

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480016096.5

[51] Int. Cl.

C09J 7/00 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

H01L 21/52 (2006.01)

H01L 21/301 (2006.01)

[43] 公开日 2006年7月12日

[11] 公开号 CN 1802421A

[22] 申请日 2004.6.10

[21] 申请号 200480016096.5

[30] 优先权

[32] 2003.6.10 [33] JP [31] 164802/2003

[32] 2003.6.11 [33] JP [31] 166187/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/008472 2004.6.10

[87] 国际公布 WO2004/111148 日 2004.12.23

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.9

[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 增子崇 大久保惠介 畠山惠一

汤佐正己

[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4页 说明书47页 附图6页

[54] 发明名称

膜状粘接剂及其制造方法以及粘接片和半导体装置

[57] 摘要

本发明的目的在于提供一种膜状粘接剂、贴合该膜状粘接剂和切割胶带而形成的粘接片以及半导体装置，所述膜状粘接剂能够以较极薄晶片的保护胶带或者贴合的切割胶带的软化温度低的温度在晶片背面层积，并且可以降低晶片翘曲等的热应力，可以简化半导体装置的制造工序，进而耐热性及耐湿可靠性也优异。

1. 膜状粘接剂, 其至少具有粘接剂层, 所述粘接剂层含有 (A) SP 值为 $10.0 \sim 11.0 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ 的聚酰亚胺树脂以及 (B) 环氧树脂, $\tan\delta$ 峰值温度为 $-20 \sim 60^\circ\text{C}$, 并且流量为 $100 \sim 1500 \mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的膜状粘接剂, 其中, 所述 (B) 环氧树脂含有 3 官能或 3 官能以上的环氧树脂和/或室温下为固体状的环氧树脂。

3. 根据权利要求 1 所述的膜状粘接剂, 其中, 所述 (B) 环氧树脂含有 10~90 重量%的 3 官能或 3 官能以上的环氧树脂及 10~90 重量%的室温下为液体状的环氧树脂。

4. 根据权利要求 1~3 的任一项所述的膜状粘接剂, 其中, 相对于 100 重量份所述 (A) 聚酰亚胺树脂, 含有 1~50 重量份所述 (B) 环氧树脂。

5. 根据权利要求 1~4 的任一项所述的膜状粘接剂, 其中, 对于所述 (A) 聚酰亚胺树脂, 在全部聚酰亚胺树脂中含有 50 重量%或 50 重量%以上的由满足以 DSC 测出的放热开始温度与放热峰值温度的差为 10°C 或 10°C 以内的条件的酸二酐和二胺反应所得到的聚酰亚胺树脂。

6. 根据权利要求 1~5 的任一项所述的膜状粘接剂, 其中, 进一步含有 (C) 环氧树脂固化剂。

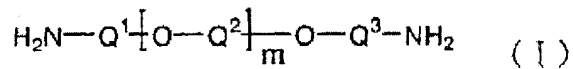
7. 根据权利要求 6 所述的膜状粘接剂, 其中, 所述 (C) 环氧树脂固化剂为分子内具有 2 个或 2 个以上的羟基, 且数均分子量为 $400 \sim 1500$ 的苯酚类化合物。

8. 根据权利要求 6 所述的膜状粘接剂, 其中, 所述 (C) 环氧树脂固化剂为分子内具有 3 个或 3 个以上的芳香环的萘酚类化合物或者三苯酚类化合物。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的膜状粘接剂, 其中, 所述 (B) 环氧树脂的环氧当量与所述 (C) 环氧树脂固化剂的 OH 当量的当量比为 $0.95 \sim 1.05:0.95 \sim 1.05$ 。

10. 根据权利要求 1~9 的任一项所述的膜状粘接剂, 其中, 所述 (A) 聚酰亚胺树脂是由四羧酸二酐与二胺反应所得到的聚酰亚胺树脂, 所述二胺

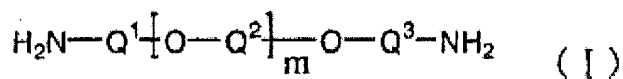
含有 1 摩尔% 或 1 摩尔% 以上的用下述式 (I) 表示的脂肪族醚二胺;



式中, Q^1 、 Q^2 及 Q^3 各自分别表示碳原子数 1~10 的亚烷基, m 表示 2~80 的整数。

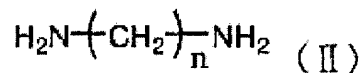
11. 根据权利要求 1~9 的任一项所述的膜状粘接剂, 其中, 所述 (A) 聚酰亚胺树脂是由四羧酸二酐与二胺反应所得到的聚酰亚胺树脂, 所述二胺含有 1~90 摩尔% 的用下述式 (I) 表示的脂肪族醚二胺、0~99 摩尔% 的用下述式 (II) 表示的脂肪族二胺和 0~99 摩尔% 的用下述式 (III) 表示的硅氧烷二胺;

所述式 (I) 为:



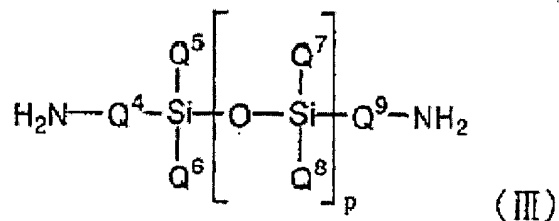
式中, Q^1 、 Q^2 及 Q^3 各自分别表示碳原子数 1~10 的亚烷基, m 表示 2~80 的整数;

