



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02816650.7

[43] 公开日 2005年6月29日

[11] 公开号 CN 1633487A

[22] 申请日 2002.8.27 [21] 申请号 02816650.7

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 27 [33] JP [31] 256285/2001

[32] 2001. 8. 27 [33] JP [31] 256286/2001

[32] 2001. 8. 31 [33] JP [31] 262662/2001

[32] 2001. 9. 5 [33] JP [31] 269013/2001

[32] 2002. 2. 13 [33] JP [31] 35488/2001

[32] 2002. 2. 14 [33] JP [31] 37032/2001

[32] 2002. 3. 19 [33] JP [31] 76577/2001

[32] 2002. 3. 25 [33] JP [31] 83777/2001

[32] 2002. 3. 25 [33] JP [31] 83818/2001

[32] 2002. 3. 25 [33] JP [31] 83844/2001

[32] 2002. 5. 13 [33] JP [31] 137252/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/008616 2002. 8. 27

[87] 国际公布 WO2003/018703 日 2003. 3. 6

[85] 进入国家阶段日期 2004. 2. 25

[71] 申请人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 川上广幸 稻田禎一 增子崇

大久保惠介 畠山惠一 柳川俊之

加藤木茂树

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

权利要求书 11 页 说明书 86 页 附图 5 页

[54] 发明名称 粘合薄片和半导体装置及其制造方法

[57] 摘要

粘合薄片，其具备压敏粘合剂层和底材层，通过放射线照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力，上述压敏粘合剂层含有以下的成分：(a) 热塑性树脂、(b) 热聚合性成分、以及(c) 通过放射线照射而产生碱基的化合物。本发明的粘合薄片是满足在切割时具有使半导体元件不飞散的足够的粘合力，此后通过照射放射线来控制上述压敏粘合剂层和底材间的粘合力，从而在取出时具有不损伤各元件的低粘着力的这样相反要求的粘合薄片。

1. 粘合薄片，该粘合薄片具有压敏粘合剂层和底材层，上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力通过放射线的照射来控制，上述压敏粘合剂层含有以下的成分：

- (a) 热塑性树脂、
- (b) 热聚合性成分、以及
- (c) 经放射线照射产生碱基的化合物。

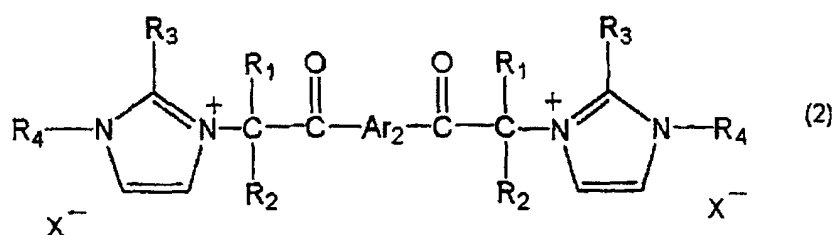
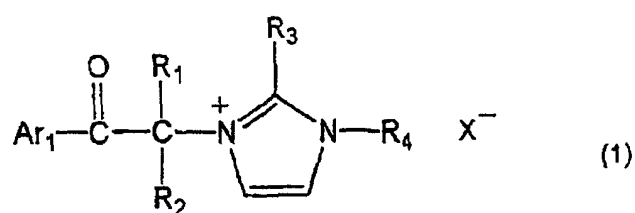
2. 根据权利要求1所述的粘合薄片，其中，上述(c)经放射线照射而产生碱基的化合物是通过放射线照射产生在水溶液中的 pK_a 大于或等于7的碱基的化合物。

3. 根据权利要求1或2所述的粘合薄片，其中，上述(c)经放射线照射产生碱基的化合物是用波长 150~750nm 的光照射而产生碱基的化合物。

4. 根据权利要求1~3中的任一权利要求所述的粘合薄片，其中，上述(c)经放射线照射产生碱基的化合物是 α -氨基酮化合物。

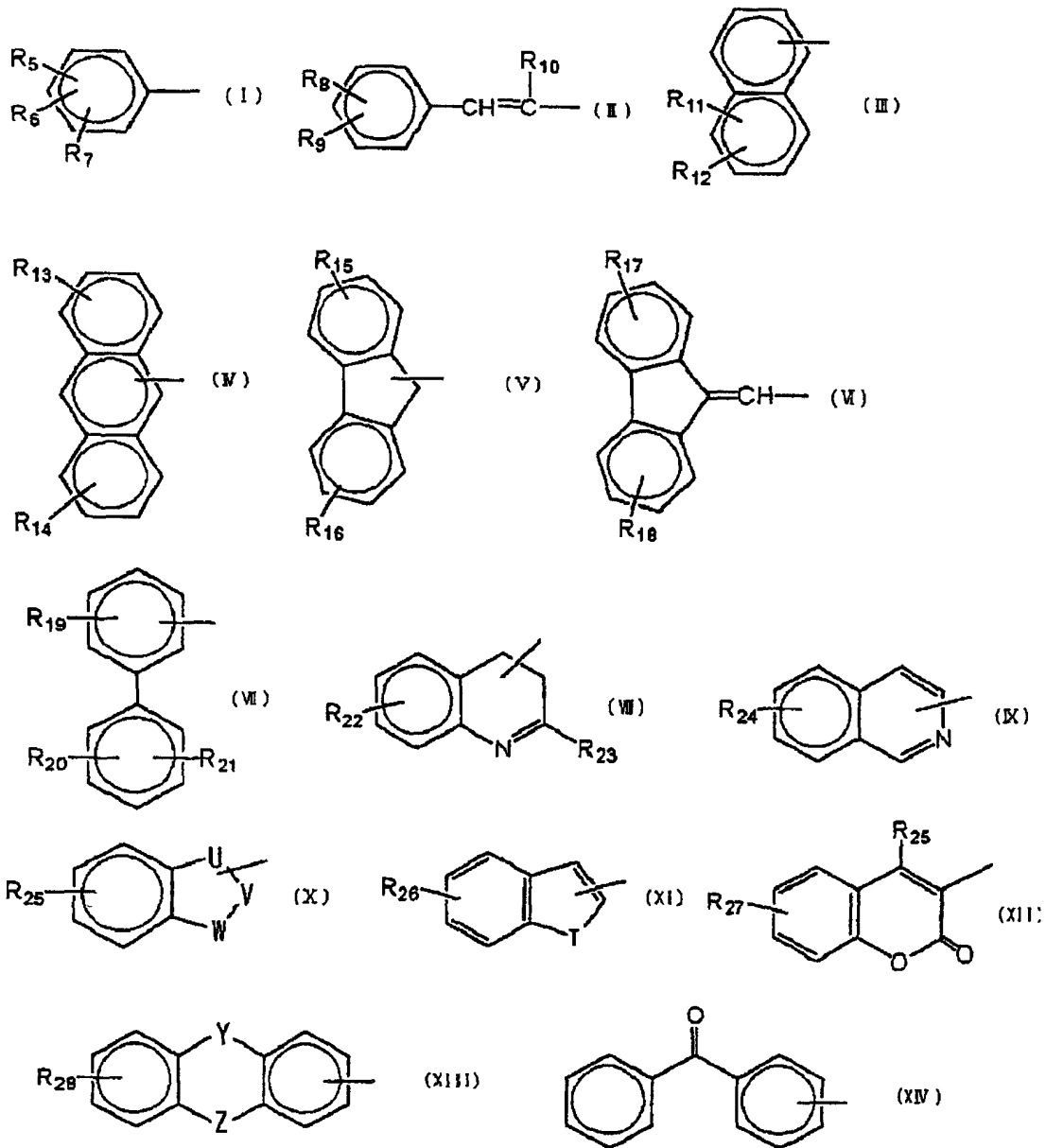
5. 根据权利要求1~3中的任一权利要求所述的粘合薄片，其中，上述(c)经放射线照射产生碱基的化合物是胺酰亚胺化合物。

6. 根据权利要求1~3中的任一权利要求所述的粘合薄片，其中，上述(c)经放射线照射产生碱基的化合物是以通式(1)或(2)表示的咪唑鎓盐化合物：



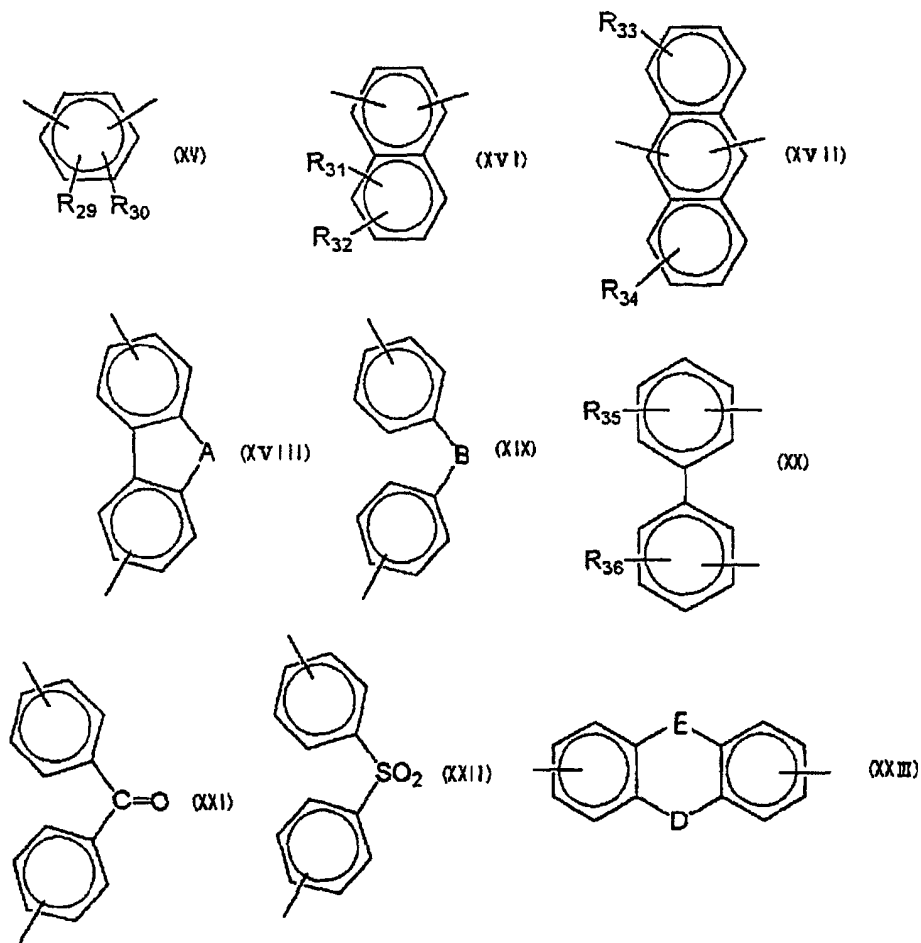
(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地表示氢、碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 1~8 的烷氧基、碳原子数 1~8 的亚烷基、碳原子数 4~8 的环烷基、碳原子数 4~8 的环链烯基、碳原子数 1~6 的苯氧基烷基、碳原子数 1~6 的苯烷基、碳原子数 1~6 的氰烷基、碳原子数 1~6 的羟烷基、苯基、供电子基和/或吸电子基取代的苯基、苄基、供电子基和/或吸电子基取代的苄基、硝基、氰基、巯基、硫甲基、氟、溴、氯、碘),

另外, Ar_1 是以下式 (I) ~ (XIV) 表示的芳香族基。



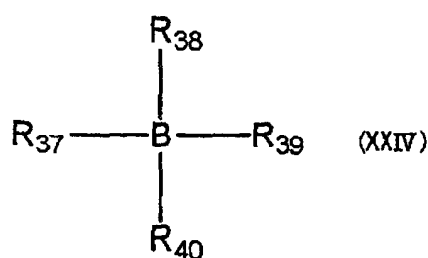
(式中, $R_5 \sim R_{28}$ 独立地表示氢、碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 1~8 的烷氧基、碳原子数 1~8 的烷硫基、碳原子数 1~8 的亚烷基、碳原子数 4~8 的环烷基、碳原子数 4~8 的环链烯基、氨基、碳原子数 1~6 的烷氨基、碳原子数 1~3 的二烷氨基、吗啉代基、巯基、羟基、碳原子数 1~6 的羟烷基、氟、氯、溴等卤素、碳原子数 1~6 的酯基、碳原子数 1~6 的羰基、醛基、氰基、三氟甲基、氰基、硝基、苯基、供电子基和/或吸电子基取代的苯基、供电子基和/或吸电子基取代的苄基, 另外, 式中 T、U、V、W、Y、Z 独立地表示碳、氮、氧、硫中的任一种);

Ar₂ 是以下式 (XV) ~ (XIII) 表示的芳香族基,



(式中, $R_{29} \sim R_{36}$ 独立地表示氢、碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 1~8 的烷氧基、碳原子数 1~8 的烷硫基、碳原子数 1~8 的亚烷基、碳原子数 4~8 的环烷基、碳原子数 4~8 的环链烯基、氨基、碳原子数 1~6 的烷氨基、碳原子数 1~3 的二烷氨基、吗啉代基、巯基、羟基、碳原子数 1~6 的羟烷基、氟、氯、溴等卤素、碳原子数 1~6 的酯基、碳原子数 1~6 的羰基、醛基、氰基、三氟甲基、氰基、硝基、苯基、供电子基和/或吸电子基取代的苯基、供电子基和/或吸电子基取代的苄基, 式中, A、B、D、E 独立地为碳、氮、氧、硫原子中的任何一种, 它们也可以与碳、氮、碳原子数 1~6 的烷基、氧、硫结合);

另外, X⁻ 是碳原子数 1~6 的二烷基二硫脲酸、以下式 (XXIV) 表示的硼酸。



(式中, $R_{37} \sim R_{40}$ 独立地是羟基、氟、碳原子数 1~6 的烷基、苯基、至少一个以上氟取代的氟苯基、咪唑基)

7. 根据权利要求 1~5 中的任一权利要求所述的粘合薄片, 其中, 上述压敏粘合剂层含有 (d) 单重态或者三重态敏化剂。

8. 根据权利要求 7 所述的粘合薄片, 其中, 上述 (d) 单重态或者三重态敏化剂是从萘衍生物、蒽衍生物、咪唑衍生物、噻吨酮衍生物、二苯甲酮衍生物、安息香衍生物组成的组中选择的至少一种。

9. 根据权利要求 1~8 中的任一权利要求所述的粘合薄片, 其中, 上述 (a) 热塑性树脂是含有官能性单体的重均分子量为大于或等于 10 万的高分子量成分。

10. 根据权利要求 9 所述的粘合薄片, 其中, 上述含有官能性单体的重均分子量为大于或等于 10 万的高分子量成分是含有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸共聚物, 该(甲基)丙烯酸共聚物含有 0.5~6 重量%的含缩水甘油基重复单元。

11. 根据权利要求 9 所述的粘合薄片, 其中, 上述压敏粘合剂层含有 10~400 重量份数的含有上述官能性单体的重均分子量为大于或等于 10 万的高分子量成分、100 重量份数的上述 (b) 热聚合性成分以及 0.01~200 重量份数的上述 (c) 经放射线照射产生碱基的化合物的放射线聚合性化合物。

12. 根据权利要求 1~8 中的任一权利要求所述的粘合薄片, 其中, 上述 (a) 热塑性树脂是聚酰亚胺树脂。

13. 根据权利要求 12 所述的粘合薄片, 其中, 上述压敏粘合剂层含有 100 重量份数的上述聚酰亚胺树脂、1~200 重量份数的上述 (b) 热聚合性成分、以及 0.01~200 重量份数的上述 (c) 经放射线照射产生碱基

的化合物。

14. 根据权利要求 1~13 中的任一权利要求所述的粘合薄片，其中，上述 (b) 热聚合性成分是环氧树脂和环氧树脂固化剂。

15. 根据权利要求 1 所述的粘合薄片，其中，上述压敏粘合剂层是 (A1) 放射线照射前的上述压敏粘合剂层和上述底材层界面的粘合强度为大于或等于 200mN/cm，或者 (A2) 放射线照射前的上述压敏粘合剂层的由 $\varnothing 5.1\text{mm}$ 探针测定的 25℃时的粘着强度为大于或等于 0.5N，而且具有以下特性中的至少一个特性。

(B1) 放射线照射前的 160℃时的流动量为 100~10000 μm

(B2) 放射线照射前的 160℃时的熔融粘度为 50~100000Pa·s

16. 根据权利要求 1 所述的粘合薄片，其中，上述压敏粘合剂层是 (C1) 放射线照射前后的压敏粘合剂层/底材层界面的粘合强度差 (放射线照射前的粘合强度 - 放射线照射后的粘合强度) 为大于或等于 100mN/cm，或者 (C2) 放射线照射前后的压敏粘合剂层的 25℃时的粘着强度差 (放射线照射前的 25℃时的粘着强度 - 放射线照射后的 25℃时的粘着强度) 为大于或等于 0.1N/ $\varnothing 5.1\text{mm}$ 探针，而且具有以下特性中的至少一个特性。

(D1) 放射线照射前的 120℃时的 $\tan\delta$ 为大于或等于 0.1、放射线照射后的 180℃时的 $\tan\delta$ 为大于或等于 0.1，

(D2) 放射线照射前的 120℃时的储能模量为小于或等于 10MPa、放射线照射后的 180℃时的储能模量为小于或等于 100MPa。

17. 根据权利要求 1 所述的粘合薄片，其中，上述压敏粘合剂层在未固化或者半固化状态的 50℃时的储能模量为大于或等于 0.1Mpa、小于或等于 200MPa，照射一定量的放射线后的 50℃下的储能模量为照射前的 2 倍或 2 倍以上，而且照射一定量的放射线后的上述压敏粘合剂层具有以下特性中的至少一个特性：

(E) 160℃下的流动量是大于或等于 100 μm 、小于或等于 10000 μm ，

(F) 160℃下的熔融粘度是大于或等于 50Pa·s、小于或等于 10⁶ Pa·s，

以及

(G) 180℃下的储能模量是小于或等于 100MPa。

18. 粘合薄片, 该粘合薄片具有压敏粘合剂层和底材层、上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力通过放射线照射来控制, 其中, 上述压敏粘合剂层是 (A1) 放射线照射前的上述压敏粘合剂层和上述底材层界面的粘合强度为大于或等于 200mN/cm, 而且具有以下特性中的至少一个特性:

(B1) 放射线照射前的 160℃时的流动量为 100~10000 μ m

(B2) 放射线照射前的 160℃时的熔融粘度为 50~100000Pa·s。

19. 根据权利要求 18 所述的粘合薄片, 其中, 在在在上述粘合薄片, 放射线照射前后的流动量比 (照射后的流动量/照射前的流动量) 是大于或等于 0.1。

20. 根据权利要求 18 或 19 所述的粘合薄片, 其中, 在上述粘合薄片, 上述压敏粘合剂层和上述底材层界面的放射线照射前后的粘合强度比 (照射后粘合强度/照射前粘合强度) 是小于或等于 0.5。

21. 根据权利要求 17~19 中的任一权利要求所述的粘合薄片, 其中, 在上述粘合薄片, 上述压敏粘合剂层和上述底材层界面的放射线照射前后的粘合强度差 (照射后粘合强度-照射前粘合强度) 是大于或等于 100mN/cm。

22. 根据权利要求 18~20 中的任一权利要求所述的粘合薄片, 其中, 在上述粘合薄片, 放射线照射前后的熔融粘度比 (照射后熔融粘度/照射前熔融粘度) 是小于或等于 100。

23. 粘合薄片, 该粘合薄片具有压敏粘合剂层和底材层、上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力通过放射线照射来控制, 上述压敏粘合剂层是 (A2) 放射线照射前的上述压敏粘合剂层的由 \varnothing 5.1mm 探针测定的 25℃时的粘着强度为大于或等于 0.5N, 而且具有以下特性中的至少一个特性:

(B1) 放射线照射前的 160℃时的流动量为 100~10000 μ m

(B2) 放射线照射前的 160℃时的熔融粘度为 50~100000Pa·s。

24. 根据权利要求 23 所述的粘合薄片, 其中, 在上述粘合薄片, 上述压敏粘合剂层的放射线照射前后由 $\varnothing 5.1\text{mm}$ 探针测定的 25℃时的粘着强度差(照射前粘着强度-照射后粘着强度)是大于或等于 0.1N。

25. 根据权利要求 23 或 24 所述的粘合薄片, 其中, 在上述粘合薄片, 放射线照射前后的流动量比(照射后流动量/照射前流动量)是大于或等于 0.1。

26. 根据权利要求 23 或 24 所述的粘合薄片, 其中, 在上述粘合薄片, 放射线照射前后的熔融粘度比(照射后熔融粘度/照射前熔融粘度)是小于或等于 100。

27. 根据权利要求 18~26 中的任一权利要求所述的粘合薄片, 其中, 上述压敏粘合剂层和底材层间的粘合力通过照射放射线来控制。

28. 根据权利要求 27 所述的粘合薄片, 其中, 上述放射线是波长 150nm~750nm 的光。

29. 根据权利要求 18~28 中的任一权利要求所述的粘合薄片, 其中, 放射线照射后的粘合力是小于或等于 100mN/cm。

30. 粘合薄片, 该粘合薄片具有压敏粘合剂层和底材层、上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力通过放射线照射来控制, 上述压敏粘合剂层是 (C1) 放射线照射前后的压敏粘合剂层/底材层界面的粘合力差(放射线照射前的粘合力-放射线照射后的粘合力)为大于或等于 100mN/cm, 而且具有以下特性中的至少一个特性:

(D1) 放射线照射前后的 120℃时的 $\tan\delta$ 为大于或等于 0.1、放射线照射后的 180℃时的 $\tan\delta$ 为大于或等于 0.1,

(D2) 放射线照射前的 120℃时的储能模量为小于或等于 10MPa、放射线照射后的 180℃时的储能模量为小于或等于 100MPa。

31. 根据权利要求 30 所述的粘合薄片, 其中, 在上述粘合薄片, 放射线照射前后的压敏粘合剂层/底材层界面的粘合力比(放射线照射后的粘合力/放射线照射前的粘合力)是小于或等于 0.5。

32. 根据权利要求 30 所述的粘合薄片，其中，在上述粘合薄片，压敏粘合剂层和底材层的界面上的放射线照射前的粘合强度是大于或等于 200mN/cm，放射线照射后的上述粘合强度是小于或等于 100mN/cm。

33. 粘合薄片，该粘合薄片具有压敏粘合剂层和底材层，上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力通过放射线照射来控制，上述压敏粘合剂层是 (C2) 放射线照射前后的压敏粘合剂层的 25℃ 时的粘着强度差 (放射线照射前的 25℃ 时的粘着强度 - 放射线照射后的 25℃ 时的粘着强度) 为大于或等于 0.1N/Ø5.1mm 探针，而且具有以下特性中的至少一个特性：

(D1) 放射线照射前的 120℃ 时的 $\tan\delta$ 为大于或等于 0.1、放射线照射后的 180℃ 时的 $\tan\delta$ 为大于或等于 0.1，

(D2) 放射线照射前的 120℃ 时的储能模量为小于或等于 10MPa、放射线照射后的 180℃ 时的储能模量为小于或等于 100MPa。

34. 根据权利要求 33 所述的粘合薄片，其中，在上述粘合薄片，放射线照射前后的压敏粘合剂层/底材层界面的粘合强度比 (放射线照射后的粘合强度/放射线照射前的粘合强度) 是小于或等于 0.5。

35. 根据权利要求 34 所述的粘合薄片，其中，在上述粘合薄片，压敏粘合剂层和底材层的界面上的放射线照射前的粘合强度是大于或等于 200mN/cm，放射线照射后的上述粘合强度是小于或等于 100mN/cm。

36. 粘合薄片，该粘合薄片具有压敏粘合剂层和底材层，上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力通过放射线照射来控制，上述压敏粘合剂层在未固化或者半固化状态的 50℃ 下的储能模量为大于或等于 0.1MPa、小于或等于 200MPa，照射一定量的放射线后的 50℃ 下的储能模量为照射前的 2 倍或 2 倍以上，而且具有以下 (E)、(F) 和 (G) 中所示的特性中的至少一个特性：

(E) 160℃ 下的流动量为大于或等于 100 μ m、小于或等于 10000 μ m，

(F) 160℃ 下的熔融粘度为大于或等于 50Pa·s、小于或等于 10⁶ Pa·s，
以及

(G) 180℃ 下的储能模量为小于或等于 100MPa。

37. 根据权利要求 36 所述的粘合薄片, 其中, 未固化或者半固化状态的粘合薄片的压敏粘合剂层在 160°C 下的流动量 A 与对上述粘合薄片照射一定量的放射线后的压敏粘合剂层的流动量 B 之间, 满足 $B/A \geq 1/10$ 的关系。

38. 根据权利要求 36 或 37 所述的粘合薄片, 其中, 对未固化或者半固化状态的粘合薄片照射一定量的放射线后的压敏粘合剂层的 50°C 下的储能模量是大于或等于 15MPa。

39. 根据权利要求 36~38 中的任一权利要求所述的粘合薄片, 其中的压敏粘合剂层满足以下条件:

1) 未固化或者半固化状态的 100°C 下的储能模量为大于或等于 0.001MPa、小于或等于 2MPa,

2) 50°C 下的储能模量为大于或等于 7.5MPa、小于或等于 50MPa,

3) 放射线照射后, 50°C 下的储能模量为大于或等于 15MPa、小于或等于 100MPa,

4) 固化后, 50°C 下的储能模量为大于或等于 100MPa、小于或等于 5000MPa。

40. 根据权利要求 36~39 中的任一权利要求所述的粘合薄片, 其中, 使用了放射线照射后的粘合薄片的压敏粘合剂层的 5mm 方形半导体元件和支持构件的叠层固化物的 250°C 下的粘合强度是大于或等于 3.0N/芯片。

41. 根据权利要求 36~40 中的任一权利要求所述的粘合薄片, 其中, 使用动态粘弹性测定装置测定的加热固化后的粘合薄片的压敏粘合剂层的储能模量在 25°C 是大于或等于 10MPa、小于或等于 2000Mpa, 在 260°C 是大于或等于 3MPa、小于或等于 50MPa。

42. 根据权利要求 36~41 中的任一权利要求所述的粘合薄片, 其中, 上述压敏粘合剂层和底材层间的粘合力通过照射放射线来控制。

43. 根据权利要求 42 所述的粘合薄片, 其中, 上述放射线是波长 150nm~750nm 的光。

44. 根据权利要求 36~43 中的任一权利要求所述的粘合薄片, 其中, 放射线照射后的粘合强度是小于或等于 100mN/cm。

45. 半导体元件的制造方法, 该制造方法具有以下工序:

将具有权利要求 1~44 中的任一权利要求所述的压敏粘合剂层和底材层构成的粘合薄片以将上述压敏粘合剂层夹入的方式贴附在半导体晶片上的工序; 切割上述粘合薄片以形成带有压敏粘合剂层的半导体元件的工序; 在切割后, 对上述粘合薄片照射放射线, 以使上述压敏粘合剂层固化, 然后剥离上述底材薄膜层的工序; 通过上述粘合薄片使上述带有压敏粘合剂层的半导体元件和半导体元件搭载用的支持构件或者半导体元件相互结合的工序。

46. 半导体装置, 该半导体装置具有通过使用权利要求 1~44 中的任一权利要求所述的粘合薄片, 使半导体元件和半导体元件搭载用支持构件或者半导体元件相互结合的结构。

粘合薄片和半导体装置及其制造方法

技术领域

本发明是关于粘合薄片、使用该粘合薄片的半导体装置及其制造方法。

背景技术

以往，在半导体元件和半导体元件担载用支持构件的接合中主要使用银膏。但是，随着近年来的半导体元件的小型化、高性能化，对所使用的支持构件也要求其小型化、细密化。对于这样的要求，由于因溢出或半导体元件的倾斜引起的引线接合时的不良的发生、粘合剂层的膜厚的控制的困难，以及粘合剂层的空隙的发生等，银膏已不能适应上述要求。

因此，为了适应上述要求，近年来使用了薄膜状的粘合剂。

这种薄膜状粘合剂，在单片粘附方式或者晶片里面粘附方式中使用。在使用前者的单片粘附方式的薄膜状粘合剂制造半导体装置の場合，将带卷状的粘合薄膜切下（cutting）或者冲裁（punching）切成单片后，将该单片粘合在支持构件上；再在上述带薄膜状粘合剂粘附的支持构件上接合由切割（dicing）工序而单片化的半导体元件，制作带半导体元件的支持构件；然后根据需要，经过引线接合工序、密封工序等，得到半导体装置。但是，因为使用上述单片粘附方式的薄膜状粘合剂，所以需要切出粘合薄膜并粘合在支持构件上的专用的装配装置，因此与使用银膏的方法相比，存在制造成本增高的问题。

