

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5569126号  
(P5569126)

(45) 発行日 平成26年8月13日(2014.8.13)

(24) 登録日 平成26年7月4日(2014.7.4)

(51) Int. Cl.		F I
C09J 163/00	(2006.01)	C09J 163/00
C09J 179/08	(2006.01)	C09J 179/08
C09J 171/00	(2006.01)	C09J 171/00
C09J 11/04	(2006.01)	C09J 11/04
C09J 11/08	(2006.01)	C09J 11/08

請求項の数 12 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-102493 (P2010-102493)	(73) 特許権者	000004455 日立化成株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(22) 出願日	平成22年4月27日(2010.4.27)	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(65) 公開番号	特開2011-80033 (P2011-80033A)	(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(43) 公開日	平成23年4月21日(2011.4.21)	(72) 発明者	永井 朗 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内
審査請求日	平成22年4月27日(2010.4.27)	(72) 発明者	大久保 恵介 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2009-130907 (P2009-130907)	審査官	安藤 達也
(32) 優先日	平成21年5月29日(2009.5.29)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2009-208216 (P2009-208216)		
(32) 優先日	平成21年9月9日(2009.9.9)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物、接着剤シート及び半導体装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

相対向する回路部材間に介在させ、前記回路部材同士を接着するために用いられる接着剤組成物であって、

- (A) 重量平均分子量が2万～80万の熱可塑性樹脂と、
- (B) エポキシ樹脂と、
- (C) 潜在性硬化剤と、
- (D) 平均粒径が0.01～5μmの、コージェライト、フォルスライト、ムライト、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸アルミニウム、バリウム、シリカチタニア、シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナ及び炭酸カルシウムからなる群より選択される少なくとも一種を含む無機フィラーと、

- (E) 平均粒径が0.1～2μmの、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ブタジエンゴム、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリアレート、ポリメチルメタクリレート、アクリルゴム、ポリスチレン、NBR、SBR及びシリコン変性樹脂からなる群より選択される少なくとも一種を含む有機微粒子からなる耐衝撃緩和剤と、  
を含み、

前記熱可塑性樹脂、前記エポキシ樹脂及び前記潜在性硬化剤の総含有量100質量部に対して、

- 前記無機フィラーの含有量が50～150質量部であり、
- 前記耐衝撃緩和剤の含有量が5～30質量部であり、且つ、

前記無機フィラー及び前記耐衝撃緩和剤の含有量の合計が65～165質量部である、  
接着剤組成物。

【請求項2】

前記熱可塑性樹脂が、ポリイミド樹脂又はフェノキシ樹脂である、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項3】

前記熱可塑性樹脂の含有量が、前記熱可塑性樹脂、前記エポキシ樹脂及び前記潜在性硬化剤の総含有量100質量部に対して、10～50質量部である、請求項1又は2に記載の接着剤組成物。

【請求項4】

前記エポキシ樹脂の含有量が、前記熱可塑性樹脂、前記エポキシ樹脂及び前記潜在性硬化剤の総含有量100質量部に対して5～88質量部である、請求項1～3のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項5】

前記潜在性硬化剤が、フェノール系、イミダゾール系、ヒドラジド系、チオール系、ベンゾオキサジン、三フッ化ホウ素-アミン錯体、スルホニウム塩、アミンイミド、ポリアミンの塩、ジシアンジアミド及び有機過酸化物系の硬化剤から選択される、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】

前記潜在性硬化剤が、マイクロカプセル型潜在性硬化剤である、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】

前記潜在性硬化剤の含有量が、前記熱可塑性樹脂、前記エポキシ樹脂及び前記潜在性硬化剤の総含有量100質量部に対して2～45質量部である、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】

前記有機微粒子が、コアシェル型の有機微粒子である、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】

支持基材と、該支持基材上に設けられ、請求項1～8のいずれか一項に記載の接着剤組成物からなる接着剤層と、を備える、接着剤シート。

【請求項10】

前記支持基材が、プラスチックフィルムと該プラスチックフィルム上に設けられた粘着剤層とを備え、前記接着剤層が前記粘着剤層上に設けられている、請求項9に記載の接着剤シート。

【請求項11】

前記接着剤層を相対向する回路部材間に介在させ、前記回路部材同士を接着するために用いられる、請求項9又は10に記載の接着剤シート。

【請求項12】

主面の一方に複数の回路電極を有する半導体ウエハを準備し、該半導体ウエハの前記回路電極が設けられている側に、請求項1～8のいずれか一項に記載の接着剤組成物からなる接着剤層を設ける工程と、

前記半導体ウエハの前記回路電極が設けられている側とは反対側を研削して前記半導体ウエハを薄化する工程と、

前記薄化した半導体ウエハ及び前記接着剤層をダイシングしてフィルム状接着剤付半導体素子に個片化する工程と、

前記フィルム状接着剤付半導体素子の前記回路電極を半導体素子搭載用支持部材の回路電極に接合する工程と、

を備える、半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、接着剤組成物、接着剤シート及び半導体装置の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電子機器の小型化、薄型化に伴い、回路部材に形成された回路の高密度化が進展し、隣接する電極との間隔や電極の幅が非常に狭くなる傾向がある。これに伴い、半導体パッケージの薄型化や小型化に対する要求も高まっている。そのため、半導体チップ実装方式として、金属ワイヤを用いて接続する従来のワイヤーボンディング方式に代えて、チップ電極上にバンパと呼ばれる突起電極を形成し、基板電極とチップ電極とをバンパを介して直接接続するフリップチップ接続方式が注目されている。

10

## 【0003】

フリップチップ接続方式としては、ハンダバンパを用いる方式、金バンパと導電性接着剤を用いる方式、熱圧着方式、超音波方式などが知られている。これらの方式では、チップと基板との熱膨張係数差に由来する熱ストレスが接続部分に集中して接続信頼性が低下するという問題がある。このような接続信頼性の低下を防止するために、一般に、チップと基板の間隙を充填するアンダーフィルが樹脂により形成される。アンダーフィルへの分散により熱ストレスが緩和されるため、接続信頼性を向上させることが可能である。

## 【0004】

アンダーフィルを形成する方法としては、一般に、チップと基板とを接続した後に液状樹脂をチップと基板との間隙に注入する方法が知られている（特許文献1参照）。また、異方導電性接着フィルム（以下ACFと称する）や、非導電性接着フィルム（以下NCFと称する）等のフィルム状樹脂を用いてチップと基板とを接続する工程において、アンダーフィル形成も完了させる方法も知られている（特許文献2参照）。

20

## 【0005】

一方、近年ではさらなる高機能化、高速動作を可能とするものとしてチップ間を最短距離で接続する3次元実装技術であるシリコン貫通電極（TSV：Through Silicon Via）が注目されている（非特許文献1参照）。この結果、半導体ウエハの厚さはできるだけ薄く、かつ機械的強度が低下しないことが要求されてきている。

## 【0006】

そして、半導体装置の更なる薄型化の要求に伴い、半導体ウエハをより薄くするために、ウエハの裏面を研削する、いわゆるバックグラインドが行われており、半導体装置の製造工程は煩雑になっている。そこで、工程の簡略化に適した方法としてバックグラインド時に半導体ウエハを保持する機能とアンダーフィル機能を兼ね備える樹脂の提案がなされてきている（特許文献3、4参照）。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献1】特開2000-100862号公報

【特許文献2】特開2003-142529号公報

【特許文献3】特開2001-332520号公報

【特許文献4】特開2005-028734号公報

40

## 【非特許文献】

## 【0008】

【非特許文献1】OKIテクニカルレビュー2007年10月/第211号VOL.74 No.3

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

しかしながら、半導体装置の薄膜化に伴って、接続部の空隙や端子間のピッチがより一

50

層狭くなってきており、接続時のフィルム状樹脂の流動不足による界面への濡れ不足やフィルム状樹脂の発泡によるボイドの発生等により、フィルム状樹脂のピッチ間への充填が不十分となり、接続信頼性を低下させることがある。そこで、回路部材の接続に用いられるフィルム状接着剤には、接続信頼性を確保する点から、圧着時にボイドが発生し難く優れた埋込性を有していることや、硬化後の接着力が十分に高いことが必要とされている。

**【0010】**

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、フィルム状にしたときの埋込性に十分に優れるとともに、接続信頼性に優れる半導体装置の作製を可能とする接着剤組成物、それを用いた接着剤シート、及び半導体装置の製造方法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】****【0011】**

