

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分  
 【発行日】平成 17 年 10 月 20 日 (2005.10.20)

【公開番号】特開 2003-113320 (P2003-113320A)  
 【公開日】平成 15 年 4 月 18 日 (2003.4.18)  
 【出願番号】特願 2002-183021 (P2002-183021)  
 【国際特許分類第 7 版】

C 0 8 L 101/00  
 B 3 2 B 15/08  
 C 0 8 K 3/00  
 C 0 9 J 7/02  
 C 0 9 J 11/04  
 C 0 9 J 201/00  
 H 0 1 L 21/60

【F I】

C 0 8 L 101/00  
 B 3 2 B 15/08 N  
 C 0 8 K 3/00  
 C 0 9 J 7/02 Z  
 C 0 9 J 11/04  
 C 0 9 J 201/00  
 H 0 1 L 21/60 3 1 1 W

【手続補正書】  
 【提出日】平成 17 年 6 月 13 日 (2005.6.13)  
 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 相以上の相分離構造と平均一次粒子径 0 . 1  $\mu$  m 以下の無機微粒子を含有する樹脂組成物であって、相分離構造が少なくともマトリックス相および分散相を有し、無機微粒子が、マトリックス相と分散相の界面に多く存在することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】

無機微粒子の含有量が 5 重量 % 以上 5 0 重量 % 以下である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

マトリックス相または分散相の少なくともいずれかの相が、鎖状の構造である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

マトリックス相の構成面積比が 5 0 以上 9 5 以下、分散相の構成面積比が 5 以上 5 0 以下である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

硬化後の 1 5 0 における弾性率が 2 5 M P a 以上である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

硬化後の 3 0 と 1 5 0 の弾性率の比率 ( 3 0 での弾性率 / 1 5 0 での弾性率 ) が 3 0 以下である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

有機絶縁フィルムの少なくとも片面に、請求項 1 記載の樹脂組成物を接着剤層として有する半導体装置用接着剤付きフィルム。

【請求項 8】

剥離可能な保護フィルム層を有する請求項 7 記載の半導体装置用接着剤付きフィルム。

【請求項 9】

請求項 7 記載の半導体装置用接着剤付きフィルムの接着剤層上に金属箔を積層した金属箔付き積層フィルム。

【請求項 10】

請求項 9 記載の金属箔付き積層フィルムを用いた半導体装置。

【請求項 11】

無機微粒子の平均一次粒子径が  $0.08 \mu\text{m}$  以下である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 12】

接着剤層が、熱可塑性樹脂および硬化剤を含有する請求項 7 記載の半導体装置用接着剤付きフィルム。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

【発明を解決するための手段】

すなわち本発明は、(1) 2 相以上の相分離構造と平均粒子径  $0.1 \mu\text{m}$  以下の無機微粒子を含有する樹脂組成物であって、相分離構造が少なくともマトリックス相および分散相を有し、無機微粒子が、マトリックス相と分散相の界面に多く存在することを特徴とする樹脂組成物であり、

(2) 無機微粒子の含有量が 5 重量 % 以上 50 重量 % 以下である上記 (1) 記載の樹脂組成物、

(3) マトリックス相または分散相の少なくともいずれかの相が、鎖状の構造である上記 (1) 記載の樹脂組成物、

(4) マトリックス相の構成面積比が 50 以上 95 以下、分散相の構成面積比が 5 以上 50 以下である上記 (1) 記載の樹脂組成物、

(5) 硬化後の 150 における弾性率が 25 MPa 以上である上記 (1) 記載の樹脂組成物、

(6) 硬化後の 30 と 150 の弾性率の比率 (30 での弾性率 / 150 での弾性率) が 30 以下である上記 (1) 記載の樹脂組成物、

(7) 有機絶縁フィルムの少なくとも片面に、上記 (1) 記載の樹脂組成物を接着剤層として有する半導体装置用接着剤付きフィルム、

(8) 前記接着剤付きフィルムが、剥離可能な保護フィルム層を有する上記 (7) 記載の半導体装置用接着剤付きフィルム、

(9) 上記 (7) 記載の半導体装置用接着剤付きフィルムの接着剤層上に金属箔を積層した金属箔付き積層フィルム、

(10) 上記 (9) 記載の金属箔付き積層フィルムを用いた半導体装置である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

