

明 細 書

発明の名称：

フィルム状接着剤、接着フィルム、ダイシング・ダイボンディングー体型フィルム及び半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、フィルム状接着剤、接着フィルム、ダイシング・ダイボンディングー体型フィルム及び半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、スマートフォン、タブレットＰＣ等の高機能化・高速化に伴い、それらに用いられる半導体パッケージは、さらなる小型化、高容量化、高速化、薄型化等が求められている。このような半導体パッケージで使用されるウェハにおいては、さらなる配線の微細化が進行し、半導体パッケージの組立ての際にもチップは更に薄くなる傾向にある。

[0003] このような傾向にある中、特にＤＲＡＭ及びＮＡＮＤ型フラッシュメモリの分野において、極微量の銅イオン等の重金属イオンにより、動作不具合が発生する問題が顕在化し始めている。重金属イオンがシリコン結晶に接すると、結晶内を拡散して回路面まで達することがあり、これにより、動作不具合が発生することがこれまでに知られている。動作不具合の発生を防ぐ観点から、半導体パッケージの組立てにおいては、シリコンウェハに付いた重金属イオンが回路面まで拡散しないように、シリコンウェハに重金属イオンを捕捉するためのゲッターリング処理を行うことが一般的である。

[0004] ゲッターリング処理としては、例えば、ウェハ内部にゲッターリング層を設ける方法（イントリンシックゲッターリング、以下、「ＩＧ」という。）、及び、ウェハ裏面にゲッターリング層を設ける方法（エキストリンシックゲッターリング、以下、「ＥＧ」という。）、が主に用いられている。しかしながら、ＩＧでは、チップの薄厚化により、内部に形成できるゲッターリング層の厚みは小さくなっており、その効果は十分なものとはいえなくなっている。また、

E Gでは、ウェハ裏面に微小なクラックを形成させるため、チップの抗折強度が低下してしまう。そのため、特にハンドリングが難しい極薄ウェハでは、過度のゲッタリング処理を行い難いという問題が生じている。このような状況において、樹脂フィルム（半導体装置の製造プロセスにおいて使用される接着フィルム）、より詳細には、チップと基板との間又はチップ同士の間、の接着に用いられるフィルム状接着剤（ダイボンディングフィルム）に、重金属イオンを捕捉するためのゲッタリング機能を付与することが検討されている（例えば、特許文献1，2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-213878号公報

特許文献2：特開2012-241157号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来のフィルム状接着剤では、接着剤内の銅イオンの移動に伴う不具合の抑制の点において充分でなく、未だ改善の余地がある。また、フィルム状接着剤の密着力には、更なる向上が求められている。本開示は、重金属イオン、例えば銅イオンの移動を妨げるバリア機能と、優れた密着性を有するフィルム状接着剤及びこれを備える接着フィルムを提供する。また、本開示は、フィルム状接着剤を第一の接着層として備えるダイシング・ダイボンディング一体型フィルム、並びに、これを用いた半導体装置の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の第一の形態に係るフィルム状接着剤は、熱硬化性を有し且つゴム成分を含有する樹脂組成物で構成されており、第一の表面及び第二の表面を有するフィルム状接着剤であって、当該フィルム状接着剤の第一の表面の近傍の領域であって、第二の表面側から第一の表面側に向かうにしたがってゴ

ム成分の含有率が増加する領域を有し、以下の手順で実施される原子間力顕微鏡を用いたインデンテーション測定をすることにより得られるグラフが、第一の表面における測定結果を始点として弾性率が徐々に増加する部分G1と、部分G1の終点から弾性率が略一定となる部分G2と、を有する、フィルム状接着剤である。

(原子間力顕微鏡を用いたインデンテーション測定手順)

(1) 当該フィルム状接着剤を硬化させ、硬化後のフィルム状接着剤を原子間力顕微鏡の試料台に固定し、カンチレバーをカンチレバーホルダーに設置する。

(2) カンチレバーを押し込み、負荷荷重と押し込み深さとの関係を示す曲線を得る。

(3) 前記曲線からHertz接触理論を用いて当該フィルム状接着剤の弾性率と第一の表面からの距離との関係を示す前記グラフを得る。

[0008] フィルム状接着剤が加熱によって硬化した状態は、DSC（熱示差走査熱量計、例えば、株式会社リガク製、Thermo Plus 2）による反応前後の発熱量を比較して、硬化度合を評価する一般手法において、反応率が90%以上である状態を意味する。フィルム状接着剤を硬化させるには、例えば、170℃で3時間にわたって加熱すればよい。

[0009] 上記領域を有するフィルム状接着剤は、重金属イオンの移動を妨げるバリア機能と、優れた密着性を有する。この理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、第一の表面近傍に位置する上記領域のゴム成分の含有率が相対的に大きいということは、言い換えれば、第一の表面の近傍において、ゴム成分の含有率が相対的に大きい領域が厚さ方向に局所的に形成されており、他方、面方向には連続的な広がりを持って形成されている。これにより上記領域は他の領域よりも緻密であるといえ、このような領域がある程度の厚さを有していることにより、重金属イオンの移動を妨げるバリア機能を発揮していると推察される。また、第一の表面の近傍だけでなく、バルク自体の弾性率が大きくなることによって、重金属イ

オンの移動を妨げるバリア機能がより発揮できる傾向にある。

[0010] さらに、フィルム状接着剤に対して原子間力顕微鏡を用いたインデンテーション測定を行った際に、特定の挙動を示すグラフが得られる場合、フィルム状接着剤の密着性が優れる傾向があることがわかった。この理由は必ずしも定かではないが、第一の表面近傍の弾性率が他の部分よりも比較的小さい（すなわち、ある程度柔らかい）ことにより、フィルム状接着剤が適度に変形して、フィルム状接着剤と被着体との密着性が優れる傾向にあると推察される。なお、その他の密着性を向上する手法として、低分子量の添加物を入れることにより、密着力を上げる手法が一般に知られているが、このような手法では、半導体の信頼性を悪化させることが多い。したがって、本実施形態に係るフィルム状接着剤によれば、信頼性を損なうことなく、密着性を向上させることができるため好ましい。

[0011] 本開示に係る接着フィルムは、上記のフィルム状接着剤と、フィルム状接着剤の第二の表面と接している基材フィルムとを備える。本開示に係るダイシング・ダイボンディングー体型フィルムは、上記のフィルム状接着剤で構成された第一の接着層と、フィルム状接着剤の第二の表面と接している第二の接着層と、第二の接着層と接している基材フィルムとをこの順序で備える。

[0012] 本開示に係る半導体装置の製造方法は、上記ダイシング・ダイボンディングー体型フィルムにおけるフィルム状接着剤（第一の接着層）の第一の表面上にウェハを貼る工程と、ウェハ及びフィルム状接着剤を複数の接着剤片付きチップに個片化する工程と、接着剤片付きチップを第二の接着層からピックアップする工程と、接着剤片を介してチップを基板又は他のチップ上に圧着する工程とを含む。