所述式 (II) 为:



式中, n 表示 5~20 的整数;

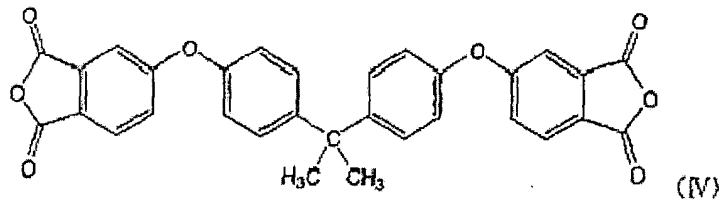
所述式 (III) 为:



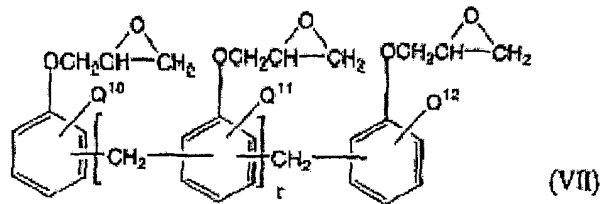
式中, Q^4 及 Q^9 各自分别表示碳原子数 1~5 的亚烷基或者可以具有取代基的亚苯基, Q^5 、 Q^6 、 Q^7 及 Q^8 各自分别表示碳原子数 1~5 的烷基、苯基或者苯氧基, p 表示 1~5 的整数。

12. 根据权利要求 1~11 的任一项所述的膜状粘接剂, 其中, 所述 (A) 聚酰亚胺树脂是由含有 50 摩尔%或 50 摩尔%以上的不具有酯键的四羧酸二酐的四羧酸二酐与二胺反应所得到的聚酰亚胺树脂。

13. 根据权利要求 12 所述的膜状粘接剂, 其中, 所述不具有酯键的四羧酸二酐为下述式 (IV) 表示的四羧酸二酐。



14. 根据权利要求 2~13 的任一项所述的膜状粘接剂, 其中, 所述 3 官能或 3 官能以上的环氧树脂为下述式 (VII) 表示的酚醛清漆型环氧树脂;



式中, Q^{10} 、 Q^{11} 及 Q^{12} 各自分别表示碳原子数 1~5 的亚烷基或可以具有取代基的亚苯基, r 表示 1~20 的整数。

15. 根据权利要求 1~14 的任一项所述的膜状粘接剂, 其中, 进一步含有 (D) 填料。

16. 根据权利要求 15 所述的膜状粘接剂, 其中, 所述 (D) 填料为绝缘性填料。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的膜状粘接剂, 其中, 所述 (D) 填料的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下, 最大粒径为 $25\mu\text{m}$ 或 $25\mu\text{m}$ 以下。

18. 根据权利要求 15~17 的任一项所述的膜状粘接剂, 其中, 所述 (D) 填料的含量为 1~50 体积%。

19. 根据权利要求 1~18 的任一项所述的膜状粘接剂, 其中, 所述膜状粘接剂的表面能与附有阻焊剂材料的有机基板的表面能的差为 10mN/m 或

10mN/m 以内。

20. 根据权利要求 1~19 的任一项所述的膜状粘接剂，其中，在 80℃层积到硅晶片上后，所述硅晶片在 25℃的 90° 剥离力为 5N/m 或 5N/m 以上。

21. 粘接片，依序由基材层、粘着剂层及权利要求 1~20 的任一项记载的膜状粘接剂层而构成。

22. 根据权利要求 21 所述的粘接片，其中，所述粘着剂层为放射线固化型粘着剂层。

23. 半导体装置，具有通过权利要求 1~20 的任一项记载的膜状粘接剂粘接了（1）半导体元件和半导体搭载用支撑部件以及（2）半导体元件彼此间的至少一者的结构。

膜状粘接剂及其制造方法以及粘接片和半导体装置

技术领域

本发明是关于膜状粘接剂及其制造方法以及粘接片和半导体装置。

背景技术

以往，半导体元件与半导体元件搭载用支撑部件的接合主要是使用银浆料。但是，随着近年来的半导体元件的小型化、高性能化，对所用的支撑部件也开始要求小型化、细密化，针对这样的要求，如果使用银浆料，由于因突出或半导体元件的倾斜在导线接合时会产生不良情况、难以控制粘接剂层的膜厚以及粘接剂层会产生空隙等问题，无法完全满足上述要求。因此，为了满足上述要求，近年来开始使用膜状粘接剂（参照例如日本专利公开第3-192178号、日本专利公开第4-234472号）。

这种膜状粘接剂以单片粘贴方式或者晶片背面粘贴方式被使用。在使用前者的单片粘贴方式的膜状粘接剂而制造半导体装置时，将卷轴状的膜状粘接剂通过切割或冲裁而切成单片后，粘接在支撑部件上，再将切割成单片的半导体元件粘接在上述粘贴有膜状粘接剂的支撑部件上，制成带有半导体元件的支撑部件，然后经过导线接合工序、密封工序等，从而得到半导体装置（参照例如日本专利公开第9-17810号）。但是，为了使用上述的单片粘贴方式的膜状粘接剂，必须使用将膜状粘接剂切出并将其粘接到支撑部件上的专用组装设备，因此与使用银浆料的方法相比，存在制造成本高的问题。

