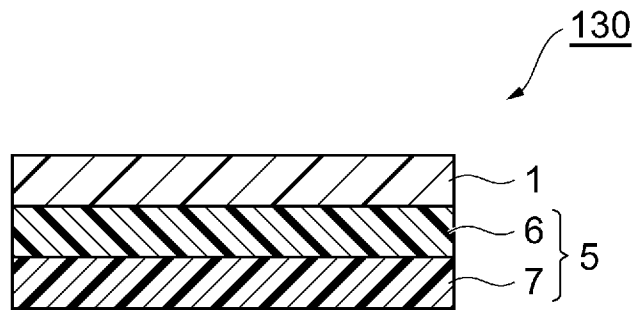
[図2]



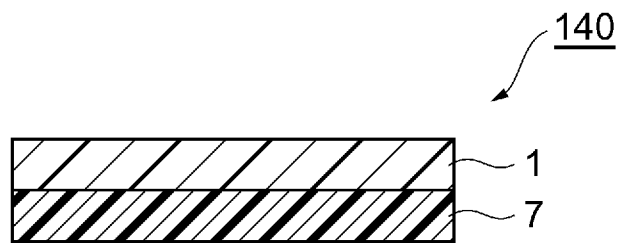
[図3]



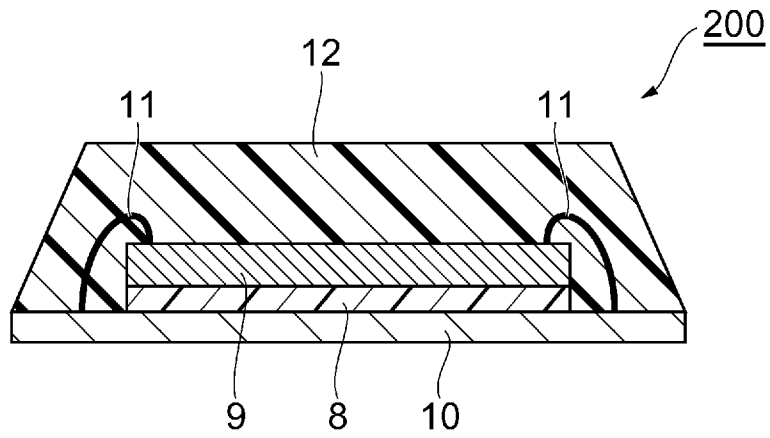
[図4]



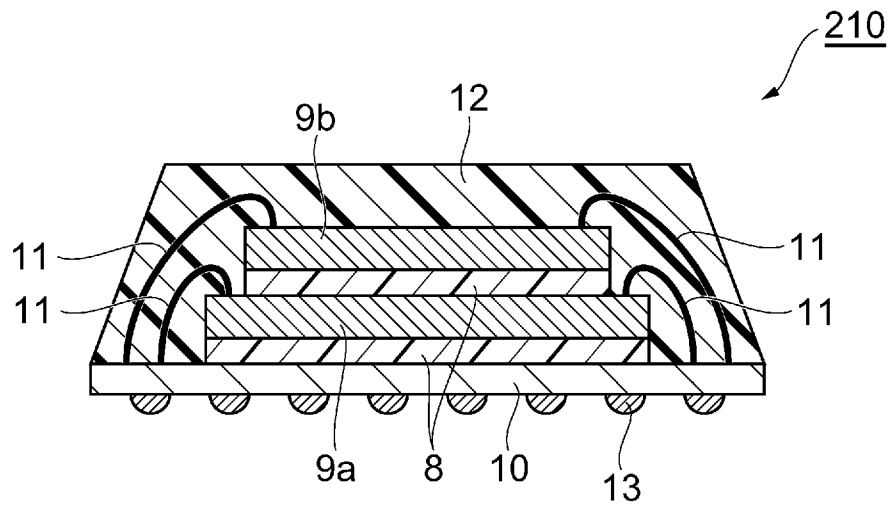
[図5]