另一方面，在使用后者的晶片里面粘附方式的薄膜状粘合剂制造半导体装置の場合，首先在半导体晶片的里面粘附薄膜状粘合剂，再在薄膜状粘合剂的另一面贴合切割胶带（dicing tape）；然后从上述晶片上将半导体元件切割成多个单片；取出单个的带有薄膜状粘合剂的半导体元件，将其结合在支持构件上；经过此后的加热、固化、引线接合工序，得到半导体装置。该晶片里面粘附方式的薄膜状粘合剂将带薄膜状粘合

剂的半导体元件结合在支持构件上，因此不需要使薄膜状粘合剂单片化的装置，可直接使用以往的银膏用的装配装置或者将附加热板等的装置的一部分进行改进而使用。因此，在使用薄膜状粘合剂的装配方法中，其作为制造成本被抑制至比较低廉的方法，正受到注意。

和这种晶片里面粘附方式的薄膜状粘合剂一起使用的切割胶带，大致区分为感压型和 UV（紫外线）型切割胶带。

前者的感压型切割胶带，通常是在聚氯乙烯系或聚烯烃系的底材薄膜上涂布粘合剂而成。对这种切割胶带，既要求其具有足够高粘合力，以使得在切割工序中的切断时，在切割层的转动中各元件不致飞散，还要求其具有可取出程度的低的粘合力，以使得在取出时粘合剂不附着在各元件上，并且不损伤元件。可是，因为没有能充分兼具上述相反两种性能的感压型切割胶带，所以对应于每种半导体元件的尺寸或加工条件都要进行更换切割胶带的作业。另外，由于具有满足元件的尺寸或加工条件的各种粘合力的各种切割胶带是必须的，因此切割胶带的库存管理复杂化。再有，近年来，尤其是 CPU、存储器向大容量化发展的结果，使得半导体元件向大型化发展，并且在 IC 卡或者存储卡等制品中使用的存储器正向薄型化发展。随着这些半导体元件的大型化或薄型化，上述感压型切割胶带，由于在取出时的粘合强度高，因此在取出时发生元件断裂等问题，已不能满足切割时的固定力（高粘合力）和取出时的剥离力（低粘合力）这样的相反要求。

另一方面，后者的 UV 型切割胶带，在切割时虽然具有高粘合力，但在取出之前，经紫外线（UV）照射变为低粘合力。因此，通过对上述感压型胶带具有的问题进行改善，其可被广泛地用作切割胶带。

通过使用这种 UV 型切割胶带，虽然上述感压型切割胶带的问题得到某种程度的改善，但仍不充分，而且对晶片里面粘附方式的薄膜状粘合剂来说，还存在有待进一步改善的问题。即，在使用晶片里面粘附方式的薄膜状粘合剂的方法的情况下，甚至在上述切割工序，需要贴附薄膜状粘合剂和切割胶带的这样两个贴附工序。并且存在切割胶带的粘合剂转移到薄膜状粘合剂上、粘合性降低等问题。因此，就要求同时具有薄膜状粘合剂和切割胶带的机能的粘合薄片，但是，还没有得到过既具有

足够高粘合力，以使得在切割时半导体元件不致飞散，又具有低的粘合力，以使得在取出时各元件不会受损伤这样的满足相反要求的粘合薄片。

从以上可知，一直在寻求一种粘合薄片，其在切割工序中作为切割胶带而发挥作用、在半导体元件和支持构件的接合工序中作为接合可靠性优良的粘合薄片而发挥作用。另外，也一直在寻求一种粘合薄片，其具有在半导体元件担载用支持构件上封装热膨胀系数的差值大的半导体元件时所要求的耐热性和耐湿性、而且作业性优良。另外，还一直在寻求能够使制造工序简单化的半导体装置的制造方法。

发明内容

对此，本发明者们从粘合薄片的组成方面进行研究的结果发现，具有含有特定成分的压敏粘合剂层的粘合薄片能解决上述问题。另外本发明者们为谋求对上述粘合薄片的作业性和可靠性的提高，从特性方面和化学方面进行研究后发现，具有特定特性的粘合薄片能够进一步获得作业性和可靠性的提高。

即，本发明是关于具备含有特定成分的粘合剂层的粘合薄片。

<1> 粘合薄片，其具有压敏粘合剂层和底材层，上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力通过放射线照射来控制，上述压敏粘合剂层含有以下成分：

- (a) 热塑性树脂，
- (b) 热聚合性成分，以及
- (c) 经放射线照射产生碱基的化合物。

另外，本发明也是关于具有以下参数的粘合薄片。

<2> 上述粘合薄片，其中，上述压敏粘合剂层是(A1)放射线照射前的上述压敏粘合剂层和上述底材层界面的粘合强度为大于或等于200mN/cm，或者(A2)利用 $\varnothing 5.1\text{mm}$ 探针测定的放射线照射前的上述压敏粘合剂层的25℃的粘着强度为大于或等于0.5N，而且，该粘合薄片具有以下特性中的至少一个特性：

- (B1) 放射线照射前的160℃时的流动量是100~10000 μm ，
- (B2) 放射线照射前的160℃时的熔融粘度是50~100000Pa·s。

另外，本发明还是关于具有以下参数的粘合薄片。

<3> 粘合薄片，其具备压敏粘合剂层和底材层、上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力通过放射线照射来控制，上述压敏粘合剂层是(A2)利用 $\varnothing 5.1\text{mm}$ 探针测定的放射线照射前的上述压敏粘合剂层的 25°C 的粘着强度为大于或等于 0.5N ，而且，具有以下特性中的至少一个特性：

(B1) 放射线照射前的 160°C 时的流动量是 $100\sim 10000\mu\text{m}$ ，

(B2) 放射线照射前的 160°C 时的熔融粘度是 $50\sim 100000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

<4> 粘合薄片，其具备压敏粘合剂层和底材层，上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力通过放射线照射来控制，上述压敏粘合剂层是(C1)放射线照射前后的压敏粘合剂层/底材层界面的粘合强度差（放射线照射前的粘合强度－放射线照射后的粘合强度）为大于或等于 100mN/cm ，而且，具有以下特性的中的至少一个特性：

(D1) 放射线照射前的 120°C 时的 $\tan\delta$ 大于或等于 0.1 ，放射线照射后的 180°C 时的 $\tan\delta$ 大于或等于 0.1 ，

(D2) 放射线照射前的 120°C 时的储能模量（storage modulus, 貯蔵弹性率）小于或等于 10MPa ，放射线照射后的 180°C 的储能模量小于或等于 100MPa 。

<5> 粘合薄片，其具备压敏粘合剂层和底材层，上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力通过放射线照射来控制，上述压敏粘合剂层是(C2)放射线照射前后的压敏粘合剂层的 25°C 时的粘着强度差（放射线照射前的 25°C 时的粘合强度－放射线照射后的 25°C 时的粘合强度）为大于或等于 $0.1\text{N}/\varnothing 5.1\text{mm}$ 探针，而且，具有以下特性的中的至少一个特性：

(D1) 放射线照射前的 120°C 时的 $\tan\delta$ 大于或等于 0.1 ，放射线照射后的 180°C 时的 $\tan\delta$ 大于或等于 0.1 、

(D2) 放射线照射前的 120°C 时的储能模量小于或等于 10MPa ，放射线照射后的 180°C 时的储能模量小于或等于 100MPa 。

通过形成像上述那样的构成，本发明的粘合薄片是满足既具有足够粘合力，以使得在切割时半导体元件不致飞散，又通过此后照射放射线控制上述压敏粘合剂层和底材间的粘合力而具有低粘合力，以使得在取出时不损伤各元件这样相反要求的粘合薄片。因此，使用本发明的粘合薄片制造电子部件，就能够或得以一片薄膜能够完成切割和小片接合（die

bond)的各工序的作用效果。

附图说明

图 1 是有关本发明粘合薄片的一例的断面图。

图 2 是有关本发明粘合薄片的另一例的断面图。

图 3 是表示在有关本发明的粘合薄片上贴上半导体晶片的状态图。

图 4 是在半导体晶片的切割过程中使用有关本发明的粘合薄片时的说明图。

图 5 是表示在图 4 所示的过程后,从里面向粘合薄片照射放射线的状态图。

图 6 是表示在图 5 所示的过程后,取出半导体元件的工序的图。

图 7 是表示取出的半导体元件和压敏粘合剂层的图。

图 8 是表示在半导体元件担载用支持构件上热压接半导体元件的状态图。

图 9 是合成例 4 得到的咪唑鎓四苯基硼酸盐(imidazolium tetraphenylborate)的¹H-NMR 谱图。

图 10 是合成例 5 得到的咪唑鎓四苯基硼酸盐(imidazolium tetraphenylborate)的¹H-NMR 谱图。

图 11 是自动粘合力试验机的模拟图。

图 12 是表示溢出距离的测定方法的图。

具体实施方式

<底材层>

作为构成在本发明的粘合薄片中所使用的底材层的成分,如果是透过放射线的成分,就没有特别的限制,可以根据使用过程(例如,在取出时是否发生扩展等)进行适当选择。具体地例如可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜等的聚酯系薄膜,聚四氟乙烯薄膜、聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚甲基戊烯薄膜、聚乙酸乙烯酯薄膜等聚烯烃系薄膜,聚氯乙烯薄膜、聚酰亚胺薄膜等的塑料薄膜等。

另外,上述底材层也可以是不同的 2 种或 2 种以上的薄膜进行叠层的底材层。在此场合,与压敏粘合剂层结合侧的薄膜,从提高半导体元件的取出作业性方面考虑,其 25℃下的拉伸弹性模量优选是大于或等于

2000MPa，更优选是大于或等于 2200MPa，特别优选是大于或等于 2400MPa。

另外，另一不与压敏粘合剂层结合侧的底材薄膜，从薄膜的延伸率大、扩展过程中的作业性良好方面考虑，其 25℃下的拉伸弹性模量优选是小于或等于 1000MPa，更优选是小于或等于 800MPa，特别优选是小于或等于 600MPa。该拉伸弹性模量是按照 JIS K7113 号测定的。

在使用 2 种或 2 种以上的底材薄膜叠层的底材层的场合，作为其叠层方法没有特别的限制，可以使用：将分别制成的底材薄膜进行层压的方法，将另一层底材薄膜挤出并层压在某层底材薄膜上的方法，一边将 2 种或 2 种以上的底材薄膜挤出并涂布、一边贴合的方法，在溶剂中溶解或者分散作为某底材薄膜的原料的聚合物、作为清漆涂布在别的底材薄膜上、加热去除溶剂的方法，以及使用粘合剂贴合的方法等公知方法。

<压敏粘合剂层>

作为在本发明的粘合薄片中所使用的压敏粘合剂层，例如最好是热塑性树脂、热聚合性成分及含有通过放射线照射而产生碱基的化合物而构成的压敏粘合剂层。通过形成这样的构成，在切割时，具有半导体元件不飞散的足够粘合力，此后通过照射放射线来控制上述压敏粘合剂层和底材间的粘合力，能够满足在取出时使各元件没有损伤那样的低粘合力这样相反的要求。

（热聚合性成分）

另外，对于作为上述热聚合性成分，如果其是利用热发生聚合的成分，就没有特别的限制，例如可举出具有缩水甘油基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、羟基、羧基、异氰酸酯基、氨基、酰胺基等官能基的化合物。这些化合物可以单独使用，也可以组合 2 种以上或 2 种使用。但如果考虑作为粘合薄片的耐热性，最好使用受热固化带来粘合作用的热固化性树脂。作为热固化性树脂，例如可举出环氧树脂、丙烯酸树脂、硅树脂、酚醛树脂、热固化型聚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂等，特别从得到耐热性、作业性、可靠性优良的粘合薄片方面考虑，最好使用环氧树脂。在使用环氧树脂作为热固性树脂时，最好配合环氧树脂固化剂使用。

（环氧树脂）

对于环氧树脂，如果其是发生固化而具有粘合作用的，就没有特别的限制。可以使用双酚 A 型环氧等的二官能环氧树脂、酚醛线型（phenol novolac）环氧树脂或甲酚线型（cresol novolac）环氧树脂等线型型环氧树脂。另外，可以使用多官能环氧树脂、缩水甘油基胺型环氧树脂、含杂环的环氧树脂或者脂环式环氧树脂等一般公知的环氧树脂。

作为双酚 A 型环氧树脂，可举出日本环氧树脂株式会社（.ジャパンエポキシレジン株式会社）制的环氧树脂系列（エピコートシリーズ, epikote series）（环氧树脂 807、环氧树脂 815、环氧树脂 825、环氧树脂 827、环氧树脂 828、环氧树脂 834、环氧树脂 1001、环氧树脂 1004、环氧树脂 1007、环氧树脂 1009），陶氏化学公司（ダウケミカル社）制 DER-330、DER-301、DER-361，及东都化成株式会社制 YD8125、YDF8170 等。作为酚醛线型环氧树脂，可举出日本环氧树脂株式会社制的环氧树脂 152、环氧树脂 154，日本化药株式会社制的 EPPN-201，陶氏化学公司制的 DEN-438 等。另外，作为邻甲酚线型环氧树脂，可举出日本化药株式会社制的 EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1012、EOCN-1025、EOCN-1027，或东都化成株式会社制 YDCN701、YDCN702、YDCN703、YDCN704 等。作为多官能环氧树脂，可举出日本环氧树脂株式会社制的 Epon 1031S，チバスペシャリティケミカルズ株式会社制的环氧树脂（アラルダイト，araldite）0163，ナガセケムテックス株式会社制的环氧树脂（デナコール，Denacol）EX-611、EX-614、EX-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-421、EX-411、EX-321 等。作为胺型环氧树脂，可举出日本环氧树脂株式会社制的环氧树脂 604、东都化成株式会社制的 YH-434、三菱气体化学株式会社制的 TETRAD-X 和 TETRAD-C，住友化学株式会社制的 ELM-120 等。作为含杂环的环氧树脂，可举出チバスペシャリティケミカルズ株式会社制的环氧树脂（アラルダイト，araldite）PT810，UCC 公司制的 ERL4234、ERL4299、ERL4221、ERL4206 等。这些环氧树脂，可以单独使用或者也可以组合 2 种以上或 2 种使用。

（环氧树脂固化剂）

使用环氧树脂时，最好使用环氧树脂固化剂。作为环氧树脂固化剂，可以使用通常使用的公知固化剂，例如可举出胺类，聚酰胺，酸酐，聚硫化物，三氟化硼，像双酚 A、双酚 F、双酚 S 那样的在一个分子中具有 2 个或 2 个以上的酚羟基的双酚类，酚醛线型树脂、双酚 A 线型树脂或者甲酚线型树脂等酚醛树脂等。特别在吸湿时的耐电腐蚀性优良这点上，优先选择酚醛线型树脂、双酚 A 线型树脂或者甲酚线型树脂等的酚醛树脂。

在上述酚醛树脂固化剂中作为最佳的固化剂，例如可举出大日本油墨化学工业株式会社制、商品名：费诺利酚醛树脂(フェノライト)LF2882、费诺利酚醛树脂 LF2822、费诺利酚醛树脂 TD-2090、费诺利酚醛树脂 TD-2149、费诺利酚醛树脂 VH-4150、费诺利酚醛树脂 VH4170，明和化成株式会社制、商品名：H-1，日本环氧树脂株式会社制、商品名：エピキュア MP402FPY、エピキュア YL6065、エピキュア YLH129B65 和三井化学株式会社制、商品名：ミレックス XL、ミレックス XLC、ミレックス RN、ミレックス RS、ミレックス VR 等。

(通过放射线照射产生碱基的化合物)

通过放射线照射产生碱基的化合物是在放射线照射时产生碱基的化合物，所产生的碱基使热固性树脂的固化反应速度上升。作为产生的碱基，从反应性、固化速度方面考虑，优先选择强碱性化合物。一般说来，作为碱基性的指标，使用的是酸离解常数的对数的 pK_a 值，优先选择在水溶液中的 pK_a 值是大于或等于 7 的碱基，最好是大于或等于 9 的碱基。另外，通过放射线照射产生碱基的化合物，优先使用通过波长 150~750nm 的光照射而产生碱基的化合物，为了在使用一般的光源时能以良好的效率产生碱基，最好是选用通过 250~500nm 的光照射能产生碱基的化合物。

作为显示这样的碱基性的例子，可举出咪唑、2,4-二甲基咪唑、1-甲基咪唑等咪唑衍生物，哌嗪、2,5-二甲基哌嗪等哌嗪衍生物，哌啶、1,2-二甲基哌啶等哌啶衍生物，脯氨酸衍生物，三甲胺、三乙胺、三乙醇胺等三烷基胺衍生物，在 4-甲胺基吡啶、4-二甲胺基吡啶等的 4 位发生氨基或者烷氨基取代的吡啶衍生物，吡咯烷、正甲基吡咯烷等吡

咯烷衍生物，三亚乙基二胺、1,8-二氮杂双环(5,4,0)十一碳烯-1(DBU)等脂环式胺衍生物，苄基甲胺、苄基二甲胺、苄基二乙胺等的苄胺衍生物等。

作为上述通过放射线照射而产生碱基的物质，例如可以使用在 *Journal of Photopolymer Science and Technology* 12 卷，313~314 项(1999 年)或 *Chemistry of Materials* 11 卷，170~176 项(1999 年)等中记载的季铵盐衍生物。这些季铵盐衍生物，由于通过活性光线的照射产生高碱基性的三烷基胺，因此最适合于环氧树脂的固化。

另外，也可以使用在 *Journal of American Chemical Society* 118 卷 12925 页(1996 年)或 *Polymer Journal* 28 卷 795 页(1996 年)等中记载的氨基甲酸衍生物或通过活性光线的照射而产生伯氨基的脒衍生物。

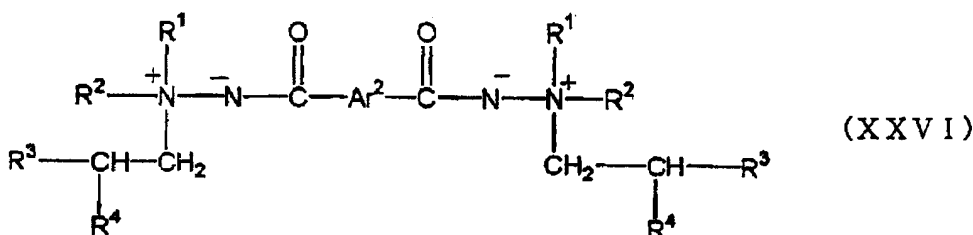
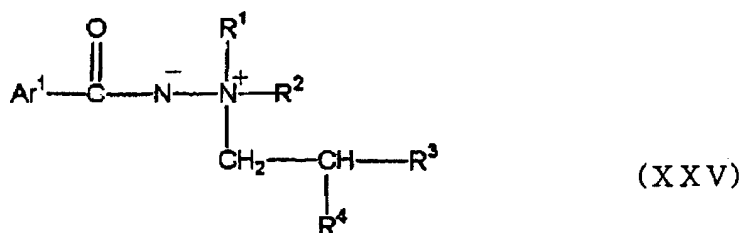
另外，作为通过上述放射线照射而产生碱基的化合物， α -氨基酮化合物是最能够适合在本发明中使用的化合物。具体地说，作为光自由基引发剂，可以使用市售的 2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮(Ciba Speciality Chemicals 公司制イルガキュア 907)、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1-酮(Ciba Speciality Chemicals 公司制イルガキュア 369)、六芳基双咪唑衍生物(卤素、烷氧基、硝基、氰基等取代基可以被苯基取代)、苯并异噁酮衍生物等。

上述 α -氨基酮化合物，在照射放射线之前，因为立体障碍，所以不具有热固性树脂的固化促进作用，但通过照射放射线， α -氨基酮化合物就发生离解，上述立体障碍降低，因此推测其具有热固性树脂的固化促进作用。

除了通过上述活性光线引起的碱基引发剂以外，通过光弗利斯(フリース)重排、光克莱森(Cleisen)重排或库尔提斯(Curtius)重排、司蒂芬(Stevens)重排而产生碱基性化合物也能够进行环氧树脂的固化。
(胺酰亚胺化合物)

作为通过本发明中使用的经放射线照射而产生碱基的化合物，除了上述化合物以外，也可以使用胺酰亚胺化合物。胺酰亚胺化合物，如果是通过活性光的照射而产生碱基的化合物，就没有特别的限制。

具体地例如可举出以下述通式 (XXV) 或者 (XXVI) 表示的化合物。



(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 独立地可举出氢、碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 1~8 的烷氧基、碳原子数 1~8 的亚烷基、碳原子数 4~8 的环烷基、碳原子数 4~8 的环链烯基、碳原子数 1~6 的苯氧基烷基、苯基、供电子基和/或吸电子基取代的苯基、苄基、供电子基和/或吸电子基取代的苄基等。作为碳原子数 1~8 的烷基, 除直链上的烷基以外, 还包括异丙基、异丁基、叔丁基等。这些取代基中, 从合成的简便性、胺酰亚胺的溶解性等方面考虑, 优选碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 6~8 的环烷基、碳原子数 1~6 的苯氧基烷基。另外, R^4 独立地表示碳原子数 1~5 的烷基、羟基、碳原子数 4~8 的环烷基、碳原子数 1~5 的烷氧基、苯基。)

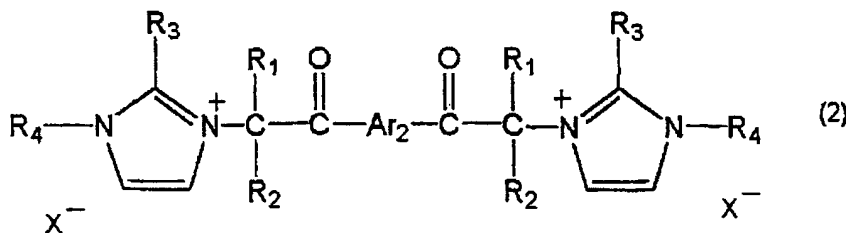
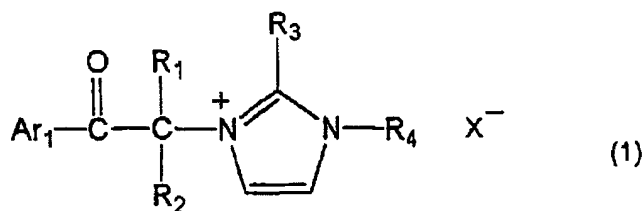
上述通式 (XXV) 中的 Ar^1 是以通式 (IV) ~ (XVI) 表示的芳香族基, 另外, 上述通式 (XXVI) 中的 Ar^2 优选是以下式 (XVII) ~ (XXV) 表示的芳香族基。从和 Ar^1 相同的热稳定性、吸收波长方面考虑, 作为 R^{29} ~ R^{36} 的取代基, 优先选择属于吸电子基的碳原子数 1~6 的羰基、氰基、硝基。

上述胺酰亚胺化合物的合成, 可以使用公知的方法。例如, 像 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons Ltd.(1985), 第 1 卷, 740 页中记载的, 可以从对应的羧酸酯与卤化酰肼和醇钠的反应或羧酸酯与酰肼和环氧化合物的反应得到。如果考虑合成的

简便性、安全性，则特别优先选择从对应的羧酸酯与酰肼和环氧化合物进行合成的方法。关于合成温度、合成时间，只要其不会所使用的原材料分解，就不受限制，但一般在 0~100℃ 的温度下通过搅拌 30 分钟~7 天，就能够得到目标胺酰亚胺化合物。

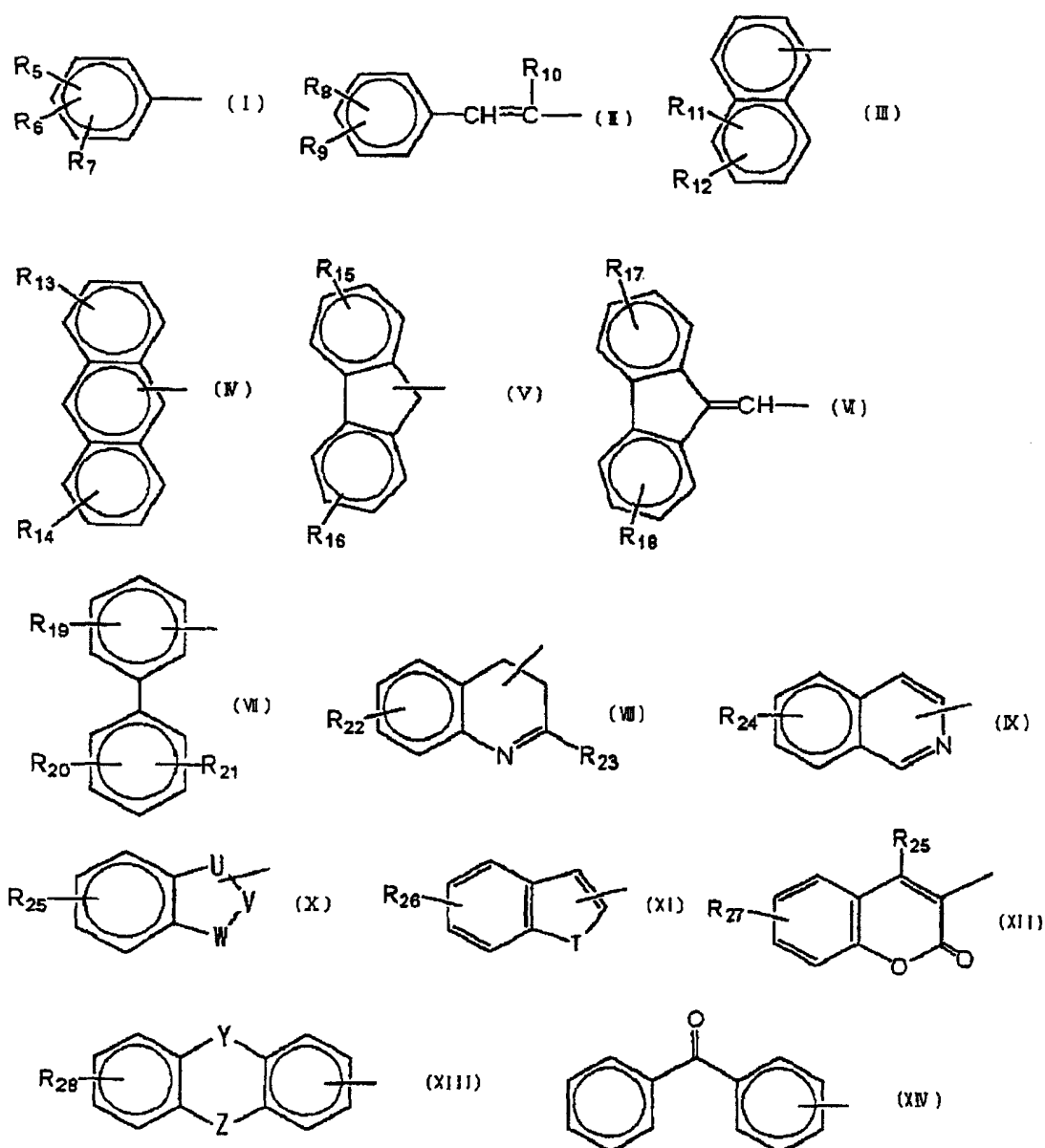
(咪唑鎓盐)

另外，作为本发明中使用的通过放射线照射而产生碱基的化合物，除了上述化合物以外，还可以使用咪唑鎓盐。作为咪唑鎓盐，例如可举出以通式 (1) 或者 (2) 所示的咪唑鎓盐化合物。



