

明 細 書

発明の名称：

透明接着剤用組成物及びフィルム状透明接着剤、並びに、透明接着剤硬化層付部材の製造方法、電子部品及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、透明接着剤用組成物及びフィルム状透明接着剤、並びに、透明接着剤硬化層付部材の製造方法、電子部品およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の３Ｄセンシングや高解像度化などの進展により、自動車、モバイル、セキュリティ、産業分野等において光学レンズ、光ファイバー、光導波路、光アイソレータ、半導体レーザー等の光学デバイスの需要が高まっている。光学デバイス中にはレンズやガラス等の透明部材が透明性のある接着剤（透明接着剤）を介して搭載されている。

上記透明接着剤として、従来からペースト状の接着剤が使用されてきた。しかし、ペースト状接着剤は接着時に接着部位からはみ出す等の不具合を生じやすい。したがって、最近では透明接着剤としてフィルム状の接着剤が多用されるようになってきた。

[0003] また、フィルム状透明接着剤は、半導体デバイスの製造においてダイアタッチフィルムとして、配線基板と半導体チップとの接着や半導体チップ間の接着（いわゆる、ダイアタッチ）にも使用されている。

[0004] フィルム状透明接着剤として特許文献１には、バインダー樹脂（Ａ）、エポキシ樹脂（Ｂ）、熱硬化剤（Ｃ）及びフィラー（Ｄ）を含むフィルム状接着剤であって、エポキシ樹脂（Ｂ）の含有量が、バインダー樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１００～１０００質量部であり、フィラー（Ｄ）の平均粒子径が５０ｎｍ以下であり、Ｄ６５標準光源における全光線透過率が７０％以上であり、ヘーズ値が５０％以下であるフィルム状接着剤が開示され、このフィルム状接着剤の具体的な実施形態として、バインダー樹脂としてア

クリル樹脂を用いた形態が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第6336905号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 光学デバイス等への透明部材の搭載に当たり、透明部材の一部にアライメントマークを設け、このアライメントマーク上にフィルム状透明接着剤を熱圧着等により貼合し、貼合したフィルム状透明接着剤を通してアライメントマークを光学的に認識しながら、透明部材を、当該フィルム状透明接着剤を介して別の部材と張り合わせることがある。この場合、アライメントマークが繊細構造になるほど、フィルム状透明接着剤には、アライメントマークの高い視認性（接着剤の高い透明性）が要求される。また、フィルム状透明接着剤を透明部材の接着に用いた場合、接着剤の硬化後においても、所望の透明性を維持できることが要求される。

また、フィルム状透明接着剤は、これを透明部材等に貼合した状態で硬化させて、透明部材の保護フィルムとして機能させることもできる。このような保護フィルムとしての利用においても、当該保護フィルム付透明部材の実装等において、保護フィルムを通したアライメントマークの視認性の確保が要求される場合がある。

[0007] フィルム状透明接着剤には、使用時まで接着剤としての機能を維持できる特性、すなわち保存安定性が求められる。しかし、未硬化状態のフィルム状透明接着剤は、例えば常温（25℃）に放置すると徐々に硬化反応が進み、所望の接着性能を発揮できなくなる場合がある。このため、保存安定性の向上はフィルム状透明接着剤の性能において重要である。

[0008] エポキシ樹脂を用いたフィルム状透明接着剤では、保存安定性を高めるために、エポキシ樹脂の硬化剤として、常温において固体状のものを用いるこ

とが知られている。しかし本発明者らの検討により、熱硬化温度を比較的低温（例えば120℃程度）とした上で効率的に硬化反応を進めるべく、硬化剤を多量に含有させた場合には、透明性が低下し、この硬化フィルムを介したアライメントマークの認識不良が生じることが分かってきた。

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、硬化後も十分な透明性を示し、かつ、常温における保存安定性の高いフィルム状透明接着剤、それを用いた透明接着剤硬化層付部材の製造方法、電子部品、及び電子部品の製造方法を提供することを課題とする。また本発明は、上記フィルム状透明接着剤の調製に好適な透明接着剤用組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、フィルム状透明接着剤の原料としてエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、及びフェノキシ樹脂の組み合わせを採用した上で、このエポキシ樹脂硬化剤を特定粒径の粉体状とし、かつ溶媒溶解性の低いものを用いることにより、上記課題を解決できることを見出した。

本発明はこれらの知見に基づきさらに検討を重ねて完成されるに至ったものである。

[0010] 本発明の上記課題は下記的手段により解決される。

[1]

エポキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、及びフェノキシ樹脂（C）を含有し、前記エポキシ樹脂硬化剤（B）が下記（1）及び（2）を満たす透明接着剤用組成物。

（1）粉体状であり累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）が $2.0\mu\text{m}$ 以下

（2）25℃においてメチルエチルケトン100gに対する溶解度が0.1g以下

[2]

シリカ充填材（D 1）を含有し、前記シリカ充填材（D 1）が、下記（3）及び（4）を満たし、前記エポキシ樹脂（A）、前記エポキシ樹脂硬化剤（B）、前記フェノキシ樹脂（C）及び前記シリカ充填材（D 1）の各含有量の合計に占める前記シリカ充填材（D 1）の含有量の割合が、10～50質量％である〔1〕に記載の透明接着剤用組成物。

（3）平均粒径（d 50）が0.01～0.3 μm

（4）累積分布頻度90％時の粒径（d 90）が1.0 μm 以下

〔3〕

前記エポキシ樹脂硬化剤（B）が、ジシアンジアミド化合物、イミダゾール化合物、又はヒドラジド化合物を含有する、〔1〕又は〔2〕に記載の透明接着剤用組成物。

〔4〕

前記エポキシ樹脂（A）100質量部に対する前記エポキシ樹脂硬化剤（B）の含有量が4～20質量部である、〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の透明接着剤用組成物。

〔5〕

〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の透明接着剤用組成物を成膜してなるフィルム状透明接着剤。

〔6〕

前記フィルム状透明接着剤の熱硬化後のヘーズ値が50％以下である〔5〕に記載のフィルム状透明接着剤。

〔7〕

熱硬化前の前記フィルム状透明接着剤を25℃から5℃／分の昇温速度で昇温したとき、120℃における溶融粘度が100～10000 Pa・sの範囲に達する〔5〕又は〔6〕に記載のフィルム状透明接着剤。

〔8〕

厚みが1～100 μm である〔5〕～〔7〕のいずれか1項に記載のフィルム状透明接着剤。

〔 9 〕

〔 5 〕 ～ 〔 8 〕 のいずれか 1 項に記載のフィルム状透明接着剤を被着部材上に熱圧着し、該フィルム状透明接着剤を熱硬化させることを含む、透明接着剤硬化層付部材の製造方法。

〔 1 0 〕

電子部品の製造方法であって、

ウェハの一面に、〔 5 〕 ～ 〔 8 〕 のいずれか 1 項に記載のフィルム状透明接着剤を熱圧着し、該フィルム状透明接着剤を介してダイシングテープを設ける第 1 の工程と、

前記ウェハと前記フィルム状透明接着剤とを一体にダイシングすることにより、ダイシングテープ上に、透明接着剤層付きウェハチップを得る第 2 の工程と、

前記透明接着剤層から前記ダイシングテープを取り除き、前記透明接着剤層付きウェハチップと他の部材とを前記透明接着剤層を介して熱圧着する第 3 の工程と、

前記透明接着剤層を熱硬化する第 4 の工程と、
を含む電子部品の製造方法。

〔 1 1 〕

ウェハチップと配線基板間、及び／又は、ウェハチップ間が、〔 5 〕 ～ 〔 8 〕 のいずれか 1 項に記載のフィルム状透明接着剤の熱硬化体により接着されてなる、電子部品。

[0011] 本発明において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本発明において、（メタ）アクリルとは、アクリル及びメタアクリルの一方又は両方を意味する。（メタ）アクリレートについても同様である。

発明の効果

[0012] 本発明のフィルム状透明接着剤は、熱硬化後も透明性に優れ、かつ、常温における保存安定性にも優れる。

本発明の透明接着剤用組成物は、これを成膜することにより、上記フィルム状透明接着剤を得ることができる。

本発明の透明接着剤硬化層付部材の製造方法によれば、透明性に優れた硬化層（保護層等）を備えた部材を得ることができる。

本発明の電子部品の製造方法によれば、透明性に優れた硬化層を有する本発明の電子部品を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明の電子部品の製造方法における第1の工程の好適な一実施形態を示す概略縦断面図である。

[図2]図2は、本発明の電子部品の製造方法における第2の工程の好適な一実施形態を示す概略縦断面図である。

[図3]図3は、本発明の電子部品の製造方法における第3の工程の好適な一実施形態を示す概略縦断面図である。

[図4]図4は、本発明の電子部品の製造方法におけるボンディングワイヤーを接続する工程の好適な一実施形態を示す概略縦断面図である。

[図5]図5は、本発明の電子部品の製造方法における多段積層実施形態例を示す概略縦断面図である。

[図6]図6は、本発明の電子部品の製造方法における別の多段積層実施形態例を示す概略縦断面図である。

[図7]図7は、本発明の電子部品の製造方法により製造される電子部品の好適な一実施形態を示す概略縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] <<透明接着剤用組成物>>

本発明の透明接着剤用組成物は、エポキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）及びフェノキシ樹脂（C）を含有する。本発明の透明接着剤用組成物において、エポキシ樹脂硬化剤（B）は下記（1）及び（2）を満たす。

（1）粉体状であり累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）が $2.0\mu\text{m}$ 以下

(2) 25℃において、メチルエチルケトン (MEK) 100 g に対する溶解度が0.1 g 以下 (すなわち、25℃においてMEKに対する溶解度が0.1 g / 100 g - MEK 以下 (25℃においてMEK 100 g に溶けるエポキシ樹脂硬化剤の質量が0.1 g 以下))

[0015] 本発明において、「透明」という場合、透明性を有していれば透明性の程度は特に制限されない。例えば、無色透明であってもよく、着色透明であってもよく、半透明であってもよい。

本発明において、エポキシ樹脂硬化剤 (B) が粉末状であるとは、エポキシ樹脂硬化剤 (B) が、常温 (25℃、以下同様。) において固体粒子状であることをいう。

