

公告本

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92116503

※申請日期：92.6.9

※IPC 分類：G09D7/00

## 一、發明名稱：(中文/英文)

膜狀接著劑及其製造方法以及接著片及半導體裝置  
FILM ADHESIVE AND MANUFACTURING METHOD  
THEREOF, ADHESIVE SHEET AND  
SEMICONDUCTOR DEVICE

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日立化成工業股份有限公司

HITACHI CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 長瀨 寧次 / NAGASE YASUJI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都新宿區西新宿二丁目 1 番 1 號

1-1, NISHISHINJUKU 2-CHOME, SHINJUKU-KU, TOKYO,  
JAPAN

國籍：(中文/英文) 日本/JP

## 三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文) ID :

1. 增子崇/MASUKO, TAKASHI
2. 大久保惠介/OOKUBO, KEISUKE
3. 畠山惠一/HATAKEYAMA, KEIICHI
4. 湯佐正己/YUSA, MASAMI

國籍：(中文/英文) 1-4. 日本/JP

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本； 2003/06/10； 2003-164802

2. 日本； 2003/06/11； 2003-166187

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種膜狀接著劑及其製造方法，以及接著片及半導體裝置。

### 【先前技術】

過去，半導體元件與半導體元件裝載用支撐構件的接合，主要是使用銀膠。但是，隨著近年來半導體元件的小型化、高性能化，對所用的支撐構件也開始要求小型化、精細化，對應於這樣的要求，由於使用銀膠在導線接合時會產生因突出或半導體元件的歪斜造成之不適當、難以控制黏接片的膜厚以及黏接片產生空隙等問題，無法很好地滿足上述的要求。因此，為了滿足上述要求，近年來開始使用膜狀的接著劑。(例如，請參照日本專利公開第 3-192178 號案及日本專利公開第 4-234472 號案。)

這種膜狀接著劑的使用方式有單片黏貼方式或晶圓背面黏貼方式。在使用前者的單片黏貼方式的膜狀接著劑製造半導體裝置時，將捲筒狀的膜狀接著劑切割或拉裂成單片後，將該單片黏貼在支撐構件上，再將切割成單個的半導體元件接著在上述貼有膜狀接著劑的支撐構件上，製成帶有半導體元件的支撐構件。然後，經過導線接合製程、封裝製程等而得到半導體裝置(例如，請參照日本專利公開第 9-17810 號案)。但是，為了使用上述的單片黏貼方式的膜狀接著劑，必須要有將膜狀接著劑切開並將其接著到支撐構件上的專用組裝設備，因此與使用銀膠的方法相比，

存在著生產成本高的問題。

另一方面，在使用後者的晶圓背面黏貼方式的膜狀接著劑製造半導體裝置時，首先將膜狀接著劑黏貼在半導體晶圓的背面，再在膜狀接著劑的另一面貼上切割膠帶。然後用切割方法將上述晶圓切割成單個的半導體元件，並將單個化的帶膜狀接著劑的半導體元件拾取出來，黏接到支撐構件上。然後經過加熱、硬化，導線接合等製程而得到半導體裝置。這種晶圓背面黏貼方式的膜狀接著劑，在將單片化的帶膜狀接著劑的半導體元件黏接到支撐構件上時，不需要膜狀接著劑的單片化裝置，可以直接使用習知的銀膠用組裝設備，或者可以使用一部份經改造之附加熱盤等裝置。因此，在使用膜狀接著劑的組裝方法中，作為一種能將生產成本控制得比較低的方法而引人注目。(例如，請參照日本專利公開第 4-196246 號案)。

然而，最近以來，除了上述之半導體元件的小型薄型化、高性能化之外，更往多機能化邁進，伴隨著這樣的狀況，而急速的往堆疊兩個以上之半導體元件的 3D 封裝發展，並使得半導體晶圓往極薄化發展。由於此種極薄的晶圓很脆而容易破裂，在搬運時晶圓破裂或黏貼膜狀接著劑至晶圓背面時(亦即層壓時)晶圓破裂的產生更為明顯。為了防止上述情況產生，而採用於晶圓表面貼合作為保護膠帶之聚烯烴系背景膠帶(background tape)的方法。但是，由於上述背景膠帶的軟化溫度為 100°C 以下，因此強烈的需要一種在 100°C 之溫度以下層壓至晶圓背面之膜狀接著劑。

而且，切割後之拾取性，亦即上述膜狀接著劑與切割膠帶之間的易剝離性等、封裝組裝時的良好製程特性也是需要的。於是就對膜狀接著劑強烈的要求同時具有含有此種低溫層壓性之製程特性與作為封裝體的高度信賴性，亦即耐回流(reflow)性。有鑑於此，一種可以同時具有低溫加工性與耐熱性之膜狀接著劑被提出來(例如請參照日本專利公開第 3014578 號案)，此種膜狀接著劑是組合 Tg 較低的熱可塑性樹脂與熱硬化性樹脂。

### 【發明內容】

然而，為了同時具有低溫層壓性與耐回流性，而需要更為詳細的材料設計。

有鑑於上述之問題點，本發明的目的就是在提供一種可以對應極薄晶圓的晶圓背面黏貼方式的膜狀接著劑，貼合有上述膜狀接著劑及 UV 型切割膠帶的接著片，而可以簡化至上述切割製程之貼附製程。

本發明的再一目的是提供一種加熱至使膜狀接著劑熔融的溫度，並可以使將上述接著片貼附(以下稱為層壓)之晶圓背面時的加熱溫度較上述 UV 型切割膠帶之軟化溫度低的膜狀接著劑，不但可以改善作業性也可以解決大直徑化薄膜化之晶圓的彎曲，在切割時晶片的飛濺造成之所謂拾取性的問題。

本發明的又一目的是提供一種具有在將熱膨脹係數差大的半導體元件安裝於半導體元件搭載用支撐構件上的情況下所要求的耐熱性及耐濕性，且作業性、低出氣性優良

的膜狀接著劑。

本發明的另一目的是提供一種可以簡化半導體裝置之製程，且可靠度良好的半導體裝置。

本發明者們對能夠以較極薄晶圓之保護膠帶或貼合之切割膠帶的軟化溫度為低的溫度進行晶圓背面的層壓，且可以減少晶圓之彎曲等熱應力，簡化半導體裝置的製程，而且耐熱性及耐濕可靠度優良之晶粒接著用膜狀接著劑、及貼合有上述膜狀接著劑與 UV 型切割膠帶之接著片的開發及半導體裝置進行特意研究的結果，而完成本發明。

亦即，本發明提供下述<1>~<23>的膜狀接著劑以及接著片及半導體裝置。

<1>一種膜狀接著劑，此膜狀接著劑至少具有接著劑層，上述接著劑層含有(A)SP 值為  $10.0 \sim 11.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  之聚亞醯胺樹脂以及(B)環氧樹脂，且  $\tan \delta$  峰值溫度為  $-20 \sim 60^\circ\text{C}$ 、流量為  $100 \sim 1500$  微米( $\mu\text{m}$ )。

<2>在上述<1>記載的膜狀接著劑中，上述(B)環氧樹脂含有 3 官能以上的環氧樹脂及/或室溫下呈固體狀的環氧樹脂。

<3>在上述<1>記載的膜狀接著劑中，上述(B)環氧樹脂含有 3 官能以上的環氧樹脂 10~90 重量%及室溫下呈液體狀的環氧樹脂 10~90 重量%。

<4>在上述<1>~<3>任一項記載的膜狀接著劑中，對於上述(A)聚亞醯胺樹脂 100 重量份，含有上述(B)環氧樹脂 1~50 重量份。

<5>在上述<1>~<4>任一項記載的膜狀接著劑中，就上述(A)聚亞醯胺樹脂而言，在全部的聚亞醯胺樹脂中含有50重量%以上的由滿足以DSC測出之放熱開始溫度與放熱峰值溫度的差在10°C以內之酸二酐化合物與二胺化合物反應而得到之聚亞醯胺樹脂。

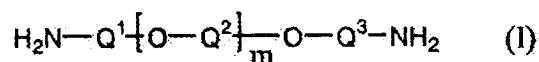
<6>在上述<1>~<5>任一項記載的膜狀接著劑中，更含有(C)環氧樹脂硬化劑。

<7>在上述<6>記載的膜狀接著劑中，上述(C)環氧樹脂硬化劑為分子內具有兩個以上之羥基、且數平均分子量為400~1500之苯酚系化合物。

<8>在上述<6>記載的膜狀接著劑中，上述(C)環氧樹脂硬化劑為分子內具有三個以上之芳香環的萘酚系化合物或三苯酚系化合物。

<9>在上述<7>或<8>記載的膜狀接著劑中，上述(B)環氧樹脂的環氧當量與上述(C)環氧樹脂硬化劑之OH當量的當量比為0.95~1.05:0.95~1.05。

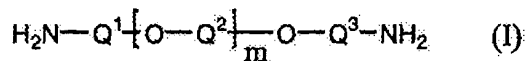
<10>在上述<1>~<9>任一項記載的膜狀接著劑中，上述(A)聚亞醯胺樹脂是由四羧酸二酐化合物與含有下述式(I)所表示的脂肪族醚二胺的二胺化合物反應所得到之聚亞醯胺樹脂，其中下述式(I)所表示的脂肪族醚二胺，在全部的二胺化合物中的莫耳比率為1莫耳%以上。



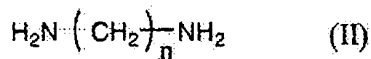
(式中 Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup> 及 Q<sup>3</sup> 各自分別表示碳原子數 1~10 之烷撐

基， $m$  為 2~80 之整數)

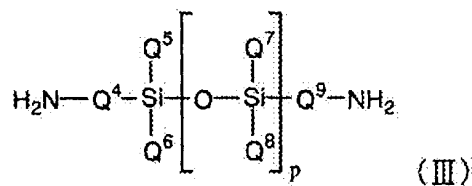
<11>在上述<1>~<9>任一項記載的膜狀接著劑中，上述(A)聚亞醯胺樹脂是由四羧酸二酐與含有下述式(I)所表示的脂肪族醚二胺、下述式(II)所表示的脂肪族二胺及下述式(III)所表示的矽氧烷二胺的二胺化合物反應所得到之聚亞醯胺樹脂，其中下述式(I)所表示的脂肪族醚二胺，在全部的二胺化合物中的莫耳比率為 1~90 莫耳%；下述式(II)所表示的脂肪族二胺，在全部的二胺化合物中的莫耳比率為 0~99 莫耳%；下述式(III)所表示的矽氧烷二胺，在全部的二胺化合物中的莫耳比率為 0~99 莫耳%。



(式中  $\text{Q}^1$ 、 $\text{Q}^2$  及  $\text{Q}^3$  各自分別表示碳原子數 1~10 之烷撐基， $m$  為 2~80 之整數)



(式中  $n$  為 5~20 之整數)



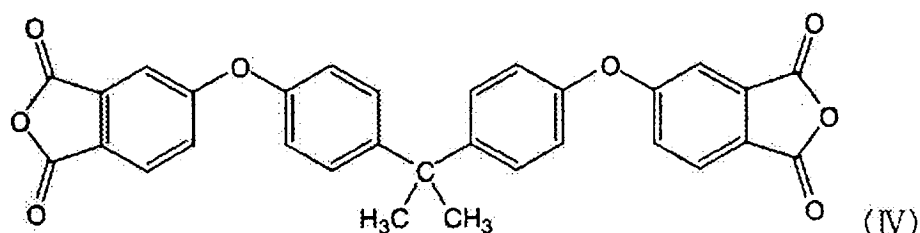
(式中  $\text{Q}^4$  及  $\text{Q}^9$  各自分別表示碳原子數 1~5 之烷撐基或也可以具有取代基之苯撐基； $\text{Q}^5$ 、 $\text{Q}^6$ 、 $\text{Q}^7$  及  $\text{Q}^8$  各自分別表示碳原子數 1~5 之烷基、苯基或苯氧基； $p$  為 1~5 之整數)

<12>在上述<1>~<11>任一項記載的膜狀接著劑中，

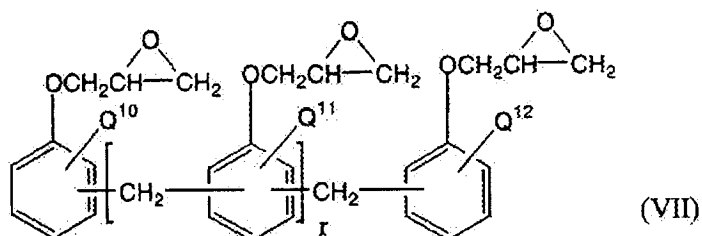


上述(A)聚亞醯胺樹脂是由含有不具有酯鍵結的四羧酸二酐的四羧酸二酐化合物與二胺化合物反應所得到之聚亞醯胺樹脂，其中不具有酯鍵結的四羧酸二酐在全部的四羧酸二酐化合物中的莫耳比率為 50 莫耳%以上。

<13>在上述<12>記載的膜狀接著劑中，上述不具有酯鍵結的四羧酸二酐為下述式(IV)所表示的四羧酸二酐。



<14>在上述<2>~<13>任一項記載的膜狀接著劑中，上述含有 3 官能以上的環氧樹脂為下述式(VII)所表示的酚醛清漆型環氧樹脂。



(式中  $Q^{10}$ 、 $Q^{11}$  及  $Q^{12}$  各自分別表示碳原子數 1~5 之烷撐基或也可以具有取代基的苯撐基， $r$  為 1~20 之整數)

<15>在上述<1>~<14>任一項記載的膜狀接著劑中，更含有(D)填料。

<16>在上述<15>記載的膜狀接著劑中，上述(D)填料為絕緣性的填料。

<17>在上述<15>或<16>記載的膜狀接著劑中，上述(D)填料的平均粒子徑為 10 微米( $\mu\text{m}$ )以下，最大粒子徑為 25 微米( $\mu\text{m}$ )以下。

<18>在上述<15>~<17>任一項記載的膜狀接著劑中，上述(D)填料的含量為 1~50 體積%。

<19>在上述<1>~<18>任一項記載的膜狀接著劑中，上述膜狀接著劑的表面能與具有阻焊劑材料的有機基板的表面能的差為 10mN/m 以內。

<20>在上述<1>~<19>任一項記載的膜狀接著劑中，以 80°C 之溫度層壓在矽晶圓後，對於上述矽晶圓在 25°C 的 90°剝離力為 5N/m 以上。

<21>一種接著片，依序由基材層、黏著劑層及上述<1>~<20>任一項記載的膜狀接著劑層所構成。

<22>在上述<21>記載的接著片中，上述黏著劑層為放射線硬化型黏著劑層。

<23>一種半導體裝置，至少具有一個透過上述<1>~<20>任一項記載的膜狀接著劑使(1)半導體元件與半導體搭載用支撐構件及(2)半導體元件彼此之間接著在一起的結構。

本發明是同一申請人先在日本申請專利，亦即根據 2003-164802 號(申請日 2003 年 6 月 10 日)及 2003-166187 號(申請日 2003 年 6 月 11 日)主張日本優先權，因為參照這些說明書，也併入本發明中。

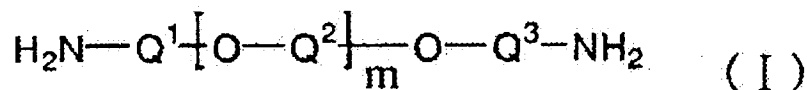
為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯

1, 2-(乙撐)雙(偏苯三酸酯酐)、1, 3-(丙撐)雙(偏苯三酸酯酐)、1, 4-(丁撐)雙(偏苯三酸酯酐)、1, 5-(戊撐)雙(偏苯三酸酯酐)、1, 6-(己撐)雙(偏苯三酸酯酐)、1, 7-(庚撐)雙(偏苯三酸酯酐)、1, 8-(辛撐)雙(偏苯三酸酯酐)、1, 9-(壬撐)雙(偏苯三酸酯酐)、1, 10-(癸撐)雙(偏苯三酸酯酐)、1, 12-(十二烷撐)雙(偏苯三酸酯酐)、1, 16-(十六烷撐)雙(偏苯三酸酯酐)、1, 18-(十八烷撐)雙(偏苯三酸酯酐)等。其中，從可以賦予良好耐濕可靠度的觀點來看，較佳是上述式(IV)所表示之四羧酸二酐。這些四羧酸二酐可以單獨的使用之，也可以組合兩種以上而使用之。

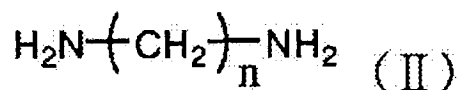
而且，上述式(IV)所表示之四羧酸二酐係為不含有酯鍵結的四羧酸二酐的較佳代表例，藉由使用此種四羧酸二酐可以提升膜狀接著劑的耐濕可靠度。對於全部的四羧酸二酐，其含量為 40 莫耳%以上，較佳為 50 莫耳%以上，更佳為 70 莫耳%以上。其含量未滿 40 莫耳%，無法確保藉由使用上述(IV)所表示之四羧酸二酐可以得到充分的耐施可靠度的效果。

從可以同時得到適當的流動性與高效率的硬化反應的觀點來看，上述的酸二酐較佳是使用以醋酸酐再結晶精製的化合物。具體而言，以 DSC 測出之放熱開始溫度與放熱峰值溫度的差在 10°C 以內進行精製處理。使用經過此處理提高純度之酸二酐所合成的聚亞醯胺樹脂的含量佔全部的聚亞醯胺樹脂的 50 重量%以上。含量在 50 重量%以上，由於可以提升膜狀接著劑的各種特性(特別是接著性或耐

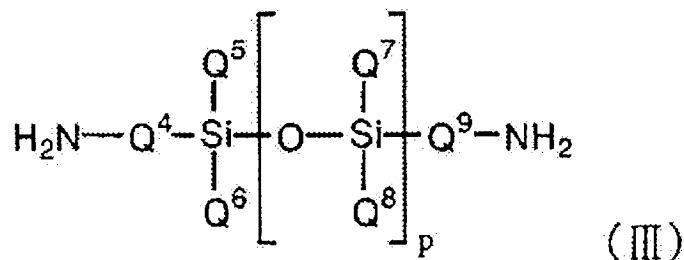
甲基)環己烷、2, 2-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷、下述式(I)所表示的脂肪族醚二胺：



(式中， $\text{Q}^1$ 、 $\text{Q}^2$  及  $\text{Q}^3$  各自分別表示碳原子數 1~10 之烷撐基， $m$  為 2~80 之整數)、下述式(II)所表示的脂肪族二胺：