另一方面，在使用晶片背面粘贴方式的膜状粘接剂而制造半导体装置时，首先将膜状粘接剂粘贴在半导体晶片的背面，再在膜状粘接剂的另一面粘贴切割胶带，然后通过切割由上述晶片切割成单片的半导体元件，捡起单片化的带有膜状粘接剂的半导体元件，粘接到支撑部件上，然后经过加热、固化、导线接合等工序而得到半导体装置。这种晶片背面粘贴方式的膜状粘接剂，在将带有膜状粘接剂的半导体元件粘接在支撑部件上时，不需要膜状粘接剂的单片化装置，可以直接或者通过附加热盘等部分改良装置而使用以往的银

浆料用组装设备。因此，在使用膜状粘接剂的组装方法中，作为可以将制造成本控制得比较低的方法而备受注目（参照例如日本专利公开第 4-196246 号）。

然而，最近除了上述的半导体元件的小型薄型化、高性能化之外，多功能化也在发展，伴随着这种状况，层积 2 个或 2 个以上的半导体元件的 3D 封装迅速发展，并使得半导体晶片向极薄的程度发展。由于这种极薄晶片脆而容易破裂，因此搬运时发生晶片破裂、向晶片背面粘贴膜状粘接剂时（即层积时）发生晶片破裂较为明显。为了防止上述情况，正在采用在晶片表面贴合聚烯烃类背面研磨胶带作为保护胶带的方法。但是，由于上述背景带的软化温度为 100℃或 100℃以下，因此强烈要求在 100℃或 100℃以下的温度可以层积至晶片背面的膜状粘接剂。

进而，还要求切割后的拾取性即上述膜状粘接剂和切割胶带之间的易剥离性等封装组装时的良好加工特性。针对膜状粘接剂强烈要求同时具有包括所述低温层积性的加工特性以及作为封装的可靠性即耐回流（reflow）性。迄今，为了同时具有低温加工性和耐热性，提出了组合 Tg 较低的热塑性树脂和热固性树脂而形成的膜状粘接剂（参照例如日本专利公开第 3014578 号）。

发明内容

然而，为了同时具有低温层积性和耐回流性，需要更为详细的材料设计。

鉴于上述问题，本发明的目的在于，通过提供可以对应极薄晶片的晶片背面粘贴方式的膜状粘接剂以及贴合有上述膜状粘接剂和 UV 型切割胶带的粘接片，简化直至上述切割工序的粘贴工序。

本发明的又一目的在于，通过提供在将膜状粘接剂加热至熔融温度、并在晶片背面粘贴上述粘接片（以下称为层积）时可以使加热温度低于上述 UV 型切割胶带的软化温度的膜状粘接剂，不但可以改善作业性，而且可以解决大直径化薄膜化时的晶片翘曲、切割时的芯片飞出、拾取性这样的问题。

本发明的又一目的在于，提供具有将热膨胀系数差大的半导体元件安装到半导体元件搭载用支撑部件上时所要求的耐热性和耐湿性，并且作业性、低除气性优异的膜状粘接剂。

本发明的又一目的在于，提供可以简化半导体装置的制造工序、且可靠

性优异的半导体装置。

本发明人对能够以低于极薄晶片的保护胶带或贴合的切割胶带的软化温度的温度在晶片背面层积，并且可以减少晶片的翘曲等的热应力，简化半导体装置的制造工序，进而耐热性和耐湿可靠性优异的裸芯片（die）粘接用膜状粘接剂及贴合有上述膜状粘接剂和 UV 型切割胶带的粘接片的开发及半导体装置进行了锐意研究，结果完成本发明。

即，本发明提供下述（1）～（23）的膜状粘接剂以及粘接片和半导体装置。

（1）膜状粘接剂，其至少具有粘接剂层，上述粘接剂层含有（A）SP 值为 $10.0\sim 11.0\ (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的聚酰亚胺树脂以及（B）环氧树脂， $\tan\delta$ 峰值温度为 $-20\sim 60^\circ\text{C}$ ，并且流量为 $100\sim 1500\mu\text{m}$ 。

（2）上述（1）记载的膜状粘接剂，上述（B）环氧树脂含有 3 官能或 3 官能以上的环氧树脂和/或室温下为固体状的环氧树脂。

（3）上述（1）记载的膜状粘接剂，上述（B）环氧树脂含有 10～90 重量%的 3 官能或 3 官能以上的环氧树脂及 10～90 重量%的室温下为液体状的环氧树脂。

（4）上述（1）～（3）的任一项记载的膜状粘接剂，相对于 100 重量份上述（A）聚酰亚胺树脂，含有 1～50 重量份上述（B）环氧树脂。

（5）上述（1）～（4）的任一项记载的膜状粘接剂，对于上述（A）聚酰亚胺树脂，在全部聚酰亚胺树脂中含有 50 重量%或 50 重量%以上的由满足以 DSC 测出的放热开始温度与放热峰值温度的差为 10°C 或 10°C 以内的条件的酸二酐和二胺反应所得到的聚酰亚胺树脂。