エポキシ樹脂硬化剤 (B) の累積分布頻度90%時の粒径 (d_{90}) は、2.0 μm 以下である。この累積分布頻度90%時の粒径 (d_{90}) とは、レーザー回折・散乱法により測定した累積分布において粒子の全体積を100%としたときに90%累積となるときの粒径を意味する。

エポキシ樹脂硬化剤 (B) は、市販品を使用することもでき、必要により粉碎処理、篩分け等することにより、上記の「累積分布頻度90%時の粒径 (d_{90}) が2.0 μm 以下」を満たすこともできる。

エポキシ樹脂硬化剤 (B) の、MEKに対する常温 (25℃) での溶解度は、0.1 g / 100 g - MEK 以下である。この溶解度は、常温において、100 g のMEK中に溶解するエポキシ樹脂硬化剤 (B) の最大量を意味する。ここで、MEKはエポキシ樹脂を溶解してなる液状組成物に用いる溶媒として汎用されているものである。したがって、MEKに対するエポキシ樹脂硬化剤 (B) の常温での溶解度が0.1 g / 100 g - MEK 以下であることは、透明接着剤用組成物中において、エポキシ樹脂硬化剤 (B) が溶解しにくいことを表している。なお、透明接着剤用組成物にMEK以外の溶媒が用いられていたとしても、MEKに対するエポキシ樹脂硬化剤 (B) の常温での溶解度が0.1 g / 100 g - MEK 以下であれば、このエポキシ樹脂硬化剤 (B) は当該溶媒に対しても、MEKに対するのと同様に、溶解

しにくいものである。

- [0016] 保存安定性及び透明性の観点から、エポキシ樹脂硬化剤（B）の累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）は、 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

保存安定性及び透明性の観点から、エポキシ樹脂硬化剤（B）の、MEKに対する常温での溶解度は、 $0.005 \sim 0.1 \text{ g} / 100 \text{ g-MEK}$ が好ましく、 $0.005 \sim 0.01 \text{ g} / 100 \text{ g-MEK}$ がより好ましい。

- [0017] 本発明の透明接着剤用組成物は、さらに無機充填材（D）を含有していてもよい。無機充填材（D）については後述する。

- [0018] 以下、透明接着剤用組成物に含まれる各成分について説明する。

- [0019] （エポキシ樹脂（A））

上記エポキシ樹脂（A）は、エポキシ基を持つ熱硬化型の樹脂であり、エポキシ当量は $500 \text{ g} / \text{eq}$ 以下である。エポキシ樹脂（A）は液体、固体又は半固体のいずれであってもよい。本発明において液体とは、軟化点が 25°C 未満であることをいい、固体とは、軟化点が 60°C 以上であることをいい、半固体とは、軟化点が上記液体の軟化点と固体の軟化点との間（ 25°C 以上 60°C 未満）にあることをいう。本発明で使用するエポキシ樹脂（A）としては、好適な温度範囲（例えば $60 \sim 120^\circ\text{C}$ ）で低熔融粘度に到達することができるフィルム状透明接着剤を得る観点から、軟化点が 100°C 以下であることが好ましい。なお、本発明において、軟化点とは、軟化点試験（環球式）法（測定条件：JIS-2817に準拠）により測定した値である。

- [0020] 本発明で使用するエポキシ樹脂（A）において、フィルム状透明接着剤の熱硬化体の架橋密度を高める観点から、エポキシ当量は $150 \sim 450 \text{ g} / \text{eq}$ であることが好ましい。なお、本発明において、エポキシ当量とは、1グラム当量のエポキシ基を含む樹脂のグラム数（ g / eq ）をいう。

エポキシ樹脂（A）の質量平均分子量は、通常、 $10,000$ 未満が好ま

しく、5,000以下がより好ましい。下限値に特に制限はないが、300以上が实际的である。

質量平均分子量は、GPC (Gel Permeation Chromatography) 分析による値である。

[0021] エポキシ樹脂 (A) の骨格としては、フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、クレゾールノボラック型、ジシクロペンタジエン型、ビスフェニル型、フルオレンビスフェノール型、トリアジン型、ナフトール型、ナフタレンジオール型、トリフェニルメタン型、テトラフェニル型、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型、ビスフェノールS型、トリメチロールメタン型等が挙げられる。このうち、樹脂の結晶性が低く、良好な外観を有するフィルム状透明接着剤を得る観点から、トリフェニルメタン型、ビスフェノールA型、クレゾールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型が好ましい。これらは1種を単独で用いても、もしくは2種以上を組み合わせ用いてもよく、トリフェニルメタン型及びビスフェノールA型の組合せが好ましい。

[0022] エポキシ樹脂 (A) の含有量は、本発明の透明接着剤用組成物のうち、フィルム状透明接着剤を構成する成分 (具体的には、溶媒以外の成分) の総含有量100質量部中、3~80質量部が好ましく、30~70質量部がより好ましく、40~70質量部がさらに好ましい。含有量を上記好ましい範囲内とすることにより、保存安定性及び透明性を高めることができる。また、上記好ましい上限値以下とすることにより、オリゴマー成分の生成を抑え、少しの温度変化ではフィルム状態 (フィルムタック性等) の変化を生じにくくすることができる。

[0023] (エポキシ樹脂硬化剤 (B))

上記エポキシ樹脂硬化剤 (B) としては、上記 (1) 及び (2) を満たすものであれば、特に限定されず、アミン類、酸無水物類、多価フェノール類等の任意の硬化剤を用いることができる。本発明では、保存安定性の高いフィルム状透明接着剤とする観点から、潜在性硬化剤を用いることが好ましい。

。潜在性硬化剤を用いることにより、低熔融粘度で、かつある温度を超える高温で熱硬化性を発揮し、速硬化性を有するフィルム状透明接着剤とすることもできる。

潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド化合物、イミダゾール化合物、硬化触媒複合系多価フェノール化合物、ヒドラジド化合物、三弗化ホウ素－アミン錯体、アミンイミド化合物、ポリアミン塩、及びこれらの変性物やマイクロカプセル型のものを挙げることができ、ジシアンジアミド化合物、イミダゾール化合物、及びヒドラジド化合物が好ましい。これらは1種を単独で用いても、もしくは2種以上を組み合わせ用いてもよい。より優れた潜在性（室温での安定性に優れ、かつ、加熱により硬化性を発揮する性質）を有し、硬化速度がより速い観点から、イミダゾール化合物を用いることがより好ましい。

[0024] 保存安定性及び透明性の観点から、エポキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、フェノキシ樹脂（C）及び無機充填材（D）の各含有量の合計に占めるエポキシ樹脂硬化剤（B）の含有量の割合は、1～30質量%が好ましく、1～20質量%がより好ましく、2～15質量%がさらに好ましく、2～10質量%がさらに好ましく、3～6質量%が特に好ましい。

[0025] エポキシ樹脂（A）100質量部に対するエポキシ樹脂硬化剤（B）の含有量は、0.5～100質量部が好ましく、1～80質量部がより好ましく、2～50質量部がさらに好ましく、4～20質量部がさらに好ましく、4～12質量部が特に好ましい。含有量を上記好ましい下限値以上とすることにより硬化時間をより短くすることができ、他方、上記好ましい上限値以下とすることにより、過剰の硬化剤のフィルム状透明接着剤中への残留を抑えることができる。結果、残留硬化剤による水分の吸着が抑えられ、半導体装置の信頼性の向上を図ることができる。さらに、低温硬化性を高める観点からも、上記範囲内とすることが好ましい。

[0026] （フェノキシ樹脂（C））

フェノキシ樹脂（C）は、フィルム状透明接着剤を形成した際に、常温（

25℃)でのフィルムタック性を抑制し、造膜性(フィルム形成性)を付与する成分である。

上記フェノキシ樹脂(C)は、常温(25℃)弾性率が500MPa以上であることが好ましい。上記フェノキシ樹脂(C)の常温(25℃)弾性率は、2000MPa以下が好ましい。常温(25℃)弾性率は、1000～2000MPaとすることもでき、1500～2000MPaとすることもできる。

常温(25℃)弾性率は、後述する方法により決定することができる。なお、透明接着剤用組成物が2種以上のフェノキシ樹脂を含有する場合の常温(25℃)弾性率は、後述する方法における常温弾性率測定用のフェノキシ樹脂フィルムとして、透明接着剤用組成物を構成する混合比率でフェノキシ樹脂を配合して作製したフィルムを用いて決定することができる。

ー常温(25℃)弾性率の測定方法ー

各種フェノキシ樹脂30質量部及びMEK70質量部を500mlのセパラブルフラスコ中において、温度110℃で2時間加熱攪拌し、樹脂ワニスを得る。

次いで、この樹脂ワニスを厚み38μmの離型処理されたPETフィルム(剥離フィルム)上に塗布して、130℃で10分間加熱乾燥し、縦300mm、横200mm、厚みが100μmである、フェノキシ樹脂フィルムを得る。

このフェノキシ樹脂フィルムを5mm×17mmのサイズに切り取り、動的粘弾性測定装置(商品名: Rheogel-E4000F、(株)ユービーエム製)を用いて、測定温度範囲0～100℃、昇温速度5℃/分、及び周波数1Hzの条件下で測定を行い、25℃における弾性率の値を求める。

[0027] 上記フェノキシ樹脂(C)としては、質量平均分子量は、通常、10000以上である。上限値に特に制限はないが、500000以下が实际的である。

上記フェノキシ樹脂(C)の質量平均分子量は、GPC〔ゲル浸透クロマ

トグラフィー (Gel Permeation Chromatography) 〕によるポリスチレン換算で求める。

- [0028] 上記フェノキシ樹脂 (C) のガラス転移温度 (T_g) は、 120°C 未満が好ましく、 100°C 未満がより好ましく、 90°C 未満がより好ましい。下限は、 0°C 以上が好ましく、 10°C 以上がより好ましい。

上記フェノキシ樹脂 (C) のガラス転移温度は、昇温速度 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で DSC により測定されたガラス転移温度である。

- [0029] 透明接着剤用組成物は、フェノキシ樹脂 (C) として、少なくとも 1 種のフェノキシ樹脂を含有する。

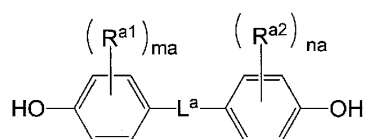
なお、本発明においてフェノキシ樹脂 (C) とは、エポキシ当量 (1 当量のエポキシ基あたりの樹脂の質量) が $500\text{ g}/\text{eq}$ を越えるものである。つまり、フェノキシ樹脂の構造を有していても、エポキシ当量が $500\text{ g}/\text{eq}$ 以下である樹脂はエポキシ樹脂 (A) に分類される。