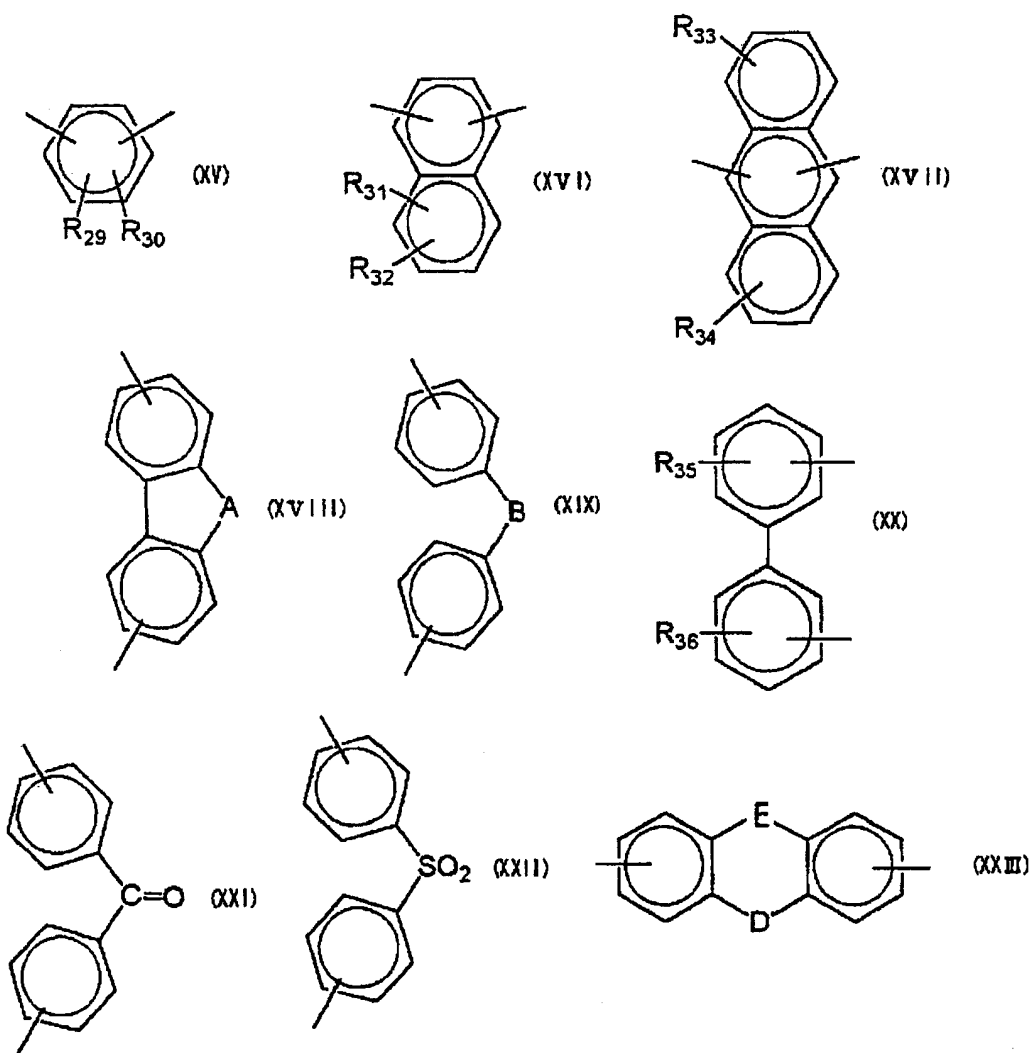
(式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立地表示氢、碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 1~8 的烷氧基、碳原子数 1~8 的亚烷基、碳原子数 4~8 的环烷基、碳原子数 4~8 的环链烯基、碳原子数 1~6 的苯氧基烷基、碳原子数 1~6 的苯烷基、碳原子数 1~6 的氰烷基、碳原子数 1~6 的羟烷基、苯基、供电子基和/或吸电子基取代的苯基、苄基、供电子基和/或吸电子基取代的苄基、硝基、氰基、巯基、硫甲基、氟、溴、氯、碘。)

另外， Ar_1 是以下式 (I) ~ (XIV) 表示的芳香族基。



(式中, $R_5 \sim R_{28}$ 独立地为氢、碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 1~8 的烷氧基、碳原子数 1~8 的烷硫基、碳原子数 1~8 的亚烷基、碳原子数 4~8 的环烷基、碳原子数 4~8 的环链烯基、氨基、碳原子数 1~6 的烷氨基、碳原子数 1~3 的二烷氨基、吗啉代基、巯基、羟基、碳原子数 1~6 的羟烷基、氟、氯、溴等卤素、碳原子数 1~6 的酯基、碳原子数 1~6 的羰基、醛基、氰基、三氟甲基、氰基、硝基、苯基、供电子基和/或吸电子基取代的苯基、供电子基和/或吸电子基取代的苄基。并且, 式中 T、U、V、W、Y、Z 独立地表示碳、氮、氧、硫原子中的任一个。)

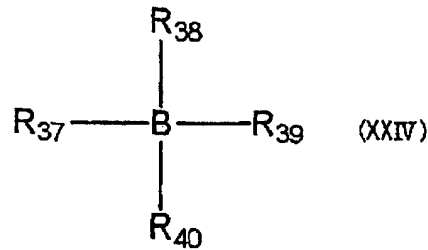
另外, Ar_2 是以下式 (XV) ~ (XXIII) 表示的芳香族基。



(式中, $R_{29} \sim R_{36}$ 独立地为氢、碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 1~8 的烷氧基、碳原子数 1~8 的烷硫基、碳原子数 1~8 的亚烷基、碳原子数 4~8 的环烷基、碳原子数 4~8 的环链烯基、氨基、碳原子数 1~6 的烷氨基、碳原子数 1~3 的二烷氨基、吗啉代基、巯基、羟基、碳原子数 1~6 的羟烷基、氟、氯、溴等卤素、碳原子数 1~6 的酯基、碳原子数 1~6 的羰基、醛基、氰基、三氟甲基、氰基、硝基、苯基、供电子基和/或吸电子基取代的苯基、供电子基和/或吸电子基取代的苄基。并且, 式中 A、B、D、E 独立地为碳、氮、氧、硫原子中的任一个, 它们也可以和碳、氮、碳原子数 1~6 的烷基、氧、硫结合。)

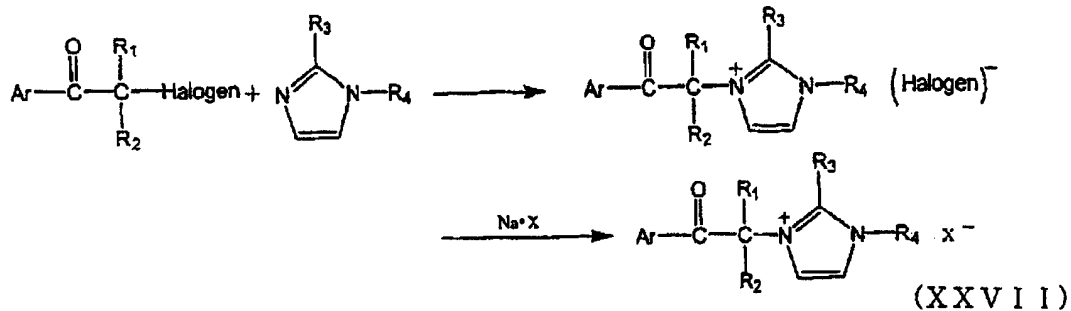
另外, X^- 是碳原子数 1~6 的二烷基二硫脲、以下式 (XXIV) 表示

的硼酸。



(式中, $\text{R}_{37} \sim \text{R}_{40}$ 独立地为氢、氟、碳原子数 1~6 的烷基、苯基、至少一个以上氟取代的氟苯基、咪唑基。)

本发明中使用的以通过光照射而产生碱基的上述通式 (1) 或者 (2) 表示的咪唑鎓盐化合物的合成, 可以使用公知的方法, 但如果考虑到合成的简便性、安全性, 则优先选择如下式 (XXVII) 所示的, 用卤化烷酮衍生物和咪唑衍生物合成咪唑鎓盐·卤盐后, 通过阴离子交换反应, 合成咪唑鎓盐的方法。



关于合成温度、合成时间, 如果所使用的原材料不发生分解的话, 就不受特别的限制, 但一般在 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 的温度下, 通过 30 分钟~7 天的搅拌, 就能够得到目标咪唑鎓盐化合物。由于这些化合物在室温、不照射放射线的状态下不会显示出和环氧树脂的反应性, 因此具有在室温下的贮藏稳定性非常优良的特征。

至此例示出的由放射线照射而产生碱基的化合物的使用量, 相对 100 重量份数的环氧树脂, 优选是 0.01~200 重量份数, 最好更优选是 0.02~150 重量份数。使用量如果不到 0.01 重量份数, 会存在取出时的粘合力难以降低的倾向, 根据所使用的化合物不同, 耐热性也降低。另外, 如果使用量超过 200 重量份数, 会存在作为粘合剂薄膜的特性·保存稳定

性·薄膜的物性恶化的倾向。

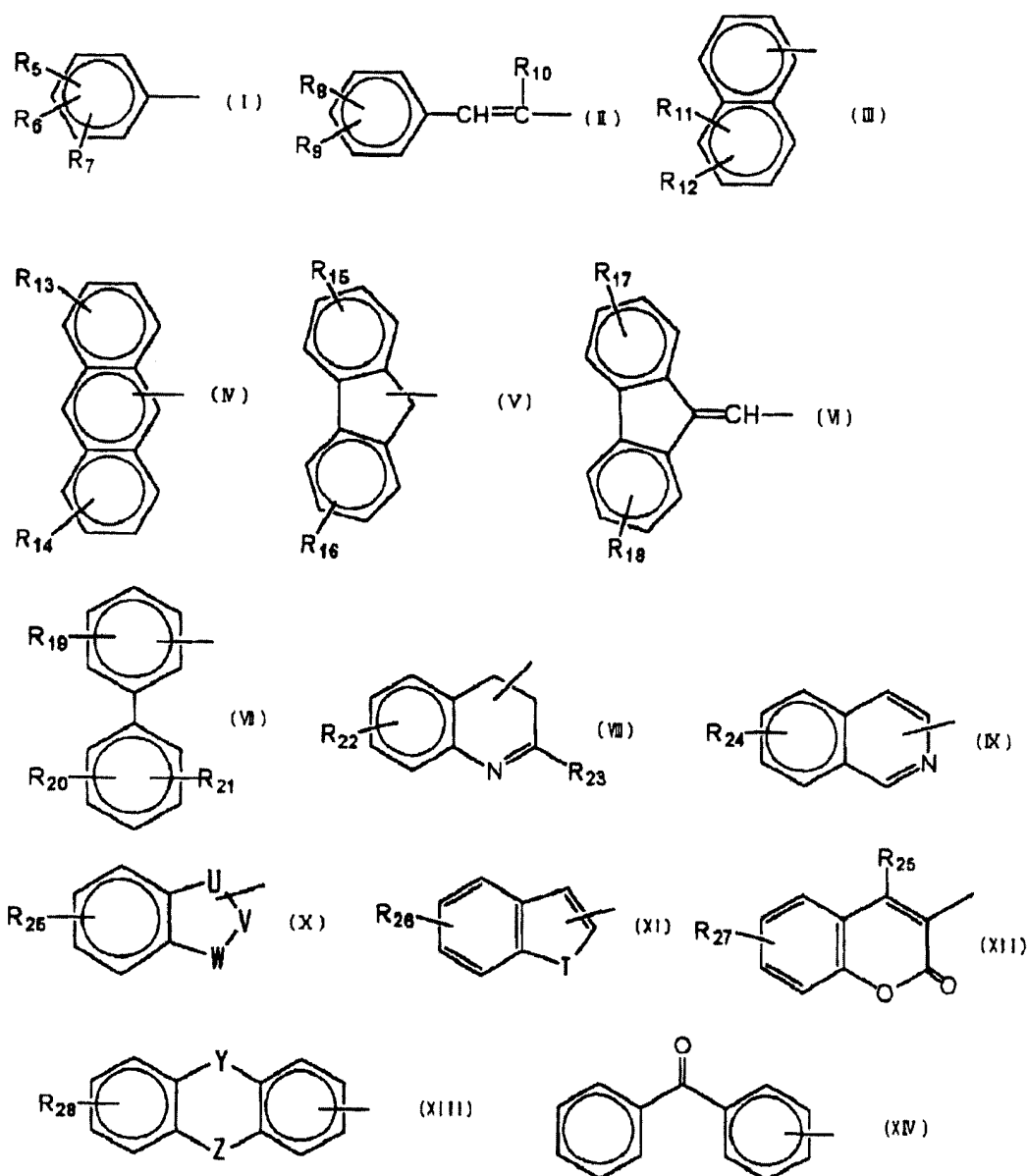
(单重态敏化剂、三重态敏化剂)

另外,为了达到照射光的高吸收化、高敏度化的目的,也可在形成本发明的粘合薄片的压敏粘合剂层中添加敏化剂。作为所使用的敏化剂,只要不对固化性组合物带来恶劣影响,就可以使用公知的单重态敏化剂、三重态敏化剂。

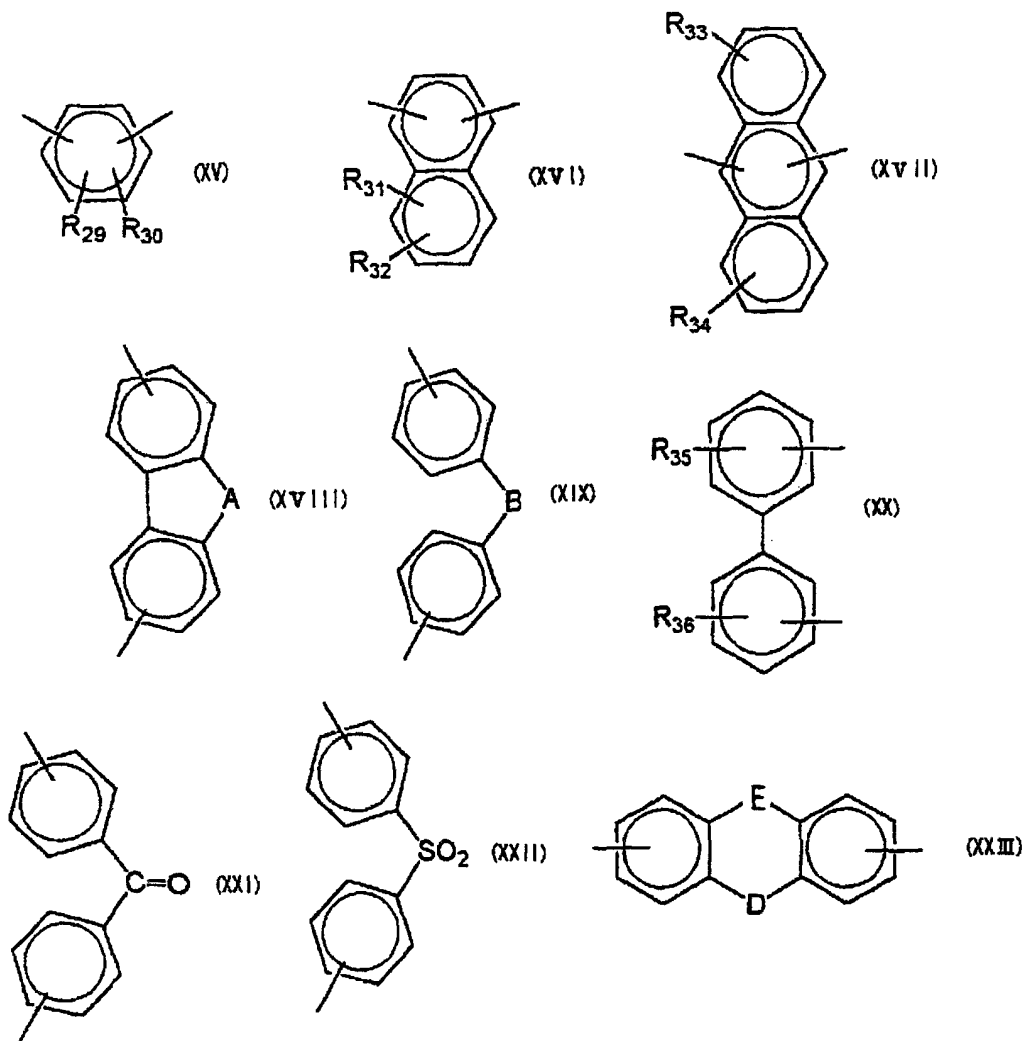
作为上述敏化剂,例如适合使用萘、蒽、芘等的芳香族化合物衍生物、卟啉衍生物、二苯甲酮衍生物、安息香衍生物、噻吨酮衍生物、香豆素衍生物等。

上述敏化剂的使用量,需要参考敏化剂的吸收波长和摩尔吸光系数,但相对于1重量份数的(c)通过放射线照射而产生的碱基,优选为0.01~10重量份数,更优选为0.1~5重量份数,特别优选为0.1~2重量份数。如果敏化剂等于或小于0.01重量份数,则光吸收的效率就降低,如果超过10重量份数,则存在光透过率变差的倾向。

本发明中使用的敏化剂,只要对固化性组合物不带来恶劣影响,就可以使用公知的单重态敏化剂、三重态敏化剂。例如适合使用萘、蒽、芘等芳香族化合物衍生物、卟啉衍生物、芳香族羰基化合物、二苯甲酮衍生物、安息香衍生物、噻吨酮衍生物、香豆素衍生物等。在这些之中,作为单重态敏化剂,特别优选萘衍生物、蒽衍生物、卟啉衍生物,作为三重态敏化剂,特别优选噻吨酮衍生物、二苯甲酮衍生物、安息香衍生物。例如,可举出1-甲基萘、2-甲基萘、1-氟萘、1-氯萘、2-氯萘、1-溴萘、2-溴萘、1-碘萘、2-碘萘、1-萘酚、2-萘酚、以下述通式(I)~(XXIII)表示的化合物、



(式中, $R_5 \sim R_{28}$ 独立地为氢、碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 1~8 的烷氧基、碳原子数 1~8 的烷硫基、碳原子数 1~8 的亚烷基、碳原子数 4~8 的环烷基、碳原子数 4~8 的环链烯基、氨基、碳原子数 1~6 的烷氨基、碳原子数 1~3 的二烷氨基、吗啉代基、巯基、羟基、碳原子数 1~6 的羟烷基、氟、氯、溴等卤素、碳原子数 1~6 的酯基、碳原子数 1~6 的羰基、醛基、氰基、三氟甲基、氰基、硝基、苯甲酰基、苯基、供电子基和/或吸电子基取代的苯基、供电子基和/或吸电子基取代的苄基。并且, 式中 T、U、V、W、Y、Z 独立地表示碳、氮、氧、硫原子中的任一个。)



(式中, R₂₉~R₃₆ 独立地为氢、碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 1~8 的烷氧基、碳原子数 1~8 的烷硫基、碳原子数 1~8 的亚烷基、碳原子数 4~8 的环烷基、碳原子数 4~8 的环链烯基、氨基、碳原子数 1~6 的烷氨基、碳原子数 1~3 的二烷氨基、吗啉代基、巯基、羟基、碳原子数 1~6 的羟烷基、氟、氯、溴等卤素、碳原子数 1~6 的酯基、碳原子数 1~6 的羰基、醛基、氰基、三氟甲基、氰基、硝基、苯基、供电子基和/或吸电子基取代的苯基、供电子基和/或吸电子基取代的苄基。并且, 式中 A、B、D、E 独立地是碳、氮、氧硫原子中的任一个, 它们可以和碳、氮、碳原子数 1~6 的烷基、氧、硫结合。)。除此之外, 可举出 1-甲氧基萘、2-甲氧基萘、1, 4-二氰基萘、蒽、1, 2-苯嵌蒽、9, 10-二氯蒽、9, 10-二溴蒽、9, 10-二苯基蒽、9-氰基蒽、9, 10-二氰基

葱、2, 6, 9, 10-四氰基葱、咪唑、9-甲基咪唑、9-苯基咪唑、9-丙烯(プロペ)-2-基(イニル)-9H-咪唑、9-丙基-9H-咪唑、9-乙烯基咪唑、9H-咪唑-9-乙醇、9-甲基-3-硝基-9H-咪唑、9-甲基-3, 6-二硝基-9H-咪唑、9-辛酰基咪唑、9-咪唑甲醇、9-咪唑丙酸、9-咪唑丙腈、9-癸基-3, 6-二硝基-9H-咪唑、9-乙基-3, 6-二硝基-9H-咪唑、9-乙基-3-硝基咪唑、9-乙基咪唑、9-异丙基咪唑、9-(乙氧羰基甲基)咪唑、9-(吗啉代甲基)咪唑、9-乙酰咪唑、9-烯丙基咪唑、9-苄基-9H-咪唑、9-咪唑乙酸、9-(2-硝基苯基)咪唑、9-(4-甲氧基苯基)咪唑、9-(1-乙氧基-2-甲基-丙基)-9H-咪唑、3-硝基咪唑、4-羟基咪唑、3, 6-二硝基-9H-咪唑、3, 6-二苯基-9H-咪唑、2-羟基咪唑、3, 6-二乙酰基-9-乙基咪唑、二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、4, 4'-双(二甲氧基)二苯甲酮、4, 4'-双(二甲氨基)二苯甲酮、4, 4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、2-苯甲酰安息香酸甲酯、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、3, 3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、2, 4, 6-三甲基二苯甲酮、[4-(4-甲基苯硫基)苯基]一苯基甲酮、咕吨酮、噻吨酮、2-氯噻吨酮、4-氯噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、4-异丙基噻吨酮、2, 4-二甲基噻吨酮、2, 4-二乙基噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚、安息香正丙醚、安息香正丁醚、安息香异丁醚、2, 2-二甲氧基-1, 2-二苯基乙酮、2, 2-二乙氧基-1, 2-二苯基乙酮等。这些除了单独使用以外, 也可以组合多种使用。

如至此所述, (c) 通过光照射而产生碱基的化合物, 由于在室温、不照射放射线的状态下不显示出和环氧树脂等热聚合性化合物的反应性, 因此具有在室温下的贮藏稳定性非常优良的特征。

(热塑性树脂)

以提高薄膜形成性为目的, 在形成本发明的粘合薄片的压敏粘合剂层中可以含有热塑性树脂。

上述热塑性树脂，如果是具有热塑性的树脂，或者至少在未固化状态具有热塑性、在加热后形成交联结构的树脂，就没有特别的限制，但较好是 T_g （玻璃转变温度）为 $-50\sim 100^\circ\text{C}$ 、重均分子量为 $100000\sim 1000000$ 的热塑性树脂，或者最好是 T_g 为 $10\sim 100^\circ\text{C}$ 、重均分子量为 $5000\sim 200000$ 的热塑性树脂。

作为前者的热塑性树脂，最好使用含有官能性单体的聚合物，作为后者的热塑性树脂，例如可举出聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚酯树脂、聚酯酰亚胺树脂、苯氧基树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚苯硫醚树脂、聚醚酮树脂等，其中，特别以聚酰亚胺树脂为最佳。

作为在含有上述官能性单体的聚合物中的官能基，例如可举出缩水甘油基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、羟基、羧基、异氰脲酸酯基、氨基、酰胺基等，特别以缩水甘油基为最佳。更具体的说，以含有丙烯酸缩水甘油酯或者甲基丙烯酸缩水甘油酯等的官能性单体的含缩水甘油基的（甲基）丙烯酸共聚物等为佳，并且以和环氧树脂等热固性树脂是非相溶的为更佳。

（含有官能性单体的重均分子量大于或等于 10 万的高分子量成分）

作为上述含有官能性单体的重均分子量大于或等于 10 万的高分子量成分，例如可举出含有丙烯酸缩水甘油酯或者甲基丙烯酸缩水甘油酯等的官能性单体、且含有重均分子量大于或等于 10 万的缩水甘油基的（甲基）丙烯酸共聚物等，其中，特别优选的是和环氧树脂是非相溶的物质。

作为上述含有缩水甘油基的（甲基）丙烯酸共聚物，例如可以使用（甲基）丙烯酸酯共聚物、丙烯酸橡胶等，以丙烯酸橡胶为更佳。丙烯酸橡胶是以丙烯酸酯为主要成分，主要是由丙烯酸丁酯和丙烯腈等的共聚物或丙烯酸乙酯和丙烯腈等的共聚物构成的橡胶。

上述所谓官能性单体是指具有官能基的单体，作为这样的单体，最好使用丙烯酸缩水甘油酯或者甲基丙烯酸缩水甘油酯等。作为这样的重均分子量大于或等于 10 万的含有缩水甘油基的（甲基）丙烯酸共聚物，

例如可举出ナガセケムテックス株式会社制的 HTR-860P-3 等。

上述含有丙烯酸缩水甘油酯或者甲基丙烯酸缩水甘油酯等的环氧树脂的重复单元的量优选为 0.5~6.0 重量%，更优选为 0.5~5.0 重量%，特别优选为 0.8~5.0 重量%。如果含有缩水甘油基的重复单元的量在该范围内，就能够确保粘合力，与此同时能够防止凝胶化。

作为丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯以外的上述官能性单体，例如可举出（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丁酯等，它们可以单独使用或者组合 2 种或 2 种以上使用。再者，在本发明中，所谓（甲基）丙烯酸乙酯表示丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯两种情况。在组合使用官能性单体时的混合比率，应考虑含有缩水甘油基的（甲基）丙烯酸共聚物的 Tg 来决定，Tg 优选为高于或等于-10℃。当 Tg 高于或等于-10℃时，B 步骤状态下的压敏粘合剂层的粘着性是适当的，因而在操作性上不产生问题。

在使上述单体聚合，制造含有官能性单体的重均分子量大于或等于 10 万的高分子量成分时，对于聚合方法，没有特别的限制，例如可以使用成珠聚合、溶液聚合等方法。

在本发明中，含有官能性单体的高分子量成分的重均分子量虽是大于或等于 10 万，但优选为 30 万~300 万，更优选为 50 万~200 万。如果重均分子量在该范围内，则制成薄片状或者薄膜状时的强度、可挠性及粘着性是合适的，另外，由于其流动性适当，因此能够确保布线的电路填充性。再者，在本发明中，所谓重均分子量，是通过在下面的评价方法栏中所说明的凝胶渗透色谱法进行测定，并使用标准聚苯乙烯测量线换算出的值。

另外，含有官能性单体的重均分子量大于或等于 10 万的高分子量成分的使用量，相对 100 重量份数的热聚合成分，优选为 10~400 重量份数。如果在此范围内，则能够确保储能模量和成形时的流动性的控制，并且也能充分得到高温下的操作性。高分子量成分的使用量更优选为 15~350 重量份数，特别优选为 20~300 重量份数。

（聚酰亚胺树脂）

在上述热塑性树脂中，作为最佳之一的聚酰亚胺树脂，可以用公知的方法通过使四羧酸二酐和二胺进行缩合反应而得到。即，在有机溶剂中，在反应温度低于或小于 80℃，最好在 0~60℃下，使等摩尔或者大致等摩尔的四羧酸二酐和二胺（各成分的添加顺序任意）进行反应。随着反应的进行，反应液的粘度逐渐地上升，生成作为聚酰亚胺的前体的聚酰胺酸。

上述聚酰胺酸，通过在 50~80℃的温度下加热解聚，而可调整其分子量。

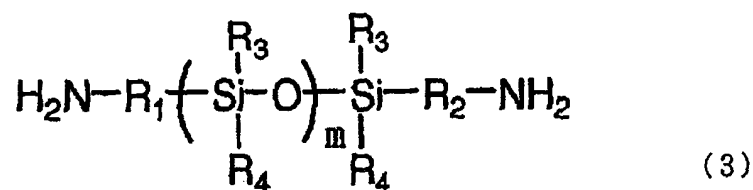
可以使上述反应物（聚酰胺酸）脱水闭环而得到聚酰亚胺树脂。脱水闭环，可以通过使用加热处理的热闭环法和使用脱水剂的化学闭环法进行。

对于作为聚酰亚胺树脂的原料而使用的四羧酸二酐，没有特别的限制，例如，可以使用 1, 2-（亚乙基）双（偏苯三酸酐）（トリメリテート無水物）、1, 3-（三亚甲基）双（偏苯三酸酐）、1, 4-（四亚甲基）双（偏苯三酸酐）、1, 5-（五亚甲基）双（偏苯三酸酐）、1, 6-（六亚甲基）双（偏苯三酸酐）、1, 7-（七亚甲基）双（偏苯三酸酐）、1, 8-（八亚甲基）双（偏苯三酸酐）、1, 9-（九亚甲基）双（偏苯三酸酐）、1, 10-（十亚甲基）双（偏苯三酸酐）、1, 12-（十二亚甲基）双（偏苯三酸酐）、1, 16-（十六亚甲基）双（偏苯三酸酐）、1, 18-（十八亚甲基）双（偏苯三酸酐）、均苯四酸二酐、3, 3'、4, 4'-联苯四羧酸二酐、2, 2'、3, 3'-联苯四羧酸二酐、2, 2'-双（3, 4-二羧基苯基）丙烷二酐、2, 2'-双（2, 3-二羧基苯基）丙烷二酐、1, 1'-双（2, 3-二羧基苯基）丙烷二酐、1, 1'-双（3, 4-二羧基苯基）乙烷二酐、双（2, 3-二羧基苯基）甲烷二酐、双（3, 4-二羧基苯基）甲烷二酐、双（3, 4-二羧基苯基）砒二酐、3, 4, 9, 10-萘四羧酸二酐、双（2, 3-二羧基苯基）甲烷二无水物、双（3, 4-二羧基苯基）甲烷二无水物、双（3, 4-二羧基苯基）砒二无水物、3, 4, 9, 10-萘四羧酸二酐、双（3,