上記課題を解決するため、本発明は、(A)熱可塑性樹脂と、(B)熱硬化性樹脂と、(C)潜在性硬化剤と、(D)無機フィラーと、(E)有機微粒子と、を含む、接着剤組成物を提供する。

**【0012】**

本発明の接着剤組成物によれば、上記(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分を含むことにより、接続時の埋込性に優れ、ボイドの発生を十分に低減でき、接続信頼性に優れたフィルム状接着剤を形成することができる。

**【0013】**

また、本発明の接着剤組成物において、上記(A)熱可塑性樹脂、上記(B)熱硬化性樹脂及び上記(C)潜在性硬化剤の総含有量を100質量部としたとき、上記(D)無機フィラーの含有量が50~150質量部であり、上記(E)有機微粒子の含有量が5~30質量部であり、且つ、上記(D)無機フィラー及び上記(E)有機微粒子の含有量の合計が65~165質量部であることが好ましい。このような接着剤組成物は、埋込性と接続信頼性に一層優れたフィルム状接着剤を形成することができる。

**【0014】**

本発明の接着剤組成物は、相対向する回路部材間に介在させ、上記回路部材同士を接着するために用いることができる。この場合、回路部材同士を熱圧着することにより、ボイド発生を抑制しつつ十分な接着力で接着することができる。これにより、接続信頼性に優れた接続体を得ることができる。回路部材としては、高密度化した回路を有する回路部材を使用でき、例えば、本発明の接着剤組成物は、シリコン貫通電極を備える回路部材を接続するために用いることができる。

**【0015】**

本発明の接着剤シートは、支持基材と、該支持基材上に設けられ、上記本発明の接着剤組成物からなる接着剤層とを備える。

**【0016】**

上記支持基材は、プラスチックフィルムと該プラスチックフィルム上に設けられた粘着剤層とを備え、上記接着剤層が粘着剤層上に設けられていることが好ましい。これにより、本発明の接着剤シートは、半導体ウエハのバックグラインド時に半導体ウエハを安定して保持することができる。

**【0017】**

また、本発明の接着剤シートは、相対向する回路部材間に介在させ、上記回路部材同士を接着するために用いることができる。この場合、回路部材同士を熱圧着することにより、ボイド発生を抑制しつつ十分な接着力で接着することができる。これにより、接続信頼性に優れた接続体を得ることができる。

**【0018】**

本発明はまた、主面の一方に複数の回路電極を有する半導体ウエハを準備し、該半導体ウエハの前記回路電極が設けられている側に、本発明の接着剤組成物からなる接着剤層を設ける工程と、上記半導体ウエハの前記回路電極が設けられている側とは反対側を研削して上記半導体ウエハを薄化する工程と、上記薄化した半導体ウエハ及び上記接着剤層をダ

10

20

30

40

50

イシングしてフィルム状接着剤付半導体素子に個片化する工程と、上記フィルム状接着剤付半導体素子の上記回路電極を半導体素子搭載用支持部材の回路電極にハンダ接合する工程とを備える、半導体装置の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、フィルム状にしたときの埋込性に十分に優れるとともに、接続信頼性に優れる半導体装置の作製を可能とする接着剤組成物及びそれを用いた接着剤シートを提供することができる。また、本発明の半導体装置の製造方法によれば、接続信頼性に優れた半導体装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明に係る回路部材接続用接着剤シートの好適な一実施形態を示す模式断面図である。

【図2】本発明に係る回路部材接続用接着剤シートの好適な一実施形態を示す模式断面図である。

【図3】本発明に係る半導体装置の製造方法の一実施形態を説明するための模式断面図である。

【図4】本発明に係る半導体装置の製造方法の一実施形態を説明するための模式断面図である。

【図5】本発明に係る半導体装置の製造方法の一実施形態を説明するための模式断面図である。

【図6】本発明に係る半導体装置の製造方法の一実施形態を説明するための模式断面図である。

【図7】本発明に係る半導体装置の製造方法の一実施形態を説明するための模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明に係る接着剤組成物、接着剤シート及び半導体装置の製造方法の好適な実施形態について以下に説明する。

【0022】

本発明に係る接着剤シートは、回路部材接続用として用いることができる。図1は、本発明に係る回路部材接続用接着剤シートの好適な一実施形態を示す模式断面図である。図1に示す回路部材接続用接着剤シート10は、支持基材3と、該支持基材3上に設けられ、本発明の接着剤組成物からなる接着剤層2と、接着剤層2を被覆する保護フィルム1とを備えている。

【0023】

まず、本実施形態に係る接着剤層2を構成する接着剤組成物について説明する。

【0024】

本実施形態に係る接着剤組成物は、(A)熱可塑性樹脂と、(B)熱硬化性樹脂と、(C)潜在性硬化剤と、(D)無機フィラーと、(E)有機微粒子と、を含む。

【0025】

(A)熱可塑性樹脂(以下、「(A)成分」と称する。)としては、ポリエステル樹脂、ポリアーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリヒドロキシポリアーテル樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ブタジエン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、スチレン・ブタジエン共重合体、アクリル酸共重合体が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0026】

(A)成分は、接着剤組成物のフィルム形成性を良好にすることができる。フィルム形

10

20

30

40

50

成性とは、液状の接着剤組成物を固形化し、フィルム状とした場合に、容易に裂けたり、割れたり、べたついたりしない機械特性を示すものである。通常の状態（例えば、常温）でフィルムとしての取扱いが容易であると、フィルム形成性が良好であるといえる。上述した熱可塑性樹脂の中でも、耐熱性及び機械強度に優れることから、ポリイミド樹脂やフェノキシ樹脂を使用することが好ましい。

**【 0 0 2 7 】**

（ A ）成分の重量平均分子量は2万～80万であることが好ましく、3万～50万であることがより好ましく、4万～10万であることが更に好ましく、4万～8万であることが特に好ましい。重量平均分子量がこの範囲にあると、シート状又はフィルム状とした接着剤層2の強度、可とう性を良好にバランスさせることが容易となるとともに接着剤層2のフロー性が良好となるため、配線の回路充填性（埋込性）を十分確保できる。なお、本明細書において、重量平均分子量とは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算した値を示す。

10

**【 0 0 2 8 】**

また、フィルム形成性を維持しつつ、硬化前の接着剤層2に粘接着性を付与する観点から、（ A ）成分のガラス転移温度は、20～170 であることが好ましく、25～120 がより好ましい。（ A ）成分のガラス転移温度が20 未満では室温でのフィルム形成性が低下し、バックグラインド工程での半導体ウエハの加工中に接着剤層2が変形し易くなる傾向があり、170 を超えると接着剤層2を半導体ウエハに貼り付ける際の貼付温度が170 よりも高温にする必要が生じるため、（ B ）成分の熱硬化反応が進行し、接着剤層2の流動性が低下して接続不良が発生し易くなる傾向がある。

20

**【 0 0 2 9 】**

（ A ）成分の含有量は、（ A ）、（ B ）及び（ C ）成分の合計100質量部に対して、10～50質量部とすることが好ましく、15～50質量部とすることがより好ましく、20～40質量部とすることが更に好ましく、25～35質量部とすることが特に好ましい。（ A ）成分の含有量を上記範囲内とすることで、接着剤組成物のフィルム形成性が一層良好になり、熱圧着時に適度な流動性を示すようになり、パンプと回路電極との間の樹脂排除性が一層良好になる。具体的には、（ A ）成分の含有量が10質量部以上であると、フィルム形成性が一層良好となり、支持基材と保護フィルムの脇から接着剤組成物がはみ出したりする不良の発生が、より確実に防止される。また、（ A ）成分の含有量が50質量部以下であると、熱圧着時に適度な流動性を有するようになり、パンプと回路電極との間の排除性が良好となり、接続不良の発生がより確実に防止される。

30

**【 0 0 3 0 】**

（ B ）熱硬化性樹脂（以下、「（ B ）成分」と称する。）としては、例えば、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアジン樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、シアノアクリレート樹脂、ポリイソシアネート樹脂、フラン樹脂、レゾルシノール樹脂、キシレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、シリコーン樹脂、シロキサン変性エポキシ樹脂及びシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用することができる。耐熱性及び接着性を向上する観点から、（ B ）成分として、エポキシ樹脂を含有することが好ましい。