発明の効果

[0013] 本開示によれば、重金属イオン、例えば銅イオンの移動を妨げるバリア機能と、優れた密着性を有するフィルム状接着剤及びこれを備える接着フィルムが提供される。また、本開示によれば、フィルム状接着剤を第一の接着層

として備えるダイシング・ダイボンディングー一体型フィルム、並びに、これを用いた半導体装置の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は本開示に係るフィルム状接着剤の一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は本開示に係るフィルム状接着剤をインデンテーション測定した際に得られるグラフの一例である。

[図3]図3(a)及び(b)はインデンテーション測定が正しく行われていない場合に得られるグラフの一例である。

[図4]図4(a)及び(b)はインデンテーション測定が正しく行われていない場合に得られるグラフの一例である。

[図5]図5(a)及び(b)はインデンテーション測定が正しく行われていない場合に得られるグラフの一例である。

[図6]図6はインデンテーション測定が正しく行われていない場合に得られるグラフの一例である。

[図7]図7は図1に示すフィルム状接着剤を備える接着フィルムの一例を模式的に示す断面図である。

[図8]図8は本開示に係るダイシング・ダイボンディングー一体型フィルムの一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図9]図9は半導体装置の一例を模式的に示す断面図である。

[図10]図10は半導体装置の他の例を模式的に示す断面図である。

[図11]図11は本開示に係るフィルム状接着剤の他の実施形態を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、図面を適宜参照しながら、本開示の実施形態について説明する。ただし、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。各図における構成要素の大きさは概念的なものであり、構

成要素間の大きさの相対的な関係は各図に示されたものに限定されない。

- [0016] 本明細書における数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。本明細書において「～」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。本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。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。本明細書において、(メタ)アクリレートは、アクリレート又はそれに対応するメタアクリレートを意味する。(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリル共重合体等の他の類似表現についても同様である。

[0017] <フィルム状接着剤>

図1は本実施形態に係るフィルム状接着剤を模式的に示す断面図である。この図に示すフィルム状接着剤1は、熱硬化性を有し且つゴム成分を含有する樹脂組成物で構成された単層構造を有する。フィルム状接着剤は多層構造を有していてもよい。フィルム状接着剤1の厚さは、50 μm 以下であればよく、例えば、40 μm 以下、30 μm 以下、20 μm 以下又は10 μm 以下であってもよい。フィルム状接着剤1の厚さが50 μm 以下であると、半導体素子と、半導体素子を搭載する支持部材との距離が近くなるため、重金属イオンによる不具合が発生し易くなる傾向にあるため、本発明の効果が得られ易い。フィルム状接着剤1の厚さの下限は、特に制限されないが、例えば、2 μm 以上である。フィルム状接着剤1の厚さが2 μm 以上であると、より外観のよいフィルムが得られ易くなる傾向にある。

- [0018] フィルム状接着剤1は、第一の表面F1の近傍に、第二の表面F2側から第一の表面F1側に向かうにしたがってゴム成分の含有率が増加する領域A(図1に示す拡大図において矢印で厚さを示した領域)を有する。領域Aは、複数のゴム成分1fと、ゴム成分以外の樹脂成分とによって構成されてい

る。領域Aにおいて、ゴム成分1fの含有率は連続的に増加していてもよいし、段階的に増加していてもよい。領域Aは重金属イオンの移動を妨げる役割を果たす。すなわち、第一の表面F1の近傍に位置する領域Aが厚さ方向に局所的に形成されており、他方、面方向には連続的な広がりを持って形成されているということができる。このような領域Aは他の領域と比較すると緻密であることから、重金属イオンの移動を妨げるバリア機能を有すると推察される。

[0019] 領域Aは、フィルム状接着剤1の厚さによって変化するが、第一の表面F1からの深さが2 μ mの位置よりも浅い位置にある。言い換えれば、本実施形態でいう「第一の表面F1の近傍」は第一の表面F1からの深さが2 μ mの位置よりも浅い領域を意味する。なお、第一の表面F1の近傍に領域Aが存在していればよく、例えば、第一の表面F1にゴム成分1fの含有率が小さい領域が局所的に存在していてもよい。

[0020] フィルム状接着剤1は、領域Aから第二の表面F2側に向かう方向においてゴム成分1fの含有率が実質的に変化しない領域Bを有する。領域Bは、複数のゴム成分1fと、ゴム成分以外の樹脂成分とによって構成されている。

[0021] フィルム状接着剤1は、以下の手順で実施される原子間力顕微鏡を用いたインデンテーション測定をすることにより得られるグラフ（図2に示されるようなグラフ）が、第一の表面F1における測定結果を始点として弾性率が徐々に増加する部分G1と、部分G1の終点から弾性率が略一定となる部分G2と、を有する。

（原子間力顕微鏡を用いたインデンテーション測定手順）

（1）フィルム状接着剤1を硬化させ、硬化後のフィルム状接着剤1を原子間力顕微鏡の試料台に固定し、カンチレバーをカンチレバーホルダーに設置する。

（2）カンチレバーを押し込み、負荷荷重と押し込み深さとの関係を示す曲線を得る。

(3) 曲線からHertz接触理論を用いてフィルム状接着剤の弾性率と第一の表面F1からの距離との関係を示すグラフを得る。

[0022] 手順(1)において、原子間力顕微鏡としては、例えば、株式会社日立ハイテク製のSPM400が挙げられる。カンチレバーとしては、例えば、株式会社日立ハイテク社製のSI-D F-40が挙げられる。カンチレバーの曲率半径は10nm以下のものを用いる。

[0023] 手順(2)において、試料(硬化後のフィルム状接着剤1)にカンチレバーを押し込んでいる領域の負荷荷重(カンチレバーにかかる荷重)と押し込み深さ(圧電素子の変位)との関係を示す曲線(フォースカーブ)を得る。このときの押し込み深さは、例えば、500nm以上、又は1000nm以上であってもよい。押し込み深さは、少なくとも領域Aを把握できる深さとする。

[0024] 手順(3)において、手順(2)で得られる押し込み領域のフォースカーブからHertz接触理論を用いて弾性率と第一の表面からの距離(カンチレバーの押し込み深さ)との関係を示すグラフに変換する。一連の測定において、カンチレバーバネ定数は補正したものを用い、カンチレバーの状態をモニターし、明らかな摩耗、劣化等が見られた場合には、カンチレバーを交換する。