4-二羧苯基)醚二无水物、苯-1, 2, 3, 4-四羧酸二酐、3, 4, 3', 4'-苯并苯酮四羧酸二酐、2, 3, 2', 3'-苯并苯酮四羧酸二酐、3, 3', 4'-苯并苯酮四羧酸二酐、1, 2, 5, 6-萘四羧酸二酐、1, 4, 5, 8-萘四羧酸二酐、2, 3, 6, 7-萘四羧酸二酐、1, 2, 4, 5-萘四羧酸二酐、2, 6-二氯萘-1, 4, 5, 8-四羧酸二酐、2, 7-二氯萘-1, 4, 5, 8-四羧酸二酐、2, 3, 6, 7-四氯萘-1, 4, 5, 8-四羧酸二酐、菲-1, 8, 9, 10-四羧酸二酐、吡嗪-2, 3, 5, 6-四羧酸二酐、噻吩-2, 3, 5, 6-四羧酸二酐、2, 3, 3', 4'-联苯羧酸二酐、3, 4, 3', 4'-联苯羧酸二酐、2, 3, 2', 3'-联苯羧酸二酐、双(3, 4-二羧苯基)二甲基硅烷二无水物、双(3, 4-二羧苯基)甲基硅烷二无水物、双(3, 4-二羧苯基)二苯基硅烷二无水物、1, 4-双(3, 4-二羧苯基二甲基甲硅烷基)苯二无水物、1, 3-双(3, 4-二羧苯基)-1, 1, 3, 3-四甲基二环己烷二无水物、对亚苯基双(无水偏苯三酸酯)、亚乙基四羧酸二酐、1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸二酐、十氢化萘-1, 4, 5, 8-四羧酸二酐、4, 8-二甲基-1, 2, 3, 5, 6, 7-六氢化萘-1, 2, 5, 6-四羧酸二酐、环戊烷-1, 2, 3, 4-四羧酸二酐、吡咯烷-2, 3, 4, 5-四羧酸二酐、1, 2, 3, 4-环丁烷四羧酸二酐、双(外二环)[2, 2, 1]庚烷-2, 3-二羧酸二酐、二环[2, 2, 2]-辛-7-烯-2, 3, 5, 6-四羧酸二酐、2, 2-双(3, 4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、2, 2-双[4-(3, 4-二羧基苯基)苯基]六氟丙烷二酐、4, 4'-双(3, 4-二羧基苯氧基)二苯硫二酐、1, 4-双(2-羟基六氟异丙基)苯双(偏苯三酸酐)、1, 3-双(2-羟基六氟异丙基)苯双(偏苯三酸酐)、5-(2, 5-二氧化四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1, 2-二羧酸二酐、四氢呋喃-2, 3, 4, 5-四羧酸二酐等, 也可以使用它们中的1种或者并用2种或2种以上。

另外, 作为聚酰亚胺的原料使用的二胺, 没有特别的限制, 例如可以使用邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、3, 3'-二氨基二苯醚、3, 4'-二氨基二苯醚、4, 4'-二氨基二苯醚、3, 3'-二氨基二苯甲烷、3,

4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯醚甲烷、双(4-氨基-3,5-二甲苯基)甲烷、双(4-氨基-3,5-二异丙苯基)甲烷、3,3'-二氨基二苯基二氟甲烷、3,4'-二氨基二苯基二氟甲烷、4,4'-二氨基二苯基二氟甲烷、3,3'-二氨基二苯砷、3,4'-二氨基二苯砷、4,4'-二氨基二苯砷、3,3'-二氨基二苯硫、3,4'-二氨基二苯硫、4,4'-二氨基二苯硫、3,3'-二氨基二苯酮、3,4'-二氨基二苯酮、4,4'-二氨基二苯酮、2,2-双(3-氨基苯基)丙烷、2,2'-(3,4'-二氨基二苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(3-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-(3,4'-二氨基二苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、3,3'-(1,4-亚苯基双(1-甲基亚乙基)双苯胺)、3,4'-(1,4-亚苯基双(1-甲基亚乙基)双苯胺)、4,4'-(1,4-亚苯基双(1-甲基亚乙基)双苯胺)、2,2-双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)六氟丙烷、双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)硫化物、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)硫化物、双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砷、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砷、3,5-二氨基安息香酸等芳香族二胺、1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷、1,2-二氨基环己烷、以下述通式(3)



(式中, R_1 和 R_2 表示碳原子数 1~30 的二价烃基, 各自可以相同, 也可

以不同， R_3 和 R_4 表示一价的烃基，各自可以相同，也可以不同， m 是大于或等于 1 的整数）表示的二氨基聚硅氧烷、1,3-双（氨甲基）环己烷、サン テケノケミカル株式会社制ジェフアミン D-230、D-400、D-2000、D-4000、ED-600、ED-900、ED-2001、EDR-148 等聚氧化烯基二胺等脂族二胺等，也可以使用它们中的 1 种或者并用 2 种或 2 种以上。上述羧酸聚酰亚胺树脂的 T_g ，优选为 0~200℃，重均分子量优选为 1 万~20 万。

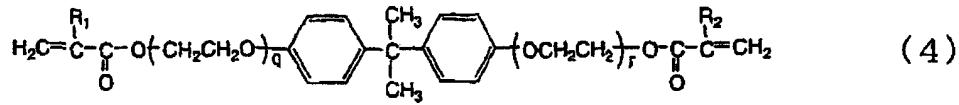
（其他的成分）

因具有以上所述的成分，所以能够得到特性优良的粘合薄片，为进一步使特性最佳化，或者根据所应用的半导体封装的结构等，可以使用像以下所示的其他成分。

（放射线聚合性成分）

为了提高对放射线照射的聚合敏感度，可以含有放射线聚合性成分，作为构成在本发明的粘合薄片中所使用的压敏粘合剂层的成分。作为放射线聚合性成分，没有特别的限制，例如，可以使用丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸戊烯酯、丙烯酸四氢糠基酯、甲基丙烯酸四氢糠基酯、二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸四甘醇酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、苯乙烯、二乙烯基苯、4-乙烯基甲苯、4-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、1,3-丙烯酰氧基-2-羟基丙烷、1,2-异丁烯酰氧基-2-羟基丙烷、亚甲基双丙烯酰胺、

N, N-二甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、三(β-羟乙基)异氰酸酯的三丙烯酸酯、以下述通式(4)

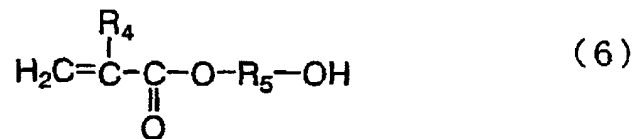


(式中, R_1 和 R_2 表示氢或者甲基, q 和 r 是大于或等于 1 的整数) 表示的化合物、二醇类、以及以通式(5)



(式中, n 是 0~1 的整数, R_3 是碳原子数 1~30 的 2 价或 3 价的有机基团)

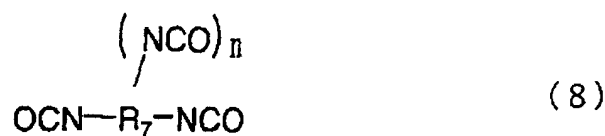
表示的异氰酸酯化合物, 以及由以通式(6)



(式中, R_4 是氢或者甲基, R_5 是亚乙基或者亚丙基) 表示的化合物构成的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯或者氨基甲酸乙酯甲基丙烯酸酯、以通式(7)

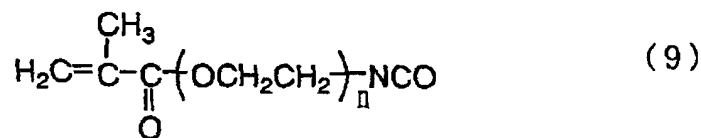


(式中, R_6 表示碳原子数 2~30 的 2 价有机基团) 表示的二胺, 及以通式(8)



(式中, n 是 0~1 的整数, R₇ 是碳原子数 1~30 的 2 价或者 3 价的有机基团)

表示的异氰酸酯化合物, 以及由以通式 (9)



(式中, n 是 0~1 的整数)

表示的化合物构成的尿素甲基丙烯酸酯、在含有官能基的乙烯共聚物中具有至少一个乙烯性不饱和基与环氧乙烷环、异氰酸酯基、羟基、羧基等的 1 个官能基的化合物进行加成反应而得到的侧链上具有乙烯性不饱和基的放射线聚合性共聚等。这些放射线聚合化合物可以单独使用或者组合 2 种或 2 种以上使用。

另外, 使用像通过放射线照射而产生促进上述环氧树脂的固化的碱基那样的化合物, 也能够具有放射线聚合性。

(固化促进剂)

另外, 在形成本发明的粘合薄片的压敏粘合剂层中还可以添加固化促进剂。对于固化促进剂来说, 没有特别的限制, 可以使用咪唑类、双氰胺衍生物、二羧酸二酰肼、三苯基膦、四苯基磷、四苯基硼酸盐、2-乙基-4-甲基咪唑四苯基硼酸盐、1,8-叠氮二环(5,4,0)十一碳烯-7-四苯基硼酸盐等。它们可以单独使用, 或者可以组合 2 种或 2 种以上使用。

固化促进剂的添加量, 相对 100 重量份数的热聚合性成分, 优选为 0.1~5 重量份数, 更优选为 0.2~3 重量份数。如果添加量在该范围内, 则能够兼具固化性和保存稳定性。如果添加量不到 0.1 重量份数, 就存在固化性劣化的倾向, 如果超过 5 重量份数, 就存在保存稳定性降低的倾向。

另外, 在形成本发明的粘合薄片的压敏粘合剂层中也可以添加用于引发放射线聚合性化合物聚合的、通过活性光的照射而生成游离自由基

的光聚合引发剂。作为这样的光聚合引发剂，例如可以使用二苯甲酮、N，N′-四甲基-4，4′-二氨基二苯甲酮（米蚩酮）、N，N′-四乙基-4，4′-二氨基二苯甲酮、4-甲氧基-4′-二甲氨基二苯甲酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-（4-吗啉代苯基）丁酮-1、2，2-二甲氧基-1，2-二苯基乙烷-1-酮、1-羟基-环己基-苯基酮、2-甲基-1-（4-（甲硫基）苯基）-2-吗啉代丙酮-1，2，4-二乙硫基咕吨酮、2-乙基蒽醌、菲醌等芳香族酮，安息香甲醚、安息香乙醚、安息香苯醚等安息香醚，甲基安息香、乙基安息香等安息香，苄基二甲基酮缩醇等苄基衍生物，2-（邻氯苯基）-4，5-二苯基咪唑二聚体、2-（邻氯苯基）-4，5-二（间甲氧苯基）咪唑二聚体、2-（邻氟苯基）-4，5-二苯基咪唑二聚体、2-（邻甲氧苯基）-4，5-二苯基咪唑二聚体、2-（对甲氧苯基）-4，5-二苯基咪唑二聚体、2，4-二（对甲氧苯基）-5-苯基咪唑二聚体、2-（2，4-二甲氧苯基）-4，5-二苯基咪唑二聚体等的2，4，5-三芳基咪唑二聚体，9-苯基吡啶、1，7-双（9，9′-吡啶基）庚烷等的吡啶衍生物等，它们可以单独使用，或者可以组合2种或2种以上使用。对于上述光聚合引发剂的使用量，没有特别的限制，但相对100重量份数的放射线聚合性化合物，最好是0.01~30重量份数。

另外，在形成本发明的粘合薄片的压敏粘合剂层中，为了提高其操作性、提高导热性、调整熔融粘度和赋予触变性等，也可以添加填料。作为填料，没有特别的限制，例如可举出氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、硅酸钙、硅酸镁、氧化钙、氧化镁、氧化铝、氮化铝、硼酸铝晶须、氮化硼、结晶性二氧化硅、非结晶性二氧化硅等，对填料的形状没有特别的限制。这些填料可以单独使用，或者可以组合2种或2种以上使用。

其中，为了提高导热性，特别优先选择氧化铝、氮化铝、氮化硼、结晶性二氧化硅、非结晶性二氧化硅等。另外，为了熔融粘度的调整或赋予触变性的目的，优先选择氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、

硅酸钙、硅酸镁、氧化钙、氧化镁、结晶性二氧化硅、非结晶性二氧化硅等。

填料的使用量，相对 100 重量份数的压敏粘合剂层，优选为 1~20 重量份数。如果不到 1 重量份数，就存在得不到添加效果的倾向，如果超过 20 重量份数，就存在引起粘合剂层的储能模量上升、粘合性降低、由空隙残存引起的电特性降低等问题的倾向。

另外，为了使不同种材料间的界面结合良好，在形成本发明的粘合薄片的压敏粘合剂层中也可以添加各种偶联剂。作为偶联剂，例如可举出硅烷系、钛系、铝系等，尤其在效果高这点上，以硅烷系偶联剂为佳。

作为上述硅烷系偶联剂，没有特别的限制，例如可以使用乙烯基三氯硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、β-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-β(氨乙基)γ-氨丙基三甲氧基硅烷、N-β(氨乙基)γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-氨丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-γ-氨丙基三甲氧基硅烷、γ-巯丙基三甲氧基硅烷、γ-巯丙基三乙氧基硅烷、3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷、3-脲丙基三乙氧基硅烷、3-脲丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基-三(2-甲氧基-乙氧基)硅烷、N-甲基-3-氨丙基三甲氧基硅烷、三氨丙基三甲氧基硅烷、3-4,5-二氢化咪唑-1-基-丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-巯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基二甲氧基硅烷、3-氰丙基三乙氧基硅烷、六甲基二硅氨烷、N,O-双(三甲基甲硅烷基)乙酰胺、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三氯硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、戊基三氯硅烷、辛基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、甲基三(异丁烯酰氧基氧乙氧基)硅烷、甲基三(缩水甘油基氧基)硅烷、N-β(N

—乙烯基苄氨基乙基)— γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、十八烷基二甲基[3—(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氯化铵、 γ -氯丙基甲基二氯硅烷、 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氯丙基甲基二乙氧基硅烷、三甲氧基甲硅烷基异氰酸酯、二甲氧基甲硅烷基异氰酸酯、甲基甲硅烷基三异氰酸酯、乙烯基甲硅烷基三异氰酸酯、苯基甲硅烷基三异氰酸酯、四异氰酸酯硅烷、乙氧基硅烷异氰酸酯等，可以单独使用或者可以组合2种或2种以上使用。

另外，作为钛系偶联剂，例如可以使用异丙基三辛基钛酸酯、异丙基二甲基丙烯酸异硬脂酰钛酸酯、异丙基三个十二烷基苯磺酰钛酸酯、异丙基异硬脂酰二丙烯酸钛酸酯、异丙基三(二辛基磷酸酯)钛酸酯、异丙基三枯烯基苯基钛酸酯、异丙基三(二辛基焦磷酸酯)钛酸酯、异丙基三(正氨基乙基)钛酸酯、四异丙基双(二辛基亚磷酸酯)钛酸酯、四辛基双(二个十三烷基亚磷酸酯)钛酸酯、四(2,2-二烯丙基氧基甲基-1-丁基)双(二个十三烷基)亚磷酸酯钛酸酯、二枯烯基苯氧基乙酸酯钛酸酯、双(二辛基焦磷酸酯)氧乙酸酯钛酸酯、钛酸四异丙酯、钛酸四正丁酯、钛酸丁酯二聚体、四(2-乙己基)钛酸酯、乙酰丙酮酸钛、聚乙酰丙酮酸钛、钛辛烯羟基乙酸、钛乳酸铵盐、乳酸钛、钛乳酸乙酯、チタンチリエタノルアミネート、聚羟基硬脂酸钛、正钛酸四甲酯、正钛酸四乙酯、正钛酸四丙酯、正钛酸四异丁酯、硬脂酰钛酸酯、钛酸羟甲苯酯单体、钛酸羟甲苯酯聚合物、二异丙氧基—双(2,4-戊二酮酸酯)钛(IV)、二异丙基—双—三乙醇氨基钛酸酯、辛烯乙二醇钛酸酯、四正丁氧基钛聚合物、三正丁氧基钛—硬脂酸酯聚合物、三正丁氧基钛—硬脂酸酯等，可以单独使用或者可以组合2种或2种以上使用。

作为铝系偶联剂，例如可以使用乙酰乙酸乙酯铝二异丙酸酯、铝三(乙酰乙酸乙酯)、烷基乙酰乙酸酯铝二异丙酸酯、铝—乙酰乙酸酯双(乙酰乙酸乙酯)、铝三(乙酰乙酸酯)、铝—异丙氧基—油氧基乙酰乙酸乙酯、铝—二正丁氧基—乙酰乙酸乙酯、铝—二异丙氧基—乙酰乙酸乙酯等铝螯合化合物，异丙酸铝、一叔丁氧基二异丙酸铝、叔丁酸铝、

力，从而在取出时具有不损伤各元件的低粘合力的这样相反要求的粘合薄片。因此，具有用一片薄膜就能够完成切割和小片结合的各过程这样的作用、效果。另外，本发明的粘合薄片，具有在半导体元件搭载用支持构件上封装热膨胀系数差大的半导体元件时所要求的耐热性和耐湿性。

为了进一步谋求达到具有这样的作用、效果的本发明粘合薄片的最佳化，本发明人从特性或化学的观点进行研究的结果发现，如以下所说明的，通过对规定的参数进行特殊限定，则不管在粘合薄片中原料如何，都得到更好的上述作用效果。

即，本发明是关于具有规定参数的粘合薄片。

首先，以容易理解本发明为目的，对本发明中的参数的意义进行说明。本发明中的流动量、熔融粘度和储能模量的各自测定对象，看作是压敏粘合剂层。

在本发明中的流动量是流动性的指标，例如，是将粘合薄片切割成 $10\times 20\text{mm}$ 的大小，放置在载片上，在 160°C ，以 0.8MPa 加压18秒，用光学显微镜测定从初期的大小在周围溢出的长度而得到的值。

在本发明中的粘合强度，只要不特别说明是表示上述压敏粘合剂层和上述底材层界面的 90° 剥离强度。该粘合强度，例如，是将上述粘合薄片在室温下或者一边加热一边压接在待切割的半导体晶片的里面而粘附后，仅对底材层以拉伸角度 90° 、拉伸速度 $50\text{mm}/\text{min}$ 进行拉伸时的剥离的剥离力进行测定而得到的值。

在本发明中的熔融粘度，是薄膜流动性的指标，例如是使用平行平板塑性计法进行测定，通过计算而得到的值。熔融粘度，例如是将8片粘合薄片层压，制作厚约 $400\mu\text{m}$ 的薄膜，将其冲裁成直径 11.3mm 的圆形，作为试样，在 160°C ，用载荷 2.5kgf 加压5秒，从加压前后的试样的厚度，用后述的式1计算出的。

在本发明中的粘着强度，是压敏粘合剂层的压敏粘合性的指标，例如是使用RHESCA公司制タッキング试验机，按照JISZ0237-1991中记

载的方法进行剥离，在速度 10mm/s、接触载荷 100gf/cm²、接触时间 1 秒的条件下，在测定温度 25℃测定而得到的值。

在本发明中的 $\tan\delta$ （介质损耗角正切），是损失弹性模量/储能模量，属能量逸散项，即是在该温度的流动性的指标，例如是使用动态粘弹性装置，按照升温速度 5℃/min、拉伸方式、频率 10Hz 的条件进行测定的值。

在本发明中的储能模量，是薄膜的硬度（软度）的指标，例如是使用动态粘弹性装置，以升温速度 5℃/min、拉伸方式、频率 10Hz 的条件进行测定而得到的值。

以上，关于本发明中使用的参数作了概述，但更具体的测定方法将在以后的实施例栏中作适当详细的说明。

下面，举出几个本发明的最佳实施方式，并同时说明参数的临界值的意义。但本发明不限于以下的方式。

（第 1 方式）

作为本发明的一种方式，可举出具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片，上述压敏粘合剂层是（A1）放射线照射前的上述压敏粘合剂层和上述底材层界面的粘合强度为大于或等于 200mN/cm、而且（B1）在放射线照射前的 160℃时的流动量为 100~10000 μ m 的粘合薄片。

（第 2 方式）

作为本发明的另一种方式，可举出具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片，上述压敏粘合剂层是（A1）放射线照射前的上述压敏粘合剂层和上述底材层界面的粘合强度为大于或等于 200mN/cm、而且（B2）在放射线照射前的 160℃时的熔融粘度为 50~100000Pa·s 的粘合薄片。

在作为本发明的一种方式方式的粘合薄片，上述压敏粘合剂层的流动量，在放射线照射前是 100~10000 μ m，优选是 100~6000 μ m，更优选是 200~4000 μ m，最优选是 500~4000 μ m。如果流动量不到 100 μ m，就有

在待切割的半导体晶片上不能充分地粘合上述粘合薄片的可能性，如果超过 10000 μm ，就有操作性等作业性降低的可能性。

另外，在作为本发明的一种方式粘合薄片，上述压敏粘合剂层的放射线照射前后的流动量之比（照射后流动量/照射前流动量）优选是大于或等于 0.1，更优选是大于或等于 0.15，进一步优选是大于或等于 0.2。如果该值不到 0.1，这在半导体元件和支持体的接合过程中，就有半导体元件不能充分地接合的可能性。上述流动量比的最大值虽没有特别的限制，但通常所取的最大值是 1.0。

在作为本发明的一种方式粘合薄片，放射线照射前（切割时）的上述粘合强度，从切割时为了使半导体元件不致飞散这点上考虑，优选是大于或等于 200mN/cm，更优选是大于或等于 250mN/cm，进一步优选是大于或等于 300mN/cm，最优选是大于或等于 350mN/cm。因为粘合强度高能够防止半导体元件的飞散，所以对上限没有特别的限制，但从能够以容易得到的材料、和适宜的制造工艺制造上考虑，通常是小于或等于 25000mN/cm，小于或等于 10000mN/cm 的材料比较容易制造。

另外，在作为本发明的一种方式粘合薄片，由放射线照射前后的压敏粘合剂层/底材层界面的上述 90°剥离剥离力得到的粘合强度比（照射后粘合强度/照射前粘合强度）是小于或等于 0.5，优选是小于或等于 0.4，最优选是小于或等于 0.3。如果该值大于 0.5，则在取出时就存在损伤各元件的倾向。另一方面，对上述粘合强度比（照射后粘合强度/照射前粘合强度）的下限没有特别的限制，但例如从作业性的观点出发，最好是大于或等于 0.0001。

另外，在作为本发明的一种方式粘合薄片，由放射线照射前后的压敏粘合剂层/底材层界面的上述 90°剥离剥离力得到的粘合强度差（照射前粘合强度－照射后粘合强度）是大于或等于 100mN/cm，较优选是大于或等于 150mN/cm，更优选是大于或等于 200mN/cm，最优选是大于或等于 250mN/cm。如果该值不到 100mN/cm，在取出时就存在损伤各元件的倾向。

作为本发明的一种方式的一种方式的粘合薄片，通过使上述压敏粘合剂层的放射线照射前的 160°C 时的流动量达到 $100\sim 10000\mu\text{m}$ ，使放射线照射前的 90° 剥离的剥离力大于或等于 200mN/cm ，使由放射线照射前后的压敏粘合剂层/底材层界面的上述 90° 剥离剥离力得到的粘合强度差（照射前粘合强度－照射后粘合强度）是大于或等于 100mN/cm ，尽管在低温下也能够待切割的半导体晶片上压接上述粘合薄片，能够满足在切割时具有半导体元件不发生飞散的足够粘合力、而在取出时具有不损伤各元件的低粘合力这样的相反特性，因此在工艺成本上变得非常有利的同时，由于放射线照射前后的流动量比（照射后流动量－照射前流动量）达到大于或等于 0.1，因此在半导体元件和支持构件的接合过程中作为接合可靠性优良的粘合薄片发挥作用。

另外，本发明的粘合薄片，上述压敏粘合剂层的放射线照射前的 160°C 时的熔融粘度是 $50\sim 100000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，优选是 $50\sim 10000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，进一步优选是 $50\sim 1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。如果熔融粘度不到 $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，就存在在待切割的半导体晶片上不能充分地粘合上述粘合薄片的可能性，如果超过 $100000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，就有操作性等作业性降低的可能性。

另外，在作为本发明的一种方式的一种方式的粘合薄片，上述压敏粘合剂层的放射线照射前后的熔融粘度比（照射后熔融粘度/照射前熔融粘度）是小于或等于 100，更优选是小于或等于 95，进一步优选是小于或等于 90。如果该值超过 100，在半导体元件和支持构件的接合过程中，就存在半导体元件不能充分地结合的可能性。

另外，作为本发明的一种方式的一种方式的粘合薄片，上述压敏粘合剂层的放射线照射前的 160°C 时的熔融粘度是 $50\sim 100000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，使放射线照射前的上述 90° 剥离的剥离力是大于或等于 200mN/cm ，再使由放射线照射前后的压敏粘合剂层/底材层界面的上述 90° 剥离得到的剥离力是大于或等于 100mN/cm ，由此尽管在低温也能够待切割的半导体晶片上压接上述粘合薄片，能够满足在切割时具有半导体元件不飞散的足够粘合力、而在取出时具有不损伤各元件的低粘合力的这样相反特性，因此在工艺成

本上变得非常有利的同时，由于使放射线照射前后的熔融粘度比（照射后熔融粘度/照射前熔融粘度）达到大于或等于 100，因此在半导体元件和支持体部件的接合过程中作为接合可靠性优良的粘合薄片发挥作用。

（第 3 方式）

另外，作为本发明的一种方式，可举出具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片，上述压敏粘合剂层是（A2）放射线照射前的上述压敏粘合剂层由 $\varnothing 5.1\text{mm}$ 探针测定的 25°C 时的粘合强度为大于或等于 0.5N 、而且（B1）放射线照射前的 160°C 时的流动量为 $100\sim 10000\mu\text{m}$ 的粘合薄片。

（第 4 方式）

另外，作为本发明的一种方式，是具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片，可举出上述压敏粘合剂层是（A2）放射线照射前的上述压敏粘合剂层由 $\varnothing 5.1\text{mm}$ 探针测定的 25°C 时的粘合强度为大于或等于 0.5N 、而且（B2）放射线照射前的 160°C 时的熔融粘度为 $50\sim 100000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的粘合薄片。

作为本发明的一种方式方式的粘合薄片，上述压敏粘合剂层的放射线照射前的由 $\varnothing 5.1\text{mm}$ 探针测定的 25°C 时的粘合强度是大于或等于 0.5N ，优选是大于或等于 0.6N ，更优选是大于或等于 0.7N ，最优选是大于或等于 0.8N 。如果该值不到 0.5N ，在切割时就有半导体元件飞散的可能性。

另外，作为本发明的一种方式方式的粘合薄片，上述压敏粘合剂层的放射线照射前后由 $\varnothing 5.1\text{mm}$ 探针测定的 25°C 时的粘着强度差（照射后粘着强度－照射前粘着强度）是大于或等于 0.1N ，优选是大于或等于 0.15N ，更优选是大于或等于 0.2N 。如果该值不到 0.1N ，在取出时就存在损伤各元件的倾向。

在上述第 4 方式的情况下，在半导体元件和支持构件的接合过程中，从半导体元件能够较好地结合的观点出发，在上述粘合薄片中，放射线照射前后的流动量比（照射后流动量/照射前流动量）优选是大于或等于

0.1N，并且，放射线照射前后的熔融粘度比（照射后熔融粘度/照射前熔融粘度）优选是小于或等于 100。

作为本发明的一种方式方式的粘合薄片，使上述压敏粘合剂层的放射线照射前的 160℃时的流动量达到 100~10000 μm ，使上述压敏粘合剂层的放射线照射前由 $\varnothing 5.1\text{mm}$ 探针测定的 25℃时的粘着强度是大于或等于 0.5N，使上述压敏粘合剂层的放射线照射前后由 $\varnothing 5.1\text{mm}$ 探针测定的 25℃时的粘着强度差（照射后粘着强度-照射前粘着强度）是大于或等于 0.1N，由此尽管在低温也可以在待切割的半导体晶片上压接上述粘合薄片，能够满足在切割时具有半导体元件不飞散的足够粘合力、而在取出时具有不损伤各元件的低粘合力的这样相反的特性，因此在工艺成本上变得非常有利的同时，由于放射线照射前后的流动量比（照射后流动量/照射前流动量）是大于或等于 0.1，因此在半导体元件和支持体部件的接合过程中作为接合可靠性优良的粘合薄片发挥作用。

另外，作为本发明的一种方式方式的粘合薄片，使上述压敏粘合剂层的放射线照射前的 160℃时的熔融粘度是 50~100000Pa·s，使上述压敏粘合剂层的放射线照射前的由 $\varnothing 5.1\text{mm}$ 探针测定的 25℃时的粘着强度是大于或等于 0.5N，使上述压敏粘合剂层的放射线照射前后的由 $\varnothing 5.1\text{mm}$ 探针测定的 25℃时的粘着强度差（照射后粘着强度-照射前粘着强度）是大于或等于 0.1N，由此尽管在低温也能够在待切割的半导体晶片上压接上述粘合薄片，能够满足在切割时具有半导体元件不飞散的足够粘合力、而在取出时具有不损伤各元件的低粘合力的这样相反特性，因此在工艺成本上变得非常有利的同时，由于放射线照射前后的熔融粘度比（照射后熔融粘度/照射前熔融粘度）是小于或等于 100，因此在半导体元件和支持体部件的接合过程中作为接合可靠性优良的粘合薄片发挥作用。