（6）上述（1）～（5）的任一项记载的膜状粘接剂，进一步含有（C）环氧树脂固化剂。

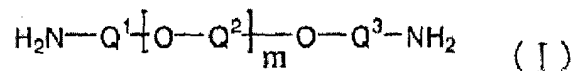
（7）上述（6）记载的膜状粘接剂，上述（C）环氧树脂固化剂为分子内具有 2 个或 2 个以上的羟基、且数均分子量为 $400\sim 1500$ 的苯酚类化合物。

（8）上述（6）记载的膜状粘接剂，上述（C）环氧树脂固化剂为分子内具有 3 个或 3 个以上的芳香环的萘酚类化合物或者三苯酚类化合物。

（9）上述（7）或（8）记载的膜状粘接剂，上述（B）环氧树脂的环氧

当量与上述 (C) 环氧树脂固化剂的 OH 当量的当量比为 0.95~1.05:0.95~1.05。

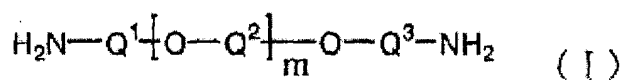
(10) 上述 (1) ~ (9) 的任一项记载的膜状粘接剂, 上述 (A) 聚酰亚胺树脂是由四羧酸二酐与二胺反应所得到的聚酰亚胺树脂, 所述二胺含有 1 摩尔%或 1 摩尔%以上的用下述式 (I) 表示的脂肪族醚二胺。



(式中, Q^1 、 Q^2 及 Q^3 各自分别表示碳原子数 1~10 的亚烷基, m 表示 2~80 的整数)

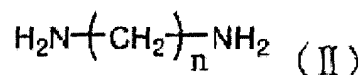
(11) 上述 (1) ~ (9) 的任一项记载的膜状粘接剂, 上述 (A) 聚酰亚胺树脂是由四羧酸二酐与二胺反应所得到的聚酰亚胺树脂, 所述二胺含有 1~90 摩尔%的用下述式 (I) 表示的脂肪族醚二胺、0~99 摩尔%的用下述式 (II) 表示的脂肪族二胺和 0~99 摩尔%的用下述式 (III) 表示的硅氧烷二胺;

所述式 (I) 为:



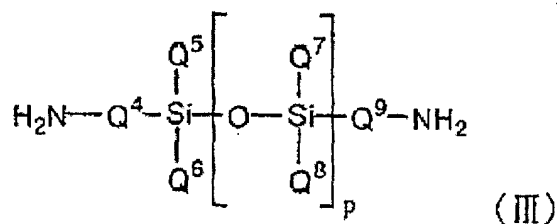
(式中, Q^1 、 Q^2 及 Q^3 各自分别表示碳原子数 1~10 的亚烷基, m 表示 2~80 的整数)

所述式 (II) 为:



(式中, n 表示 5~20 的整数)

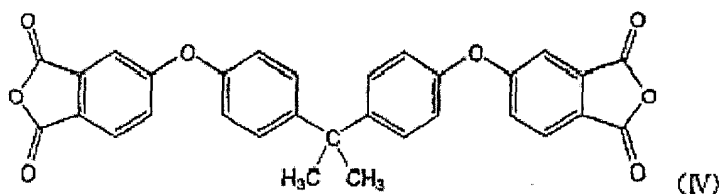
所述式 (III) 为:



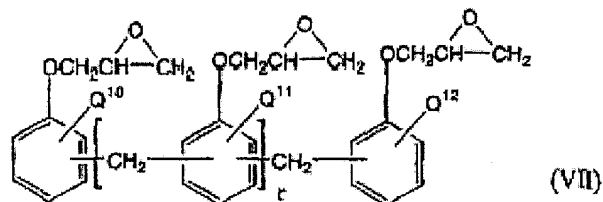
(式中, Q^4 及 Q^9 各自分别表示碳原子数 1~5 的亚烷基或者可以具有取代基的亚苯基, Q^5 、 Q^6 、 Q^7 及 Q^8 各自分别表示碳原子数 1~5 的烷基、苯基或者苯氧基, p 表示 1~5 的整数)

(12) 上述 (1) ~ (11) 的任一项记载的膜状粘接剂, 上述 (A) 聚酰亚胺树脂是由含有 50 摩尔%或 50 摩尔%以上的不具有酯键的四羧酸二酐的四羧酸二酐与二胺反应所得到的聚酰亚胺树脂。

(13) 上述 (12) 记载的膜状粘接剂, 上述不具有酯键的四羧酸二酐为下述式 (IV) 表示的四羧酸二酐。



(14) 上述 (2) ~ (13) 的任一项记载的膜状粘接剂, 上述 3 官能或 3 官能以上的环氧树脂为下述式 (VII) 表示的酚醛清漆型环氧树脂。



(式中, Q^{10} 、 Q^{11} 及 Q^{12} 各自分别表示碳原子数 1~5 的亚烷基或可以具有取代基的亚苯基, r 表示 1~20 的整数)

(15) 上述 (1) ~ (14) 的任一项记载的膜状粘接剂, 进一步含有 (D) 填料。

(16) 上述 (15) 记载的膜状粘接剂, 上述 (D) 填料为绝缘性填料。

(17) 上述 (15) 或 (16) 记载的膜状粘接剂, 上述 (D) 填料的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下, 最大粒径为 $25\mu\text{m}$ 或 $25\mu\text{m}$ 以下。