40

**【 0 0 3 1 】**

上記エポキシ樹脂としては、硬化して接着作用を有するものであれば特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂ハンドブック（新保正樹編、日刊工業新聞社）等に記載されるエポキシ樹脂を広く使用することができる。具体的には、例えば、ビスフェノールA型エポキシなどの二官能エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂を使用することができる。また、多官能エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、複素環含有エポキシ樹脂又は脂環式エポキシ樹脂など、一般に知られているものを適用することができる。

50

## 【0032】

(B)成分の含有量は、(A)、(B)及び(C)成分の合計100質量部に対して、5~88質量部とすることが好ましく、20~50質量部とすることがより好ましく、20~40質量部とすることが更に好ましい。(B)成分の含有量を上記範囲内とすることで、硬化後の接着剤の耐熱性、接着性が優れるようになり、高信頼性が発現される。具体的には、(B)成分の含有量が5質量部以上であると、硬化物の凝集力が向上し、接続信頼性に一層優れるようになる。また、(B)成分の含有量が88質量部以下であると、硬化前のフィルム状態において、フィルム状形体が保持されやすく、取り扱い性に優れる。

## 【0033】

(C)潜在性硬化剤としては、例えば、フェノール系、イミダゾール系、ヒドラジド系、チオール系、ベンゾオキサジン、三フッ化ホウ素-アミン錯体、スルホニウム塩、アミンイミド、ポリアミンの塩、ジシアンジアミド及び有機過酸化物系の硬化剤を挙げることができる。可視時間を延長する観点から、これらの硬化剤を核とし高分子物質、無機物又は金属薄膜等で被覆してマイクロカプセル化したものを(C)成分として用いることが好ましい。

10

## 【0034】

マイクロカプセル型の潜在性硬化剤としては、ポリウレタン、ポリスチレン、ゼラチン及びポリイソシアネート等の高分子物質、ケイ酸カルシウムやゼオライト等の無機物、又はニッケルや銅等の金属薄膜の被膜により上記硬化剤からなる核が実質的に覆われているものが挙げられる。

20

## 【0035】

接着剤組成物が、半導体ウェハへの貼付、研削時の保護、ダイシング及び回路基板への接続を備える、一連の半導体装置製造工程に適用される場合、長期間の常温環境下への暴露や、熱、湿度、光等の外的因子の影響を受けることが考えられる。そのため、接着剤組成物としては、上述の半導体装置製造工程における外的因子の影響に対する耐性に優れ、一連の工程にわたって十分に使用可能な特性を保持できることが好ましい。

## 【0036】

本実施形態に係る接着剤組成物は、上述のような外的因子の影響に対する耐性に優れるため、半導体装置製造における一連の工程にわたって、十分に使用可能な特性を保持することができる。そして、上記接着剤組成物は、(C)成分としてマイクロカプセル型潜在性硬化剤を用いることで、上述のような外的因子の影響に対する耐性に、一層優れるようになる。

30

## 【0037】

マイクロカプセル型潜在性硬化剤の平均粒径は、好ましくは10 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは5 $\mu\text{m}$ 以下であり、このようなマイクロカプセル型潜在性硬化剤は反応開始温度が一層均一であり、当該マイクロカプセル型潜在性硬化剤を含む接着剤組成物の硬化開始温度も均一となる。また、平均粒径が10 $\mu\text{m}$ より大きくなると、接着剤組成物を硬化してフィルム状に成形した際の表面平坦性が十分に得られない場合がある。なお、表面平坦性が十分でない、回路部材接続用として使用した際にピッチ間が十分に封止充填できないおそれがある。また、平均粒径の下限値は、1 $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。このようなマイクロカプセル型潜在性硬化剤は、フィルム形成時のワニスに使用される溶媒に対する耐溶剤性が高く、加熱加圧前の接着剤組成物の流動性を長時間維持することができる。これらのマイクロカプセル型潜在性硬化剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

## 【0038】

本実施形態に係る接着剤組成物における(C)成分の含有量は、(A)、(B)及び(C)成分の合計100質量部に対して、2~45質量部であることが好ましく、10~40質量部であることがより好ましく、20~40質量部であることが更に好ましい。(C)成分の含有量が2質量部未満では、硬化反応が進み難くなる傾向にあり、45質量部を超えると、接着剤組成物全量に占める硬化剤の割合が多くなりすぎるため相対的に熱硬化

50

性樹脂の割合が少なくなり、耐熱性や接着性などの特性を悪化させる傾向にある。

【0039】

本実施形態に係る接着剤組成物は(D)無機フィラーを含むことで、硬化後の接着剤層2の吸湿率及び線膨張係数を低減し、弾性率を高くすることができたため、作製される半導体装置の接続信頼性を向上することができる。また、(D)成分としては、接着剤層2における可視光の散乱を防止して可視光透過率を向上するために、可視光透過率を低減しない無機フィラーを選択することができる。可視光透過率の低下を抑制可能な(D)成分として、可視光の波長よりも細かい粒子径を有する無機フィラーを選択すること、あるいは、樹脂成分である(A)、(B)及び(C)成分からなる樹脂組成物(以下、場合により「樹脂組成物」という)の屈折率に近似の屈折率を有する無機フィラーを選択することが好ましい。

10

【0040】

可視光の波長よりも細かい粒子径を有する無機フィラーとしては、透明性を有するフィラーであれば特にフィラーの組成に制限はなく、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、係る無機フィラーの屈折率は、 $1.46\sim 1.7$ であることが好ましい。

【0041】

樹脂組成物の屈折率に近似の屈折率を有する無機フィラーとしては、(A)、(B)及び(C)成分からなる樹脂組成物を作製し屈折率を測定した後、該屈折率に近似の屈折率を有する無機フィラーを選定することができる。該無機フィラーとして、接着剤層2の半導体チップと回路基板との空隙への充填性の観点及び接続工程でのボイドの発生を抑制する観点から、微細なフィラーを用いることが好ましい。このような無機フィラーの平均粒径は、 $0.01\sim 5\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.3\sim 1\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満では、粒子の被表面積が大きくなり接着剤組成物の粘度が増加して、無機フィラーの充填し難くなる傾向にある。

20

【0042】

樹脂組成物の屈折率に近似の屈折率を有する無機フィラーの屈折率は、樹脂組成物の屈折率 $\pm 0.06$ の範囲であることが好ましい。例えば、樹脂組成物の屈折率が $1.60$ であった場合、屈折率が $1.54\sim 1.66$ である無機フィラーを好適に用いることができる。屈折率は、アッペ屈折計を用いナトリウムD線( $589\text{nm}$ )を光源として測定することができる。このような無機フィラーとしては、複合酸化物フィラー、複合水酸化物フィラー、硫酸バリウム及び粘度鉱物が挙げられ、具体的には、コージェライト、フォルスライト、ムライト、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸アルミニウム、バリウム又はシリカチタニアを使用することができる。また、シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナ、炭酸カルシウム等も使用することができる。

30

【0043】

なお、上述した2タイプの無機フィラーは組み合わせて用いてもよいし、同一タイプ内の無機フィラーの2種以上を組み合わせて用いてもよい。ただし、接着剤組成物の粘度増加を妨げないためには、可視光の波長よりも細かい粒子径を有する無機フィラーの添加量を、(A)成分、(B)成分及び(C)成分からなる樹脂組成物の全量基準で、 $10$ 質量%未満とすることが好ましい。

40

【0044】

また、(D)成分は、接着剤層2の弾性率を向上する観点から、線膨張係数が $0\sim 700$ の温度範囲で $7\times 10^{-6}/$ 以下であることが好ましく、 $3\times 10^{-6}/$ 以下であることがより好ましい。

【0045】

(D)成分の配合量は、樹脂成分である(A)、(B)及び(C)成分の合計 $100$ 質量部に対して、 $25\sim 200$ 質量部であることが好ましく、 $50\sim 150$ 質量部であることがより好ましく、 $75\sim 125$ 質量部であることが更に好ましい。(D)成分の配合量が

50



25質量部未満では接着剤組成物から形成される接着剤層の線膨張係数の増大と弾性率の低下を招くため、圧着後の半導体チップと基板との接続信頼性が低下し易く、さらに、接続時のボイド抑制効果も得られ難くなる。一方、(D)成分の配合量が200質量部を超えると、接着剤組成物の熔融粘度が増加し、半導体チップと接着剤層との界面又は回路基板と接着剤層との界面の濡れ性が低下することによって、剥離又は埋め込み不足によるボイドの残留が起き易くなる。