実施例 5、参考例 1

実施例 4 の球状無機微粒子として平均一次粒子径  $20 \text{ nm}$  の “アエロジル” 90 G (日

本アエロジル（株）製）を用い表 1 の樹脂組成物および半導体用接着剤付きテープを作製した。それぞれの接着剤をTEM観察した結果、マトリックス相／分散相の構成面積比は70／30で無機微粒子はマトリックス相と分散相の界面に集中して存在し、分散相が無機微粒子により鎖状の高次構造を有していることが観察された。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0068】

#### 実施例 6

球状無機微粒子として平均一次粒子径16nmの“アエロジル”R972（日本アエロジル（株）製）を用い、表1に示した接着剤組成に変更した以外は実施例2と同様に行った。接着剤をTEM観察した結果、マトリックス相／分散相の構成面積比は65／35で無機微粒子はマトリックス相およびマトリックス相と分散相の界面に集中して存在し、分散相が無機微粒子により鎖状の高次構造を有していることが観察された。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

#### 実施例 7

球状無機微粒子として平均一次粒子径20nmの“アエロジル”90G（日本アエロジル（株）製）を用い、以下の組成のシリカスラリーを1kg調合した。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

#### 比較例 1

球状無機微粒子として平均一次粒子径40nmの“アエロジル”OX-50（日本アエロジル（株）製）を用い、以下の組成のシリカペーストを1kg調合した。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0077】

#### 実施例 8

##### 接着剤シートの作製

実施例1で作製したシリカスラリー含有接着剤溶液を、バーコーターでシリコン離型剤付きの厚さ38μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（藤森工業（株）製“フィルムバイナ”GT）に約50μmの乾燥厚さになるように塗布し、120℃で5分間乾燥し、本発明の半導体装置用接着シートを作製した。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0079】

## 比較例 2

実施例 1 の無機微粒子分散体を用いなかった以外は実施例 1 と同様に行った。接着剤を TEM 観察した結果、マトリックス相 / 分散相の構成面積比は 70 / 30 で分散相による高次構造は観察されず、独立した球状の分散相が散在していた（図 8）。

## 【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0080】

## 比較例 3

実施例 1 の球状無機微粒子として平均一次粒子径 0.2 ~ 0.3  $\mu\text{m}$  の“アドマファイン” SO-C1（アドマテックス（株）製）に変更した以外は実施例 1 と同様に行った。接着剤を TEM 観察した結果、マトリックス相 / 分散相の構成面積比は 70 / 30 で無機微粒子はマトリックス相に存在し、分散相の高次構造は観察されなかった。

## 【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0081】

## 比較例 4

実施例 2 の球状無機微粒子として平均一次粒子径 0.2 ~ 0.3  $\mu\text{m}$  の“アドマファイン” SO-C1（アドマテックス（株）製）に変更した以外は実施例 2 と同様に行った。

## 【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0082】

接着剤層に無機微粒子が入っていないもの（比較例 2）および無機微粒子の粒径の大きいもの（比較例 3、4）は分散相の高次構造は観察されず高温時の弾性率が小さく、熱線膨張係数が大きく、これに起因した耐リフロー性が悪かった。

## 【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0083】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	参考例1	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
参考例1のポリアミド樹脂(添加量[重量部])	45	45	50	45	45	45	50	45	45	45	45	45
HP4032(添加量[重量部])	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
シオウノールBKS-316(添加量[重量部])	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
シオウノールCKM-908(添加量[重量部])	5	5	—	5	5	5	—	5	5	5	5	5
無機微粒子(種類/添加量[重量部])	I 20	I 20	I 20	II 20	II 30	II 10	III 20	II 20	I 20	—	IV 20	IV 20
分散時間	1時間	3時間	3時間	3時間	3時間	3時間	3時間	3時間	3本ロール	—	1時間	3時間
接着強度[N/m]	1000	1000	1000	1000	900	1050	1000	1000	1000	1050	1000	1000
耐リフロー温度[°C]	270	270	270	280	280	270	290	280	270	230	235	235
150°Cにおける弾性率[MPa]	60	75	75	100	180	30	90	100	45	6	18	20
熱膨張係数[ppm/°C]	150	140	120	120	100	130	120	80	120	180	175	174