- [0030] フェノキシ樹脂 (C) は、ビスフェノールもしくはビフェノール化合物とエピクロロヒドリンのようなエピハロヒドリンとの反応、液状エポキシ樹脂とビスフェノールもしくはビフェノール化合物との反応で得ることができる。

いずれの反応においても、ビスフェノールもしくはビフェノール化合物としては、下記一般式 (A) で表される化合物が好ましい。

- [0031] [化1]

一般式 (A)



- [0032] 一般式 (A) において、 L^a は、単結合又は 2 価の連結基を表し、 R^{a1} 及び R^{a2} は、各々独立に置換基を表す。 m_a 及び n_a は各々独立に、 $0 \sim 4$ の整数を表す。

- [0033] L^a において、2 価の連結基は、アルキレン基、フェニレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$

S—、—SO—、—SO₂—、又は、アルキレン基とフェニレン基とが組み合わされた基が好ましい。

アルキレン基は、炭素数が1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1又は2が特に好ましく、1が最も好ましい。

アルキレン基は、—C(R^α)(R^β)—が好ましく、ここで、R^α及びR^βは各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基を表す。R^αとR^βが互いに結合して、環を形成してもよい。R^α及びR^βは、水素原子又はアルキル基（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル）が好ましい。アルキレン基は、なかでも—CH₂—、—CH(CH₃)—、—C(CH₃)₂—が好ましく、—CH₂—、—CH(CH₃)—がより好ましく、—CH₂—がさらに好ましい。

[0034] フェニレン基は、炭素数が6～12が好ましく、6～8がより好ましく、6がさらに好ましい。フェニレン基は、例えば、p-フェニレン、m-フェニレン、o-フェニレンが挙げられ、p-フェニレン、m-フェニレンが好ましい。

アルキレン基とフェニレン基が組み合わされた基としては、アルキレン-フェニレン-アルキレン基が好ましく、—C(R^α)(R^β)—フェニレン—C(R^α)(R^β)—がより好ましい。

R^αとR^βが結合して形成する環は、5又は6員環が好ましく、シクロペンタン環、シクロヘキサン環がより好ましく、シクロヘキサン環がさらに好ましい。

[0035] L^aは、単結合又はアルキレン基、—O—、—SO₂—が好ましく、アルキレン基がより好ましい。

[0036] R^{a1}及びR^{a2}は、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子が好ましく、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子がより好ましく、アルキル基がさらに好ましい。

[0037] m_a及びn_aは、0～2が好ましく、0又は1がより好ましく、0がさら

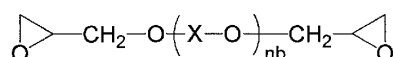
に好ましい。

[0038] ビスフェノールもしくはビフェノール化合物は、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール A D、ビスフェノール A P、ビスフェノール A F、ビスフェノール B、ビスフェノール B P、ビスフェノール C、ビスフェノール E、ビスフェノール F、ビスフェノール G、ビスフェノール M、ビスフェノール S、ビスフェノール P、ビスフェノール P H、ビスフェノール T M C、ビスフェノール Z や、4, 4' -ビフェノール、2, 2' -ジメチル-4, 4' -ビフェノール、2, 2', 6, 6' -テトラメチル-4, 4' -ビフェノール、カルド骨格型ビスフェノール等が挙げられ、ビスフェノール A、ビスフェノール A D、ビスフェノール C、ビスフェノール E、ビスフェノール F、4, 4' -ビフェノールが好ましく、ビスフェノール A、ビスフェノール E、ビスフェノール F がより好ましく、ビスフェノール A が特に好ましい。

[0039] 上記の液状エポキシ樹脂としては、脂肪族ジオール化合物のジグリシジルエーテルが好ましく、下記一般式 (B) で表される化合物がより好ましい。

[0040] [化2]

一般式 (B)



[0041] 一般式 (B) において、X はアルキレン基を表し、nb は 1 ~ 10 の整数を表す。

[0042] アルキレン基は、炭素数が 2 ~ 10 が好ましく、2 ~ 8 がより好ましく、3 ~ 8 がさらに好ましく、4 ~ 6 が特に好ましく、6 が最も好ましい。

例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、オクチレンが挙げられ、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘプタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレンが好ましい。

[0043] nb は 1 ~ 6 が好ましく、1 ~ 3 がより好ましく、1 がさらに好ましい。

[0044] ここで、nb が 2 ~ 10 の場合、X はエチレン又はプロピレンが好ましく

、エチレンがさらに好ましい。

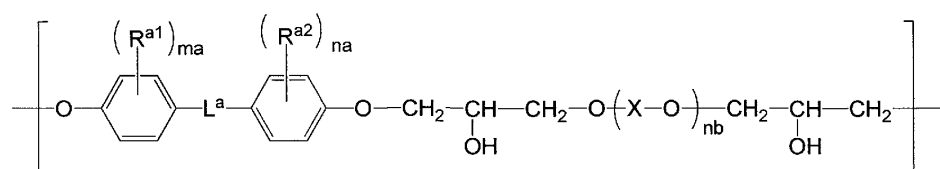
[0045] ジグリシジルエーテルにおける脂肪族ジオール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ヘプタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオールが挙げられる。

[0046] 上記反応において、ビスフェノールもしくはビフェノール化合物や脂肪族ジオール化合物は各々において、単独で反応して得られたフェノキシ樹脂で、2種以上混合して反応して得られたフェノキシ樹脂でも構わない。例えば、1, 6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテルとビスフェノールAとビスフェノールFの混合物との反応が挙げられる。

[0047] フェノキシ樹脂(C)は、本発明では、液状エポキシ樹脂とビスフェノールもしくはビフェノール化合物との反応で得られたフェノキシ樹脂が好ましく、下記一般式(Ⅰ)で表される繰り返し単位のフェノキシ樹脂がより好ましい。

[0048] [化3]

一般式(Ⅰ)



[0049] 一般式(Ⅰ)において、 L^{a} 、 $\text{R}^{\text{a}1}$ 、 $\text{R}^{\text{a}2}$ 、 ma 及び na は、一般式(A)における L^{a} 、 $\text{R}^{\text{a}1}$ 、 $\text{R}^{\text{a}2}$ 、 ma 及び na と同義であり、好ましい範囲も同じである。 X 及び nb は、一般式(B)における X 及び nb と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0050] 本発明では、これらのなかでも、ビスフェノールAと1, 6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテルとの重合体が好ましい。

フェノキシ樹脂の骨格に着目すると、本発明では、ビスフェノールA型フ

エノキシ樹脂、ビスフェノール A・F 型共重合型フェノキシ樹脂を好ましく用いることができる。また、低弾性高耐熱型フェノキシ樹脂を好ましく用いることができる。

- [0051] フェノキシ樹脂 (C) の質量平均分子量は、10000 以上が好ましく、10000~100000 がより好ましい。

また、フェノキシ樹脂 (C) 中に僅かに残存するエポキシ基の量は、エポキシ当量で、5000 g/eq を越えることが好ましい。

- [0052] フェノキシ樹脂 (C) は、上記のような方法で合成してもよく、また市販品を使用しても構わない。市販品としては、例えば、1256 (ビスフェノール A 型フェノキシ樹脂、三菱化学 (株) 製)、YP-50 (ビスフェノール A 型フェノキシ樹脂、新日化エポキシ製造 (株) 製)、YP-70 (ビスフェノール A/F 型フェノキシ樹脂、新日化エポキシ製造 (株) 製)、FX-316 (ビスフェノール F 型フェノキシ樹脂、新日化エポキシ製造 (株) 製)、及び、FX-280S (カルド骨格型フェノキシ樹脂、新日化エポキシ製造 (株) 製)、4250 (ビスフェノール A 型/F 型フェノキシ樹脂、三菱化学 (株) 製)、FX-310 (低弾性高耐熱型フェノキシ樹脂、新日化エポキシ製造 (株) 製) 等が挙げられる。

エポキシ樹脂 (A) とフェノキシ樹脂 (C) の各含有量の合計に占めるフェノキシ樹脂 (C) の割合は 10~60 質量%であり、15~50 質量%とすることも好ましく、18~45 質量%とすることも好ましい。

- [0053] (無機充填材 (D))

無機充填材 (D) は、本発明の効果を損なわない範囲で、通常、透明接着剤用組成物に使用される無機充填材を用いることができる。

無機充填材 (D) としては、例えば、シリカ、クレー、石膏、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ (酸化アルミニウム)、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素等のセラミック類、アルミニウム、銅、銀、金、ニッケル、クロム、鉛、錫、亜鉛、パラジウム、半田等の金属、又は合金類、カーボンナノチューブ、

グラフェン等のカーボン類等の種々の無機粉末が挙げられる。

[0054] 無機充填材 (D) は、溶融粘度を高める観点、及び信頼性を高める (具体的には、低い線膨張係数、低い吸水率などを付与する) 観点からは、シリカ充填材 (D1) であることが好ましい。

保存安定性及び透明性の観点から、シリカ充填材 (D1) の平均粒径 (d_{50}) は、 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01 \sim 0.8 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ がより好ましい。

保存安定性及び透明性の観点から、シリカ充填材 (D1) の累積分布頻度 90% 時の粒径 (d_{90}) は、 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ がより好ましい。シリカ充填材 (D1) の累積分布頻度 90% 時の粒径 (d_{90}) は、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下とすることも好ましい。

シリカ充填材 (D1) は、保存安定性及び透明性の観点から、下記 (3) 及び (4) を満たすものであることがより好ましい。

(3) 平均粒径 (d_{50}) が $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$

(4) 累積分布頻度 90% 時の粒径 (d_{90}) が $1.0 \mu\text{m}$ 以下

ここで、平均粒径 (d_{50}) とは、いわゆるメジアン径であり、レーザー回折・散乱法により測定した累積分布において粒子の全体積を 100% としたときに 50% 累積となるときの粒径を意味する。

累積分布頻度 90% 時の粒径 (d_{90}) は、エポキシ樹脂硬化剤 (B) において説明した累積分布頻度 90% 時の粒径 (d_{90}) と同じ意味である。