【0046】

(E)有機微粒子としては、例えば、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ブタジエンゴム、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリアリレート、ポリメチルメタクリレート、アクリルゴム、ポリスチレン、NBR、SBR、シリコン変性樹脂等を成分として含む共重合体が挙げられる。有機微粒子としては、分子量が100万以上の有機微粒子又は三次元架橋構造を有する有機微粒子が好ましい。このような有機微粒子は接着剤組成物への分散性が高い。また、このような有機微粒子を含む接着剤組成物は、接着性と硬化後の応力緩和性に一層優れる。なお、ここで「三次元架橋構造を有する」とは、ポリマー鎖が三次元網目構造を有していることを示し、このような構造を有する有機微粒子は、例えば、反応点を複数有するポリマーを当該反応点と結合しうる官能基を二つ以上有する架橋剤で処理することで得られる。分子量が100万以上の有機微粒子、三次元架橋構造を有する有機微粒子は、いずれも溶媒への溶解性が低いことが好ましい。溶媒への溶解性が低いこれらの有機微粒子は、上述の効果を一層顕著に得ることができる。また、上述の効果を一層顕著に得る観点からは、分子量が100万以上の有機微粒子及び三次元架橋構造を有する有機微粒子は、(メタ)アクリル酸アルキル-シリコン共重合体、シリコン-(メタ)アクリル共重合体又はこれらの複合体からなる有機微粒子であることが好ましい。また、特開2008-150573公報に記載されるようなポリアミック酸粒子、ポリイミド粒子等の有機微粒子も使用することができる。

【0047】

(E)成分として、コアシェル型の構造を有し、コア層とシェル層で組成が異なる有機微粒子を用いることもできる。コアシェル型の有機微粒子として、具体的には、シリコン-アクリルゴムをコアとしてアクリル樹脂をグラフトした粒子、アクリル共重合体をコアとしてアクリル樹脂をグラフトとした粒子等が挙げられる。また、WO2009/051067公報に記載されるようなコアシェル型シリコン微粒子や、WO2009/020005公報に記載されるような(メタ)アクリル酸アルキルエステル-ブタジエン-スチレン共重合体又は複合体、(メタ)アクリル酸アルキルエステル-シリコン共重合体又は複合体、シリコン-(メタ)アクリル酸共重合体又は複合体等の有機微粒子や、特開2002-256037公報に記載されるようなコアシェル構造重合体粒子や、特開2004-18803に記載されるようなコアシェル構造のゴム粒子、なども使用することができる。これらのコアシェル型の有機微粒子は、1種を単独で用いてもよく、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0048】

(E)成分が、分子量が100万以上の有機微粒子又は三次元架橋構造を有する有機微粒子である場合、有機溶剤への溶解性が低いことから、粒子形状を維持したままで接着剤組成物中に配合することができる。そのため、硬化後の接着剤層中に有機微粒子が島状に分散し、接続体の強度が向上する。なお、(E)成分は、応力緩和性を有する耐衝撃緩和剤としての機能を有するものである。

【0049】

(E)成分は、平均粒径が0.1~2 $\mu$ mであることが好ましい。より好ましくは0.1~0.9 $\mu$ mである。(E)成分の平均粒径が0.1 $\mu$ m未満では接着剤組成物の熔融粘度が増加し、回路部材接続時にはんだがもちいられる場合に、そのはんだ濡れ性を妨げる傾向あり、2 $\mu$ mを超えると熔融粘度の低減効果が少なくなり、接続時にボイド抑制効果が得られ難い傾向にある。

【0050】

10

20

30

40

50

(E)成分は、接続時のボイド抑制と、接続後の応力緩和効果を接着剤層2に付与させるため、(A)、(B)及び(C)成分の合計100質量部に対して、5~30質量部であることが好ましい。(E)成分の配合量が5質量部未満では接続時のボイドを抑制する効果を奏し難くなると共に応力緩和効果も発現され難くなる傾向があり、30質量部を超えると流動性が低くなるためハンダ濡れ性が低下し残留ボイドの原因となると共に硬化物の弾性率が低くなりすぎて接続信頼性が低下する傾向にある。

#### 【0051】

ボイドを十分に抑制し、接続後の応力緩和効果に優れ、且つ、吸湿率及び線膨張係数を低減し弾性率を高くする観点から、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の総含有量100質量部に対して、(D)成分の含有量が50~150質量部であり、(E)成分の含有量が5~30質量部であり、且つ、(D)成分及び(E)成分の含有量の合計が65~165質量部であることが好ましい。また、(D)成分の含有量が50~130質量部であり、(E)成分の含有量が7~20質量部であり、且つ、(D)成分及び(E)成分の含有量の合計が65~132質量部であることがより好ましく、(D)成分の含有量が50~110質量部であり、(E)成分の含有量が10~20質量部であり、且つ、(D)成分及び(E)成分の含有量の合計が65~110質量部であることがさらに好ましい。

10

#### 【0052】

(D)成分の配合量が50質量部未満では接着剤組成物から形成される接着剤層のバルク強度が低く、耐熱試験での接続信頼性が低下する傾向にあり、(D)成分の配合量が150質量部より多い場合は接着剤組成物のチクソ性が高くなりすぎ、はく離不良が増加する傾向にある。また、(D)成分と(E)成分の含有量の合計が65質量部以上であるとボイドの抑制効果が一層向上するため好ましく、165質量部以下であると接着剤組成物が回路部材接続用として好適な流動性を維持し、界面の濡れ性が向上し、はく離不良抑制効果に一層優れるため好ましい。また、(D)成分と(E)成分の含有量の合計が165質量部より多いと、接続抵抗が悪化する傾向がある。

20

#### 【0053】

また、(E)成分の含有量は、(D)成分100質量部に対して、5~100質量部であると好ましく、5~60質量部であるとより好ましく、10~30質量部であるとさらに好ましい。(E)成分の含有量が、(D)成分100質量部に対して5質量部以上であると、接着剤組成物の変形性が良好となり、被着体界面でははく離不良抑制効果に優れる。また、100質量部より多いと、無機フィラーによる熱膨張抑制効果が得られなくなるため、接続信頼性が悪化する。一方、(D)成分が過剰に存在する場合、チクソ性が高くなりすぎるため、被着体界面への濡れが不十分となり、接続性が低下する。

30

#### 【0054】

本実施形態に係る接着剤組成物には、無機フィラーの表面を改質し異種材料間の界面結合を向上させ接着強度を増大するために、各種カップリング剤を添加することもできる。カップリング剤としては、例えば、シラン系、チタン系及びアルミニウム系のカップリング剤が挙げられ、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。

#### 【0055】

シラン系カップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシランが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

40

#### 【0056】

本実施形態に係る接着剤組成物には、イオン性不純物を吸着して、吸湿時の絶縁信頼性を向上するために、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銅害防止剤として知られる化合物、ジルコニ

50

ウム系、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が挙げられる。

【0057】

接着剤組成物は、半導体チップと回路基板とを接続した後の温度変化や、加熱吸湿による膨張等を抑制し、高接続信頼性を達成するため、硬化後の接着剤層2の40～100における線膨張係数が $60 \times 10^{-6} /$ 以下であることが好ましく、 $55 \times 10^{-6} /$ 以下であることがより好ましく、 $50 \times 10^{-6} /$ 以下であることが更に好ましい。硬化後の接着剤層2の線膨張係数が $60 \times 10^{-6} /$ を超えると、実装後の温度変化や加熱吸湿による膨張によって半導体チップの接続端子と回路基板の配線との間での電氣的接続が保持できなくなる場合がある。また、本発明の接着剤組成物に導電粒子を含有させて異方導電性接着フィルム(ACF)とすることができるが、導電粒子を含有させずに非導電性接着フィルム(NCF)とすることが好ましい。

10

【0058】

本実施形態に係る接着剤組成物から形成される接着剤層2は、250～10秒加熱した後、示差走査熱量測定(以下、「DSC」という)で測定される反応率が60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましい。また、回路部材接続用組成物シートを室温で14日間保管した後、DSCで測定される接着剤層2の反応率が10%未満であることが好ましい。これにより、本実施形態に係る接着剤組成物を用いることで、接続時の反応性に十分に優れ、かつ、保存安定性にも優れるフィルム状接着剤を得ることができる。

