

明 細 書

発明の名称：

半導体用接着テープ、接着剤層付き半導体チップの製造方法、及び、半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、半導体用接着テープ、接着剤層付き半導体チップの製造方法、及び、半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体チップと基板とを接続するには、金ワイヤー等の金属細線を用いるワイヤーボンディング方式が広く適用されている。一方、半導体装置に対する高機能化、高集積化、高速化等の要求に対応するため、半導体チップ又は基板に bumps と呼ばれる導電性突起を形成して、半導体チップと基板とを直接接続する flip chip 接続方式（FC 接続方式）が広まりつつある。

[0003] 例えば、半導体チップ及び基板間の接続に関して、BGA（Ball Grid Array）、CSP（Chip Size Package）等に用いられている COB（Chip On Board）型の接続方式も FC 接続方式に該当する。FC 接続方式は、半導体チップ上に接続部（例えば、bumps 及び配線）を形成して、半導体チップ間を接続する COC（Chip On Chip）型の接続方式にも広く用いられている。

[0004] 最近、高密度化実装技術の一つとして、フィルム状の接着剤が貼付されたウエハ（接着剤層付き半導体ウエハ）を準備し、このウエハから得られる接着剤層付き半導体チップを用いる方法が検討されている。その中で、特許文献 1 では、工程の簡略化を図る目的で、バックグラインドテープと接着剤を貼り合わせた半導体用接着テープが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-239138号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、パッケージのさらなる小型化、薄型化、高機能化が強く要求される中、上述した接続方式を用いて半導体チップを積層し多段化した、チップスタック型パッケージ、POP (Package On Package)、TSV (Through-Silicon Via) 等も広く普及し始めている。このような積層・多段化技術は、半導体チップ等を三次元的に配置することから、半導体チップ等を二次元的に配置する手法と比較してパッケージを小さくできる。また、積層・多段化技術は、半導体の性能向上、ノイズ低減、実装面積の削減、省電力化にも有効であることから、次世代の半導体配線技術として注目されている。

[0007] 上記多段積層型のパッケージを製造する際には、生産効率の観点から、各層の半導体チップの積層条件は同一条件とすることが一般的である。そのため、多段積層型のパッケージの製造に使用される接着剤には、同一条件での半導体チップの積層が可能となるように、溶融・硬化特性のばらつきが少ないことが求められる。特に、各層に使用される接着剤の粘度が異なる場合には、同一条件で半導体チップの積層を行った際に、半導体チップ間の距離（ギャップ高さ）にばらつきが生じ、パッケージの品質が低下することがある。そのため、接着剤間の粘度のばらつきはできる限り小さくすることが望ましい。

[0008] 一方、本開示の発明者らの検討の結果、バックグラインドテープ等の粘着テープと一体化された半導体用接着テープ（以下「粘着テープ一体型半導体用接着テープ」という。）では、フィルム状接着剤の粘度が時間とともに増加しやすいことが明らかとなった。パッケージの製造に使用される接着テープの製造から使用までの保管期間は必ずしも同一でなく、1つのパッケージの製造にあたり、製造時期の異なる接着テープが使用されることがあり得るため、粘着テープ一体型半導体用接着テープを多段積層型のパッケージの製

造に使用するためには、上記のような経時での粘度上昇を抑制することが重要である。

[0009] そこで、本開示の一側面は、粘着テープ一体型でありながら、接着剤が経時での粘度上昇を起こし難い、半導体用接着テープ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

[0010] 本開示の発明者らは、粘着テープ一体型半導体用接着テープにおける接着剤の増粘の原因を解明するため鋭意検討を行った結果、粘着テープの成分分析において、フィルム形成性等の観点で接着剤に用いられる液状エポキシ樹脂が粘着テープ中に含まれることを確認し、さらに、粘着テープ中の液状エポキシ樹脂の量が、粘度の上昇前後で変化していることを確認した。本開示の発明者らはこのような知見に基づきさらなる検討を行い、特定の液状エポキシ樹脂を用いることで、粘着テープ中の液状エポキシ樹脂の量の増加が抑制され、結果として、接着剤の増粘も抑制されることを見出し、本開示に至った。

[0011] 本開示は、以下の〔１〕～〔１３〕を提供する。

[0012] 〔１〕

フィルム状接着剤と、該フィルム状接着剤に貼り付けられた粘着テープと、を備え、

前記フィルム状接着剤が、エポキシ樹脂と、硬化剤と、を含有し、

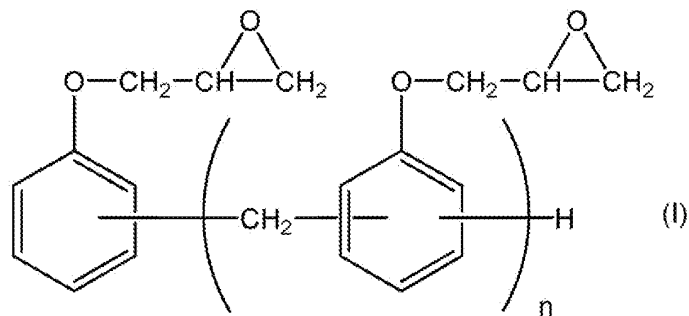
前記エポキシ樹脂が、２５℃で液状のエポキシ樹脂を含み、

前記２５℃で液状のエポキシ樹脂の数平均分子量が３５０以上である、半導体用接着テープ。

[0013] 〔２〕

前記２５℃で液状のエポキシ樹脂が、下記式（１）で表される化合物を含む、〔１〕に記載の半導体用接着テープ。

[化1]

[式 (I) 中、 n は 1 以上の整数を表す。]

[0014] [3]

前記 25℃で液状のエポキシ樹脂に含まれる分子量が 350 以上の化合物の含有量が、前記 25℃で液状のエポキシ樹脂の全質量を基準として、50 質量%以上である、[1] 又は [2] に記載の半導体用接着テープ。

[0015] [4]

前記 25℃で液状のエポキシ樹脂の含有量が、前記フィルム状接着剤の全質量を基準として、1～30 質量%である、[1]～[3] のいずれかに記載の半導体用接着テープ。

[0016] [5]

前記エポキシ樹脂が、25℃で固形のエポキシ樹脂を含む、[1]～[4] のいずれかに記載の半導体用接着テープ。

[0017] [6]

前記硬化剤が、イミダゾール系硬化剤を含む、[1]～[5] のいずれかに記載の半導体用接着テープ。

[0018] [7]

前記フィルム状接着剤が、フラックス化合物をさらに含有する、[1]～[6] のいずれかに記載の半導体用接着テープ。

[0019] [8]

前記フィルム状接着剤が、重量平均分子量が 10000 以上の高分子成分をさらに含有する、[1]～[7] のいずれかに記載の半導体用接着テープ。

。

[0020] [9]

前記フィルム状接着剤が、フィラーをさらに含有する、[1] ~ [8] のいずれかに記載の半導体用接着テープ。

[0021] [1 0]

前記フィルム状接着剤の80℃における粘度が、3000~10000 Pa・sである、[1] ~ [9] のいずれかに記載の半導体用接着テープ。

[0022] [1 1]

前記粘着テープの前記フィルム状接着剤との接触面を形成する粘着剤層が、(メタ)アクリル系樹脂を含む、[1] ~ [1 0] のいずれかに記載の半導体用接着テープ。

[0023] [1 2]

[1] ~ [1 1] のいずれかに記載の半導体用接着テープを、前記フィルム状接着剤側から、半導体ウエハに貼り付けることと、

前記接着テープが貼り付けられた前記半導体ウエハを個片化して接着剤層付き半導体チップを得ることと、を備える、接着剤層付き半導体チップの製造方法。

[0024] [1 3]

複数の半導体チップが積層されてなる半導体装置の製造方法であって、

[1 2] に記載の方法により得られた第一の接着剤層付き半導体チップを、接着剤層側から基体上に配置し、加熱しながら圧着することにより、積層体を得ることと、

[1 2] に記載の方法により得られた第二の接着剤層付き半導体チップを、接着剤層側から前記積層体上に配置し、加熱しながら圧着することと、を備える、半導体装置の製造方法。

発明の効果

[0025] 本開示の一側面によれば、粘着テープ一体型でありながら、接着剤が経時での粘度上昇を起こし難い、半導体用接着テープを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]図1は、本開示の半導体用接着テープの一実施形態を示す模式断面図である。

[図2]図2は、本開示の接着剤層付き半導体チップの製造方法の一実施形態を模式的に示す工程断面図である。

[図3]図3は、本開示の接着剤層付き半導体チップの製造方法の一実施形態を模式的に示す工程断面図である。

[図4]図4は、本開示の接着剤層付き半導体チップの製造方法の一実施形態を模式的に示す工程断面図である。

[図5]図5は、本開示の半導体装置の製造方法の一実施形態を模式的に示す工程断面図である。

[図6]図6は、本開示の半導体装置の製造方法の一実施形態を模式的に示す工程断面図である。

発明を実施するための形態

[0027] 本明細書において、「(メタ)アクリル」とは、アクリル、及び、それに対応するメタクリルの少なくとも一方を意味する。「(メタ)アクリロイル」、「(メタ)アクリレート」等の他の類似の表現においても同様である。また、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。また、具体的に明示する場合を除き、「～」の前後に記載される数値の単位は同じである。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。また、個別に記載した上限値及び下限値は任意に組み合わせ可能である。また、以下で例示する材料は、特に断らない限り、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。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する該複数の物質の合計量を意味する。

[0028] 以下、場合により図面を参照しつつ本開示の実施形態について詳細に説明

する。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。また、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。さらに、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0029] <半導体用接着テープ>

図1は、本開示の半導体用接着テープの一実施形態を示す模式断面図である。本明細書において、「半導体用」とは、半導体装置の製造に用いられることを意味する。半導体用接着テープは、例えば、半導体チップを被接合部材（配線回路基板、他の半導体チップ等の基体）に接合するとともに、半導体チップと基体との隙間を封止するために用いられる。

[0030] 図1に示す半導体用接着テープ10（以下、単に「接着テープ10」という。）は、支持基材1と、フィルム状接着剤2と、粘着テープ5と、を備える。ただし、支持基材1は必須ではない。

[0031] 粘着テープ5は、粘着剤層3と基材4とを備えており、粘着剤層3側からフィルム状接着剤2に貼り付けられている。すなわち、粘着剤層3は、粘着テープ5におけるフィルム状接着剤2との接触面を形成している。粘着テープ5は、例えば、バックグランドテープ、ダイシングテープ、保護テープ（例えば、フィルム状接着剤2の被着体へのラミネート後に剥離されるフィルム）等である。

[0032] フィルム状接着剤2は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、を含有する。エポキシ樹脂は、25℃で液状のエポキシ樹脂（以下、「液状エポキシ樹脂」ともいう。）を含む。液状エポキシ樹脂の数平均分子量は350以上である。

[0033] ここで、「25℃で液状」とは、E型粘度計で測定した25℃における粘度が400Pa・s以下であることをいう。また、数平均分子量は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー、Gel Permeation Chromatography）を用いて測定された、標準ポリスチレン換算値を意味する。分子量の単位はg/molである。