(式中， $n$  為 5~20 之整數)、下述式(III)所表示的脂肪族二胺：

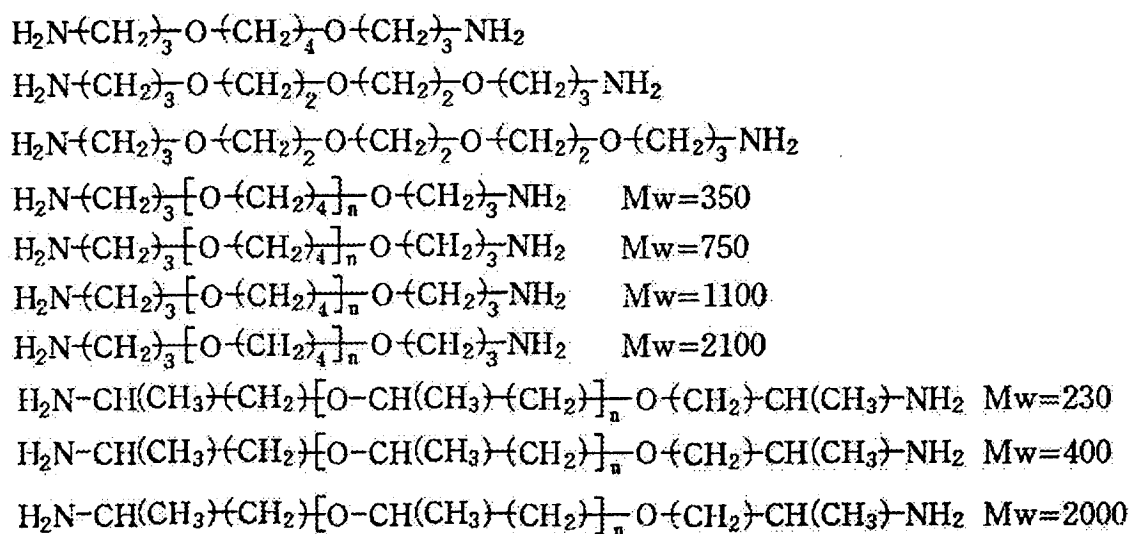


(式中， $\text{Q}^4$  及  $\text{Q}^9$  各自分別表示碳原子數 1~5 之烷撐基或也可以具有取代基之苯撐基； $\text{Q}^5$ 、 $\text{Q}^6$ 、 $\text{Q}^7$  及  $\text{Q}^8$  各自分別表示碳原子數 1~5 之烷基、苯基或苯氧基； $p$  為 1~5 之整數)等，其中從可以賦予低應力性、低溫層壓性、低溫接著性及對附有光阻材料之有機基板的高接著性的觀點，及可以確保熱時的適當流動性的觀點來看，較佳是上述式(I)所表示的化合物。在此情況下，其含量佔全部的二胺的 1 莫耳

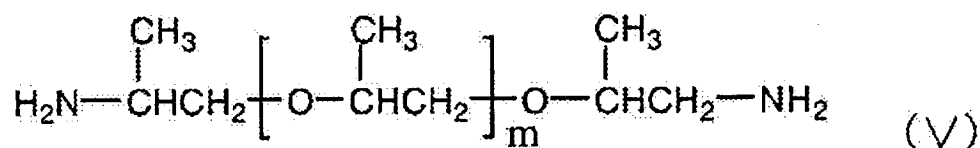
%以上，較佳是 5 莫耳%以上，更佳是 10 莫耳%以上。其含量未滿 1 莫耳%，無法賦予上述的特性，是較不佳的。

而且，從確保其與酸二酐的反應性、賦予低吸水性及低吸濕性的觀點來看，除了上述式(I)所表示的化合物之外，較佳是組合使用上述式(II)所表示的化合物及/或上述式(III)所表示的化合物。在此情況下，式(I)所表示的脂肪族醚二胺，在全部的二胺化合物中的莫耳比率為 1~90 莫耳%；式(II)所表示的脂肪族二胺，在全部的二胺化合物中的莫耳比率為 0~99 莫耳%；式(III)所表示的矽氧烷二胺，在全部的二胺化合物中的莫耳比率為 0~99 莫耳%。更佳的是，式(I)所表示的脂肪族醚二胺，在全部的二胺化合物中的莫耳比率為 1~50 莫耳%；式(II)所表示的脂肪族二胺，在全部的二胺化合物中的莫耳比率為 0~80 莫耳%；式(III)所表示的矽氧烷二胺，在全部的二胺化合物中的莫耳比率為 20~80 莫耳%。如果在上述之莫耳比率的範圍外，低溫層壓性及賦予低吸水性的效果會變小，因此是較不佳的。

而且，作為上述式(I)所表示的脂肪族醚二胺的具體實例，包括：



等，其中從可以確保低溫層壓性及對附有光阻材料之有機基板的良好接著性的觀點來看，較佳是下述式(V)所表示的脂肪族醚二胺：



(式中， $m$  為 2~80 之整數)。具體而言，例如是 JEFFAMIN D-230、D-400、D-2000、D-4000、ED-600、ED-900、ED2001、EDR-148(以上為 Sun Technochemicals 股份有限公司製 商品名)、聚醚胺 D-230、D-400、D-2000(以上為 BASF 公司製 商品名)聚氧代烷撐二胺等之脂肪族二胺。

而且，作為上述式(II)所表示的脂肪族二胺，例如是 1, 2-二胺基乙烷、1, 3-二胺基丙烷、1, 4-二胺基丁烷、1, 5-二胺基戊烷、1, 6-二胺基己烷、1, 7-二胺基庚烷、1, 8-二胺基辛烷、1, 9-二胺基壬烷、1, 10-二胺基癸烷、1, 11-二

胺基十一烷、1, 12-二胺基十二烷、1, 2-二胺基環己烷等，其中較佳是 1, 9-二胺基壬烷、1, 10-二胺基癸烷、1, 11-二胺基十一烷、1, 12-二胺基十二烷。

而且，作為上述式(III)所表示的矽氧烷二胺，例如是在上述式(III)中， $\langle p$  為 1 時 $\rangle$ ，1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-雙(4-胺苯基)二矽氧烷、1, 1, 3, 3-四苯氧基-1, 3-雙(4-胺乙基)二矽氧烷、1, 1, 3, 3-四苯基-1, 3-雙(2-胺乙基)二矽氧烷、1, 1, 3, 3-四苯基-1, 3-雙(3-胺丙基)二矽氧烷、1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-雙(2-胺乙基)二矽氧烷、1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-雙(3-胺丙基)二矽氧烷、1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-雙(3-胺丁基)二矽氧烷、1, 3-二甲基-1, 3-二甲氧基-1, 3-雙(4-胺丁基)二矽氧烷等二矽氧烷； $\langle p$  為 2 時 $\rangle$ ，1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基-1, 5-雙(4-胺苯基)三矽氧烷、1, 1, 5, 5-四苯基-3, 3-二甲基-1, 5-雙(3-胺丙基)三矽氧烷、1, 1, 5, 5-四苯基-3, 3-二甲氧基-1, 5-雙(4-胺丁基)三矽氧烷、1, 1, 5, 5-四苯基-3, 3-二甲氧基-1, 5-雙(5-胺戊基)三矽氧烷、1, 1, 5, 5-四甲基-3, 3-二甲氧基-1, 5-雙(2-胺乙基)三矽氧烷、1, 1, 5, 5-四甲基-3, 3-二甲氧基-1, 5-雙(4-胺丁基)三矽氧烷、1, 1, 5, 5-四甲基-3, 3-二甲氧基-1, 5-雙(5-胺戊基)三矽氧烷、1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基-1, 5-雙(3-胺丙基)三矽氧烷、1, 1, 3, 3, 5, 5-六乙基-1, 5-雙(3-胺丙基)三矽氧烷、1, 1, 3, 3, 5, 5-六丙基-1, 5-雙(3-胺丙基)三矽氧烷等。

上述聚亞醯胺可單獨的使用之，也可以對應實際需要而混而使用兩種以上。

本發明之膜狀接著劑能夠進行層壓的溫度較佳是晶圓之保護膠帶，亦即背景膠帶(background tape)的耐熱性或軟化溫度以下，從抑制半導體晶圓之彎曲的觀點來看，較佳是 10~80℃，更佳是 10~60℃，特佳是 10~40℃。爲了達到上述之層壓溫度，上述聚亞醯胺樹脂之玻璃轉移溫度(下稱 Tg)較佳是 -20~60℃，更佳是 -10~40℃。上述 Tg 超過 60℃，則上述層壓溫度超過 80℃ 的可能性會變高。因此，在決定聚亞醯胺之組成時，較佳是使其 Tg 爲 -20~60℃。

上述聚亞醯胺樹脂的重量平均分子量較佳是控制在 10000~200000 的範圍內，更佳是 10000~100000 的範圍內，特佳是 10000~80000 的範圍內。由於上述重量平均分子量小於 10000，成膜性會變差，且膜的強度會變小；上述重量平均分子量超過 200000，熱時的流動性會變差，對於基板上的凹凸填滿性低，因此任一種狀況都不好。

藉由使上述聚亞醯胺之 Tg 及重量平均分子量在上述的範圍內，不但可以降低層壓溫度，也可以降低將半導體元件接著固定在半導體元件搭載用支撐構件時的加熱溫度(晶粒接著溫度)，而能夠抑制晶片彎曲的增大。而且，上述 Tg 是使用 DSC(PerkinElmer 公司製 DSC-7 型)，在試樣量：10mg、升溫速度：5℃/min、測定環境：空氣之條件下測定出來的 Tg。此外，上述重量平均分子量是使用高速液體色層分析儀(島津製作所製 C-R4A)，將合成出來之聚亞醯胺以聚苯乙烯換算測定出來之重量平均分子量。

而且，上述聚亞醯胺的 SP 值(溶解度參數)較佳是控制



在  $10.0 \sim 11.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  的範圍內。上述 SP 值小於 10.0，分子間的凝集力變小，膜狀接著劑的 B 階段所需要的熱時流動性變大，而且爲了往低極性化或疏水性化的方向前進，使膜狀接著劑之表面能降低，其與基板上之光阻材料之表面能(40mN/m 左右)的差變大的結果，就會導致膜狀接著劑與基板的接著性變低，因此也不好。上述 SP 值大於 11.0，伴隨著親水性化，就會造成膜狀接著劑的吸水率的上升，因此也不好。而且，上述 SP 值是由下述式子所算出。

$$\text{SP 值}(\delta) = \Sigma \Delta F / \Sigma \Delta v$$

上述之  $\Sigma \Delta F$  爲各種原子或各種原子團的莫耳引力常數的總和， $\Sigma \Delta v$  爲各種原子或各種原子團的莫耳體積的總和，各種原子或各種原子團的  $\Delta F$  及  $\Delta v$  的值是使用下述表一所記載之 Okitsu 的常數(沖津俊直著、「接著」、第 40 卷 8 號、p342(1996))。

表一 各種原子團的  $\Delta F$  及  $\Delta \nu$ 

基	Okitsu's		基	Okitsu's		基	Okitsu's	
	$\Delta F$	$\Delta \nu$		$\Delta F$	$\Delta \nu$		$\Delta F$	$\Delta \nu$
-CH <sub>3</sub>	205	31.8	-OH(二醇)	270	12.0	-SH	310	28.0
-CH <sub>2</sub> -	132	16.5	-OH(Armo)	238	12.0	>SO <sub>2</sub>	675	11.4
>CH-	28.6	-1.0	-NH <sub>2</sub>	273	16.5	>S=O	485	11.4
>CH-(poly)	28.6	1.9	-NH <sub>2</sub> (Armo)	238	21.0	-S-	201	12.0
>C<	-81	14.8	-NH-	180	8.5	S=	201	23.0
>CH-(poly)	-81	19.2	-NH-(Link)	180	4.0	SO <sub>3</sub>	322	27.5
CH <sub>2</sub> =	195	31.0	-N<	61.0	-9.0	SO <sub>4</sub>	465	31.8
-CH=	116	13.7	-N=	118	5.0	>Si<	16.3	0
>C=	24.2	-2.4	-N=(Link)	118	15.0	PO <sub>4</sub>	374	28.0
=C=	200	25.0	-CN	420	23.0	H	81	8.0
-C≡	100	6.5	-CN(Armo)	252	27.0	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (Armo)	731	72.0
-O-	120	5.1	-CN(poly)	420	27.0	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (Armo)	655	62.0
-O-(Armo, Lin)	70	3.8	-NO <sub>2</sub>	481	24.0	-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (Armo)	550	39.0
-O-(環氧)	176	5.1	-NO <sub>2</sub> (Armo)	342	32.0	-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (Armo)	450	27.0
-CO-	286	10.0	-NCO	498	35.0	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (poly)	731	79.0
-COOH	373	24.4	-NHCO-	690	18.5	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (poly)	655	69.0
-COOH(Armo)	242	24.4	>NHCO-	441	5.4	-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (poly)	550	47.0
-COO-	353	19.6	-CL(單)	330	23.0	-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (poly)	450	32.0
-COO-(Poly)	330	22.0	-CL(二)	250	25.0	-環己基	790	97.5
-O-CO-O-	526	20.0	-CL(三, 四)	235	27.0	(加上上列的基)		
-CHO	370	25.0	-CL(Armo)	235	27.0	3 Member 1 in	+110	+18
-CHO(Armo)	213	29.0	-CL(>C<)	235	28.0	4 Member 1 in	+110	+18
-OH(單)	395	10.0	-CL(poly)	270	27.0	5 Member 1 in	+110	+16
-OH(醚)	342	12.0	-Br(平均)	302	30.0	6 Member 1 in	+100	+16
-OH(H <sub>2</sub> O)	342	12.0	-F(平均)	130	19.0	共軛雙鍵同上	+30	-22
-OH(Poly)	282	17.0	-F(poly)	110	21.0	(Link)	+30	-10

註：(poly)=聚合物；(Armo)=芳香環；(Lin)=鏈

上述 SP 值可以藉由改變聚亞醯胺之亞醯胺基濃度或聚亞醯胺主鏈骨架中極性基濃度來控制之。就聚亞醯胺之亞醯胺基濃度而言，可以根據亞醯胺基間的距離控制之。舉例來說，聚亞醯胺之主鏈藉由導入長鏈的烷撐鍵結或者長鏈的矽氧烷鍵結等，可以增大亞醯胺間的距離，而降低亞醯胺基的濃度。由於上述鍵結之極性比較低，選擇、導入含有這些鍵結的骨架，可以降低構造整體的極性基濃度。結果，聚亞醯胺的 SP 值可以往低的方向前進。另一方面，採用與上述相反的方法，亦即縮小亞醯胺基之間的距離，或者在主鏈上藉由選擇、導入含有如醚鍵結一般的高極性鍵結的骨架，聚亞醯胺的 SP 值可以往高的方向前進。如此，即可以調整聚亞醯胺之 SP 值在 10.0~11.0 的範圍內。

爲了降低聚亞醯胺之 Tg 通常可以考慮採用於主鏈骨架中導入長鏈的矽氧烷鍵結、長鏈的脂肪族醚鍵結、長鏈的亞甲基鍵結等，使聚亞醯胺之主鏈成爲柔軟的構造的方法。

而且，研討聚亞醯胺的主鏈構造之種類與流量之關係，結果發現使用導入長鏈之矽氧烷鍵結之聚亞醯胺的膜的流量有大於爲含有此種骨架之膜的傾向(圖 11)。這是由骨架本身的 Tg 的差所造成的，在上述的長鏈骨架中，矽氧烷的 Tg 是最低的，因此也認爲是最柔軟的。如此，藉由調整導入骨架之 Tg 及骨架之長度，可以控制膜之流量。而且，在膜的組成中，藉由導入在常溫下爲低黏度之液體狀

環氧樹脂，由於可以使膜的流量往變大的方向前進，藉由調整上述環氧樹脂的導入量，可以控制膜的流量。

根據上述實際觀察的結果，作為不降低聚亞醯胺之 SP 值，而降低膜的  $\tan \delta$  峰值溫度的方法，可以在使用的聚亞醯胺主鏈上選擇、導入含有較高極性之醚鍵結的長鏈脂肪族醚骨架，可以抑制使用的聚亞醯胺的 SP 值降低，且能夠降低聚亞醯胺的  $T_g$ 。因此，膜的  $\tan \delta$  峰值溫度可以有效的降低。而且，在膜的組成中，藉由導入在常溫下為低黏度之液體狀環氧樹脂，由於可以有效的降低膜的  $\tan \delta$  峰值溫度，因此可以作為在使用之聚亞醯胺 SP 值與膜的  $\tan \delta$  峰值溫度取得平衡的有效方法。如此，較佳是將材料設計成可以控制在聚亞醯胺的 SP 值為  $10.0 \sim 11.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ；流量為  $100 \sim 500$  微米 ( $\mu\text{m}$ )；且膜的  $T_g$  附近的  $\tan \delta$  峰值溫度為  $-20 \sim 60^\circ\text{C}$  的範圍內。

#### (B)環氧樹脂

本發明所使用之(B)環氧樹脂並沒有特別的限定，較佳是含有三官能以上之環氧樹脂及/或室溫下為固體狀的環氧樹脂。

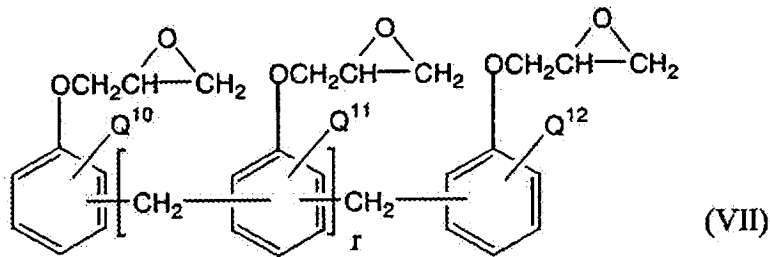
在本發明中，對於(A)聚亞醯胺樹脂 100 重量份，(B)環氧樹脂之含有量為  $1 \sim 50$  重量份，較佳為  $1 \sim 40$  重量份，更佳為  $5 \sim 20$  重量份。如果未滿 1 重量份的話，無法得到與聚亞醯胺樹脂反應之架橋效果；而且超過 50 重量份的話由於熱時的出氣可能會造成半導體元件或裝置的污染，任一種情況都不好。

而且，在此使用三官能以上之環氧樹脂，使膜狀接著劑的流量降低的情況下，爲了以調整流量爲目的，較佳是合併使用液體狀的環氧樹脂。在此情況下，就其摻合量而言，較佳是 3 官能以上的環氧樹脂佔全部的環氧樹脂的 10～90 重量%，且液體狀的環氧樹脂佔全部的環氧樹脂的 10～90 重量%。舉例來說，在合併使用(B1)3 官能以上之固體狀環氧樹脂、(B2) 3 官能以上之液體狀環氧樹脂及(B3) 2 官能以上之液體狀環氧樹脂的情況下，(B1)與(B2)的總量(亦即 3 官能以上之環氧樹脂的總量)爲 10～90 重量%，且(B2)與(B3)的總量(亦即，液體狀環氧樹脂的總量)爲 10～90 重量%。而且，上述(B1) 3 官能以上之固體狀環氧樹脂對於全部的環氧樹脂的摻合量，較佳是 10～80 重量%，更佳是 10～70 重量%，特佳是 10～60 重量%。未滿 10 重量%，就會有無法有效的提升硬化物的架橋密度的傾向；超過 90 重量%，就會有無法充分的得到硬化前之熱時的流動性的傾向。

在使用 3 官能以上之環氧樹脂作爲(B)環氧樹脂的情況下，從可以同時確保層壓溫度 25～100℃、組裝加熱時的低出氣性、耐回流性、耐濕可靠度等作爲封裝體時的良好可靠度的觀點來看，對於(A)聚亞醯胺樹脂 100 重量份，較佳是 3 官能以上之環氧樹脂爲 3～50 重量份，液體狀環氧樹脂爲 10～50 重量份。

就 3 官能以上之環氧樹脂而言，只要是分子內至少含有 3 個以上環氧基的化合物就可以，而沒有特別的限制，

作為此種環氧樹脂，例如是除了下述式(VII)所表示之酚醛清漆型環氧樹脂：

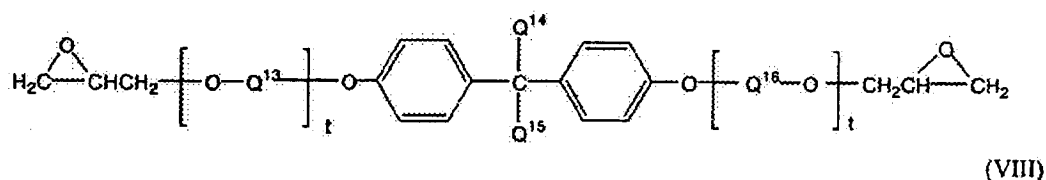


(式中  $Q^{10}$ 、 $Q^{11}$  及  $Q^{12}$  各自分別表示碳原子數 1~5 之烷撐基或也可以具有取代基的苯撐基， $r$  為 1~20 之整數)、還包括 3 官能型(或 4 官能型)的環氧丙基醚、3 官能型(或 4 官能型)的環氧丙基胺等。作為上述式(VII)所表示之酚醛清漆型環氧樹脂，例如是甲酚酚醛清漆樹脂的環氧丙基醚、苯酚酚醛清漆樹脂的環氧丙基醚等。其中，從可以提高硬化物的交聯密度、膜的熱時接著強度的觀點來看，以上述式(VII)所表示之酚醛清漆型環氧樹脂為較佳。在此可以單獨的使用之或組合兩種以上而使用之。