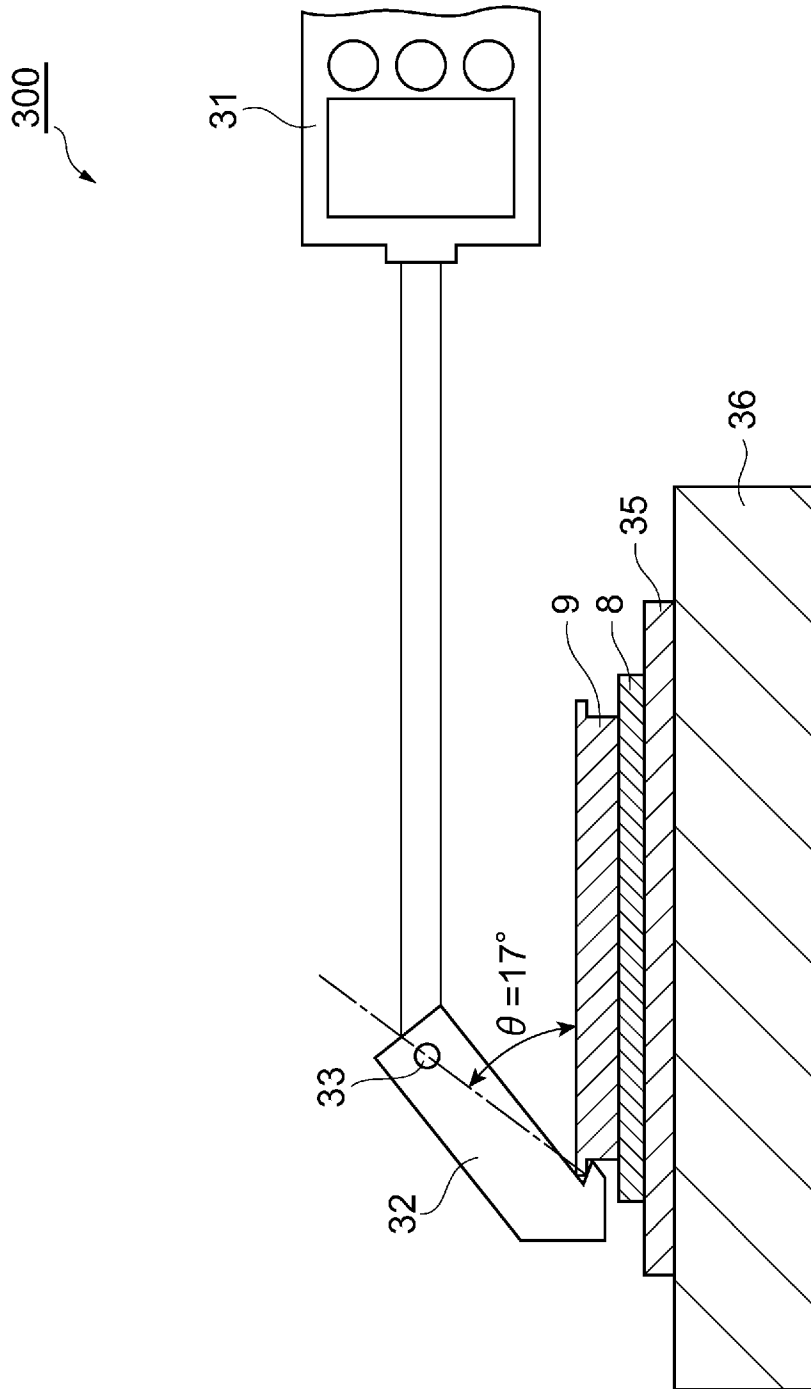
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058092

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J201/00(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i,
C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/08(2006.01)i,
C09J133/14(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C09J179/04(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)

C09J1/00-201/00, H01L21/301, H01L21/52

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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	WO 2010/016305 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 11 February 2010 (11.02.2010), claims; examples; paragraphs [0052], [0064] (Family: none)	1, 2, 5-14 3, 4
Y	JP 2008-195944 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), paragraph [0057] & WO 2001/60938 A1 & AU 200132298 A & JP 2001-302998 A & KR 2002-075426 A & US 2003/069331 A1 & CN 1400993 A	3
Y	JP 5-295265 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 09 November 1993 (09.11.1993), paragraph [0024] & EP 529166 A1	4

☒ 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
25 May, 2011 (25.05.11)Date of mailing of the international search report
07 June, 2011 (07.06.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058092

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-075866 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 24 March 2005 (24.03.2005), (Family: none)	1-14
A	JP 2007-262191 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), (Family: none)	1-14
A	JP 2004-168848 A (Gun Ei Chemical Industry Co., Ltd.), 17 June 2004 (17.06.2004), (Family: none)	1-14
A	JP 2004-087638 A (Hitachi, Ltd.), 18 March 2004 (18.03.2004), (Family: none)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058092

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

H01L21/301(2006.01)i, H01L21/52(2006.01)i

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09J201/00(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i,
C09J11/06(2006.01)i, C09J133/08(2006.01)i, C09J133/14(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i,
C09J179/04(2006.01)i, H01L21/301(2006.01)i, H01L21/52(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. C09J1/00-201/00, H01L21/301, H01L21/52

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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	WO 2010/016305 A1(日立化成工業株式会社) 2010.02.11	1, 2, 5-14
Y	請求の範囲, 実施例, [0052], [0064] (ファミリーなし)	3, 4
Y	JP 2008-195944 A (日立化成工業株式会社) 2008.08.28 【0057】 & WO 2001/60938 A1 & AU 200132298 A & JP 2001-302998 A & KR 2002-075426 A & US 2003/069331 A1 & CN 1400993 A	3
Y	JP 5-295265 A(株式会社日本触媒) 1993.11.09 【0024】 & EP 529166 A1	4
A	JP 2005-075866 A(株式会社巴川製紙所) 2005.03.24 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2007-262191 A(新日鐵化学株式会社) 2007.10.11 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2004-168848 A(群栄化学工業株式会社) 2004.06.17 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2004-087638 A(株式会社日立製作所) 2004.03.18 (ファミリーなし)	1-14

☐ 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

2 5 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 6 . 2 0 1 1

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)

小石 真弓

4 V

9 7 2 7

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