[0034] 上記接着テープ10は粘着テープ一体型でありながら、フィルム状接着剤

2 が経時での粘度上昇を起こし難いという特徴を有する。この理由は明らかではないが、以下のように推察される。まず、上記粘度上昇の原因は、接着剤に含まれる液状エポキシ樹脂が経時で粘着テープの粘着剤層へ移行（浸透）していくことで接着剤の組成が変化してしまうことにあると推察される。これに対し、上記接着テープ 10 では、フィルム状接着剤 2 に含まれる液状エポキシ樹脂の数平均分子量が 350 以上であることから、液状エポキシ樹脂の上記粘着剤層への移行（浸透）が起こり難いと考えられる。そのため、接着剤の組成が変化し難く、結果的に、接着剤が粘度上昇を起こし難くなっていると推察される。

[0035] 以下、フィルム状接着剤 2 及び粘着テープ 5 について詳細に説明する。

[0036] (フィルム状接着剤)

フィルム状接着剤 2 は、例えば、接着剤組成物からなる。接着剤組成物（フィルム状接着剤）は、エポキシ樹脂（以下、場合により「(a) 成分」という。）と、硬化剤（以下、場合により「(b) 成分」という。）と、を含有する。接着剤組成物は、必要に応じて、フラックス化合物（以下、場合により「(c) 成分」という。）を含有してもよく、重量平均分子量が 10000 以上の高分子成分（以下、場合により「(d) 成分」という。）を含有していてもよく、フィラー（以下、場合により「(e) 成分」という。）を含有していてもよい。

[0037] (a) 成分：エポキシ樹脂

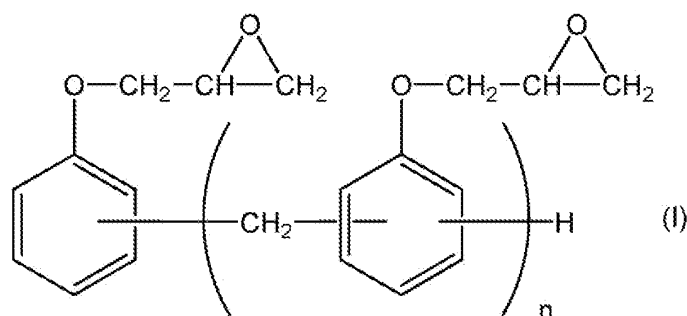
エポキシ樹脂は、分子内に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物からなる。(a) 成分は少なくとも数平均分子量が 350 以上の液状エポキシ樹脂を含む。液状エポキシ樹脂としては、ビスフェノール A 型のグリシジルエーテル、ビスフェノール AD 型のグリシジルエーテル、ビスフェノール S 型のグリシジルエーテル、ビスフェノール F 型のグリシジルエーテル、水添加ビスフェノール A 型のグリシジルエーテル、エチレンオキシド付加体ビスフェノール A 型のグリシジルエーテル、プロピレンオキシド付加体ビスフェノール A 型のグリシジルエーテル、ナフタレン樹脂のグリシジルエーテル、3 官能

型又は4官能型のグリシジルアミン等が挙げられる。液状エポキシ樹脂は、これらの一種を単独で含んでいてもよく、二種以上の混合物を含んでいてもよい。

[0038] 液状エポキシ樹脂は、分子量が350未満の化合物を含んでいてもよいが、分子量が350未満の化合物の含有量が少ないほど接着剤の経時での粘度上昇が抑制されやすい。液状エポキシ樹脂に含まれる分子量が350以上の化合物の含有量は、接着剤の経時での粘度上昇をより抑制する観点から、液状エポキシ樹脂の全質量を基準として、50質量%以上であってよく、70質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、99質量%以上又は100質量%であってもよい。

[0039] 一実施形態において、液状エポキシ樹脂は、該樹脂の運動（分子運動）の抑制によって、接着剤の経時での粘度上昇をより抑制できるようにする観点から、下記式（I）で表される化合物を含んでよい。

[化2]



[式（I）中、nは1以上の整数を表す。]

[0040] 液状エポキシ樹脂は、該樹脂の分子運動を抑制する観点から、式（I）中のnが1である化合物を含んでよい。液状エポキシ樹脂は、該樹脂の分子運動をさらに抑制する観点から、式（I）中のnが1である化合物と、式（I）中のnが2以上である化合物との両方を含んでもよい。

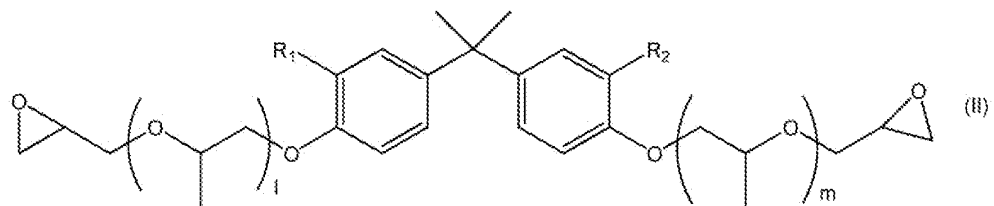
[0041] 式（I）中のnが1である化合物の含有量は、液状エポキシ樹脂の全質量を基準として、30～100質量%であってよく、40質量%以上又は50質量%以上であってもよく、75質量%以下、65質量%以下又は55質量%

%以下であってもよく、40～75質量%、50～65質量%又は50～55質量%であってもよい。

[0042] 式(1)で表される化合物の含有量は、液状エポキシ樹脂の全質量を基準として、70質量%以上であってもよく、80質量%以上又は90質量%以上であってもよい。液状エポキシ樹脂は、式(1)で表される化合物のみからなってもよい。

[0043] 一実施形態において、液状エポキシ樹脂は、下記式(11)で表される化合物を含んでいてもよい。この場合、立体障害により液状エポキシ樹脂の分子運動が抑制される傾向があり、その結果、接着剤の経時での粘度上昇がより抑制される傾向がある。

[化3]



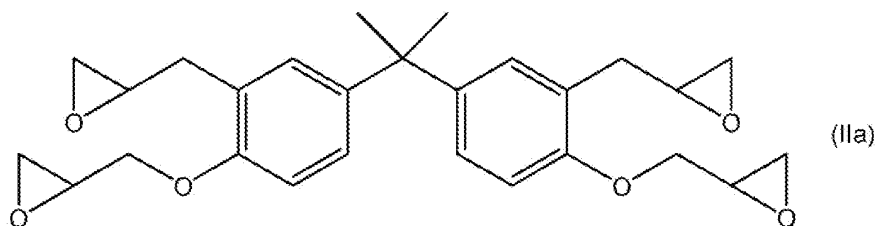
[式(11)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又はグリシジル基を表し、 l 及び m は0以上の整数を表す。]

[0044] 式(11)中の l 及び m は、例えば0～10の整数であってもよい。また、 l 及び m の合計は、例えば0～20の整数であってもよい。 R^1 及び R^2 が水素原子である場合は、 l 及び m の少なくとも一方は1以上であってもよい。

[0045] 液状エポキシ樹脂に含まれる式(11)で表される化合物は、1種であっても複数種であってもよい。

[0046] 式(11)で表される化合物は、液状エポキシ樹脂の分子運動の抑制及びフィルム硬化後の耐熱性の観点では、下記式(11a)で表される化合物であってもよい。

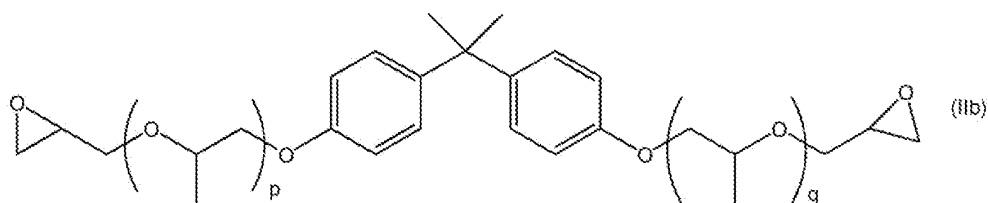
[化4]



[0047] 式(IIa)で表される化合物の含有量は、液状エポキシ樹脂の全質量を基準として、70質量%以上であってよく、80質量%以上又は90質量%以上であってよい。液状エポキシ樹脂は、式(IIa)で表される化合物のみからなってもよい。

[0048] 式(II)で表される化合物は、下記式(IIb)で表される化合物であってもよい。

[化5]



[式(IIb)中、p及びqは0以上の整数を表し、p及びqの合計は1以上である。]

[0049] 液状エポキシ樹脂は、該樹脂の分子運動を抑制する観点から、式(IIb)中のp及びqの合計が1又は2である化合物を含んでよく、これらの両方を含んでもよい。同様の観点から、液状エポキシ樹脂は、式(IIb)中のp及びqの合計が1又は2である化合物に加えて、式(IIb)中のp及びqの合計が3以上である化合物を含んでもよい。

[0050] 式(IIb)中のp及びqの合計が1である化合物の含有量は、液状エポキシ樹脂の全質量を基準として、10～30質量%であってよく、15質量%以上又は20質量%以上であってよく、25質量%以下又は20質量%以下であってよく、15～25質量%、20～25質量%又は10～20質量%であってよい。

- [0051] 式 (11b) 中の p 及び q の合計が 2 である化合物の含有量は、液状エポキシ樹脂の全質量を基準として、10～90質量%であってよく、30質量%以上又は50質量%以上であってよく、70質量%以下又は50質量%以下であってよく、30～70質量%、50～70質量%又は10～50質量%であってよい。
- [0052] 式 (11b) 中の p 及び q の合計が 3 以上である化合物の含有量は、液状エポキシ樹脂の全質量を基準として、0～90質量%であってよく、30質量%以上又は50質量%以上であってよく、70質量%以下又は50質量%以下であってよく、30～70質量%、50～70質量%又は0～50質量%であってよい。
- [0053] 液状エポキシ樹脂の数平均分子量は、粘度上昇の抑制効果と、液状エポキシ樹脂の所期の効果（フィルム形成性の向上、低粘度下、ラミネート性の向上等）とを高次元で両立する観点から、350～800であってよい。液状エポキシ樹脂の数平均分子量は400以上、450以上又は500以上であってよく、700以下、600以下又は500以下であってよく、400～700、450～600、500～600又は350～500であってよい。
- [0054] 液状エポキシ樹脂のエポキシ当量は、50～500 g / eq であってよく、100～400 g / eq 又は120～370 g / eq であってよい。
- [0055] 液状エポキシ樹脂の含有量は、粘度上昇の抑制効果と、液状エポキシ樹脂の所期の効果（フィルム形成性の向上、低粘度下、ラミネート性の向上等）とを高次元で両立する観点では、接着剤組成物（フィルム状接着剤）の全質量を基準として、1～30質量%であってよく、3質量%以上又は5質量%以上であってよく、20質量%以下又は10質量%以下であってよく、3～20質量%又は5～10質量%であってよい。
- [0056] (a) 成分は、フィルム硬化後の耐熱性の観点から、25℃で固形（非液状）のエポキシ樹脂（以下、「固形エポキシ樹脂」ともいう。）を含んでいてもよい。ここで、「25℃で固形」とは、E型粘度計で測定した25℃に