而且，所謂的液體狀的環氧樹脂為分子內具有兩個以上之環氧基、在 10~30°C 之溫度下為液體狀之環氧樹脂，上述之液體狀也包括黏稠液體之狀態。上述之固體狀是指在室溫下為固體狀態之意思，而且溫度也沒有特別的限制，在 10~30°C 之溫度下為固體狀。

作為液體狀的環氧樹脂，舉例來說，包括雙酚 A 型(或 AD 型、S 型、F 型)的環氧丙基醚、加氫雙酚 A 型的環氧丙基醚、苯酚酚醛清漆樹脂的環氧丙基醚、甲酚酚醛清漆樹脂的環氧丙基醚、雙酚 A 酚醛清漆樹脂的環氧丙基醚、萘

樹脂的環氧丙基醚、3官能型(或4官能型)的環氧丙基醚、二環戊二烯苯酚樹脂的環氧丙基醚、二聚物酸的環氧丙基醚、3官能型(或4官能型)的環氧丙基胺、萘樹脂的環氧丙基胺、下述式(VIII)所表示之雙酚型環氧樹脂：



(式中  $Q^{13}$  及  $Q^{16}$  各自分別表示碳原子數 1~5 之烷撐基或也可以具有取代基的苯撐基或苯氧基,  $Q^{14}$  及  $Q^{15}$  各自分別表示碳原子數 1~5 之烷基或氫,  $t$  為 1~10 之整數)等。

作為上述式(VIII)所表示之雙酚型環氧樹脂, 例如是環氧乙烷附加體雙酚 A 型之環氧丙基醚、環氧丙烷附加體雙酚 A 型之環氧丙基醚, 其中較佳是選擇在 10~30°C 之溫度下為液體狀之環氧樹脂。

在選擇液體狀之環氧樹脂的情況下, 較佳是選擇數平均分子量為 400~1500 之範圍內的化合物。因此, 在封裝組裝加熱時, 就可以有效的降低成為晶片表面或裝置等污染之原因的出氣。從可以確保膜的良好熱時流動性、賦予低溫層壓性、且降低上述出氣等觀點來看, 較佳是使用上述式(VIII)所表示之雙酚型環氧樹脂。

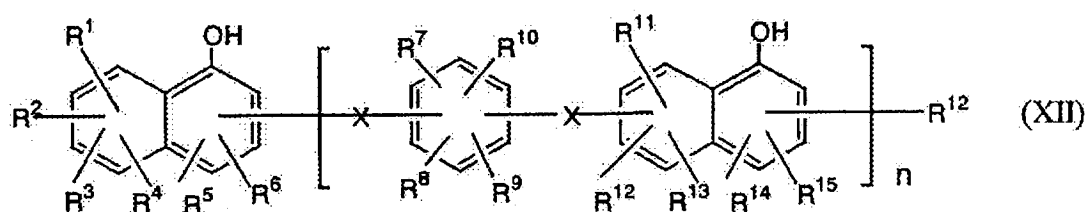
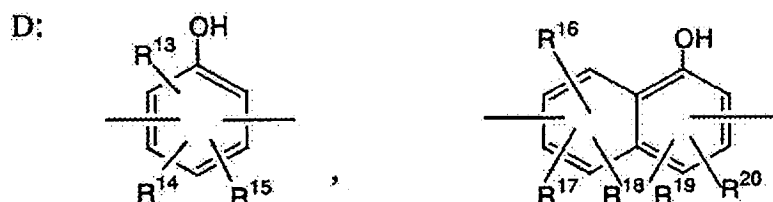
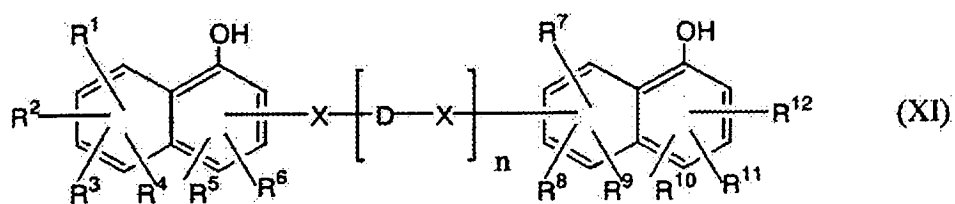
本發明之膜狀接著劑也可以更含有(C)環氧樹脂硬化劑。就(C)環氧樹脂硬化劑而言, 並沒有特別限制, 例如是苯酚系化合物、脂肪族胺、脂環族胺、芳香族聚胺、聚醯胺、脂肪族酸酐、脂環族酸酐、芳香族酸酐、二胺基二醯

胺、有機酸二醯肼、三氟化硼胺錯合物、咪唑類、第三級胺等，其中較佳是苯酚系化合物，更佳是分子中至少具有兩個苯酚性羥基的苯酚系化合物。

作為上述分子中至少具有兩個苯酚性羥基的苯酚系化合物，例如是苯酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、特-丁基苯酚酚醛清漆樹脂、二環戊二烯甲酚酚醛清漆樹脂、二環戊二烯苯酚酚醛清漆樹脂、二甲苯改質苯酚酚醛清漆樹脂、萘酚酚醛清漆樹脂、三苯酚酚醛清漆樹脂、四苯酚酚醛清漆樹脂、雙酚 A 酚醛清漆樹脂、聚-對-乙炔苯酚樹脂、苯酚芳烷基樹脂等。其中，較佳是數平均分子量在 400 ~ 1500 範圍內之化合物。因此，在封裝組裝加熱時，可以有效的降低成為晶片表面或裝置等污染之原因的出氣。從在封裝組裝加熱時，可以有效的降低成為晶片表面或裝置等污染或臭氣之原因的出氣之觀點來看，較佳是萘酚酚醛清漆樹脂或三苯酚酚醛清漆樹脂。

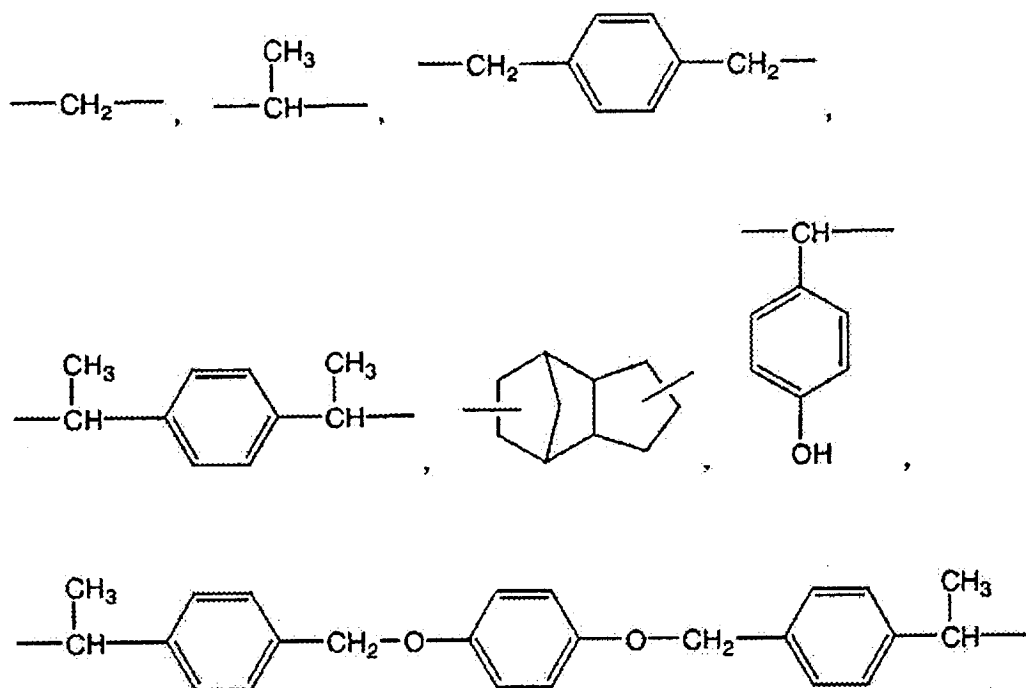
所謂的萘酚酚醛清漆樹脂如下述式(XI)或下述式(XII)所示，其係為分子內具有三個以上芳香環之萘酚系化合物。



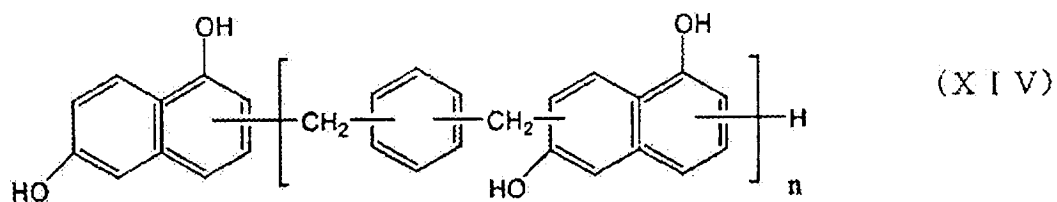
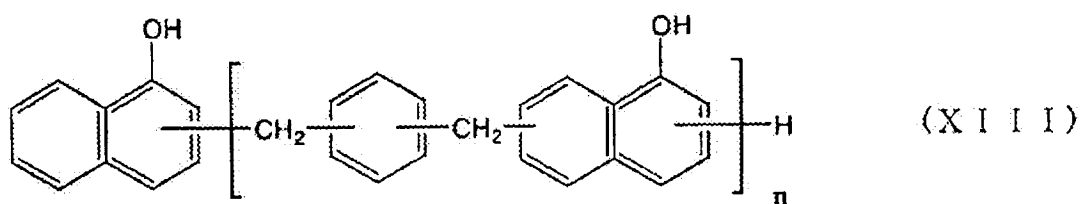


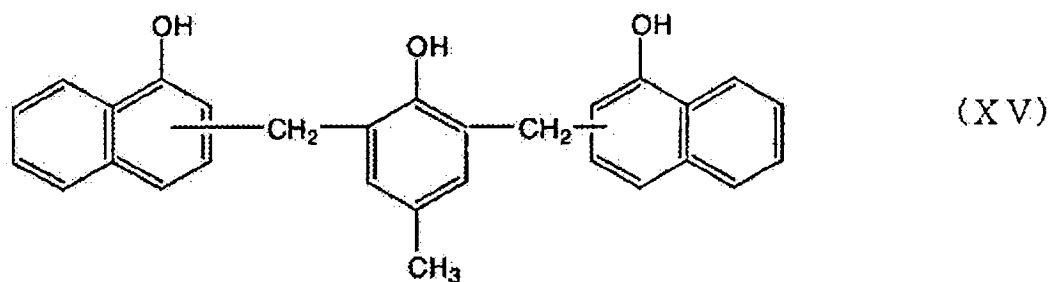
上述式(XI)及(XII)中， $R^1 \sim R^{20}$  各自分別表示氫、碳原子數 1~10 之烷基、苯基或羥基， $n$  為 1~10 之整數。而且， $X$  為 2 價的有機基，例如是下述所示的基。

X :



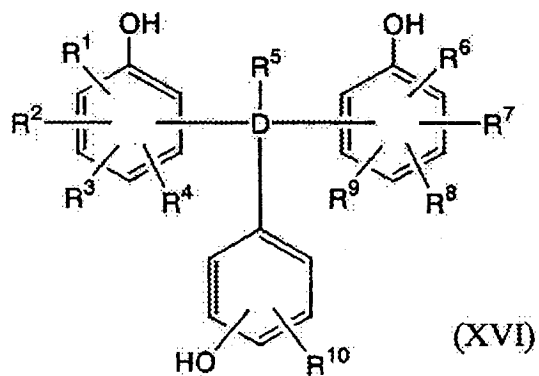
此種萘酚系化合物的更具體實例，例如是下述式 (XIII)、(XIV) 所表示的二甲苯改質萘酚酚醛清漆或式 (XV) 所表示的與 p-甲酚縮合的萘酚酚醛清漆等。





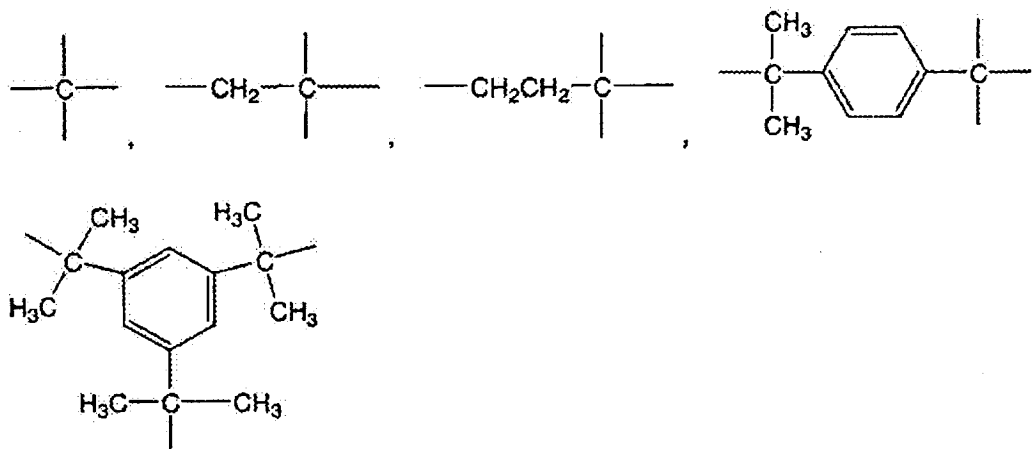
上述式(XIII)、(XIV)中的重複單元數  $n$  較佳為 1~10。

上述三苯酚系化合物係為分子內具有 3 個羥苯基之三苯酚酚醛清漆樹脂，較佳是以下述式(XVI)來表示。



但是，上述式(XVI)中， $R^1 \sim R^{10}$  各自分別選自氫、碳原子數 1~10 之烷基、苯基或羥基所組成之族群中的基。而且，D 為 4 價的有機基，此種 4 價的有機基例如是下述所示的基。

D:



作為此種三苯酚酚醛系化合物的具體實例，例如是 4, 4', 4''-次甲基三苯酚、4, 4'-[1-[4-[1-(4-羥苯基)-1-甲基乙基]苯基]亞乙基]雙苯酚、4, 4', 4''-次乙基三[2-甲基苯酚]、4, 4', 4''-次乙基三苯酚、4, 4'-[(2-羥苯基)亞甲基]雙[2-甲基苯酚]、4, 4'-[(4-羥苯基)亞甲基]雙[2-甲基苯酚]、4, 4'-[(2-羥苯基)亞甲基]雙[2, 3-二甲基苯酚]、4, 4'-[(4-羥苯基)亞甲基]雙[2, 6-二甲基苯酚]、4, 4'-[(3-羥苯基)亞甲基]雙[2, 3-二甲基苯酚]、2, 2'-[(2-羥苯基)亞甲基]雙[3, 5-二甲基苯酚]、2, 2'-[(4-羥苯基)亞甲基]雙[3, 5-二甲基苯酚]、2, 2'-[(2-羥苯基)亞甲基]雙[2, 3, 5-三甲基苯酚]、4, 4'-[(2-羥苯基)亞甲基]雙[2, 3, 6-三甲基苯酚]、4, 4'-[(3-羥苯基)亞甲基]雙[2, 3, 6-三甲基苯酚]、4, 4'-[(4-羥苯基)亞甲基]雙[2, 3, 6-三甲基苯酚]、4, 4'-[(2-羥苯基)亞甲基]雙[2-環己基-5-甲基苯酚]、4, 4'-[(3, 4-二羥苯基)亞甲基]雙[2-甲基苯酚]、4, 4'-[(3, 4-二羥苯基)亞甲基]雙[2, 6-二甲基苯酚]、4, 4'-[(3, 4-二羥苯基)

亞甲基]雙[2, 3, 6-三甲基苯酚]、4-[雙(3-環己基-4-羥基-6-甲苯基)甲基]-1, 2-苯二醇、4, 4'-[(2-羥苯基)亞甲基]雙[3-甲基苯酚]、4, 4', 4''-(3-甲基-1-丙基-3-亞基)三苯酚、4, 4'-[(2-羥苯基)亞甲基]雙[2-甲基乙基苯酚]、4, 4'-[(3-羥苯基)亞甲基]雙[2-甲基乙基苯酚]、4, 4'-[(4-羥苯基)亞甲基]雙[2-甲基乙基苯酚]、2, 2'-[(3-羥苯基)亞甲基]雙[3, 5, 6-三甲基苯酚]、2, 2'-[(4-羥苯基)亞甲基]雙[3, 5, 6-三甲基苯酚]、4, 4'-[(2-羥苯基)亞甲基]雙[2-環己基苯酚]、4, 4'-[(3-羥苯基)亞甲基]雙[2-環己基苯酚]、4, 4'-[1-[4-[1-(4-羥基-3, 5-二甲基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亞乙基]雙[2, 6-二甲基苯酚]、4, 4', 4''-次甲基三[2-環己基-5-甲基苯酚]、4, 4'-[1-[4-[1-(3-環己基-4-羥苯基)-1-甲基乙基]苯基]亞乙基]雙[2-環己基苯酚]、2, 2'-[(3, 4-二羥苯基)亞甲基]雙[3, 5-二甲基苯酚]、4, 4'-[(3, 4-二羥苯基)亞甲基]雙[2-(甲基乙基)苯酚]、2, 2'-[(3, 4-二羥苯基)亞甲基]雙[3, 5, 6-三甲基苯酚]、4, 4'-[(3, 4-二羥苯基)亞甲基]雙[2-環己基苯酚]、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -三(4-羥苯基)-1, 3, 5-三異丙基苯。

在上述之(C)環氧樹脂硬化劑為使用分子中具有兩個以上羥基之苯酚系樹脂的情況下，上述(B)環氧樹脂的環氧當量與上述苯酚系化合物的 OH 當量的當量比較佳是在 0.95~1.05 : 0.95~1.05 的範圍內。在此範圍外，未反應之單體會殘留，而且無法充份的提升硬化物的架橋密度，因此是不佳的。

而且，在本發明之膜狀接著劑中，也可以添加硬化促

進劑。硬化促進劑中，並沒有特別的限制，可以使用咪唑類、二胺基二醯胺衍生物、二羧酸二醯肼、三苯基磷、四苯基磷四苯基硼酸酯、2-乙基-四甲基咪唑四苯基硼酸酯、1,8-二氮雜二環(5,4,0)十一碳烯-7-四苯基硼酸酯等。上述化合物可以單獨的使用之，也可以組合兩種以上而使用之。

硬化促進劑的添加量，對於環氧樹脂 100 重量份，較佳為 0.01~20 重量份，更佳為 0.1~10 重量份。添加量未滿 0.01 重量份，則硬化性會有變差的傾向；添加量超過 20 重量份，則保存安定性會有變差的傾向。