(18) 上述 (15) ~ (17) 的任一项记载的膜状粘接剂, 上述 (D) 填料的含量为 1~50 体积%。

(19) 上述(1)~(18)的任一项记载的膜状粘接剂, 上述膜状粘接剂的表面能与附有阻焊剂材料的有机基板的表面能的差为 10mN/m 或 10mN/m 以内。

(20) 上述(1)~(19)的任一项记载的膜状粘接剂, 在 80°C 层积到硅晶片上后, 上述硅晶片在 25°C 的 90° 剥离力为 5N/m 或 5N/m 以上。

(21) 粘接片, 依序由基材层、粘着剂层及上述(1)~(20)的任一项记载的膜状粘接剂层而构成。

(22) 上述(21)记载的粘接片, 上述粘着剂层为放射线固化型粘着剂层。

(23) 半导体装置, 具有通过上述(1)~(20)的任一项记载的膜状粘接剂粘接了(1)半导体元件和半导体搭载用支撑部件以及(2)半导体元件彼此间的至少一者的结构。

本申请基于同一申请人先申请的日本专利申请主张优先权, 即 2003-164802 号(申请日为 2003 年 6 月 10 日)及 2003-166187 号(申请日为 2003 年 6 月 11 日), 并且为了参照, 在此引入了这些说明书。

附图说明

图 1 是表示本发明涉及的层积方法的一例的图。

图 2 是表示本发明涉及的层积方法的一例的图。

图 3 是表示针对硅晶片的 90° 剥离力测定方法的一例的图。

图 4 是表示针对切割胶带的 90° 剥离力测定方法的一例的图。

图 5 是表示一般结构的半导体装置的一例的图。

图 6 是表示具有粘接了半导体元件彼此间的结构的半导体装置的一例的图。

图 7 是仅由粘接剂层 15 构成的单层膜状粘接剂的截面图。

图 8 是在基材膜 16 的两面设置粘接剂层 15 而形成的膜状粘接剂的截面图。

图 9 是具有基材膜 17、粘接剂层 18 和覆盖膜 19 的膜状粘接剂的截面图。

图 10 是表示使用了拉压测力计的剥离强度测定方法的图。

图 11 是表示聚酰亚胺的主链骨架的种类与流量的关系的图。

具体实施方式

本发明的膜状粘接剂，含有(A)热塑性树脂和(B)环氧树脂作为必要成分，其能够以低于极薄晶片的保护胶带或者贴合的切割胶带的软化温度的温度在晶片背面层积，可以确保切割后与切割胶带的良好拾取性，并且具有优异的耐热性和耐湿可靠性。

(A) 热塑性树脂

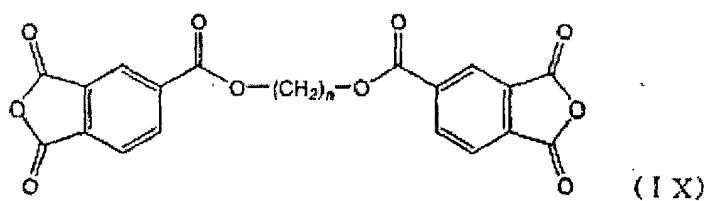
上述(A)热塑性树脂是选自聚酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚酯酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚苯硫醚树脂、聚醚酮树脂、苯氧基树脂组成的组中的至少一种树脂，其中优选是聚酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂。

上述聚酰亚胺树脂例如可以用公知的方法使四羧酸二酐和二胺缩合反应而得到。即，在有机溶剂中使用等摩尔或者大致等摩尔的四羧酸二酐和二胺(各成分的添加顺序为任意)，在反应温度为80℃或80℃以下、优选是0~60℃下进行加成反应。随着反应进行，反应液的粘度会逐渐上升，生成作为聚酰亚胺的前驱体的聚酰胺酸。

上述聚酰胺酸通过在50~80℃的温度下加热而解聚合，也可以调节其分子量。聚酰亚胺树脂可以由上述反应物(聚酰胺酸)经脱水闭环而得到。脱水闭环可以使用加热处理的热闭环法和使用脱水剂的化学闭环法来进行。

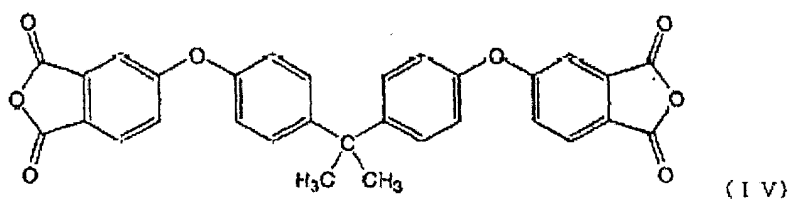
作为用作聚酰亚胺树脂的原料的四羧酸二酐没有特殊的限制，例如可举出均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯基四羧酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、双(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)砜二酐、3,4,9,10-花四羧酸二酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、苯-1,2,3,4-四羧酸二酐、3,4,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,2',3'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、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'-联苯基四羧酸二酐、3, 4, 3', 4'-联苯基四羧酸二酐、2, 3, 2', 3'-联苯基四羧酸二酐、双(3, 4-二羧基苯基)二甲基硅烷二酐、双(3, 4-二羧基苯基)甲基苯基硅烷二酐、双(3, 4-二羧基苯基)二苯基硅烷二酐、1, 4-双(3, 4-二羧基苯基二甲基硅烷基)苯二酐、1, 3-双(3, 4-二羧基苯基)-1, 1, 3, 3-四甲基二环己烷二酐、对亚苯基双(偏苯三酸酐)、乙烯四羧酸二酐、1, 2, 3, 4-丁四羧酸二酐、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)丙烷二酐、2, 2-双(4-(3, 4-二羧基苯基)苯基)丙烷二酐、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)二苯基硫醚二酐、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、用下述式 (IX)