20

【0059】

接着剤層2は、未硬化時の可視光透過率が5%以上であることが好ましく、可視光透過率が8%以上であることがより好ましく、可視光透過率が10%以上であることが更に好ましい。可視光透過率が5%未満ではフリップチップボンダーでの認識マーク識別が行えなくなり、位置合わせ作業ができなくなる傾向がある。一方、可視光透過率の上限に関しては特に制限はない。

【0060】

可視光透過率は、日立製U-3310形分光光度計をもちいて測定することができる。例えば、膜厚50 $\mu\text{m}$ の帝人デュボン製PETフィルム(ピューレックス、555nm透過率86.03%)を基準物質としてベースライン補正測定を行った後、PETフィルムに25 $\mu\text{m}$ の厚みで接着剤層2を形成した後、400～800nmの可視光領域の透過率を測定する。フリップチップボンダーで使用されるハロゲン光源とライトガイドの波長相対強度において550～600nmが最も強いことから、本明細書においては555nmにおける透過率を用いて接着剤層2の透過率の比較を行っている。

30

【0061】

接着剤層2は、上述した本発明に係る接着剤組成物を溶剤に溶解若しくは分散してワニスとし、このワニスを保護フィルム(以下、場合により「第一のフィルム」という)1上に塗布し、加熱により溶剤を除去することによって形成することができる。その後、接着剤層2に支持基材3を常温～60℃で積層し、本発明の回路部材接続用接着剤シートを得ることができる。また、接着剤層2は、上記ワニスを支持基材3上に塗布し、加熱により溶剤を除去することによって形成することもできる。

40

【0062】

用いる溶剤は、特に限定されないが、接着剤層形成時の揮発性などを沸点から考慮して決めることが好ましい。具体的には、例えば、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン等の比較的低温の溶媒は接着剤層形成時に接着剤層の硬化が進みにくい点で好ましい。これらの溶媒は、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】

保護フィルム1としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロ

50

エチレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム等のプラスチックフィルムを用いることができる。剥離性の観点から、保護フィルム1として、ポリテトラフルオロエチレンフィルムのようなフッ素樹脂からなる表面エネルギーの低いフィルムを用いることも好ましい。

【0064】

保護フィルム1の剥離性を向上するために、保護フィルム1の接着剤層2を形成する面をシリコン系剥離剤、フッ素系剥離剤、長鎖アルキルアクリレート系剥離剤等の離型剤で処理することが好ましい。市販のものとして、例えば、帝人デュポンフィルム社製の「A-63」（離型処理剤：変性シリコン系）や、「A-31」（離型処理剤：Pt系シリコン系）を入手することができる。

10

【0065】

保護フィルム1は、厚みが10～100 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、10～75 $\mu\text{m}$ であることがより好ましく、25～50 $\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。この厚みが10 $\mu\text{m}$ 未満では塗工の際、保護フィルムが破れる傾向があり、100 $\mu\text{m}$ を超えると廉価性に劣る傾向がある。

【0066】

上記ワニス保護フィルム1（又は支持基材3）上に塗布する方法としては、ナイフコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、バーコート法、カーテンコート法等、一般に周知の方法が挙げられる。

【0067】

接着剤層2の厚みは、特に制限はないが、5～200 $\mu\text{m}$ が好ましく、7～150 $\mu\text{m}$ であることがより好ましく、10～100 $\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。厚みが5 $\mu\text{m}$ より小さいと、十分な接着力を確保するのが困難となり、回路基板の凸電極を埋められなくなる傾向があり、200 $\mu\text{m}$ より厚いと経済的でなくなる上に、半導体装置の小型化の要求に応えることが困難となる。

20

【0068】

支持基材3としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリビニルアセテートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリイミドフィルム等のプラスチックフィルムが挙げられる。また、支持基材3は、上記の材料から選ばれる2種以上が混合されたもの、又は、上記のフィルムが複層化されたものでもよい。

30

【0069】

支持基材3の厚みは、特に制限はないが、5～250 $\mu\text{m}$ が好ましい。厚みが5 $\mu\text{m}$ より薄いと、半導体ウエハの研削（バックグラインド）時に支持基材が切れる可能性があり、250 $\mu\text{m}$ より厚いと経済的でなくなるため好ましくない。

【0070】

支持基材3は、光透過性が高いことが好ましく、具体的には、500～800nmの波長域における最小光透過率が10%以上であることが好ましい。

【0071】

また、支持基材3として、上記プラスチックフィルム（以下、場合により「第二のフィルム」という）上に粘着剤層が積層されたものを用いることができる。

40

【0072】

図2は、本発明に係る回路部材接続用接着剤シートの好適な一実施形態を示す模式断面図である。図2に示す回路部材接続用接着剤シート11は、プラスチックフィルム3bと該プラスチックフィルム3b上に設けられた粘着剤層3aとを有する支持基材3と、該粘着剤層3a上に設けられ、本発明の接着剤組成物からなる接着剤層2と、接着剤層2を被覆する保護フィルム1とを備えている。

【0073】

第二のフィルム3bと粘着剤層3aとの密着性を向上させるために、第二のフィルムの

50

表面には、クロム酸処理、オゾン暴露、火炎暴露、高圧電撃暴露、イオン化放射線処理等の化学的又は物理的処理を施してもよい。

【0074】

粘着剤層3aは、室温で粘着力があり、被着体に対する必要な密着力を有することが好ましく、かつ、放射線等の高エネルギー線や熱によって硬化する（すなわち、粘着力を低下させる）特性を備えるものが好ましい。粘着剤層3aは、例えば、アクリル系樹脂、各種合成ゴム、天然ゴム、ポリイミド樹脂を用いて形成することができる。粘着剤層3aの厚みは、通常5～25μm程度である。

【0075】

上述した回路部材接続用接着剤シート10及び11は、相対向し接合される回路電極を有する回路部材と半導体素子との間又は半導体素子同士の間を介在させ、回路部材と半導体素子又は半導体素子同士を接着するために用いることができる。この場合、回路部材と半導体素子又は半導体素子同士を熱圧着することにより、ポイド発生を抑制しつつ十分な接着力で接着することができ、且つ、回路電極同士を良好に接合できる。これにより、接続信頼性に優れた接続体を得ることができる。また、回路部材接続用接着剤シート10及び11は、シリコン貫通電極を用いた積層技術における接着剤シートとして使用することもできる。

【0076】

次に、回路部材接続用接着剤シート10を用いて半導体装置を製造する方法について説明する。

【0077】

図3～図7は、本発明に係る半導体装置の製造方法の好適な一実施形態を説明するための模式断面図である。本実施形態に係る半導体装置の製造方法は、

(a) 主面の一方に複数の回路電極を有する半導体ウエハを準備し、該半導体ウエハの回路電極が設けられている側に、本実施形態に係る接着剤組成物からなる接着剤層を設ける工程と、

(b) 半導体ウエハの回路電極が設けられている側とは反対側を研削して半導体ウエハを薄化する工程と、

(c) 薄化した半導体ウエハ及び接着剤層をダイシングしてフィルム状接着剤付半導体素子に個片化する工程と、

(d) フィルム状接着剤付半導体素子の回路電極を半導体素子搭載用支持部材の回路電極に接合する工程と、

を備える。

【0078】

本実施形態における(a)工程では、上述の接着剤シート10の接着剤層2を半導体ウエハの回路電極が設けられている側に貼付けることにより、接着剤層が設けられる。また、本実施形態における(d)工程では、加熱によりハンダ接合が行われるとともに、半導体素子と半導体素子搭載用支持部材との間に介在するフィルム状接着剤の硬化も行われる。以下、図面を参照しながら、各工程について説明する。

【0079】

(a) 工程

まず、接着剤シート10を所定の装置に配置し、保護フィルム1を剥がす。続いて、主面の一方に複数の回路電極20を有する半導体ウエハAを準備し、半導体ウエハAの回路電極が設けられている側に接着剤層2を貼付け、支持基材3/接着剤層2/半導体ウエハAが積層された積層体を得る(図3を参照)。回路電極20には、ハンダ接合用のハンダが塗布されたバンプが設けられていてもよい。なお半導体素子搭載用支持部材の回路電極にハンダを設けることもできる。

【0080】

回路電極20としては、めっきや蒸着や金属ワイヤを用いて形成される金バンプ、銅バンプ、ニッケルバンプ等が挙げられる。また、樹脂によって形成された導電樹脂バンプや

10

20

30

40

50

樹脂をコアとし表面に金属を蒸着した樹脂コアバンプでもよい。突出した回路電極は単一の金属で構成されている必要はなく、金、銀、銅、ニッケル、インジウム、パラジウム、スズ、ビスマス等複数の金属成分を含んでいてもよいし、これらの金属層が積層された形をしていてもよい。