おける粘度が400 Pa・s超であることをいう。

[0057] 固形エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペントジエン型エポキシ樹脂及び各種多官能エポキシ樹脂を使用することができる。これらは単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。

[0058] 固形エポキシ樹脂の含有量は、粘度上昇の抑制効果と、液状エポキシ樹脂の所期の効果（フィルム形成性の向上、低粘度下、ラミネート性の向上等）とを高次元で両立する観点では、（a）成分の全質量を基準として、0～90質量%であってよく、20質量%以上、40質量%以上又は60質量%以上であってもよく、85質量%以下又は80質量%以下であってもよく、20～85質量%、40～85質量%又は60～80質量%であってもよい。

[0059] （b）成分：硬化剤

（b）成分としては、例えば、フェノール樹脂系硬化剤、酸無水物系硬化剤、アミン系硬化剤、イミダゾール系硬化剤及びホスフィン系硬化剤が挙げられる。これらの中でも、フェノール樹脂系硬化剤、酸無水物系硬化剤、アミン系硬化剤及びイミダゾール系硬化剤は、接続部に酸化膜が生じることを抑制するフラックス活性を示すため、これらの硬化剤を用いることで、接続信頼性を向上させることができる。以下、各硬化剤について説明する。

[0060] （i）フェノール樹脂系硬化剤

フェノール樹脂系硬化剤としては、分子内に2個以上のフェノール性水酸基を有するものであれば特に制限はなく、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、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールナフトールホルムアルデヒド重縮合物、トリフェニルメタン型多官能フェノール樹脂及び各種多官能フェノール樹脂を使用することができる。これらは単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。

[0061] (i i) 酸無水物系硬化剤

酸無水物系硬化剤としては、例えば、メチルシクロヘキサントトラカルボン酸二無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及びエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートを使用することができる。これらは単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。

[0062] (i i i) アミン系硬化剤

アミン系硬化剤としては、例えばジシアンジアミドを使用することができる。

[0063] (i v) イミダゾール系硬化剤

イミダゾール系硬化剤としては、例えば、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノ-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加体、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加体、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、及び、エポキシ樹脂とイミダゾール類の付加体が挙げられる。これらの中でも、優れた硬化性、保存安定性及び接続信頼性の観点から、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノ-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニル

イミダゾリウムトリメリテイト、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加体、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加体、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール及び2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールからなる群より選択される少なくとも一種を用いてよい。これらは単独で又は2種以上を併用して用いることができる。これらをマイクロカプセル化した潜在性硬化剤を使用してもよい。

[0064] (v) ホスフィン系硬化剤

ホスフィン系硬化剤としては、例えば、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、テトラフェニルホスホニウムテトラ(4-メチルフェニル)ボレート及びテトラフェニルホスホニウム(4-フルオロフェニル)ボレートが挙げられる。

[0065] フェノール樹脂系硬化剤、酸無水物系硬化剤及びアミン系硬化剤は、それぞれ1種を単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。イミダゾール系硬化剤及びホスフィン系硬化剤はそれぞれ単独で用いてもよく、フェノール樹脂系硬化剤、酸無水物系硬化剤又はアミン系硬化剤とともに用いてもよい。

[0066] 一実施形態では、保存安定性が一層向上し、吸湿による分解又は劣化が起こりにくくなる観点から、フェノール樹脂系硬化剤、アミン系硬化剤、イミダゾール系硬化剤及びホスフィン系硬化剤からなる群より選択される硬化剤を用いてよい。

[0067] 一実施形態では、硬化速度の調整の容易さの観点、及び、速硬化性により生産性向上を目的とした短時間接続が実現できる観点から、フェノール樹脂系硬化剤、アミン系硬化剤及びイミダゾール系硬化剤からなる群より選択される硬化剤を用いてよい。中でもイミダゾール系硬化剤を用いる場合、上記

効果がより得られやすくなる。

[0068] 硬化剤の含有量（特にイミダゾール系硬化剤の含有量）は、（a）成分 100 質量部に対して、0.1～20 質量部又は 0.1～10 質量部であってよい。硬化剤の含有量が 0.1 質量部以上であると硬化性が向上する傾向があり、20 質量部以下であると金属接合が形成される前に接着剤組成物が硬化することがなく、接続不良が発生しにくい傾向がある。

[0069] （c）成分：フラックス化合物

（c）成分は、フラックス活性を有する化合物であり、例えば、カルボキシ基を有する化合物（モノ又はポリカルボン酸）である。上述したように、イミダゾール系硬化剤もフラックス活性を有し得るが、イミダゾール系硬化剤に該当する化合物は上記（c）成分には該当しないものとする。（c）成分の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等のジカルボン酸、並びに、これらのジカルボン酸の 2 位に電子供与性基が置換した化合物（例えば 2-メチルグルタル酸）などが挙げられる。

[0070] （c）成分の含有量は、接着剤組成物の全量基準で、0.5～10 質量％又は 0.5～5 質量％であってよい。

[0071] （d）成分：重量平均分子量が 10000 以上の高分子成分

（d）成分は、耐熱性の向上及びフィルム形成性の向上に寄与する。（d）成分は、例えば熱可塑性樹脂である。（d）成分としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、シアネートエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂及びアクリルゴムが挙げられる。これらの中でも、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、アクリルゴム、シアネートエステル樹脂及びポリカルボジイミド樹脂からなる群より選択される少なくとも一種を用いる場合、優れた耐熱性及びフィルム形成性が得られやすくなり、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂及びアクリルゴムからなる群より選択される少

なくとも一種を用いる場合、より優れた耐熱性及びフィルム形成性が得られやすくなる。これらの熱可塑性樹脂は単独で又は2種以上の混合物若しくは共重合体として使用することもできる。なお、(d)成分には、(a)成分であるエポキシ樹脂は含まれない。

[0072] (d)成分の重量平均分子量は、10000以上であり、接着剤組成物の耐熱性及びフィルム形成性を一層向上させる観点から、20000以上又は30000以上であってもよい。(d)成分の重量平均分子量は、耐熱性を高める観点から、1000000以下又は500000以下であってもよい。上記観点から、(d)成分の重量平均分子量は、10000~1000000、20000~500000又は30000~500000であってもよい。なお、本明細書において、重量平均分子量とは、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー、Gel Permeation Chromatography）を用いて測定された、標準ポリスチレン換算値を意味する。GPC法の測定条件の一例を以下に示す。

装置：HCL-8320GPC、UV-8320（製品名、東ソー社製）、又はHPLC-8020（製品名、東ソー社製）

カラム：TSKgel superMultiporeHZ-M×2、又は2pieces of GMHXL + 1piece of G-2000XL

検出器：RI又はUV検出器

カラム温度：25~40℃

溶離液：高分子成分が溶解する溶媒を選択する。例えば、THF（テトラヒドロフラン）、DMF（N，N-ジメチルホルムアミド）、DMA（N，N-ジメチルアセトアミド）、NMP（N-メチルピロリドン）、トルエン。尚、極性を有する溶剤を選択する場合は、リン酸の濃度を0.05~0.1mol/L（通常は0.06mol/L）、LiBrの濃度を0.5~1.0mol/L（通常は0.63mol/L）と調整してもよい。

流速：0.30~1.5mL/分

標準物質：ポリスチレン

[0073] 接着剤組成物が（d）成分を含有するとき、（d）成分の含有量 C_d に対する（a）成分の含有量 C_a の比 C_a/C_d （質量比）は、0.01～5、0.05～3又は0.1～2であってよい。比 C_a/C_d を0.01以上とすることで、より良好な硬化性及び接着力が得られ、比 C_a/C_d を5以下とすることでより良好なフィルム形成性が得られる。

[0074] （e）成分：フィラー

（e）成分は、接着剤組成物の粘度、接着剤組成物の硬化物の物性等の制御に有効である。（e）成分としては、絶縁性無機フィラー、ウイスキー等の無機フィラー、樹脂フィラー等の有機フィラーが用いられる。（e）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。無機フィラー及び有機フィラーはそれぞれに有利な効果があるため、用途に応じていずれか一方を用いてもよく、双方の機能を発現するため双方を混合して用いてもよい。

[0075] 絶縁性無機フィラーとしては、例えば、ガラス、シリカ、アルミナ、酸化チタン、カーボンブラック、マイカ及び窒化ホウ素が挙げられる。これらの中でも、シリカ、アルミナ、酸化チタン及び窒化ホウ素からなる群より選択される少なくとも一種を用いる場合、それらの低線膨張特性により信頼性が向上しやすくなり、シリカ、アルミナ及び窒化ホウ素からなる群より選択される少なくとも一種を用いる場合、より特性が安定したフィルムを形成しやすくなる。

[0076] ウイスキーとしては、例えば、ホウ酸アルミニウム、チタン酸アルミニウム、酸化亜鉛、ケイ酸カルシウム、硫酸マグネシウム及び窒化ホウ素が挙げられる。

[0077] 樹脂フィラーとしては、例えば、ポリウレタン、ポリアミド等の樹脂からなるフィラーが挙げられる。樹脂フィラーは、有機成分（エポキシ樹脂及び硬化剤等）と比較して熱膨張率が小さいため接続信頼性の向上に寄与する。樹脂フィラーによれば、接着剤組成物の粘度調整を容易に行うこともできる

。樹脂フィラーは、無機フィラーと比較して応力を緩和する機能に優れるため、樹脂フィラーによればリフロ試験等での剥離を一層抑制することもできる。

[0078] 一実施形態では、絶縁信頼性（特にHAST耐性）の観点から、絶縁性無機フィラーを用いてよい。

[0079] (e)成分の形状、粒径及び含有量は特に制限されない。(e)成分は、表面処理によって物性を適宜調整されたものであってもよい。

[0080] (e)成分の含有量は、接着剤組成物の全量基準で、10～80質量%又は15～60質量%であってよい。

[0081] 以上、フィルム状接着剤2に含まれ得る主要な成分について説明したが、フィルム状接着剤2には、上記以外の成分（その他の成分）が含まれていてもよい。例えば、フィルム状接着剤2には、フェノール樹脂（硬化剤として含有される場合を除く）、アクリル樹脂等のエポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂がさらに含まれていてもよい。ただし、フィルム状接着剤2は、接着性の観点から、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を主成分として含んでよい。上記観点から、エポキシ樹脂の含有量は、熱硬化性樹脂の全量を基準として、80質量%以上又は90質量%以上であってよい。エポキシ樹脂の含有量は、熱硬化性樹脂の全量を基準として100質量%であってよい。

[0082] フィルム状接着剤2には、酸化防止剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、レベリング剤、イオントラップ剤等の添加剤がさらに含まれていてもよい。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの含有量については、各添加剤の効果が発現するように適宜調整すればよい。

[0083] フィルム状接着剤2は、上述した各成分を含有す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、このワニスを支持基材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。この方法では、支持基材1とフィルム状接着剤2とを備える、支持基材付きフィルム状接着剤が得られる。

