

明 細 書

発明の名称：

bumps電極付き半導体装置製造用接着剤シートおよび半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、 bumps電極付き半導体装置製造用接着剤シートおよびこれを用いた半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体装置の小型化と高密度化に伴い、半導体チップを回路基板に実装する方法としてフリップチップ実装が注目され、急速に広まってきている。フリップチップ実装においては、半導体チップの接着には、半導体チップ上に形成された bumps電極と回路基板のパッド電極の間にエポキシ樹脂系接着剤を介在させることが一般的な方法として採られている。さらに、柔軟性フィルム上に接着剤フィルムが積層された接着剤シートを用い、 bumps電極を覆うことなく接着剤を半導体チップと貼り合わせた後に、回路基板上に実装することで、半導体チップと回路基板の電気接続信頼性を向上する技術が提案されている（例えば特許文献 1 および 2 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2005-28734 号公報
特許文献2：特開 2011-171586 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記のような接着剤シートを用いて接着剤を半導体チップと貼り合わせた場合、 bumps電極をある程度露出することは可能であったが、 bumps電極の上部（ bumpsトップ）に接着剤が存在しない状態にすること

は不可能であった。その結果、実装後に半導体チップの bumps 電極と回路基板の pads 電極間に接着剤が介在することによって、十分な接続信頼性を確保することは困難であった。

- [0005] かかる状況に鑑み、本発明は、接着剤シートを用いて接着剤を半導体チップと貼り合わせた場合、 bumps 電極に損傷を与えることなく bumps トップ上に接着剤が存在しない状態にすることができ、フリップチップ実装後に半導体チップの bumps 電極と回路基板の pads 電極間の接続信頼性の優れる半導体装置を製造することが可能な接着剤シート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

- [0006] すなわち本発明は、軟質フィルム上にアルカリ可溶性接着剤フィルムが形成された bumps 電極付き半導体装置製造用接着剤シートである。
- [0007] また本発明は、 bumps 電極を有する第一の回路部材の bumps 電極面に、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の bumps 電極付き半導体装置製造用接着剤シートのアルカリ可溶性接着剤フィルム側の面を貼り合わせる工程、該接着剤シートのアルカリ可溶性接着剤フィルムのみを前記回路部材上に残し、該接着剤シートに含まれる他のフィルムを剥離する工程、該アルカリ可溶性接着剤フィルムをアルカリ水溶液でエッチングして bumps 電極上の該接着剤を除去する工程、および、加熱加圧により前記第一の回路部材と pads 電極を有する第二の回路部材を電氣的に接続する工程をこの順に有する半導体装置の製造方法を含む。

発明の効果

- [0008] 本発明の接着剤シートを用いて接着剤を半導体チップと貼り合わせた場合、 bumps 電極に損傷を与えることなく bumps 電極が露出可能である。さらにその後、アルカリ水溶液を用いて bumps トップ上の接着剤をウェットエッチングすることにより、 bumps トップ上に接着剤が存在しない状態にすることができ、フリップチップ実装後に半導体チップと回路基板の接続信頼性の優れる半導体装置を製造することが可能である。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明のバンプ電極付き半導体装置製造用接着剤シートを用いて、バンプ電極付き回路部材に接着剤皮膜を形成するプロセスの一例を示す模式図。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のバンプ電極付き半導体装置製造用接着剤シートは、軟質フィルム上にアルカリ可溶性接着剤フィルムが形成されたものである。

[0011] 本発明の接着剤シートは、バンプ電極付き半導体装置の製造に用いられる。本発明でいう半導体装置とは、半導体素子の特性を利用することで機能し得る装置全般を指す。半導体素子を基板に接続したものや、半導体素子同士または基板同士を接続したもの、電気光学装置、半導体回路基板、およびこれらを含む電子部品は全て半導体装置に含まれる。本発明の接着剤シートは、これらの半導体装置に用いられる部材同士の接着または固定や、半導体素子の封止などのための半導体用接着剤として好適に使用することができる。

[0012] 本発明の接着剤シートの使用方法の一例を、図1を用いて説明する。はじめに、バンプ電極付き回路部材100を準備する(図1(a))。ここで、

回路部材とは、シリコン基板等の半導体基板、化合物半導体基板、有機系回路基板、無機系回路基板等の基板に回路が配置されたものである。シリコン基板としては、半導体チップも用いることができる。有機系回路基板の例としては、ガラス布・エポキシ銅張積層板などのガラス基材銅張積層板；ガラス不織布・エポキシ銅張積層板などのノンボジット銅張積層板；ポリエーテルイミド樹脂基板、ポリエーテルケトン樹脂基板、ポリサルフォン系樹脂基板などの耐熱・熱可塑性基板；ポリエスナル銅張フィルム基板；ポリイミド銅張フィルム基板などのフレキシブル基板が挙げられる。無機系回路基板としては、アルミナ基板、窒化アルミニウム基板、炭化ケイ素基板などのセラミック基板；アルミニウムベース基板、鉄ベース基板などの金属系基板が例として挙げられる。回路の構成材料の例は、銀、金、銅などの金属を含有する導体、無機系酸化物などを含有する抵抗体、ガラス系材料および/または樹脂などを含有する低誘電体、樹脂や高誘電率無機粒子などを含有する高誘電体、ガラス系材料などを含有する絶縁体などが挙げられる。

[0013] バンプ電極付き回路部材は、これらの基板にバンプ電極が形成されている。バンプ電極の材質としては、銀、金、銅、ハンダなどが挙げられる。バンプ電極と他の回路部材のパッド電極を電気接続する必要性から、バンプ電極の材質がはんだであることが好ましい。さらには、狭ピッチのバンプに対応するため、はんだバンプは金属のピラー、特に銅ピラー上に形成されていることが好ましい。図1(a)に示すバンプ電極付き回路部材100においては、銅ピラー上101に、ハンダバンプ102が形成されている。

[0014] 次に、前記バンプ電極付き回路部材のバンプ電極側の面と、本発明の接着剤シートのアルカリ可溶性接着剤フィルム側の面とを対向させ、熱圧着により貼り合わせる(図1(b))。この際、アルカリ可溶性接着剤フィルム103の支持体が軟質フィルム104であることによって、図1(b)に示すように、バンプ電極に損傷や変形を与えることなく、バンプ露出が可能となる。ここで、バンプ露出とは、貼合せ後のアルカリ可溶性接着剤フィルムの厚みが、バンプ電極の高さ以下の状態を指す。

[0015] 次に、軟質フィルム104を剥離することにより、アルカリ可溶性接着剤フィルム103のみが、バンプ電極付き回路部材上に残り、アルカリ可溶性接着剤被膜が形成されたバンプ電極付き回路部材を得る(図1(c))。図1(c)に示すように、バンプ電極の上部(バンプトップ)は、露出している、すなわち、バンプトップがアルカリ可溶性接着剤被膜の上に出ているが、バンプトップ上には、少量のアルカリ可溶性接着剤105が付着している。

[0016] 次に、バンプトップ上のアルカリ可溶性接着剤をエッチングにより除去し、バンプトップ上にアルカリ可溶性接着剤が存在しない状態にする(図1(d))。アルカリ可溶性接着剤のエッチングは、アルカリ水溶液を用いたウェットエッチングにより行われる。

[0017] 次に、本発明の接着剤シートについて説明する。本発明の接着剤シートは、軟質フィルム上にアルカリ可溶性接着剤フィルムが形成されている。

[0018] 軟質フィルムは、アルカリ可溶性接着剤フィルムの支持体となるフィルムである。軟質フィルムは、40～80℃において、1～300MPaの引張り弾性率を有するものが好ましい。そのような軟質フィルムとしては、ポリエチレン（PE）フィルム、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）フィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンメチルアクリレートフィルム、ポリエチレンメチルメタクリレートフィルム、ポリウレタンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリビニルアセタールフィルムなどが用いられる。これらは単独で使用されてもよく、また2種以上併用されてもよい。上記、軟質フィルムの中でも、アルカリ可溶性接着剤フィルムとの密着性が良好であり、接着剤シートを基材へ貼り合わせた後の剥離性が良好である点から、PEフィルムまたはEVAフィルムが好ましい。