本發明之膜狀接著劑也可以更含有(D)填料。就(D)填料而言，並沒有特別的限制，舉例來說，包括銀粉、金粉、銅粉、鎳粉等金屬填料；氧化鋁、氫氧化鋁、氫氧化鎂、碳酸鈣、碳酸鎂、矽酸鈣、矽酸鎂、氧化鈣、氧化鎂、氧化鋁、氮化鋁、結晶二氧化矽、非晶二氧化矽、氮化硼、二氧化鈦、玻璃、氧化鐵、陶瓷等之無機填料；碳、橡膠系填料等之有機填料，填料之形狀也沒有特別的限制。

上述填料可以對應所要求的機能而分別使用之。舉例來說，金屬填料是爲了賦予接著劑組成物導電性、熱傳導性、觸變性等之目的而添加的；非金屬無機填料是爲了賦予接著膜熱傳導性、低熱膨脹性及低吸濕性等之目的而添加的；有機填料是爲了賦予接著膜韌性等之基必而添加的。這些金屬填料、無機填料或有機填料可以單獨的使用之，也可以組合兩種以上而使用之。其中，從可以賦予半導體裝置所要求之特性的觀點來看，較佳是金屬填料、無

機填料或絕緣性之填料；在無機填料或絕緣性填料中，從對樹脂清漆分散性良好、且加熱時可以賦予高黏著性的觀點來看，較佳是氮化硼。

上述填料較佳是平均粒子徑為 10 微米( $\mu\text{m}$ )以下，最大粒子徑為 25 微米( $\mu\text{m}$ )以下；更佳是平均粒子徑為 5 微米( $\mu\text{m}$ )以下，最大粒子徑為 20 微米( $\mu\text{m}$ )以下。平均粒子徑超過 10 微米( $\mu\text{m}$ )，且最大粒子徑超過 25 微米( $\mu\text{m}$ )，就會有無法得到提升破壞韌性之效果的傾向。其下限則沒有特別的限制，通常都是 0.1 微米( $\mu\text{m}$ )的程度。

上述填料較佳是同時滿足平均粒子徑為 10 微米( $\mu\text{m}$ )以下、最大粒子徑為 25 微米( $\mu\text{m}$ )以下兩者。如果使用最大粒子徑為 25 微米( $\mu\text{m}$ )以下、平均粒子徑超過 10 微米( $\mu\text{m}$ )的填料的話，就會有無法得到高接著強度的傾向。而且，如果使用平均粒子徑為 10 微米( $\mu\text{m}$ )以下、最大粒子徑超過 25 微米( $\mu\text{m}$ )的填料的話，粒子徑分佈會變廣，黏著強度容易會出現偏差。而且，將本發明之接著劑組成物加工成薄膜狀來使用的情況下，就會有表面變粗糙且接著力降低的傾向。

作為上述填料之平均粒子徑及最大粒子徑的測定方法，例如是使用掃描式電子顯微鏡(SEM)，測定 200 個程度之填料的粒徑的方法。

就使用 SEM 之測定方法而言，例如是使用接著劑組成物將半導體元件與半導體支撐基板接著在一起後，加熱硬化(較佳是 150~200°C，1~10 小時)以製作出試樣，從此試

樣的中心部分切斷，以 SEM 觀察其剖面之方法。

而且，在使用之填料為金屬填料或無機填料之情況下，也可以採用將接著劑組成物置於 600°C 之烘箱中加熱 2 小時，使樹脂成份分解、揮發，將殘餘的填料以 SEM 觀察、測定之方法。在以 SEM 觀查填料本身之情況下，就試樣而言，可以採用在 SEM 觀察用之試料臺上貼上雙面黏著膠帶，於此黏著面上撒上填料，之後以離子濺鍍進行蒸鍍的試樣。此時，上述填料之存在或然率為總填料之 80% 以上。

上述(D)填料的使用量是對應賦予的特性或機能來決定的，對於含有(A)熱可塑性樹脂、(B)環氧樹脂及(C)環氧樹脂硬化劑之樹脂成份與(D)填料的總量，上述(D)填料的使用量為 1~50 體積%、較佳為 2~40 體積%、更佳是 5~30 體積%。填料之使用量未滿 1 體積%，就會有無法得到以填料之添加來賦予特性或機能的效果；填料之使用量超過 50 體積%，就會有接著性降低的傾向。藉由增加填料的使用量，可以達到高彈性率化並可以有效的提升切割性(由切粒機刀片的切斷性)、導線接著性(超音波效率)、熱時的接著強度。但是，增量至需要以上時，就會損害到為本發明特徵之低溫貼附性及與被黏接體之介面接著性，由於會導致包括耐回流性之可靠度降低，因此也不好。為了取得所要求特性的平衡，需要決定較適當的填料含量。

本發明之膜狀接著劑中，為了是不同種材料間的介面結合良好，也可以添加各種偶合劑。

本發明之膜狀接著劑可以將(A)熱可塑性樹脂、(B)環氧



其中，從所謂聚亞醯胺之溶解性優良的觀點來看，較佳是 N-甲基吡咯烷酮。

上述膜狀接著劑製造時所使用之基材膜，只要是能夠耐上述的乾燥、加熱條件的基材膜就可以，而沒有特別限定，其例如是聚酯膜、聚丙烯膜、聚對苯二甲酸乙二醇酯膜、聚亞醯胺膜、聚醚亞醯胺膜、聚醚對苯二甲酸酯膜、甲基戊烯膜等。基材膜也可以是組合使用兩種以上膜所構成之多層膜，也可以是表面經過矽膠類、矽土類等脫膜劑處理的膜。

接著，舉出幾個較佳實例，並詳細的說明本發明。

本發明之第一實例的膜狀接著劑，其特徵為  $\tan \delta$  峰值溫度為  $-20 \sim 60^\circ\text{C}$ 、流量為  $100 \sim 1500$  微米 ( $\mu\text{m}$ )。所謂的  $\tan \delta$  峰值溫度是將以  $180^\circ\text{C}$ 、5 小時之條件下加熱硬化的膜使用 RHEOMETRICS 公司製黏彈性分析儀 RSA-2，在膜尺寸  $35\text{mm} \times 10\text{mm}$ 、昇溫速度  $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、頻率  $1\text{Hz}$ 、測定溫度  $-100 \sim 300^\circ\text{C}$  條件下測定時，在  $T_g$  附近的  $\tan \delta$  峰值溫度。上述膜的  $\tan \delta$  峰值溫度低於  $-20^\circ\text{C}$ ，膜的本身支撐性會變的沒有；膜的  $\tan \delta$  峰值溫度高於  $60^\circ\text{C}$ ，層壓溫度超過  $80^\circ\text{C}$  的可能性會變高，任一種情況都不好。所謂流量是對將  $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 40 \mu\text{m}$  厚尺寸(而且，膜厚製備成  $\pm 5 \mu\text{m}$  的誤差。以下對於膜厚之誤差的記載，與上述相同而忽略之)的上述膜(未硬化膜)上重合層疊  $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 50 \mu\text{m}$  厚的 Upilex(聚亞醯胺)膜，並夾在兩片載玻片之間(MATSUNAMI 製， $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1.0 \sim 1.2\text{mm}$  厚)所製成的試樣，在  $180^\circ\text{C}$  的加熱板

上施加  $100\text{kgf/cm}^2$  的荷重，加熱按壓 120 秒後，從上述 Upilex(聚亞醯胺)膜溢出的量以光學顯微鏡觀察時的最大值。此時的流量未滿 100 微米，利用轉移成型時的熱與壓力無法充分的填滿具有導線之基板上的凹凸；而且流量超過 1500 微米，就會因晶粒接著或導線接著時的熱歷程而流動，對於上述基板的凹凸而言，在凹凸之間容易混入殘留的氣泡，即使施加轉移成型時的熱與壓力，也無法除去此氣泡，而形成空洞殘留在膜層中，從此空洞會成為起點在吸濕回流時容易發泡，因此上述任一種情況都不好。而且，對 40 微米以下的膜狀接著劑測定流量時，也可以藉由貼合適當的片數調整厚度，在相反的厚度厚的情況下，也可以利用仔細切割等方式來調整厚度，以製備出流量測定用試樣。

本發明之第一實例的膜狀接著劑，其特徵在於在矽晶圓背面(背景處理面)於  $80^\circ\text{C}$  的溫度下進行層壓的階段中，對於上述矽晶圓在  $25^\circ\text{C}$  的  $90^\circ$  剝離力為  $5\text{N/m}$  以上。在此， $90^\circ$  剝離力使用圖 1 至圖 3 的示意圖來說明。

圖 1 及圖 2 所繪示為使用具有滾筒 2 及支撐台 4 之裝置將本發明之膜狀接著劑 1 層壓在矽晶圓 3 上的層壓方法示意圖。所謂的  $90^\circ$  剝離力，其是以裝置的滾筒溫度： $40^\circ\text{C}$ 、傳送速度： $0.5\text{m/min}$  的層壓條件下，於 5 英吋、400 微米厚之矽晶圓背面層壓 40 微米厚之膜狀接著劑後，以圖 3 所示之方法，將膜狀接著劑(1 公分寬)往  $90^\circ$  的方向，以  $100\text{mm/min}$  的條件撕下時的剝離力。 $90^\circ$  剝離力較佳為  $5\text{N/m}$

以上。上述剝離力未滿 5N/m，切割時產生晶片飛散的可能性會變高，而且難以確保良好的拾取性。爲了不產生晶片飛散，且可確實的保持良好拾取性，上述剝離力更佳爲 20N/m 以上，特佳爲 50N/m 以上。

在上述層壓條件中，層壓壓力較佳是根據作爲被黏著體之半導體晶圓的厚度或大小來決定。具體而言，在晶圓厚度爲 10～600 微米之情況下，線壓較佳爲 0.5～20kgf/cm，晶圓厚度爲 10～200 微米之情況下，線壓較佳爲 0.5～5kgf/cm。晶圓的尺寸一般爲 4～10 英吋的程度，但是本發明並沒有特別的限定。藉由配合上述的層壓條件，可以維持層壓時晶圓的破裂與確保緊密黏著性的平衡。

本發明之第一實例的膜狀接著劑，其特徵在於表面上具有厚度 15 微米之阻焊劑層的厚度 0.1mm 之有機基板上，將 5mm×5mm×0.5mm 厚的玻璃晶片利用 5mm×5mm×40 μ m 厚的膜狀接著劑，以膜的 Tg(在此爲 tan δ 峰值溫度)+100 °C ×500gf/chip×3sec 的條件進行晶粒接著後，以 180°C ×5kgf/chip×90sec 的條件進行加熱壓縮接著，在將上述膜狀接著劑以 180°C、5 小時的條件加熱硬化後，以 85°C、85 % 相對濕度(以下稱爲「RH」)的條件，進行 15 小時的吸濕處理後，於 260°C 的加熱板上加熱 30 秒時，斷定沒有發泡的產生。

本發明之第一實例的膜狀接著劑，其特徵除了上述所謂斷定沒有發泡的產生之外，其特徵還包括於上述有機基板上，將 3.2mm×3.2mm×0.4mm 厚的矽晶片利用 3.2mm×

3.2mm×40 μ m 厚的膜狀接著劑，以膜的  $T_g+100^\circ\text{C} \times 500\text{gf}/\text{chip} \times 3\text{sec}$  的條件進行晶粒接著後，以  $180^\circ\text{C} \times 5\text{kgf}/\text{chip} \times 90\text{sec}$  的條件進行加熱壓縮接著，在將上述膜狀接著劑以  $180^\circ\text{C}$ 、5 小時的條件加熱硬化後，以  $85^\circ\text{C}$ 、60 %RH 的條件，進行 168 小時的吸濕處理後，於  $260^\circ\text{C}$  的加熱板上加熱 30 秒後，剪切接著強度為 5N/chip 以上；而且，於上述有機基板上，將 5mm×5mm×0.4mm 厚的矽晶片利用 5mm×5mm×40 μ m 厚的膜狀接著劑，以膜的  $T_g+100^\circ\text{C} \times 500\text{gf}/\text{chip} \times 3\text{sec}$  的條件進行晶粒接著後，以  $180^\circ\text{C} \times 5\text{kgf}/\text{chip} \times 90\text{sec}$  的條件進行加熱壓縮接著，在將上述膜狀接著劑以  $180^\circ\text{C}$ 、5 小時的條件加熱硬化後，於  $260^\circ\text{C}$  的加熱板上加熱 30 秒後，剝離強度(矽晶片撕下強度)為 5N/chip 以上。

上述發泡的有無是利用光學顯微鏡( $\times 20$  倍)以目視觀測的。上述的剪切接著強度是使用 Dage 製 BT2400，以測定速度：500 微米/秒、測定間隙：50 微米的條件測定的。上述剝離強度是使用圖 10 所示之接著力測試機，以測定速度 0.5mm/sec 的條件測定的。

本發明之第一實例的膜狀接著劑，其特徵在於使用前的上述膜狀接著劑的表面能與具有阻焊劑材料之有機基板的表面能的差為 10mN/m 以內。此差值超過 10mN/m，由於對於上述有機基板難以確保良好的沾濕性，且使介面接著力降低的可能性變高，因此是不好的。而且，上述表面能是從對水及碘化乙烯之接觸角的實際測量值，以下式(1)~(3)

算出來的。

$$72.8(1+\cos \theta_1) = 2[(21.8)^{1/2} \cdot (\gamma^d)^{1/2} + (51.0)^{1/2} \cdot (\gamma^p)^{1/2}]$$

. . . . (1)

$$50.8(1+\cos \theta_2) = 2[(48.5)^{1/2} \cdot (\gamma^d)^{1/2} + (2.3)^{1/2} \cdot (\gamma^p)^{1/2}]$$

. . . . (2)

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad . . . . (3)$$

上述  $\theta_1$  為對水的接觸角(deg)， $\theta_2$  為對碘化乙烯之接觸角(deg)， $\gamma$  為表面能， $\gamma^d$  為表面能之分散成分， $\gamma^p$  為表面能之極性成分。

而且，上述之接觸角是以下述的方法測定的。將膜狀接著劑切下適當的大小，以雙面膠帶貼附固定在載玻片上，將上述膜狀接著劑以己烷洗淨，並以氮氣清洗處理後，於 60°C、30 分之條件乾燥後，而得到用於測定之試樣。而且，接觸角的測定面係作為膜塗佈時的基材側。接觸角是使用協和表面科學製(Model CA-D)在室溫下測定的。

本發明之第一實例的膜狀接著劑，其特徵在於可用於至少含有熱可塑性樹脂與熱硬化性樹脂的膜狀晶粒接合材上，上述膜狀接著劑之殘留揮發成分為 V(重量%)、加熱硬化後之吸水率為 M(重量%)、流量為 F(微米)、加熱硬化後在 260°C 之儲藏彈性率為 E(MPa)時，至少滿足下列(1)~(4)之其中之一個條件：

$$(1) V \leq 10.65 \times E$$

$$(2) M \leq 0.22 \times E$$

$$(3) V \leq -0.0043F + 11.35$$

$$(4)M \leq -0.0002F+0.$$

在此情況下，較佳是同時滿足上述(3)、(4)的條件，而且更佳是滿足上述(2)~(4)的條件，特佳是滿足上述(1)~(4)的所有條件。

上述殘留揮發成分 V，對於製備後的膜，可以由  $V = (\text{加熱前膜的重量} - \text{烘箱中以 } 260^\circ\text{C}、2 \text{ 小時的條件加熱後之膜的重量}) / \text{加熱前膜的重量}$  來求出。上述加熱硬化後之吸水率 M，對於以  $180^\circ\text{C}、5 \text{ 小時的條件加熱硬化的膜}$ ，可以由  $M = (\text{以離子交換水浸漬 } 24 \text{ 小時後的膜之重量} - \text{吸水前膜的重量}) / \text{吸水前膜的重量}$  來求出。吸水前膜的重量系為在真空乾燥器中以  $120^\circ\text{C}、3 \text{ 小時的條件乾燥後之重量}$ 。上述流量 F 是以上述條件測定時的值。加熱硬化後在  $260^\circ\text{C}$  之儲藏彈性率 E，對於以  $180^\circ\text{C}、5 \text{ 小時的條件加熱硬化的膜}$ ，可以使用 RHEOMETRICS 公司製黏彈性分析儀 RSA-2，在膜尺寸  $35\text{mm} \times 10\text{mm}$ 、昇溫速度  $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、頻率  $1\text{Hz}$ 、測定溫度  $-50 \sim 300^\circ\text{C}$  條件下測定時， $260^\circ\text{C}$  之儲藏彈性率。上述殘留揮發成分 V、吸水率 M、流量 F、儲藏彈性率 E(MPa)之任一個超出上述式的範圍外，要同時確保本發明的低溫層壓性與良好的耐回流性會變的困難。

就本發明之第一實例而言，也提供一種依照基材層、黏著劑層及本發明之膜狀接著劑層之順序形成的接著片(亦即，具有由習知的切割膠帶與本發明之膜狀接著劑層所堆疊而成之結構的接著片)。此接著片以簡化半導體裝置製程為目的，為至少具備有膜狀接著劑與切割膜的一體型接

著片。亦即，兼具有切割膜與晶粒接合膜兩者所要求的特性的接著片。

如此，在基材層上設置能夠實現切割膜機能之黏著劑層，然後在黏著劑層上堆疊能夠達到晶粒接合膜機能之本發明的膜狀接著劑層，而能夠發揮在切割時作為切割膜，在晶粒接合時作為晶粒接合膜之機能。於是，上述一體型的接著片，於晶圓背面一邊加熱一體型接著片的膜狀接著劑層，一邊層壓在晶圓背面，切割後就可以拾取使用帶有膜狀接著劑之半導體元件。

上述的黏著劑層也可以是感壓型或放射線硬化型之任一種，對於放射線硬化型而言，切割時具有高黏著力，且在拾取前藉由照射紫外線(UV)，而成為低黏著力，從黏著力的控制容易的觀點來看是較佳的。就上述之放射線硬化型黏著劑層而言，只要是在切割時半導體元件具有不會飛散之充分的黏著力，且之後在半導體元件的拾取製程中具有不會損害半導體元件之程度的低黏著力的材料就可以而沒有特別的限制，可以使用過去習知的材料。此時，以 80℃ 層壓於矽晶圓的步驟中，膜狀接著劑對上述矽晶圓之在 25℃ 的 90° 剝離力為 A；膜狀接著劑對在曝光量 500mJ/cm<sup>2</sup> 的條件下，以 UV 照射後之放射線硬化型黏著劑層之在 25℃ 的 90° 剝離力為 B 時，A-B 的值較佳為 1N/m 以上，更佳為 5N/m 以上，特佳為 10N/m 以上。膜狀接著劑對上述矽晶圓之在 25℃ 的 90° 剝離力如上述。而且，膜狀接著劑對在曝光量 500mJ/cm<sup>2</sup> 的條件下，以 UV 照射後之放射線硬

化型黏著劑層之在 25°C 的 90°剝離力是在晶圓背面(背景處理面)以 80°C 進行層壓(層壓方法如上述)，在室溫下層壓上述切割膠帶，之後在曝光量 500mJ/cm<sup>2</sup> 的條件下，以 UV 照射後，將切割膠帶於 25°C 從膜狀接著劑往 90°方向撕下時的剝離力。更具體的，如圖 4 所示，將切割膠帶 5(1cm 寬)(1: 膜狀接著劑、3: 矽晶圓、4: 支撐體) 於 25°C 往 90°方向以 100mm/min 的條件撕下。上述之值(A-B)未滿 1N/m，在拾取時會有使各元件損傷的傾向，而且在拾取時，由於矽晶片及膜狀接著劑的介面會先剝離，而無法有效的拾取，因此也不好。而且，「剝離力」在下述的實施例中有更詳細的說明。