- [0084] 支持基材1としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムを用いることができる。市販のものとして、例えば、東洋紡株式会社製の「A-31」等のポリエチレンテレフタレートフィルムが挙げられる。支持基材1の厚さは、10～100 μm 、30～75 μm 又は35～50 μm であってよい。支持基材1の厚さが10 μm 以上であると、塗工の際、支持基材1が破れにくくなる傾向があり、100 μm 以下であると、廉価性に優れる傾向がある。
- [0085] 上記ワニス/supporting material 1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。
- [0086] 加熱により溶剤を除去するときの温度条件は、70～150℃であってよい。
- [0087] 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等を沸点から考慮して決めてよい。例えば、接着剤層形成時に接着剤層の硬化が進みにくくなる観点から、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沸点の溶媒を用いてよい。塗工性を向上させる目的で、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、シクロヘキサノン等の比較的高沸点の溶媒を使用してもよい。これらの溶媒は、単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。
- [0088] フィルム状接着剤2の厚さは、2～50 μm であってよく、5～20 μm であってもよい。フィルム状接着剤2の厚さは、実装後の樹脂のはみ出しを抑制する観点から、5～16 μm であってもよい。フィルム状接着剤2の厚さは、半導体ウエハの接続前の電極の高さの0.6～1.5倍であってよく、0.7～1.3倍であってよく、0.8～1.2倍であってもよい。フィルム状接着剤2の厚さは、半導体ウエハの接続前の電極の高さ未満であってもよい。フィルム状接着剤2の厚さが電極の高さの0.6倍以上であると

、接着剤の未充填によるボイドの発生を十分に抑制することができ、接続信頼性を一層向上させることができる。フィルム状接着剤2の厚さが1.5倍以下であると、接続時にチップ接続領域から押し出される接着剤の量を十分に抑制することができるため、フィレットの発生を抑制できるとともに、不要な部分への接着剤の付着を十分に防止することができる。

[0089] フィルム状接着剤2の80℃における粘度は、3000～10000 Pa・s又は4000～9000 Pa・sであってよい。粘度が上記の範囲にあると、圧着時の樹脂溶融が容易になり、樹脂が十分に流動することができるため、電極及び溝の周りにボイドが発生しにくく、さらには良好な接続をとるための前段階として対向する電極間の接触をより確実に図ることができる。フィルム状接着剤2の粘度は、実施例に記載の手順で測定される。

[0090] フィルム状接着剤2の粘度の調整は、例えば、高分子量成分の選定、フィラーの選定、及びこれらの配合量の調整によって行うことができる。

[0091] (粘着テープ)

粘着テープ5は、粘着剤層3と基材4とを備える。以下では、まず粘着剤層3について説明した後に基材4について説明する。

[0092] 粘着剤層3は、室温で粘着力を有し、被着体に対する必要な密着力を有する。粘着剤層3は、放射線等の高エネルギー線又は熱によって硬化する（粘着力が低下する）特性を備えてよい。粘着剤層3は、放射線等の高エネルギー線又は熱を加えなくとも接着剤層から容易に剥離可能であってもよい。粘着剤層3は、感圧型の粘着剤層であってもよい。粘着剤層3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。これらの中でも、粘着剤層3がアクリル系樹脂及びメタクリル系樹脂の少なくとも一方（以下、これらをまとめて「（メタ）アクリル系樹脂」という。）を含む場合、接着剤の経時での粘度上昇を抑制する効果が見込まれる。

[0093] 放射線等の高エネルギー線によって硬化する（粘着力が低下する）特性を備える粘着剤層は、例えば、主成分をなすアクリル系共重合体と、架橋剤と

、光重合開始剤とを含有してよい。以下、これらの成分について説明する。
なお、「主成分」とは、対象の層を構成する組成物の中で最も含有量が多い成分を指す。主成分の含有量は、組成物100質量部に対して50質量部超であってよい。

[0094] 上記アクリル系共重合体は、少なくとも放射線硬化性炭素－炭素二重結合含有基及び水酸基を有してよい。

[0095] アクリル系共重合体としての（メタ）アクリル系樹脂は、側鎖に不飽和結合を含有しかつ樹脂自体が粘着性を有するものであってよい。このような樹脂は、ガラス転移温度が -40°C 以下、水酸基価が $20\sim150\text{mg KOH/g}$ 、連鎖重合可能な官能基が $0.3\sim1.5\text{mmol/g}$ 含まれ、かつ酸価が実質検出されず、重量平均分子量が30万以上である樹脂が挙げられる。

[0096] 上記特徴を有する（メタ）アクリル系樹脂は、既知の方法で合成することを得ることができる。既知の方法としては、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状重合法、析出重合法、気相重合法、プラズマ重合法、超臨界重合法等が用いられる。重合反応の種類としては、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、リビングラジカル重合、リビングカチオン重合、リビングアニオン重合、配位重合、イモータル重合等の他、ATRP又はRAFTといった手法も用いることができる。経済性の良さ、反応率の高さ、重合制御の容易さなどの他、重合で得られた樹脂溶液をそのまま用いて配合できる等の配合の簡便さの観点では、溶液重合法を用いてラジカル重合により合成する手法であってよい。

[0097] ここでは、溶液重合法を用いてラジカル重合により（メタ）アクリル系樹脂を得る方法を例に挙げ、詳細に説明する。

[0098] （メタ）アクリル系樹脂を合成する際に用いられるモノマーとしては、一分子中に1個の（メタ）アクリル基を有するものであれば特に制限はない。モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレ

ート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチルヘプチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、モノ（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）スクシネート等の脂肪族（メタ）アクリレート；シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、モノ（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）テトラヒドロフタレート、モノ（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）ヘキサヒドロフタレート等の脂環式（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、o-ピフェニル（メタ）アクリレート、1-ナフチル（メタ）アクリレート、2-ナフチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、p-クミルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、o-フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、1-ナフトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ナフトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（o-フェニルフェノキシ

）プロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（1-ナフトキシ）プロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（2-ナフトキシ）プロピル（メタ）アクリレート等の芳香族（メタ）アクリレート；2-テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、N-（メタ）アクリロキシエチルヘキサヒドロフタルイミド、2-（メタ）アクリロキシエチル-N-カルバゾール等の複素環式（メタ）アクリレート；これらのカプロラクトン変性体； ω -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート、 α -エチルグリシジル（メタ）アクリレート、 α -プロピルグリシジル（メタ）アクリレート、 α -ブチルグリシジル（メタ）アクリレート、2-メチルグリシジル（メタ）アクリレート、2-エチルグリシジル（メタ）アクリレート、2-プロピルグリシジル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシブチル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシヘプチル（メタ）アクリレート、 α -エチル-6, 7-エポキシヘプチル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、o-ビニルベンジルグリシジリエーテル、m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、p-ビニルベンジルグリシジリエーテル等のエチレン性不飽和基とエポキシ基を有する化合物；（2-エチル-2-オキセタニル）メチル（メタ）アクリレート、（2-メチル-2-オキセタニル）メチル（メタ）アクリレート、2-（2-エチル-2-オキセタニル）エチル（メタ）アクリレート、2-（2-メチル-2-オキセタニル）エチル（メタ）アクリレート、3-（2-エチル-2-オキセタニル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（2-メチル-2-オキセタニル）プロピル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和基とオキセタニル基を有する化合物；2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート等のエチレン性不飽和基とイソシアネート基を有する化合物；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の

エチレン性不飽和基とヒドロキシル基を有する化合物が挙げられる。これらのモノマーを適宜組み合わせることで目的とする組成物を得ることができる。

[0099] さらに必要に応じて、上述のモノマーと共重合可能な下記に例示するモノマーを用いてもよい。

スチレン、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-イソブチルマレイミド、N-2-メチル-2-プロピルマレイミド、N-ペンチルマレイミド、N-2-ペンチルマレイミド、N-3-ペンチルマレイミド、N-2-メチル-1-ブチルマレイミド、N-2-メチル-2-ブチルマレイミド、N-3-メチル-1-ブチルマレイミド、N-3-メチル-2-ブチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-2-ヘキシルマレイミド、N-3-ヘキシルマレイミド、N-2-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-2-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-2-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-3-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-3-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-3-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-4-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-4-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-2, 2-ジメチル-1-ブチルマレイミド、N-3, 3-ジメチル-1-ブチルマレイミド、N-3, 3-ジメチル-2-ブチルマレイミド、N-2, 3-ジメチル-1-ブチルマレイミド、N-2, 3-ジメチル-2-ブチルマレイミド、N-ヒドロキシメチルマレイミド、N-1-ヒドロキシエチルマレイミド、N-2-ヒドロキシエチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-1-プロピルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-1-プロピルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-1-プロピルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-プロピルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-プロピルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-1-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-1-ブチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-1-ブチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-1-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-ブチルマレイミド、N-3-

ヒドロキシ-2-ブチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-2-ブチルマレイミド、N-2-メチル-3-ヒドロキシ-1-プロピルマレイミド、N-2-メチル-3-ヒドロキシ-2-プロピルマレイミド、N-2-メチル-2-ヒドロキシ-1-プロピルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-1-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-1-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-1-ペンチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-1-ペンチルマレイミド、N-5-ヒドロキシ-1-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2-ペンチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-2-ペンチルマレイミド、N-5-ヒドロキシ-2-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-3-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-2-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-3-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-4-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-メチル-3-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-メチル-4-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-3-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-4-ブチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-2-メチル-2-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2, 2-ジメチル-1-プロピルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチル-1-プロピルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-1-ヘキシルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-ヘキシルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-ヘキシルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-4

ーヘキシルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-5-ヘキシルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-6-ヘキシルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-1-ヘキシルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-ヘキシルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-ヘキシルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-4-ヘキシルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-5-ヘキシルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-6-ヘキシルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-1-ヘキシルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2-ヘキシルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-3-ヘキシルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-4-ヘキシルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-5-ヘキシルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-6-ヘキシルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-4-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-5-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-メチル-4-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-メチル-5-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-4-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-5-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-4-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-4-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-4-メチル-4-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-4-メチル-5-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2-メチル-3-

ーペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2-メチル-5-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-4-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-4-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-4-メチル、N-1-ヒドロキシ-3-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-メチル-4-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-メチル-5-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-エチル-4-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-エチル-4-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-エチル-1-ブチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-3-エチル-1-ブチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-3-エチル-2-ブチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-3-エチル-3-ブチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-3-エチル-4-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2, 3-ジメチル-1-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2, 3-ジメチル-2-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2, 3-ジメチル-3-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2, 3-ジメチル-4-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2, 3-ジメチル-1-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2, 3-ジメチル-3-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2, 3-ジメチル-4-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2, 2-ジメチル-1-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2, 2-ジメチル-3-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2, 2-ジメチル-4-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル-1-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル-2-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル-4-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-