[0019] 軟質フィルムの厚みは、特に限定されないが、バンプ電極の損傷を抑制する点から、5μm以上が好ましく、さらに好ましくは10μm以上である。また、アルカリ可溶性接着剤をバンプ電極上から押し退け、アルカリエッチングが容易になる点から、軟質フィルムの厚みは200μm以下が好ましく、さらに好ましくは150μm以下である。

[0020] アルカリ可溶性接着剤フィルムは、上記軟質フィルム上に形成されている。アルカリ可溶性接着剤フィルムと軟質フィルムが接していれば良く、他のフィルムがさらに積層されていても良い。したがって、アルカリ可溶性接着剤フィルムの支持体フィルムとしては、軟質フィルム単独でも良く、軟質フィルムと異種のフィルムとが積層されたフィルムでも良い。接着剤シートとした時の取り扱いの容易さから、支持体フィルムとしては、軟質フィルムは硬質フィルムとが積層されたフィルムが好ましい。さらに好ましくは、軟質フィルムを用いた接着剤シートの加熱または冷却によって生じる接着剤シートの反りが抑制される点から、軟質フィルム／硬質フィルム／軟質フィルムの順に積層されたフィルムである。硬質フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルムなどが用いられる。

- [0021] 本発明において、アルカリ可溶性接着剤フィルムがアルカリ可溶性であるとは、該フィルムを、水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38%水溶液中に、23℃、10分間浸漬させた際に、該フィルムの膜厚が0.1μm以上減少することを指す。
- [0022] アルカリ可溶性接着剤フィルムのアルカリ可溶性は、バンブートップ上の樹脂を容易にエッチング可能で、フリップチップ実装後の接続抵抗値が上昇しにくくなる点から、23℃の水酸化テトラメチルアンモニウム2.38%水溶液に対するエッチングレートが、0.5μm/分以上であることが好ましく、1.0μm/分以上であることがさらに好ましい。また、接着剤を残したい部分のエッチング量をコントロールし易くなる点から、エッチングレートは100μm/分以下であることが好ましく50μm/分以下であることがさらに好ましく、10μm/分以下であることが最も好ましい。アルカリ可溶性接着剤フィルムのアルカリ可溶性は、後述のアルカリ可溶性接着剤フィルムを構成する各成分の種類および含有比率によって調整することができる。
- [0023] アルカリ可溶性接着剤フィルムの厚みは、特に限定されないが、接着剤シートを用いて作製した半導体装置の接着強度が保持され、接続信頼性が向上する点から、5μm以上が好ましい。また、アルカリ可溶性接着剤フィルムを作製する際の溶剤の乾燥を良好に行うことができ、半導体実装後における残溶剤起因のボイドを抑制でき、半導体装置の接続信頼性が向上する点から、アルカリ可溶性接着剤フィルムの厚みは、100μm以下が好ましい。
- [0024] アルカリ可溶性接着剤フィルムは、(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)エポキシ化合物、(C)硬化促進剤および(D)無機粒子を含有することが好ましい。
- [0025] (A)アルカリ可溶性樹脂とは、水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38%水溶液100gに対して、25℃で0.1g以上溶解する樹脂を指す。(A)アルカリ可溶性樹脂は、アルカリ水溶液によるエッチングを容易にするために、アルカリ可溶性の官能基を有することが好ましい。アルカリ可

溶性の官能基とは、酸性を有する官能基であり、具体的には、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基およびチオール基などが挙げられる。アルカリ可溶性接着剤フィルムの保存安定性や、導体である銅配線、アルミ配線、ハンダバンプへの腐食等の問題から、アルカリ可溶性基はフェノール性水酸基であることが好ましい。

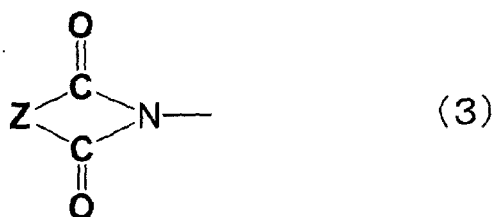
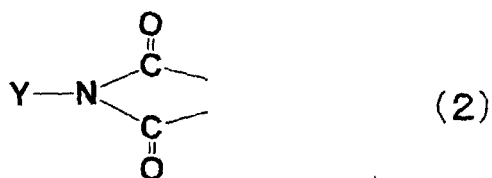
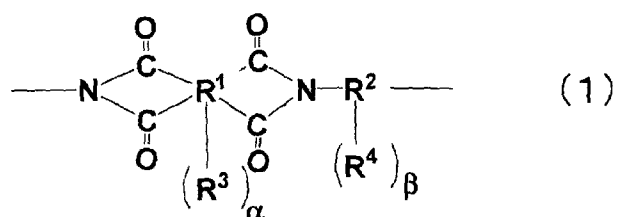
[0026] 上記アルカリ可溶性樹脂としては、アルカリ可溶性であれば、特に限定されるものではなく、例えば、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテル樹脂、(メタ)アクリル共重合体などを挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。上記の中でも、耐熱性が良好で、接着剤としての良好な接続を維持する信頼性に優れる点から、アルカリ可溶性ポリイミドが好ましい。

[0027] ポリイミドへのアルカリ可溶性の官能基の導入は、ジアミン、テトラカルボン酸二無水物、または末端封止剤にアルカリ可溶性基を持たせることにより行うことができる。なお、ポリイミドのイミド化率が100%未満である場合には、テトラカルボン酸二無水物に由来するカルボキシル基が残るが、そのカルボキシル基はここでいうアルカリ可溶性基には含めない。

[0028] 本発明において好ましく用いられるアルカリ可溶性ポリイミドは、下記一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に下記一般式(2)および/または(3)で表される構造を有する。

[0029]

[化1]



[0030] 上記一般式(1)～(3)中、 R^1 は4～14価の有機基を表し、 R^2 は2～12価の有機基を表す。 R^3 および R^4 は、それぞれ同一でも異なるものが混在していてもよく、カルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基を表す。 R^3 および R^4 は、フェノール性水酸基であることが最も好ましい。 α および β はそれぞれ独立に0～10の整数を表す。アルカリ溶解性が向上する点から、 α および β のどちらか一方が1～10の整数であることが好ましく、2～10の整数であることがさらに好ましい。 Y はカルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する1価の有機基を表す。 Z はカルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する2価の有機基を表す。 Y および Z に含まれる基は、フェノール性水酸基であることが最も好ましい。 Y および Z の炭素数は3～20であるこ

とが好ましい。

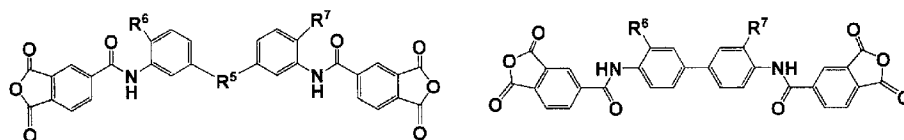
[0031] アルカリ可溶性ポリイミドの重量平均分子量は、10,000以上100,000以下であることがより好ましい。可溶性ポリイミドが2種以上含まれる場合、そのうちの少なくとも1種の重量平均分子量が上記範囲であればよい。重量平均分子量が10,000以上だと、硬化膜の機械強度が向上し、サーマルサイクル試験でのクラック発生等が抑制され、高い信頼性を得ることができる。一方、重量平均分子量が100,000以下であると、後述の(B)エポキシ化合物、(C)硬化促進剤との相溶性が向上する。さらに、エッチング性が向上する点から、50,000以下であることがより好ましい。なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC法)によって測定し、ポリスチレン換算で算出する。

[0032] アルカリ可溶性ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応により得られる。一般式(1)において、R¹はテトラカルボン酸二無水物の残基である。R¹は、芳香族基または環状脂肪族基を含有する炭素原子数8~40の有機基であることが好ましい。

[0033] テトラカルボン酸二無水物としては具体的には、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、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(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、1