就放射線硬化型黏著劑層而言，只要是具有上述特性的材料就可以而沒有特別的限制，可以使用過去習知的材料。作為放射線硬化型黏著劑層，具體而言可以使用含有黏著劑與放射線聚合性寡聚物形成的層。在此情況下，作為構成上述放射線硬化型黏著劑層的黏著劑，較佳是丙烯酸系黏著劑。更具體的說，例如是以(甲基)丙烯酸酯或其衍生物為主要構成單體單元的(甲基)丙烯酸酯共聚合物，或者這些共聚物的混合物等。而且，在本說明中，記載為(甲基)丙烯酸酯的情況下，表示甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯兩者。

作為上述(甲基)丙烯酸酯共聚合物，例如是包括從烷基的碳原子數為 1~15 之(甲基)丙烯酸烷基酯中選擇的至少一種以上的(甲基)丙烯酸烷基酯單體(a)；從(甲基)丙烯酸甘



油酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、乙酸乙酯、苯乙烯、氯化乙烯中選擇的至少一種不具有酸基的極性單體(b)；及從丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯二酸中選擇的至少一種具有酸基的共單體(c)的共聚合物。

就(甲基)丙烯酸烷基酯單體(a)、不具有酸基的極性單體(b)及具有酸基的共單體(c)的共聚合比而言，以重量比計，較佳是在  $a/b/c = 35 \sim 99/1 \sim 60/0 \sim 5$  的範圍進行摻合。而且，也可以不使用具有酸基的共單體(c)，在此情況下，較佳是以  $a/b = 70 \sim 95/5 \sim 30$  的範圍進行摻合。

就共單體而言，所共聚合的不具有酸基的極性單體(b)超過 60 重量%時，放射線性硬化型黏著劑層 3 會變成完全相溶系統，在放射線硬化後，彈性率會超過 10MPa，而會有無法得到充分的脹縮性、拾取性的傾向。另一方面，所共聚合之不具有酸基的極性單體(b)低於 1 重量%時，放射線性硬化型黏著劑層 3 會變成不均勻分散系統，而會有無法得到良好的黏著物性的傾向。

而且，在以(甲基)丙烯酸使用作為具有酸基的之共聚單體的情況下，(甲基)丙烯酸的共聚合量較佳為 5 重量%以下。所共聚合的作為具有酸基的之共聚單體的(甲基)丙烯酸超過 5 重量%時，放射線性硬化型黏著劑層 3 會變成完全相溶系統，而會有無法得到充分的脹縮性、拾取性的傾向。

而且，就共聚合這些單體所可以得到之(甲基)丙烯酸酯共聚物的重量平均分子量而言，較佳為  $2.0 \times 10^5 \sim 10.0 \times$

$10^5$ ，更佳為  $4.0 \times 10^5 \sim 8.0 \times 10^5$ 。

就構成放射線硬化型黏著劑層之放射線聚合性寡聚物的分子量而言，並沒有特別的限制，通常為 3000~30000 的程度，更佳為 5000~10000 的程度。

上述放射線性聚合性寡聚物較佳是均勻的分散於放射線硬化型黏著劑層中。就其分散粒徑而言，較佳為 1~30 微米，更佳為 1~10 微米。所謂的分散粒徑，係為以 600 倍的顯微鏡觀察放射線硬化型黏著劑層 3，在顯微鏡內的規格實際測量分散的寡聚物的粒子徑而決定的值。所謂的均勻的分散狀態(均勻分散)，係為鄰接的粒子間的距離為 0.1~10 微米的狀態。

就上述放射線聚合性寡聚物而言，例如是胺基甲酸酯丙烯酸酯系寡聚物、環氧改質胺基甲酸酯丙烯酸酯系寡聚物、環氧丙烯酸酯寡聚物等之分子內至少具有一個以上之碳-碳雙鍵的化合物等，其中對應所希望達成的目的，而可以從各種之化合物中選擇的觀點來看，較佳是胺基甲酸酯丙烯酸酯系寡聚物。

上述胺基甲酸酯丙烯酸酯系寡聚物例如是將聚酯型或聚醚等多價醇化合物與 2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、1,3-二甲苯二異氰酸酯、1,4-二甲苯二異氰酸酯、二異氰酸-4,4'-二苯基甲烷等多價異氰酸酯化合物反應而可以得到之末端異氰酸酯胺基甲酸酯預聚物與例如是 2-羥乙基丙烯酸酯、2-羥乙基甲基丙烯酸酯、2-羥丙基丙烯酸酯、2-羥丙基甲基丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯、聚乙二

醇甲基丙烯酸酯等之具有羥基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等反應而可得到之。

就上述胺基甲酸酯丙烯酸酯系寡聚物的分子量而言，並沒有特別的限制，較佳為 3000~30000，更佳為 3000~10000，特佳為 4000~8000。

在本發明之接著片中，放射線硬化型黏著劑層中的黏著劑與放射線聚合性寡聚物的摻合比例，對於黏著劑 100 重量份，放射線聚合性寡聚物為使用 20~200 重量份，更佳為使用 50~150 重量份。

藉由上述的摻合比例，可以在放射線硬化型黏著劑層與晶粒接著用接著劑層之間得到大的初期接著力，且在照射放射線後降低接著力的大小，而能夠從該接著片拾取晶圓晶片與晶粒接著用接著劑層。而且，為了維持一定程度的彈性率，在脹縮製程中，得到所希望的晶片間隔變的容易，且不會發生晶片體的偏差等，可以安定的進行拾取。而且，更可以視實際需要而添加上述成分以外的其他成分，亦沒有關係。

本發明之膜狀接著劑係為用於貼合 IC、LSI 等半導體元件與 42-合金引線框架、銅引線框架等引線框架，聚亞醯胺樹脂、環氧樹脂等之塑膠膜，將玻璃不織布浸漬於聚亞醯胺樹脂、環氧樹脂等塑膠中使其硬化而得到之產物，氧化鋁等陶瓷等半導體搭載用支撐構件的晶粒接合用接著材料。其中較佳是作為用於貼合具備有機光阻層之有機基板的晶粒接合用接著材料。而且在具有堆疊多數個半導體元

件結構之 Stacked -PKG 中，也可以作為用於接著半導體元件與半導體元件之接著材料使用。

圖 5 繪示為一般結構的半導體裝置之一例的示意圖。

請參照圖 5，半導體元件 10a 藉由本發明之接著膜 11a 接著在半導體元件支撐構件 12 上。半導體元件 10a 的連接端子(未圖示)，藉由導線 13 與外部連接端子(未圖示)電性連接，利用封裝材料 14 密封住。近年來，各種結構之半導體裝置已被提出，本發明之接著膜的用途，並不限定於此種結構。

圖 6 繪示為具有使半導體元件彼此接著在一起之結構的半導體裝置之一例的示意圖。

請參照圖 6，第一層之半導體元件 10a 藉由本發明之接著膜 11a 接著在半導體元件支撐構件 12 上，在第一層之半導體元件 10a 上更藉由本發明之接著膜 11b 而與第二層之半導體元件 10b 連接。第一層之半導體元件 10a 及第二層之半導體元件 10b 的連接端子(未圖示)，藉由導線 13 與外部連接端子(未圖示)電性連接，利用封裝材料(未圖示)密封住。於是，本發明之接著膜也可以適用於具有將多個半導體元件堆疊在一起的結構。

而且，在半導體元件與支撐構件之間夾著本發明之膜狀接著劑，在加熱壓縮接著時的加熱溫度，通常是 25~200℃，0.1~300 秒。之後，經過導線接合製程、利用對應實際需要的封裝材料之封裝製程等製程，製作出半導體裝置(半導體封裝)。

如圖 7 所示，本發明之膜狀接著劑較佳是只由接著劑層 15 構成之單層膜狀接著劑。如圖 8 所示，本發明之膜狀接著劑也可以具有在基材膜 16 兩面設置接著劑層 15 而構成之結構。而且，爲了防止接著劑層之損傷・污染，也可以適當的在接著劑層上設置放蓋膜。本發明之膜狀接著劑較佳是製成 0.5mm~20mm 程度寬的帶狀、可貼在一片半導體晶圓上之大小的片狀、特長的片狀等形狀。在帶狀、特長片狀此種形狀的情況下，纏繞在捲芯上的話，不僅容易保存，在使用上也很方便。纏繞的長度並沒有特別的限制，過短的話，更換次數會變的頻繁，過長的話，在中心部分會被施加較高的壓力，恐怕會造成厚度改變，因此通常是適當的設定在 20m~1000m 範圍內。

就本發明之第一實例而言，也提供一種依照基材層 17、放射線硬化型黏著劑層 18 及上述之膜狀接著劑層 19 之順序形成的接著片(圖 9)。上述接著片以簡化半導體裝置製程爲目的，爲在所得之帶有基材之膜狀接著劑上堆疊切割膜的一體型接著片。亦即，兼具有切割膜與晶粒接合膜兩者所要求的特性的接著片。上述一體型的接著片，於晶圓背面一邊加熱一體型接著片的膜狀接著劑層，一邊層壓在晶圓背面，切割後就可以拾取使用帶有膜狀接著劑之半導體元件。

本發明之膜狀接著劑可作爲半導體元件等之電子零件與引線框架或絕緣性支撐基板等之支撐構件的接著材料，低溫層壓性及切割後之拾取性優良，且具有良好的熱時接

著力及對於封裝時的高溫焊錫熱歷程具有優良可靠度，可適用於作為對應無鉛半導體封裝之接合材料。而且，含有使用本發明之接著劑組成物或膜狀接著劑將半導體元件與支撐構件接合在一起之結構的半導體裝置可靠度也優良。

### 實驗例

以下利用實驗例以詳細的說明本發明。然而本發明並不限定於這些實驗例。

(實驗例 1~17，比較例 1~10)

使用下述聚亞醯胺 A~M 作為熱可塑性樹脂，根據下述表二所示的摻合表，製備膜塗佈清漆。

#### <聚亞醯胺 A>

於具備有溫度計、攪拌機及氯化鈣管的 300ml 燒瓶中，裝入 1, 12-二胺基十二烷 2.10 克(0.035 莫耳)、聚醚二胺 (BASF 製，ED2000(分子量：1923)) 17.31 克(0.03 莫耳)、1, 3-雙(3-胺丙基)四甲基二矽氧烷 (信越化學製，LP-7100) 2.61 克(0.035 莫耳) 及 N-甲基-2-吡咯酮 150 克並攪拌之。二胺溶解後，將燒瓶以冰浴一邊冷卻，一邊重複多次的少量添加經醋酸酐再結晶精製的 4, 4'-(4, 4'-異亞丙基苯氧基)雙(苯二甲酸二酐) (以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 2.5°C) 15.62 克 (0.10 莫耳)。在室溫下反應 8 小時後，加入二甲苯 100 克，一邊通入氮氣，一邊加熱至 180°C，共沸除去甲苯與水，得到聚亞醯胺溶液(聚亞醯胺 A)(聚亞醯胺的 T<sub>g</sub>: 22°C，重量平均分子量：47000，SP 值：10.2)。

### <聚亞醯胺 A'>

除了使用未精製的 4, 4'-(4, 4'-異亞丙基苯氧基)雙(苯二甲酸二酐) (以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 11.1°C) 取代經精製的 4, 4'-(4, 4'-異亞丙基苯氧基)雙(苯二甲酸二酐)之外，其他與<聚亞醯胺 A>相同，而得到聚亞醯胺溶液(聚亞醯胺 A')(聚亞醯胺的 Tg: 22°C，重量平均分子量：42000，SP 值：10.2)。

### <聚亞醯胺 B>

於具備有溫度計、攪拌機及氯化鈣管的 300ml 燒瓶中，裝入 2, 2-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷 8.63 克(0.07 莫耳)、聚醚二胺(BASF 製，ED2000(分子量：1923)) 17.31 克(0.03 莫耳)及 N-甲基-2-吡咯酮 166.4 克並攪拌之。二胺溶解後，將燒瓶以冰浴一邊冷卻，一邊重複多次的少量添加經醋酸酐再結晶精製的 4, 4'-(4, 4'-異亞丙基苯氧基)雙(苯二甲酸二酐) (以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 2.5°C) 7.82 克 (0.05 莫耳)及十二甲烯基雙偏苯三酸酯二酐 (以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 5.0°C) 7.85 克 (0.05 莫耳)。在室溫下反應 8 小時後，加入二甲苯 111 克，一邊通入氮氣，一邊加熱至 180°C，共沸除去甲苯與水，得到聚亞醯胺溶液(聚亞醯胺 B)(聚亞醯胺的 Tg: 33°C，重量平均分子量：114800，SP 值：10.1)。

### <聚亞醯胺 C>

於具備有溫度計、攪拌機及氯化鈣管的 300ml 燒瓶中，裝入 4, 9-二氧叉癸烷 -1, 12-二胺 5.81 克(0.095 莫耳)、聚

醚二胺(BASF 製, ED2000(分子量: 1923)) 2.88 克(0.005 莫耳)及 N-甲基-2-吡咯酮 112.36 克並攪拌之。二胺溶解後, 將燒瓶以冰浴一邊冷卻, 一邊重複多次的少量添加經醋酸酐再結晶精製的 4, 4'-(4, 4'-異亞丙基苯氧基)雙(苯二甲酸二酐)(以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 2.5°C) 10.94 克 (0.07 莫耳)及十二甲烯基雙偏苯三酸酯二酐(以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 5.0°C) 4.71 克 (0.03 莫耳)。在室溫下反應 8 小時後, 加入二甲苯 74.91 克, 一邊通入氮氣, 一邊加熱至 180°C, 共沸除去甲苯與水, 得到聚亞醯胺溶液(聚亞醯胺 C)(聚亞醯胺的 Tg: 35°C, 重量平均分子量: 172300, SP 值: 11.0)。

#### <聚亞醯胺 D>

於具備有溫度計、攪拌機及氯化鈣管的 300ml 燒瓶中, 裝入 4, 7, 10-三氧代十三烷-1, 13-二胺 4.62 克(0.07 莫耳)、1, 3-雙(3-胺丙基)四甲基二矽氧烷(信越化學製, LP-7100) 2.24 克(0.03 莫耳)及 N-甲基-2-吡咯酮 90.00 克並攪拌之。二胺溶解後, 將燒瓶以冰浴一邊冷卻, 一邊重複多次的少量添加經醋酸酐再結晶精製的 4, 4'-(4, 4'-異亞丙基苯氧基)雙(苯二甲酸二酐)(以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 2.5°C) 12.50 克 (0.08 莫耳)及十二甲烯基雙偏苯三酸酯二酐(以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 5.0°C) 3.14 克 (0.02 莫耳)。在室溫下反應 8 小時後, 加入二甲苯 60.00 克, 一邊通入氮氣, 一邊加熱至 180°C, 共沸除去甲苯與水, 得到聚亞醯胺溶液(聚



亞醯胺 D)(聚亞醯胺的  $T_g$ : 24°C, 重量平均分子量: 42800, SP 值: 11.0)。

<聚亞醯胺 E>

於具備有溫度計、攪拌機及氯化鈣管的 300ml 燒瓶中，裝入 4, 9-二氧叉癸烷 -1, 12-二胺 5.81 克(0.095 莫耳)、聚醚二胺(BASF 製, ED2000(分子量: 1923)) 2.88 克(0.005 莫耳)及 N-甲基-2-吡咯酮 97.32 克並攪拌之。二胺溶解後，將燒瓶以冰浴一邊冷卻，一邊重複多次的少量添加經醋酸酐再結晶精製的 4, 4'-(4, 4'-異亞丙基苯氧基)雙(苯二甲酸二酐)(以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 2.5°C) 12.50 克 (0.08 莫耳)及十二甲烯基雙偏苯三酸酯二酐(以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 5.0°C) 3.14 克 (0.02 莫耳)。在室溫下反應 8 小時後，加入二甲苯 64.88 克，一邊通入氮氣，一邊加熱至 180°C，共沸除去甲苯與水，得到聚亞醯胺溶液(聚亞醯胺 E)(聚亞醯胺的  $T_g$ : 37°C, 重量平均分子量: 48500, SP 值: 10.9)。

<聚亞醯胺 F>

於具備有溫度計、攪拌機及氯化鈣管的 300ml 燒瓶中，裝入 1, 12-二胺基十二烷 5.41 克(0.045 莫耳)、聚醚二胺(BASF 製, ED2000(分子量: 1923)) 11.54 克(0.01 莫耳)、聚矽氧烷二胺 (信越矽膠(silicon)製, KF-8010(分子量: 900)) 24.3 克(0.045 莫耳)及 N-甲基-2-吡咯酮 169 克並攪拌之。二胺溶解後，將燒瓶以冰浴一邊冷卻，一邊重複多次的少量添加經醋酸酐再結晶精製的 4, 4'-(4, 4'-異亞丙基苯氧基)

雙(苯二甲酸二酐) (以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 2.5°C) 31.23 克 (0.1 莫耳)。在室溫下反應 8 小時後，加入二甲苯 112.7 克，一邊通入氮氣，一邊加熱至 180°C，共沸除去甲苯與水，得到聚亞醯胺溶液(聚亞醯胺 F)(聚亞醯胺的 Tg: 25°C，重量平均分子量：35000，SP 值：9.8)。

#### <聚亞醯胺 G>

於具備有溫度計、攪拌機及氯化鈣管的 300ml 燒瓶中，裝入 2, 2-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷 6.83 克(0.05 莫耳)、4, 9-二氧叉癸烷 -1, 12-二胺 3.40 克(0.05 莫耳)及 N-甲基-2-吡咯酮 110.5 克並攪拌之。二胺溶解後，將燒瓶以冰浴一邊冷卻，一邊重複多次的少量添加經醋酸酐再結晶精製的十二甲烯基雙偏苯三酸酯二酐(以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 5.0°C) 17.40 克 (0.10 莫耳)。在室溫下反應 8 小時後，加入二甲苯 74 克，一邊通入氮氣，一邊加熱至 180°C，共沸除去甲苯與水，得到聚亞醯胺溶液(聚亞醯胺 G)(聚亞醯胺的 Tg: 73°C，重量平均分子量：84300，SP 值：10.9)。

#### <聚亞醯胺 H>

於具備有溫度計、攪拌機及氯化鈣管的 300ml 燒瓶中，裝入 4, 9-二氧叉癸烷 -1, 12-二胺 4.82 克(0.07 莫耳)、1, 3-雙(3-胺丙基)四甲基二矽氧烷(信越化學製，LP-7100) 1.87 克(0.025 莫耳)、聚矽氧烷二胺 (信越矽膠(silicon)製，KF-8010(分子量：900)) 1.32 克(0.005 莫耳)及 N-甲基-2-

吡咯酮 72.2 克並攪拌之。二胺溶解後，將燒瓶以冰浴一邊冷卻，一邊重複多次的少量添加經醋酸酐再結晶精製的 4, 4'-氧代苯二甲酸二酐 (以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 3.2°C) 7.44 克 (0.08 莫耳)及十二甲烯基雙偏苯三酸酯二酐(以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 5.0°C) 3.14 克 (0.02 莫耳)。在室溫下反應 8 小時後，加入二甲苯 48.13 克，一邊通入氮氣，一邊加熱至 180°C，共沸除去甲苯與水，得到聚亞醯胺溶液(聚亞醯胺 H)(聚亞醯胺的 Tg: 40°C，重量平均分子量：91800，SP 值：12.3)。