3, 3-ジメチル-1-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル-2-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル-4-ブチルマレイミド等のアルキルマレイミド；N-シクロプロピルマレイミド、N-シクロブチルマレイミド、N-シクロペンチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-シクロヘプチルマレイミド、N-シクロオクチルマレイミド、N-2-メチルシクロヘキシルマレイミド、N-2-エチルシクロヘキシルマレイミド、N-2-クロロシクロヘキシルマレイミド等のシクロアルキルマレイミド；N-フェニルマレイミド、N-2-メチルフェニルマレイミド、N-2-エチルフェニルマレイミド、N-2-クロロフェニルマレイミド等のアリールマレイミド

[0100] 上記の中でも、C8～C23の脂肪族エステルである（メタ）アクリルエステルから選ばれる少なくとも1種を用いてよい。このようなモノマーを共重合して得られた（メタ）アクリル系樹脂は、ガラス転移温度が低いため、優れた粘着特性を示す。また、上記樹脂は、疎水性相互作用が強いため、上記樹脂を用いることで、紫外線又は電子線を照射した後の粘着剤層3とフィルム状接着剤2との界面における剥離性が向上する。

[0101] 上記（メタ）アクリル系樹脂を得るために必要な重合開始剤としては、30℃以上の加熱によりラジカルを発生する化合物であれば特に制限はない。重合開始剤としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド；1, 1-ビス（t-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、1, 1-ビス（t-ブチルパーオキシ）-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス（t-ブチルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス（t-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、1, 1-ビス（t-ヘキシルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール；p-メンタンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド； α 、 α' -ビス（t-ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパー

オキシド等のジアルキルパーオキシド；オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；ビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシカーボネート等のパーオキシカーボネート；*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウリレート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2'-ジメチルバレロニトリル）などが挙げられる。

[0102] 溶液重合の際に用いられる反応溶媒としては、（メタ）アクリル系樹脂を溶解し得るものであれば、特に制限はない。反応溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、*p*-シメン等の芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等の環状エーテル；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、

乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の炭酸エステル；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の多価アルコールアルキルエーテルアセテート；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミドなどが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。超臨界二酸化炭素などを重合の際の反応溶媒に用いることもできる。

[0103] (メタ)アクリル系樹脂に、紫外線、電子線、又は可視光線の照射によって反応し得る官能基を化学的に結合させることによって、感光性を付与してもよい。ここでいう、紫外線、電子線、又は可視光線の照射によって反応し得る官能基とは、例えば、(メタ)アクリル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、脂環式エポキシ基、オキセタン基等が挙げられる。

[0104] (メタ)アクリル系樹脂に感光性を付与する方法としては、例えば上記の(メタ)アクリル系樹脂を合成する際に、水酸基、カルボキシ基、無水マレイル基、グリシジル基、アミノ基等の付加反応が可能な官能基を有するモ

ノマーを共重合モノマーとして用いることで（メタ）アクリル系樹脂に付加反応可能な官能基を導入し、そこに、少なくとも1つのエチレン性不飽和基と、上記付加反応が可能な官能基と反応し得る基（例えば、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等から選ばれる少なくとも1つの官能基）と、を有する化合物を付加反応させて側鎖にエチレン性不飽和基を導入することで、（メタ）アクリル系樹脂に感光性を付与することができる。

[0105] 少なくとも1つのエチレン性不飽和基と、上記付加反応が可能な官能基と反応し得る基と、を有する化合物としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、 α -エチルグリシジル（メタ）アクリレート、 α -プロピルグリシジル（メタ）アクリレート、 α -ブチルグリシジル（メタ）アクリレート、2-メチルグリシジル（メタ）アクリレート、2-エチルグリシジル（メタ）アクリレート、2-プロピルグリシジル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシブチル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシヘプチル（メタ）アクリレート、 α -エチル-6, 7-エポキシヘプチル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、*o*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*m*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテル等のエチレン性不飽和基とエポキシ基を有する化合物；（2-エチル-2-オキセタニル）メチル（メタ）アクリレート、（2-メチル-2-オキセタニル）メチル（メタ）アクリレート、2-（2-エチル-2-オキセタニル）エチル（メタ）アクリレート、2-（2-メチル-2-オキセタニル）エチル（メタ）アクリレート、3-（2-エチル-2-オキセタニル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（2-メチル-2-オキセタニル）プロピル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和基とオキセタニル基を有する化合物；メタクリロイルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、*m*-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート等のエチレン性不飽和基とイソシアネート基を有す

る化合物；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和基とヒドロキシル基を有する化合物；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、コハク酸（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）、2-フタロイルエチル（メタ）アクリレート、2-テトラヒドロフタロイルエチル（メタ）アクリレート、2-ヘキサヒドロフタロイルエチル（メタ）アクリレート、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、3-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸等のエチレン性不飽和基とカルボキシル基を有する化合物などが挙げられる。これらの化合物は、単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0106] 上記の中でも、コスト及び反応性の観点から、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、グリシジル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、イソシアン酸エチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、2-ヘキサヒドロフタロイルエチル（メタ）アクリレートなどを（メタ）アクリル系樹脂と反応させ、感光性を付与してよい。このようにして得られる（メタ）アクリル系樹脂は、水酸基を含有する（メタ）アクリル系樹脂と、上記化合物との反応物であってよく、水酸基を含有する（メタ）アクリル系樹脂と、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート及び2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートから選ばれる少なくとも1種との反応物であってよい。必要に応じて、付加反応を促進する触媒を添加したり、反応中の二重結合の開裂を避ける目的で重合禁止剤を添加することもできる。

[0107] 上記架橋剤は、（メタ）アクリル系樹脂に導入された水酸基、グリシジル基及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種と、これらの官能基と反応し得る官能基を1分子中に2つ以上有する化合物であってよい。架橋剤の構造に

は制限はない。このような架橋剤で形成される結合としては、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合等が挙げられる。その中でも架橋剤が芳香族基とイソシアネート基とを有する場合、紫外線照射量が増加しても、粘着剤層3とフィルム状接着剤2との間の剥離力が高くなりにくい。

[0108] 粘着剤層3に含まれる架橋剤の量は、アクリル系共重合体100質量部に対して10～13質量部であってよい。架橋剤の量が10質量部以上であると、紫外線照射前における粘着剤層3の破断伸びが高くなり難く、ダイシング工程時の切削性が良好となりやすい。これに加え、紫外線照射後における粘着剤層3とフィルム状接着剤2間の剥離力を良好に低下させることができ、ピックアップ工程時の突き上げ量を比較的小さく設定することが可能となる。他方、架橋剤の量が13質量部以下であると、紫外線照射前における粘着剤層3との粘着力が良好となりやすい。

[0109] 架橋剤としては、架橋剤1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有するものを用いてよい。このような化合物を用いると、(メタ)アクリル系樹脂に導入された水酸基、グリシジル基、アミノ基などと容易に反応し、強固な架橋構造を形成し、ダイボンディング工程後の半導体チップへの粘着剤層3の付着を抑制することができる。

[0110] ここで、1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有する架橋剤としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、3-メチルジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、リジンイソシアネートなどのイソシアネート化合物が挙げられる。

[0111] さらに上述のイソシアネート化合物と、1分子中に2つ以上の水酸基(O

H基)を有する多価アルコール類を反応させることで得られるイソシアネート基含有オリゴマーを用いることもできる。1分子中に2つ以上の水酸基を有する多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオールなどが挙げられる。

[0112] 上記の中でも、架橋剤が、1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネートと、1分子中に3つ以上の水酸基を有する多価アルコールの反応物を用いる場合、粘着剤層3が緻密な架橋構造を形成することができる。

[0113] 上記光重合開始剤は、紫外線、電子線及び可視光線から選択される1種以上の光の照射によって上記アクリル系共重合体の連鎖重合を生じさせ得る活性種を発生するものを用いてよい。光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤であっても、光カチオン重合開始剤であってもよい。連鎖重合可能な活性種としては、上記アクリル系共重合体の官能基と反応することで重合反応が開始されるものであってよい。

[0114] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン等のベンゾインケタール;1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン等の α -ヒドロキシケトン;2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、1,2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン等の α -アミノケトン;1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタジオン-2-(ベンゾイル)オキシム等のオキシムエステル;ビス(2,4,6-トリメチルベンゾ

イル) フェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド; 2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジ(メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体; ベンゾフェノン、N, N, N', N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、N, N, N', N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物; 2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2-*tert*-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1, 4-ナフトキノン、9, 10-フェナントラキノン、2-メチル-1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジメチルアントラキノン等のキノン化合物; ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル; ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物; ベンジルジメチルケタール等のベンジル化合物; 9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニルヘプタン)等のアクリジン化合物; N-フェニルグリシン、クマリンなどが挙げられる。

[0115] 上述した2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体において、2つのトリアリールイミダゾール部位のアリール基の置換基は、同一で対称な化合物を与えてもよく、相違して非対称な化合物を与えてもよい。ジエチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸の組み合わせのように、チオキサント

ン化合物と3級アミンとを組み合わせてもよい。

[0116] 光カチオン重合開始剤としては、例えばp-メトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等のアリールジアゾニウム塩、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等のジアリールヨードニウム塩；トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムペンタフルオロヒドロキシアンチモネート等のトリアリールスルホニウム塩；トリフェニルセレノニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルセレノニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルセレノニウムヘキサフルオロアンチモネート等のトリアリールセレノニウム塩；ジメチルフェナシルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジエチルフェナシルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のジアルキルフェナシルスルホニウム塩；4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のジアルキル-4-ヒドロキシ塩； α -ヒドロキシメチルベンゾインスルホン酸エステル、N-ヒドロキシイミドスルホネート、 α -スルホニロキシケトン、 β -スルホニロキシケトン等のスルホン酸エステルなどが挙げられる。これらのカチオン重合開始剤は、単独で又は2種類以上組み合わせ用いることができる。光カチオン重合開始剤は、適切な増感剤と組み合わせ用いることもできる。

[0117] 粘着剤層3に厳しい絶縁性及び絶縁信頼性が必要な場合は、光ラジカル開始剤を用いてよい。その中でも2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン等のベンゾインケタール；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ

ー2ーメチルー1ープロパンー1ーオン等の α -ヒドロキシケトン、ベンゾフェノン、2ーエチルアントラキノ、フェナントレンキノ、2-*tert*-ブチルアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、1, 2ーベンズアントラキノ、2, 3ーベンズアントラキノ、2ーフェニルアントラキノ、2, 3ージフェニルアントラキノ、1ークロロアントラキノ、2ーメチルアントラキノ、1, 4ーナフトキノ、9, 10ーフェナントラキノ、2ーメチルー1, 4ーナフトキノ、2, 3ージメチルアントラキノ等のキノ化合物；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル；ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物；ベンジルジメチルケタール等のベンジル化合物；9ーフェニルアクリジン、1, 7ービス(9, 9'ーアクリジニルヘプタン)等のアクリジン化合物；Nーフェニルグリシン、クマリンなどは、保存安定性に優れる。さらに、2, 2ージメトキシー1, 2ージフェニルエタンー1ーオン、1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2ーヒドロキシー2ーメチルー1ーフェニルプロパンー1ーオン、1ー[4ー(2ーヒドロキシエトキシ)フェニル]ー2ーヒドロキシー2ーメチルー1ープロパンー1ーオン、ベンゾフェノンは、一般の紫外線遮光型蛍光灯の元での取り扱いが可能であり、イエロールーム等の設備が必要でないという利点を有する。