シリカ充填材 (D1) 以外の無機充填材 (D) を用いる場合、無機充填材 (D) の平均粒径 (d_{50}) 及び累積分布頻度 90% 時の粒径 (d_{90}) の範囲及び好ましい範囲は、上記シリカ充填材 (D1) について記載した範囲及び好ましい範囲とすることができる。

[0055] エポキシ樹脂 (A)、エポキシ樹脂硬化剤 (B)、フェノキシ樹脂 (C) 及び無機充填材 (D) の各含有量の合計 (全固形分量) に占める無機充填材

(D) の含有量の割合は、10～50質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。

エポキシ樹脂 (A)、エポキシ樹脂硬化剤 (B)、フェノキシ樹脂 (C) 及びシリカ充填材 (D1) の各含有量の合計に占めるシリカ充填材 (D1) の含有量の割合は、10～50質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。

[0056] 無機充填材 (D) を、エポキシ樹脂 (A)、エポキシ樹脂硬化剤 (B) 及びフェノキシ樹脂 (C) 等の樹脂成分に配合する方法としては、粉体状の無機充填材と必要に応じてシランカップリング剤、リン酸もしくはリン酸化合物や界面活性剤とを直接配合する方法 (インテグラルブレンド法)、もしくはシランカップリング剤、リン酸もしくはリン酸化合物や界面活性剤等の表面処理剤で処理された無機充填材を有機溶剤に分散させたスラリー状無機充填材を配合する方法を使用することができる。

また、シランカップリング剤により無機充填材 (D) を処理する方法としては特に限定されず、溶媒中で無機充填材 (D) とシランカップリング剤を混合する湿式法、気相中で無機充填材 (D) とシランカップリング剤を混合する乾式法、上記インテグラルブレンド法などが挙げられる。

[0057] シランカップリング剤は、ケイ素原子にアルコキシ基、アリアルオキシ基のような加水分解性基が少なくとも1つ結合したものであり、これに加えて、アルキル基、アルケニル基、アリアル基が結合してもよい。アルキル基は、アミノ基、アルコキシ基、エポキシ基、(メタ) アクリロイルオキシ基が置換したものが好ましく、アミノ基 (好ましくはフェニルアミノ基)、アルコキシ基 (好ましくはグリシジルオキシ基)、(メタ) アクリロイルオキシ基が置換したものがより好ましい。

シランカップリング剤は、例えば、2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピ

ルメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロイルオキプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0058] シランカップリング剤や界面活性剤は、無機充填材（D）100質量部に対し、0.1～25.0質量部含有させるのが好ましく、0.1～10質量部含有させるのがより好ましく、0.1～2.0質量部含有させるのがさらに好ましい。

シランカップリング剤や界面活性剤の含有量を上記好ましい範囲とすることにより、無機充填材（D）の凝集を抑制しながら、過剰なシランカップリング剤や界面活性剤の半導体組立加熱工程（例えばリフロー工程）における揮発による接着界面での剥離を抑制することができ、ボイドの発生が抑えられ、ダイアタッチ性を向上させることができる。

[0059] 無機充填材（D）の形状は、フレーク状、針状、フィラメント状、球状、鱗片状のものが挙げられるが、高充填化及び流動性の観点から球状粒子が好ましい。

[0060] 透明性の観点からは、シリカ充填材（D1）を用いない形態とすることが好ましく、シリカ充填材（D1）を用いる場合には、シリカ充填材（D1）の平均粒径（ d_{50} ）を0.01～0.3 μm とし、エポキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、フェノキシ樹脂（C）及びシリカ充填材（D1）の各含有量の合計（全固形分量）に占めるシリカ充填材（D1）の含有量の割合を10～30質量%とすることが好ましい。

本発明の透明接着剤用組成物の好ましい形態は、シリカ充填材（D1）を含有し、シリカ充填材（D1）が、上記（3）及び（4）を満たし、エポキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、フェノキシ樹脂（C）及びシリ

カ充填材（D1）の各含有量の合計（全固形分量）に占めるシリカ充填材（D1）の含有量の割合が、10～50質量%である形態である。

[0061]（その他の成分）

本発明の透明接着剤用組成物は、エポキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、及びフェノキシ樹脂（C）の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、これら以外の高分子化合物を含有してもよい。

上記高分子化合物としては、例えば、天然ゴム、ブチルゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、シリコーンゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ポリブタジエン樹脂、ポリカーボネート樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、6-ナイロンや6,6-ナイロン等のポリアミド樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリアミドイミド樹脂、フッ素樹脂等が挙げられる。これらの高分子化合物は単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、本発明の透明接着剤用組成物は、有機溶媒（MEK等）を含むことが好ましい。本発明の透明接着剤用組成物が溶媒を含む場合、当該溶媒に占めるMEKの割合は40質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましい。

また、本発明の透明接着剤用組成物は、イオントラップ剤（イオン捕捉剤）、硬化触媒、粘度調整剤、酸化防止剤、難燃剤、着色剤等をさらに含有していてもよい。例えば、国際公開第2017/158994号のその他の添加物を含むことができる。

[0062] 本発明の透明接着剤用組成物中に占める、エポキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、及びフェノキシ樹脂（C）、並びに無機充填材（D）を含む場合には無機充填材（D）の各含有量の合計の割合は、例えば、60質量%以上とすることができ、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上とすることもできる。また、上記割合は1

00質量%でもよく、95質量%以下とすることもできる。

本発明の透明接着剤用組成物は、本発明のフィルム状透明接着剤を得るために好適に用いることができる。ただし、フィルム状透明接着剤に限定されず、液状の接着剤を得るためにも好適に用いることができる。

[0063] 本発明の透明接着剤用組成物は、上記各成分を、エポキシ樹脂（A）が事実上、熱硬化しない温度において混合することにより得ることができる。混合の順は特に限定されない。エポキシ樹脂（A）、フェノキシ樹脂（C）等の樹脂成分を必要に応じて溶媒と共に混合し、その後、無機充填材（D）及びエポキシ樹脂硬化剤（B）を混合してもよい。この場合、エポキシ樹脂硬化剤（B）の存在下での混合を、エポキシ樹脂（A）が事実上、熱硬化しない温度で行えばよく、エポキシ樹脂硬化剤（B）の非存在下での樹脂成分の混合はより高い温度で行ってもよい。

[0064] 本発明の透明接着剤用組成物は、エポキシ樹脂（A）の熱硬化を抑制する観点から、使用前（フィルム状透明接着剤とする前）には10℃以下の温度条件下で保管されることが好ましい。

[0065] <<フィルム状透明接着剤>>

本発明のフィルム状透明接着剤は、本発明の透明接着剤用組成物を成膜してなるフィルム状の接着剤であって、上述の、エポキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、及びフェノキシ樹脂（C）を含有してなる。

本発明に係るフィルム状透明接着剤の発明は、次のように特定することができる。

[0066] エポキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、及びフェノキシ樹脂（C）を含有し、前記エポキシ樹脂硬化剤（B）が下記（1）及び（2）を満たす透明接着剤用組成物を、成膜してなるフィルム状透明接着剤。

（1）粉体状であり累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）が $2.0\mu\text{m}$ 以下

（2）25℃においてメチルエチルケトン100gに対する溶解度が0.1g以下

[0067] 本発明のフィルム状透明接着剤は、上記エポキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、及びフェノキシ樹脂（C）に加えて、上述の無機充填材（D）を含有していてもよく、本発明の透明接着剤用組成物においてその他の添加物として記載する添加物のうち、有機溶媒以外の添加物を含有していてもよい。有機溶媒は、通常、透明接着剤用組成物の成膜工程において乾燥により透明接着剤用組成物から除去されるが、0.1～1000ppm程度であればフィルム状透明接着剤中に含有されていてもよい。

成膜は、透明接着剤用組成物をフィルム状とすることができればよく、特に限定されない。後述する塗布等により行うことができる。

ここで、本発明において「フィルム」とは、厚み200 μ m以下の膜を意味する。形状、大きさ等は、特に制限されず、使用態様にあわせて適宜調整することができる。

[0068] 上記フィルム状透明接着剤は、熱硬化性を有し、熱硬化前には熱圧着することが可能であり、熱硬化後には、熱圧着性を示さない。

本発明において、熱硬化前のフィルム状透明接着剤とは、エポキシ樹脂（A）が熱硬化する前の状態にあるものをいう。熱硬化前のフィルム状透明接着剤とは、具体的には、フィルム状透明接着剤形成後、25℃以上の温度条件下に曝されていないフィルム状透明接着剤を意味する。一方、熱硬化後のフィルム状透明接着剤とは、エポキシ樹脂（A）が熱硬化した状態にあるものをいう。具体的には、本発明のフィルム状透明接着剤の熱硬化開始温度以上の温度条件下に曝されたものをいう。なお、上記の説明は、本発明のフィルム状透明接着剤の特性を明確にするためのものであり、本発明のフィルム状透明接着剤が、25℃以上の温度条件下に曝されていないものに限定されるものではない。

[0069] 上記フィルム状透明接着剤中において、エポキシ樹脂硬化剤（B）は、熱圧着後、及び／又は熱硬化後のフィルム状透明接着剤中で、エポキシ樹脂硬化剤（B）の種類によっては接着剤中の成分に溶融／反応して樹脂成分中に取り込まれるものの、再結晶等により、少なくとも一部は粉末形状を維持し

て存在することが好ましい。

[0070] 本発明のフィルム状透明接着剤の、熱硬化後のヘーズ値は特に限定されないが、50%以下であることが好ましく、45%以下がより好ましく、40%以下がさらに好ましい。ヘーズ値が低いほど、熱硬化前後において、フィルム状透明接着剤を介したアライメントマークの視認が容易になる。ヘーズ値の下限は特に限定されないが、1%以上が实际的である。ヘーズ値は、JIS K 7136に準拠して決定される。

ヘーズ値は、エポキシ樹脂硬化剤（B）及び／又は無機充填材（D）の含有量、さらには、エポキシ樹脂硬化剤（B）及び／又は無機充填材（D）の種類に加え、エポキシ樹脂（A）及びフェノキシ樹脂（C）等の共存する化合物もしくは樹脂の種類やこれらの含有量により制御できる。ヘーズ値は、エポキシ樹脂硬化剤（B）及び／又は無機充填材（D）の平均粒径が小さいほど、又は含有量が少ないほど低くなる傾向である。