[0025] フィルム状接着剤1に対してインデンテーション測定をすることにより図2に示されるようなグラフが得られる理由は、以下のとおりである。すなわち、領域Aは第一の表面F1側から第二の表面F2側に向かうにしたがってゴム成分1fの含有率が減少するため、図2における曲線では、弾性率が徐々に増加する傾向を示す(図2に示すG1部分)。一方、領域Aよりも厚さ方向に深い領域である領域B(領域Aから第二の表面F2側に向かう方向における領域)は、ゴム成分1fの含有率が実質的に変化しないため、図2における曲線では、弾性率が略一定の値を示す(図2に示すG2部分)。領域Aの弾性率が領域Bよりも小さい(すなわち、ある程度柔らかい)ことにより、フィルム状接着剤は優れた密着性を有すると考えられる。

[0026] インデンテーション測定をすることにより得られるグラフが、図2に示されるようなグラフのようになるフィルム状接着剤を製造することは非常に難しい。具体的には、同じ材料、同じ条件でフィルム状接着剤を作製しても、製造時の温度、湿度条件、フィルム状接着剤を乾燥させる際の温度ムラ等の影響によって、インデンテーション測定を行った際に図2に示されるようなグラフが得られるフィルム状接着剤を製造すると同時に、インデンテーション測定を行った際に図2に示されるようなグラフが得られないフィルム状接着剤も製造される場合がある。しかしながら、後述のフィルム状接着剤の製造方法に基づいてフィルム状接着剤を製造することにより、本実施形態に係るフィルム状接着剤の収率を向上させることができる。

[0027] 以下の(1)及び(2)を満たす場合、フィルム状接着剤が図2に示されるようなグラフが得られていると判断することができる。

(1) 弾性率の測定開始時(グラフの左端。第一の表面における測定結果を始点)から第一の表面からの距離が大きくなるにつれて、弾性率が略単調に大きくなっている(弾性率と第一の表面からの距離との関係を示すグラフが、図2に示すG1部分を有する)。

(2) 弾性率が略単調に大きくなった後(部分G1の終点から)、弾性率が略一定となっている(弾性率とフィルム状接着剤の厚さとの関係を示すグラフが、図2に示すG2部分を有する)。

[0028] 原子間力顕微鏡を用いたインデンテーション測定は、第一の表面F1における樹脂成分の局所的な弾性率を測定しているため、フィルム状接着剤1が図2に示されるような結果が得られない場合がある。例えば、インデンテーション測定においてカンチレバーがゴム成分1fに接触すると、樹脂成分の弾性率を正しく測定できず、図2に示すような弾性率とフィルム状接着剤の厚さとの関係を示すグラフを得ることができない。正しく測定できていない場合は、再度インデンテーション測定を行い、図2に示されるようなグラフが得られるか確認してもよい。なお、フィルム状接着剤に対してインデンテーション測定を10回測定したときに、1回も図2に示されるようなグラフ

が得られなかった場合は、本件のフィルム状接着剤に該当しないものと判断する。インデンテーション測定が正しく行われていない場合に得られるグラフの例を図3～6に示す。

[0029] 領域Aと領域Bとでフィルム状接着剤の弾性率が異なるため、領域Aと領域Bとの境界において曲線の挙動が変化する。そのため、曲線のG1部分とG2部分との交点を領域Aの厚さ a (μm)とみなすことができる。

[0030] 領域Aの厚さ a は、例えば、 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、 $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、又は $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ であってもよい。領域Aの厚さ a が $0.05 \mu\text{m}$ 以上であることで、領域Aが重金属イオンの移動を妨げる役割を果たすことができる傾向にあり、更に、領域Aの厚さ a が $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることで、領域Aが重金属イオンの移動を妨げる役割を十分に果たすことができる傾向にある。他方、領域Aの厚さ a が $2 \mu\text{m}$ 以下であることで、フィルム状接着剤1の取り扱い性が保持され易い傾向にある。フィルム状接着剤1の全体の厚さに対する領域Aの厚さ a の割合は、例えば、 $0.3 \sim 25\%$ であり、 $1 \sim 20\%$ 又は $3 \sim 15\%$ であってもよい。この割合が 0.3% 以上であることで、領域Aが重金属イオンの移動を妨げる役割を果たすことができる傾向にあり、更に、この割合が 1% 以上であることで、領域Aが重金属イオンの移動を妨げる役割を十分に果たすことができる傾向にある。他方、この割合が 25% 以下であることで、フィルム状接着剤1の機械強度を維持できるという効果が奏される。

[0031] 領域Bは、組成が均一であるため、ゴム成分 f の含有率が実質的に変化しない。そのため、曲線のG2部分は横ばいとなり、曲線のG1部分とG2部分との交点における弾性率 b を領域Bの弾性率とみなすことができる。

[0032] フィルム状接着剤1は(A)熱硬化性樹脂成分と、(B)ゴム成分とを含有する接着剤組成物によって構成されている。フィルム状接着剤1は半硬化(Bステージ)状態を経て、硬化処理後に硬化(Cステージ)状態となり得るものであってよい。

[0033] (A)成分：熱硬化性樹脂

(A) 成分は、接着性の観点から、エポキシ樹脂であってよい。エポキシ樹脂は、分子内にエポキシ基を有するものであれば、特に制限なく用いることができる。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、ビスフェノールS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、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、トリアジン骨格含有エポキシ樹脂、フルオレン骨格含有エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、キシリレン型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、多官能フェノール類、アントラセン等の多環芳香族類のジグリシジルエーテル化合物などが挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、(A) 成分は、フィルムのタック性、柔軟性などの観点から、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、又はビスフェノールA型エポキシ樹脂であってもよい。

[0034] エポキシ樹脂のエポキシ当量は、特に制限されないが、 $90 \sim 300 \text{ g/eq}$ 又は $110 \sim 290 \text{ g/eq}$ であってよい。エポキシ樹脂のエポキシ当量がこのような範囲にあると、フィルム状接着剤のバルク強度を維持しつつ、流動性を確保することができる傾向にある。

[0035] (A) 成分の含有量は、フィルム状接着剤（接着剤組成物）の全質量を基準として、 $15 \sim 80$ 質量%であり、 $20 \sim 75$ 質量%、 $30 \sim 70$ 質量%、 $30 \sim 60$ 質量%、又は $35 \sim 50$ 質量%であってもよい。(A) 成分の含有量がこのような範囲にあると、本実施形態に係るフィルム状接着剤をより生産し易くなるため、フィルム状接着剤内の重金属イオンの移動（透過）をより十分に抑制し、密着性が優れる傾向がある。この含有率が 15 質量%以上であることで、領域Aが形成され易いという効果が奏され、他方、 80 質量%以下であることで、フィルム状接着剤の製造における作業性を維持し