#### <聚亞醯胺 I>

於具備有溫度計、攪拌機及氯化鈣管的 300ml 燒瓶中，裝入 4, 7, 10-三氧代十三烷-1, 13-二胺 4.62 克(0.07 莫耳)、1, 3-雙(3-胺丙基)四甲基二矽氧烷(信越化學製，LP-7100) 1.87 克(0.025 莫耳)、聚矽氧烷二胺 (信越矽膠 (silicon)製，KF-8010(分子量：900)) 1.32 克(0.005 莫耳)及 N-甲基-2-吡咯酮 73.56 克並攪拌之。二胺溶解後，將燒瓶以冰浴一邊冷卻，一邊重複多次的少量添加經醋酸酐再結晶精製的 4, 4'-氧代苯二甲酸二酐 (以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 3.2°C) 7.44 克 (0.08 莫耳)及十二甲烯基雙偏苯三酸酯二酐(以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 5.0°C) 3.14 克 (0.02 莫耳)。在室溫下反應 8 小時後，加入二甲苯 49.04 克，一邊通入氮氣，一邊加熱至 180°C，共沸除去甲苯與水，得到聚亞醯胺溶液

(聚亞醯胺 I)(聚亞醯胺的  $T_g$  :  $37^\circ\text{C}$  , 重量平均分子量 : 35600 , SP 值 : 12.4)。

<聚亞醯胺 J >

於具備有溫度計、攪拌機及氯化鈣管的 300ml 燒瓶中，裝入 2, 2-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷 6.17 克(0.05 莫耳)、聚矽氧烷二胺 (信越矽膠(silicon)製, KF-8010(分子量:900)) 13.20 克(0.05 莫耳)及 N-甲基-2-吡咯酮 140.24 克並攪拌之。二胺溶解後，將燒瓶以冰浴一邊冷卻，一邊重複多次的少量添加經醋酸酐再結晶精製的十二甲烯基雙偏苯三酸酯二酐(以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為  $5.0^\circ\text{C}$ ) 15.69 克 (0.10 莫耳)。在室溫下反應 8 小時後，加入二甲苯 93.49 克，一邊通入氮氣，一邊加熱至  $180^\circ\text{C}$ ，共沸除去甲苯與水，得到聚亞醯胺溶液(聚亞醯胺 J)(聚亞醯胺的  $T_g$  :  $30^\circ\text{C}$  , 重量平均分子量 : 45600 , SP 值 : 9.9)。

<聚亞醯胺 K>

於具備有溫度計、攪拌機及氯化鈣管的 300ml 燒瓶中，裝入 1, 12-二胺基十二烷 2.71 克(0.045 莫耳)、聚醚二胺 (BASF 製, ED2000(分子量:1923)) 5.77 克(0.01 莫耳)、1, 3-雙(3-胺丙基)四甲基二矽氧烷(信越化學製, LP-7100) 3.35 克(0.045 莫耳)及 N-甲基-2-吡咯酮 113 克並攪拌之。二胺溶解後，將燒瓶以冰浴一邊冷卻，一邊重複多次的少量添加經醋酸酐再結晶精製的 4, 4'-(4, 4'-異亞丙基苯氧基)雙(苯二甲酸二酐) (以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為  $2.5^\circ\text{C}$ ) 15.62 克 (0.1 莫耳)。在室溫下反應 8

小時後，加入二甲苯 75.5 克，一邊通入氮氣，一邊加熱至 180℃，共沸除去甲苯與水，得到聚亞醯胺溶液(聚亞醯胺 K)(聚亞醯胺的 Tg: 53℃，重量平均分子量: 58000，SP 值: 10.3)。

#### <聚亞醯胺 L>

於具備有溫度計、攪拌機及氯化鈣管的 300ml 燒瓶中，裝入 2, 2-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷 13.67 克(0.10 莫耳)及 N-甲基-2-吡咯酮 124 克並攪拌之。二胺溶解後，將燒瓶以冰浴一邊冷卻，一邊重複多次的少量添加經醋酸酐再結晶精製的十二甲烯基雙偏苯三酸酯二酐(以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 5.0℃) 17.40 克 (0.10 莫耳)。在室溫下反應 8 小時後，加入二甲苯 83 克，一邊通入氮氣，一邊加熱至 180℃，共沸除去甲苯與水，得到聚亞醯胺溶液(聚亞醯胺 L)(聚亞醯胺的 Tg: 120℃，重量平均分子量: 121000，SP 值: 10.8)。

#### <聚亞醯胺 M>

於具備有溫度計、攪拌機及氯化鈣管的 300ml 燒瓶中，裝入 2, 2-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷 2.7 克(0.02 莫耳)、聚矽氧烷二胺 (信越矽膠(silicon)製，KF-8010(分子量: 900)) 24.00 克(0.08 莫耳)、及 N-甲基-2-吡咯酮 176.5 克並攪拌之。二胺溶解後，將燒瓶以冰浴一邊冷卻，一邊重複多次的少量添加經醋酸酐再結晶精製的十二甲烯基雙偏苯三酸酯二酐(以 DSC 量測出發熱開始溫度與發熱峰值溫度的差為 5.0℃) 17.40 克 (0.10 莫耳)。在室溫下反應 8 小時後，

加入二甲苯 117.7 克，一邊通入氮氣，一邊加熱至 180℃，共沸除去甲苯與水，得到聚亞醯胺溶液(聚亞醯胺 M)(聚亞醯胺的 Tg：40℃，重量平均分子量：19700，SP 值：9.7)。

表二：清漆的摻合表

實驗例	聚亞醯胺 樹脂 (重量份)	環氧樹脂 1 (重量份)	環氧樹脂 2 (重量份)	環氧樹脂 硬化劑 (重量份)	硬化促進劑 (重量份)	填料 (vol%)	溶劑 (重量份)
實驗例 1	A (100)	ESCN195 (11.7)	-	-	-	HP-PI (15)	NMP (420)
實驗例 2	A (100)	ESCN195 (11.7)	-	TrisP-PA(8.2)	TPPK (0.1)	HP-PI (15)	NMP (420)
實驗例 3	B (100)	ESCN195 (11.7)	-	TrisP-PA(8.2)	TPPK (0.1)	HP-PI (15)	NMP (420)
實驗例 4	C (100)	ESCN195 (11.7)	-	TrisP-PA(8.2)	TPPK (0.1)	HP-PI (15)	NMP (420)
實驗例 5	D (100)	ESCN195 (11.7)	-	TrisP-PA(8.2)	TPPK (0.1)	HP-PI (15)	NMP (420)
實驗例 6	E (100)	ESCN195 (11.7)	-	TrisP-PA(8.2)	TPPK (0.1)	HP-PI (15)	NMP (420)
實驗例 7	K (100)	ESCN195 (11.7)	BEO-60E (14.4)	NH-7000 (13.7)	TPPK (0.3)	HP-PI (15)	NMP (420)
實驗例 8	K (100)	ESCN195 (11.7)	XB-4122 (21.0)	TrisP-PA(13.0)	TPPK (0.3)	SE-1 (15)	NMP (420)
實驗例 9	K (100)	ESCN195 (11.7)	BEO-60E (14.4)	-	TPPK (0.3)	HP-PI (15)	NMP (420)
實驗例 10	K (100)	N-730 (11.0)	-	NH-7000 (13.7)	TPPK (0.11)	HP-PI (15)	NMP (420)
實驗例 11	K (100)	N-730 (11.0)	BEO-60E (14.4)	NH-7000 (13.7)	TPPK (0.25)	HP-PI (15)	NMP (420)
實驗例 12	K (100)	ESCN195 (11.7)	N-730 (11.0)	NH-7000 (13.7)	TPPK (0.23)	HP-PI (15)	NMP (420)

實驗例 13	K (100)	ESCN195 (11.7)	-	NH-7000 (8.2)	TPPK (0.12)	HP-P1 (15)	NMP (420)
實驗例 14	K (100)	EXA830CRP (12.0)	-	NH-7000 (10.5)	TPPK (0.12)	HP-P1 (15)	NMP (420)
實驗例 15	K (100)	N-730 (5.5)	-	NH-7000 (4.4)	TPPK (0.05)	HP-P1 (15)	NMP (420)
實驗例 16	K (100)	ESLV-80DE( 11.0)	-	NH-7000 (8.8)		HP-P1 (15)	NMP (420)
實驗例 17	K (100)	ESLV-80DE( 11.0)	EXA830CRP (12.0)	NH-7000 (19.3)		HP-P1 (15)	NMP (420)
比較例 1	A' (100)	ESCN195 (11.7)	-	TrisP-PA(8.2)	TPPK (0.1)	HP-P1 (15)	NMP (420)
比較例 2	F (100)	N-730 (6.5)	-	H-1 (3.9)	2PZ-CN(0.2)	HP-P1 (5)	NMP (420)
比較例 3	G (100)	BPO-20E (14.4)	-	XL-225 (8.0)	TPPK (0.2)	HP-P1 (10)	NMP (450)
比較例 4	H (100)	ESCN195 (11.7)	-	TrisP-PA(8.2)	TPPK (0.1)	HP-P1 (15)	NMP (420)
比較例 5	I (100)	ESCN195 (11.7)	-	TrisP-PA(8.2)	TPPK (0.1)	HP-P1 (15)	NMP (420)
比較例 6	J (100)	ESCN195 (11.7)	-	TrisP-PA(8.2)	TPPK (0.1)	HP-P1 (15)	NMP (420)
比較例 7	L (100)	EXA830CRP (24.0)	-	H-1 (15.8)	TPPK (0.2)	-	NMP (560)
比較例 8	G (100)	ESCN195 (16.6)	BEO-60E (5.2)	XL-225 (17.2)	2PZ-CN(1.0)	SE-1 (20)	NMP (560)
比較例 9	M (100)	EXA830CRP (12.0)	-	H-1 (7.9)	2PZ-CN(0.2)	E-03(10)	NMP (280)
比較例 10	F (100)	N-730 (5.5)	-	TrisP-PA(4.5)	TPPK (0.1)	HP-P1 (5)	NMP (257)



## 表二中的縮寫

## 環氧樹脂

ESCN-195：住友化學，甲酚酚醛清漆型固體狀環氧樹脂(環氧當量：200、分子量：778)。

BEO-60E：新日本理化學，環氧乙烷 6 莫耳加成體雙酚 A 型液體狀環氧樹脂(環氧當量：373、分子量：746)。

BPO-20E：新日本理化學，環氧丙烷 6 莫耳加成體雙酚 A 型液體狀環氧樹脂(環氧當量：314、分子量：628)。

XB-4122：旭氣巴(ciba)，環氧烷加成體雙酚 A 型液體狀環氧樹脂(環氧當量：336、分子量：672)。

N-730：大日本墨水化學，酚醛清漆型液體狀環氧樹脂(環氧當量：175、分子量：600~800)。

EXA830CRP：大日本化學，雙酚 F 型液體狀環氧樹脂(環氧當量：160、分子量：320)。

ESLV-80DE：新日本理化學，苯醚型固體狀環氧樹脂(環氧當量：174、分子量：348)。

## 其他成分

H-1：明和化成，酚醛清漆(OH 當量：106、分子量：653)。

NH-7000：日本化藥，萘酚醛清漆(OH 當量：140、分子量：420)。

- XL-225：三井東壓化學，二甲苯改質酚醛清漆(OH當量：175、分子量：420)。
- NH-7000：日本化藥，萘酚醛清漆(OH當量：175、分子量：420)。
- TRISP-PA：本州化學，三苯酚醛清漆(OH當量：141、分子量：424)。
- TPPK：東京化成，四苯基磷四苯硼酸酯。
- 2PZ-CN：四國化成工業，1-氰乙基-2-苯基咪唑。
- NMP：關東化學，N-甲基-2-吡咯酮。
- HP-P1：水島合金鐵，氮化硼(平均粒子徑：1.0  $\mu\text{m}$ ，最大粒子徑：5.1  $\mu\text{m}$ )。
- E-03：東海礦物，矽土(平均粒子徑：4.0  $\mu\text{m}$ ，最大粒子徑：11.4  $\mu\text{m}$ )。
- SE-1：Tokuyama，矽土(平均粒子徑：0.8  $\mu\text{m}$ ，最大粒子徑：3.1  $\mu\text{m}$ )。

將這些清漆分別塗佈在基材上(剝離劑處理 PET)上，使其厚度為  $40 \mu\text{m}$ ，然後在烘箱中以  $80^\circ\text{C}$  加熱 30 分鐘，接著以  $150^\circ\text{C}$  加熱 30 分鐘。之後，在室溫中，從基材上剝離下來，而可得到膜狀接著劑。

實驗例 1~17 及比較例 1~10 的膜狀接著劑的特性評價結果如表三所示。而且各特性之測定方法如下述。

#### <表面能>

將膜狀接著劑或帶有光阻材料之有機基板，以雙面膠帶貼附固定在載玻片上，將上述膜狀接著劑或帶有光阻材料之有機基板以己烷洗淨，並以氮氣清洗處理後，於  $60^\circ\text{C}$ 、30 分之條件乾燥後，而得到用於測定之試樣。使用協和表面科學製(Model CA-D)在室溫下測定對水及碘化乙烯之接觸角。而且，對於膜狀接著劑而言，接觸角的測定面係作為膜塗佈時的基材側。

使用上述接觸角的實際測量值，以下式算出膜狀接著劑或帶有光阻材料之有機基板的表面能。

$$72.8(1+\cos \theta_1) = 2[(21.8)^{1/2} \cdot (\gamma^d)^{1/2} + (51.0)^{1/2} \cdot (\gamma^p)^{1/2}] \quad \dots (1)$$

$$50.8(1+\cos \theta_2) = 2[(48.5)^{1/2} \cdot (\gamma^d)^{1/2} + (2.3)^{1/2} \cdot (\gamma^p)^{1/2}] \quad \dots (2)$$

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad \dots (3)$$

上述  $\theta_1$  為對水的接觸角(deg)， $\theta_2$  為對碘化乙烯之接觸角(deg)， $\gamma$  為表面能， $\gamma^d$  為表面能之分散成分， $\gamma^p$  為表面能之極性成分。而且，帶有光阻材料之有機基板的表

面能為 41mN/m。

<流量>

以 10mm×10mm×40 μ m 厚尺寸的膜狀接著劑(未硬化膜)作為試樣，於上述試樣上重合層疊 10mm×10mm×50 μ m 厚尺寸的 Upilex(聚亞醯胺)膜，並夾在兩片載玻片之間(MATSUNAMI 製，10mm×10mm×1.0~1.2mm 厚)。在 180℃ 的加熱板上施加 100kgf/cm<sup>2</sup> 的荷重，加熱按壓 120 秒後，從上述 Upilex(聚亞醯胺)膜溢出的量，以具有刻度的光學顯微鏡觀察時的最大值作為流量。

<吸水率>

以 20mm×20mm×40 μ m 厚尺寸的膜狀接著劑(以 180℃，5 小時的條件加熱硬化的膜)作為試樣，將上述試樣置於真空乾燥機中，以 120℃ 乾燥 3 小時，於真空乾燥機中放冷後，乾燥重量為 M1，乾燥後之試樣於離子交換水中、在室溫下進自 24 小時後，將試樣取出，並以紙擦拭試樣表面，快速的量秤之得到 M2。以  $[(M2 - M1)/M1]$  = 吸水率，算出吸水率。

<260℃ 儲藏彈性率及 tan δ 峰值溫度>

對於以 180℃、5 小時的條件加熱硬化的膜狀接著劑，可以使用 RHEOMETRICS 公司製黏彈性分析儀 RSA-2，在膜尺寸 35mm×10mm×40 μ m、昇溫速度 5℃/分、頻率 1Hz、測定溫度 -100~300℃ 條件下測定時，估計在 260℃ 之儲藏彈性率以及在 T<sub>g</sub> 附近的 tan δ 峰值溫度。

<剝離力>

對晶圓的剝離力(對晶圓):使用如圖 2 所示之具有滾筒 2 及支撐台 4 的裝置,將製備後的 40 微米厚之膜狀接著劑(未硬化膜)1 層壓於矽晶圓 3 背面。此時,在裝置的滾筒溫度:40°C、線壓力:40kgf/cm、傳送速度:0.5m/min 的條件下,於 5 英吋、300 微米厚之矽晶圓 3 背面層壓上述膜狀接著劑。之後,以圖 3 所示之方法,將膜狀接著劑 1(1 公分寬)往 90°的方向撕下時的剝離力作為對晶圓之剝離力(測定速度:100mm/min)。

對膜狀接著劑之放射線硬化型黏著劑層的剝離力(對切割膠帶):於帶有晶圓之膜狀接著劑 1 的與晶圓相對面之另一面上更進一步的層壓作為放射線硬化型黏著劑層的 UV 型切割膠帶 5。層壓條件除了裝置的滾筒溫度為室溫之外,其他與上述膜狀接著劑的層壓條件相同。使用 OAK 製作所股份有限公司製 UV-330 HQP-2 型曝光機,以波長 300nm~450nm(燈的電力:3kW,照度:15mW/cm<sup>2</sup>),曝光量 500mJ/cm<sup>2</sup> 的條件下,從圖 4 中箭號所示的方向對上述切割膠帶照射放射線。接著,以圖 4 所示的方法,將切割膠帶(1cm 寬)往 90°方向撕下時的剝離力作為對膜狀接著劑之放射線硬化型黏著劑層(切割膠帶)的剝離力(測定速度:100mm/min)。

#### <切割時的晶片飛散及拾取性>

以上述條件,於 5 英吋、400 微米厚之矽晶圓背面層壓膜狀接著劑(層壓溫度:80°C)。接著,以與上述相同的條件層壓上述切割膠帶。之後,觀測使用切割機於切割速度

10mm/sec、旋轉數 30000rpm 的條件下，切割出 5mm×5mm 尺寸時，晶片是否有飛散。上述晶片飛散為 10% 以下時視為晶片不會飛散。而且，晶圓末端的晶片切出殘留部分的飛散係不做為評價的對象。

接著，對於上述晶片不會飛散之試樣，於切割膠帶側以與上述相同的條件曝光後，評價對各個晶片以鑷子拾取時切割膠帶與膜狀接著劑之間的剝離性。評價的標準如下述。

- ：能夠拾取的晶片為 90% 以上
- △：能夠拾取的晶片為 50% 以上，未滿 90%
- ×：能夠拾取的晶片為未滿 50%

<耐發泡性>

於表面上具有厚度 15 微米之阻焊劑層的厚度 0.1mm 之有機基板上，將 5mm×5mm×0.55mm 厚的玻璃晶片利用 5mm×5mm×40 μm 厚的膜狀接著劑，以膜的 Tg(在此為 tan δ 峰值溫度)+100°C ×500gf/chip×3sec 的條件進行晶粒接著後，以 180°C ×5kgf/chip×90sec 的條件進行加熱壓縮接著，在將上述膜狀接著劑以 180°C、5 小時的條件加熱硬化後，以 85°C、85% 相對濕度(以下稱為「RH」)的條件，進行 15 小時的吸濕處理後，於 260°C 的加熱板上加熱 30 秒時得到的試樣，使用光學顯微鏡(×20 倍)評價之。評價的基準如下述。

- ：發泡未滿膜全體的 10%
- △：發泡為膜全體的 10% 以上，未滿 50%
- ×：發泡為膜全體的 50% 以上

### <剪切接著強度>

於與上述相同的有機基板上，將 3.2mm×3.2mm×0.4mm 厚的矽晶片利用 3.2mm×3.2mm×40 μ m 厚的膜狀接著劑，以膜的 Tg+100°C ×500gf/chip×3sec 的條件進行晶粒接著後，以 180°C ×5kgf/chip×90sec 的條件進行加熱壓縮接著，在將上述膜狀接著劑以 180°C、5 小時的條件加熱硬化後，以 85°C、60%RH 的條件，進行 168 小時的吸濕處理後，於 260°C 的加熱板上加熱 30 秒後，使用 Dage 製 BT2400，以測定速度：500 微米/秒、測定間隙：50 微米的條件測定剪切接著強度。