(式中, n 表示 2~20 的整数)

表示的四羧酸二酐、用下述式 (IV)



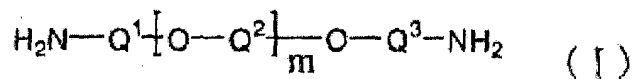
表示的四羧酸二酐等。用上述式 (IX) 表示的四羧酸二酐例如可以由无水偏苯三酸单氯化物及对应的二醇合成, 具体可举出 1, 2-(亚乙基) 双(偏苯三酸酯酐)、1, 3-(亚丙基) 双(偏苯三酸酯酐)、1, 4-(亚丁基) 双(偏苯三酸酯酐)、1, 5-(亚戊基) 双(偏苯三酸酯酐)、1, 6-(亚己基) 双(偏苯三酸酯酐)、1, 7-(亚庚基) 双(偏苯三酸酯酐)、1, 8-(亚辛基) 双(偏苯三酸酯酐)、1, 9-(亚壬基) 双(偏苯三酸酯酐)、1, 10-(亚癸基) 双(偏苯三酸酯酐)、1, 12-(亚十二烷基) 双(偏苯三酸酯酐)、1, 16-(亚十六烷基) 双(偏苯三酸酯酐)、1, 18-(亚十八烷基) 双(偏苯三酸酯酐) 等。其中, 从可以赋予优异的耐湿可靠性的观点考虑, 优选上述式 (IV) 表示的四羧酸二酐。这些四羧酸二酐可以单独或者组合两种或两种以上而使用。

另外, 用上述式 (IV) 表示的四羧酸二酐是不含有酯键的四羧酸二酐的优选代表例, 通过使用这种四羧酸二酐, 可以提高膜状粘接剂的耐湿可靠性。相对于全部四羧酸二酐, 其含量优选为大于等于 40 摩尔%, 更优选为大于等于 50 摩尔%, 最优选为大于等于 70 摩尔%。如果不足 40 摩尔%, 则无法充分确保使用以上述 (IV) 表示的四羧酸二酐产生的耐湿可靠性的效果。

从可以同时具有适宜的流动性和固化反应的高效率性的角度考虑, 上述的酸二酐优选使用以醋酸酐进行了再结晶精制的酸二酐。具体而言, 以 DSC 测出的放热开始温度与放热峰值温度的差为 10°C 或 10°C 以内而进行精制处理。使由该处理提高了纯度的酸二酐所合成的聚酰亚胺树脂的含量占全部聚酰亚胺树脂的 50 重量% 或 50 重量% 以上。含量为 50 重量% 或 50 重量% 以上时, 则可以提高膜状粘接剂的各种特性 (特别是粘接性和耐回流裂纹性), 因此是优选。

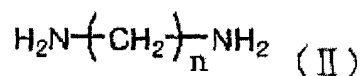
作为用作聚酰亚胺树脂的原料的二胺没有特殊的限制, 例如可举出邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、3, 3'-二氨基二苯醚、3, 4'-二氨基二苯醚、4, 4'-二氨基二苯醚、3, 3'-二氨基二苯基甲烷、3, 4'-二氨基二苯基甲烷、4, 4'-二氨基二苯醚甲烷、双(4-氨基-3, 5-二甲基苯基) 甲烷、双(4-氨基-3, 5-二异丙基苯基) 甲烷、3, 3'-二氨基二苯基二氟甲烷、3, 4'-二氨基二苯基二氟甲烷、4, 4'-二氨基二苯基二氟甲烷、3, 3'-二氨基二苯基砜、3, 4'-二氨基二苯基砜、4, 4'-二氨基二苯基砜、3, 3'-二氨基二苯

基硫醚、3, 4'-二氨基二苯基硫醚、4, 4'-二氨基二苯基硫醚、3, 3'-二氨基二苯基酮、3, 4'-二氨基二苯基酮、4, 4'-二氨基二苯基酮、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-(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)硫醚、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)硫醚、双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜、3, 5-二氨基苯甲酸等芳香族二胺；1, 3-双(氨基甲基)环己烷、2, 2-双(4-氨基苯氧基苯基)丙烷、用下述式(I)



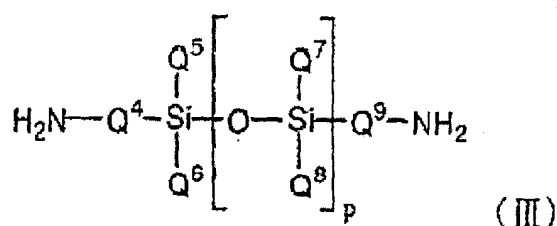
(式中, Q^1 、 Q^2 及 Q^3 各自分别表示碳原子数 1~10 的亚烷基, m 表示 2~80 的整数)