[0071] 本発明のフィルム状透明接着剤は、ダイアタッチ性を高める観点から、熱硬化前のフィルム状透明接着剤を25℃から5℃/分の昇温速度で昇温したとき、120℃における溶融粘度が100～10000 Pa・sの範囲にあることが好ましく、200～10000 Pa・sの範囲にあることがより好ましく、500～10000 Pa・sの範囲にあることがより好ましく、1000～10000 Pa・sの範囲にあることがより好ましく、1500～10000 Pa・sの範囲にあることがより好ましく、8000～10000 Pa・sの範囲にあることがより好ましく、8000～9200 Pa・sの範囲にあることがさらに好ましい。120℃における溶融粘度が上記好ましい範囲内であることにより、ボイドの発生を、より効果的に低減することができる。本発明のフィルム状透明接着剤の溶融粘度は、300～4000 Pa・sの範囲、1000～3500 Pa・sの範囲とすることもできる。

溶融粘度は、後述する実施例に記載の方法により決定することができる。

溶融粘度は、エポキシ樹脂硬化剤（B）及び／又は無機充填材（D）の含有量、さらには、エポキシ樹脂硬化剤（B）及び／又は無機充填材（D）の

種類に加え、エポキシ樹脂（Ａ）及びフェノキシ樹脂（Ｃ）等の共存する化合物もしくは樹脂の種類やこれらの含有量により制御できる。溶融粘度は、エポキシ樹脂硬化剤（Ｂ）及び／又は無機充填材（Ｄ）の平均粒径が小さいほど、及び／又はその含有量が多いほど高まる傾向である。

[0072] 本発明のフィルム状透明接着剤は、厚みが１～１００μmであることが好ましい。厚みは、１～６０μmがより好ましく、３～３０μmがさらに好ましく、５～２０μmが特に好ましい。

フィルム状透明接着剤の厚みは、接触・リニアゲージ方式（卓上型接触式厚み計測装置）により測定することができる。

[0073] 本発明のフィルム状透明接着剤の調製方法に特に制限はない。例えば、本発明の透明接着剤用組成物（ワニス）を調製し、この組成物を、離型処理された基材フィルム上に塗布し、必要に応じて乾燥させて形成することができる。透明接着剤用組成物は、通常は有機溶媒を含有する。

離型処理された基材フィルムとしては、得られるフィルム状透明接着剤のカバーフィルムとして機能するものであればよく、公知のものを適宜採用することができる。例えば、離型処理されたポリプロピレン（ＰＰ）、離型処理されたポリエチレン（ＰＥ）、離型処理されたポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）が挙げられる。

塗工方法としては、公知の方法を適宜採用することができ、例えば、ロールナイフコーター、グラビアコーター、ダイコーター、リバースコーター等を用いた方法が挙げられる。

乾燥は、エポキシ樹脂（Ａ）を硬化せずに、透明接着剤用組成物から有機溶媒を除去してフィルム状透明接着剤とできればよい。乾燥温度は、使用するエポキシ樹脂（Ａ）、フェノキシ樹脂（Ｃ）及びエポキシ樹脂硬化剤（Ｂ）の種類により適宜に設定することができ、例えば、８０～１５０℃の温度で１～２０分保持することにより行うことができる。

[0074] 本発明のフィルム状透明接着剤は、本発明のフィルム状透明接着剤単独で構成されていてもよく、フィルム状透明接着剤の少なくとも一方の面に上述

の離型処理された基材フィルムが貼り合わされてなる形態であってもよい。
また、本発明のフィルム状透明接着剤は、フィルムを適当な大きさに切り出した形態であってもよく、フィルムをロール状に巻いてなる形態であってもよい。

[0075] 本発明のフィルム状透明接着剤は、少なくとも一方の表面（すなわち、被着体と貼り合わせる少なくとも一方の面）の算術平均粗さ R_a が $3.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、被着体と貼り合わせるいずれの側の表面の算術平均粗さ R_a も $3.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

上記の算術平均粗さ R_a は、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。下限値は特に制限はないが、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが实际的である。

[0076] 本発明のフィルム状透明接着剤は、エポキシ樹脂（A）の硬化を抑制する観点から、使用前（硬化前）には 10°C 以下の温度条件下で保管されることが好ましい。

[0077] 本発明のフィルム状透明接着剤は、保存安定性が高く、また、熱硬化しても十分に高い透明性を維持することができる。

その理由は定かではないが、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、及びフェノキシ樹脂を用い、かつ、このエポキシ樹脂硬化剤を特定の粒径及び溶解度を有する、粉体状のエポキシ樹脂硬化剤としたことにより、熱硬化前には、エポキシ樹脂硬化剤と、エポキシ樹脂及び／又はフェノキシ樹脂との相溶性を低下させて保存安定性を高めつつ、熱硬化後のヘーズ値を小さくすることが可能となると考えられる。

[0078] <<透明接着剤硬化層付部材の製造方法>>

本発明の透明接着剤硬化層付部材の製造方法は、本発明のフィルム状透明接着剤を用いて、フィルム状透明接着剤の熱硬化体からなる透明接着剤硬化層を形成して、透明接着剤硬化層付部材とする以外は、通常の方法により行うことができる。透明接着剤硬化層は被着体に対して、例えば、保護層として機能する。

本発明の透明接着剤硬化層付部材の製造方法の好ましい実施形態は、フィルム状透明接着剤を被着部材上に熱圧着し、さらにフィルム状透明接着剤を熱硬化させることを含む。

被着部材としては、光学レンズ、光ファイバー、光導波路、光アイソレータ、半導体レーザー等の光学デバイスに用いられる部材、後述の電子部品の製造に用いられる部材等が挙げられる。中でも、被着部材は、レンズ、ガラス（カバーガラス、ガラス基板、ガラスウエハ等）、樹脂基板等の透明部材であることが好ましい。

フィルム状透明接着剤を複数用いて、透明接着剤硬化層を形成してもよい。

熱圧着の条件及び熱硬化の条件は、後述する電子部品の製造方法における、熱圧着及び熱硬化の条件と同様である。

このようにして形成された透明接着剤硬化層は、上述の、熱硬化後のフィルム状透明接着剤と同様のヘーズ値を示す。好ましい範囲も同様である。

[0079] 本発明の透明接着剤硬化層付部材の製造方法の別の好ましい実施形態は、後述する電子部品の製造方法である。透明接着剤硬化層付部材の製造方法における被着部材は電子部品の製造方法におけるウエハに相当し、透明接着剤硬化層付部材は、電子部品に相当する。

[0080] <<電子部品及びその製造方法>>

本発明の電子部品は、ウエハチップ（好ましくは半導体チップ）と配線基板間、及びウエハチップ間の少なくとも一方が、本発明のフィルム状透明接着剤の熱硬化体により接着されてなる。ウエハチップ及び配線基板は、通常のものを使用することができる。接着の条件については、後述の、製造方法の説明において説明する。

電子部品は、半導体パッケージ、キャパシタ、抵抗器等であることが好ましく、半導体パッケージであることがより好ましい。

本発明の電子部品の製造方法は、ウエハチップと配線基板間、及びウエハチップ間の少なくとも一方の接着に、本発明のフィルム状透明接着剤を用い

る以外は、通常の電子部品の製造方法と同様に行うことができる。

[0081] 本発明の電子部品の製造方法の好適な実施形態は、次の通りである。

すなわち、電子部品の製造方法であって、

ウェハの一面に、本発明のフィルム状透明接着剤を熱圧着し、このフィルム状透明接着剤を介してダイシングテープを設ける第1の工程と、

ウェハとフィルム状透明接着剤とを一体に（同時に）ダイシングすることにより、ダイシングテープ上に、透明接着剤層付きウェハチップを得る第2の工程と、

透明接着剤層からダイシングテープを取り除き、透明接着剤層付きウェハチップと他の部材とを透明接着剤層を介して熱圧着する第3の工程と、

透明接着剤層を熱硬化する第4の工程と、

を含む電子部品の製造方法。

ウェハは、通常のウェハを使用することができ、半導体ウェハ、ガラスウェハ、セラミックウェハ等が挙げられる。半導体ウェハとしては、例えば、シリコンウェハ、SiCウェハ、GaAsウェハ、GaNウェハが挙げられる。

ウェハの表面には半導体回路が形成されていてもよく、形成されていなくてもよい。ウェハの表面には、少なくとも1つの半導体回路が形成されていることが好ましい。

他の部材は、電子部品を構成する部材であればよく、配線基板、別のウェハ、ボンディングワイヤー等が挙げられる。

[0082] 本発明の電子部品の製造方法の別の好適な実施形態は、次の通りである。

すなわち、半導体パッケージの製造方法であって、

表面に少なくとも1つの半導体回路が形成された半導体ウェハの裏面に、本発明のフィルム状透明接着剤を熱圧着し、フィルム状透明接着剤を介してダイシングテープを設ける第1の工程と、

半導体ウェハとフィルム状透明接着剤とを一体に（同時に）ダイシングすることにより、ダイシングテープ上に、透明接着剤層付き半導体チップを得

る第2の工程と、

透明接着剤層からダイシングテープを取り除き、透明接着剤層付き半導体チップと配線基板とを透明接着剤層を介して熱圧着する第3の工程と、

透明接着剤層を熱硬化する第4の工程と、

を含む半導体パッケージの製造方法。

[0083] 以下、図面を参照しながら本発明の電子部品及びその製造方法の好適な実施形態について半導体ウェハを用いて半導体パッケージを製造する場合を例として詳細に説明する。なお、以下の説明及び図面中、同一又は相当する要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。図1～図7は、本発明の好ましい実施形態である半導体パッケージの製造方法の各工程の好適な一実施形態を示す概略縦断面図である。図1～図7は模式図であり、説明の便宜上、半導体ウェハ等の各部材のサイズや相対的な大小関係等は実際のものと異なる場合がある。

本発明の好ましい実施形態である半導体パッケージの製造方法の好適な実施形態においては、まず、第1の工程として、図1に示すように、表面に少なくとも1つの半導体回路が形成された半導体ウェハ1の裏面（すなわち、半導体ウェハ1の半導体回路が形成されていない面）に、本発明のフィルム状透明接着剤を熱圧着して接着剤層2を設け、この接着剤を介して、ダイシングテープ3を設ける。この際、接着剤層2とダイシングテープ3とが一体となった製品を半導体ウェハ1の裏面に一度に熱圧着してもよい。熱圧着の条件は、エポキシ樹脂（A）が事実上熱硬化しない温度で行う。例えば、70℃、圧力0.3MPaの条件が挙げられる。