[0118] 光重合開始剤の配合量は、目的とする粘着剤層3の厚さ及び用いる光源によって最適値は異なるが、例えば、アクリル系共重合体100質量部に対して0.5～1.5質量部であってよい。光重合開始剤の量が0.5質量部以上であると紫外線照射後におけるフィルム状接着剤2との剥離力を十分に低下させることができる。光重合開始剤の量が1.5質量部以下であると、紫外線を照射した際に、粘着剤層3の分解が起こることを抑制することができる。

[0119] 粘着剤層3の厚さはフィルム状接着剤2の厚さの3倍以上であってよい。粘着剤層3の厚さを増やしすぎると厚さばらつきが大きくなること、及び、

原材料の費用が大きくなることから、粘着剤層3の厚さはフィルム状接着剤2の厚さの3～5倍であってよい。

- [0120] 粘着剤層3の厚さは、25～295 μm 、50～150 μm 又は50～100 μm であってよい。粘着剤層3の厚さが25 μm 以上であると、フィルム状接着剤2のラミネート時のボイドの発生をより抑制しやすくなり、特に電極の高さとフィルム状接着剤2の厚さとの差が大きくなった場合でも、ボイドの噛み込みを抑制しやすい傾向がある。粘着剤層3の厚さが295 μm 以下であると、粘着剤層3の残溶剤量が多くなることを抑制でき、残溶剤の影響による粘着力のばらつきの発生を抑制できる傾向がある。
- [0121] 粘着剤層3は、上述した各成分を含有する粘着剤組成物を溶剤に溶解若しくは分散してワニスとし、このワニスを基材4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。
- [0122] 上記ワニスを基材4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、コンマコート法、ダイコート法等、一般に周知の方法が挙げられる。
- [0123] 加熱により溶剤を除去するときの温度条件は70～150℃であってよい。
- [0124] 用いる溶剤としては、フィルム状接着剤2を形成する際に用いる溶剤と同様のものが挙げられる。
- [0125] 基材4としては、例えば、ポリエステルフィルム、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等のプラスチックフィルムが挙げられる。これらの中でも、ポリエステルフィルムを用いる場合は、塗工外観及び計剥離性が向上しやすく、ポリエチレンテレフタレートフィルムを用いる場合は、塗工外観及び軽剥離性がより向上しやすい。基材4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。

- [0126] 基材4の厚さは、5～50 μm 又は12～38 μm であってよい。基材4の厚さが5 μm 以上であると、基材4が粘着剤層3の乾燥プロセス中に熱収縮により変形することを抑制しやすく、粘着剤層3の厚みばらつきが発生することを抑制しやすい傾向がある。また、粘着テープ5がバックグラインドテープである場合、基材4の厚さが50 μm 以下であると、バックグラインド後のウエハの反りをより充分に抑制しやすい傾向がある。
- [0127] 粘着テープ5の厚さは、例えば、75～300 μm であってよく、75～175 μm 又は85～125 μm であってもよい。粘着テープ5の厚さが75 μm 以上であると、バンプ周辺部及びスクライブラインの埋め込み不足の発生を抑制しやすい傾向がある。粘着テープ5の厚さが300 μm 以下であると、粘着剤層3の染み出しの発生を抑制しやすいとともに、粘着テープ剥離時にフィルム状接着剤2もウエハから剥離することを抑制しやすい傾向がある。
- [0128] 以上説明した接着テープ10は、例えば、上述した方法で作製した支持基材付きフィルム状接着剤におけるフィルム状接着剤2と、粘着テープ5における粘着剤層3とを貼り合わせる工程を含む方法により得ることができる。粘着テープ5の粘着剤層3上にフィルム状接着剤2の塗液を塗布してフィルム状接着剤2を形成することにより接着テープ10を作製することも可能であるが、粘着剤層3上で塗液の塗布及び乾燥が行われると、粘着剤層3の破壊、粘着剤と接着剤との間の成分移行等の不具合が生じる可能性があるため、このような不具合の発生を抑制する観点から、支持基材付きフィルム状接着剤と粘着テープとを貼り付けることにより接着テープ10を得てよい。
- [0129] 上記接着テープ10の製造方法では、フィルム状接着剤2中の液状エポキシ樹脂の粘着剤層3への移行（浸透）を抑制することができる。液状エポキシ樹脂の粘着剤層への移行を抑制する効果については、粘着剤層中の液状エポキシ樹脂の増加率によって間接的に確認することができる。例えば、接着テープ10を作製直後から40℃で48時間保管する保管試験を行ったとき、試験終了直後における粘着テープ5中の液状エポキシ樹脂の試験開始直前

からの増加率は、30質量%以下（例えば5～30質量%）であり得る。上述したように、液状エポキシ樹脂の移行量は、液状エポキシ樹脂の種類等によっても異なり得るため、これらを適宜変更することにより、上記液状エポキシ樹脂の増加率を、25質量%以下、20質量%以下、15質量%以下又は10質量%以下とすることもできる。液状エポキシ樹脂の増加率は、貼り合わせ直後の粘着テープ5中の液状エポキシ樹脂の量（初期量）、及び、保管試験後の粘着テープ10における粘着テープ5中の液状エポキシ樹脂の量（保管後量）を、逆相液体クロマトグラフィ（RPLC）を用いて測定し、液状エポキシ樹脂の量の増加率（ $[\text{保管後量} - \text{初期量}] / [\text{初期量}] \times 100$ ）を求めることにより得られる。具体的な測定条件は実施例に示される。

[0130] <接着剤層付き半導体チップ及び半導体装置の製造方法>

次に、上記実施形態の粘着テープ10を用いた、接着剤層付き半導体チップ及び半導体装置の製造方法について説明する。なお、以下では、粘着テープ10から支持基材1を剥離したものを「粘着テープX」という。

[0131] 図2～4は、一実施形態に係る接着剤層付き半導体チップ30の製造方法を説明するための模式断面図である。

[0132] 接着剤層付き半導体チップ30の製造方法は、粘着テープXを、フィルム状接着剤2側から、半導体ウエハ20に貼り付けること（以下、「ラミネート工程」ともいう。図2参照。）と、粘着テープXが貼り付けられた半導体ウエハ20の粘着テープ10とは反対側の面を研磨すること（以下、「バックグランド工程」ともいう。図3参照。）と、粘着テープXが貼り付けられた半導体ウエハ20を個片化して接着剤層付き半導体チップ30を得ること（以下、「ダイシング工程」ともいう。図4参照。）と、を備える。図3～4に示されるように、接着剤層付き半導体チップ30の製造方法は、粘着テープXから粘着テープ5を剥離することをさらに備えてもよい。なお、本実施形態では、粘着テープ10の粘着テープ5がバックグランドテープであるため、バックグランド工程を備えるが、バックグランド工程は必須ではない。一実施形態では、粘着テープを、バックグランド工程を経た後

の半導体ウエハに貼り付けてもよい。バックグラインド工程を実施しない場合、粘着テープ5は、例えば、ダイシングテープ、保護テープ等であり得る。

[0133] 本実施形態で用いられる半導体ウエハ20は、一方の主面上に、突起電極（はんだバンプ）26を備える（図2の（a））。突起電極26は、バンプ22と、バンプ22上に設けられたはんだボール24とからなる。

[0134] 半導体ウエハ20としては、表面が酸化膜処理された6インチウエハ、8インチウエハ、12インチウエハ等が挙げられる。バンプ22としては、特に限定されないが、銅、銀、金などで構成されるものが挙げられる。はんだボール24としては、鉛含有のはんだ又は鉛フリーはんだ等の従来公知のはんだ材料から構成されるものが挙げられる。

[0135] 半導体ウエハ20の突起電極26が設けられている主面上には、ダイシング時の目印となるスクライブラインとしての溝28が形成されている。溝28は、深さ5～15 μm 程度の凹部からなる。

[0136] 薄厚化する前の半導体ウエハ20の厚さは、250～800 μm の範囲とすることができる。通常、切り出された半導体ウエハは、6～12インチのサイズでは625～775 μm の厚さを有する。

[0137] バンプ22の高さは、半導体小型化の観点から、5～50 μm であってよい。はんだボール24の高さは、半導体小型化の観点から、2～30 μm であってよい。

[0138] ラミネート工程では、接着テープ10から支持基材1を剥離して、上記の半導体ウエハ20の突起電極（はんだバンプ）26が形成されている面（以下、「機能面」という。）上に、フィルム状接着剤（接着剤層）2、粘着剤層3、基材4がこの順に並ぶように配置し、はんだボール24の先端がフィルム状接着剤2を貫通するように半導体ウエハ20と基材4とに圧力を加える（図2の（b）を参照）。なお、はんだボールの先端が接着剤層を貫通することが最も望ましいが、数ミクロン程度の接着剤層がはんだボールの先端に残っていても、後述する基体と半導体チップとがはんだボールを介して電

氣的に接続されるときに接続性に影響が無い程度であればよい。本実施形態においては、半導体ウエハ20の機能面上に、真空ラミネートにより、フィルム状接着剤2を貼り合わせることににより、バンプの頭出しが容易となる。

[0139] 真空ラミネートの方式は、ダイヤフラムを用いた方式、ロールを用いた方式、プレス式などであってよく、埋込性の観点から、ダイヤフラム方式であってよい。

[0140] ラミネートの条件は、ラミネート温度：50～100℃、線圧：0.5～3.0kgf/cm、送り速度：0.2～2.0m/分であってよい。

[0141] 真空ラミネートのダイヤフラム方式を用いる場合の条件は、ステージ温度：20～60℃、ダイヤフラム温度：50～100℃、脱気時間：10～100sec、加圧時間：10～100sec、加圧：0.1～1.0MPaであってよい。ダイヤフラム方式の場合、ラミネート温度はダイヤフラム温度を指す。

[0142] ラミネートを、80℃を超える高温で行うと、バックグラインド後のウエハ反りが大きくなってしまう傾向がある。一方、ラミネート温度が低すぎると、バンプ周辺を埋め込むことが難しくなる傾向がある。そのため、ラミネートは50～80℃で行ってよい。

[0143] バックグラインド工程では、接着テープXが貼り付けられた半導体ウエハ20の接着テープXとは反対側、すなわち、半導体ウエハ20の突起電極（はんだバンプ）26が形成されている側とは反対側の面を研磨して半導体ウエハ20を薄厚化する（図3）。研磨は、バックグラインダーを用いて行うことができる。

[0144] バックグラインド工程では、半導体ウエハ20を厚さ10～150μmにまで薄厚化してよい。薄厚化された半導体ウエハ20の厚さが10μm以上であると、半導体ウエハの破損が生じにくくなる。薄厚化された半導体ウエハ20の厚さが150μm以下であると、半導体装置の小型化の要求に応えることができる。