表示的脂肪族醚二胺、用下述式(II)



(式中, n 表示 5~20 的整数)

表示的脂肪族二胺、用下述式(III)

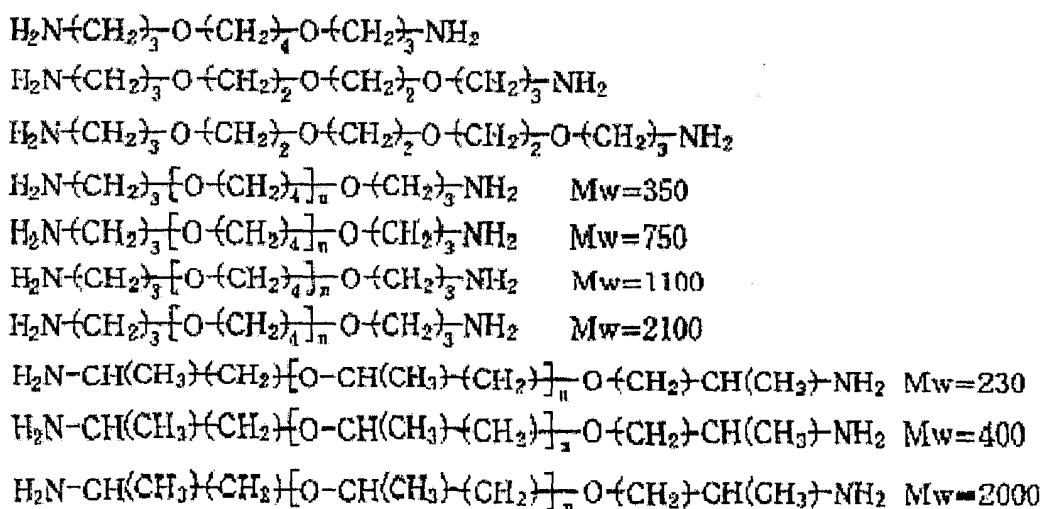


(式中, Q^4 及 Q^9 各自分别表示碳原子数 1~5 的亚烷基或可以具有取代基的亚苯基, Q^5 、 Q^6 、 Q^7 及 Q^8 各自分别表示碳原子数 1~5 的烷基、苯基或者苯氧基, p 表示 1~5 的整数)

表示的硅氧烷二胺等。其中, 从可以赋予低应力性、低温层积性、低温粘接性和对附有抗蚀剂材料的有机基板的高粘接性的角度, 以及可以确保受热时的适宜流动性的角度考虑, 优选用上式 (I) 表示的二胺。此时, 其含量优选是全部二胺的 1 摩尔%或 1 摩尔%以上, 更优选是 5 摩尔%或 5 摩尔%以上, 进一步优选是 10 摩尔%或 10 摩尔%以上。如果不足 1 摩尔%, 则无法赋予上述特性, 并非优选。

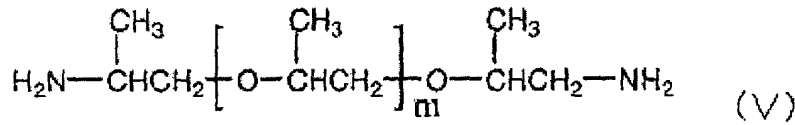
另外, 从可以确保与酸二酐的反应性、并赋予低吸水性及低吸湿性的角度考虑, 优选除了用上式 (I) 表示的二胺之外, 还有用上式 (II) 表示的二胺和/或用上述式 (III) 表示的二胺的组合。此时, 优选用上式 (I) 表示的脂肪族醚二胺占全部二胺的 1~90 摩尔%、用上式 (II) 表示的脂肪族二胺占全部二胺的 0~99 摩尔%、用上式 (III) 表示的硅氧烷二胺占全部二胺的 0~99 摩尔%。更优选用上式 (I) 表示的脂肪族醚二胺占全部二胺的 1~50 摩尔%、用上式 (II) 表示的脂肪族二胺占全部二胺的 20~80 摩尔%、用上式 (III) 表示的硅氧烷二胺占全部二胺的 20~80 摩尔%。如果在上述的摩尔%的范围之外, 则低温层积性和赋予低吸水性的效果会变小, 因此并非优选。

另外, 作为用上式 (I) 表示的脂肪族醚二胺, 具体来说, 存在有



等, 其中, 从可以确保低温层积性及对附有抗蚀剂的有机基板的良好粘接性

的角度考虑,更优选是用下述式(V)



(式中, m 表示 2~80 的整数)

表示的脂肪族醚二胺。具体而言,可举出ジエフェーミン D-230、D-400、D-2000、D-4000、ED-600、ED-900、ED-2001、EDR-148(以上为サンテクノケミカル株式会社制,商品名)、聚醚胺 D-230、D-400、D-2000(以上为BASF公司制,商品名)等聚氧化烯二胺等脂肪族二胺。

另外,作为用上述式(II)表示的脂肪族二胺,例如可举出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、1,2-二氨基环己烷等,其中,优选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。