接着剤層2としては、本発明のフィルム状透明接着剤を1層で単独で用いても2層以上を積層して用いてもよい。このような接着剤層2をウェハ1の裏面に設ける方法としては、フィルム状透明接着剤を半導体ウェハ1の裏面に積層させることが可能な方法を適宜採用することができ、半導体ウェハ1の裏面にフィルム状透明接着剤を貼り合せた後、2層以上を積層する場合に、は所望の厚さとなるまで順次フィルム状透明接着剤を積層させる方法や、フ

フィルム状透明接着剤を予め目的の厚さに積層した後に半導体ウェハ１の裏面に貼り合せる方法等を挙げることができる。また、このような接着剤層２を半導体ウェハ１の裏面に設ける際に用いる装置としては特に制限されず、例えば、ロールラミネーター、マニュアルラミネーターのような公知の装置を適宜用いることができる。

ダイシングテープ３としては特に制限されず、適宜公知のダイシングテープを用いることができる。

[0084] 次いで、第２の工程として、図２に示すように、半導体ウェハ１と接着剤層２とを同時にダイシングすることにより、ダイシングテープ３上に、半導体ウェハ１（半導体チップ４）と透明接着剤層２とを備える透明接着剤層付き半導体チップ５を得る。ダイシングに用いる装置は特に制限されず、適宜公知のダイシング装置を用いることができる。

[0085] 次いで、第３の工程として、図３に示すように、接着剤層２からダイシングテープ３を取り除き、透明接着剤層付き半導体チップ５と配線基板６とを透明接着剤層２を介して熱圧着する。このようにして、配線基板６に透明接着剤層付き半導体チップ５を実装する。配線基板６としては、表面に半導体回路が形成された基板を適宜用いることができ、例えば、プリント回路基板（ＰＣＢ）、各種リードフレーム、及び、基板表面に抵抗素子やコンデンサー等の電子部品が搭載された基板が挙げられる。

透明接着剤層からダイシングテープ３を取り除く（はがす）方法（接着剤層付き半導体チップのピックアップ方法）としては、通常の治具を用いたピックアップ方法を採用でき、具体的には、ニードルやスライダー等の治具によりダイシングテープ３から剥がす方法が挙げられる。

配線基板６に透明接着剤層付き半導体チップ５を実装する方法としては特に制限されず、透明接着剤層２を利用して透明接着剤層付き半導体チップ５を配線基板６又は配線基板６の表面上に搭載された電子部品に接着させることが可能な従来の方法を適宜採用することができる。このような実装方法としては、上部からの加熱機能を有するフリップチップボンダーを用いた実装

技術を用いる方法、下部からのみの加熱機能を有するダイボンダーを用いる方法、ラミネーターを用いる方法等の従来公知の加熱、加圧方法を挙げることができる。実装（熱圧着）の条件は、エポキシ樹脂（A）が事実上熱硬化しない条件で行う。例えば、120℃、圧力0.1MPa、1.0秒の条件が挙げられる。

このように、本発明のフィルム状透明接着剤からなる透明接着剤層2を介して透明接着剤層付き半導体チップ5を配線基板6上に実装することで、電子部品により生じる配線基板5上の凹凸部にフィルム状透明接着剤を追従させることができるため、半導体チップ4と配線基板6とを密着させて固定することが可能となる。

[0086] 次いで、第4の工程として、透明接着剤層2（本発明のフィルム状透明接着剤）を熱硬化させて熱硬化体とする。熱硬化の温度としては、本発明のフィルム状透明接着剤の熱硬化開始温度以上であれば特に制限がなく、使用するエポキシ樹脂（A）、フェノキシ樹脂（C）及びエポキシ樹脂硬化剤（B）の種類により異なるものであり、一概に言えるものではないが、例えば、100～180℃が好ましく、より高温にて硬化した方が短時間で硬化可能であるという観点から、140～180℃がより好ましい。温度が熱硬化開始温度未満であると、熱硬化が十分に進まず、接着層2の強度が低下する傾向にあり、他方、上記上限を超えると硬化過程中にフィルム状透明接着剤中のエポキシ樹脂、硬化剤や添加剤等が揮発して発泡しやすくなる傾向にある。また、硬化処理の時間は、例えば、10～120分間が好ましい。

[0087] 次いで、本発明の好ましい実施形態である半導体パッケージの製造方法では、図4に示すように、配線基板6と接着剤層付き半導体チップ5とをボンディングワイヤー7を介して接続することが好ましい。このような接続方法としては特に制限されず、従来公知の方法、例えば、ワイヤーボンディング方式の方法、TAB（Tape Automated Bonding）方式の方法等を適宜採用することができる。

[0088] また、搭載された半導体チップ4の表面に、別の半導体チップ4を熱圧着

、熱硬化し、再度ワイヤーボンディング方式により配線基板6と接続することにより、複数個積層することもできる。例えば、図5に示すように半導体チップをずらして積層する方法、もしくは図6に示すように2層目以降の接着剤層2を厚くすることで、ボンディングワイヤー7を埋め込みながら積層する方法等がある。

- [0089] 本発明の好ましい実施形態である半導体パッケージの製造方法では、図7に示すように、封止樹脂8により配線基板6と接着剤層付き半導体チップ5とを封止することが好ましく、このようにして半導体パッケージ9を得ることができる。封止樹脂8としては特に制限されず、半導体パッケージの製造に用いることができる適宜公知の封止樹脂を用いることができる。また、封止樹脂8による封止方法としても特に制限されず、適宜公知の方法を採用することが可能である。

実施例

- [0090] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。また、室温とは25℃を意味し、MEKはメチルエチルケトン、PETはポリエチレンテレフタレートである。

各実施例及び比較例で用いたエポキシ樹脂硬化剤の粉碎処理の詳細、及び粉碎処理前後の粒度分布の測定方法は別途後述する。

- [0091] (実施例1)

トリフェニルメタン型エポキシ樹脂(商品名:EPN-501H、質量平均分子量:1000、軟化点:55℃、半固体、エポキシ当量:167g/eq、日本化薬(株)製)56質量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名:YD-128、質量平均分子量:400、軟化点:25℃以下、液体、エポキシ当量:190g/eq、新日化エポキシ製造(株)製)49質量部、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂(商品名:YP-50、質量平均分子量:70000、Tg:84℃、常温(25℃)弾性率:1700MPa、新日化エポキシ製造(株)製)30質量部及びMEK67質量部を1

000 ml のセパブルフラスコ中において温度 110℃ で 2 時間加熱攪拌し、樹脂ワニスを得た。

次いで、この樹脂ワニスを 800 ml のプラネタリーミキサーに移し、シリカスラリーフィラー（商品名：YAO10C-MFN、（株）アドマテックス製、平均粒径（d50）：0.01 μm、累積分布頻度 90% 時の粒径（d90）：0.1 μm、固形分 30%（有機溶媒：MEK））53 質量部（うちシリカフィラー 16 質量部）を添加して、破碎処理したイミダゾール化合物（商品名：2PHZ-PW、四国化成（株）製、平均粒径（d50）：0.15 μm、累積分布頻度 90% 時の粒径（d90）：0.39 μm、25℃ における MEK に対する溶解度 0.01 g 未満 / 100 g - MEK）8.5 質量部を加えて室温において 1 時間攪拌混合後、真空脱泡して混合ワニスを得た。

次いで、得られた混合ワニスを厚み 38 μm の離型処理された PET フィルム（剥離フィルム）上に塗布して、130℃ で 10 分間加熱乾燥し、縦 300 mm、横 200 mm、厚みが 50 μm のフィルム状透明接着剤層とし、剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を得た。得られたこの剥離フィルム付フィルム状透明接着剤は、10℃ 以下で保存した。上記乾燥後に、エポキシ樹脂は硬化していない（以下、特に言及のない場合、他の実施例及び比較例においても同じ）。

[0092] （実施例 2）

シリカスラリーフィラー（商品名：YAO10C-MFN、（株）アドマテックス製、平均粒径（d50）：0.01 μm、累積分布頻度 90% 時の粒径（d90）：0.1 μm、固形分 30%（有機溶媒：MEK））の使用量を 203 質量部（うちシリカフィラー 61 質量部）としたこと以外は実施例 1 と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0093] （実施例 3）

シリカスラリーフィラー（商品名：YAO10C-MFN、（株）アドマテックス製、平均粒径（d50）：0.01 μm、累積分布頻度 90% 時の

粒径（ d_{90} ）：0.1 μm 、固形分30%（有機溶媒：MEK））の使用量を477質量部（うちシリカフィラー143質量部）としたこと以外は実施例1と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0094]（実施例4）

無機充填材をシリカスラリーフィラー（商品名：YC100C-MLA、（株）アドマテックス製、平均粒径（ d_{50} ）：0.1 μm 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）：0.3 μm 、固形分60%（有機溶媒：MEK））27質量部（うちシリカフィラー16質量部）に代えた以外は実施例1と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0095]（実施例5）

無機充填材をシリカスラリーフィラー（商品名：YC100C-MLA、（株）アドマテックス製、平均粒径（ d_{50} ）：0.1 μm 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）：0.3 μm 、固形分60%（有機溶媒：MEK））102質量部（うちシリカフィラー61質量部）に代えた以外は実施例1と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0096]（実施例6）

無機充填材をシリカスラリーフィラー（商品名：YC100C-MLA、（株）アドマテックス製、平均粒径（ d_{50} ）：0.1 μm 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）：0.3 μm 、固形分60%（有機溶媒：MEK））238質量部（うちシリカフィラー143質量部）に代えた以外は実施例1と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0097]（実施例7）

無機充填材をシリカスラリーフィラー（商品名：SIRMEK50WT%-M01、CIKナノテック（株）製、平均粒径（ d_{50} ）：0.8 μm 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）：1.0 μm 、固形分50%（有機溶媒：MEK））32質量部（うちシリカフィラー16質量部）に代えた以外は実施例1と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0098] (実施例 8)