【 0 0 8 1 】

上記 ( a ) 工程において、支持基材 3 / 接着剤層 2 / 半導体ウエハ A が積層された積層体を得る方法としては、市販のフィルム貼付装置又はラミネータを使用することができる。半導体ウエハ A にボイドの巻き込み無く、接着剤層 2 を貼り付けるため、貼付装置には加熱機構及び加圧機構が備わっていることが望ましく、真空吸引機構が備わっていることはより望ましい。また、接着剤シート 1 0 の形状は、貼付装置で作業できる形状であればよく、ロール状又はシート状でもよく、半導体ウエハ A の外形に合わせて加工されたものであってもよい。

10

【 0 0 8 2 】

半導体ウエハ A と接着剤層 2 とのラミネートは接着剤層 2 が軟化する温度で行うことが好ましく、ラミネート温度は、40 ~ 80 が好ましく、50 ~ 80 がより好ましく、60 ~ 80 が更に好ましい。接着剤層 2 が軟化する温度未満でラミネートする場合、半導体ウエハ A の突出した回路電極 2 0 周辺への埋込不足が発生し、ボイドが巻き込まれた状態となり、ダイシング時の接着剤層の剥離、ピックアップ時の接着剤層の変形、位置合わせ時の認識マーク識別不良、さらにボイドによる接続信頼性の低下が生じ易くなる。

20

【 0 0 8 3 】

( b ) 工程

次に、図 4 に示されるように、半導体ウエハ A の回路電極 2 0 が設けられている側とは反対側をグラインダー 4 によって研削し、半導体ウエハを薄化する。半導体ウエハの厚みは、例えば、10 ~ 300  $\mu\text{m}$  とすることができる。半導体装置の小型化、薄型化の観点から、半導体ウエハの厚みを 20 ~ 100  $\mu\text{m}$  とすることが好ましい。

【 0 0 8 4 】

( b ) 工程において、半導体ウエハ A の研削は一般的なバックグラインド ( B / G ) 装置を用いて行うことができる。B / G 工程で半導体ウエハ A を厚みムラなく均一に研削するためには、( a ) 工程において接着剤層 2 をボイドの巻き込みなく均一に貼り付けることが好ましい。

30

【 0 0 8 5 】

( c ) 工程

次に、図 5 ( a ) に示されるように、積層体の半導体ウエハ A にダイシングテープ 5 を貼付け、これを所定の装置に配置して支持基材 3 を剥がす。このとき、支持基材 3 が粘着剤層 3 a を備えており、粘着剤層 3 a が放射線硬化性である場合には、支持基材 3 側から放射線を照射することにより、粘着剤層 3 a を硬化させ接着剤層 2 と支持基材 3 との間の接着力を低下させることができる。ここで、使用される放射線としては、例えば、紫外線、電子線、赤外線等が挙げられる。これにより支持基材 3 を容易に剥がすことができる。支持基材 3 の剥離後、図 5 ( b ) に示されるように、半導体ウエハ A 及び接着剤層 2 をダイシングソウ 6 によりダイシングする。こうして、半導体ウエハ A は複数の半導体素子 A ' に分割され、接着剤層 2 は複数のフィルム状接着剤 2 a に分割される。

40

【 0 0 8 6 】

次に、図 6 に示されるように、ダイシングテープ 5 をエキスパンド ( 拡張 ) することにより、上記ダイシングにより得られた各半導体素子 A ' を互いに離間させつつ、ダイシングテープ 5 側からニードルで突き上げられた半導体素子 A ' 及びフィルム状接着剤 2 a からなるフィルム状接着剤付半導体素子 1 2 を吸引コレット 7 で吸引してピックアップする。フィルム状接着剤付半導体素子 1 2 は、トレー詰めして回収もよく、そのままフリップチップボンダーで回路基板に実装してもよい。

【 0 0 8 7 】

( c ) 工程において、研削された半導体ウエハ A にダイシングテープ 5 を貼り合わせる

50

作業は、一般的なウエハマウントを使用して、ダイシングフレームへの固定と同一工程で実施できる。ダイシングテープ5は市販のダイシングテープを適用することができ、UV硬化型であってもよく、感圧型であってもよい。

【0088】

(d)工程

次に、図7に示されるように、フィルム状接着剤2aが付着した半導体素子A'の回路電極20と、半導体素子搭載用支持部材8の回路電極22とを位置合わせし、フィルム状接着剤付半導体素子12と半導体素子搭載用支持部材8とを熱圧着する。この熱圧着により、回路電極20と回路電極22とが接合し電氣的且つ機械的に接続されるとともに、半導体素子A'と半導体素子搭載用支持部材8との間にフィルム状接着剤2aの硬化物が形成される。

10

【0089】

熱圧着時の温度は、はんだ接合の観点から、200以上であることが好ましく、220~260であることがより好ましい。熱圧着時間は、1~20秒間とすることができる。熱圧着の圧力は、0.1~5MPaとすることができる。

【0090】

フリップチップボンダーを用いた回路基板への実装では、半導体チップの回路面に形成されたアライメントマークを半導体チップの回路面に形成された接着剤層2aを透過して確認し、回路基板への搭載位置を確認して実施することができる。

【0091】

20

以上の工程を経て、半導体装置30が得られる。本実施形態に係る接着剤組成物からなるフィルム状接着剤は、埋込性及び硬化後の接着力に優れる。そのため、半導体装置30は、ボイドの発生が十分抑制され、回路電極同士が良好に接合され、半導体素子A'と半導体素子搭載用支持部材とが十分な接着力で接着された、耐リフロークラック性や接続信頼性に優れたものになり得る。

【0092】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、上記実施形態では回路部材接続用接着剤シートとして説明したが、本発明の接着剤シートは、アンダーフィル形成用接着剤シートであってもよい。

【0093】

30

上記実施形態で回路部材接続用接着剤シートとして説明したとおり、本発明の接着剤シートは、圧着時にボイドが発生し難く優れた埋込性を有している。そのため、例えば基板とチップとの接続において本発明の接着剤シートを用いた場合、チップと基板の間隙を十分に充填するアンダーフィルが形成される。このようなアンダーフィルによれば、チップと基板との熱膨張係数差に由来する熱ストレスが分散されるため、熱ストレスに起因する接続信頼性の低下を防止することができる。本発明のアンダーフィル形成用接着剤シートとしては、上述の回路部材接続用接着剤シートの好適な実施形態と同様の形態を採用することができる。

【実施例】

【0094】

40

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。但し、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0095】

(支持基材の準備)

まず、主モノマーとして2-エチルヘキシルアクリレートとメチルメタクリレートを用い、官能基モノマーとしてヒドロキシエチルアクリレートとアクリル酸を用いた溶液重合法によりアクリル共重合体を合成した。得られたアクリル共重合体の重量平均分子量は40万、ガラス転移点は-38であった。このアクリル共重合体100質量部に対し、多官能イソシアネート架橋剤(日本ポリウレタン工業株式会社製、商品名「コロネートHL」)10質量部を配合して粘着剤組成物溶液を調整した。

50

## 【0096】

得られた粘着剤組成物溶液を、ポリオレフィンフィルム（厚さ：100 μm）の上に乾燥時の粘着剤層の厚みが10 μmになるよう塗布して乾燥した。更に、シリコーン系離型剤で表面処理した二軸延伸ポリエステルフィルム（帝人デュポン社製、商品名A3170、厚さ：25 μm）を粘着剤層面にラミネートした。この粘着剤層付き積層体を室温で1週間放置し十分にエージングを行った後、ポリオレフィンフィルムを剥離したものを支持基材として使用した。

## 【0097】

（実施例1）

< 接着剤組成物の調製 >

「ZX1356-2」（東都化成株式会社製商品名、フェノキシ樹脂）25質量部、「1032H60」（ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名、エポキシ樹脂）25質量部、「エピコート828」（ジャパンエポキシレジン社製商品名、液状エポキシ樹脂）15質量部及び「HX3941HP」（旭化成エレクトロニクス株式会社製商品名、マイクロカプセル型潜在性硬化剤）35質量部を、トルエンと酢酸エチルとの混合溶媒中に溶解した。この溶液に、「KW-4426」（三菱レーヨン株式会社製商品名、コアシェルタイプの有機微粒子）10質量部、5 μmの分級処理を行った平均粒径1 μmコージェライト粒子（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 、比重2.4、線膨張係数： $1.5 \times 10^{-6}$  / °C、屈折率：1.57、）100質量部、を分散し、接着剤ワニスを得た。