[0145] ダイシング工程では、まず、薄厚化された半導体ウエハ20の研磨面側を

ダイシングテープ6に貼り付ける（図4の（a））。次いで、ダイシング装置を用いて、半導体ウエハ20及びフィルム状接着剤2を溝28に沿って切断することにより、半導体ウエハ20を個片化する（図4の（b））。これにより、半導体チップ29と接着剤層9とからなる接着剤層付き半導体チップ30を得る。基材4及び粘着剤層3からなる粘着テープ5は、ダイシング前にフィルム状接着剤2から剥離されてよい。

[0146] ダイシング工程の終了後、ピックアップ装置を用いて接着剤付き半導体チップをピックアップし、これを半導体装置の製造に使用する。

[0147] 図示しないが、本実施形態の製造方法は、積層・多段化技術に適用可能な接着剤層付き半導体チップを得る観点から、半導体ウエハ20又は半導体チップ29の突起電極26が形成されている主面とは反対側の主面に電極を形成する工程を含んでいてよく、半導体ウエハ20又は半導体チップ29に貫通電極を形成する工程を含んでいてもよい。電極の作製方法は特に限定されず、公知の手法を採用してよい。

[0148] 図5～図6は、本実施形態に係る半導体装置100の製造方法を説明するための模式断面図である。

[0149] 半導体装置100の製造方法は、第一の接着剤層付き半導体チップ30aを、接着剤層9a側から基体7上に配置し、加熱しながら圧着することにより、積層体40を得ること（以下、「第一の積層工程」ともいう。図5参照。）と、第二の接着剤層付き半導体チップ30bを、接着剤層9b側から積層体40上に配置し、加熱しながら圧着すること（以下、「第二の積層工程」ともいう。図6参照。）と、を備える。第一の接着剤層付き半導体チップ30a及び第二の接着剤層付き半導体チップ30bは、上記実施形態の方法で得られた接着剤層付き半導体チップである。第一の接着剤層付き半導体チップ30a及び第二の接着剤層付き半導体チップ30bは、突起電極（26a、26b）が設けられている面とは反対側の面に電極（31a、31b）を有しており、該電極（31a、31b）と突起電極（26a、26b）との間に貫通電極（32a、32b）が形成されている。基体7は、電極8を

有する他の半導体チップ又は電極を有する半導体チップ搭載用支持部材（配線回路基板等）である。

[0150] 第一の積層工程では、第一の接着剤層付き半導体チップ30aを突起電極26aと電極8とが対向する方向に加熱しながら加圧することで突起電極26aが有するはんだを熔融させて、第一の接着剤層付き半導体チップ30aの突起電極26aと、基体7の電極8と、を接合する（図5の（a）及び（b））。

[0151] 第一の積層体工程は、接着剤層付き半導体チップ30aと基体7とを、突起電極26aと電極8とが対向する方向に、突起電極26aが有するはんだの融点より低い温度で加圧すること（第1の熱圧着工程）と、加熱により突起電極26aが有するはんだを熔融させて突起電極26aと電極8とを接合すること（第2の熱圧着工程）とを含んでよい。

[0152] 接着剤層9aがフラックス成分をさらに含有する場合、上記第1の熱圧着工程の加圧をフラックス成分の融点又は軟化点より高い温度かつ突起電極が有するはんだの融点より低い温度で行ってもよい。この場合、より強固な接合状態を得ることができる。

[0153] 第1の熱圧着工程における熱圧着の条件は、100～200℃、圧力：0.1～1.5MPa、時間：1～15秒であってよく、温度：100～180℃、圧力：0.1～1.0MPa、時間：1～10秒であってもよい。第2の熱圧着工程における熱圧着の条件は、温度：230～350℃、圧力：0.1～1.5MPa、時間：1～15秒であってよく、温度：230～300℃、圧力：0.1～1.0MPa、時間：1～15秒であってもよい。なお、上記の温度及び圧力の条件は、接着剤層にかかる温度及び圧力を指す。

[0154] このようにして、基体7の電極8と半導体チップ29aのバンプ22aとがはんだボール24aを介して電氣的に接続され、基体7と半導体チップ29aとの間が接着剤の硬化物である封止部35aにより封止されて、積層体40が得られる（図5の（b））。

- [0155] 第二の積層工程では、第二の接着剤層付き半導体チップ30bを突起電極（はんだバンプ）26bと電極31aとが対向する方向に加熱しながら加圧することで突起電極26bが有するはんだを溶融させて、第二の接着剤層付き半導体チップ30bの突起電極26bと、積層体40の電極31aと、を接合する（図6の（a）及び（b））。
- [0156] 第二の積層工程は第一の積層工程と同様にして行うことができる。第二の積層工程における加熱及び圧着条件の詳細は、第一の積層工程における加熱及び圧着条件の詳細と同じである。
- [0157] このようにして、積層体40の電極31aと半導体チップ29bのバンプ22bとがはんだボール24bを介して電氣的に接続され、積層体40と半導体チップ29bとの間が接着剤の硬化物である封止部35bにより封止されて、半導体装置100が得られる（図6の（b））。
- [0158] 本実施形態では、第二の積層工程と同様の工程を繰り返して、複数の接着剤層付き半導体チップを多段に積層してよい。すなわち、本実施形態の製造方法は、半導体装置100上に接着剤層付き半導体チップをさらに積層する工程を複数含んでいてもよい。
- [0159] 本実施形態の製造方法で用いる接着テープのフィルム状接着剤は、経時で粘度上昇を起こし難いため、本実施形態の製造方法によれば、第一の接着剤層付き半導体チップ及び第二の接着剤層付き半導体チップがそれぞれ異なる時期に製造された接着テープを用いて作製されたものであったとしても、同一条件でチップの積層を行った際にチップ間の距離（ギャップ高さ）のばらつきが生じ難い。
- [0160] 以上、本開示のいくつかの実施形態について説明したが、本開示は上記実施形態に限定されるものではない。

実施例

- [0161] 以下、実施例により本開示をより具体的に説明するが、本開示は実施例に限定されるものではない。
- [0162] 実施例で使用した材料の詳細は以下のとおり。なお、数平均分子量の測定

は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー、Gel Permeation Chromatography）を用いて、下記の条件で行った。

[条件]

カラム：（株）日立ハイテック製、GL-A130-S+GL-A120-S+GL-A110-S

カラム温度：35℃

溶離液：THF

流速：1.0 ml/min

試料濃度：3 g/l（THF可溶分）

注入量：70 μl

検出器：示差屈折率計（RI）

分子量校正標準物質：標準ポリスチレン

データ処理：アジレントテクノロジー社製、OpenLAB CDS（EZ Chrom Edition）

[0163]（a）エポキシ樹脂

[液状エポキシ樹脂]

・YL983U（表1に記載の液状エポキシ樹脂、三菱ケミカル株式会社製、商品名）

・RE-305S（表1に記載の液状エポキシ樹脂を含む混合物、日本化薬株式会社製、商品名）

・BATG（表1に記載の液状エポキシ樹脂、株式会社レゾナック製、商品名）

・CDMDG（表1に記載の液状エポキシ樹脂、株式会社レゾナック製、商品名）

・EP-4000L（表1に記載の液状エポキシ樹脂、DIC株式会社製、商品名）

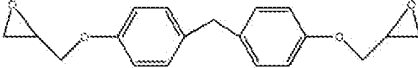
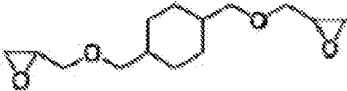
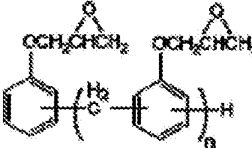
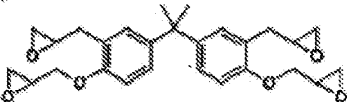
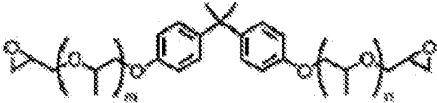
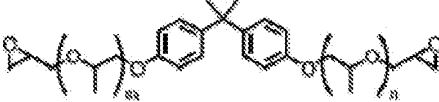
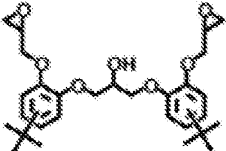
・EP-4010L（表1に記載の液状エポキシ樹脂、DIC株式会社製、商品名）

・ E X A - 4 8 5 0 - 1 5 0 (表 1 に記載の液状エポキシ樹脂、D I C 株式会社製、商品名)

・ H P - 8 2 0 (表 1 に記載の液状エポキシ樹脂、D I C 株式会社製、商品名)

[0164]

[表1]

名称	構造	分子量
YL983U		312
CDMDG		256
RE-305S	 (53質量% : n=1, 47質量% : n>2 (+その他))	≧383
BATG		453
EP-4010L	 (15質量% : n+m=1, 35質量% : n+m=2, 50質量% : n+m>3 (+その他))	≧476
EP-4000L	 (21質量% : n+m=1, 62質量% : n+m=2, 17質量% : その他)	≧442
EXA-4650-150		480
HP-820		501

表中の分子量は液状エポキシ樹脂の分子量（数平均分子量）である。

[0165] [固形エポキシ樹脂]

・ Y X 7 1 1 0 B 8 0 (可撓性固形状エポキシ樹脂、三菱ケミカル株式会社製、商品名)

・ E P 1 0 3 2 H 6 0 (トリフェノールメタン骨格を有する多官能固形エポキシ樹脂、三菱ケミカル株式会社製、商品名)

[0166] (b) 硬化剤

・ 2 P H Z - P W (2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、四国化成工業株式会社製、商品名)

[0167] (c) フラックス化合物

・ グルタル酸 (東京化成工業株式会社製、融点：約 98℃)

[0168] (d) 重量平均分子量が 10000 以上の高分子成分

・ F X - 2 9 3 (フェノキシ樹脂、日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、商品名、Tg：約 160℃、重量平均分子量：40000~50000)

[0169] (e) フィラー

・ E X L 2 6 5 5 (アクリルゴム系有機フィラー、DOW製、商品名)

・ K E 1 8 0 G - H L A (シリカフィラー、株式会社アドマテックス製、商品名)

[0170] <実施例 1~6 及び比較例 1~2>

(塗液の調製)

実施例 1~6 及び比較例 1~2 のフィルム状接着剤形成用の塗液を調製した。具体的には、表 2 に示す成分を、NV 値 ($[\text{乾燥後の塗料分質量}] / [\text{乾燥前の塗料分質量}] \times 100$) が 60% になるように有機溶剤 (シクロヘキサノン) に添加し、混合液を得た。この際、各成分の添加量は表 2 に示す量 (単位：質量部) とした。その後、上記混合液に、 $\Phi 1.0 \text{ mm}$ のビーズ及び $\Phi 2.0 \text{ mm}$ のビーズを加え、ビーズミル (フリッチュ・ジャパン株式会社、遊星型微粉碎機 P-7) で 30 分攪拌した。ビーズの添加量は、混合液の不揮発分量 (有機溶剤以外の成分の合計量) と同質量とした。攪拌後、ビーズをろ過によって除去することにより、フィルム状接着剤形成用の塗液を得た。