無機充填材をシリカスラリーフィラー（商品名：SIRMEK50WT%-MO1、CIKナノテック（株）製、平均粒径（ d_{50} ）： $0.8\mu\text{m}$ 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）： $1.0\mu\text{m}$ 、固形分50%（有機溶媒：MEK））122質量部（うちシリカフィラー61質量部）に代えた以外は実施例1と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0099] (実施例 9)

無機充填材をシリカスラリーフィラー（商品名：SIRMEK50WT%-MO1、CIKナノテック（株）製、平均粒径（ d_{50} ）： $0.8\mu\text{m}$ 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）： $1.0\mu\text{m}$ 、固形分50%（有機溶媒：MEK））286質量部（うちシリカフィラー143質量部）に代えた以外は実施例1と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0100] (実施例 10)

エポキシ樹脂硬化剤を破砕処理したジシアンジアミド（商品名：DICY7、三菱ケミカル（株）製、平均粒径（ d_{50} ）： $0.5\mu\text{m}$ 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）： $0.95\mu\text{m}$ 、25℃におけるMEKに対する溶解度0.01g未満/100g-MEK）7.5質量部に代えた以外は実施例9と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0101] (実施例 11)

エポキシ樹脂硬化剤を破砕処理した有機酸ヒドラジド（商品名：N14、三菱ケミカル（株）製、平均粒径（ d_{50} ）： $0.8\mu\text{m}$ 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）： $2.0\mu\text{m}$ 、25℃におけるMEKに対する溶解度0.01g未満/100g-MEK）28.5質量部に代えた以外は実施例9と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0102] (実施例 12)

シリカスラリーフィラー（商品名：SIRMEK50WT%-MO1、C

IKナノテック（株）、平均粒径（ d_{50} ）： $0.8\ \mu\text{m}$ 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）： $1.0\ \mu\text{m}$ 、固形分50%（有機溶媒：MEK））を使用しないこと以外は実施例10と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0103]（比較例1）

エポキシ樹脂硬化剤を破碎未処理のイミダゾール化合物（商品名：2PHZ-PW、四国化成（株）製、平均粒径（ d_{50} ）： $1.9\ \mu\text{m}$ 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）： $3.9\ \mu\text{m}$ 、25℃におけるMEKに対する溶解度0.01g未満/100g-MEK）8.5質量部に代えた以外は実施例3と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0104]（比較例2）

シリカスラリーフィラー（商品名：YA010C-MFN、（株）アドマテックス製、平均粒径（ d_{50} ）： $0.01\ \mu\text{m}$ 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）： $0.1\ \mu\text{m}$ 、固形分30%（有機溶媒：MEK））の使用量を713質量部（うちシリカフィラー214質量部）としたこと以外は比較例1と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0105]（比較例3）

無機充填材をシリカスラリーフィラー（商品名：YC100C-MLA、（株）アドマテックス製、平均粒径（ d_{50} ）： $0.1\ \mu\text{m}$ 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）： $0.3\ \mu\text{m}$ 、固形分60%（有機溶媒：MEK））238質量部（うちシリカフィラー143質量部）に代えた以外は比較例1と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0106]（比較例4）

無機充填材をシリカスラリーフィラー（商品名：YC100C-MLA、（株）アドマテックス製、平均粒径（ d_{50} ）： $0.1\ \mu\text{m}$ 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）： $0.3\ \mu\text{m}$ 、固形分60%（有機溶媒：MEK））357質量部（うちシリカフィラー214質量部）に代えた以外は比較例1と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0107] (比較例5)

エポキシ樹脂硬化剤を破碎未処理のジシアンジアミド（商品名：DICY 7、三菱ケミカル（株）、平均粒径（ d_{50} ）：7.1 μm 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）：15.0 μm 、25℃におけるMEKに対する溶解度0.01 g未満/100 g-MEK）7.5質量部に代えた以外は比較例3と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0108] (比較例6)

無機充填材をシリカスラリーフィラー（商品名：YC100C-MLA、（株）アドマテックス製、平均粒径（ d_{50} ）：0.1 μm 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）：0.3 μm 、固形分60%（有機溶媒：MEK））272質量部（うちシリカフィラー163質量部）に代え、エポキシ樹脂硬化剤を破碎未処理の有機酸ヒドラジド（商品名：N14、三菱ケミカル（株）、平均粒径（ d_{50} ）：0.8 μm 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）：5.3 μm 、25℃におけるMEKに対する溶解度0.01 g未満/100 g-MEK）28.5質量部に代えた以外は比較例1と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0109] (比較例7)

無機充填材をシリカスラリーフィラー（商品名：SC2050-MNU、（株）アドマテックス製、平均粒径（ d_{50} ）：0.8 μm 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）：5.0 μm 、固形分70%（有機溶媒：MEK））204質量部（うちシリカフィラー143質量部）に代えた以外は比較例1と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0110] (比較例8)

エポキシ樹脂硬化剤を破碎未処理のイミダゾール化合物（商品名：2MZ-H、四国化成（株）製、平均粒径（ d_{50} ）：3.2 μm 、累積分布頻度90%時の粒径（ d_{90} ）：8.2 μm 、25℃におけるMEKに対する溶解度5.3 g/100 g-MEK）8.5質量部に代えた以外は実施例12と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0111] (比較例 9)

エポキシ樹脂硬化剤を破碎処理したイミダゾール化合物（商品名：2MZ-H、四国化成（株）製、平均粒径（ d_{50} ）：0.15 μm 、累積分布頻度 90% 時の粒径（ d_{90} ）：0.8 μm 、25℃における MEK に対する溶解度 5.3 g / 100 g - MEK）8.5 質量部に代えた以外は実施例 12 と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0112] (比較例 10)

エポキシ樹脂硬化剤を破碎未処理のイミダゾール化合物（商品名：2E4MZ、四国化成（株）製、平均粒径（ d_{50} ）：2.2 μm 、累積分布頻度 90% 時の粒径（ d_{90} ）：5.4 μm 、25℃における MEK に対する溶解度 10 g 以上 / 100 g - MEK）8.5 質量部に代えた以外は実施例 12 と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0113] (比較例 11)

エポキシ樹脂硬化剤を破碎処理したイミダゾール化合物（商品名：2E4MZ、四国化成（株）製、平均粒径（ d_{50} ）：0.55 μm 、累積分布頻度 90% 時の粒径（ d_{90} ）：0.9 μm 、25℃における MEK に対する溶解度 10 g 以上 / 100 g - MEK）8.5 質量部に代えた以外は実施例 12 と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0114] (比較例 12)

シリカスラリーフィラー（商品名：YA010C-MFN、（株）アドマテックス製、平均粒径（ d_{50} ）：0.01 μm 、累積分布頻度 90% 時の粒径（ d_{90} ）：0.1 μm 、固形分 30%（有機溶媒：MEK））を使用しないこと以外は比較例 1 と同様にして剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を作製した。

[0115] 各実施例及び比較例で用いたエポキシ樹脂硬化剤の粒度の調整は、以下の粉碎処理により行った。

(エポキシ樹脂硬化剤の破碎処理)

各種エポキシ樹脂硬化剤を乾式粉碎機（商品名：ドライバースト・パラレ

ルDB-180WP、スギノマシン製)にて回転数5000 rev/min
で3時間処理を行った。

[0116] 各実施例及び比較例で用いたエポキシ樹脂硬化剤の粉碎処理前後の粒度分布は、以下のようにして測定した。

(粉碎処理前後の硬化剤の粒度分布測定)

粉碎処理前後のエポキシ樹脂硬化剤0.1gとイソプロピルアルコール (IPA) 9.9gを秤量し、これらの混合物に超音波分散処理を5分を行い、測定用試料を調製した。この測定用試料について、レーザー回折・散乱法 (型式: LMS-2000e、(株)セイシン企業製)により測定した粒度分布の粒径の体積分率の累積カーブから、平均粒径 (d50) と累積分布頻度90%時の粒径 (d90) を求めた。結果を表1に示す。

[0117] 各実施例及び比較例で用いたエポキシ樹脂硬化剤の溶媒 (MEK) 100gに対する溶解度は、以下のようにして求めた。

(エポキシ樹脂硬化剤の溶解度 (g/100g-MEK))

ビーカーに各エポキシ樹脂硬化剤10gを秤量し、MEK 100gを加え常温 (25℃) にてマグネティックスターラーにて所定時間 (60分) 攪拌した。攪拌後、不溶解分のエポキシ樹脂硬化剤をろ取し、不溶解分中のエポキシ樹脂硬化剤量Xgを測定し、(10-X)gとして溶解度を算出した。

[0118] [表1]

表1

エポキシ樹脂硬化剤種類	粉碎処理	平均粒径(d50) [μm]	累積分布頻度90%時の 粒径 (d90) [μm]	MEKに対する溶解度 (25℃) [g/100g-MEK]
2PHZ-PW (イミダゾール化合物)	前	1.90	3.90	0.01未満
	後	0.15	0.39	
DICY7 (ジシアンジアミド化合物)	前	7.10	15.0	0.01未満
	後	0.50	0.95	
N14(ヒドラジド化合物)	前	5.30	18.0	0.01未満
	後	0.80	2.00	
2MZ-H (イミダゾール化合物)	前	3.20	8.20	5.3
	後	0.15	0.80	
2E4MZ (イミダゾール化合物)	前	2.20	5.40	10以上
	後	0.55	0.90	

[0119] 各実施例及び比較例で用いた無機充填材の粒度分布は、上述の (粉碎処理前後の硬化剤の粒度分布測定) と同様の方法で行った。

[0120] 各実施例及び比較例において、ヘーズ測定、溶融粘度測定、ダイアタッチ性評価、視認性評価、保存安定性評価はそれぞれ以下に示す方法により実施した。その結果を表2、3に示す。

[0121] <ヘーズ測定>

各実施例及び比較例において得られた剥離フィルム付フィルム状透明接着剤から縦5.0cm×横5.0cmのサイズの正方形を切り取り、温度180℃で1時間加熱することによりフィルム状透明接着剤を熱硬化させた。熱硬化したフィルム状透明接着剤のヘーズをヘーズメーター（型式；HZ-V3、スガ試験機（株）製）にて、測定孔径20mmφ、光源D65光を用いて測定した。