另外，在以上所述的第 1~第 4 方式中，为了在取出时不损伤各元件，放射线照射后的上述粘合强度最好是小于或等于 100mN/cm。但是，在比较厚的半导体晶片上进行粘合时，即使是 100mN/cm 以上也不介意。所谓小于或等于 100mN/cm，是指如果是其以下，则可举出作为无论是怎样

厚的半导体晶片（例如像厚 20 μm 那样的极薄半导体晶片）都能够适用的值。

作为将压敏粘合剂层的上述放射线照射前的粘合强度和粘着强度调节在所要求的范围的方法，可利用使压敏结合剂层的室温时的流动性上升，则粘合强度和粘着强度有也上升的倾向，而使流动性降低，则粘合强度和粘着强度有也降低的倾向。例如，在使流动性上升的场合，有增塑剂的含量增加、赋予粘合材的含量增加等方法。相反在使流动性降低的场合，可以减少上述化合物的含量。作为上述增塑剂，例如可举出单官能的丙烯酸单体、单官能环氧树脂、液状环氧树脂、丙烯酸系树脂、环氧系的所谓稀释剂等。

另外，作为提高压敏粘合剂层的上述放射线照射前的流动量的方法或者降低上述放射线照射前熔融粘度的方法，例如，可举出添加稀释剂、使用 T_g 更低的热塑性树脂、使用 T_g 更低的环氧树脂和固化剂等方法。更具体地说，在使用聚酰亚胺的作为热塑性树脂场合，选择酸单体和二胺单体以减小聚酰亚胺的酰亚胺基浓度，如果合成聚酰亚胺，就可得到 T_g 比较低的聚酰亚胺。另外，在使用丙烯酸橡胶的场合，或是通过增加丙烯酸橡胶侧链的烷基的碳数，或是通过提高主链的弯曲性，都可能降低 T_g 。

（第 5 方式）

另外，作为本发明的一种方式，可举出具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片，上述压敏粘合剂层是（C1）放射线照射前后的压敏粘合剂层/底材层界面的粘合强度差（放射线照射前的粘合强度－放射线照射后的粘合强度）为大于或等于 100mN/cm、而且（D1）放射线照射前的 120 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 为大于或等于 0.1、放射线照射后的 180 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 为大于或等于 0.1 的粘合薄片。

（第 6 方式）

另外，作为本发明的一种方式，是具备压敏粘合剂层和底材层、通

过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片，上述压敏粘合剂层是（C1）放射线照射前后的压敏粘合剂层/底材层界面的粘合强度差（放射线照射前的粘合强度—放射线照射后的粘合强度）为大于或等于 100mN/cm、而且（D2）放射线照射前的 120℃时的储能模量为小于或等于 10MPa、放射线照射后的 180℃时的储能模量为小于或等于 100MPa 的粘合薄片。

在上述第 5 和第 6 的方式中,从能够控制压敏粘合剂层的流动性的观点出发,使用具有特性（D1）的粘合薄片,在半导体晶片上层压粘合薄片时具有足够的压敏粘合力,从粘合了半导体元件时在低于或等于 20℃的温度具有足够的粘合性的观点出发,使用具有特性（D2）的粘合薄片。另外,在上述粘合薄片,从在切割时和取出时兼具良好的作业性的观点出发,放射线照射前后的压敏粘合剂层/底材层界面的粘合强度比（放射线照射后的粘合强度/放射线照射前的粘合强度）最好是小于或等于 0.5。并且,在上述粘合薄片,从在切割时和取出时兼具良好的作业性的观点出发,最好压敏粘合剂层和底材层的界面上的放射线照射前的粘合强度低于或等于 200mN/cm,放射线照射后的粘合强度小于或等于 100mN/cm。

在作为本发明的一种方式粘合薄片,在放射线照射前的压敏粘合剂层的 120℃时的 $\tan\delta$ 优选是大于或等于 0.1,更优选是大于或等于 0.3。另外,放射线照射后的压敏粘合剂层的 180℃时的 $\tan\delta$ 优选是大于或等于 0.1。如果各自的 $\tan\delta$ 不到 0.1,则在前者时,在室温~150℃的任何温度下通过上述压敏粘合剂层在半导体晶片上层压粘合薄片时,不能确保对半导体晶片有足够的粘合力,另外,在后者时,在通过压敏粘合剂层在支持体部件上粘合半导体元件时,在低于或等于 200℃的温度下不能确保足够的粘合性。像这样,通过规定 $\tan\delta$,就能够使某温度下的压敏粘合剂层的流动性进行精度良好的数值化,从而能够控制向半导体晶片的层压和此后的小片结合时所必要的压敏粘合剂层的流动性。

另外,在上述粘合薄片,在压敏粘合剂层和底材层的界面上的放射线照射前的粘合强度是大于或等于 200mN/cm,优选是大于或等于

250mN/cm, 更优选是大于或等于 300mN/cm。如果该值不到 200mN/cm, 在切割时就有半导体元件飞散的可能性。另一方面, 放射线照射后的上述粘合强度最好是小于或等于 100mN/cm, 如果该值大于 100mN/cm, 在取出时就存在损伤各元件的倾向。

进而, 在上述粘合薄片, 对于放射线照射前后的压敏粘合剂层/底材层界面的粘合强度差和粘合强度比, 与第 1 至第 4 方式中所述的相同的值, 可以以同样的理由应用。

另外, 在作为本发明的一种方式方式的粘合薄片, 压敏粘合剂层的放射线照射前的 120°C 时的储能模量是小于或等于 10PMa, 更优选是小于或等于 5PMa, 进一步优选是小于或等于 2PMa, 放射线照射后的 180°C 时的储能模量是小于或等于 100PMa, 更优选是小于或等于 50PMa, 进一步优选是小于或等于 10PMa。在前者时, 如果储能模量大于 10PMa, 则在室温~150°C 的任何温度下通过上述压敏粘合剂层在半导体晶片上层压粘合薄片时, 就不能确保对半导体晶片有足够的粘合力。另外, 在后者时, 如果储能模量大于 100PMa, 则在通过压敏粘合剂层在支持构件上粘合半导体元件时, 在低于或等于 200°C 的温度下就不能确保足够的粘合性。

(第 7 方式)

另外, 作为本发明的一种方式, 可举出具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片, 上述压敏粘合剂层是 (C2) 放射线照射前后的压敏粘合剂层的 25°C 时的粘着强度差 (放射线照射前的 25°C 时的粘着强度 - 放射线照射后的 25°C 时的粘着强度) 是大于或等于 0.1N/Ø5.1mm 探针、而且 (D1) 放射线照射前的 120°C 时的 $\tan\delta$ 是大于或等于 0.1, 放射线照射后的 180°C 时的 $\tan\delta$ 是大于或等于 0.1 的粘合薄片。

(第 8 方式)

另外, 在本发明的一种方式中, 可举出具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的

粘合薄片，上述压敏粘合剂层是（C2）放射线照射前后的压敏粘合剂层的 25℃时的粘着强度差（放射线照射前的 25℃时的粘着强度—放射线照射后的 25℃时的粘着强度）是大于或等于 0.1N/Ø5.1mm 探针、而且（D2）放射线照射前的 120℃时的储能模量是小于或等于 10MPa，放射线照射后的 180℃时的储能模量是小于或等于 100MPa 的粘合薄片。

在上述第 7 和第 8 方式中，从能够控制压敏粘合剂层的流动性的观点出发，使用具有特性（D1）的粘合薄片，从将粘合薄片层压在半导体晶片时具有足够的压敏粘合力、粘合半导体元件时在低于或等于 20℃的温度具有足够的粘合力的观点出发，使用具有特性（D2）的粘合薄片。另外，在上述粘合薄片，从在切割时和取出时兼具更良好的作业性的观点出发，在上述粘合薄片，最好是压敏粘合剂层和底材层的界面上的放射线照射前的粘合强度大于或等于 200mN/cm，放射线照射后的上述粘合强度小于或等于 100mN/cm。

另外，在上述粘合薄片，放射线照射后的压敏粘合剂层的 25℃时的粘着强度差（放射线照射前的 25℃时的粘着强度—放射线照射前的 25℃时的粘着强度），从可在不损伤各元件的条件下进行取出这点考虑，以大于或等于 0.1N/Ø5.1mm 探针为特征，优选是大于或等于 0.15N/Ø5.1mm 探针，更优选是大于或等于 0.2N/Ø5.1mm 探针。

另外，在上述粘合薄片，放射线照射前的压敏粘合剂层的 25℃时的粘着强度优选是大于或等于 0.5N/Ø5.1mm 探针，放射线照射后的压敏粘合剂层的 25℃时的粘着强度优选是大于或等于 0.4N/Ø5.1mm 探针。如果放射线照射前的压敏粘合剂层的 25℃时的粘着强度不到 0.5N/Ø5.1mm 探针，在切割时就有半导体元件飞散的可能性。另一方面，如果放射线照射后的压敏粘合剂层的 25℃时的粘合强度大于 0.4N/Ø5.1mm 探针，在取出时就存在上述各元件的倾向。

另外，在以上所述的第 5~第 8 方式中，放射线照射前（切割时）的上述粘合强度，从在切割时半导体元件不会飞散这点上，优选是大于或等于 200mN/cm，更优选是大于或等于 250mN/cm，进一步优选是大于或

等于 300mN/cm，最优选是大于或等于 350mN/cm。因为粘合强度高者能够防止半导体元件的飞散，所以对上限没有特别的限制，但从能够以容易得到的材料以适宜的制造方法进行制造的通常是小于或等于 25000mN/cm 的，而小于或等于 10000mN/cm 比较容易制造。另外，为了在取出时不损伤各元件，放射线照射前后的上述粘合强度最好是小于或等于 100mN/cm。但是，在比较厚的半导体晶片上进行粘合的场合，即使是 100mN/cm 以上也不介意。所谓小于或等于 100mN/cm，是指如果是其以下，则可举出作为无论是怎样厚的半导体晶片（例如像厚 20 μ m 那样的极薄半导体晶片）都能够适用的值。

作为使上述（C1）放射线照射前后的粘合强度差增大的方法或者使上述（C2）放射线照射前后的粘着强度差增大的方法，例如在以热塑性树脂、热固性树脂和通过放射线照射而产生碱基的化合物作为必要成分的压敏粘合剂层中，通过增加热固化树脂和产生碱基的化合物的使用比例就能够达到。但是，如果使上述粘合强度差和粘着强度差大，就存在上述放射线照射前后的流动量比和熔融粘度比同时增加的倾向，因此最好在获得平衡的基础上，决定热固化树脂和产生碱基的化合物的使用比例。

作为使上述放射线照射前的 120 $^{\circ}$ C 时的 $\tan\delta$ 和放射线照射后的 180 $^{\circ}$ C 时的 $\tan\delta$ 上升的方法或者使放射线照射前的 120 $^{\circ}$ C 时的储能模量和放射线照射后的储能模量降低的方法，只要使用压敏粘合剂层的流动性上升那样的公知方法就可以。具体地说，例如可举出添加稀释剂、使用 T_g 更低的热塑性树脂或者使用 T_g 低的热固性树脂和固化剂等。作为压敏粘合剂层全体的 T_g ，如果通过选择材料使得在放射线照射前为 120 $^{\circ}$ C 前后、在放射线照射后为 180 $^{\circ}$ C 前后，那么此后就容易进行最佳化。

（第 9 方式）

另外，作为本发明的一种方式，可举出具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片，上述压敏粘合剂层是在未固化或者半固化状态时、在 50 $^{\circ}$ C 下的储能模量是大于或等于 0.1MPa、小于或等于 200MPa，在照射一定量

的放射线后在 50℃下的储能模量是大于或等于照射前的 2 倍，而且在照射一定量的放射线后的 160℃下的流动量是大于或等于 100 μm 、小于或等于 10000 μm 的粘合薄片。

(第 10 方式)

另外，作为本发明的一种方式，可举出具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片，上述压敏粘合剂层在未固化或者半固化状态、在 50℃下的储能模量是大于或等于 0.1MPa、小于或等于 200MPa，在照射一定量的放射线后在 50℃下的储能模量是大于或等于照射前的 2 倍，而且在 160℃下的熔融粘度是大于或等于 50Pa·s、小于或等于 10⁶Pa·s 的粘合薄片。

(第 11 方式)

另外，作为本发明的一种方式，可举出具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片，上述压敏粘合剂层在未固化或者半固化状态、在 50℃下的储能模量是大于或等于 0.1MPa、小于或等于 200MPa，在照射一定量的放射线后在 50℃下的储能模量是大于或等于照射前的 2 倍，而且在 180℃下的储能模量是小于或等于 100MPa 的粘合薄片。

在上述第 9、第 10 和第 11 的方式的粘合薄片，未固化或者半固化状态的粘合薄片的 50℃下的储能模量是 0.1~200MPa 是必要的，优选是 0.5~150MPa，更优选是 1.0~100MPa，特别优选是 2~50MPa。如果储能模量不到 0.1MPa，在切割时，就容易发生半导体元件的破损等，因此是不妥的。如果超过 200MPa，就不能和晶片层压，因此是不妥的，而在 2~50MPa 的范围内，无论从切割性、与晶片的层压性上都是最好的。

另外，照射一定量的放射线后的粘合薄片的 50℃下的储能模量是大于或等于照射前的 2 倍是必要的。若不到 2 倍，则放射线照射后由于半导体元件难以从基材膜上剥离，因此是不妥的。从薄型的半导体元件等可容易地从基材膜上剥离这点考虑，则优选为大于或等于 4 倍，特别优选为大于或等于 10 倍。

在本发明的一种方式的粘合薄片，在未固化或者半固化状态的粘合薄片上照射一定量的放射线后的粘合薄片的 160°C 下的流动量在大于或等于 $100\mu\text{m}$ 、小于或等于 $10000\mu\text{m}$ 的范围是必要的。在流动量不到 $100\mu\text{m}$ 的情况下，在半导体元件的压接时流动性和润湿性不够，粘合性降低，因而是不可取的。另外，在流动量超过 $10000\mu\text{m}$ 的情况下，在半导体元件的压接时由于树脂从半导体元件的端部过剩地流出，覆盖半导体元件的支持构件的电极端子部，引线结合等过程变得困难，另外、由于粘合薄片的膜厚降低，因此粘合性降低，因而是不佳的。

在树脂从半导体元件端部的流出量更小这点上，流动量优选是大于或等于 $100\mu\text{m}$ 、小于或等于 $6000\mu\text{m}$ 的范围。另外，作为半导体元件的支持构件，在使用带电路的带或带电路的基板的情况下，在电路填充性增高、而且在树脂从端部的流出量更小这点上，流动量优选是 $1000\mu\text{m}\sim 4000\mu\text{m}$ 的范围。

在未固化或者半固化状态的粘合薄片的 160°C 下的流动量 A 和在该粘合薄片上照射一定量的放射线后的流动量 B 满足 $B/A \geq 1/10$ 的关系时，即使放射线照射量或条件的偏差达到某种程度，放射线照射后的流动量的偏差也少，因此是较好的。另外，为了使在放射线照射后的流动量的偏差更少，进一步优选 $B/A \geq 1/5$ ，最优选是 $B/A \geq 1/2$ 。

在本发明的一种方式的粘合薄片，在压敏粘合剂层上照射一定量的放射线后的 160°C 下的熔融粘度是 $50\sim 100000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 是必要的。在熔融粘度不到 $50 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时，流动性过大，从端部流出的树脂变多，另外，由于此，为了降低粘合薄片的膜厚，就存在粘合性降低的倾向。另外，在超过 $100000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时，流动性降低，存在粘合性或电路填充性降低的倾向。

另外，在未固化或者半固化状态的粘合薄片上照射一定量的放射线后的 50°C 下的储能模量如果是大于或等于 15MPa ，则这对于从底材薄膜上能够容易地剥离薄型的半导体元件来说是特别优选的。

进而，从低温下能够层压考虑，未固化或者半固化状态的粘合薄片的 100°C 下的储能模量是 $0.0001\sim 2\text{MPa}$ ，从切割容易考虑， 50°C 下的储

能模量是 0.1~200MPa, 从剥离容易考虑, 在放射线照射后 50℃下的储能模量是 15~200MPa, 从流动性高考虑, 180℃下的储能模量优选是小于或等于 100MPa, 另外, 在耐热性好考虑, 在固化后 50℃下的储能模量特别优选是 100~5000MPa。上述未固化或者半固化状态的粘合薄片的 50℃时的储能模量, 进一步从切割作业性优良考虑, 优选是 5~100MPa, 更优选是 7.5~50MPa。

在本发明的一种方式方式的粘合薄片, 在压敏粘合剂层已加热固化的阶段, 储能模量在 25℃优选是 10~2000MPa, 在 260℃优选是 3~50MPa。在 25℃下的储能模量更优选是 20~1900MPa, 特别优选是 50~1800MPa。另外, 在 260℃下的储能模量更优选是 4~50MPa, 特别优选是 5~50MPa。如果储能模量在该范围内, 就保证使由半导体元件和支持构件的热膨胀系数差而产生的热应力缓和的效果, 能够抑制剥离或裂纹的发生, 同时能够控制粘合剂的操作性、粘合剂层的厚度精度, 以及抑制软溶裂纹的发生。

在上述已加热固化阶段的压敏粘合剂层的储能模量可通过例如增加环氧树脂的使用量, 或使用缩水甘油基浓度高的环氧树脂或者羟基浓度高的酚醛树脂等来提高聚合物全体的交联密度而得以增加。如果采用和上述相反的手段, 储能模量值当然也不会降低。

在本发明的一种方式方式的粘合薄片, 通过放射线照射后的粘合薄片的压敏粘合剂层, 粘合了 5mm 方形的半导体元件和支持构件的叠层固化物的 250℃下的粘合强度(剥离强度)优选是大于或等于 3.0N/片。作为半导体元件和支持构件间的剥离方, 大致分为在压敏粘合剂层和支持构件之间发生剥离的界面破坏和压敏粘合剂层破坏而剥离的凝集破坏。为了抑制界面破坏, 或提高压敏粘合剂层的流动性, 或提高放射线照射后的压敏粘合剂层的流动量的技法是有效的, 为了抑制凝集破坏, 选择材料以便压敏粘合剂层的交联密度变高、提高热塑性树脂的分子量、使 260℃时的弹性模量在 0.01~50MPa 的范围等技法是有效的。

如以上所述, 虽然列举几个具体的方式作了说明, 但上述各种特性, 是为得到更优良的粘合薄片的有效特性, 因此通过适当组合上述各种

特性，当然能够得到更为优良的粘合薄片。

（固化度的调整）

作为本发明的一种方式 的粘合薄片，在压敏粘合剂层中含有以热塑性树脂和热固性树脂作为主成分的粘合薄片 的场合，设在上述粘合薄片上照射了放射线时的压敏粘合剂层的由 DSC（差示扫描热量计）测得的发热量为 A，放射线照射前的发热量为 B 时，优选具有 $(B-A)/B=0.1\sim 0.7$ 的构成。

在上述粘合薄片 中，设照射了放射线时的压敏粘合剂层的由 DSC 测得的发热量为 A，放射线照射前的发热量为 B 时，优选是 $(B-A)/B=0.1\sim 0.7$ ，更优选是 $0.2\sim 0.5$ 。为了在放射线照射后的取出时对半导体元件不造成损伤，优选是大于或等于 0.1。另外，在取出后，通过压敏粘合剂层将半导体元件加热结合在支持构件上时，为了确保充分的流动性，最好是大于或等于 0.7。

所谓由上述的 DSC 测得的发热量，如在后述的评价方法栏中所说明，是使用差示扫描热量计（在本说明书中称为“DSC”），以升温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 、测定温度 $20^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的条件进行测定时求出的值。

另外，以在上述压敏粘合剂层中含有通过放射线照射促进热固化树脂的固化反应的光反应性化合物为特征。还以上述光反应性化合物是通过波长 $150\sim 750\text{nm}$ 的放射线照射而产生碱基的化合物为特征。

通过上述的放射线照射而产生碱基的化合物，只要是经放射线照射产生碱基的化合物，就不受特别限制。作为产生的碱基，从反应性、固化速度方面考虑，优选是强碱性化合物。一般来说，作为碱基性的指标，使用的是酸离解常数的对数 pKa 值，优选是水溶液中的 pKa 值是大于或等于 7 的碱基，更优选是大于或等于 9 的碱基。所使用的光碱基产生剂的例子如先前所述。

在上述粘合薄片 中，所使用的热塑性树脂的 Tg 是 $-50\sim 10^{\circ}\text{C}$ ，而且重均分子量是 $100000\sim 1000000$ 。如果 Tg 低于 -50°C ，会丧失作为压敏粘合剂层的自支持性，在操作性上产生问题，如果 Tg 超过 10°C ，粘合时

所需要的温度就变高，都是不可取的。（再者，本发明中的 Tg，如在以后的评价方法的栏中所说明，表示使用 DSC 测定的值。）另外，重均分子量如果在该范围内，形成薄片状或者薄膜状时的强度、可挠曲性和粘着性是适当的，另外，因为流动性适当，所以能够确保配线的良好电路填充性。如果重均分子量在上述的范围以外，会损害形成薄片状或者薄膜状时的上述特性，因此是不可取的。再者，在本发明中，所谓重均分子量，如在以后的评价方法的栏中所说明，表示用凝胶渗透色谱法（在本说明书中也称做“GPC”）进行测定，使用标准聚苯乙烯测量线进行换算的值。

另外，在上述粘合薄片，所使用的热塑性树脂的 Tg 是 10~100℃，而且重均分子量是 5000~20000。关于上述 Tg，更优选是 10~80℃。如果 Tg 低于 10℃，会丧失作为压敏粘合剂层的自支持性，在操作性上产生问题，如果 Tg 超过 100℃，粘合时所需要的温度就变高，都是不可取的。再者，本发明中的 Tg，表示按照 DSC 求出的值。另外，关于上述重均分子量，更优选是 20000~150000，进一步优选是 20000~80000。如果重均分子量在该范围内，形成薄片状或者薄膜状时的强度、可挠曲性和粘着性是适当的，另外，因为流动性适当，所以能够确保配线的良好电路填充性。如果重均分子量在上述的范围以外，会损害形成薄片状或者薄膜状时的上述特性，因此是不可取的。再者，所谓上述的重均分子量，表示用凝胶渗透色谱法进行测定，使用标准聚苯乙烯测量线进行换算的值。

（压敏粘合剂层的化学结构）

为了对具有能够简化作业工序的上述作用、效果的本发明的粘合薄片做进一步的最优化，本发明人从压敏粘合剂层的化学结构的侧面进行研究的结果发现，通过形成具有像以下所说明的特性的压敏粘合剂层，就能够更好地得到上述作用效果。

即，作为本发明的一种方式粘合薄片和构成该粘合薄片的树脂组合物，优选是对放射线照射和加热前不具有交联网状结构的海岛相分离树脂，通过放射线照射而具有由形成交联网状结构的树脂构成的岛相和由放射线照射不形成交联网状结构、但通过加热而形成交联结构的树脂

构成的海相。

为了赋予 B 步骤状态中的粘合性，放射线照射前最好不具有交联网状结构。进而，研究了放射线照射后的分子结构的结果已清楚，在海相形成网状结构的场合，存在流动性降低，粘合性降低的倾向，另外，在岛相未形成网状结构的场合，存在粘合性高而变得不易剥离的倾向。即，对粘合薄片照射了放射线时，在粘合性这点上，优选岛相形成交联网状结构，另一方面，在从底材层容易剥离粘合层这点上，优选海相不形成交联网状结构。

在放射线照射和加热固化后，海相、岛相都具有交联网状结构，在赋予耐热性上是必要的。关于海岛结构，对试样断面进行扫描电子显微镜（SEM）观察，判断分散的部分是岛相，连续的部分是海相。关于放射线照射量和波长，将其调整成能产生上述的效果。

另外，各相的交联网状结构的形成，像以下那样进行断定。即，试料（重量 Xg）在 10gMEK 中、在 25℃浸透 1 小时后，用 200 目的尼龙布去除不溶物。测定其过滤物（溶解成分）通过 170℃下、干燥 1 小时后的重量 Y，从与初期试料的重量比 $Y/X \times 100(\%)$ ，测定出溶解成分比率（%）。在溶解成分比率不到 80% 时，从形成网状结构、形成不溶的部分，断定海相形成交联网状结构。另外，在溶解成分比率是大于或等于 80% 时，过滤物的以 5mm 厚的网眼的可见光透过率是大于或等于 80%，断定海相、岛相都具有交联网状结构。过滤物的以 5mm 厚的网眼的可见光透过率不到 80%，断定海相具有交联网状结构，但岛相不具有交联网状结构。

通过放射线照射，作为形成具有上述的特性的海岛结构的树脂组合，例如可举出在初期高分子量成分与相溶的低分子量热固化成分的组合，其中，从耐热性、粘合性优良考虑，优选是含缩水甘油基的（甲基）丙烯酸共聚物和环氧树脂的组合。

由放射线照射前后的压敏粘合剂层/底材层界面的上述 90°剥离剥离力得到的粘合强度比（照射后的粘合强度/照射前的粘合强度）是小于或等于 0.5，更优选是小于或等于 0.4，最优选是小于或等于 0.3。如果该值

大于 0.5，在取出时就存在损伤各元件的倾向。另一方面，上述粘合强度比（照射后的粘合强度/照射前的粘合强度）的下限没有特别的限制，但例如从作业性的观点出发，优选是大于或等于 0.0001。再有，切割时（放射线照射前）的上述压敏粘合剂层和上述底材层界面的粘合力，可以在待切割的半导体晶片上在室温或者一边加热一边压接而粘附上述粘合薄片后，仅对底材层以拉伸角度 90°、拉伸速度 50mm/min 拉伸时的剥离剥离力来测定。

另外，在上述粘合薄片，由放射线照射前后的压敏粘合剂层/底材层界面的上述 90°剥离剥离力得到的粘合强度差（照射前粘合强度－照射后粘合强度）是大于或等于 100mN/cm，较优选是大于或等于 150mN/cm，进一步优选是大于或等于 200mN/cm，最优选是大于或等于 250mN/cm。如果该值不到 100mN/cm，在取出时就存在损伤各元件的倾向。

在未固化或者半固化状态的粘合薄片上照射一定量的放射线后的粘合薄片的 160℃时的流动量优选在大于或等于 100 μ m、10000 μ m 的范围。

<制造方法>

本发明的粘合薄片可通过将形成粘合薄片的组合物溶解或分散在溶剂中形成清漆、在底材薄膜上涂布、加热除去溶剂而得到。

本发明的粘合薄片是在切割过程终了后，对粘合薄片照射具有 150～750nm 的波长范围的活性光线，使具有放射线聚合性的粘合薄片聚合固化，降低粘合薄片和底材界面的粘合力，使半导体元件的取出成为可能的粘合薄片。

另外，作为用于上述的清漆化的溶剂，没有特别的限制，但如果考虑薄膜制作时的挥发性等，例如最好使用甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、甲乙酮、丙酮、甲基异丙基酮、甲苯、二甲苯等沸点较低的溶剂。另外，以提高涂膜性等为目的，例如也可以使用二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、环己酮等沸点较高的溶剂。这些溶剂可以单独使用，或者也可以组合 2 种或 2 种以上使用。

对于在添加无机填料时的清漆制造来说，考虑无机填料的分散性，

最好使用混砂机、3 辊机、球磨机和珠粒磨机等，另外，也可以将它们组合使用。另外，预先将无机填料和低分子量的原料混合后，通过配合高分子量的原料，也能够缩短混合的时间。另外，形成清漆后，通过真空脱气等也能够去除清漆中的气泡。

作为向底材薄膜涂布清漆的方法，可使用公知的方法，例如可举出刮刀涂布法、辊涂布法、喷涂法、雕刻滚筒涂布法、绕线棒刮涂法、幕涂布法等。

对粘合薄片的厚度没有特别的限制，但压敏粘合剂层、底材层优选都是 5~250 μm 。如果比 5 μm 薄，就存在应力缓和效果缺乏的倾向，如果比 250 μm 厚，不仅不经济，而且不能适应半导体元件的小型化的要求。

另外，本发明的粘合薄片，为了得到所要求的薄片厚度，也可以设计成在半导体晶片和压敏粘合剂层之间再夹入 1 层或者 2 层以上的粘合剂层或者压敏粘合剂层。在此场合，作为根据上述要求而设置的压敏粘合剂层，除了用上述的方法制备成的压敏粘合剂层以外，也可以使用以往公知的方法制备成的压敏粘合剂层。作为根据上述要求而设置的压敏粘合剂层，可以使用商业上能够买到的粘合薄片，例如聚酰亚胺系、硅低聚物系、橡胶—环氧系、环氧系粘合剂。但是，基于以往公知的技术，需要考虑不发生压敏粘合剂层相互剥离那样的贴合条件。