， 2， 5， 6－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、 9， 9－ビス（3， 4－ジカルボキシフェニル）フルオレン酸二無水物、 9， 9－ビス {4－（3， 4－ジカルボキシフェノキシ）フェニル} フルオレン酸二無水物、 2， 3， 6， 7－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、 2， 3， 5， 6－ピリジンテトラカルボン酸二無水物、 3， 4， 9， 10－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、 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などの芳香族テトラカルボン酸二無水物や、 ブタンテトラカルボン酸二無水物、 1， 2， 3， 4－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族のテトラカルボン酸二無水物、 および下記に示した構造の酸二無水物などを挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。

[0034] [化2]



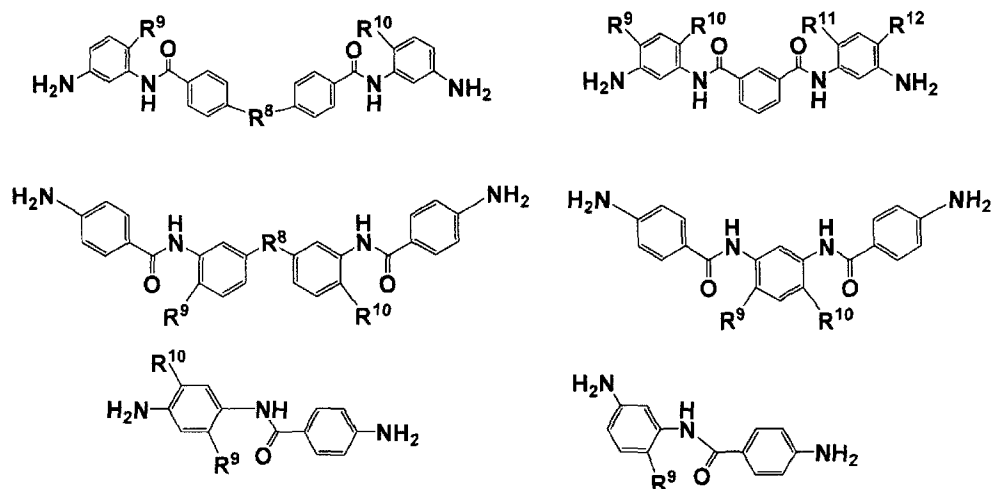
[0035] ここで、 R^5 は、酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 CO 、 COO および SO_2 より選ばれる基を表す。 R^6 および R^7 は、それぞれ同一でも異なるものが混在していてもよく、水素原子、水酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

[0036] 一般式（1）において、 R^2 はジアミンの残基である。 R^2 は、芳香族基または環状脂肪族基を含有する炭素原子数5～40の有機基であることが好ましい。

[0037] ジアミンの具体的な例としては、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、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、3，4'－ジアミノジフェニルスルヒド、4

、4'-ジアミノジフェニルスルヒド、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2',3,3'-テトラメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3',4,4'-テトラメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジ(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物や、脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンおよび下記に示した構造のジアミンなどが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。

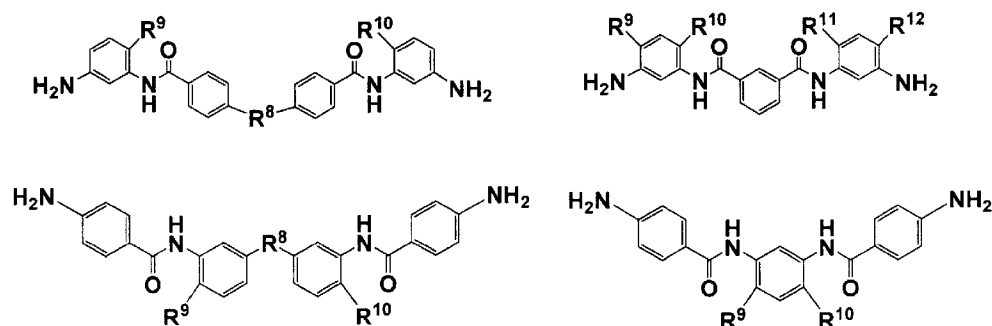
[0038] [化3]



[0039] ここで、 R^8 は、酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 CO 、 COO および SO_2 より選ばれる基を表す。 $R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ同一でも異なるものが混在していてもよく、水酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

[0040] これらのうち、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、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, 4'-ジアミノジフェニルスルヒド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルヒド、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンおよび下記に示した構造のジアミンなどが好ましい。

[0041] [化4]



[0042] ここで、 R^8 は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ および SO_2 より選ばれる基を表す。 $R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ同一でも異なるものが混在していてもよく、水酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

[0043] さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲でシロキサン構造を有するジアミンを共重合してもよい。具体的には、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどを1~10モル%共重合したも

のなどがあげられる。

[0044] アルカリ可溶性ポリイミドは、主鎖末端の少なくとも一部が1級モノアミンまたはジカルボン酸無水物で封止されている。この末端封止剤により、アルカリ可溶性ポリイミドの重量平均分子量を適切な範囲に調整することができる。さらに、アルカリ可溶性が向上する点から、末端封止剤がアルカリ可溶性基を有することが好ましい。

[0045] 一般式(2)において、Yは末端封止剤である1級モノアミンの残基である。末端封止剤の具体的な例としては、1級モノアミンとして、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノールなどが好ましい。

[0046] また、一般式(3)において、Zは末端封止剤であるジカルボン酸無水物の残基である。ジカルボン酸無水物の具体例としては、4-カルボキシフタル酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物、シス-アコニット酸無水物などが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。

[0047] アルカリ可溶性ポリイミドは、ジアミンの一部を末端封止剤である1級モノアミンに置き換えて、または、テトラカルボン酸二無水物を、末端封止剤

であるジカルボン酸無水物に置き換えて、公知の方法で合成される。例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とモノアミンを反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後ジアミンとモノアミンと縮合剤の存在下で反応させる方法などの方法を利用して、ポリイミド前駆体を得る。その後、公知のイミド化反応法を利用してポリイミドを合成することができる。

[0048] アルカリ可溶性ポリイミドは、一般式（１）で表される構造単位のみからなるものであってもよいし、他の構造単位との共重合体であっても良い。その際、一般式（１）で表される構造単位をポリイミド全体の50mol%以上含有していることが好ましく、70mol%以上含有していることがより好ましい。共重合あるいは混合に用いられる構造単位の種類および量は、最終加熱処理によって得られるポリイミドの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

[0049] また、アルカリ可溶性ポリイミドのイミド化率は、例えば、以下の方法で容易に求めることができる。ここで、イミド化率とは、前記のようにポリイミド前駆体を経てポリイミドを合成するにあたって、ポリイミド前駆体のうち、何mol%がポリイミドに転換しているかを意味する。まず、ポリマーの赤外吸収スペクトルを測定し、ポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピーク（ 1780 cm^{-1} 付近、 1377 cm^{-1} 付近）の存在を確認する。次に、そのポリマーについて、 350°C で1時間熱処理した後、再度、赤外吸収スペクトルを測定し、熱処理前と熱処理後の 1377 cm^{-1} 付近のピーク強度を比較する。熱処理後のポリマーのイミド化率を100%として、熱処理前のポリマーのイミド化率を求める。ポリマーのイミド化率は90%以上であることが好ましい。

[0050] アルカリ可溶性ポリイミドに導入された末端封止剤は、以下の方法で検出できる。例えば、末端封止剤が導入されたポリイミドを、酸性溶液に溶解して、ポリイミドの構成単位であるアミン成分とカルボン酸無水物成分に分解

し、これをガスクロマトグラフィー（GC）や、NMRを用いて測定する。これとは別に、末端封止剤が導入されたポリイミドを直接、熱分解ガスクロマトグラフ（PGC）、赤外分光法、 ^{13}C NMRなどを用いて測定しても、検出可能である。

[0051] アルカリ可溶性樹脂の含有量は、アルカリエッチング性の点から、溶剤および無機粒子を除いたアルカリ可溶性接着剤フィルムの有機物全量に対して、10重量%以上が好ましい。好ましくは20重量%以上50重量%以下である。この範囲で使用するにより、アルカリ可溶性接着剤フィルムがアルカリエッチング性に優れ、かつ、得られる硬化膜の耐薬品性、耐熱性、耐湿性などの特性が向上する。