[0171] [表2]

		実施例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
液状 エポキシ樹脂	YL983U	-	-	-	-	-	-	15.0	-
	CDMDG	~	~	~	~	~	~	~	15.0
	RE-305S	15.0	-	-	-	-	-	-	-
	BATG	~	15.0	~	~	~	~	~	~
	EP-4010L	-	-	15.0	-	-	-	-	-
	EP-4000L	-	-	-	15.0	-	-	-	-
	EXA-4850-150	-	-	-	-	15.0	-	-	-
	HP-820	-	-	-	-	-	15.0	-	-
固形 エポキシ樹脂	YX7110B80	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	EP1032H60	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
硬化剤	2PHZ-PW	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
フラックス剤	グルタル酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
高分子成分	FX-293	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	13.9
有機フィラー	EXL2655	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
シリカフィラー	KE180G-HLA	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0

[0172] (支持基材付きフィルム状接着剤の作製)

上記で作製した塗液を、支持基材である剥離フィルム（東洋紡株式会社製、商品名「ピューレックスA55」）上に、乾燥後の膜厚が12μmとなるように、小型精密塗工装置（廉井精機）で塗工した。次いで、塗膜をクリーンオープン（ESPEC製）で乾燥（100℃／10min）することによりフィルム状接着剤を形成し、支持基材付きフィルム状接着剤を得た。

[0173] (粘着テープの作製)

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アクリル共重合体を溶液重合法にて得た。この合成し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、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」）を10質量部の割

合で配合して、粘着剤用ワニスを調製した。

[0174] 厚さ $38\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート（PET）基材（ユニチカ株式会社製、商品名「エンブレッドS25」）上に、上記粘着剤用ワニスを、アプリケータを用いて乾燥後の粘着剤層の厚さが $60\mu\text{m}$ となるよう、ギャップを調整しながら塗工し、 80°C で5分間乾燥した。これにより、基材上に感圧型の粘着剤層が形成された粘着テープを得た。

[0175] （接着テープの作製）

上記で作製した各実施例及び比較例の支持基材付きフィルム状接着剤と粘着テープとを用いて、実施例1～6及び比較例1～2の接着テープを作製した。具体的には、粘着テープを、ロールラミネータ（ラミネート温度： $30\pm 10^{\circ}\text{C}$ ）を用いて支持基材付きフィルム状接着剤とラミネートすることにより、PET基材／粘着剤層／接着剤層／支持基材の積層構造を有する接着テープを得た。

[0176] ＜評価＞

（液状エポキシ樹脂の移行性）

実施例1～4及び比較例1～2の接着テープにおける液状エポキシ樹脂の移行性を下記の方法で確認した。具体的には、まず、作製直後の接着テープから粘着テープを剥離し、該粘着テープをアセトニトリルに浸漬させ、粘着テープから液状エポキシ樹脂を抽出した後、逆相液体クロマトグラフィ（RPLC）を用いて、抽出された成分中の液状エポキシ樹脂の含有率（液状エポキシ樹脂に由来するピークのピーク面積、初期含有率）を求めた。次いで、接着テープを作製直後から 40°C で48時間保管する保管試験を行い、保管試験後の接着テープから粘着テープを剥離し、上記と同様の方法で、剥離した粘着テープから液状エポキシ樹脂を抽出し、抽出された成分中の液状エポキシ樹脂の含有率（液状エポキシ樹脂に由来するピークのピーク面積、保管後含有率）を求めた。次いで、上記で求めた液状エポキシ樹脂の含有率から保管試験前後の増加率 r （ $[\text{保管後含有率}-\text{初期含有率}]/[\text{初期含有率}]\times 100$ ）を求め、該増加率 r から各接着テープにおける液状エポキシ樹脂

脂の移行性を確認した。増加率 r は表 5 に示す。なお、R P L C の測定条件は下記のとおりとした。

[条件]

- ・装置：W a t e r s 製 A C Q U I T Y U P L C H - C l a s s / e λ P D A
- ・検出波長：2 1 0 ~ 8 0 0 n m
- ・カラム：A C Q U I T Y U P L C B E H C 1 8 (2 . 1 m m ϕ $\times$ 1 0 0 m m)
- ・カラム温度：実施例 3 , 4 は 6 0 $^{\circ}$ C , それ以外は 4 0 $^{\circ}$ C
- ・溶離液：A アセトニトリル B H ₂ O
- ・グラジエント条件：実施例 3 , 4 は表 3 に、それ以外は表 4 に記載の条件とした。

[0177] [表3]

時間 (分)	フロー率 (mL/min)	%A	%B
初期	0.50	20	80
1.00	0.50	20	80
16.00	0.50	100	0
23.00	0.50	100	0

[0178] [表4]

時間 (分)	フロー率 (mL/min)	%A	%B
初期	0.30	20	80
1.00	0.30	20	80
26.00	0.30	100	0
32.00	0.30	100	0

[0179] (粘度安定性)

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 2 の接着テープにおけるフィルム状接着剤の粘度安定性を下記の方法で評価した。具体的には、まず、作製直後の接着テ

ープからフィルム状接着剤を支持基材及び粘着テープを剥離し、フィルム状接着剤を得た。このフィルム状接着剤を、卓上ラミネータ（製品名：Hotdog GK-13DX、（株）ラミーコーポレーション製）を用いて複数回重ね合わせて400 μ mの積層フィルムを得た。この際、ラミネート温度は、40～80℃とした。得られた積層フィルムを10mm角のパンチを用いて打ち抜き、粘度測定用サンプルを作製した。得られた粘度測定用サンプルの80℃における粘度を回転式レオメータ（TA Instruments社製、商品名：ARES-G2）を用いて下記条件で測定し、これを接着テープにおけるフィルム状接着剤の80℃粘度（初期）とした。結果を表5に示す。

〔測定条件〕

- ・ 測定ツールサイズ：8mm ϕ
- ・ 昇温速度：10℃/分
- ・ 周波数：10Hz
- ・ 温度範囲：30～180℃

[0180] 次いで、接着テープの経時による粘度上昇を確認するため、作製直後の接着テープを40℃で48時間保管する保管試験（加速試験）を行った。この保管試験は、接着テープを室温（25℃）で4週間保管する保管試験に相当する。試験後、上記と同様にして、接着テープにおけるフィルム状接着剤の80℃粘度（加速試験後）を測定した。また、上記初期の80℃粘度と加速試験後の80℃粘度から80℃粘度の変化量（〔加速試験後の80℃粘度〕－〔初期の80℃粘度〕）を求め、該変化量により粘度安定性を評価した。結果を表5に示す。

[0181]

[表5]

			実施例						比較例	
			1	2	3	4	5	6	1	2
液状 エポキシ樹脂	分子量	g/mol	≥383	453	≥476	≥442	480	501	312	256
	増加率 r	%	24	8	8	17	–	–	38	66
80℃粘度	初期	Pa·s	5190	5490	4730	3690	5170	4970	3700	2720
	加速試験後	Pa·s	6020	6230	5530	4890	5440	5570	5950	9350
80℃粘度の変化量		Pa·s	830	740	800	1200	270	600	2250	6630

符号の説明

[0182] 1…支持基材、2…フィルム状接着剤、3…粘着剤層、4…基材、5…粘着テープ、6…ダイシングテープ、7…基体、8…電極、9…接着剤層（フィルム状接着剤）、10…接着テープ、20…半導体ウエハ、22，22a，22b…バンプ、24，24a，24b…はんだボール、26，26a，26b…突起電極（はんだバンプ）、28…溝、29，29a，29b…半導体チップ、30，30a，30b…接着剤層付き半導体チップ、31a，31b…電極、32a，32b…貫通電極、100…半導体装置。

請求の範囲

[請求項1] フィルム状接着剤と、該フィルム状接着剤に貼り付けられた粘着テープと、を備え、

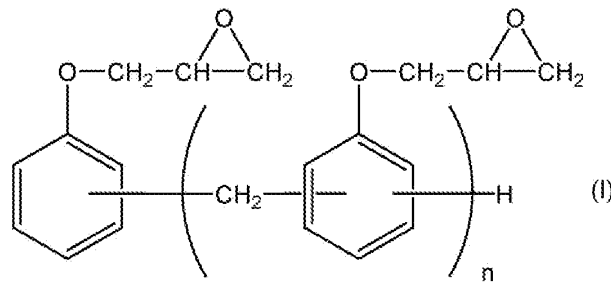
前記フィルム状接着剤が、エポキシ樹脂と、硬化剤と、を含有し、

前記エポキシ樹脂が、25℃で液状のエポキシ樹脂を含み、

前記25℃で液状のエポキシ樹脂の数平均分子量が350以上である、半導体用接着テープ。

[請求項2] 前記25℃で液状のエポキシ樹脂が、下記式(Ⅰ)で表される化合物を含む、請求項1に記載の半導体用接着テープ。

[化1]



[式(Ⅰ)中、nは1以上の整数を表す。]

[請求項3] 前記25℃で液状のエポキシ樹脂に含まれる分子量が350以上の化合物の含有量が、前記25℃で液状のエポキシ樹脂の全質量を基準として、50質量%以上である、請求項1又は2に記載の半導体用接着テープ。

[請求項4] 前記25℃で液状のエポキシ樹脂の含有量が、前記フィルム状接着剤の全質量を基準として、1～30質量%である、請求項1～3のいずれか一項に記載の半導体用接着テープ。

[請求項5] 前記エポキシ樹脂が、25℃で固形のエポキシ樹脂を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の半導体用接着テープ。

[請求項6] 前記硬化剤が、イミダゾール系硬化剤を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の半導体用接着テープ。

- [請求項7] 前記フィルム状接着剤が、フラックス化合物をさらに含有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の半導体用接着テープ。
- [請求項8] 前記フィルム状接着剤が、重量平均分子量が10000以上の高分子成分をさらに含有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の半導体用接着テープ。
- [請求項9] 前記フィルム状接着剤が、フィラーをさらに含有する、請求項1～8のいずれか一項に記載の半導体用接着テープ。
- [請求項10] 前記フィルム状接着剤の80℃における粘度が、3000～10000 Pa・sである、請求項1～9のいずれか一項に記載の半導体用接着テープ。
- [請求項11] 前記粘着テープの前記フィルム状接着剤との接触面を形成する粘着剤層が、(メタ)アクリル系樹脂を含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の半導体用接着テープ。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか一項に記載の半導体用接着テープを、前記フィルム状接着剤側から、半導体ウエハに貼り付けることと、
前記接着テープが貼り付けられた前記半導体ウエハを個片化して接着剤層付き半導体チップを得ることと、を備える、接着剤層付き半導体チップの製造方法。
- [請求項13] 複数の半導体チップが積層されてなる半導体装置の製造方法であって、
請求項12に記載の方法により得られた第一の接着剤層付き半導体チップを、接着剤層側から基体上に配置し、加熱しながら圧着することにより、積層体を得ることと、
請求項12に記載の方法により得られた第二の接着剤層付き半導体チップを、接着剤層側から前記積層体上に配置し、加熱しながら圧着することと、を備える、半導体装置の製造方法。