易いという効果が奏される。

[0036] (B) 成分：ゴム成分

(B) 成分は、例えば、アクリルゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、スチレンブチレンスチレンゴム、スチレンエチレンプロピレンスチレンゴム、スチレンエチレンブチレンスチレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム、クロロプレンゴム、エチレンプロピレンゴム、フッ素ゴム、硫化ゴム、エピクロルヒドリンゴム、及び塩素化ブチルゴムが挙げられる。(B) 成分は、(A) 成分に対して相溶性を有さないものであってもよく、(B) 成分の一部、又は全部は(A) 成分に対して完全に溶解していなくてもよい。(B) 成分は、本実施形態に係るフィルム状接着剤をより生産し易くなる観点から、(メタ) アクリル酸エステルに由来する構成単位を主成分として有するアクリルゴムであってよい。(B) 成分における(メタ) アクリル酸エステルに由来する構成単位の含有量は、本実施形態に係るフィルム状接着剤をより生産し易くなる観点から、構成単位全量を基準として、例えば、70質量%以上、80質量%以上、又は90質量%以上であってよい。アクリルゴムは、エポキシ基、アルコール性又はフェノール性水酸基、カルボキシル基等の架橋性官能基を有する(メタ) アクリル酸エステルに由来する構成単位を含むものであってよい。また、アクリロニトリルに由来する構成単位を含むものであってもよいが、フィルム状接着剤内の重金属イオンの透過をより抑制することが可能であり、埋込性にもより優れることから、(B) 成分は、アクリロニトリルに由来する構成単位を含まないものであってよい。

[0037] (B) 成分のガラス転移温度(T_g)は、 $-50\sim 50^{\circ}\text{C}$ 又は $-30\sim 30^{\circ}\text{C}$ であってよい。(B) 成分の T_g が -50°C 以上であると、フィルム状接着剤の柔軟性が高くなり過ぎることを防ぐことができる傾向にある。これにより、ウェハダイシング時にフィルム状接着剤を切断し易くなり、バリの発生を防ぐことが可能となる。(B) 成分の T_g が 50°C 以下であると、フィルム状接着剤の柔軟性の低下を抑制できる傾向にある。これによって、フ

フィルム状接着剤をウェハに貼り付ける際に、ボイドを十分に埋め込み易くなる傾向にある。また、ウェハの密着性の低下によるダイシング時のチップングを防ぐことが可能となる。ここで、ガラス転移温度 (T_g) は、DSC (熱示差走査熱量計) (例えば、株式会社リガク製、Thermo Plus 2) を用いて測定した値を意味する。

[0038] (B) 成分の重量平均分子量 (M_w) は、10万～300万又は20万～200万であってよい。(B) 成分の M_w がこのような範囲にあると、フィルム形成性、フィルム状接着剤における強度、可撓性、タック性等を適切に制御することができるとともに、リフロー性に優れ、埋め込み性を向上することができる。ここで、 M_w は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定し、標準ポリスチレンによる検量線を用いて換算した値を意味する。

[0039] (B) 成分の市販品としては、例えば、SG-P3改良品及びSG-80H (いずれもナガセケムテックス株式会社製) が挙げられる。

[0040] (B) 成分の含有量は、フィルム状接着剤 (接着剤組成物) の全質量を基準として、20～85質量%であり、25～80質量%、20～65質量%、20～50質量%、20～40質量%、又は30～70質量%であってもよい。(B) 成分の含有量がこのような範囲にあると、本実施形態に係るフィルム状接着剤をより生産し易くなるため、フィルム状接着剤内の重金属イオンの移動 (透過) をより十分に抑制し、密着性が優れる傾向がある。この含有率が20質量%以上であることで、領域Aが形成され易いという効果が奏され、他方、85質量%以下であることで、フィルム状接着剤の製造における作業性を維持し易いという効果が奏される。

[0041] (B) 成分の含有量は、(A) 成分及び (B) 成分の総質量100質量部に対して、5～80質量部、20～60質量部、又は30～45質量部であってよい。(B) 成分の含有量が5質量部以上であると、本実施形態に係るフィルム状接着剤をより生産し易くなるため、フィルム状接着剤内の重金属イオンの移動 (透過) をより十分に抑制し、密着性が優れる傾向がある。(

B) 成分の含有量が80質量部以下であると、領域Aが形成され易いという効果が奏され、他方、85質量%以下であることで、フィルム状接着剤の製造における作業性を維持し易いという効果が奏される。

[0042] フィルム状接着剤（接着剤組成物）は（A）熱硬化性樹脂成分と、（B）ゴム成分以外の成分を含有してもよい。例えば、フィルム状接着剤（接着剤組成物）は、（C）硬化剤と、（D）フィラー、（E）カップリング剤、（F）硬化促進剤等を更に含有していてもよい。

[0043] （C）成分：硬化剤

（C）成分は、エポキシ樹脂の硬化剤となり得るフェノール樹脂であってよい。フェノール樹脂は、分子内にフェノール性水酸基を有するものであれば特に制限なく用いることができる。フェノール樹脂としては、例えば、フェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェニルフェノール、アミノフェノール等のフェノール類及び／又は α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック型フェノール樹脂；アリル化ビスフェノールA、アリル化ビスフェノールF、アリル化ナフタレンジオール、フェノールノボラック、フェノール等のフェノール類及び／又はナフトール類とジメトキシパラキシレン又はビス（メトキシメチル）ビフェニルから合成されるフェノールアラルキル樹脂；ナフトールアラルキル樹脂などが挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、フェノール樹脂は、ノボラック型フェノール樹脂又はナフトールアラルキル樹脂であってもよい。

[0044] フェノール樹脂の水酸基当量は、70g/eq以上又は70～300g/eqであってよい。フェノール樹脂の水酸基当量が70g/eq以上であると、フィルムの貯蔵弾性率がより向上する傾向にあり、300g/eq以下であると、発泡、アウトガス等の発生による不具合を防ぐことが可能となる。

[0045] エポキシ樹脂のエポキシ当量とフェノール樹脂の水酸基当量との比（エポキシ樹脂のエポキシ当量／フェノール樹脂の水酸基当量）は、硬化性の観点から、 $0.30/0.70 \sim 0.70/0.30$ 、 $0.35/0.65 \sim 0.65/0.35$ 、 $0.40/0.60 \sim 0.60/0.40$ 、又は $0.45/0.55 \sim 0.55/0.45$ であってよい。当該当量比が $0.30/0.70$ 以上であると、より充分な硬化性が得られる傾向にある。当該当量比が $0.70/0.30$ 以下であると、粘度が高くなり過ぎることを防ぐことができ、より充分な流動性を得ることができる。

[0046] (A) 成分及び (C) 成分の合計の含有量は、(A) 成分、(B) 成分、及び (C) 成分の総質量 100 質量部に対して、5～80 質量部、20～80 質量部、40～80 質量部、60～80 質量部、10～75 質量部、又は 15～70 質量部であってよい。(A) 成分及び (C) 成分の合計の含有量が 5 質量部以上であると、架橋によって弾性率が向上する傾向にあり、特にバルクの弾性率が向上する効果が発揮される。(A) 成分及び (C) 成分の合計の含有量が 80 質量部以下であると、フィルムの取扱い性を維持できる傾向にある。フィルムのタックが強い場合には常温で固形の (A) 成分及び (C) 成分を用いてもよい。フィルムのタックが弱い場合には常温で液状の (A) 成分及び (C) 成分を用いてもよい。