[0052] （B）エポキシ化合物としては、液状エポキシ化合物または固形エポキシ化合物を使用することができる。ここで液状エポキシ化合物とは、25℃で150Pa・s以下の粘度を示すものである。固形エポキシ化合物とは、25℃で150Pa・sを越える粘度を示すものである。液状エポキシ化合物としては、例えばJER828、JER1750、JER152、JER630、YL980（以上商品名、三菱化学（株）製）、エピクロンHP-4032（以上商品名、DIC（株）製）、EP-4000S、EP-4000L、EP-4003S、EP-4010S（以上商品名、アデカ（株）製）などが挙げられるが、これらに限定されない。これらを2種以上組み合わせてもよい。また、固形エポキシ化合物としては、JER1002、JER1001、YX4000H、JER4004P、JER5050、JER154、JER157S70、JER180S70、YX4000H（以上商品名、三菱化学（株）製）、テピックS、テピックG、テピックP（以上商品名、日産化学工業（株）製）、エポトートYH-434L（商品名、新日鐵化学（株）製）、EPPN502H、NC3000（以上商品名、日本化学（株）製）、エピクロンN695、エピクロンHP-7200（以上商品名、DIC（株）製）などが挙げられるが、これらに限定されない。これらを2種以上組み合わせてもよい。

- [0053] (B) エポキシ化合物の含有量は、接着強度の点から、溶剤および無機粒子を除いたアルカリ可溶性接着剤フィルムの有機物全量に対して、20重量%以上が好ましく、フィルムを基材へ貼り付ける際の熱時流動性が向上する点から、30重量%以上がより好ましい。硬化後の耐リフロー性、高温条件下における絶縁信頼性の点から、含有量は80重量%以下が好ましい。
- [0054] アルカリ可溶性接着剤フィルムは、(C) 硬化促進剤を含有することが好ましい。さらに、硬化促進剤が、アルカリ可溶性接着剤フィルム中に溶解せずに存在することで、エポキシ化合物の硬化反応が遅くなり、室温下での保存性が向上する点から、(C) 硬化促進剤としては、硬化促進剤粒子が好ましい。
- [0055] 硬化促進剤粒子は、アルカリ可溶性接着剤フィルムに含まれる各成分に対し溶解しないものが用いられる。また、硬化促進剤粒子としてイミダゾール系硬化促進剤粒子を用いると、該粒子表面に(D) 無機粒子が相互作用によって配位した構造をとることにより、保存性に優れた接着剤フィルムを得ることができるため好ましい。このような硬化促進剤粒子としては、キュアゾール2PZCNS、キュアゾール2PZCNS-PW、キュアゾールC11Z-CNS、キュアゾール2MZ-A、キュアゾールC11-A、キュアゾール2E4MZ-A、キュアゾール2MZA-PW、キュアゾール2MAOK-PW、キュアゾール2PHZ-PW（以上商品名、四国化成工業（株）製）などが好ましく用いられる。
- [0056] またマイクロカプセル型硬化促進剤粒子を用いるとさらに保存性を高めることができる。マイクロカプセル型硬化促進剤粒子としては、アミンアダクト型硬化促進剤をイソシアネートで処理したマイクロカプセル型硬化促進剤粒子などが好ましく用いられる。
- [0057] マイクロカプセル型硬化促進剤粒子は、マイクロカプセル型硬化促進剤粒子が液状エポキシ化合物に分散された状態で存在するものを用いることが好ましい。このような、マイクロカプセル型硬化促進剤粒子が液状エポキシ化合物に分散された状態のものとしては、ノバキュアHX-3941HP、ノ

バキュアHXA3922HP、ノバキュアHXA3932HP、ノバキュアHXA3042HP（以上商品名、旭化成イーマテリアルズ（株）製）などが挙げられる。この場合のマイクロカプセル型硬化促進剤粒子と液状エポキシ樹脂との重量比は、マイクロカプセル型硬化促進剤粒子100重量部に対して、液状エポキシ化合物が100重量部以上500重量部以下であることが好ましい。例えば、ノバキュア（商品名、旭化成イーマテリアルズ（株）製）シリーズにおいては、マイクロカプセル型硬化促進剤粒子100重量部に対して、液状エポキシ化合物が200重量部含まれる。したがって、マイクロカプセル型硬化促進剤粒子にノバキュア（商品名、旭化成イーマテリアルズ（株）製）シリーズを用いる場合には、アルカリ可溶性接着剤フィルム中の（B）エポキシ化合物としては、ノバキュアシリーズに含まれる液状エポキシ化合物が合わせて含まれることになる。そして、ノバキュアシリーズ全体の重量から、それに含まれる液状エポキシ化合物の重量を引いたものが、硬化促進剤粒子の量である。

[0058] 硬化促進剤粒子の平均粒子径は0.5 μm ～5 μm であることが好ましい。ここで平均粒子径とは硬化促進剤粒子が単独で存在した場合の粒子径を示し、最も頻度の高い粒子径を示すものをいう。硬化促進剤粒子の形状が球状の場合はその直径を表し、楕円状および扁平状の場合は形状の最大長さを表す。さらに形状がロッド状または繊維状の場合は長手方向の最大長さを表す。また、マイクロカプセル型硬化促進剤粒子の場合はカプセルの厚みを含んだ粒子径である。

[0059] また、好ましく用いられる硬化促進剤粒子に他の硬化促進剤を併用して用いても良い。これらとしては具体的にはアミン系硬化促進剤、ホスフィン系硬化促進剤、ホスホニウム系硬化促進剤、スルホニウム系硬化促進剤、ヨードニウム系硬化促進剤などが挙げられる。

[0060] 硬化促進剤の好ましい含有量は、溶剤および無機粒子を除いたアルカリ可溶性接着剤フィルムの有機物全量に対して、0.1重量%上20重量%以下である。硬化促進剤の含有量をこの範囲とすることで、アルカリ可溶性接着

剤フィルムを室温下で長期間保存を行うことができ、かつ、アルカリ可溶性接着剤フィルムの硬化を十分に行うことができる。また、硬化促進剤の含有量をこの範囲とすることで、後述する無機粒子と硬化促進剤がよく混合し、硬化が均一に起こり、このアルカリ可溶性接着剤フィルムを用いて作製した半導体装置の接続信頼性が高くなる。硬化温度、時間は、例えば160℃から200℃の温度で5秒間から20分間であるが、これに限られない。

[0061] アルカリ可溶性接着剤フィルムは、(D) 無機粒子を含有することが好ましい。無機粒子を含有することにより、アルカリ可溶性接着剤フィルムを加熱硬化させる際、発泡しない程度にアルカリ可溶性接着剤フィルムの熔融粘度を調整することができる。さらに、無機粒子は、有機化合物の分子サイズと比べて大きいサイズを有するので、本発明の接着剤シートを用いてバンプ電極を露出する際（図1（b）参照）に、無機粒子が有機化合物よりも優先してバンプ電極から物理的に除かれる傾向にある。結果として、バンプトップ上に残る接着剤残渣には、他の部分の接着剤と比較して、アルカリ可溶性樹脂の含有量が多くなり、アルカリ水溶液でエッチングする際に、バンプトップ上の残渣を容易に除去することが可能となる。

[0062] (D) 無機粒子としては、例えば、タルク、焼成クレイ、未焼成クレイ、マイカ、ガラス等のケイ酸塩、酸化チタン、アルミナ、シリカ等の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム等の硫酸塩または亜硫酸塩、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム等のホウ酸塩、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素等の窒化物等を挙げることができる。これらの無機粒子は複数種含有してもよいが、信頼性およびコストの点から、シリカまたは酸化チタンが好ましい。これら無機粒子としては、分散性および沈降性を改善するために、シランカップリング剤等で表面処理が施されたものがさらに好ましい。シランカップリング剤としては、アルカリ可溶性接着剤フィルムの樹脂成分との相溶性が良いものであ