### <剝離強度>

於與上述相同的有機基板上，將 5mm×5mm×0.4mm 厚的矽晶片利用 5mm×5mm×40 μ m 厚的膜狀接著劑，以膜的 Tg+100°C ×500gf/chip×3sec 的條件進行晶粒接著後，以 180°C ×5kgf/chip×90sec 的條件進行加熱壓縮接著，在將上述膜狀接著劑以 180°C、5 小時的條件加熱硬化後，於 260°C 的加熱板上加熱 30 秒後，使用圖 10 所示的接著力評價裝置，於測定速度 0.5mm/sec 的條件測定剝離強度。

### <耐回流性>

於表面上具有厚度 15 微米之阻焊劑層、銅導線(導線高 12 μ m)的厚度 0.1mm 之有機基板上，將 6.5mm×6.5mm×280mm 厚的矽晶片利用 6.5mm×6.5mm×40 μ m 厚的膜狀接著劑，以膜的 Tg(在此為 tan δ 峰值溫度)+100°C ×500gf/chip×3sec 的條件進行晶粒接著後，以 170°C、3 分鐘之條件進

行相當導線接合的熱歷程，之後進行下注塑型(模具溫度：180℃，固化時間：2分鐘)，將封裝材料在烘箱中於180℃、5小時之條件下，加熱硬化得到半導體封裝體(CSP69接腳，封裝區域：10mm×10mm，厚度0.8mm)。此封裝體在恆溫恆濕器中，以30℃、60%RH的條件，進行192小時的吸濕處理後，投入TAMURA製IR回流裝置(封裝體表面峰值溫度：265℃，溫度曲線：以封裝體的表面溫度為基準，沿著JEDEC規格進行調整)中重複三次，使用日立製作所製超音波探查影像裝置HYE-FOUCUS，調查晶粒接合層是否有剝離及損壞。之後，將封裝體的中心部切開，將切斷面研磨後，使用Olympus製金屬顯微鏡觀察封裝體的剖面，調查晶粒接合層是否有剝離及損壞。以判斷沒有這些剝離及破壞作為耐回流性的評價基準。

#### <耐濕可靠度>

耐濕性評價可以將上述封裝體於溫度121℃、濕度100%、 $2.03 \times 10^2$ Pa的環境下(壓力蒸煮器測試：PCT處理)處理72小時後，以上述方法觀察剝離而進行之。評價的基準如下述。

- ：剝離產生率：未滿10%
- △：剝離產生率：10%以上，未滿50%
- ×：剝離產生率：50%以上



表三 膜狀接著劑的特性

	表面能* (mN/m)	流量 ( $\mu\text{m}$ )	吸水率 (重量%)	260°C儲藏 彈性率 (MPa)	tan $\delta$ 峰值 溫度(°C)	剝離力(N/m)		晶片飛散 的有無	拾取 性	耐發 泡性	剪切接著 強度 (N/inch)	剝離強度 (N/inch)	耐回 流性	耐濕 可靠度
						對晶圓	對切割 膠帶							
實驗例 1	38(3)	435	0.33	2.0	30.7	141	10	無	○	○	15.0	40.0	○	○
實驗例 2	39(2)	542	0.33	3.2	21.7	172	15	無	○	○	14.1	39.0	○	○
實驗例 3	37(4)	400	0.39	6.0	23.0	126	20	無	○	○	16.1	36.6	○	○
實驗例 4	42(1)	915	0.44	7.0	48.0	95	21	無	○	○	18.8	27.7	○	○
實驗例 5	42(1)	1270	0.43	1.9	23.4	180	19	無	○	○	13.6	26.5	○	○
實驗例 6	40(1)	1310	0.42	1.3	49.2	92	18	無	○	○	12.1	22.0	○	○
實驗例 7	40(1)	635	0.33	7.0	54.0	20	5	無	○	○	9.0	52.0	○	○
實驗例 8	37(4)	795	0.48	2.1	54.0	50	4	無	○	○	10.0	56.3	○	○
實驗例 9	37(4)	665	0.47	1.0	40.0	35	5	無	○	○	8.2	49.6	○	○
實驗例 10	38(3)	810	0.29	6.8	56.0	37	15	無	○	○	17.3	46.8	○	○
實驗例 11	37(4)	920	0.34	6.3	51.0	42	20	無	○	○	16.5	45.2	○	○
實驗例 12	38(3)	760	0.31	5.2	56.3	20	5	無	○	○	22.0	49.6	○	○
實驗例 13	38(3)	530	0.33	7.4	58.2	8	5	無	×	○	19.3	50.2	○	○
實驗例 14	38(3)	730	0.31	3.6	56.0	19	15	無	×	○	8.2	33.4	○	○
實驗例 15	38(3)	760	0.34	2.1	56.0	21	16	無	△	○	7.3	28.6	○	○
實驗例 16	38(3)	620	0.26	6.3	58.0	9	5	無	×	○	17.4	45.6	○	○
實驗例 17	37(4)	660	0.29	6.4	56.2	19	13	無	△	○	16.3	44.3	○	○
比較例 1	38(3)	2810	0.33	0.5	21.0	183	12	無	○	×	8.3	15.4	×	○
比較例 2	27(14)	2103	0.05	3.6	34.0	40	30	無	×	×	6.4	7.3	×	△
比較例 3	41(0)	430	0.42	3.3	79.0	2	-	有	-	△	24.0	41.0	○	△
比較例 4	48(7)	92	0.48	4.5	52.0	63	26	無	○	△	4.6	19.8	×	×
比較例 5	52(11)	96	0.53	4.3	51.2	65	30	無	○	△	3.6	21.6	×	×
比較例 6	26(15)	2340	0.01	0.5	49.3	105	21	無	○	△	1.9	15.4	×	△
比較例 7	46(5)	25	0.22	5.2	120.0	0	5	有	-	○	23.6	46.5	○	△
比較例 8	41(0)	430	0.31	2.3	79.0	0	4	有	-	△	25.2	41.0	○	△
比較例 9	26(15)	2170	0.05	熔融流動	56.0	15	30	無	×	×	1.5	15.3	×	△
比較例 10	27(14)	2100	0.01	熔融流動	34.0	22	33	無	×	×	4.7	5.3	×	△

※ () 內的值為與光阻之表面能的差

由表三的內容看來，本發明之膜狀接著劑能夠以較極薄晶圓之保護膠帶或貼合之切割膠帶的軟化溫度為低的溫度層壓在晶圓背面，且可以降低晶圓彎曲等之熱應力，在切割時不會有晶片飛散的情形，且拾取性也良好，可以簡化半導體裝置之製程，且耐熱性及耐濕可靠度也良好。

如上述，本發明可以提供(1)能夠對應薄晶圓用途或 $100^{\circ}\text{C}$ 以下低溫黏貼的晶圓背面黏貼方式之膜狀接著劑；(2)能夠簡化至上述切割製程前之黏貼製程的由上述膜狀接著劑及UV型切割膠帶所貼合而成的接著片；(3)於晶圓背面黏貼上述接著片(以下稱為層壓)時，加熱至使膜狀接著劑熔融的溫度，但此溫度可以低於上述UV型切割膠帶之軟化溫度，不但可以改善作業性，也能夠解決大直徑化、薄膜化之晶圓的彎曲的膜狀接著劑；(4)具有在將半導體元件安裝在熱膨脹係數的差大的半導體元件搭載用支撐構件上時所要求的耐熱性及耐濕性，且作業性、低污染性優良的膜狀接著劑；(5)可以簡化半導體裝置的製程，並得到可靠度優良之半導體裝置。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

#### 【圖式簡單說明】

圖1繪示為有關於本發明之層壓方法之一例的示意圖。

圖2繪示為有關於本發明之層壓方法之一例的示意圖。

圖 3 繪示為對矽晶圓的 90°剝離力的測定方法之一例的示意圖。

圖 4 繪示為對切割膠帶的 90°剝離力的測定方法之一例的示意圖。

圖 5 繪示為一般結構的半導體裝置之一例的示意圖。

圖 6 繪示為具有使半導體元件彼此接著在一起之結構的半導體裝置之一例的示意圖。

圖 7 繪示為只由接著劑層 15 構成之單層膜狀接著劑的剖面圖。

圖 8 繪示為在基材薄膜 16 兩面設置接著劑層 15 之膜狀接著劑的剖面圖。

圖 9 繪示為具備有基材薄膜 17、接著劑層 18 與覆蓋膜 19 之膜狀接著劑的剖面圖。

圖 10 繪示為使用推挽式計的剝離強度測定方法的示意圖。

圖 11 繪示為聚亞醯胺之主鏈骨架種類與流量之關係圖。

**【主要元件符號說明】**

- 1：膜狀接著劑
- 2：滾筒
- 3：矽晶圓
- 4：支撐台
- 5：切割膠帶
- 10a、10b：半導體元件

- 11a、11b：接著膜
- 12：半導體元件支撐構件
- 13：導線
- 14：封裝材料
- 15：接著劑層
- 16、17：基材膜基材層
- 18：放射線硬化型黏著劑層
- 19：膜狀接著劑層

### 五、中文發明摘要：

一種晶粒接著用膜狀接著劑、貼合有上述膜狀接著劑與切割膠帶之接著片及半導體裝置，能夠以較極薄晶圓之保護膠帶或貼合之切割膠帶的軟化溫度為低的溫度進行晶圓背面的層壓，且可以減少晶圓之彎曲等熱應力，簡化半導體裝置的製程，而且耐熱性及耐濕可靠度優良。

### 六、英文發明摘要：

A film adhesive for die adhesion, an adhesive sheet formed by the film adhesive and a dicing tape, and a semiconductor device are provided. The film adhesive can be laminated on the back of wafer at a temperature lower than the softening temperature of the protection tape which is used for a very thin wafer or of the glued dicing tape. Thus, the thermal stress of wafer warp is reduced and the process for semiconductor device is simplified. The heat resistance and the moistureproof reliability are also improved.

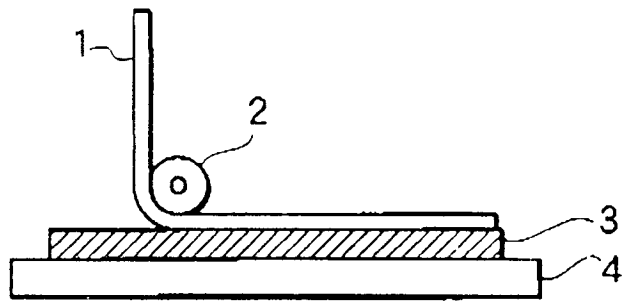


圖 1

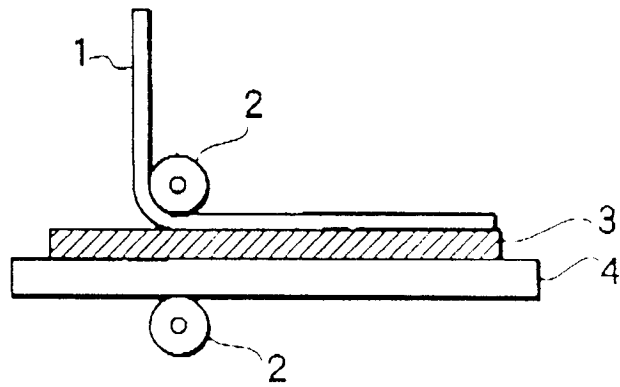


圖 2

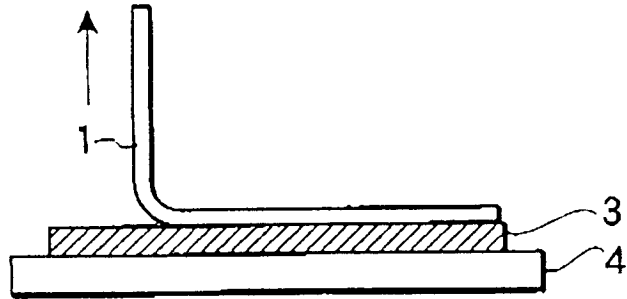


圖 3

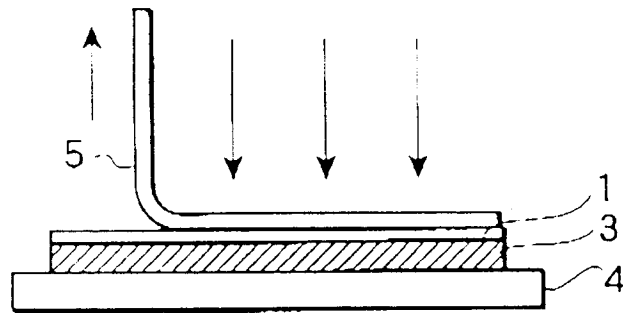


圖 4

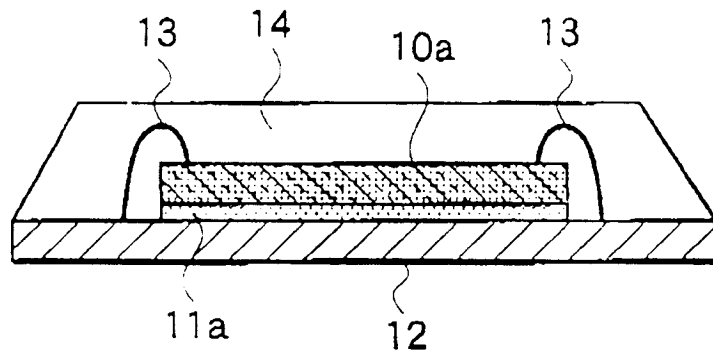


圖 5

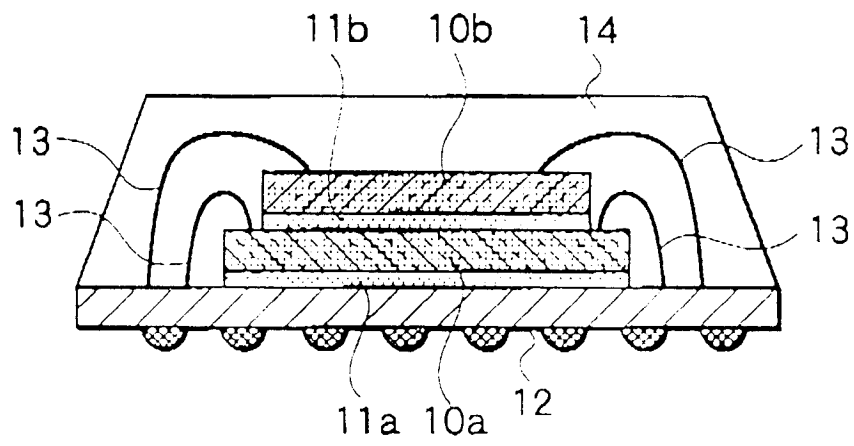


圖 6





圖 7

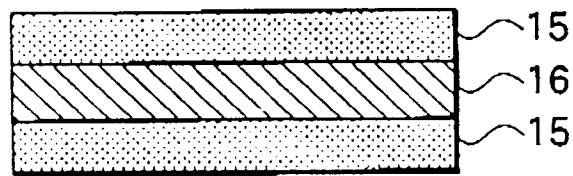


圖 8

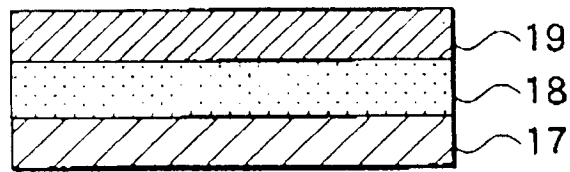


圖 9

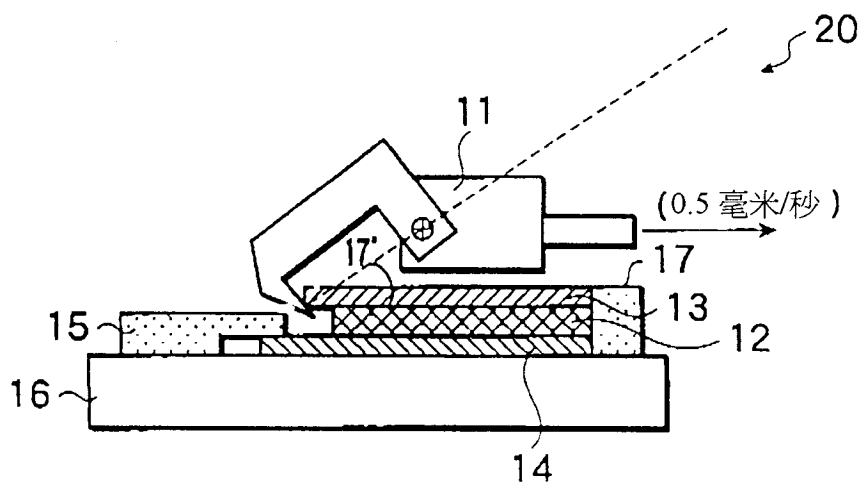
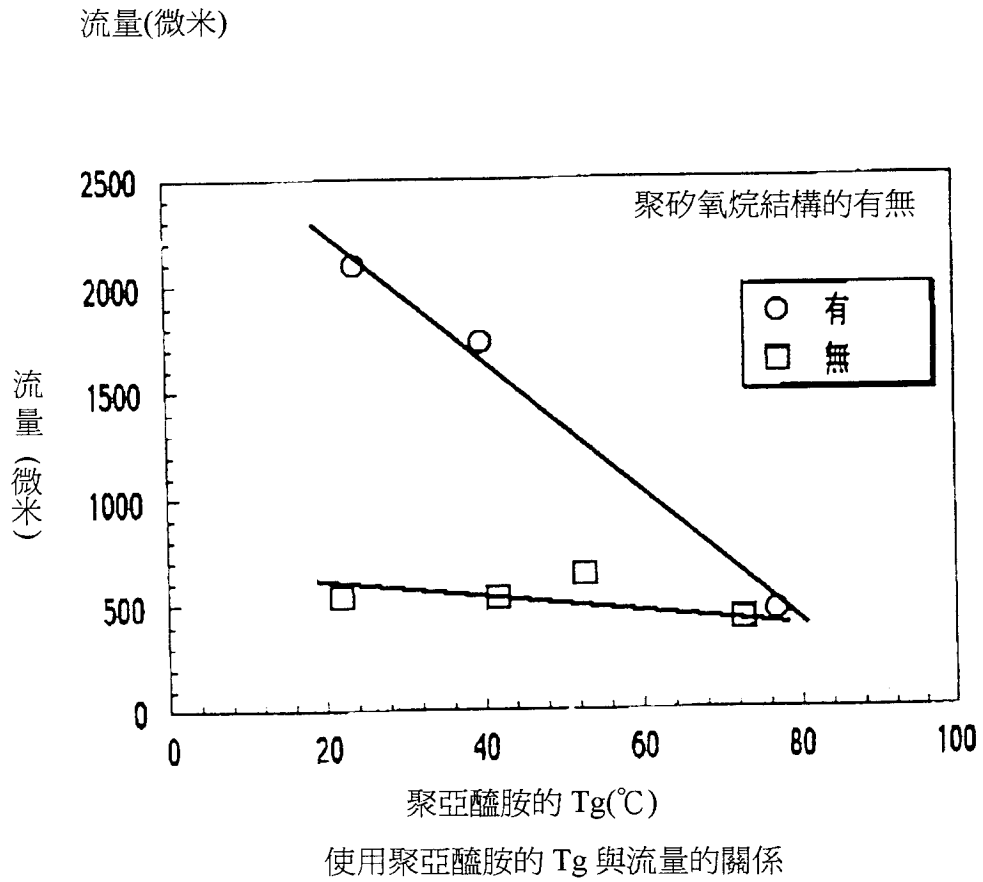