<使用方法>

如果在具有像以上说明的构成的粘合薄片上照射放射线，在放射线照射后压敏粘合剂层对底材层的粘合力就大大降低。因此，如以后所说明，在制造半导体元件时的切割过程中，由于使用本发明的粘合薄片，压敏粘合剂层和底材层就变得容易剥离，结果是能够将已贴合了压敏粘合剂层的半导体元件更好地取出。

在本发明中照射的放射线是具有 150~750nm 波长的活性光线，有紫外线、远紫外线、近紫外线、可见光线、电子束、红外线、近红外线等。例如可以使用低压水银灯、中压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、氙灯、金属卤化物灯，进行 0.01~10000J/cm² 的照射。

通过上述放射线照射，由于包含在压敏粘合剂层中的热聚合性树脂的一部分发生固化，因此认为压敏粘合剂层和底材层间的粘合力降低。在仅通过上述放射线照射得不到充分的粘合力的降低时，最好通过并用加热来促进固化反应。作为上述加热的温度，应根据由放射线照射而产生的固化反应的进行情况，另外也由于压敏粘合剂层的组成不同而不同，但粘合薄片通常可以暴露在 30~100℃ 的氛围中。上述加热，可以使用加热器或烘箱，但一般的放射线照射源，在放射线照射时发热多，如果利用该发热，就不需要另外准备加热装置，因此是可取的。

另外，本发明的放射线照射后的上述压敏粘合剂层和上述底材层界面的粘合力，例如在待切割的半导体晶片上在室温或者一边加热一边压接而贴合上述粘合薄片后，仅对底材层以拉伸角度 90°、拉伸速度 50mm/min 拉伸时的剥离剥离力（粘合强度）是小于或等于 100mN/cm，更优选是大于或等于 90mN/cm，进一步优选是大于或等于 80mN/cm。如果该值超过 100mN/cm，在取出时就存在损伤各元件的倾向。

接着，参照图 1~图 8，说明有关本发明的粘合薄片的使用方法，但本发明的使用方法并不限于以下的方法。再者，对图中具有相同机能的用相同的符号表示，省略其说明。

在图 1 中示出具备底材薄膜 1 和第 1 压敏粘合剂层 2 的粘合薄片 10，在图 2 中示出除上述构成必要条件外，还具备压敏粘合剂层 3 的粘合薄片 20。

在将这些粘合薄片 10、20 作为切割胶带使用的场合，首先，将粘合薄片 10、20 载置在规定的作业台上，使得上述压敏粘合剂层 2、3 和晶片表面密着。

再者，在本发明的粘合薄片的上面设置剥离性薄片的情况下，在剥离去除该剥离性薄片后，使粘合薄片的上述压敏粘合剂层 2、3 朝上地载置在规定的作业台上。

然后，如图 3 所示，在第 2 压敏粘合剂层 3 的上面粘附待切割加工的半导体晶片 A。此时，如前所述，为了得到所要求的薄片厚度，也可

以再设置 1 层或者 2 层以上粘合剂层或者压敏粘合剂层，使其插入在半导体晶片 A 和第 2 压敏粘合剂层 3 之间。

接着，在该粘附状态，在半导体晶片 A 上施加切割、洗净、干燥的过程。此时，由于半导体晶片 A 利用第 2 压敏粘合剂层 3 充分地粘着附在粘合薄片上，因此在上述各过程间半导体晶片 A 不发生脱落。

再在图 4 中使用小片切割机 6，将晶片 A 切割出以粗线表示的切口，得到半导体元件 A1、A2、A3。

接着，如图 5 所示，对粘合薄片的压敏粘合剂层 2、3 照射放射线 B，使具有放射线聚合性的粘合薄片的一部分或者大部分聚合固化。此时，为了在放射线照射同时或者放射线照射后促进固化反应，也可以并用加热。通过并用加热，可在更低温度短时间内降低粘合力。加热温度，只要是压敏粘合剂层的热分解温度以下，就不受特别地限制，但优先选择 50~170℃ 的温度。

向粘合薄片进行的放射线照射，如图 5 中箭头 B 所示，从底材薄膜 1 的没设置压敏粘合剂层 2 的那面入射。如前所述，当使用 UV（紫外线）作为放射线的场合，底材薄膜 1 必须具有光透过性，但使用 EB（电子束）作为放射线的场合，底材薄膜 1 不一定必须具有光透过性。

放射线照射后，如图 6 所示，例如通过吸引开口夹套 4 将待取出的半导体元件 A1、A2、A3 取出。此时，不用吸引开口夹套 4 或者同时与吸引开口夹套 4 并用，例如利用针杆等也可以使待取出的半导体元件 A1、A2、A3 从底材薄膜 1 的下面突起。

半导体元件 A1 和压敏粘合剂层 3 间的粘合力，比压敏粘合剂层 2 和底材薄膜 1 间的粘合力大，一旦取出半导体元件 A1，则压敏粘合剂层 2 以附着在半导体元件 A1 的下面的状态进行剥离（参照图 7）。

接着，半导体元件 A1、A2、A3 通过压敏粘合剂层 2 载置在半导体元件搭载用支持构件 5 上进行加热。通过加热，压敏粘合剂层 2 表现出粘合力，完成半导体元件 A1、A2、A3 和半导体元件搭载用支持构件 5 的粘合（参照图 8）。

以上说明的本发明的粘合薄片，是在切割过程结束后，对粘合薄片照射紫外线（UV）或者电子束（EB）等放射线，使具有放射线聚合性的粘合薄片进行聚合固化，降低粘合剂（层）和底材薄膜界面的粘合力，使半导体元件的取出成为可能。在以往的粘合薄片的情况下，如果底材的表面张力超过 40mN/m，则粘合薄片和底材界面的粘合力的降低不充分，存在取出性劣化的倾向。但是，本发明的粘合薄片，即使底材的表面张力超过 40mN/m，在紫外线（UV）或者电子束（EB）照射后，粘合薄片和底材界面的粘合力也充分地降低，半导体元件的取出变得良好。因此，以往，为了使底材的表面张力达到小于或等于 40mN/m，在所使用的底材薄膜上进行表面处理，但本发明的粘合薄片，没有必要进行底材薄膜的表面处理，从而在成本上也是有利的。

虽然以上关于本发明作了说明，但作为本发明的粘合薄片的最佳的一种方式，还可举出以下的粘合薄片。

（第 12 方式）

作为本发明的粘合薄片的优选的一种方式，可举出具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片，上述压敏粘合剂层含有：(a) 10~400 重量份数的含有官能性单体的重均分子量为大于或等于 10 万的高分子量成分、(b) 100 重量份数热聚合性成分和 (c) 0.01~200 重量份数通过放射线照射而产生碱基化合物的放射线聚合性化合物。

（第 13 方式）

另外，作为本发明的粘合薄片的优选的一种方式，可举出具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片，上述压敏粘合剂层是含有：(a) 100 重量份数聚酰亚胺树脂、(b) 1~200 重量份数热聚合性成分和 (c) 0.01~200 重量份数通过放射线照射而产生碱基的化合物。在此，在上述第 12 和 13 方式中，从作业性和耐热性的观点出发，作为热聚合性成分，优选使用环氧树脂和环氧树脂固化剂。

(第 14 方式)

作为本发明的一种方式,可举出具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片,上述压敏粘合剂层是(A2)放射线照射前的上述压敏粘合剂层由 $\varnothing 5.1\text{mm}$ 探针测定的 25°C 时的粘着强度为大于或等于 0.5N ,而且(B1)放射线照射前的 160°C 时的流动量为 $100\sim 10000\mu\text{m}$ 。

(第 15 方式)

另外,作为本发明的一种方式,可举出具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片,上述压敏粘合剂层是(A2)放射线照射前的上述压敏粘合剂层由 $\varnothing 5.1\text{mm}$ 探针测定的 25°C 时的粘着强度为大于或等于 0.5N ,而且(B2)放射线照射前的 160°C 时的熔融粘度为 $50\sim 100000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的粘合薄片。

(第 16 方式)

另外,作为本发明粘合薄片的一种优选方式,可举出具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片,上述压敏粘合剂层是(C1)放射线照射前后的压敏粘合剂层/底材层界面的粘合强度差(放射线照射前的粘合强度—放射线照射后的粘合强度)为大于或等于 100mN/cm ,而且是具有以下特性中的至少一种特性构成的粘合薄片。

(D1)放射线照射前的 120°C 时的 $\tan\delta$ 是大于或等于 0.1 ,放射线照射后的 180°C 时的 $\tan\delta$ 是大于或等于 0.1 ,

(D2)放射线照射前的 120°C 时的储能模量是小于或等于 10MPa ,放射线照射后的 180°C 时的储能模量是小于或等于 100MPa 。

在此,从能够控制压敏粘合剂层的流动性的观点出发,使用具有特性(D1)的粘合薄片,从在半导体晶片上层压粘合薄片时具有足够的粘合力、而在粘合半导体元件时在 200°C 以下的温度具有足够的粘合性的观点出发,使用具有特性(D2)的粘合薄片。

(第 17 方式)

另外,作为本发明的粘合薄片的优选的一种方式,可举出具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片,上述压敏粘合剂层是(C2)放射线照射前后的压敏粘合剂层的25℃时的粘合强度差(放射线照射前的25℃时的粘合强度-放射线照射后的25℃时的粘合强度)为大于或等于0.1N/Ø5.1mm探针,而且是具有以下特性中的至少一种特性构成的粘合薄片。

(D1)放射线照射前的120℃时的 $\tan\delta$ 是大于或等于0.1,放射线照射后的180℃时的 $\tan\delta$ 是大于或等于0.1,

(D2)放射线照射前的120℃时的储能模量是小于或等于10MPa,放射线照射后的180℃时的储能模量是小于或等于100MPa。

在此,从能够控制压敏粘合剂层的流动性的观点出发,使用具有特性(D1)的粘合薄片,从在半导体晶片上层压粘合薄片时具有足够的粘合力、而在粘合半导体元件时在200℃以下的温度具有足够的粘合性的观点出发,使用具有特性(D2)的粘合薄片。

(第18方式)

另外,作为本发明的粘合薄片的优选的一种方式,是具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片,在上述粘合薄片中,上述压敏粘合剂层在未固化或者半固化状态的50℃下的储能模量是大于或等于0.1MPa、小于或等于200MPa,照射一定量的放射线后50℃的储能模量是照射前的2倍或其以上,并且在照射了一定量的放射线后的上述压敏粘合剂层优选具有下述(E)、(F)和(G)所示特性中的至少一种特性而构成的粘合薄片。

(E)160℃下的流动量是大于或等于100 μm 、小于或等于10000 μm ,

(F)160℃下的熔融粘度是大于或等于50Pa·s、小于或等于10⁶Pa·s,以及

(G)180℃下的储能模量是小于或等于100MPa。

(第19方式)

另外,作为本发明的粘合薄片的优选的一种方式,可举出具备压敏

粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片，上述压敏粘合剂层是(A1)放射线照射前的上述压敏粘合剂层和上述底材层界面的粘合强度是大于或等于200mN/cm、而且是具有以下特性中的至少一种特性而构成的粘合薄片。

(B1)放射线照射前的160℃时的流动量是100~10000 μm ,

(B2)放射线照射前的160℃时的熔融粘度是50~100000Pa·s。

在此，从切割作业性的观点出发，使用具有特性(B1)的粘合薄片，从粘合性的观点出发，使用具有(B2)特性的粘合薄片。另外，在上述粘合薄片，放射线照射前后的流动量比(照射后流动量/照射前流动量)优选是大于或等于0.1。另外，在上述粘合薄片，上述压敏粘合剂层和上述底材层界面的放射线照射前后的粘合强度比(照射后粘合强度/照射前粘合强度)优选是小于或等于0.5。再有，在上述粘合薄片，上述压敏粘合剂层和上述底材层界面的放射线照射前后的粘合强度差(照射前粘合强度-照射后粘合强度)优选是大于或等于100mN/cm。而且，在上述粘合薄片，放射线照射前后的熔融粘度比(照射后熔融粘度/照射前熔融粘度)优选是小于或等于100。

(第20方式)

再有，作为本发明的粘合薄片的优选的一种方式，可举出具备压敏粘合剂层和底材层、通过放射线的照射来控制上述压敏粘合剂层和上述底材层间的粘合力的粘合薄片，上述压敏粘合剂层在未固化或者半固化状态的50℃下的储能模量是大于或等于0.1MPa、小于或等于200MPa，照射了一定量的放射线后的50℃下的储能模量是照射前的2倍或其以上，并且，是照射了一定量的放射线后的上述压敏粘合剂层具有在下述(E)、(F)和(G)中所示特性中的至少一种特性而构成的粘合薄片。

(E)160℃下的流动量是大于或等于100 μm 、小于或等于10000 μm ,

(F)160℃下的熔融粘度是大于或等于50Pa·s、小于或等于10⁶Pa·s，
以及

(G)180℃下的储能模量是小于或等于100MPa。

另外，在上述粘合薄片，从得到良好的粘合性的观点出发，未固化或者半固化状态的粘合薄片的压敏粘合剂层在 160℃下的流动量 A 和对上述粘合薄片照射一定量的放射线后的压敏粘合剂层的流动量 B 优选满足 $B/A \geq 1/10$ 的关系。另外，对未固化或者半固化状态的粘合薄片照射一定量的放射线后的压敏粘合剂层在 50℃下的储能模量最好是大于或等于 15MPa。再有，上述压敏粘合剂层最好满足以下的条件。

1) 在未固化或者半固化状态的 100℃下的储能模量是大于或等于 0.001MPa、小于或等于 2MPa，2) 在 50℃下的储能模量是大于或等于 7.5MPa、小于或等于 50MPa，3) 放射线照射后，在 50℃下的储能模量大于或等于 15MPa、小于或等于 100MPa，4) 固化后在 50℃下的储能模量大于或等于 100MPa、小于或等于 5000MPa。再有，使用放射线照射后的粘合薄片的压敏粘合剂层的 5mm 方形半导体元件和支持构件的叠层固化物的 25℃下的粘合强度最好是大于或等于 3.0N/片。使用动态粘弹性测定装置测定加热固化后的粘合薄片的压敏粘合剂层的储能模量，在 25℃是大于或等于 10MPa、小于或等于 2000MPa，在 260℃是大于或等于 3MPa，小于或等于 50MPa。

另外，作为本发明的其他方式，提供以下那样的半导体元件的制造方法和半导体元件。

使用本发明的粘合薄片，使半导体元件和半导体元件搭载用支持构件或者半导体元件相互结合而构成的半导体元件的制造方法。

半导体元件的制造方法包括以下工序：将具有压敏粘合剂层和底材层而构成的本发明的粘合薄片以将上述压敏粘合剂层夹入的方式贴附在半导体晶片上的工序；切割上述半导体晶片，形成带有压敏粘合剂层的半导体元件的工序；切割后对上述粘合薄片照射放射线使上述压敏粘合剂层固化，此后剥离上述底材薄膜层的工序；通过上述粘合薄片，使带有上述压敏粘合剂层的半导体元件和半导体元件搭载用的支持构件或者半导体元件相互结合的工序。

使用本发明的粘合薄片，使半导体元件和半导体元件搭载用支持构

件或者半导体元件相互结合而构成半导体元件。

实施例

以下，使用实施例更详细地说明本发明。本发明不受这些实施例的限制。再者，关于粘合薄片的评价，只要在各实施例中不特别说明，可以按照在以后说明的评价方法栏中说明的方法进行。

(合成例 1) [光碱基发生剂的合成]

在室温使用电磁式搅拌器进行搅拌，使 30g 的 2-硝基苄醇溶解于 300g 四氢呋喃中。在 30 分钟内，向该溶液中滴入预先混合的由 24.5g 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 100g 四氢呋喃组成的溶液，在室温搅拌 1 小时。此后，安装李比希冷却管，在油浴中一边加热至 60℃一边进行 2 小时反应。反应后，冷却至室温，使用旋转蒸发器将反应液浓缩至一半。

一旦将所得到的浓缩液添加到 1000 重量份数的正己烷中，就得到白色沉淀物。吸滤该沉淀物，在真空下于 60℃干燥一夜，就得到目标产物 2-硝基苄基氨基甲酸衍生物 (PB-1)。产量是 49.5g (收率 91%)。

(合成例 2) [光碱基发生剂的合成]

在叔丁醇 (15.0g) 中添加对硝基安息酸甲酯 (2.00g, 11mmol)、N,N-二甲基胍 (0.66g, 11mmol)、苯基缩水甘油基醚 (1.66, 11mmol)，在 50℃搅拌 10 小时后，再在室温 (25℃) 搅拌 48 小时，生成白色沉淀。过滤该白色沉淀后，用乙酸乙酯进行 2 次洗净，用真空干燥机干燥，得到胺酰亚胺化合物 (PB-2)。产量是 3.67g，收率是 85%，熔点是 146-147℃。

(合成例 3) [光碱基发生剂的合成]

在叔丁醇 (10g) 中添加对氰基安息香酸甲酯 (2.00g, 12mmol)、N,N-二甲基胍 (0.75g, 12mmol)、苯基缩水甘油基醚 (1.86, 12mmol)，在 50℃搅拌 72 小时后，再在室温搅拌 48 小时，用旋转蒸发干燥器将所得到的反应溶液去除叔丁醇后，加入 10g 乙酸乙酯进行再结晶，得到白色的胺酰亚胺化合物 (PB-3)。产量是 2.74g，收率是 65%，熔点是 148-149℃。

(合成例 4) [光碱基发生剂的合成]

在丙酮 (20g) 中溶解苯甲酰甲基溴 (2.00g, 10.5mmol), 向其中慢慢地添加溶解于丙酮 (5g) 中的 1-苄基-2-甲基咪唑 (1.73g, 10.5mmol) 的溶液, 此后在室温 (25°C) 搅拌 2 小时, 就析出白色结晶。过滤该白色结晶, 用丙酮进行 2 次洗净后, 在真空下在 60°C 干燥 5 小时, 得到咪唑鎓·溴化物盐 1 (产量 3.54g)。

在甲醇/水 (15g/15g) 溶液中溶解上述咪唑鎓·溴化物盐 1 (2.00g, 5.4mmol), 向其中慢慢地添加溶解于水 (5.0g) 中的四苯基硼酸钠 (1.84g, 5.4mmol) 的溶液。随着添加, 看到白色浆状物的析出, 添加后, 再在室温搅拌 5 小时。过滤析出物, 溶解于丙酮 (20g) 中进行再结晶, 得到目标的咪唑鎓四苯基硼酸盐 (PB-4) (产量 2.86g)。在图 9 中示出该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。另外, 用 TG (热重量分析) -DTA (差热分析) 测定氧气氛下的熔点和热分解开始温度, 其熔点是 187°C, 分解开始温度是 224°C。

(合成例 5) [光碱基发生剂的合成]

在丙酮 (20g) 中溶解对硝基苯甲酰甲基溴 (2.00g, 8.2mmol), 向其中慢慢地添加溶解于丙酮 (5g) 中的 1, 2-二甲基咪唑 (0.79g, 8.2mmol) 的溶液, 此后在室温搅拌 2 小时, 析出白色结晶。过滤白色结晶, 用丙酮进行 2 次洗净后, 在真空下在 60°C 干燥 5 小时, 得到咪唑鎓·溴化物盐 2 (产量 2.62g)。

在甲醇/水 (15g/15g) 溶液中溶解上述咪唑鎓·溴化物盐 2 (2.00g, 5.8mmol), 向其中慢慢地添加溶解于水 (5.0g) 中的四苯基硼酸钠 (2.01g, 5.8mmol) 的溶液。随着添加, 看到白色浆状物的析出, 添加后, 再在室温搅拌 5 小时。过滤析出物, 溶解于丙酮 (20g) 中进行再结晶, 得到目的的咪唑鎓四苯基硼酸盐 (PB-5) (产量 2.83g)。

在图 10 中示出该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。另外, 用 TG-DTA 测定氧气氛下的熔点和热分解开始温度时, 其熔点是 165°C, 分解开始温度是 195°C。

(合成例 6) [聚酰亚胺树脂的合成]

在具备温度计、搅拌机和氯化钙管的 500ml 烧瓶中装入 2, 2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷 41.05g (0.1mol) 和 N-甲基-2-吡咯烷酮 150g, 并进行搅拌。二胺溶解后, 在冰浴中一边冷却烧瓶, 一边一点一点地添加 1, 10-(十亚甲基)双(偏苯三酸酐) 52.2g(0.1mol)。在室温反应 3 小时后, 加入 30g 二甲苯, 一边吹入氮气一边在 150℃加热, 与水一起共沸去除二甲苯。将该反应液注入水中, 过滤已沉淀的聚合物, 进行干燥, 就得到聚酰亚胺树脂 (PI-1)。

(合成例 7) [聚酰亚胺树脂的合成]

在具备温度计、搅拌机和氯化钙管的 500ml 烧瓶中装入 1, 12-二氨基十二烷 5.41g (0.045mol)、醚二胺 (BASF 制, 醚二胺 2000 (分子量: 1923)) 11.54g (0.01mol)、聚硅氧烷二胺 (信越シリコーン制, KF-8010 (分子量: 900)) 24.3g(0.045mol)和 N-甲基-2-吡咯烷酮 169g, 并进行搅拌。二胺溶解后, 在冰浴中一边冷却烧瓶, 一边一点一点地添加 (0.1mol)4, 4'-(4, 4'-异亚丙基二苯氧基)双(邻苯二甲酸二酐) 31.23g。在室温反应 8 小时后, 加入二甲苯 112.7g, 一边吹入氮气一边在 180℃加热, 与水一起共沸去除二甲苯。将该反应液注入水中, 过滤已沉淀的聚合物, 干燥, 得到聚酰亚胺树脂 (PI-2)。

(合成例 8) [聚酰亚胺树脂的合成]

在具备搅拌装置、氮气导入管和干燥管的 1L 的四口烧瓶中装入 41.0g (0.10mol) 2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷, 在氮气流下加入 250gN-甲基-2-吡咯烷酮成为溶液。将烧瓶移至水浴中, 一边进行激烈搅拌, 一边一点一点地添加 41.0g(0.10mol)1, 2-(亚乙基)双(偏苯三酸二酐)。酸二酐大致溶解, 或一边慢慢地搅拌一边反应 6 小时, 得到聚酰胺酸溶液。接着, 在加入上述聚酰胺酸溶液的四口烧瓶中安装蒸馏装置, 加入 220g 二甲苯。在氮气流下, 在 180℃的油浴上一边激烈搅拌, 一边与通过酰亚胺化生成的缩合水共沸馏去二甲苯。将该反应溶液注入水中, 过滤已沉淀的聚合物, 干燥而得到聚酰亚胺树脂 (PI-3)。

在表 1 中汇集表示了所得到的聚酰亚胺树脂 (PI-1~PI-3) 的组成和物性。各物性按以下的条件测定。

(12)' Tg

使用差示扫描热量计 (以下简称为 DSC) (パーキンエルマー公司制, DSC-7 型), 在 10°C/min 的升温速度的条件下进行测定。

(13)' 重均分子量

用凝胶渗透色谱法 (以下简称为 GPC) 进行测定, 按照标准聚苯乙烯进行换算。

表 1

项目		PI-1	PI-2	PI-3	
组成 (摩尔)	二胺	BAPP	0.1	—	0.1
		DDO	—	0.045	—
		EDA	—	0.01	—
		KF-8010	—	0.045	—
		DBTA	0.1	—	—
	酸酐	BPADA	—	0.1	—
		EBTA	—	—	0.1
物性	Tg (°C)		120	24	180
	重均分子量		120000	50000	150000

表 1 中的记号表示下述的物质。

BAPP: 2, 2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷

DDO: 1, 12-二氨基十二烷

FDA: 醚二胺 2000 (分子量: 1923)

KF-8010: 聚硅氧烷二胺 (分子量: 900)

DBTA: 1, 10-(十亚甲基)双(偏苯三酸酐)

BPADA: 4, 4'- (4, 4'-异亚丙基二苯氧基)双(邻苯二甲酸二酐)

FBTA: 1, 2-(亚乙基)双(偏苯三酸二酐)

接着, 在制造例 1~25 中, 制成具有表 2 和表 3 所示组成的粘合薄片 1~25。粘合薄片 1~25 的组成汇集示于表 2 和表 3 中。

表3

项目	组成(质量份数)														
	制造例 14	制造例 15	制造例 16	制造例 17	制造例 18	制造例 19	制造例 20	制造例 21	制造例 22	制造例 23	制造例 24	制造例 25			
聚醚亚胺	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50			
PI-1															
PI-2															
PI-3															
环氧树脂	10	10	10	10	10	10	10	13	10	10	10	13			
ESC-N-195															
固化剂	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	6.9	5.3	5.3	5.3	6.9			
H-1															
剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.13	0.2	0.2	0.2	0.13			
TPPK															
PB-1	0.2														
通过放射 线照射产 生碳基的 化合物		0.2													
I-369			0.2						0.004	120					
PB-2			0.2	0.2											
PB-3					0.2										
PB-4						0.2									
PB-5							0.2								
敏化剂				0.05											
二苯甲酮															

(制造例 1)

在由 42.3 重量份数 YDCN-703 (东都化成株式会社制, 商品名, 邻甲酚线型环氧树脂, 环氧当量 210)、23.9 重量份数费诺利酚醛树脂 LF2882 (大日本インキ化学工业株式会社制商品名, 双酚 A 线型树脂)、44.1 重量份数 HTR-860P-3 (ナガセケムテックス株式会社制, 商品名, 含环氧基丙烯酸橡胶, 分子量 100 万, $T_g-7^{\circ}\text{C}$)、0.4 重量份数硫化溶胶 2PZ-CN (四国化成工业株式会社制, 商品名, 1-氰乙基-2-苯基咪唑)、0.7 重量份数 NUC A-187 (日本ユニカー株式会社制, 商品名, γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)、0.5 重量份数 2-硝苄基氨基甲酸衍生物 (PB-1) 组成的组合物中加入甲乙酮, 进行搅拌混合, 再真空脱气。在厚 $50\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (帝人デュポンフィルム株式会社制, テイジンテトロン薄膜: G2-50, 表面张力 50 达因/厘米) 上涂布该粘合剂清漆, 在 140°C 加热干燥 5 分钟, 制成具备底材 (聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜) 的膜厚 $50\mu\text{m}$ 的粘合薄片 (除底材外的粘合薄片的厚度是 $50\mu\text{m}$) (粘合薄片 1)。

使用动态粘弹性测定装置 (レオロジ公司制, DVE-V4) 测定 (试样尺寸: 长 20mm、宽 4mm、膜厚 $80\mu\text{m}$, 升温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 拉伸方式, 10Hz, 自动静载荷) 该粘合薄片 1 在 170°C 固化 1 小时后的储能模量, 结果是在 25°C 是 360MPa, 在 260°C 是 30MPa。

(制造例 2)

在制造例 1 中, 除了 2-硝苄基氨基甲酸衍生物 (PB-1) 换成 2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮 (Ciba Speciality Chemicals 公司制, 商品名: イルガキュア 369) 以外, 进行和制造例 1 完全相同的操作, 制成具备底材 (聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜) 的膜厚 $50\mu\text{m}$ 的粘合薄片 (除底材外的粘合薄片的厚度是 $50\mu\text{m}$) (粘合薄片 2)。

使用动态粘弹性测定装置 (レオロジ公司制, DVE-V4) 测定 (试样尺寸: 长 20mm、宽 4mm、膜厚 $80\mu\text{m}$, 升温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 拉伸方式, 10Hz, 自动静载荷) 该粘合薄片 2 在 170°C 固化 1 小时后的储能模量, 结果是在 25°C 是 350MPa, 在 260°C 是 25MPa。

(制造例 3)

在由 76.0 重量份数环氧树脂 (デナコール, Denacol) EX-411 (ナガセテムテックス公司制, 商品名, 脂肪族环氧树脂, 4 官能, 环氧当量 231)、39.0 重量份数费诺利酚醛树脂 LF2882 (大日本インキ化学工业株式会社制, 商品名, 双酚 A 线型树脂)、76.7 重量份数 HTR-860P-3 (ナガセテムテックス株式会社制商品名, 含环氧基丙烯酸橡胶, 分子量 100 万, $T_g-7^{\circ}\text{C}$)、0.5 重量份数硫化溶胶 2PZ-CN (四国化成工业株式会社制商品名, 1-氰乙基-2-苯基咪唑)、0.7 重量份数 NUC A-187 (日本ユニカー株式会社制商品名, γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)、1.0 重量份数 2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮 (Ciba Speciality Chemicals 公司制, 商品名:イルガキュア 369) 组成的组合中加入甲乙酮, 进行搅拌混合, 再真空脱气。在厚 $50\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (帝人デュポンフィルム株式会社制, テイジンテトロン薄膜:G2-50, 表面张力 50 达因/厘米) 上涂布该粘合剂清漆, 在 140°C 加热干燥 5 分钟, 制成具备底材 (聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜) 的膜厚 $50\mu\text{m}$ 的粘合薄片 (除底材外的粘合薄片的厚度是 $50\mu\text{m}$) (粘合薄片 3)。