れば良い。好ましくは、ビニル系、メタクリル系、アクリル系、エポキシ系またはアミノ系シランカップリング剤であり、アルカリ可溶性接着剤フィルムを加熱硬化した際に、樹脂と無機粒子が共有結合する点から、ビニル系、メタクリル系、アクリル系またはエポキシ系シランカップリング剤がさらに好ましい。

[0063] (D) 無機粒子の含有量は、溶剤および無機粒子を除いたアルカリ可溶性接着剤フィルムの有機物全量 100 重量部に対し、40 重量部以上であることが好ましく、100 重量部以上であることがより好ましい。(D) 無機粒子の該含有量が 40 重量部以上であると、アルカリ可溶性接着剤フィルムを加熱硬化させる際に発泡が抑制され、これに付随して、このアルカリ可溶性接着剤フィルムを用いて作製した半導体装置の接続信頼性が向上する。特に、吸湿リフロー処理およびサーマルサイクル処理のような、より強い耐久性が必要とされる処理を行った場合において、接続信頼性を保つことが可能となる。また、(D) 無機粒子の該含有量が 100 重量部以上であると、アルカリ可溶性接着剤フィルムを加熱硬化した後の線膨張係数が低下し、半導体装置の接続信頼性がさらに優れる。また (D) 無機粒子の該含有量は、アルカリ可溶性接着剤フィルム中での無機粒子の分散性が向上し、無機粒子同士の凝集が抑制され、このアルカリ可溶性接着剤フィルムを用いて作製した半導体装置の接続信頼性が向上する点から、400 重量部以下であることが好ましい。

[0064] また、(D) 無機粒子の含有量が 40～100 重量部のアルカリ可溶性接着剤フィルムを用いることにより、アルカリ可溶性接着剤フィルム付きの半導体チップを実装装置の真空吸着コレットで移送する際、アルカリ可溶性接着剤フィルム表面への吸着痕が残らない。さらに半導体チップを回路基板に実装した際のアルカリ可溶性接着剤フィルムのチップ側面の這い上がり抑制することができる。これにより、半導体ウェハの裏面研削などにより半導体チップの厚みが 100 μm 以下となっているものであっても、半導体チップ裏面および実装装置の加熱ツールにアルカリ可溶性接着剤フィルムが付着

することなく実装を行うことが可能となる。

[0065] (D) 無機粒子の形状は、球状、破碎状、フレーク状等の非球状のいずれであっても良いが、球状の無機粒子がアルカリ可溶性接着剤フィルム中で均一分散しやすいことから好ましく使用することができる。また、球状の無機粒子の平均粒子径は、 $10\text{ nm} \sim 3\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、 $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であることがより好ましい。該平均粒子径が $10\text{ nm} \sim 3\text{ }\mu\text{ m}$ であれば分散性が十分優れるため、アルカリ可溶性接着剤フィルム中により高濃度に充填することができる。このため硬化促進剤粒子表面への無機粒子の配位数が十分多くなり、保存性向上の効果がより優れたものとなる。

[0066] また、アルカリ可溶性接着剤フィルムに透明性が必要とされる場合は、(D) 無機粒子の粒径は 100 nm 以下であることが好ましく、 60 nm 以下であることがより好ましい。例えば、アルカリ可溶性接着剤フィルムの膜を基板上に形成した後、アライメント等の目的でアルカリ可溶性接着剤フィルムを通して基板面にあるマークを視認する必要がある場合などである。

[0067] なお、無機粒子の平均粒子径とは、無機粒子が単独で存在した場合の粒子径を示し、最も頻度の高い粒子径を示すものをいう。形状が球状の場合はその直径を表し、楕円状および扁平状の場合は形状の最大長さを表す。さらにロッド状または繊維状の場合は長手方向の最大長さを表す。アルカリ可溶性接着剤フィルム中の無機粒子の平均粒子径を測定する方法としては、SEM（走査型電子顕微鏡）により直接粒子を観察し、 100 個の粒子の粒子径の平均を計算する方法により測定することができる。

[0068] さらに、アルカリ可溶性接着剤フィルムは、必要に応じて、熱可塑性樹脂、有機粒子、架橋促進剤、イオン捕捉剤、酸化防止剤、着色剤、溶解調整剤、界面活性剤、消泡剤などを含有することもできる。また、シリコンウェハなどの下地基板との接着性を高めるために、シランカップリング剤、チタンキレート剤などを含有することもできる。

[0069] 次に、本発明の接着剤シートを作製する方法について説明する。まず、支持体となる軟質フィルム上にアルカリ可溶性接着剤フィルムを形成する成分

を含有するアルカリ可溶性接着剤組成物（ワニス）を塗布し、次いでこれが必要により乾燥することにより、軟質フィルム上にアルカリ可溶性接着剤フィルムが形成された接着剤シートが得られる。このプロセスにおいて、軟質フィルムが、加熱により収縮や伸びなどの変形を起こすことにより、ワニスの塗布が困難な場合は、まずワニスを、剥離性を有するポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム等のフィルム上に塗布してアルカリ可溶性接着剤フィルムを形成した後、得られたアルカリ可溶性接着剤フィルムを、軟質フィルム上に加熱ラミネートで転写することにより、軟質フィルム上にアルカリ可溶性接着剤フィルムを形成しても良い。アルカリ可溶性接着剤組成物は、アルカリ可溶性接着剤フィルムを形成する成分に有機溶剤を添加することで得られる。ここで使用される有機溶剤としては、アルカリ可溶性接着剤フィルムを形成する成分を溶解するものであればよい。

[0070] 有機溶剤としては、具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル類；エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、イソブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、2-ヘプタノンなどのケトン類；ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-2-ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；その他、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、

N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

[0071] アルカリ可溶性接着剤組成物を軟質フィルムに塗布する方法としては、スピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター、バーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター、スリットダイコーターなどが挙げられる。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0072] また、アルカリ可溶性接着剤組成物を、塗布する前に、濾紙やフィルターを用いて濾過しても良い。濾過方法は特に限定されないが、保留粒子径 $0.4\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ のフィルターを用いて加圧濾過により濾過する方法が好ましい。

[0073] 乾燥には、オーブン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度および乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、アルカリ可溶性接着剤フィルムが未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、 40°C から 120°C の範囲で1分から数十分行うことが好ましい。また、これらの温度を組み合わせて段階的に昇温してもよく、例えば、 70°C 、 80°C 、 90°C で各1分ずつ熱処理してもよい。

[0074] また、本発明の接着剤シートは、表面を保護するために、アルカリ可溶性接着剤フィルム上に保護フィルムを有してもよい。これにより、大気中のゴミやチリ等の汚染物質からアルカリ可溶性接着剤フィルム表面を保護することができる。

[0075] 保護フィルムとしては、ポリエステルフィルム等が挙げられる。保護フィルムは、アルカリ可溶性接着剤フィルムとの接着力が小さいものが好ましい。

[0076] 次に、本発明の接着剤シートを用いた半導体装置の製造方法について説明する。なお近年は様々な構造の半導体装置が提案されており、本発明の接着剤シートの用途は以下に限定されるものではない。

[0077] 本発明の半導体装置の製造方法は、（１） bumps電極を有する第一の回路部材の bumps電極面に、本発明の接着剤シートのアルカリ可溶性接着剤フィルム側の面を貼り合わせる工程、（２）該接着剤シートのアルカリ可溶性接着剤フィルムのみを前記回路部材上に残し、該接着剤シートに含まれる他のフィルムを剥離する工程、（３）該アルカリ可溶性接着剤フィルムをアルカリ水溶液でエッチングして bumps電極上の接着剤を除去する工程、（４）加熱加圧により前記第一の回路部材とパッド電極を有する第二の回路部材を電氣的に接続する工程をこの順に有する。

[0078] まず、 bumps電極を有する第一の回路部材とパッド電極を有する第二の回路部材を準備する。 bumps電極および回路部材の形状および材質については、前記の通りである。パッド電極は、第一の回路部材に設けられた bumps電極と位置を対応させて、第二の回路部材上に設けられた電極である。パッド電極は、平坦な形状でもよいし、いわゆるピラー形状（柱状）の突起であってもよい。また、パッド電極の平面形状は、円形でもよいし、四角形、八角形などの多角形でもよい。パッド電極の材質に特に制限は無く、アルミニウム、銅、チタン、タングステン、クロム、ニッケル、金、はんだ、それらを用いた合金など、半導体装置において一般的に用い得る金属を使用することができ、複数の金属を積層することもできる。