[0122] <溶融粘度の測定>

各実施例及び比較例において得られた剥離フィルム付フィルム状透明接着剤から縦5.0cm×横5.0cmのサイズの正方形を切り取り、剥離フィルムを剥離した状態で切り取った試料を積層し、70℃のステージ上で、ハンドローラーにて貼り合わせて、厚さが約1.0mmである試験片を得た。この試験片について、レオメーター（RS6000、Haake社製）を用い、温度範囲20～250℃、昇温速度5℃/minでの粘性抵抗の変化を測定した。得られた温度－粘性抵抗曲線から、120℃における溶融粘度（Pa・s）をそれぞれ算出した。

[0123] <ダイアタッチ性評価>

各実施例及び比較例において得られた剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を、先ず、マニュアルラミネーター（商品名：FM-114、テクノビジョン社製）を用いて温度70℃、圧力0.3MPaにおいてダミーシリコンウェハ（8inchサイズ、厚さ100μm）の一方の面に接着させた。その後、フィルム状透明接着剤から剥離フィルムを剥離した後、同マニュアルラミネーターを用いて室温、圧力0.3MPaにおいてフィルム状透明接着剤の前記ダミーシリコンウェハとは反対側の面上にダイシングテープ（商品名：K-13、古河電気工業（株）製）及びダイシングフレーム（商品名：

DTF2-8-1H001、DISCO社製）を接着させた。次いで、2軸のダイシングブレード（Z1：NBC-ZH2050（27HEDD）、DISCO社製／Z2：NBC-ZH127F-SE（BC）、DISCO社製）が設置されたダイシング装置（商品名：DFD-6340、DISCO社製）を用いて10mm×10mmのサイズになるようにダミーシリコンウェハ側からダイシングを実施して、フィルム状透明接着剤付ダミーチップを得た。

次いで、ダイボンダー（商品名：DB-800、（株）日立ハイテクノロジーズ製）にて、前記フィルム状透明接着剤付ダミーチップをダイシングテープからピックアップし、120℃、圧力0.1MPa（荷重400gf）、時間1.0秒の条件において、前記フィルム状透明接着剤付きダミーチップのフィルム状透明接着剤側と、リードフレーム基板（42Alloy系、凸版印刷（株）製）の実装面側とを貼り合わせるように、熱圧着した。ここで、上記リードフレーム基板の実装面は、僅かな表面粗さを持つ金属面である。

基板上に熱圧着したフィルム状透明接着剤付きダミーチップについて、超音波探傷装置（SAT）（日立パワーソリューションズ製、FS30011）を用いて、フィルム状透明接着剤とリードフレーム基板実装面との界面におけるボイドの有無を観察し、下記評価基準に基づいて、ダイアタッチ性評価を行った。本試験において、評価ランク「A」が合格レベルである。

評価基準

A：実装した24個のダミーチップの全てにおいてボイドが観察されない。

B：実装した24個のダミーチップのうち1個以上3個以下のダミーチップにおいてボイドが観察される。

C：実装した24個のダミーチップのうち4個以上のダミーチップにおいてボイドが観察される。

[0124] <視認性評価>

透明性の指標として、視認性を評価した。

L印（一辺100 μ m）のアラインメントマークのあるシリコンチップ（サイズ；10×10mm、厚み350 μ m）の表面に各実施例及び比較例において得られた剥離フィルム付フィルム状透明接着剤を、70℃のステージ上で、ハンドローラーにて貼り合わせて、温度180℃で1時間加熱することによりフィルム状透明接着剤を熱硬化させた。剥離フィルムを剥がし、シリコンチップの、フィルム状透明接着剤を貼り付けた面と反対側の面上にダイシングテープ（商品名：K-13、古河電気工業（株）製）及びダイシングフレーム（商品名：DTF2-8-1H001、DISCO社製）を接着させた。次いで、ダイボンダー（商品名：DB-800、（株）日立ハイテクノロジー製）にて、チップ表面のアライメントマークを熱硬化後のフィルム状透明接着剤越しに認識させ、下記評価基準に基づいて、視認性評価を行った。評価は、ダイボンダーが備える照明の輝度を30～70%の間で調整して行った。本試験において、評価ランク「A」が合格レベルである。

評価基準

AA：テストした24個の半導体チップにおいてダイボンダーにて輝度：30～70%の範囲で認識可能

A：テストした24個の半導体チップにおいてダイボンダーにて輝度：30%以上50%未満の範囲では認識不可能であるが、輝度：50～70%の範囲で認識可能

B：テストした24個のシリコンチップのうちダイボンダーにて輝度：50～70%の範囲で1個以上3個以下認識ミスが発生

C：テストした24個のシリコンチップのうちダイボンダーにて輝度：50～70%の範囲で4個以上認識ミスが発生

ここで、輝度100%とは、上記ダイボンダーが備える照明の最大明るさをいう。輝度を高めるほどフィルム状透明接着剤中の樹脂成分と異なる屈折率の領域（エポキシ樹脂硬化剤、無機充填剤等による）によるアライメント

マーク認識への影響を減じることができるが、輝度が70%を越えると逆にアラメントマーク自体の認識が難しくなる。上記試験では、輝度30～70%の範囲でアラメントマークの認識可能性を評価した。AA評価のフィルム状透明接着剤であれば、どのようなダイボンダーを用いても（例えば、上記ダイボンダーが使い古されたもので輝度が低下していても）アラメントマークの認識ができる。また、30%以上50%未満の範囲ではアラメントマークの認識が不可能であっても、輝度50～70%の範囲でアラメントマークが認識可能であれば（A評価）、通常の装置（輝度が極端に低下しているような使い古したダイボンダーではない）を用いて、必要により輝度を調整することにより、アラメントマークを十分認識することができる。

[0125] <保存安定性試験>

上記溶融粘度測定で作製した縦5.0cm×横5.0cm×厚さ約1.0mmである試験片を温度：25℃±2℃、相対湿度：60%RH±5%の環境下において、30日間保管した。この保管後の試験片について、レオメーター（RS6000、Haake社製）を用い、温度範囲20～250℃、昇温速度5℃/minでの粘性抵抗の変化を測定した。得られた温度－粘性抵抗曲線から、120℃における溶融粘度（Pa・s）をそれぞれ算出した。このようにして得られた溶融粘度を保管後の試験片の溶融粘度とした。さらに、上記溶融粘度測定で測定した試験片の溶融粘度を保管前の試験片の溶融粘度とした。保管前の試験片の溶融粘度を「 V_A 」（初期値）とし、保管後の試験片の溶融粘度を「 V_B 」とし、 V_A に対する V_B の変化率（ $= (V_B - V_A) / V_A \times 100 (\%)$ ）を求め、下記評価基準に基づいて、保存安定性を評価した。本試験において、評価ランク「A」が合格レベルである。

評価基準

A：保管後の試験片の溶融粘度の、初期値に対する変化率が－1%を越え、＋1%未満である。

B：保管後の試験片の溶融粘度の、初期値に対する変化率が－5%を越え、－1%以下である、又は、＋1%以上、＋5%未満である。

C : 保管後の試験片の溶融粘度の、初期値に対する変化率が－ 5 %以下
、又は、＋ 5 %以上である。

[0126]

[表2]

[illegible]

[0127] [表3]

		比較例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
接着剤層 (質番部)	エポキシ樹脂	EPPN-501H (トリフェニルメタン型エポキシ樹脂)											
		YD-12B (源成BisA型エポキシ樹脂)											
	フェノキシ樹脂	YP-50 (BisA型フェノキシ樹脂、Tg 84℃、弾性率1700MPa)											
	無機充填材	YA010C-MFN											
		YC100C-MLA											
		SC2050-MNU											
	エポキシ樹脂硬化剤 (質番部)	2PHZ-PW (イミダゾール化合物) 未処理品											
		DICY7 (ジシアジアミト化合物) 未処理品											
		N14(ヒドラジド化合物) 未処理品											
		2MZ-H (イミダゾール化合物) 未処理品											
		2MZ-H (イミダゾール化合物) 破砕処理品											
		2F4M7 (イミダゾール化合物) 未処理品											
		2F4M7 (イミダゾール化合物) 破砕処理品											
	無機充填材量 (wt%)		全固形分										
			286	357	286	357	285	326	286	143	143	143	143
	エポキシ樹脂硬化剤含量 (wt%)		50%	60%	50%	60%	50%	50%	50%	0%	0%	0%	0%
			30%	24%	30%	24%	26%	88%	30%	60%	60%	60%	60%
	エポキシ樹脂100質量部に対する エポキシ樹脂硬化剤量 (質量部)		8.2	8.2	8.2	8.2	7.2	27.4	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
溶解粘度@120℃ (Pa・s)		56%	58%	62%	64%	61%	65%	95%	52%	10%	54%	8%	52%
		8300	18000	2000	11000	1800	2900	800	140	145	150	160	120
ダイアタッチ性評価		A	C	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
相溶性評価		B	B	B	B	B	B	C	B	A	B	A	B
保存安定性		A	A	A	A	A	A	A	B	B	C	C	A

[0128] <表の注>

接着剤層の欄における空欄は、その成分を含有していないことを意味する。

液状 B i s A 型エポキシ樹脂：ビスフェノール A 型エポキシ樹脂

B i s A 型フェノキシ樹脂：ビスフェノール A 型フェノキシ樹脂

[0129] 上記表 1 及び 2 から、以下のことがわかる。

比較例 1 ～ 12 の、本発明の規定を満たさないエポキシ樹脂硬化剤を含有する透明接着剤用組成物を用いて得られた、フィルム状透明接着剤はいずれも、視認性評価及び保存安定性評価の少なくともいずれかに不合格であった。さらに、比較例 2 及び 4 は、ダイアタッチ性評価にも不合格であった。

これに対して、本発明の規定を満たす実施例 1 ～ 12 の接着剤用組成物を用いて得られたフィルム状透明接着剤は、視認性及び保存安定性に優れ、ダイアタッチ性にも優れていた。特に、エポキシ樹脂に対して、エポキシ樹脂硬化剤を多く入れた場合（例えば、エポキシ樹脂 100 質量部に対してエポキシ樹脂硬化剤を 2.0 質量部以上含有する場合）であっても、視認性に優れていた。

[0130] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

[0131] 本願は、2020 年 9 月 29 日に日本国で特許出願された特願 2020-163561 に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0132] 1 半導体ウェハ
2 接着剤層（フィルム状透明接着剤）
3 ダイシングテープ
4 半導体チップ

- 5 フィルム状透明接着剤付き半導体チップ
- 6 配線基板
- 7 ボンディングワイヤー
- 8 封止樹脂
- 9 半導体パッケージ