表1

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0085

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0085】

実施例 9

半導体用接着剤付きテープの作製

参考例 1 で示した熱可塑性樹脂であるポリアミド樹脂と硬化剤として“エピコート” 828（油化シェルエポキシ（株）製）および“ショウノール” BKS-316（昭和高分子（株）製）と無機微粒子として平均一次粒子径 40 nm の“アエロジル” OX-50（日本アエロジル（株）製）からなる原料を表 3、表 2、表 4 に示した接着剤組成となるようそれぞれ調合した。調合した原料を濃度 25 重量%となるようにメタノール/モノクロルベンゼン混合溶媒に 30 で攪拌した後、ボールミルを用いて分散混合して接着剤溶液を作製した。この接着剤をバーコータで、厚さ 25  $\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ（株）製“ルミラー”）に約 12  $\mu\text{m}$  の乾燥厚さとなるように塗布し、100、1分および160 で2分間の乾燥を行ない接着剤シートを作製した。さらに、得られた接着剤シートを厚さ 75  $\mu\text{m}$  のポリイミドフィルム（宇部興産（株）製“ユーピレックス” 75S）に120、0.1 MPa の条件でラミネートしてTAB用接着剤付きテープを作製した。作製したテープを用いて前記した評価方法で評価した結果を表 1 に示す。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0086】

実施例 10

実施例 9 の球状無機微粒子として平均一次粒子径 20 nm の“アエロジル” 90G（日本アエロジル（株）製）に変更した以外は実施例 9 と同様に行った。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0087】

実施例 11

実施例 9 の球状無機微粒子として平均一次粒子径 16 nm の“アエロジル” 130（日本アエロジル（株）製）に変更した以外は実施例 9 と同様に行った。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0088】

実施例 12

表 2 の球状無機微粒子として平均一次粒子径 16 nm の“アエロジル” R972（日本アエロジル（株）製）を用い、表 3 に示した接着剤組成に変更した以外は実施例 9 と同様に行った。

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 8 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 8 9 】

実施例 1 3

実施例 9 の球状無機微粒子として平均一次粒子径 1 3 n m の “ アエロジル ” 酸化アルミニウム C ( 日本アエロジル ( 株 ) 製 ) に変更した以外は実施例 9 と同様に行った。

【手続補正 1 8 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 9 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 9 0 】

実施例 1 4

表 4 の多面体無機微粒子として平均一次粒子径 3 1 n m の “ N a n o T e k ” Z n O ( シーアイ化成 ( 株 ) 製 ) を用い、表 3 に示した接着剤組成に変更した以外は実施例 9 と同様に行った。

【手続補正 1 9 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 9 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 9 1 】

比較例 5

実施例 9 の無機微粒子を用いなかった以外は実施例 9 と同様に行った。

【手続補正 2 0 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 9 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 9 2 】

比較例 6

実施例 9 の球状無機微粒子として平均一次粒子径 0 . 2 ~ 0 . 3  $\mu$  m の “ アドマファイ ” S O - C 1 ( アドマテックス ( 株 ) 製 ) に変更した以外は実施例 9 と同様に行った。

【手続補正 2 1 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 9 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 9 3 】

比較例 7

高温時の弾性率を向上させ、無機微粒子を含まない接着剤組成 ( 表 3 ) とした以外は実施例 9 と同様に行った。

【手続補正 2 2 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 9 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 9 4 】

【表 3】

表3

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例5	比較例6	比較例7
熱可塑性樹脂：参考例1のポリアミド樹脂 (添加量[重量%])	35	35	35	39	35	30	35	35	30
エポコート828(添加量[重量%])	10	10	10	13	10	10	10	10	20
シヨウノールBKS-316(添加量[重量%])	35	35	35	38	35	30	35	35	50
無機微粒子(種類／添加量[重量%])	I 20	II 20	V 20	III 10	VI 20	VII 30		IV 20	
150℃における弾性率[MPa]	44	67	70	60	25	40	10	15	60
30℃弾性率／150℃弾性率比	22	10	13	10	40	30	50	50	40
反り[mm]	0.4	0.8	0.9	0.5	0.2	0.4	0.3	0.3	5.0
接着強度[N/m]	950	800	820	850	900	900	950	950	550
ワイヤーボンディングによる接合不良率 [%]	0	0	0	0	0	0	7	5	0
ACF接合による接合不良率[%]	0	0	0	0	1	0	10	10	0

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0096

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0096】

接着剤層に無機微粒子が入っていないもの（比較例5）および無機微粒子の粒径の大きいもの（比較例6）は高温時の弾性率が小さく、これに起因したワイヤーボンディングやACF接合ボンダーの接合不良率が高かった。無機微粒子を含まず高温時の弾性率を大きくしたもの（比較例7）は接着性が低下および反りが大きくなった。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の半導体装置用接着剤シートを用いたパターンテープの一態様

【図2】 本発明の半導体装置の一態様

【図3】 実施例1のTEM写真

【図4】 実施例2のTEM写真

【図5】 実施例4のTEM写真

【図6】 実施例7のTEM写真

【図7】 比較例1のTEM写真

【図8】 比較例2のTEM写真