[0079] 第一の工程においては、 bumps電極を有する第一の回路部材の bumps電極面に、本発明の接着剤シートのアルカリ可溶性接着剤フィルム側の面を貼り合わせる。以下、第一の回路部材に接着剤シートを貼り合わせる場合について、詳しく説明する。

[0080] まず、接着剤シートが保護フィルムを有する場合にはこれを剥離する。そして、接着剤シートのアルカリ可溶性接着剤フィルムと第一の回路部材の bumps電極を対向させ、熱圧着により貼り合わせる。この状態が、図 1（b）

に示される状態である。この際、バンプ電極に損傷や変形の無い状態で、バンプ電極が露出されていることが重要である。ここで、バンプ電極が露出されているとは、貼合せ後のアルカリ可溶性接着剤フィルムの厚みが、バンプ電極の高さ以下の状態を指す。

[0081] 熱圧着は、熱平板プレス処理、熱真空平板プレス処理、熱ロールラミネート処理、熱真空ロールラミネート処理等によって行うことができる。これらの熱圧着処理は、複数を組み合わせて用いることもできる。貼り合わせ温度は、基板への密着性および埋め込み性の点から40℃以上が好ましい。また、貼り合わせ時にアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物フィルムが硬化し、エッチング工程においてエッチング速度低下やエッチングムラが発生することを防ぐために、貼り合わせ温度は150℃以下が好ましい。平坦な接着剤被膜が必要な場合においては、貼りあわせ後に、さらに熱平板プレス処理または熱真空平板プレス処理を行うことが好ましい。

[0082] 第二の工程においては、接着剤シートのアルカリ可溶性接着剤フィルムのみを回路部材上に残し、接着剤シートに含まれる他のフィルムを剥離する。すなわち、接着剤シートがアルカリ可溶性接着剤フィルムと軟質フィルムのみからなる場合は、軟質フィルムのみを剥離する。また、接着剤シートがアルカリ可溶性接着剤フィルムと軟質フィルムに加えて他のフィルムを含む場合は、軟質フィルムおよび該他のフィルムを剥離する。このようにしてバンプ電極の損傷や変形の無い状態でバンプ電極が露出された状態でアルカリ可溶性接着剤皮膜が形成された回路部材を得る。しかし、バンプ電極の上部（バンプトップ）には、まだ少量のアルカリ可溶性接着剤が残存している。図1（c）がこの状態に該当する。

[0083] 第三の工程においては、バンプトップ上の接着剤をアルカリエッチングにより除去し、バンプトップ上にアルカリ可溶性接着剤が存在しない状態にする。アルカリエッチングは、アルカリエッチング液を用いてバンプトップ上に残存するアルカリ可溶性接着剤を除去することにより行われる。アルカリエッチング液としては、テトラメチルアンモニウム、ジエタノールアミン、

ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ化合物水溶液が、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などの有機溶媒を単独であるいは数種を組み合わせたものを含有してもよい。

[0084] アルカリエッチングは、上記のアルカリエッチング液をアルカリ可溶性接着剤被膜にスプレーする方法、回路部材を回転させながらアルカリエッチング液をスプレーする方法、回路部材ごとアルカリエッチング液中に浸漬する方法、あるいは回路部材ごとアルカリエッチング液中に浸漬しながら超音波をかける方法などによって行うことができる。

[0085] アルカリエッチング工程の条件は、バンプトップ上の樹脂を容易にエッチング可能で、かつ、接着剤を残したい部分のエッチング量をコントロールし易くなる点から、アルカリ可溶性接着剤フィルムのエッチングレートが、0.5 $\mu\text{m}/\text{分}$ 以上、100 $\mu\text{m}/\text{分}$ 以下になるようにすることが好ましい。エッチングレートは、1.0 $\mu\text{m}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましい。また、エッチングレートは、50 $\mu\text{m}/\text{分}$ 以下であることがさらに好ましく、10 $\mu\text{m}/\text{分}$ 以下であることが最も好ましい。エッチングレートは、アルカリエッチング液の種類、温度および濃度によって調整することができる。エッチングレート ($\mu\text{m}/\text{分}$) は、エッチング工程前後におけるアルカリ可溶性接着剤フィルムの膜厚 (μm) の変化を測定し、それをエッチング時間 (

分)で割ることにより、算出することができる。

- [0086] アルカリエッチング液の温度は、20～50℃の範囲が好ましい。エッチング時間は、プロセスの安定性から5秒以上が好ましく、生産性が向上する点から5分以内が好ましい。
- [0087] アルカリエッチング後は、水にてリンス処理をしてもよい。リンス処理は、アルカリエッチング処理に用いられた各種方法にて、アルカリエッチング液を水に代えて行うことができる。また、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などの有機溶媒を水に加えてリンス処理をしても良い。
- [0088] アルカリエッチング速度の調整のために、アルカリエッチング処理前に、回路部材をベーク処理する工程を取り入れても差し支えない。ベーク処理の温度としては50～180℃の範囲が好ましく、60～120℃の範囲がより好ましい。ベーク処理の時間は5秒～数時間が好ましい。
- [0089] アルカリエッチング処理後は、アルカリ可溶性接着剤被膜中に残存する溶媒、揮発分、水等を低減する観点から、60～200℃の範囲で加熱乾燥することが好ましい。加熱乾燥時間は1分～数時間が好ましい。
- [0090] このようにしてバンプ電極上の接着剤をアルカリエッチングにより除去し、バンプトップ上にアルカリ可溶性接着剤が存在しないアルカリ可溶性接着剤皮膜が形成されたバンプ電極付き回路部材を得る。図1(d)がこの状態に該当する。
- [0091] 第四の工程においては、上記の方法によって、アルカリ可溶性接着剤被膜が形成されたバンプ電極を有する第一の回路部材と、パッド電極を有する第二の回路部材とを、バンプ電極とパッド電極とを対向させて配置する。その後、第一の回路部材と第二の回路部材を加熱加圧して、これらを電氣的に接続する。両面に接続端子を有する回路部材、すなわち両面配線基板を用いて上記のような接続を繰り返し行うことにより、回路部材が3次元積層された半導体装置が得られる。

[0092] 従来技術においては、バンブトップ上の接着剤を完全に除去することができなかったため、第一の回路部材と第二の回路部材を電氣的に接続する際に、バンブ電極とパッド電極の間に接着剤が介在してしまって、それが半導体装置の接続信頼性を低下させていた。本発明の半導体装置の製造方法によれば、バンブトップ上の接着剤を完全に除去することができるため、第一の回路部材と第二の回路部材を電氣的に接続する際に、電極間に接着剤が介在しない半導体装置を得ることができる。したがって、接続信頼性に優れる半導体装置を製造することが可能である。

実施例

[0093] 以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0094] <合成したポリイミドのイミド化率>

まず、合成により得られたポリマーの赤外吸収スペクトルを測定し、ポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピーク（ 1780 cm^{-1} 付近、 1377 cm^{-1} 付近）の存在を確認した。次に、そのポリマーについて、 350°C で1時間熱処理した後、再度、赤外吸収スペクトルを測定し、熱処理前と熱処理後の 1377 cm^{-1} 付近のピーク強度を比較した。熱処理後のポリマーのイミド化率を100%として、熱処理前のポリマーのイミド化率を求めた。

[0095] <合成したポリイミドのアルカリ可溶性評価>

水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38%水溶液100gに対して、合成したポリイミド粉体が、 25°C で0.1g以上溶解したものをアルカリ可溶性と評価し、それ以外をアルカリ不溶性と評価した。

[0096] <合成したポリイミドの分子量>

合成したポリイミドをN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPとする）に溶解して固形分濃度0.1重量%の溶液を調整して、測定サンプルとした。下に示す構成のGPC装置Waters 2690（Waters（株）製）を用いて、ポリスチレン換算の重量平均分子量を算出した。GPC測定条件は、移動層をLICとリン酸をそれぞれ濃度 0.05 mol/L で溶