使用动态粘弹性测定装置 (レオロジ公司制, DVE-V4) 测定 (试样尺寸:长 20mm、宽 4mm、膜厚 $80\mu\text{m}$, 升温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 拉伸方式, 10Hz, 自动静载荷) 该粘合薄片 3 在 170°C 固化 1 小时后的储能模量, 结果是, 在 25°C 是 360MPa, 在 260°C 是 10MPa。

(制造例 4)

在由 45.0 重量份数埃比科特环氧树脂 828 (ジヤパンエポキシレジン株式会社制商品名, 双酚 A 型环氧树脂, 环氧当量 190)、15.0 重量份数 ESCN195 (住友化学工业株式会社商品名, 邻甲酚线型环氧树脂, 环氧当量 195)、40.0 重量份数プライオーフェン LF2882 (大日本インキ化学工业株式会社制商品名, 双酚 A 线型树脂)、66.7 重量份数 HTR-860P-3 (ナガセテムテックス株式会社制商品名, 含环氧基丙烯酸橡胶, 分子量 100 万, $T_g-7^{\circ}\text{C}$)、0.5 重量份数硫化溶胶 2PZ-CN (四国化成工

业株式会社制商品名, 1-氰乙基-2-苯基咪唑)、0.7 重量份数 NUC A-187 (日本ユニカー株式会社制商品名, γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)、1.0 重量份数 2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮 (Ciba Speciality Chemicals 公司制, 商品名:イルガキュア 369)组成的组合物中加入甲乙酮,进行搅拌混合,再真空脱气。在厚 50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(帝人デュボンフィルム株式会社制,テイジンテロン薄膜:G2-50,表面张力 50 达因/厘米)上涂布该粘合剂清漆,在 140 $^{\circ}\text{C}$ 加热干燥 5 分钟,制成具备底材(聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜)的膜厚 50 μm 的粘合薄片(除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μm)(粘合薄片 4)。

使用动态粘弹性测定装置(レオロジ公司制, DVE-V4)测定(试样尺寸:长 20mm、宽 4mm、膜厚 80 μm , 升温速度 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 拉伸方式, 10Hz, 自动静载荷)该粘合薄片 4 在 170 $^{\circ}\text{C}$ 固化 1 小时后的储能模量, 结果是, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 是 360MPa, 在 260 $^{\circ}\text{C}$ 是 14MPa。

(制造例 5)

除了将制造例 1 中的 2-硝苄基氨基甲酸衍生物(PB-1)换成胺酰亚胺化合物(PB-2)以外,进行和制造例 1 完全相同的操作,制成具备底材(聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜)的膜厚 50 μm 的粘合薄片(除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μm)(粘合薄片 5)。

使用动态粘弹性测定装置(レオロジ公司制, DVE-V4)测定(试样尺寸:长 20mm、宽 4mm、膜厚 80 μm , 升温速度 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 拉伸方式, 10Hz, 自动静载荷)该粘合薄片 5 在 170 $^{\circ}\text{C}$ 固化 1 小时后的储能模量, 结果是, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 是 350MPa, 在 260 $^{\circ}\text{C}$ 是 35MPa。

(制造例 6)

除了在制造例 1 中添加 0.1 重量份数二苯甲酮以外,进行和制造例 1 完全相同的操作,制成具备底材(聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜)的膜厚 50 μm 的粘合薄片(除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μm)(粘合薄片 6)。

使用动态粘弹性测定装置(レオロジ公司制, DVE-V4)测定(试样尺寸:长 20mm、宽 4mm、膜厚 80 μm , 升温速度 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 拉伸方式,

10Hz, 自动静载荷) 该粘合薄片 6 在 170°C 固化 1 小时后的储能模量, 结果是, 在 25°C 是 350MPa, 在 260°C 是 35MPa。

(制造例 7)

除了将制造例 1 中的 2-硝苄基氨基甲酸衍生物 (PB-1) 换成脞酰亚胺化合物 (PB-3) 以外, 进行和制造例 1 完全相同的操作, 制成具备底材 (聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜) 的膜厚 50 μ m 的粘合薄片 (除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μ m) (粘合薄片 7)。

使用动态粘弹性测定装置 (レオロジ公司制, DVE-V4) 测定 (试样尺寸: 长 20mm、宽 4mm、膜厚 80 μ m, 升温速度 5°C/min, 拉伸方式, 10Hz, 自动静载荷) 该粘合薄片 7 在 170°C 固化 1 小时后的储能模量, 结果是, 在 25°C 是 350MPa, 在 260°C 是 35MPa。

(制造例 8)

除了将制造例 1 中的 2-硝苄基氨基甲酸衍生物 (PB-1) 换成咪唑啉 四苯基硼酸盐 (PB-4) 以外, 进行和制造例 1 完全相同的操作, 制成具备底材 (聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜) 的膜厚 50 μ m 的粘合薄片 (除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μ m) (粘合薄片 8)。

使用动态粘弹性测定装置 (レオロジ公司制, DVE-V4) 测定 (试样尺寸: 长 20mm、宽 4mm、膜厚 80 μ m, 升温速度 5°C/min, 拉伸方式, 10Hz, 自动静载荷) 该粘合薄片 8 在 170°C 固化 1 小时后的储能模量, 结果是, 在 25°C 是 340MPa, 在 260°C 是 30MPa。

(制造例 9)

除了将制造例 1 中的 2-硝苄基氨基甲酸衍生物 (PB-1) 换成咪唑啉 四苯基硼酸盐 (PB-5) 以外, 进行和制造例 1 完全相同的操作, 制成具备底材 (聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜) 的膜厚 50 μ m 的粘合薄片 (除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μ m) (粘合薄片 9)。

使用动态粘弹性测定装置 (レオロジ公司制, DVE-V4) 测定 (试样尺寸: 长 20mm、宽 4mm、膜厚 80 μ m, 升温速度 5°C/min, 拉伸方式, 10Hz, 自动静载荷) 该粘合薄片 9 在 170°C 固化 1 小时后的储能模量,

结果是，在 25℃是 360MPa，在 260℃是 35MPa。

（制造例 10）

除了将制造例 1 中的 2-硝苄基氨基甲酸衍生物（PB-1）的量变为 0.005 重量份数以外，进行和制造例 1 完全相同的操作，制成具备底材（聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜）的膜厚 50 μ m 的粘合薄片（除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μ m）（粘合薄片 10）。

使用动态粘弹性测定装置（レオロジ公司制，DVE-V4）测定（试样尺寸：长 20mm、宽 4mm、膜厚 80 μ m，升温速度 5℃/min，拉伸方式，10Hz，自动静载荷）该粘合薄片 10 在 170℃固化 1 小时后的储能模量，结果是，在 25℃是 380MPa，在 260℃是 30MPa。

（制造例 11）

除了将制造例 1 中的 2-硝苄基氨基甲酸衍生物（PB-1）的量变为 150.0 重量份数以外，进行和制造例 1 完全相同的操作，制成具备底材（聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜）的膜厚 50 μ m 的粘合薄片（除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μ m）（粘合薄片 11）。

使用动态粘弹性测定装置（レオロジ公司制，DVE-V4）测定（试样尺寸：长 20mm、宽 4mm、膜厚 80 μ m，升温速度 5℃/min，拉伸方式，10Hz，自动静载荷）该粘合薄片 11 在 170℃固化 1 小时后的储能模量，结果是，在 25℃是 30MPa，在 260℃是 1MPa。

（制造例 12）

在制造例 1 中，除了不用 2-硝苄基氨基甲酸衍生物（PB-1）以外，进行和制造例 1 完全相同的操作，制成具备底材（聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜）的膜厚 50 μ m 的粘合薄片（除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μ m）（粘合薄片 12）。

使用动态粘弹性测定装置（レオロジ公司制，DVE-V4）测定（试样尺寸：长 20mm、宽 4mm、膜厚 80 μ m，升温速度 5℃/min，拉伸方式，10Hz，自动静载荷）该粘合薄片 12 在 170℃固化 1 小时后的储能模量，结果是，在 25℃是 380MPa，在 260℃是 30MPa。

(制造例 13)

在由 42.3 重量份数 YDCN-703 (东都化成株式会社制, 商品名, 邻甲酚线型环氧树脂, 环氧当量 210)、23.9 重量份数费诺利酚醛树脂 LF2882 (大日本インキ化学工业株式会社制, 商品名, 双酚 A 线型树脂)、44.1 重量份数 HTR-860P-3 (ナガセケムテックス株式会社制, 商品名, 含环氧基丙烯酸橡胶, 分子量 100 万, T_g -7°C)、0.4 重量份数硫化溶胶 2PZ-CN (四国化成工业株式会社制, 商品名, 1-氰乙基-2-苯基咪唑)、0.7 重量份数 NUC A-187 (日本ユニカー株式会社制, 商品名, γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)、22.05 重量份数 4G (新中村化学株式会社制, 商品名, 二甲基丙烯酸四甘醇酯) 和 0.5 重量份数 1-羟基环己基苯基酮组成的组合物中加入甲乙酮, 进行搅拌混合, 再真空脱气。在厚 50 μ m 的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上涂布该粘合剂清漆, 在 140°C 加热干燥 5 分钟, 制成具备底材 (聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜) 的膜厚 50 μ m 的粘合薄片 (除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μ m) (粘合薄片 13)。

使用动态粘弹性测定装置 (レオロジ公司制, DVE-V4) 测定 (试样尺寸: 长 20mm、宽 4mm、膜厚 80 μ m, 升温速度 5°C/min, 拉伸方式, 10Hz, 自动静载荷) 该粘合薄片 13 在 170°C 固化 1 小时后的储能模量, 结果是, 在 25°C 是 400MPa, 在 260°C 是 50MPa。

(制造例 14)

在 200 重量份数作为溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮中加入 50 重量份数在制造例 6 中得到的聚酰亚胺树脂 (PI-1)、10 重量份数邻甲酚线型环氧树脂 (日本化药株式会社制, 商品名: ESCN-195)、5.3g 酚醛线型树脂 (明和化成株式会社制, 商品名: H-1)、0.2 重量份数四苯基磷𬀵翁 四苯基硼酸盐 (テトラフェニルホシホニウムテトラフェニルボラト) (北兴化学株式会社制, 商品名: TPPK)、0.2 重量份数在合成例 1 中得到的 2-硝苄基氨基甲酸衍生物 (PB-1) 使其溶解。将其良好地搅拌, 进行均匀分散, 就得到粘合剂清漆。在厚 50 μ m 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (帝人デュポンフィルム株式会社制, テイジンテترون薄膜: G2-50,

表面张力 50 达因/厘米) 上涂布该粘合剂清漆, 在 150°C 加热干燥 20 分钟, 制成具备底材(聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜)的膜厚 50 μm 的粘合薄片(除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μm) (粘合薄片 14)。

(制造例 15)

除了将制造例 14 中的 2-硝苄基氨基甲酸衍生物 (PB-1) 换成 2-苄基-2-二氨基甲基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁烷-1-酮 (Ciba Speciality Chemicals 公司制, 商品名: イルガキュア 369) 以外, 进行和制造例 14 完全相同的操作, 制成具备底材(聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜)的膜厚 50 μm 的粘合薄片(除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μm) (粘合薄片 15)。

(制造例 16)

除了将制造例 14 中的 2-硝苄基氨基甲酸衍生物 (PB-1) 换成脲亚胺化合物 (PB-2) 以外, 进行和制造例 14 完全相同的操作, 制成具备底材(聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜)的膜厚 50 μm 的粘合薄片(除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μm) (粘合薄片 16)。

(制造例 17)

除了在制造例 16 中加入 0.05 重量份数二苯甲酮以外, 进行和制造例 16 完全相同的操作, 制成具备底材(聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜)的膜厚 50 μm 的粘合薄片(除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μm) (粘合薄片 17)。

(制造例 18)

除了将制造例 14 中的 2-硝苄基氨基甲酸衍生物 (PB-1) 换成脲亚胺化合物 (PB-3) 以外, 进行和制造例 14 完全相同的操作, 制成具备底材(聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜)的膜厚 50 μm 的粘合薄片(除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μm) (粘合薄片 18)。

(制造例 19)

除了将制造例 14 中的 2-硝苄基氨基甲酸衍生物 (PB-1) 换成咪唑车翁四硼酸盐 (PB-4) 以外, 进行和制造例 14 完全相同的操作, 制成具备底材(聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜)的膜厚 50 μm 的粘合薄片(除底

材外的粘合薄片的厚度是 50 μ m) (粘合薄片 19)。

(制造例 20)

除了将制造例 14 中的 2-硝苄基氨基甲酸衍生物 (PB-1) 换成咪唑钨四硼酸盐 (PB-5) 以外, 进行和制造例 14 完全相同的操作, 制成具备底材 (聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜) 的膜厚 50 μ m 的粘合薄片 (除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μ m) (粘合薄片 20)。

(制造例 21)

在 200 重量份数作为溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮中加入 50 重量份数在制造例 7 中得到的聚酰亚胺树脂 (PI-2)、13 重量份数邻甲酚线型环氧树脂 (日本化药株式会社制, 商品名:ESCN-195)、6.9 重量份数酚醛线型树脂 (明和化成株式会社制, 商品名:H-1)、0.13 重量份数四苯基磷钨四苯基硼酸盐 (北兴化学株式会社制, 商品名:TPPK)、4.0 重量份数 2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮 (Ciba Speciality Chemicals 公司制, 商品名:イルガキュア 369) 使其溶解。将其良好地搅拌, 进行均匀分散, 得到粘合剂清漆。在厚 50 μ m 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (帝人デュポンフィルム株式会社制, テイジンテトロン薄膜:G2-50, 表面张力 50 达因/厘米) 上涂布该粘合剂清漆, 在 150 $^{\circ}$ C 加热干燥 20 分钟, 制成具备底材 (聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜) 的膜厚 50 μ m 的粘合薄片 (除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μ m) (粘合薄片 21)。

(制造例 22)

在制造例 15 中, 除了 2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮 (Ciba Speciality Chemicals 公司制, 商品名:イルガキュア 369) 是 0.004 重量份数以外, 进行和制造例 15 完全相同的操作, 制成具备底材 (聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜) 的膜厚 50 μ m 的粘合薄片 (除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μ m) (粘合薄片 22)。

(制造例 23)

在制造例 15 中, 除了 2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)

—丁烷—1—酮（Ciba Speciality Chemicals 公司制，商品名：イルガキュア 369）是 120.0 重量份数以外，进行和制造例 15 完全相同的操作，制成具备底材（聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜）的膜厚 50 μm 的粘合薄片（除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μm ）（粘合薄片 23）。

（制造例 24）

在制造例 14 中，除了不加入 2—硝苄基氨基甲酸衍生物（PB—1）以外，进行和制造例 14 完全相同的操作，制成具备底材（聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜）的膜厚 50 μm 的粘合薄片（除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μm ）（粘合薄片 24）。

（制造例 25）

在 200 重量份数作为溶剂的 N—甲基—2—吡咯烷酮中加入 50 重量份数在制造例 8 中得到的聚酰亚胺树脂（PI—3）、13 重量份数邻甲酚线型环氧树脂（日本化药株式会社制，商品名：ESCN—195）、6.9g 酚醛线型树脂（明和化成株式会社制，商品名：H—1）、0.13 重量份数四苯基磷鎓四苯基硼酸盐（北兴化学株式会社制，商品名：TPPK）使其溶解。将其良好地搅拌，进行均匀分散，得到粘合剂清漆。在厚 50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯（帝人デュボンフィルム株式会社制，テイジンテトロン薄膜：G2—50，表面张力 50 达因/厘米）上涂布该粘合剂清漆，在 150 $^{\circ}\text{C}$ 加热干燥 20 分钟，制成具备底材（聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜）的膜厚 50 μm 的粘合薄片（除底材外的粘合薄片的厚度是 50 μm ）（粘合薄片 25）。

关于在制造例 1~25 中得到的粘合薄片 1~25，如以下的实施例 1~45 和比较例 1~11 所示进行评价。

（实施例 1~11）

使用在制造例 1~11 中得到的粘合薄片 1~11，制作半导体元件样品（在一面形成软钎料球），该半导体元件样品是用粘合薄片贴合半导体芯片和在底材中使用厚 25 μm 聚酰亚胺薄膜的配线基板而制成的，对耐热性和耐湿性进行了调查。耐热性的评价方法，应用耐软溶裂纹性和温度循环试验。耐软溶性裂纹的评价，是将样品通过温度已设定的 IR 软溶炉，

使样品表面的最高温度达到 240℃并在该温度保持 20 秒，用目视和超声波显微镜对反复 2 次地在室温放置而冷却处理的试样中的裂纹和剥离。以不发生裂纹的概率（%/100 芯片）表示。耐温度循环性，是以样品在 -55℃的氛围中放置 30 分钟，此后在 125℃的氛围中放置 30 分钟的过程作为 1 个循环，在经过 1000 个循环后，用超声波显微镜观察不发生剥离或裂纹等破坏的概率（%/100 芯片）表示。另外，耐湿性评价是在温度 121℃、湿度 100%、 $2.03 \times 10^5 \text{Pa}$ 的氛围（压力蒸煮试验:PCT 处理）处理 72 小时后,通过观察剥离进行。以不发生剥离的概率（%/100 芯片）表示。

另一方面，在厚 150 μm 的硅晶片上贴附粘合薄片 1~11，将带粘合薄片的硅晶片载置在切割装置上。接着，在切割装置上固定半导体晶片，以 100mm/s 的速度切割成 5mm \times 5mm 后，使用株式会社オーク制作所制 UV-330 HQP-2 型曝光机，以 500mJ/cm² 的曝光量，从粘合薄片的支持体薄膜侧进行曝光，用取出装置将已切割的片取出，对切割时的碎片和取出性进行评价。以切割时芯片的飞散概率（%/100 芯片）表示切割时的芯片飞散，以通过取出小片结合，将切割后的芯片取出时的能够取出的概率（%/100 片）表示取出性。

再在带上述粘合薄片的硅晶片上以 500mJ/cm² 的曝光量从粘合薄片的支持体薄膜侧进行曝光,以 90°剥离强度测定（拉伸速度 50mm/min）曝光前后的粘合薄片/底材界面的粘合强度。这些评价结果汇集示于表 4 中。
（比较例 1~2）

以和实施例 1 相同的条件评价在制造例 12 和 13 中得到的粘合薄片 12 和 13。结果示于表 4 中。

（实施例 12~21）

以和实施例 1 相同的条件评价在制造例 14~23 中得到的粘合薄片 14~23。结果示于表 5 中。

（比较例 3~4）

以和实施例 1 相同的条件评价在制造例 24 和 25 中得到的粘合薄片 24 和 25。结果示于表 5 中。

表4

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
粘合薄片	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
耐热性	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)
	耐软容裂纹性	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)
耐温度循环	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)
耐湿性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)
切割时的芯片飞散	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)
取出性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)
90°剥离强度 (mN/cm)	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000
	曝光后	80	65	80	75	65	70	75	70	70	80	180	4000
曝光前													60

表5

项目	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	比较例 3	比较例 4
粘合薄片	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)
耐热性	耐软溶裂纹	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)
	耐温度循环	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)
耐湿性	耐湿性	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)
	切割时的芯片飞散	0 (O)	0 (O)	0 (O)	0 (O)	0 (O)	0 (O)	0 (O)	0 (O)	0 (O)	0 (O)	0 (O)	0 (O)	0 (O)	0 (O)	0 (O)
取出性	取出性	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)
	90°剥离 (mN/cm)	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	330	150
	曝光前	80	70	75	65	73	70	75	70	70	75	70	80	100	70	150
	曝光后															

从表 4 和表 5 可知,本发明的粘合薄片耐热性和耐湿性优良,也没有切割时的芯片飞散,取出性也良好。又因为曝光前后的粘合强度差大,所以作业条件灵活性大,作业性也优良。

(实施例 22)

以下述条件测定在制造例 1 中制成的粘合薄片 1 的放射线照射前后的粘着强度、流动量和熔融粘度。和上述的表 4 和表 5 的评价结果一并示于表 6 中。

(10) '粘着强度

使用 RHESCA 公司制タッキング试验机,用 JISZ0237-1991 中记载的方法在 25℃测定上述粘合薄片 1 的压敏粘合剂层的粘着强度。在如下测定条件下进行测得,探针直径 \varnothing 5.1mm,剥离速度 10mm/s,接触载荷 $9.81 \times 10^3 \text{Pa}$ (100gf/cm²),接触时间 1 秒。

(2) '流动量

将上述粘合薄片切成 10×20mm 的大小,将其放置在载片上,使粘合薄片的压敏粘合剂层侧密着,使用热压接试验装置(テスター产业株式会社制),在 160℃、以 0.8MPa 加压 18 秒,对 4 个试样从 20mm 的长片的端部,用光学显微镜对各试样从初期大小到在周围溢出的最长距离测定 2 点,共计 8 点测定,测定由其平均值组成的流动量。

(3) '熔融粘度

将 8 片上述粘合薄片 1 的压敏粘合剂层层压,制成厚约 400 μm 的薄膜后,将其冲裁成直径 11.3mm 的圆形作为试料,在 160℃,以载荷 24.5N(2.5kgf)加压 5 秒,使用平行平板塑性计法进行测定,按照下式计算出熔融粘度 (η)。

$$t = \eta \frac{3V^2}{8\pi F} \left[\frac{1}{Z^4} - \frac{1}{Z_0^4} \right]$$

(式中, Z₀ 表示施加载荷前的粘合薄膜的厚度, Z 表示施加载荷后的粘

合薄膜的厚度， V 表示粘合薄膜的体积， F 表示施加的载荷， t 表示施加载荷的时间。）

（实施例 23～25）

以和实施例 22 相同的条件测定在制造例 2～4 中制成的粘合薄片 2～4 的放射线照射前后的粘着强度、流动量和熔融粘度。结果示于表 6 中。

（实施例 26～29）

以和实施例 22 相同的条件测定在制造例 14～17 中制成的粘合薄片 14～17 的放射线照射前后的粘着强度、流动量和熔融粘度。结果示于表 6 中。

（比较例 5～6）

以和实施例 22 相同的条件测定在制造例 12 和 25 中制成的粘合薄片 12 和 25 的放射线照射前后的粘着强度、流动量和熔融粘度。结果示于表 6 中。

表6

项目		实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 5	实施例 2	实施例 27	实施例 28	实施例 9	比较例 5	比较例 6
90° 剥离强度 (m N/cm)	粘合薄片	1	2	3	4	14	15	16	17	12	25
	放射线照射前 (A 1)	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	180	100
	放射线照射后	80	65	80	75	80	70	75	65	180	100
	放射线照射后/ 放射线照射前	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	1.00	1.00
	放射线照射后- 放射线照射前	3920	3935	3920	3825	3920	3930	3925	3935	0	0
	放射线照射前 (A 2)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.2	1.2	1.2	0.4	0.04
	放射线照射后	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.04
	放射线照射后- 放射线照射前	1.2	1.2	1.2	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	0	0
	放射线照射前 (B 1)	1700	1800	2000	1800	1400	1600	1400	1400	500	80
	放射线照射后	1200	1400	1200	1200	1150	1200	1100	1000	500	80
	放射线照射后/ 放射线照射前	0.67	0.75	0.56	0.63	0.79	0.71	0.75	0.67	1	1
	熔融粘度 (Pa·s)	放射线照射前 (B 2)	90	80	75	80	105	110	100	100	50
放射线照射后		800	580	750	800	850	860	900	1100	50	40
放射线照射后/ 放射线照射前		8.9	8.5	10.0	10.0	8.1	7.8	9.0	11.0	1.00	1.00
耐热性	耐软溶裂纹性	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	50 (△)
	耐温度循环	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	50 (△)
耐湿性		100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	50 (△)
切割时的碎片飞散		0 (○)	0 (○)	0 (○)	0 (○)	0 (○)	0 (○)	0 (○)	0 (○)	20 (×)	100 (×)
	取出性	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	100 (○)	0 (×)	—

从表 6 可知, 本发明的粘合薄片和曝光前的晶片的粘合力优良, 因此在切割时不发生芯片飞散。

另外, 本发明的粘合薄片, 和放射线照射后的半导体芯片界面的粘合强度大为降低, 因此取出性优良。

另外, 本发明的粘合薄片, 由于放射线照射前后的薄膜流动性降低少, 因此耐热性、耐湿性等可靠性优良。

(实施例 30)

使用株式会社オーク制作所制 UV-330 HQP-2 型曝光机, 以 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量, 从粘合薄片的底材薄膜侧对制造例 1 制成的粘合薄片 1 上实施曝光, 和实施例 22 相同地测定放射线照射后的粘着强度。

另外, 在粘合薄片 1 上和上述相同地实施曝光, 使用动态粘弹性测定装置 (レオロジ公司制, DVE-V4, 自动静载荷), 按照以下的条件测定放射线照射前后的 $\tan\delta$ 和储能模量。与表 4 和表 5 所示的可靠性评价结果一并示于表 7 中。

试样尺寸:长 20mm、宽 4mm、膜厚 $80\mu\text{m}$

升温速度: $5^\circ\text{C}/\text{min}$

测定方式:拉伸方式

频率:10Hz

(实施例 31~33)

以和实施例 30 相同的条件测定在制造例 2~4 中制成的粘合薄片 2~4 的放射线照射前后的粘着强度、 $\tan\delta$ 和储能模量。与表 4 和表 5 所示的可靠性评价结果一并示于表 7 中。

(实施例 34~37)

以和实施例 30 相同的条件测定在制造例 14~16 和 21 中制成的粘合薄片 14~16 和 21 的放射线照射前后的粘着强度、 $\tan\delta$ 和储能模量。与表 4 和表 5 所示的可靠性评价结果一并示于表 7 中。

(比较例 7~9)

以和实施例 30 相同的条件测定在制造例 12、13 和 25 中制成的粘合薄片 12、13 和 25 的放射线照射前后的粘着强度、 $\tan\delta$ 和储能模量。与表 4 和表 5 所示的可靠性评价结果一并示于表 7 中。

表7

项目		实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 37	比较例 7	比较例 8	比较例 9	
粘合薄片		1	2	3	4	14	15	16	21	12	13	25	
90°剥离强度 (mN/cm)	放射线照射前	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	180	4000	100	
	放射线照射后	80	65	80	75	80	70	75	80	180	60	100	
	放射线照射后-照射前 (C1)	3920	3935	3920	3825	3920	3930	3925	3920	0	3935	0	
	放射线照射前	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.4	1.4	0.04
	放射线照射后	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.04	0.04
粘着强度 (N)	放射线照射前	1.2	1.2	1.2	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	0	1.36	0	
	放射线照射后	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.1	
tan δ (D1)	放射线照射前 (120°C)	0.15	0.20	0.18	0.15	0.30	0.30	0.30	0.30	0.20	0.05	0.08	
	放射线照射后 (180°C)	1.5	1.3	1.2	1.4	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01	1.5	1	20	
储能模量 (MPa) (D2)	放射线照射前 (120°C)	1.0	1.0	0.9	1.0	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01	1.0	200	10	
	放射线照射后 (180°C)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	0 (X)	50 (Δ)	
耐热性	耐软容裂纹性	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	0 (X)	50 (Δ)	
	耐温度循环	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	0 (X)	50 (Δ)	
耐湿性	耐湿性	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	0 (X)	50 (Δ)	
	取出性	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	100 (O)	0 (X)	100 (O)	-	

从表 7 可知, 本发明的粘合薄片, 由于在放射线照射后和底材薄膜的粘合力充分地降低, 因此取出性优良。还知道, 由于在放射线照射后其流动性的降低也少, 因此耐热性、耐湿性等可靠性优良。

(实施例 38)

使用株式会社オーク制作所制 UV-330 HQP-2 型曝光机, 以 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量, 从粘合薄片的底材薄膜侧对制造例 1 中制成的粘合薄片 1 上实施曝光, 使用和实施例 30 相同的装置测定放射线照射前后的储能模量。另外, 也同样的测定 170°C 固化 1 小时的压敏粘合剂层的储能模量。另一方面, 按照与实施例 22 同样的条件测定放射线照射后的流动量和熔融粘度。再制作半导体元件样品 (在一面形成软钎料球), 该样品是用放射线照射后的粘合薄片贴合半导体芯片 ($5\text{mm}\times 5\text{mm}\times 400\mu\text{m}$) 和在底材中使用厚 $25\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜的配线基板而制成的, 使用图 3 所示的自动粘合力试验机 (日立化成テクノプラトン株式会社制), 测定 250°C 下的粘合强度。和表 2 所示的结果一并示于表 8 中。

(实施例 39~45)

以和实施例 38 相同的条件测定在制造例 2~4 和 14~17 中制成的粘合薄片 2~4 和 14~17 的放射线照射前后的储能模量、在 170°C 固化 1 小时的压敏粘合剂层的储能模量、放射线照射后的流动量、熔融粘度和 250°C 下的粘合强度。与表 4 和表 5 所示的结果一并示于表 8 中。