[0047] (A) 熱硬化性樹脂成分は、他の実施形態において、エポキシ基、アルコール性又はフェノール性水酸基、カルボキシル基等の架橋性官能基を有するエラストマと、架橋性官能基と反応し得る硬化剤とを含むものであってよい。架橋性官能基を有するエラストマ及び架橋性官能基と反応し得る硬化剤の組み合わせとしては、例えば、エポキシ基を有するアクリルゴム及びフェノール樹脂の組み合わせ等が挙げられる。

[0048] (D) 成分：フィラー

フィルム状接着剤（接着剤組成物）は、(D) フィラーを含有してもよく、(D) フィラーを含有しなくてもよい。(D) 成分は、無機フィラー及び有機フィラーのいずれであってもよい。無機フィラーとして、例えば、水酸

化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、ホウ酸アルミウイスカ、窒化ホウ素、シリカ等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、(D)成分は、溶融粘度の調整の観点から、シリカであってもよい。有機フィラーとして、カーボン、ゴム系フィラー、シリコン系微粒子、ポリアミド微粒子、ポリイミド微粒子等が挙げられる。(D)成分の形状は、特に制限されないが、球状であってもよい。

[0049] (D)成分の平均粒径は、流動性の観点から、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、 $0.01 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、又は $0.03 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であってもよい。ここで、平均粒径は、BET比表面積から換算することによって求められる値を意味する。

[0050] (D)成分の含有量は、(A)成分、(B)成分、及び(C)成分の総質量100質量部に対して、 $0.1 \sim 50$ 質量部、 $0.1 \sim 30$ 質量部、又は $0.1 \sim 20$ 質量部であってもよい。フィルム状接着剤(接着剤組成物)の全質量を基準として、(D)成分の含有量は、例えば、 $3 \sim 55$ 質量%であり、 $5 \sim 50$ 質量%又は $7 \sim 40$ 質量%であってもよい。この含有量が3質量%以上であることで、フィルム状接着剤の機械強度を保持できるという効果が奏され、他方、 55 質量%以下であることで、フィルム状接着剤の良好な外観が保持されるという効果が奏される。

[0051] (E)成分：カップリング剤

(E)成分は、シランカップリング剤であってもよい。シランカップリング剤としては、例えば、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0052] (F)成分：硬化促進剤

(F) 成分は、特に限定されず、一般に使用されるものを用いることができる。(F) 成分としては、例えば、イミダゾール類及びその誘導体、有機リン系化合物、第二級アミン類、第三級アミン類、第四級アンモニウム塩等が挙げられる。これらは、1 種を単独で又は2 種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、反応性の観点から(F) 成分は、イミダゾール類及びその誘導体であってよい。イミダゾール類としては、例えば、2-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-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール等が挙げられる。これらは、1 種を単独で又は2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0053] フィルム状接着剤1 は、その他の成分を更に含有していてもよい。その他の成分としては、例えば、レベリング剤、顔料、イオン補捉剤、酸化防止剤等が挙げられる。(E) 成分、(F) 成分、及びその他の成分の含有量は、(A) 成分、(B) 成分、及び(C) 成分の総質量100質量部に対して、0~30質量部であってよい。

[0054] <フィルム状接着剤の製造方法>

フィルム状接着剤1 は、接着剤組成物を支持フィルムに塗布することによって形成することができる。接着剤組成物のワニス（接着剤ワニス）を用いる場合は、(A) 成分及び(B) 成分、並びに必要なに応じて添加される他の成分を溶剤中で混合し、混合液を混合又は混練して接着剤ワニスを調製し、接着剤ワニスを支持フィルム5 に塗布し、溶剤を乾燥によって除去する工程を経てフィルム状接着剤1 を得ることができる。図7に示す接着シート100は、支持フィルム5 と、支持フィルム5 の表面上に設けられたフィルム状接着剤1 とによって構成されている。

- [0055] 接着剤ワニスの塗膜からフィルム状接着剤1 を形成する際、塗膜の表面に風を当てながら乾燥によって溶剤を除去することにより、本実施形態に係るフィルム状接着剤をより生産し易くなる。塗膜の上面と並行して流れる風の速度は、例えば、3~20m/秒である。この速度が3m/秒以上であるこ

とで、風が当たる塗膜の表面における（A）成分の乾燥が促進され、本実施形態に係るフィルム状接着剤をより生産し易くなり、フィルム状接着剤1の第一の表面F1の近傍に十分な厚さを有する領域Aが形成され易いという効果が奏さる。他方、20m/秒以下であることで、塗膜表面の外観が良好に保持され易いという効果が奏される。

[0056] 接着剤ワニスの乾燥温度は、例えば、25～150℃であり、60～145℃又は70～140℃であってもよい。乾燥温度が70℃以上であることで、本実施形態に係るフィルム状接着剤をより生産し易いという効果が奏され、他方、150℃以下であることで、外観不良を抑制し易いという効果が奏される。

[0057] 支持フィルム5は、上記の加熱乾燥に耐えるものであれば特に限定されないが、例えば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリエーテルナフタレートフィルム、ポリメチルペンテンフィルム等であってもよい。支持フィルム5は、2種以上を組み合わせた多層フィルムであってもよく、表面がシリコーン系、シリカ系等の離型剤などで処理されたものであってもよい。支持フィルム5の厚さは、例えば、10～200μm又は20～170μmであってもよい。

[0058] 混合又は混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル等の分散機を用い、これらを適宜組み合わせて行うことができる。接着剤ワニスの調製に用いられる溶剤は、各成分を均一に溶解、混練又は分散できるものであれば制限はなく、従来公知のものを使用することができる。このような溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、トルエン、キシレン等が挙げられる。溶剤は、乾燥速度が速く、価格が安い点でメチルエチルケトン、シクロヘキサノン等であってもよい。接着剤ワニスを支持フィルムに塗布する方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、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が挙げられる。

[0059] <ダイシング・ダイボンディングー一体型フィルム>

図8はフィルム状接着剤1を備えるダイシング・ダイボンディングー一体型フィルムの模式断面図である。この図に示すダイシング・ダイボンディングー一体型フィルム120は、フィルム状接着剤1で構成された第一の接着層L1と、フィルム状接着剤1の第二の表面F2と接している第二の接着層L2と、第二の接着層L2と接している基材フィルムL3とをこの順序で備える。第二の接着層L2と基材フィルムL3とによってダイシングテープが構成されている。