## 【0098】

< 回路部材接続用接着剤シートの作製 >

得られた接着剤ワニスを、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（帝人デュポンフィルム社製、商品名「AH-3」、厚さ：50 μm）上にロールコータを用いて塗布し、70 °Cのオーブンで10分間乾燥させて、厚み25 μmの接着剤層を形成した。次に、接着剤層と上記支持基材における粘着剤層面とを常温で貼り合わせて、回路部材接続用接着剤シートを得た。

## 【0099】

（実施例2）

接着剤ワニスの調整における「KW-4426」の配合量を20質量部、コージェライト粒子の配合量を50質量部とした以外は実施例1と同様にして、回路部材接続用接着剤シートを得た。

## 【0100】

（実施例3）

接着剤ワニスの調整における「KW-4426」の配合量を7質量部、コージェライト粒子の配合量を125質量部とした以外は実施例1と同様にして、回路部材接続用接着剤シートを得た。

## 【0101】

（実施例4）

接着剤ワニスの調整における「KW-4426」に代えて「EXL-2655」（ロームアンドハースジャパン株式会社製商品名、コアシェルタイプの有機微粒子）30質量部を、コージェライト粒子に代えて「SE2050」（アドマテックス株式会社製商品名、平均粒径0.5 μmのシリカフィラー）50質量部を、それぞれ配合した以外は実施例1と同様にして、回路部材接続用接着剤シートを得た。

## 【0102】

（実施例5）

接着剤ワニスの調整における「KW-4426」に代えて「EXL-2655」15質量部を、コージェライト粒子に代えて「SE2050」50質量部を、それぞれ配合した以外は実施例1と同様にして、回路部材接続用接着剤シートを得た。

## 【0103】

（実施例6）

10

20

30

40

50



接着剤ワニスの調整における「KW-4426」に代えて「EXL-2655」15質量部を、コーゼライト粒子に代えて「SE2050」150質量部を、それぞれ配合した以外は実施例1と同様にして、回路部材接続用接着剤シートを得た。

【0104】

(比較例1)

接着剤ワニスの調整における「KW-4426」を配合しなかった以外は実施例1と同様にして、回路部材接続用接着剤シートを得た。

【0105】

(比較例2)

接着剤ワニスの調整におけるコーゼライト粒子を配合しなかった以外は実施例2と同様にして、回路部材接続用接着剤シートを得た。

【0106】

(比較例3)

接着剤ワニスの調整におけるコーゼライト粒子を配合せず、「KW-4426」に代えて「EXL-2655」35質量部を配合した以外は実施例1と同様にして、回路部材接続用接着剤シートを得た。

【0107】

(比較例4)

接着剤ワニスの調整におけるコーゼライト粒子と「KW-4426」を配合しなかった以外は実施例1と同様にして、回路部材接続用接着剤シートを得た。

【0108】

[接着剤層の評価]

(線膨張係数測定)

実施例及び比較例で得られた回路部材接続用接着剤シートを180に設定したオープンに3時間放置し、加熱硬化処理を行った。加熱硬化後の接着剤層を支持基材から剥離し、30mm×2mmの大きさの試験片を作製した。セイコーインスツルメンツ社製「TMA/SS6100」(商品名)を用い、上記試験片をチャック間20mmとなるよう装置内に取り付け、測定温度範囲:20~300、昇温速度:5/分、荷重条件:試験片の断面積に対し0.5MPa圧力となる条件で、引張り試験モードにて熱機械分析を行い、線膨張係数を測定した。測定後、100と40の線膨張差を求め、温度差で割った値を算出し、これを平均線膨張係数として比較に使用した。

【0109】

(反応率測定)

実施例及び比較例で得られた回路部材接続用接着剤シートにおける接着剤層をアルミ製測定容器に2~10mg計り取り、パーキンエルマー社製DSC(Differential Scanning Calorimeter)「Pyris1」(商品名)を用いて、昇温速度20/分で30~300まで昇温して発熱量を測定し、これを初期発熱量とした。次いで、熱圧着装置の加熱ヘッドをセパレータに挟んだ熱電対で温度確認を行って10秒後に250に達する温度に設定した。この加熱ヘッド設定で、回路部材接続用接着剤シートをセパレータに挟んで20秒間加熱し、熱圧着時と同等の加熱処理が施された状態の接着剤層を得た。加熱処理後の接着剤層についても同様に発熱量を測定し、これを加熱後の発熱量とした。また、回路部材接続用接着剤シートを室温(25)で14日間保管した後の接着剤層についても同様に発熱量を測定し、これを保管後の発熱量とした。得られた発熱量から次の式で反応率(%)を算出した。

反応率(%) = (初期発熱量 - 加熱後の発熱量又は保管後の発熱量) / (初期発熱量) × 100

【0110】

<半導体装置の作製及び評価>

上記で得られた回路部材接続用接着剤シートを用い、下記の手順にしたがって、半導体装置を作製し、評価した。結果を表1及び表2に示す。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 1 】

(半導体ウエハへの貼付)

ジェイシーエム製のダイアタッチフィルムマウンターの80 に加熱された吸着ステー上に、金めっきバンプが形成された半導体ウエハ(6インチ径、厚さ725 $\mu$ m)をバンプ側を上に向けて載せた。回路部材接続用接着剤シートを200mm $\times$ 200mmに切断し保護フィルムである第一のフィルムを除いた接着剤層を半導体ウエハのバンプ側に向け、エアを巻き込まないように半導体ウエハの端からダイアタッチマウンターの貼付ローラで押しつけてラミネートした。ラミネート後、ウエハの外形に沿って接着剤のはみ出し部分を切断した。

## 【 0 1 1 2 】

(半導体ウエハ裏面のバックグランド及び支持基材の剥離)

上記回路部材接続用接着剤シートと半導体ウエハ(厚み625 $\mu$ m)との積層体を、株式会社ディスコ製バックグランド装置で、厚みが150 $\mu$ mとなるまで半導体ウエハの裏面をバックグランドした後、バックグランドした半導体ウエハを上に向けた状態でジェイシーエム製のダイアタッチフィルムマウンターの吸着ステージに設置し、室温にてダイシングフレームと同時にアデカ製ダイシングテープ「AD80H」を貼り付けた。次いで、支持基材上に日東電工製バックグランドテープ剥離テープを貼付し、180度ピール引き剥がしで支持基材のみを引き剥がした。

## 【 0 1 1 3 】

(ダイシング)

上述のダイシングフレームに固定された接着剤層付き半導体ウエハを株式会社ディスコ製フルオートマチックダイシングソー「DFD6361」にて10mm $\times$ 10mmにダイシングした。ダイシング後、洗浄し、水分を飛ばした後、ダイシングテープ側からUV照射を行った後、個片化された接着剤付き半導体チップをピックアップした。

## 【 0 1 1 4 】

(圧着)

接着剤付き半導体チップを、バンプに対向する位置にSnAgCuを構成成分とするハンダが形成された回路を有するガラエポ基板に、松下電気産業製フリップチップボンダ「FCB3」で位置あわせを行った後、250、0.5MPaで10秒間熱圧着し、半導体装置を得た。

## 【 0 1 1 5 】

上述のようにして作製した半導体装置におけるフィルム状接着剤の埋込性及び接続抵抗を評価した。次いで、作製した半導体装置を85、60%RHの恒温恒湿器に168時間放置して吸湿させ、260 に設定したリフロー炉に3回暴露した。暴露後、接続抵抗及び接続部分の界面状態を確認した。

## 【 0 1 1 6 】

&lt;接続抵抗&gt;

作製した半導体装置について、圧着後の接続抵抗及びリフロー後の接続抵抗を、デジタルマルチメータ(アドバンテスト社製、商品名)を用いて測定し、下記の基準に基づいて評価した。結果を表1及び表2に示す。

a: 試験に適用した実装TEGの全端子連結での接続抵抗が得られる。

b: 断線不良端子が存在する。

## 【 0 1 1 7 】

&lt;圧着後の埋込性&gt;