(比较例 10、11)

以和实施例 38 相同的条件测定在制造例 12 和 13 中制成的粘合薄片 12 和 13 的放射线照射前后的储能模量、在 170°C 固化 1 小时的压敏粘合剂层的储能模量、放射线照射后的流动量、熔融粘度和 250°C 下的粘合强度。与表 4 和表 5 所示的结果一并示于表 8 中。

表8

项目		实施例 38	实施例 39	实施例 40	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44	实施例 45	比较例 10	比较例 11
粘合薄片		1	2	3	4	14	15	16	17	12	13
储能模量 (MPa)	放射线照射前	8	8	5	6	2	2	2	2	8	8
	50°C										
	100°C	0.8	0.8	0.5	0.7	0.01	0.01	0.01	0.01	0.8	0.8
	放射线照射后	25	20	15	18	15	15	15	16	8	200
(MPa)	180°C (G)										
	固化后	1.0	1.0	0.9	1.0	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01	1.0	200
	25°C	360	350	300	320	200	200	200	220	380	400
	50°C	170	150	130	140	100	100	100	100	150	180
放射线照射后的流动量 (160°C、μm) (E)	250°C	30	25	10	14	8	8	8	9	30	50
	放射线照射后的熔融粘度 (160°C、Pa·s) (F)	1200	1400	1200	1200	1150	1200	1100	1000	500	60
耐热性	耐软溶裂纹性	800	680	750	800	850	860	900	1100	50	40
	耐温度循环	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0
耐湿性	切割时的芯片飞散	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0
	抽出性	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0
粘合强度	250°C、N/芯片	10	10	8	9	8	8	8	8	1	0.05
		(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(X)	(O)
		100	100	100	100	100	100	100	100	0	100
		(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(X)	(O)

从表 8 可知, 本发明的粘合薄片, 在放射线照射前后由于薄膜的流动性的降低少, 因此耐热性、耐湿性等可靠性优良。另外知道, 由于放射线照射前后的储能模量差大, 因此在切割时无芯片飞散, 取出性也优良。

<评价方法>

(1) 储能模量

使用动态粘弹性测定装置 (レオロジ公司制, DVE-V4) 测定粘合薄片的储能模量 (试样尺寸: 长 20mm、宽 4mm、膜厚 80 μ m, 升温速度 5 $^{\circ}$ C/min, 拉伸方式, 10Hz, 自动静载荷)。

(2) 流动量的测定

从具备压敏粘合剂层和底材层 (PET 薄膜(帝人デュポンフィルム株式会社制テイジンテトロン薄膜)) 的厚 (除底材外的粘合薄片的厚度) 50 μ m 的粘合薄片冲成 1 \times 2cm 的长方片, 调整成尺寸 1 \times 2cm 的长方形试样 S。然后, 在热压接试验装置 (テスター产业株式会社制) 中, 将上述长方形试样 S 置于加热至 160 $^{\circ}$ C 的平台上, 施加 0.8MPa 的压力 18 秒。此后, 从热压接试验装置中取出上述试样 S 后, 如图 12 所示, 从上述试样 S 的长边 (2cm 边) 的端部溢出的树脂中, 如图中 55、56 所示, 用光学显微镜测定在第 1 和第 2 长的溢出距离 (纵向距离 a)。对 4 个试样进行这样的操作, 求出其溢出距离的平均值, 即合计 8 点的距离平均值, 作为流动量。

(3) 熔融粘度

粘合薄片的熔融粘度使用按照平行平板塑性计法测定计算出的值。8 片粘合薄片进行叠层, 制作厚约 400 μ m 的薄膜。将该薄膜冲成直径 11.3mm 的圆形, 作为试样, 在 160 $^{\circ}$ C, 加压载荷 2.5kgf 5 秒, 由加压前后的试样的厚度, 使用式 1 计算出熔融粘度。

$$t = \eta \frac{3V^2}{8\pi F} \left[\frac{1}{Z^4} - \frac{1}{Z0^4} \right]$$

(式中, ZO 表示施加载荷前的粘合薄膜的厚度, Z 表示施加载荷后的粘

合薄膜的厚度，V 表示粘合薄膜的体积，F 表示施加的载荷，t 表示施加载荷的时间。)

(4) 对镀金的剥离强度 (粘合强度)

在 120℃ 的热板上，将芯片 (5mm 方形) 和镀金基板 (带铜箔镀基板电镀金 (Ni:5 μ m、Au:0.3 μ m)) 叠层在粘合薄片上，进行在 130℃、30 分钟以及 170℃、1 小时的固化。对该试样测定常态和吸湿后 (85/85, 48 小时) 的 25℃ 下的剥离强度。

(5) 耐软溶裂纹性和耐温度循环性 (试验)

使用株式会社オーク制作所制 UV-330 HQP-2 型曝光机，以 500mJ/cm² 的曝光量从粘合薄片的支持体薄膜侧进行曝光的粘合薄片，制作半导体元件样品 (在一面形成软钎料球)，该样品是将半导体元件和粘合薄片与使用厚 25 μ m 的聚酰亚胺薄膜的配线基板贴合而制成的，对耐热性和耐湿性进行了调查。耐热性的评价方法适用于耐软溶裂纹性和耐温度循环试验。耐软溶裂纹性的评价，是按照 JEDEC 标准的 J-STD-020A，对于进行了相当于等级 2 的吸湿处理 (85℃、85% 相对湿度、168 小时) 的半导体元件试样，使其通过已设定温度的 IR 软溶炉，使得试样表面的最高温度达到 265℃、并在 260℃ 以上保持 10~20 秒，用目视和超声波显微镜对反复 2 次地在室温放置而冷却处理的试样中的裂纹和剥离。以不发生裂纹作为○，以发生裂纹作为×。耐温度循环性是以试样在 -55℃ 的氛围中放置 30 分钟，此后在 125℃ 的氛围中放置 30 分钟的过程作为 1 个循环，在 1000 个循环后，用超声波显微镜进行观察，以不发生剥离或裂纹等的破坏作为○，以发生破坏作为×。

(6) 耐湿性评价

在温度 121℃、湿度 100%、2.03 \times 10⁵Pa 的气氛 (压力蒸煮试验:PCT 处理) 处理 72 小时后，通过观察剥离进行耐湿性评价。以未看到剥离作为○，以有剥离作为×。

(7) 切割时的芯片飞散和取出性

在厚 150 μ m 的硅晶片上贴附粘合薄片，在切割装置上载置带粘合薄

片的硅晶片。接着，在切割装置上固定半导体晶片，以 100mm/s 的速度切割成 5mm×5mm 后，使用株式会社オーク制作所制 UV-330 HQP-2 型曝光机，以 2000mJ/cm² 的曝光量从粘合薄片的支持体薄膜侧进行曝光，使用取出装置取出已切割的半导体元件，进行切割时的半导体元件飞散和取出性评价。通过取出小片结合，以取出切割后的半导体元件时的能够取出的概率（%/100 半导体元件）表示。

（8）储能模量、tanδ

使用动态粘弹性测定装置（レオロジ公司制，DVE-V4，自动静载荷），按照以下的条件测定压敏粘合剂层的储能模量和 tanδ。

试样尺寸:长 20mm、宽 4mm、膜厚 80μm

升温速度:5°C/min

测定方式:拉伸方式

频率:10Hz

（9）90°剥离剥离力（粘合强度）

以将压敏粘合剂层夹入的方式，在 120°C 在半导体晶片上叠层粘合薄片，对这种带粘合薄片的硅晶片，以 500mJ/cm² 的曝光量从底材侧对粘合薄片实施曝光，以 90°剥离强度测定（拉伸速度:50m/min）曝光前后的压敏粘合剂层/底材界面的粘合强度。

（10）粘着强度

使用 RHESCA 公司制粘着（タッキング）试验机，按照 JISZ0237-1991 中记载的方法，以以下的测定条件，测定 25°C 时的粘着强度。

探针直径:Ø5.1mm、剥离速度:10mm/s、接触载荷:100gf/cm²、接触时间:1s

（11）耐热性和耐湿性评价

使用株式会社オーク制作所制 UV-330 HQP-2 型曝光机，以 500mJ/cm² 的曝光量从粘合薄片的支持体薄膜侧进行曝光的粘合薄片，制作半导体元件样品（在一面形成软钎料球），该样品是在 180°C、0.4N、5 秒的条件下，将半导体元件和粘合薄片与在底材中厚 25μm 的聚酰亚胺薄

膜的配线基板贴合而制成的，对耐热性和耐湿性进行了调查。耐热性的评价方法，适用于耐软溶裂纹性和耐温度循环试验。耐软溶裂纹性的评价是按照 JEDEC 标准的 J-STD-020A 的基准，对于进行了相当于等级 2 的吸湿处理（85℃、85%相对湿度、168 小时）的半导体元件试样，使其通过已设定温度的 IR 软溶炉，使得试样表面的最高温度达到 265℃、并在 260℃以上保持 10~20 秒，用目视和超声波显微镜对反复 2 次地在室温放置而冷却处理的试样中的裂纹和剥离。以不发生裂纹和剥离作为 O，以发生作为 x。耐温度循环性是以试样在 -55℃的氛围中放置 30 分钟，此后在 125℃的氛围中放置 30 分钟的过程作为 1 个循环，在 1000 个循环后，用超声波显微镜进行观察，以不发生剥离或裂纹等的破坏作为 O，以发生破坏作为 x。另外，耐湿性评价是在温度 121℃、湿度 100%、 $2.03 \times 10^5 \text{Pa}$ 的气氛（压力蒸煮试验:PCT 处理）处理 72 小时后，通过观察剥离进行。以未看到剥离作为 O，以有剥离作为 x。

(12) 使用的热塑性树脂的 Tg

使用差示扫描热量计 (DSC)，以升温速度 10℃/min 的条件求出使用的热塑性树脂的 Tg。

(13) 使用的热塑性树脂的重均分子量

使用凝胶渗透色谱法进行测定，用标准聚苯乙烯检测线进行换算。

(14) 由 DSC 求出的发热量的变化率

对本粘合薄片，以 DSC 求出的照射了放射线时的压敏粘合剂层的发热量作为 A，相对于以放射线照射前的发热量作为 B 时的变化率（反应率），按照式 $(B-A)/B$ 进行计算。DSC 测定条件如下：

升温速度:10℃/min、测定温度:20℃~300℃

(15) 90°剥离剥离力

在厚 150μm 的硅晶片上贴附粘合薄片而得到的、带粘合薄片的硅晶片上，以 500mJ/cm^2 的曝光量从底材薄膜侧进行曝光，以 90°剥离剥离力测定（拉伸速度:50mm/min）曝光前后的压敏粘合剂层/底材界面的粘合强度。

本申请是伴随同一申请人在先提出的日本国专利申请，即特愿2001-256285号（申请日2001年8月27日）、特愿2001-256286号（申请日2001年8月27日）、特愿2001-262662号（申请日2001年8月31日）、特愿2001-269013号（申请日2001年9月5日）、特愿2002-35488号（申请日2002年2月13日）、特愿2002-37032号（申请日2002年2月14日）、特愿2002-76577号（申请日2002年3月19日）、特愿2002-83777号（申请日2002年3月25日）、特愿2002-83818号（申请日2002年3月25日）、特愿2002-83844号（申请日2002年3月25日）、特愿2002-137252号（申请日2002年5月13日）的优先权的申请，在此将这些申请的说明书引入本说明书中作为参考。

产业上的可应用性

本发明的粘合薄片，可在切割过程中作为切割胶带，在半导体元件和支持构件的接合过程中，作为接合可靠性优良的粘合剂使用，另外，在半导体元件搭载用支持构件上封装热膨胀系数差大的半导体元件的场合，其是具有必要的耐热性、耐湿性，而且作业性优良的粘合薄片。

另外，使用本发明的粘合薄片的半导体元件的制造方法，能够简化制造过程，而且所制成的半导体元件在半导体元件搭载用支持构件上封装热膨胀系数差大的半导体元件的场合，兼备必要的耐热性、耐湿性和作业性。

图1

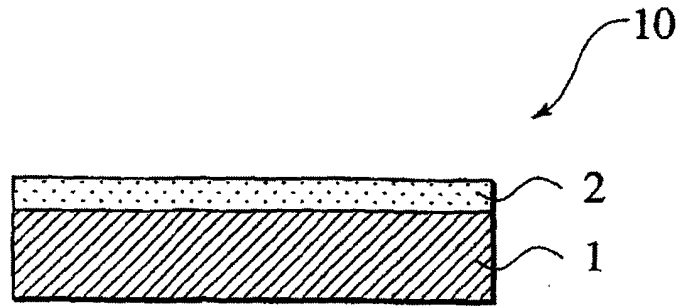
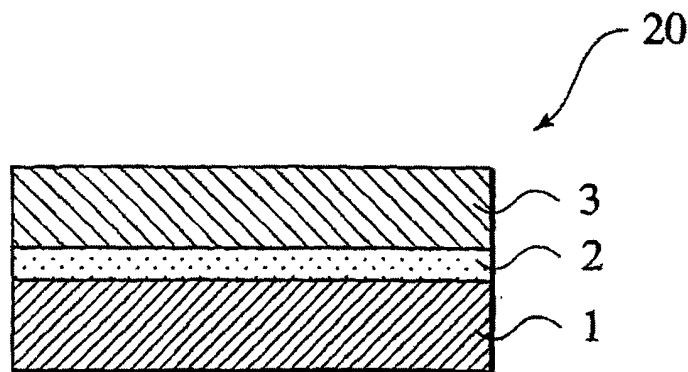
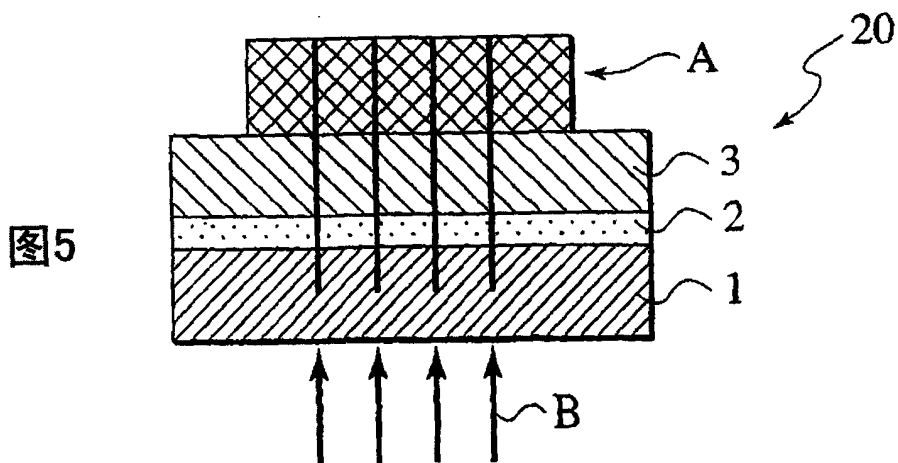
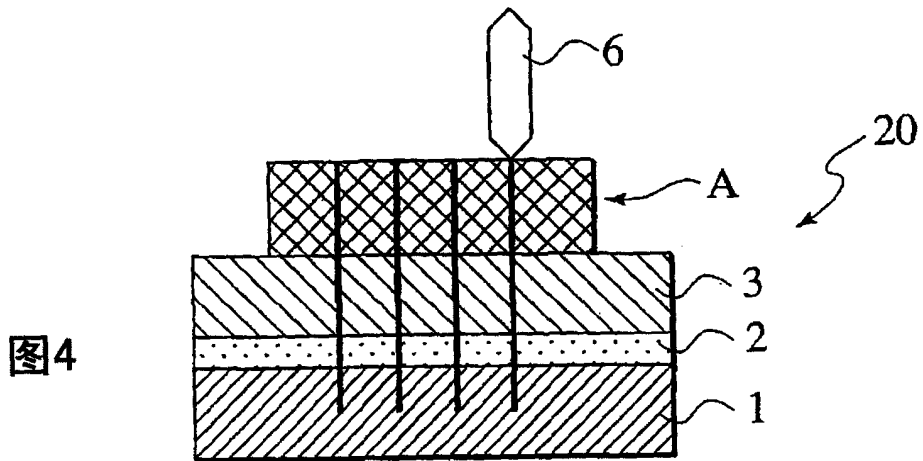
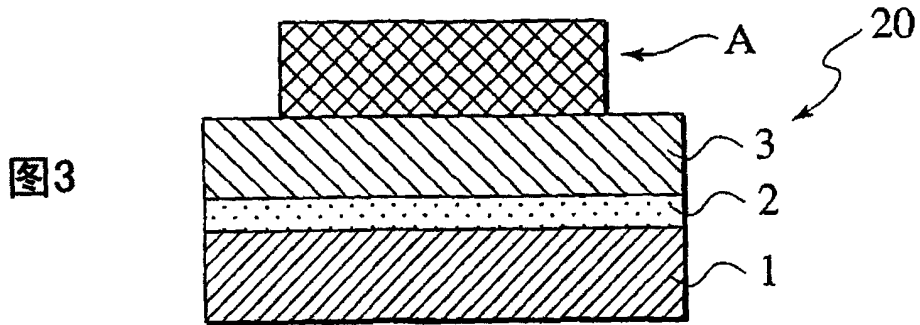


图2





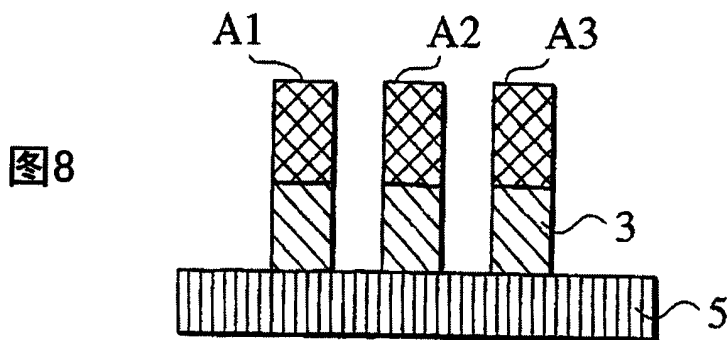
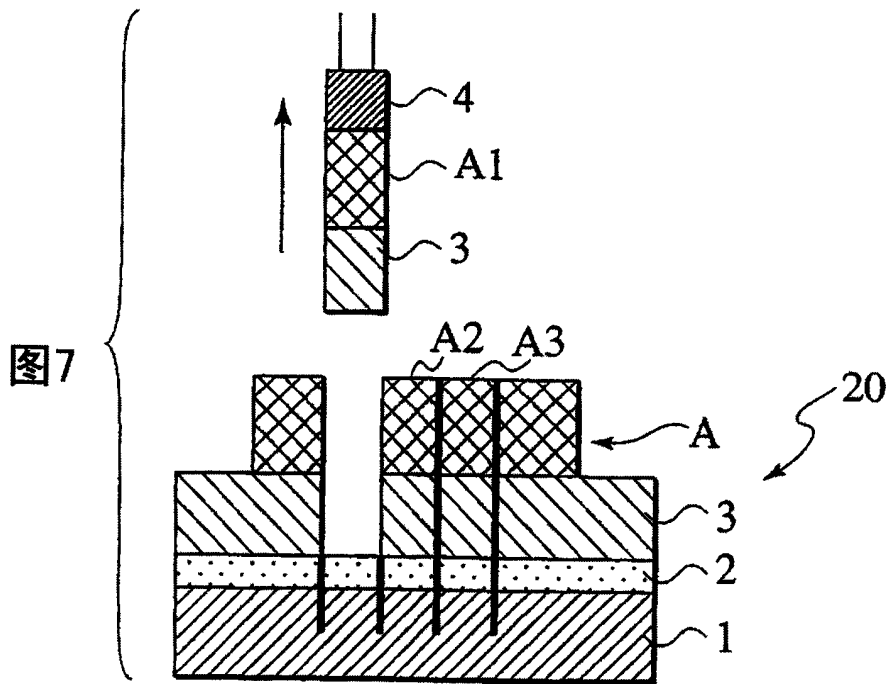
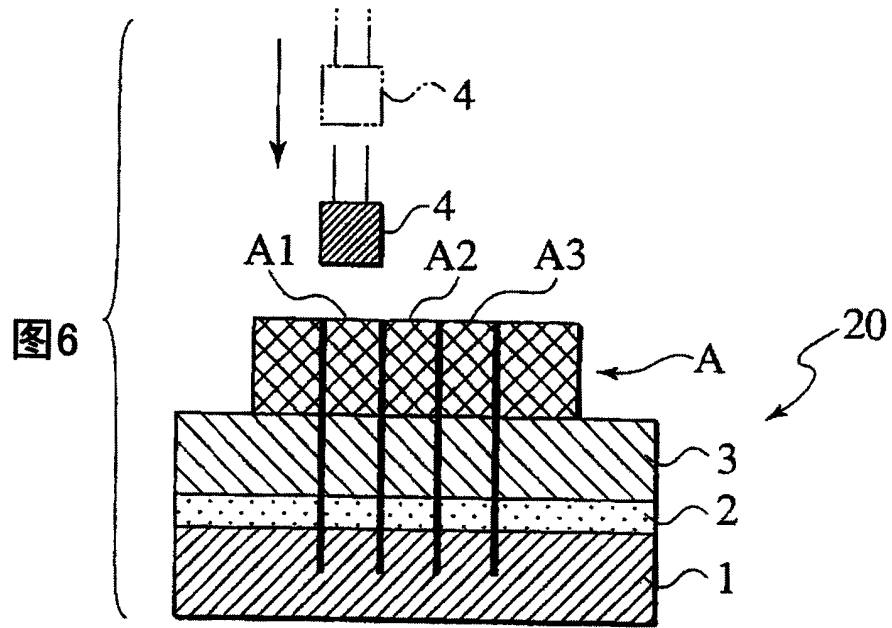


图9

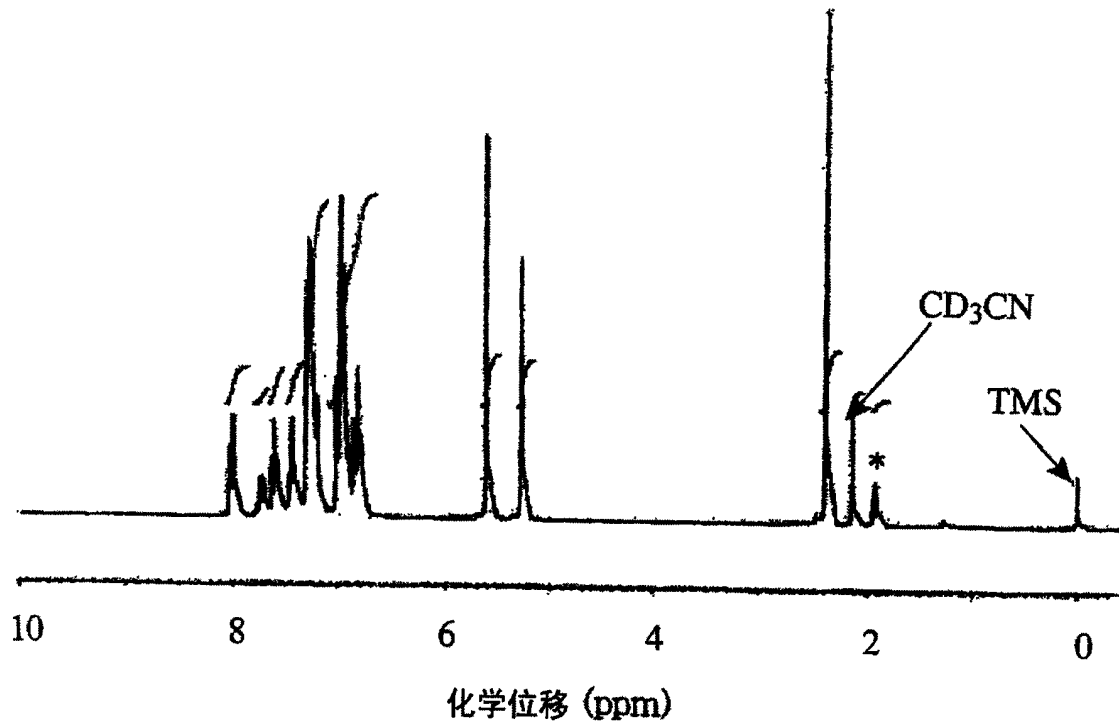


图10

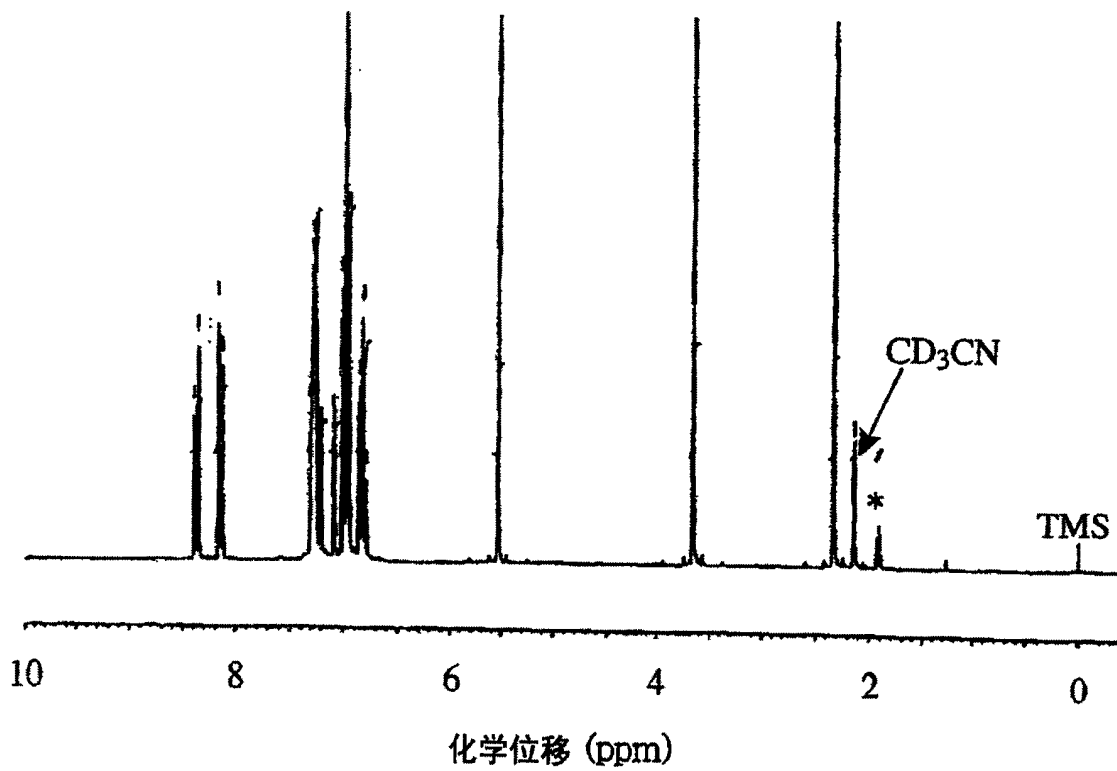


图11

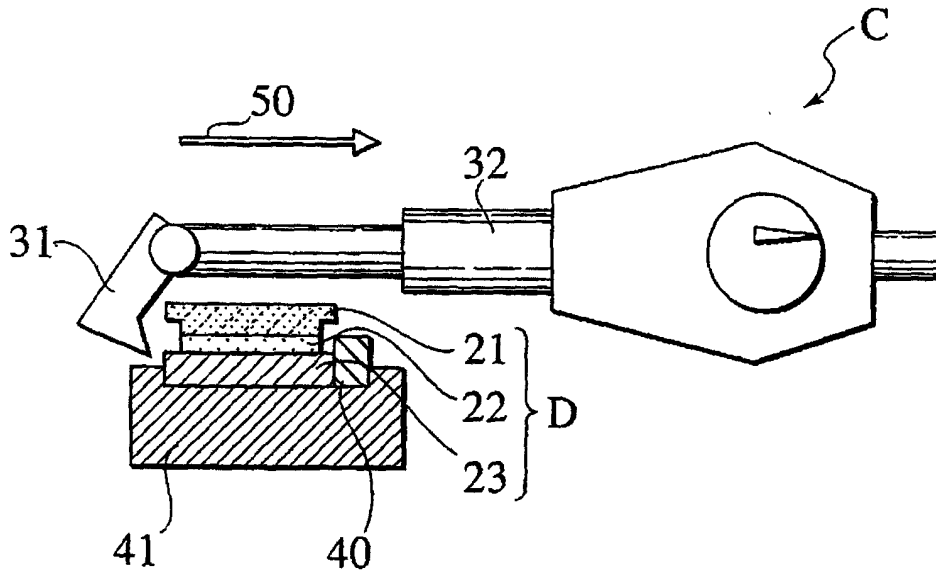


图12