[0060] <半導体装置>

ダイシング・ダイボンディングー一体型フィルム120を使用し、例えば、図9に示す半導体装置を製造することができる。図9に示す半導体装置200は、半導体チップ9と、半導体チップ9が搭載された支持部材10と、半導体チップ9と支持部材10の間に設けられた接着剤片の硬化物1cとを備える。接着剤片は、個片化されたフィルム状接着剤1である。硬化物1cは、半導体チップ9と支持部材10とを接着している。半導体チップ9の接続端子（図示せず）は、ワイヤ11を介して外部接続端子（図示せず）と電気的に接続され、封止材12によって封止されている。

[0061] ダイシング・ダイボンディングー一体型フィルム120を使用し、図10に示す半導体装置を製造することもできる。図10に示す半導体装置210において、一段目の半導体チップ9aは、支持部材10に硬化物1cによって接着され、一段目の半導体チップ9a上に更に硬化物1cによって二段目の半導体チップ9bが接着されている。一段目の半導体チップ9a及び二段目の半導体チップ9bの接続端子（図示せず）は、ワイヤ11を介して外部接続端子と電気的に接続され、封止材12によって封止されている。支持部材10の下面には端子13が形成されている。

[0062] <半導体装置の製造方法>

半導体装置 200, 210 は、例えば、以下の工程を経て製造される。

ダイシング・ダイボンディングー体型フィルム 120 における第一の接着層 L1 (フィルム状接着剤) の第一の表面 F1 上にウェハを貼る工程。

ウェハ及び第一の接着層 L1 (フィルム状接着剤) を複数の接着剤片付きチップに個片化する工程。

接着剤片付きチップを第二の接着層 L2 からピックアップする工程。

接着剤片を介して半導体チップを基板又は他の半導体チップ上に圧着する工程。

[0063] 半導体装置 200, 210 は、例えば、半導体チップと支持部材との間又は半導体チップと半導体チップとの間に接着剤片を介在させ、これらを加熱圧着して両者を接着させ、その後、必要に応じてワイヤーボンディング工程、封止材による封止工程、はんだによるリフローを含む加熱溶融工程等を経ることによって得られる。加熱圧着工程における加熱温度は、通常、20～250℃、荷重は、通常、0.1～200Nであり、加熱時間は、通常、0.1～300秒間である。

[0064] 支持部材は、銅を素材とする部材を含むものであってよい。半導体装置 200, 210 は、重金属イオン (例えば、銅イオン) の移動を妨げるバリア機能を有するフィルム状接着剤 1 を使用して製造されるため、半導体装置の構成部材として銅を素材とする部材を用いている場合であっても、当該部材から発生する銅イオンの影響を低減することができ、銅イオンに起因する電気的な不具合の発生を十分に抑制することができる。ここで、銅を素材とする部材としては、例えば、リードフレーム、配線、ワイヤ、放熱材等が挙げられるが、いずれの部材に銅を用いた場合でも、銅イオンの影響を低減することが可能である。

[0065] 以上、本開示の実施形態について詳細に説明したが、本開示は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、上記実施形態においては、第一の表面 F1 の近傍に領域 A が形成された態様を例示したが、図 11 に示すように、第二の表面 F2 の近傍にも領域 A と同様の領域 C が形成されていてもよい。

。同図に示すフィルム状接着剤 2 は、第二の表面 F 2 の近傍の領域であって、第一の表面 F 1 側から第二の表面 F 2 側に向かうにしたがってゴム成分の含有率が増加する領域 C を更に有することの他は、フィルム状接着剤 1 と同様の構成を有する。領域 C は、第二の表面 F 2 からの深さが $2\ \mu\text{m}$ の位置よりも浅い位置にある。言い換えれば、「第二の表面 F 2 の近傍」は第二の表面 F 2 からの深さが $2\ \mu\text{m}$ の位置よりも浅い領域を意味する。なお、第二の表面 F 2 の近傍に領域 C が存在していればよく、例えば、第二の表面 F 2 にゴム成分の含有率が小さい領域が局所的に存在していてもよい。

[0066] フィルム状接着剤 2 の厚さは、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であればよく、例えば、 $40\ \mu\text{m}$ 以下、 $30\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m}$ 以下又は $10\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。フィルム状接着剤 2 の厚さが $50\ \mu\text{m}$ 以下であると、半導体素子と、半導体素子を搭載する支持部材との距離が近くなるため、重金属イオンによる不具合が発生し易くなる傾向にあるため、本発明の効果が得られ易い。フィルム状接着剤 2 の厚さの下限は、特に制限されないが、例えば、 $2\ \mu\text{m}$ 以上とすることができる。フィルム状接着剤 2 の厚さが $2\ \mu\text{m}$ 以上であると、より外観のよいフィルムが得られ易くなる傾向にある。領域 C の厚さは、例えば、 $0.05\sim 2\ \mu\text{m}$ であり、 $0.1\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 、 $0.2\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 、又は $0.3\sim 1\ \mu\text{m}$ であってもよい。領域 C の厚さが $0.05\ \mu\text{m}$ 以上であることで、領域 C が重金属イオンの移動を妨げる役割を果たすことができる傾向にあり、更に、領域 C の厚さが $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることで、領域 C が重金属イオンの移動を妨げる役割を十分に果たすことができる傾向にある。他方、領域 C の厚さが $2\ \mu\text{m}$ 以下であることで、フィルム状接着剤 2 の取り扱い性が保持され易いという効果が奏される。フィルム状接着剤 2 の全体の厚さに対する領域 C の厚さの割合は、例えば、 $0.3\sim 25\%$ であり、 $1\sim 20\%$ 又は $3\sim 15\%$ であってもよい。この割合が 0.3% 以上であることで、領域 C が銅イオンの移動を妨げる役割を果たすことができる傾向にある。更に、この割合が 1% 以上であることで、領域 C が重金属イオンの移動を妨げる役割を十分に果たすことができる傾向にある。他方、この割合が 25% 以下で

あることで、フィルム状接着剤 2 の機械強度を維持できるという効果が奏される。

[0067] 本開示は以下の事項に関する。

[1] 熱硬化性を有し且つゴム成分を含有する樹脂組成物で構成されており、第一の表面及び第二の表面を有するフィルム状接着剤であって、

当該フィルム状接着剤の前記第一の表面の近傍の領域であって、前記第二の表面側から前記第一の表面側に向かうにしたがって前記ゴム成分の含有率が増加する領域を有し、

以下の手順で実施される原子間力顕微鏡を用いたインデンテーション測定をすることにより得られるグラフが、前記第一の表面における測定結果を始点として弾性率が徐々に増加する部分 G 1 と、部分 G 1 の終点から弾性率が略一定となる部分 G 2 と、を有する、フィルム状接着剤。

(原子間力顕微鏡を用いたインデンテーション測定手順)

(1) 当該フィルム状接着剤を硬化させ、硬化後のフィルム状接着剤を原子間力顕微鏡の試料台に固定し、曲率半径が 10 nm 以下のカンチレバーの先端を前記硬化後のフィルム状接着剤の前記第一の表面に対して垂直になるように位置合わせを行う。