圖 10



※聚矽氧烷結構

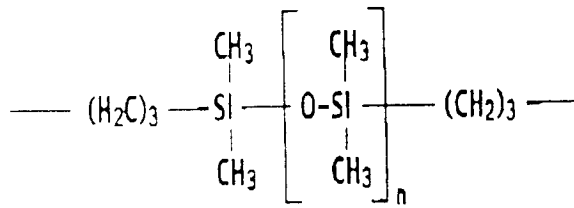


圖 11

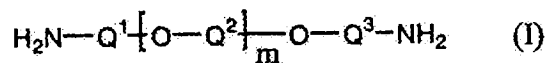
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 7。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

15：接著劑層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(式中  $\text{Q}^1$ 、 $\text{Q}^2$  及  $\text{Q}^3$  各自分別表示碳原子數 1~10 之烷撐基， $m$  為 2~80 之整數)

97年6月9日修(更)正替換頁

易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

### 【實施方式】

本發明之膜狀接著劑，含有作為必要成份之(A)熱可塑性樹脂及(B)環氧樹脂，其能夠以低於極薄晶圓之保護膠帶或貼合之切割膠帶的軟化溫度的溫度進行晶圓背面的層壓，可以確保切割後切割膠帶之良好拾取性，且具有優良耐熱性及耐濕可靠度。

#### (A)熱可塑性樹脂

上述(A)熱可塑性樹脂可以是選自聚亞醯胺樹脂、聚醚亞醯胺樹脂、聚酯亞醯胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚酯樹脂、聚砜樹脂、聚醚砜樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚醚酮樹脂、苯氧樹脂所組之族群之至少其中一種樹脂，其中較佳的是聚亞醯胺樹脂、聚醚亞醯胺樹脂。

上述聚亞醯胺樹脂例如可以由四羧酸二酐與二胺利用習知的縮合反應而得到之。亦即，在有機溶劑中使用等莫耳數或大約為等莫耳數之四羧酸二酐與二胺(各成份的添加順序為任意)，反應溫度為 80°C 以下，較佳是 0~60°C 下進行加成反應。在反應進行中，反應液的黏度逐漸上升，生成作為聚亞醯胺前驅物之聚醯胺酸。

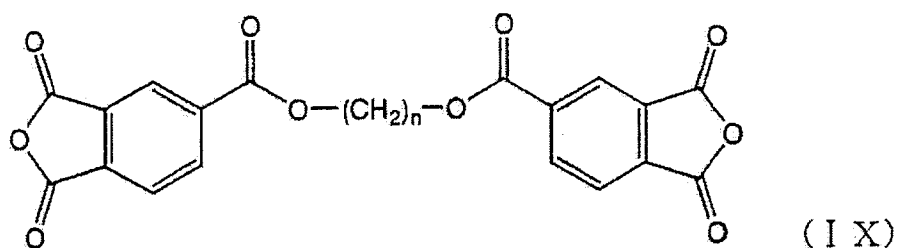
上述聚醯胺酸，藉由加熱至 50~80°C 之溫度解聚合，也可以調整其分子量。聚亞醯胺樹脂可以由上述反應物(聚醯胺酸)經脫水閉環而得到之。脫水閉環可以使用加熱處理之熱閉環法與使用脫水劑之化學閉環法來進行。

97年6月19日修(更)正替換頁

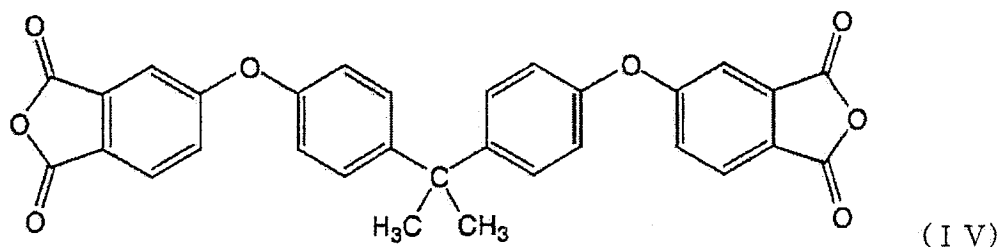
作為聚亞醯胺樹脂之原料所使用的四羧酸二酐並沒有特別的限制，舉例來說，包括：均苯四甲酸二酐、3, 3', 4, 4'-二苯基四羧酸二酐、2, 2', 3, 3'-二苯基四羧酸二酐、2, 2-雙(3, 4-二羧基苯基)丙烷二酐、2, 2-雙(2, 3-二羧基苯基)丙烷二酐、1, 1-雙(2, 3-二羧基苯基)乙烷二酐、1, 1-雙(3, 4-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(2, 3-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3, 4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3, 4-二羧基苯基)砒二酐、3, 4, 9, 10-萘四羧酸二酐、雙(3, 4-二羧基苯基)醚二酐、苯-1, 2, 3, 4-四羧酸二酐、3, 4, 3', 4'-二苯基酮四羧酸二酐、2, 3, 2', 3'-二苯基酮四羧酸二酐、3, 3, 3', 4'-二苯基酮四羧酸二酐、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'-二苯基四羧酸二酐、3, 4, 3', 4'-二苯基四羧酸二酐、2, 3, 2', 3'-二苯基四羧酸二酐、雙(3, 4-二羧基苯基)二甲基矽烷二酐、雙(3, 4-二羧基苯基)甲基矽烷二酐、雙(3, 4-二羧基苯基)二苯基矽烷二酐、1, 4-雙(3, 4-二羧基苯基二甲基矽烷基)苯二酐、1, 3-雙(3, 4-二羧基苯基)-1, 1, 3, 3-四甲基二環己烷二酐、p-苯撐雙(偏苯三酸酐)、乙烯四羧酸二酐、1, 2, 3, 4-丁四羧酸二酐、十氫化萘-1, 4, 5, 8-四羧酸二酐、4, 8-二甲基-1, 2, 3, 5, 6, 7-六氫化萘-1, 2, 5, 6-四羧酸二酐、環戊烷-1, 2, 3, 4-四羧酸二酐、

97年6月19日修(更)正替換頁

吡咯啉-2, 3, 4, 5-四羧酸二酐、1, 2, 3, 4-環丁烷四羧酸二酐、雙(外-二環[2, 2, 1]庚烷-2, 3-二羧酸二酐、二環-[2, 2, 2]-辛-7-烯-2, 3, 5, 6-四羧酸二酐、2, 2-雙(3, 4-二羧基苯基)丙烷二酐、2, 2-雙[4-(3, 4-二羧基苯基)苯基]丙烷二酐、2, 2-雙(3, 4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、2, 2-雙[4-(3, 4-二羧基苯基)苯基]六氟丙烷二酐、4, 4'-雙(3, 4-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐、1, 4-雙(2-羥基六氟異丙基)苯雙(偏苯三酸酐)、1, 3-雙(2-羥基六氟異丙基)苯雙(偏苯三酸酐)、5-(2, 5-二氧代四氫呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1, 2-二羧酸二酐、四氫呋喃-2, 3, 4, 5-四羧酸二酐、下述式(IX)所表示之四羧酸二酐：



(式中，n 表示為 2~20 之整數)、下述式(IV)所表示之四羧酸二酐：



等。上述式(IX)所表示之四羧酸二酐例如是可以由無水偏苯三酸單氯化物及對應之二醇合成而來，具體的例子，包括

97年6月9日修(更)正替換頁

回流破裂性)，因此是較佳的。

作為聚亞醯胺樹脂之原料所使用的二胺並沒有特別的限制，舉例來說，包括：鄰-苯二胺、間-苯二胺、對-苯二胺、3, 3'-二胺基二苯醚、3, 4'-二胺基二苯醚、4, 4'-二胺基二苯醚、3, 3'-二胺基二苯基甲烷、3, 4'-二胺基二苯基甲烷、4, 4'-二胺基二苯醚甲烷、雙(4-胺基-3, 5-二甲基苯基)甲烷、雙(4-胺基-3, 5-二異丙基苯基)甲烷、3, 3'-二胺基二苯基二氟甲烷、3, 4'-二胺基二苯基二氟甲烷、4, 4'-二胺基二苯基二氟甲烷、3, 3'-二胺基二苯基砒、3, 4'-二胺基二苯基砒、4, 4'-二胺基二苯基砒、3, 3'-二胺基二苯基硫醚、3, 4'-二胺基二苯基硫醚、4, 4'-二胺基二苯基硫醚、3, 3'-二胺基二苯基酮、3, 4'-二胺基二苯基酮、4, 4'-二胺基二苯基酮、2, 2-雙(3-胺基苯基)丙烷、2, 2-(3, 4'-二胺基二苯基)丙烷、2, 2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2, 2-雙(3-胺基苯基)六氟丙烷、2, 2-(3, 4'-二胺基二苯基)六氟丙烷、2, 2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、1, 3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1, 4-雙(3-胺基苯氧基)苯、1, 4-雙(4-胺基苯氧基)苯、3, 3'-(1, 4-苯撐雙(1-甲基亞乙基))雙苯胺、3, 4'-(1, 4-苯撐雙(1-甲基亞乙基))雙苯胺、4, 4'-(1, 4-苯撐雙(1-甲基亞乙基))雙苯胺、2, 2'-雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)丙烷、2, 2'-雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2, 2'-雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)六氟丙烷、雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)硫醚、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)硫醚、雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)砒、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砒、3, 5-二胺基安息香酸等之芳香族二胺；1, 3-雙(胺



97年6月19日修(更)正替換頁

樹脂及對應需要的(C)環氧樹脂硬化劑、(D)填料及其他成份在有機溶劑中混合、混練，製備出清漆(膜狀接著劑塗佈用之清漆)後，於基材膜上形成上述塗佈清漆的層，加熱乾燥後，除去基材而得到之。上述之混合、混練可以適當的組合使用通常之攪拌機、雷潰機、三根滾輪、球磨等分散機以進行之。上述之乾燥加熱條件，只要是使所使用之溶劑充分的揮發的條件下的話，並沒有特別的限制，通常是以 $60^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 之溫度，進行加熱 $0.1 \sim 90$ 分鐘。在此，爲了控制B階段狀態之流量在 $100 \sim 1500$ 微米( $\mu\text{m}$ )之範圍內，而希望只可以降低殘留溶劑，而且在不損害貼附性的程度下，也希望能維持環氧樹脂的硬化反應、或者聚亞醯胺樹脂與環氧樹脂間的架橋反應在一定的程度。從此觀點來看，在製備膜時，較佳是包括 $120 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 、 $10 \sim 60$ 分鐘的乾燥製程。

在上述膜狀接著劑之製造中，用於調整上述清漆的有機溶劑，亦即清漆溶劑，只要能夠均一的溶解、混練或分散材料的溶劑就可以，而沒有特別的限制，例如是二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基砒、二乙二醇二甲基酯、甲苯、苯、甲苯、丙酮、四氫呋喃、乙基溶纖劑、乙酸乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、二噁烷、環己醇、乙酸乙酯等。亦使用聚亞醯胺樹脂作爲熱可塑性樹脂的情況下，從有效的進行聚亞醯胺樹脂與環氧樹脂間的架橋反應之觀點來看，較佳是含氮化合物。作爲此種溶劑，例如是二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等。

97年6月19日修(更)正替換頁

## 十、申請專利範圍：

1. 一種膜狀接著劑，至少具有接著劑層，上述接著劑層含有(A)SP 值(溶解度參數)為  $10.0 \sim 11.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、 $T_g$  為  $-20 \sim 60^\circ\text{C}$ 、且重量平均分子量為  $10000 \sim 200000$  之聚亞醯胺樹脂以及(B)環氧樹脂，

對於上述(A)聚亞醯胺樹脂 100 重量份，含有上述(B)環氧樹脂 1~50 重量份，

前述膜狀接著劑以  $180^\circ\text{C}$ 、5 小時的條件加熱硬化後的  $\tan \delta$  峰值溫度為  $-20 \sim 60^\circ\text{C}$ ，並且前述膜狀接著劑以  $180^\circ\text{C}$ 、 $100\text{kgf}/\text{cm}^2$  的條件以 120 秒進行加熱壓縮接著後的流量為  $100 \sim 1500$  微米( $\mu\text{m}$ )。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之膜狀接著劑，其中上述(B)環氧樹脂含有 3 官能以上的環氧樹脂及/或室溫下呈固體狀的環氧樹脂。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之膜狀接著劑，其中上述(B)環氧樹脂含有 3 官能以上的環氧樹脂 10~90 重量%及室溫下呈液體狀的環氧樹脂 10~90 重量%。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之膜狀接著劑，其中就上述(A)聚亞醯胺樹脂而言，在全部的聚亞醯胺樹脂中含有 50 重量%以上的由滿足以 DSC 測出之放熱開始溫度與放熱峰值溫度的差在  $10^\circ\text{C}$  以內之酸二酐化合物與二胺化合物反應而得到之聚亞醯胺樹脂。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之膜狀接著劑，更含有(C)環氧樹脂硬化劑。

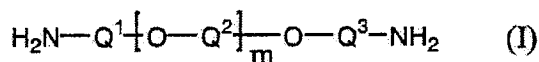
97年6月19日修(更)正替換頁

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之膜狀接著劑，其中上述(C)環氧樹脂硬化劑為分子內具有兩個以上之羥基、且數平均分子量為 400~1500 之苯酚系化合物。

7. 如申請專利範圍第 5 項所述之膜狀接著劑，其中上述(C)環氧樹脂硬化劑為分子內具有三個以上之芳香環的萘酚系化合物或三苯酚系化合物。

8. 如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述之膜狀接著劑，其中上述(B)環氧樹脂的環氧當量與上述(C)環氧樹脂硬化劑之 OH 當量的當量比為 0.95~1.05 : 0.95~1.05。

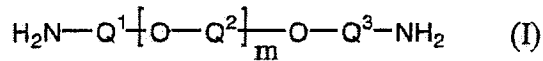
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之膜狀接著劑，其中上述(A)聚亞醯胺樹脂是由四羧酸二酐化合物與含有下述式(I)所表示的脂肪族醚二胺的二胺化合物反應所得到之聚亞醯胺樹脂，其中下述式(I)所表示的脂肪族醚二胺，在全部的二胺化合物中的莫耳比率為 1 莫耳%以上：



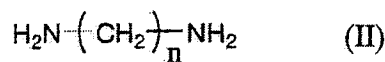
(式中  $\text{Q}^1$ 、 $\text{Q}^2$  及  $\text{Q}^3$  各自分別表示碳原子數 1~10 之烷撐基， $m$  為 2~80 之整數)。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之膜狀接著劑，其中上述(A)聚亞醯胺樹脂是由四羧酸二酐與含有下述式(I)所表示的脂肪族醚二胺、下述式(II)所表示的脂肪族二胺及下述式(III)所表示的矽氧烷二胺的二胺化合物反應所得到之聚亞醯胺樹脂，其中下述式(I)所表示的脂肪族醚二胺，在全部的二胺化合物中的莫耳比率為 1~90 莫耳%；下述式

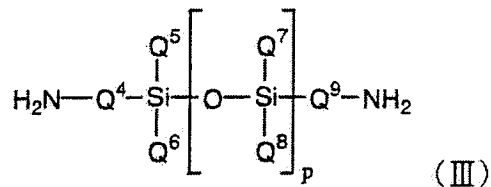
(II)所表示的脂肪族二胺，在全部的二胺化合物中的莫耳比率為 0~99 莫耳%；下述式(III)所表示的矽氧烷二胺，在全部的二胺化合物中的莫耳比率為 0~99 莫耳%：



(式中  $\text{Q}^1$ 、 $\text{Q}^2$  及  $\text{Q}^3$  各自分別表示碳原子數 1~10 之烷撐基， $m$  為 2~80 之整數；)



(式中  $n$  為 5~20 之整數；)

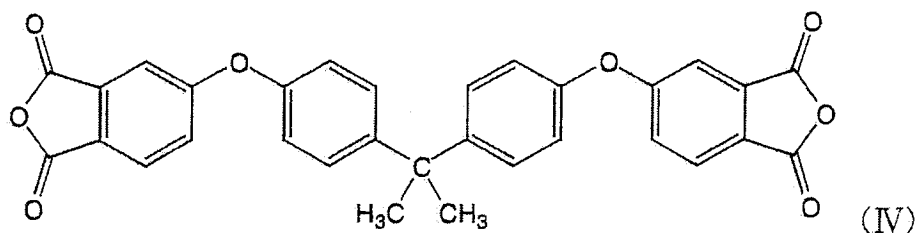


(式中  $\text{Q}^4$  及  $\text{Q}^9$  各自分別表示碳原子數 1~5 之烷撐基或也可以具有取代基之苯撐基； $\text{Q}^5$ 、 $\text{Q}^6$ 、 $\text{Q}^7$  及  $\text{Q}^8$  各自分別表示碳原子數 1~5 之烷基、苯基或苯氧基； $p$  為 1~5 之整數)。

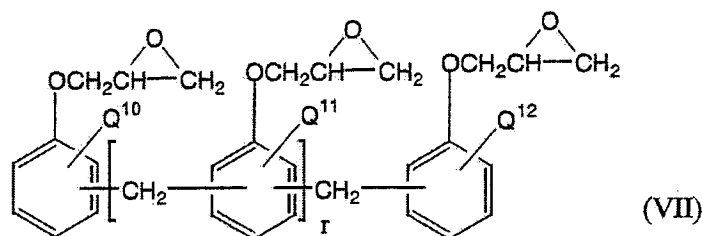
11. 如申請專利範圍第 1 項所述之膜狀接著劑，其中上述(A)聚亞醯胺樹脂是由含有不具有酯鍵結的四羧酸二酐的四羧酸二酐化合物與二胺化合物反應所得到之聚亞醯胺樹脂，其中不具有酯鍵結的四羧酸二酐在全部的四羧酸二酐化合物中的莫耳比率為 50 莫耳%以上。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之膜狀接著劑，其中上述不具有酯鍵結的四羧酸二酐為下述式(IV)所表示的四羧酸二酐

97年6月19日修(更)正替換頁



13. 如申請專利範圍第 2 項所述之膜狀接著劑，其中上述含有 3 官能以上的環氧樹脂為下述式(VII)所表示的酚醛清漆型環氧樹脂：



(式中  $Q^{10}$ 、 $Q^{11}$  及  $Q^{12}$  各自分別表示碳原子數 1~5 之烷撐基或也可以具有取代基的苯撐基， $r$  為 1~20 之整數)。

14. 如申請專利範圍第 1 項所述之膜狀接著劑，更含有(D)填料。

15. 如申請專利範圍第 14 項所述之膜狀接著劑，其中上述(D)填料為絕緣性的填料。

16. 如申請專利範圍第 14 項所述之膜狀接著劑，其中上述(D)填料的平均粒子徑為 10 微米( $\mu m$ )以下，最大粒子徑為 25 微米( $\mu m$ )以下。

17. 如申請專利範圍第 14 項所述之膜狀接著劑，其中上述(D)填料的含量為 1~50 體積%。

18. 如申請專利範圍第 1 項所述之膜狀接著劑，其中

97年6月9日修(更)正替換頁

上述膜狀接著劑的表面能與具有阻焊劑材料的有機基板的表面能的差為  $10\text{mN/m}$  以內。

19. 如申請專利範圍第 1 項所述之膜狀接著劑，其中以  $80^\circ\text{C}$  之溫度層壓在矽晶圓後，對於上述矽晶圓在  $25^\circ\text{C}$  的  $90^\circ$  剝離力為  $5\text{N/m}$  以上。

20. 一種接著片，依序由基材層、黏著劑層及申請專利範圍第 1 項至第 19 項其中任一項記載的膜狀接著劑層所構成。

21. 如申請專利範圍第 20 項所述之接著片，其中上述黏著劑層為放射線硬化型黏著劑層。

22. 一種半導體裝置，至少具有一個透過申請專利範圍第 1 項至第 19 項其中任一項記載的膜狀接著劑使(1)半導體元件與半導體搭載用支撐構件及(2)半導體元件彼此之間接著在一起的結構。