解したNMPとし、流量を0.4 mL／分とした。また、カラムはカラムオーブンを用いて40℃に加温した。

検出器：W a t e r s 9 9 6

システムコントローラー：W a t e r s 2 6 9 0

カラム：T O S O H T S K - G E L α -4000

カラム：T O S O H T S K - G E L α -2500。

[0097] <エッチングレートの測定>

アルカリ可溶性接着剤フィルムのエッチングレートの評価は、以下のようにして行った。各実施例および比較例で作製した接着剤シートから保護フィルムを剥離した後、ベアシリコン基板上に、ラミネート装置（（株）名機製作所製、M V L P 6 0 0）を用いて、熱盤温度80℃、真空引き時間20秒、プレス圧力：0.5 MP a、プレス時間60秒の条件でラミネートした。その際、接着剤シートのアクリル可溶性接着剤フィルムがシリコン基板に接するようにした。

[0098] そして、接着剤シートから軟質層付き支持体を剥離して、接着剤被膜が形成されたシリコン基板を得た。触針式段差計を用いて、接着剤皮膜の膜厚（ T_1 ）を測定した。続いて、エッチング液として水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38%水溶液を用いて、23℃でディップエッチングを30秒間行った後、水によるリンス処理をした。触針式段差計を用いて、エッチング後の接着剤皮膜の膜厚（ T_2 ）を測定した。

以下の式

$$\text{エッチングレート} (\mu\text{m}/\text{分}) = (T_1 - T_2) \div 0.5$$

によってエッチングレートを算出した。

[0099] <バンプトップの観察>

各実施例および比較例で作製した接着剤シートのアクリル可溶性接着剤フィルムを剥離し、該剥離面を、Cuピラーハンダバンプ（Cu高さ：20 μ m、ハンダキャップ高さ：20 μ m、バンプ径：50 μ m、バンプピッチ：100 μ m）が形成されたダイジーチェーンシリコン基板上に、ラミネート装置（（株）名機

製作所製、MVL P 6 0 0) を用いて、熱盤温度 8 0 °C、真空引き時間 2 0 秒、プレス圧力 : 0 . 5 M P a、プレス時間 6 0 秒の条件でラミネートした。

[0100] そして、接着剤シートの軟質層付き支持体を剥離して、接着剤被膜が形成されたシリコン基板を得た。続いて、水酸化テトラメチルアンモニウムの 2 . 3 8 % 水溶液を用いて、2 3 °C でディップエッチングを 3 0 秒間行い、水にてリンス処理をした。その後、SEM を用いて、該シリコン基板の任意のバンプトップを 1 5 0 0 倍の倍率で観察した。得られた SEM 画像において、バンプの形状を目視で観察し、バンプに損傷や変形が観測されなかった場合を良、バンプの損傷や変形が観測された場合を不良とした。また、該 SEM 画像において、バンプトップ上における接着剤の残存を目視で観察し、バンプトップ上に接着剤が観測されなかった場合を良、接着剤が観測された場合を不良とした。

[0101] <信頼性試験>

上記のようにして接着剤被膜が形成されたシリコン基板をテープフレームに張られたダイシングテープに固定した。固定は、ウェハマウンター装置 (テクノビジョン (株) 製、FM-114) を用い、バンプ電極とは反対側のウェハ基板面にダイシングテープ (リンテック (株) 製、D-650) を貼り合わせるによって行った。次いで、以下のような切削条件でブレードダイシングを行い、個片の半導体チップ (7 . 3 m m 角) を得た。

ダイシング装置 : DAD-3350 (DISCO (株) 製)

半導体チップサイズ : 7 . 5 × 7 . 5 m m

ブレード : NBC-ZH2040-SE27HDEF

スピンドル回転数 : 3 0 0 0 0 r p m

切削速度 : 2 5 m m / s

切削深さ : ダイシングテープの深さ 1 0 μ m まで切り込む

カット : ワンパスフルカット

カットモード : ダウンカット

切削水量：3.7 L／分

切削水および冷却水：温度23℃、電気伝導度0.5 MΩ・cm（超純水に炭酸ガスを注入）。

[0102] 次に、フリップチップボンディング装置（東レエンジニアリング（株）製、FC-3000）を用いて、被着体となるPCB（プリント配線板）基板に、上記のアルカリ可溶性接着剤皮膜付きの半導体チップのフリップチップボンディングを行った。フリップチップボンディングは、半導体チップを100℃に加熱されたボンディングステージに固定し、温度100℃、圧力15 N／チップ、時間10秒の条件で、PCB基板に仮圧着した後、温度250℃、圧力200 N／チップの条件で時間を20秒にして本圧着を行い、半導体装置を得た。その後、得られた半導体装置5個を-50℃で5分間維持後、125℃で5分間維持を1サイクルとして、1000サイクル実施した。そしてこの後、半導体装置の電気抵抗値を測定し、測定可能であった個数を調査した。

[0103] 各実施例および比較例で用いたポリイミドは以下の方法により合成した。

合成例1

乾燥窒素気流下、2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（以下、BAHFとする）30.95 g（0.0845 mol）、および、1, 3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン1.24 g（0.005 mol）をN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPとする）100 gに溶解させた。ここにビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物（以下、ODPAとする）31.02 g（0.1 mol）をNMP 30 gとともに加えて、20℃で1時間攪拌し、次いで50℃で4時間攪拌した。ここに、3-アミノフェノール2.5 g（0.02 mol）を加え、50℃で2時間攪拌後、180℃で5時間攪拌して樹脂溶液を得た。次に、樹脂溶液を水3 Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5時間乾燥した。得られた樹脂粉体のイミド化率は94%であり、アルカリ可溶性であ

った。また、得られた樹脂の重量平均分子量は25600であった。

[0104] 合成例2

乾燥窒素気流下、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル11.41g(0.057モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.24g(0.005モル)および末端封止剤として、アニリン6.98g(0.075モル)をNMP100gに溶解させた。ここに、ODPA31.02g(0.1モル)をNMP30gとともに加えて、20℃で1時間攪拌し、次いで50℃で4時間攪拌した。その後、キシレンを15g添加し、水をキシレンとともに共沸しながら、180℃で5時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5時間乾燥した。得られた樹脂粉体のイミド化率は94%でありアルカリ不溶性であった。また、得られた樹脂の重量平均分子量は11000であった。

[0105] また各実施例および比較例で用いた(B)～(D)成分は、以下のとおりである。

EP-4000S:PO変性ビスフェノールA型エポキシ(商品名、(株)ADEKA製)

835-LV:ビスフェノールF型エポキシ(商品名、DIC(株)製)

N-865:変性ノボラック型エポキシ(商品名、DIC(株)製)

2MAOK-PW:イミダゾール系硬化促進剤粒子(商品名、四国化成工業(株)製)

HX-3941:マイクロカプセル型硬化促進剤粒子(商品名、旭化成イーマテリアルズ(株)製)

SE-2050KNK:シリカスラリー(商品名、アドマテックス(株)製、平均粒子径0.5μm、球状シリカ、シリカ70重量%のメチルイソブチルケトン分散液)。

[0106] 実施例1

(A)成分として合成例1で得られたポリイミド30g、(B)成分とし

てEP-4000Sが50g、N865が15g、(C)成分として2MAOK-PW 5gおよび(D)成分を含む分散液としてSE-2050-KNKが214g(シリカ粒子の量は $214 \times 0.7 = 150$ (g))、有機溶剤としてメチルイソブチルケトン19gを調合し、溶媒以外の添加物を固形分として、固形分濃度が75%であるアルカリ可溶性接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物を、コンマロールコーター(塗工機)を用いて、支持体上に塗布し、90℃で10分間乾燥を行って、接着剤シートを得た。支持体としては、EVA/PET(商品名、タカラインコーポレーション(株)製)を用いて、EVA面に接着剤組成物を塗布した。EVA/PETは、軟質フィルムである厚さ30 μ mのEVAフィルムと、硬質フィルムである厚さ75 μ mのPETフィルムが積層された軟質層付支持体であり、EVAとPETを合わせた厚みは105 μ mである。乾燥後のアルカリ可溶性接着剤フィルムの厚みは30 μ mとした。アルカリ可溶性接着剤フィルムの上に、保護フィルムとして厚さ25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムSR-1(商品名、大槻工業(株)製)をラミネートし、保護フィルム付き接着剤シートを得た。得られた接着剤シートを用いて、前記のように、バンプトップの観察および信頼性試験を実施した。結果を表2に示す。