(2) コンタクトモードで測定を行い、前記カンチレバーを押し込み、負荷荷重と押し込み深さとの関係を示す曲線を得る。

(3) 前記曲線から Hertz 接触理論を用いて当該フィルム状接着剤の弾性率と前記第一の表面からの距離との関係を示す前記グラフを得る。

[2] 前記領域の厚さが 2 μ m 以下である、[1] に記載のフィルム状接着剤。

[3] 当該フィルム状接着剤の全体の厚さに対する前記領域の厚さの割合が 0.3 ~ 25 % である、[1] 又は [2] に記載のフィルム状接着剤。

[4] 前記領域は、前記第一の表面からの深さが 2 μ m の位置よりも浅い位置にある、[1] ~ [3] のいずれか一つに記載のフィルム状接着剤。

[5] 前記樹脂組成物の全質量を基準として、前記ゴム成分の含有率が 2

0～85質量%である、[1]～[4]のいずれか一つに記載のフィルム状接着剤。

[6] 前記ゴム成分がアクリルゴムである、[1]～[5]のいずれか一つに記載のフィルム状接着剤。

[7] 前記フィルム状接着剤が単層構造である、[1]～[6]のいずれか一つに記載のフィルム状接着剤。

[8] [1]～[7]のいずれか一つに記載のフィルム状接着剤と、
前記フィルム状接着剤の前記第二の表面と接している基材フィルムと、
を備える、接着フィルム。

[9] [1]～[7]のいずれか一つに記載のフィルム状接着剤で構成された第一の接着層と、

前記フィルム状接着剤の前記第二の表面と接している第二の接着層と、
前記第二の接着層と接している基材フィルムと、
をこの順序で備える、ダイシング・ダイボンディングー体型フィルム。

[10] [9]に記載のダイシング・ダイボンディングー体型フィルムにおける前記フィルム状接着剤の前記第一の表面上にウェハを貼る工程と、

前記ウェハ及び前記フィルム状接着剤を複数の接着剤片付きチップに個片化する工程と、

前記接着剤片付きチップを前記第二の接着層からピックアップする工程と、

前記接着剤片を介して前記チップを基板又は他のチップ上に圧着する工程と、

を含む、半導体装置の製造方法。

実施例

[0068] 以下に、本開示について実施例及び比較例に基づいて具体的に説明する。

なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0069] [フィルム状接着剤の作製]

<接着剤ワニスの準備>

表 1 に示すアクリルゴム溶液を、接着剤ワニスとして用いた。なお、表 1 に示す組成に関する数値は、アクリルゴム溶液の固形分の質量部を意味する。

[0070] エポキシ樹脂

- ・ H P - 4 7 1 0 (商品名、D I C 株式会社製、ナフタレン型エポキシ樹脂、エポキシ当量：1 7 0 g / e q)
- ・ N - 5 0 0 P - 1 0 (商品名、D I C 株式会社製、オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量：2 0 3 g / e q)
- ・ E X A - 8 3 0 C R P (商品名、D I C 株式会社製、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、エポキシ当量：1 5 5 - 1 6 3 g / e q)

硬化剤 (フェノール樹脂)

- ・ P S M - 4 3 2 6 (商品名、群栄化学工業株式会社製、軟化点：1 2 0 °C)

アクリルゴム

- ・ S G - P 3 改良品 (商品名、ナガセケムテックス株式会社製)

カップリング剤

- ・ Z - 6 1 1 9 (商品名、ダウ・東レ株式会社製、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン)
- ・ A - 1 8 9 (商品名、日本ユニカー株式会社製、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン)

硬化促進剤

- ・ 2 P Z (商品名、四国化成工業株式会社製、2-フェニルイミダゾール)

[0071] <フィルム状接着剤の作製>

表 1 に示す組成の接着剤ワニスを 1 0 0 メッシュのフィルターでろ過し、真空脱泡した。基材フィルムとして、厚み 3 8 μ m の離型処理を施したポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルムを用意し、真空脱泡後の接着剤ワニスを P E T フィルム上に塗布した。乾燥後の厚さ 2 0 μ m になるように接着剤ワニスの塗布量を調整した。塗布した接着剤ワニスを乾燥温度 1 1 0

℃、塗膜の上面と並行して速度3 m／秒以上の送風を行い、乾燥させることによってBステージ状態にあるフィルム状接着剤を3つ得た。

[0072] [原子間力顕微鏡を用いたインデンテーション測定]

3つのフィルム状接着剤を175℃で5時間加熱し、それぞれ硬化させた。次いで、硬化後のフィルム状接着剤を原子間力顕微鏡（SPM400、株式会社日立ハイテク製）の試料台に固定し、カンチレバー（株式会社日立ハイテク製、商品名S I - D F - 40、材質Si、バネ定数40 N／m、先端曲率半径8 nm）をカンチレバーホルダーに設置し、カンチレバーを押し込み、試料（硬化後のフィルム状接着剤）にカンチレバーを押し込んでいる領域のフォースカーブを得た。得られたフォースカーブからHertz接触理論を用いて弾性率とフィルム状接着剤の厚さ（カンチレバーの押し込み深さ）との関係を示すグラフを得た。このとき、カンチレバーバネ定数は補正したものを用い、カンチレバーの状態をモニターし、明らかな摩耗及び劣化が見られないことを確認しながら行った。1つのフィルム状接着剤（実施例1）は、第一の表面における測定結果を始点として弾性率が徐々に増加する部分G1と、部分G1の終点から弾性率が略一定となる部分G2と、を有するグラフ（図2に示されるようなグラフ）が得られた。一方で、残り2つのフィルム状接着剤（比較例1、2）は、このようなグラフを得ることができなかった。実施例1のフィルム状接着剤から得られたグラフにおいて、フィルムの表面からG1部分とG2部分との交点までの長さ（ゴム成分の含有率が増加する領域の厚さ）は230 nmであり、フィルム状接着剤の全体の厚さに対する当該領域の厚さの割合は1.15%であった。

[0073] [銅イオン透過抑制効果の評価]

< A液の調製 >

無水硫酸銅（I I）2.0 gを蒸留水1020 gに溶解させ、完全に硫酸銅が溶解するまで攪拌し、銅イオン濃度がCu元素換算で濃度500 mg／kgである硫酸銅水溶液を調製した。得られた硫酸銅水溶液をA液とした。

[0074] < B液の調製 >

無水硫酸ナトリウム 1.0 g を蒸留水 1000 g に溶解させ、完全に硫酸ナトリウムが溶解するまで攪拌した。これに更に N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を 1000 g 加え、攪拌した。その後、室温になるまで空冷して硫酸ナトリウム水溶液を得た。得られた溶液を B 液とした。