接着剤層の貼付状態を日立建機製超音波探傷装置(SAT)で視察し、下記の基準に基づいて評価した。結果を表1及び表2に示す。

a: 剥離、ボイドが観察されない。

b: 剥離、ボイドが観察される。

## 【 0 1 1 8 】

&lt;リフロー後の接続性&gt;

10

20

30

40

50

接着剤層のリフロー後の接続状態を日立建機製超音波探傷装置（SAT）で視察し、下記の基準に基づいて評価した。結果を表1及び表2に示す。

a：剥離が観察されない。

b：剥離が観察される。

【0119】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
熱可塑性樹脂	ZX1356-2	25	25	25	25	25
熱硬化性樹脂	1032H60	25	25	25	25	25
	エポコート828	15	15	15	15	15
硬化剤	HX3941HP	35	35	35	35	35
無機フィラー	コーゼライト粒子	100	50	125	—	—
	SE2050	—	—	—	50	50
有機微粒子	KW-4426	10	20	7	—	—
	EXL-2655	—	—	—	30	15
40-100℃の平均線膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )		45	60	42	62	54
圧着後の接続抵抗		a	a	a	a	a
圧着後の埋込性		a	a	a	a	a
リフロー後の接続性		a	a	a	a	a
リフロー後の接続抵抗		a	a	a	a	a

10

20

【0120】

【表2】

		実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
熱可塑性樹脂	ZX1356-2	25	25	25	25	25
熱硬化性樹脂	1032H60	25	25	25	25	25
	エポコート828	15	15	15	15	15
硬化剤	HX3941HP	35	35	35	35	35
無機フィラー	コーゼライト粒子	—	100	—	—	—
	SE2050	150	—	—	—	—
有機微粒子	KW-4426	—	—	20	—	—
	EXL-2655	15	—	—	35	—
40-100℃の平均線膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )		42	40	70	76	70
圧着後の接続抵抗		a	a	a	a	a
圧着後の埋込性		a	b	b	b	b
リフロー後の接続性		a	b	b	b	b
リフロー後の接続抵抗		a	b	b	b	b

30

【0121】

表1、表2に示されるように、実施例1～6で得られた回路部材接続用接着剤シートを用いた場合、接続抵抗に優れ、ボイド発生が無く、リフロー後も良好な接続性を示した。これに対し、比較例1～4で得られた回路部材接続用接着剤シートを用いた場合、ボイドが発生し、リフロー後にはく離し、接続信頼性に劣ることが確認された。

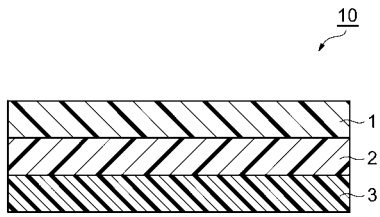
40

【符号の説明】

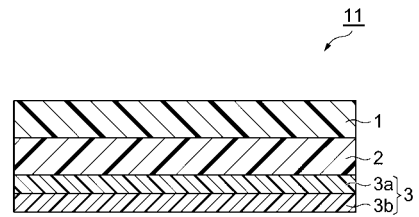
【0122】

1...保護フィルム、2...接着剤層、3...支持基材、3a...粘着剤層、3b...プラスチックフィルム、4...グラインダー、5...ダイシングテープ、6...ダイシングソウ、7...吸引コレット、8...半導体素子搭載用支持部材、10...回路部材接続用接着剤シート、11...回路部材接続用接着剤シート、12...フィルム状接着剤付半導体素子、20...回路電極、30...半導体装置、A...半導体ウエハ。

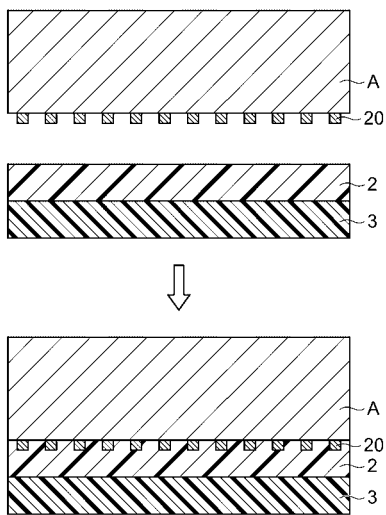
【図1】



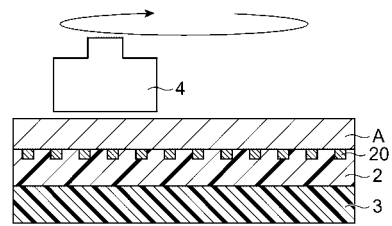
【図2】



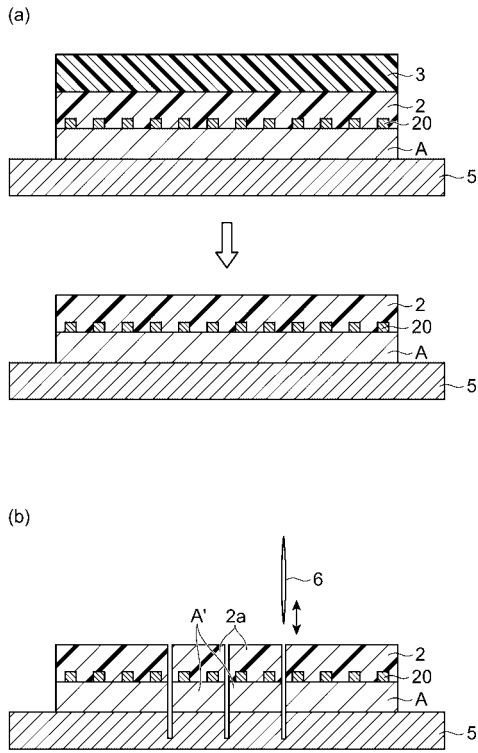
【図3】



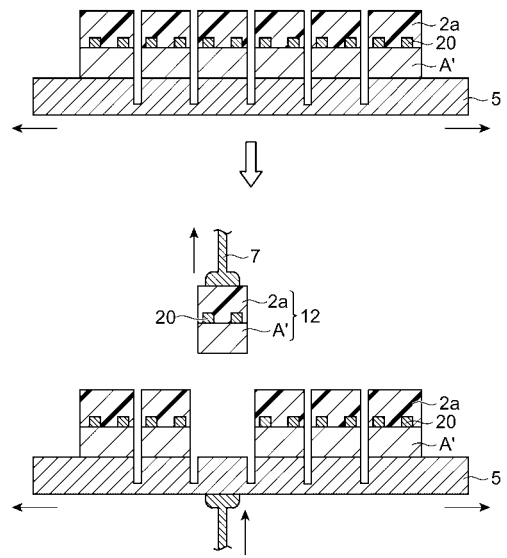
【図4】



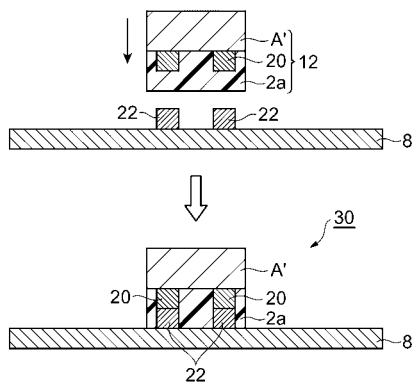
【図 5】



【図 6】



【図 7】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
C 0 9 J	7/02	(2006.01)	C 0 9 J	7/02	Z
H 0 1 L	21/60	(2006.01)	H 0 1 L	21/60	3 1 1 S

(56) 参考文献 特開平 1 1 - 0 6 1 0 8 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 0 - 0 8 6 9 8 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 5 - 1 9 4 4 1 3 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 9 / 0 2 0 0 0 5 ( W O , A 1 )  
 国際公開第 2 0 0 9 / 0 5 1 0 6 7 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 0 8 - 2 6 0 9 0 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 8 - 1 1 1 1 0 6 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 5 - 0 8 9 6 2 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 1 - 3 0 3 0 1 5 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 7 - 1 6 9 4 4 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 6 - 2 0 6 8 4 3 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 8 - 1 5 0 5 9 7 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 1 - 3 0 3 0 1 4 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 6 - 0 4 9 4 8 2 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 1 / 0 6 0 9 3 8 ( W O , A 1 )

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 J 1 / 0 0 ~ C 0 9 J 2 0 1 / 1 0  
 H 0 1 L 2 1 / 0 0 ~ H 0 1 L 2 1 / 9 8  
 H 0 1 L 2 3 / 0 0 ~ H 0 1 L 2 3 / 6 6