[0107] 実施例2～4

軟質層付支持体の厚みおよび(A)～(D)成分の配合量を表1に記載のように変更した以外は実施例1と同様にして、接着剤シートを作製し、バンプトップの観察および信頼性試験を行った。結果を表2に示す。

[0108] 実施例5

軟質層付支持体にPE/PET(商品名、フジモリ産業(株)製)を用い、PE面に接着剤組成物を塗布した以外は実施例1と同様にして、接着剤シートを作製し、バンプトップの観察および信頼性試験を行った。結果を表2に示す。なお、PE/PETは軟質フィルムである厚さ50 μ mのPEフィルムと、硬質フィルムである厚さ75 μ mのPETフィルムが積層された軟質層付支持体であり、PEとPETを合わせた厚みは125 μ mである。

[0109] 比較例 1

合成例 1 のポリイミドの代わりに合成例 2 のポリイミドを用いた以外は実施例 1 と同様にして、接着剤シートを作製し、バンプトップの観察および信頼性試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0110] 比較例 2

軟質層付支持体の代わりに P E T のみからなる支持体を用いた以外は実施例 1 と同様にして、接着剤シートを作製し、バンプトップの観察および信頼性試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0111]

[表1]

【表1】

軟質層付支持体または支持体の種類および厚み	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
	EVA/PET 30 μ m/75 μ m	EVA/PET 30 μ m/75 μ m	EVA/PET 50 μ m/75 μ m	EVA/PET 30 μ m/75 μ m	PE/PET 50 μ m/75 μ m	EVA/PET 30 μ m/75 μ m	PET 75 μ m
(A)成分	合成例1のポリイミド(g) 30	30	30	30	30		30
	合成例2のポリイミド(g)					30	
(B)成分	EP-4000S(g) 50	35	50		50	50	50
	835-LV(g)			65			
	N-865(g)	15	15		15	15	15
(C)成分	2MAOK-PW(g) 5		5	5	5	5	5
	HX-3941(g)	20					
(D)成分	SE-2050KNK(g) (球状シリカ(g)) ¹⁾ 214 (150)	214 (150)	214 (150)	214 (150)	214 (150)	214 (150)	214 (150)
	$((D)/((A)+(B)+(C)))$ $\times 100(\%)$ ²⁾ 150	150	150	150	150	150	150

1) SE-2050KNKはシリカ70重量%のメチルイソブチルケトン分散液であり、()内が(D)成分の配合量となる。

2) (A)～(C)成分の合計量に対する(D)成分の割合(%)

[0112] [表2]

【表2】

	エッチングレート ($\mu\text{m}/\text{分}$)	バンプの形状	バンプトップ上における接着剤の残存	信頼性試験 (個)
実施例1	7.8	良	良	5
実施例2	2.2	良	良	5
実施例3	7.8	良	良	5
実施例4	4.1	良	良	5
実施例5	7.8	良	良	5
比較例1	0.1	良	不良	3
比較例2	7.8	不良	良	1

符号の説明

- [0113] 100 バンプ電極付き回路部材
- 101 銅ピラー
- 102 ハンダバンプ
- 103 アルカリ可溶性接着剤フィルム
- 104 軟質フィルム
- 105 バンプトップ上に残存したアルカリ可溶性接着剤

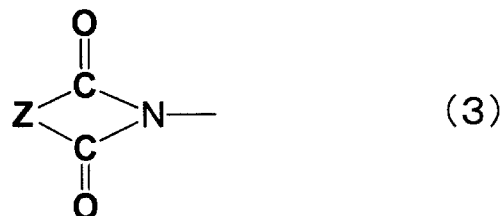
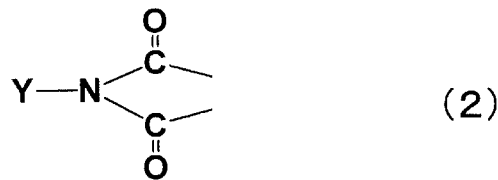
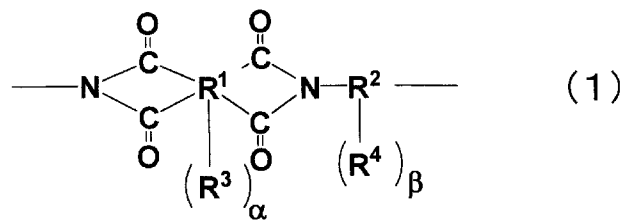
産業上の利用可能性

- [0114] 本発明の接着剤シートをバンプ電極付き半導体チップと貼り合わせた場合、バンプ電極に損傷を与えることなくバンプ電極が露出可能である。さらにその後、アルカリ水溶液を用いてバンプトップ上の接着剤をウェットエッチングすることにより、バンプトップ上に接着剤が存在しない状態にすることができる。そのため、フリップチップ実装後に半導体チップと回路基板の接続信頼性の優れる半導体装置を製造することが可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 軟質フィルム上にアルカリ可溶性接着剤フィルムが形成されたバンプ電極付き半導体装置製造用接着剤シート。
- [請求項2] 前記軟質フィルムが、ポリエチレンフィルムまたはエチレン酢酸ビニル共重合体フィルムである請求項1に記載のバンプ電極付き半導体装置製造用接着剤シート。
- [請求項3] 前記アルカリ可溶性接着剤フィルムが、（A）アルカリ可溶性樹脂、（B）エポキシ化合物、（C）硬化促進剤および（D）無機粒子を含有する請求項1または2に記載のバンプ電極付き半導体装置製造用接着剤シート。
- [請求項4] 前記（A）アルカリ可溶性樹脂がアルカリ可溶性ポリイミドである請求項3に記載のバンプ電極付き半導体装置製造用接着剤シート。
- [請求項5] 前記アルカリ可溶性ポリイミドが下記一般式（1）で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に下記一般式（2）および／または（3）で表される構造を有する請求項4に記載のバンプ電極付き半導体装置製造用接着剤シート：

[化1]



上記一般式(1)～(3)中、 R^1 は4～14価の有機基を表し、 R^2 は2～12価の有機基を表し、 R^3 および R^4 は、それぞれ同一でも異なるものが混在していてもよく、カルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基を表す； α および β はそれぞれ独立に0～10の整数を表す；Yはカルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する1価の有機基を表し、Zはカルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する2価の有機基を表す。

[請求項6]

前記アルカリ可溶性ポリイミドがフェノール性水酸基を含有する請求項4または5に記載のバンプ電極付き半導体装置製造用接着剤シート

。

[請求項7] 前記アルカリ可溶性接着剤フィルムの、 23°C の水酸化テトラメチルアンモニウム 2.38% 水溶液に対するエッチングレートが、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}/\text{分}$ である請求項1～6のいずれかに記載のバンプ電極付き半導体装置製造用接着剤シート。

[請求項8] バンプ電極を有する第一の回路部材のバンプ電極面に、請求項1～7のいずれかに記載のバンプ電極付き半導体装置製造用接着剤シートのアルカリ可溶性接着剤フィルム側の面を貼り合わせる工程、
該接着剤シートのアルカリ可溶性接着剤フィルムのみを前記回路部材上に残し、該接着剤シートに含まれる他のフィルムを剥離する工程、
該アルカリ可溶性接着剤フィルムをアルカリ水溶液でエッチングしてバンプ電極上の該接着剤を除去する工程、および、
加熱加圧により前記第一の回路部材とパッド電極を有する第二の回路部材を電氣的に接続する工程をこの順に有する半導体装置の製造方法。

。

[請求項9] 前記アルカリ可溶性接着剤フィルムをエッチングする工程におけるエッチングレートが、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}/\text{分}$ である請求項8に記載の半導体装置の製造方法。