[0075] <銅イオン透過時間の測定>

上記で作製したフィルム状接着剤 (厚み: 10 μ m) を、硬化させた後、それぞれ直径約 3 cm の円状に切り抜いた。次に、厚み 1.5 mm、外径約 3 cm、内径 1.8 cm のシリコンパッキンシートを 2 枚用意した。円状に切り抜いたフィルム状接着剤を 2 枚のシリコンパッキンシートで挟み、これを容積 50 mL の 2 つのガラス製セルのフランジ部で挟み、ゴムバンドで固定した。

[0076] 次に、一方のガラス製セルに A 液を 50 g 注入した後、他方のガラス製セルに B 液を 50 g 注入した。各セルにカーボン電極として、Mars Carbon (ステッドラー有限合資会社製、 ϕ 2 mm / 130 mm) を挿入した。A 液側を陽極、B 液側を陰極として、陽極と直流電源 (株式会社エアーノディ製、直流電源装置 AD-9723D) とを接続した。また、陰極と直流電源とを、電流計 (三和電気計器株式会社製、Digital multimeter PC-720M) を介して直列に接続した。室温下、印加電圧 24.0 V にて電圧を印加し、印加した後から電流値の計測を開始した。測定時間を 500 分までとし、電流値の立ち上がる時間を銅イオン透過時間とした。立ち上がりの時間は、電流値が 1.0 μ A に到達した時とした。本評価では、電流値が立ち上がる時間が遅いほど、銅イオン透過が抑制されているといえる。以下の基準にしたがって評価した。結果を表 1 に示す。

A : 銅イオン透過時間が 100 分以上である。

B : 銅イオン透過時間が 100 分未満である。

[0077] [密着性の評価]

上記で作製したフィルム状接着剤の接着剤ワニス側を、表面を洗浄したガラス板 (松浪硝子工業株式会社製、商品名: S1225) に貼り付け、サン

プルを得た。サンプルを60℃のホットプレートで1分間静置させた後、サンプルを常温（25℃）に戻し、PETフィルムを剥離した。PETフィルムの剥離面に支持テープ（王子タック株式会社製、商品名：ECテープ）を貼り付け、幅15mm、長さ75mmの評価用サンプルを作製した。剥離力の測定には、粘着・皮膜剥離解析装置（協和界面科学株式会社製、商品名：VPA-3）を用いた。剥離力は、回転ステージを動かし角度調整部の目盛を30°に合わせた（すなわち、剥離力は、剥離角度30°におけるピール強度である。）。評価用サンプルを数センチ程度フィルム状接着剤と支持テープとの界面で剥がし、フィルム状接着剤側の先端に幅10mmに切り出した剥離誘導テープ（王子タック株式会社製、ECテープ）を貼り付け、ロードセルの先端に固定した。剥離進展がテープ幅と平行になるようロードセルの位置を微調整した。剥離力の測定は、150mm／分の速度で、70mm引っ張り、得られた測定チャートから剥離距離が40～70mmの領域の平均値を求め、その平均値を剥離力とした。結果を表1に示す。

[0078] [表1]

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
組成 (質量部)	HP-4710	2		
	N-500P-10	27		
	EXA-830CRP	12		
	PSM-4326	26		
	SG-P3 改良品	33		
	Z-6119	0.2		
	A-189	0.1		
	2PZ	0.3		
銅イオン透過抑制効果		A	A	A
剥離力(N/10mm)		8.8	4.7	6.7

符号の説明

[0079] 1, 2…フィルム状接着剤、1c…硬化物、5…支持フィルム、9, 9a, 9b…半導体チップ、10…支持部材、11…ワイヤ、12…封止材、13…端子、100…接着シート、120…ダイシング・ダイボンディングー体型フィルム、F1…第一の表面、F2…第二の表面、L1…第一の接着層（フィルム状接着剤）、L2…第二の接着層、L3…基材フィルム、A, B,

C…領域。

請求の範囲

- [請求項1] 熱硬化性を有し且つゴム成分を含有する樹脂組成物で構成されており、第一の表面及び第二の表面を有するフィルム状接着剤であって、
当該フィルム状接着剤の前記第一の表面の近傍の領域であって、前記第二の表面側から前記第一の表面側に向かうにしたがって前記ゴム成分の含有率が増加する領域を有し、
以下の手順で実施される原子間力顕微鏡を用いたインデンテーション測定をすることにより得られるグラフが、前記第一の表面における測定結果を始点として弾性率が徐々に増加する部分G1と、部分G1の終点から弾性率が略一定となる部分G2と、を有する、フィルム状接着剤。
(原子間力顕微鏡を用いたインデンテーション測定手順)
(1) 当該フィルム状接着剤を硬化させ、硬化後のフィルム状接着剤を原子間力顕微鏡の試料台に固定し、カンチレバーをカンチレバーホルダーに設置する。
(2) 前記カンチレバーを押し込み、負荷荷重と押し込み深さとの関係を示す曲線を得る。
(3) 前記曲線からHertz接触理論を用いて当該フィルム状接着剤の弾性率と前記第一の表面からの距離との関係を示す前記グラフを得る。
- [請求項2] 前記領域の厚さが2 μm 以下である、請求項1に記載のフィルム状接着剤。
- [請求項3] 当該フィルム状接着剤の全体の厚さに対する前記領域の厚さの割合が0.3～25%である、請求項1に記載のフィルム状接着剤。
- [請求項4] 前記領域は、前記第一の表面からの深さが2 μm の位置よりも浅い位置にある、請求項1に記載のフィルム状接着剤。
- [請求項5] 前記樹脂組成物の全質量を基準として、前記ゴム成分の含有率が20～85質量%である、請求項1に記載のフィルム状接着剤。

- [請求項6] 前記ゴム成分がアクリルゴムである、請求項1に記載のフィルム状接着剤。
- [請求項7] 前記フィルム状接着剤が単層構造である、請求項1に記載のフィルム状接着剤。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載のフィルム状接着剤と、
前記フィルム状接着剤の前記第二の表面と接している基材フィルムと、
と、
を備える、接着フィルム。
- [請求項9] 請求項1～7のいずれか一項に記載のフィルム状接着剤で構成された第一の接着層と、
前記フィルム状接着剤の前記第二の表面と接している第二の接着層と、
前記第二の接着層と接している基材フィルムと、
をこの順序で備える、ダイシング・ダイボンディングー体型フィルム。
。
- [請求項10] 請求項9に記載のダイシング・ダイボンディングー体型フィルムにおける前記フィルム状接着剤の前記第一の表面上にウェハを貼る工程と、
前記ウェハ及び前記フィルム状接着剤を複数の接着剤片付きチップに個片化する工程と、
前記接着剤片付きチップを前記第二の接着層からピックアップする工程と、
前記接着剤片を介して前記チップを基板又は他のチップ上に圧着する工程と、
を含む、半導体装置の製造方法。