另外,作为用上述式(III)表示的硅氧烷二胺,例如在上述式(III)中 p 为 1 时,可举出 1,1,3,3-四甲基-1,3-双(4-氨基苯基)二硅氧烷、1,1,3,3-四苯氧基-1,3-双(4-氨基乙基)二硅氧烷、1,1,3,3-四苯基-1,3-双(2-氨基乙基)二硅氧烷、1,1,3,3-四苯基-1,3-双(3-氨基丙基)二硅氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-双(2-氨基乙基)二硅氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-双(3-氨基丙基)二硅氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-双(3-氨基丁基)二硅氧烷、1,3-二甲基-1,3-二甲氧基-1,3-双(4-氨基丁基)二硅氧烷等; p 为 2 时,可举出 1,1,3,3,5,5-六甲基-1,5-双(4-氨基苯基)三硅氧烷、1,1,5,5-四苯基-3,3-二甲基-1,5-双(3-氨基丙基)三硅氧烷、1,1,5,5-四苯基-3,3-二甲氧基-1,5-双(4-氨基丁基)三硅氧烷、1,1,5,5-四苯基-3,3-二甲氧基-1,5-双(5-氨基戊基)三硅氧烷、1,1,5,5-四甲基-3,3-二甲氧基-1,5-双(2-氨基乙基)三硅氧烷、1,1,5,5-四甲基-3,3-二甲氧基-1,5-双(4-氨基丁基)三硅氧烷、1,1,5,5-四甲基-3,3-

二甲氧基-1, 5-双(5-氨基戊基)三硅氧烷、1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基-1, 5-双(3-氨基丙基)三硅氧烷、1, 1, 3, 3, 5, 5-六乙基-1, 5-双(3-氨基丙基)三硅氧烷、1, 1, 3, 3, 5, 5-六丙基-1, 5-双(3-氨基丙基)三硅氧烷等。

上述聚酰亚胺树脂可以单独或者根据需要混合 2 种或 2 种以上而使用。

本发明的膜状粘接剂的可层积温度优选是晶片的保护胶带即背面研磨胶带的耐热性或者软化温度或其以下, 或者切割胶带的耐热性或者软化温度或其以下。从抑制半导体晶片翘曲的角度考虑, 优选是 10~80℃, 更优选是 10~60℃, 进一步优选是 10~40℃。为了实现上述层积温度, 上述聚酰亚胺树脂的玻璃转移温度(T_g)优选是-20~60℃, 更优选是-10~40℃。如果上述 T_g 超过 60℃, 则上述层积温度超过 80℃的可能性往往会增加。另外, 在决定聚酰亚胺的组成时, 优选使其 T_g 为-20~60℃。

另外, 上述聚酰亚胺树脂的重均分子量优选是控制在 10000~200000 的范围内, 更优选是 10000~100000, 最优选是 10000~80000。如果上述重均分子量小于 10000, 则成膜性会变差, 并且膜的强度会变小; 如果超过 200000, 则受热时的流动性会变差, 对基板上的凹凸的埋入性低, 因此均并非优选。

通过使上述聚酰亚胺的 T_g 及重均分子量在上述的范围内, 不仅可以较低地抑制层积温度, 也可以降低将半导体元件粘接固定在半导体元件搭载用支撑部件上时的加热温度(裸芯片粘接温度), 能够抑制芯片的翘曲增大。另外, 上述 T_g 是使用 DSC (パーキンエルマー社制 DSC-7 型), 以试样量为 10mg、升温速度为 5℃/min、测定氛围为空气的条件测定出的 T_g。此外, 上述重均分子量是使用高速液体色谱仪(岛津制作所制 C-R4A)、以聚苯乙烯换算测定合成的聚酰亚胺时的重均分子量。

另外, 上述聚酰亚胺的 SP 值(溶解度参数)优选控制在 10.0~11.0 (cal/cm³)^{1/2} 的范围内。如果上述 SP 值小于 10.0, 则分子间的凝集力变小, 膜状粘接剂在 B 阶段的受热流动性会大至必要以上, 并且, 会向着低极性或疏水性化的方向发展, 从而膜状粘接剂的表面能降低, 与基板上的抗蚀剂材料的表面能(40mN/m 左右)的差变大, 其结果会导致与该基板的粘接性降低, 因此并非优选。如果上述 SP 值大于 11.0, 则伴随着亲水性化, 会造成膜状粘接剂的吸水率的上升, 因此并非优选。另外, 上述 SP 值是由下述式计

算出。

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

上述的 $\Sigma \Delta F$ 为各种原子或各种原子团的在25℃的摩尔引力常数的总和， $\Sigma \Delta v$ 为各种原子或各种原子团的摩尔体积的总和，各种原子或各种原子团的 ΔF 及 Δv 的值使用下述表1所记载的Okitsu的常数（冲津俊直著《接着》、第40卷8号、p342（1996））。

表1 各种原子团的 ΔF 及 Δv

基团	Okitsu's		基团	Okitsu's		基团	Okitsu's	
	ΔF	Δv		ΔF	Δv		ΔF	Δv
-CH ₃	205	31.8	-OH（二醇）	270	12.0	-SH	310	28.0
-CH ₂ -	132	16.5	-OH（Armo）	238	12.0	>SO ₂	675	11.4
>CH-	28.6	-1.0	-NH ₂	273	16.5	>S=O	485	11.4
>CH-（poly）	28.6	1.9	-NH ₂ （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 ₃	322	27.5
CH ₂ =	195	31.0	-N<	61.0	-9.0	SO ₄	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 ₄	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 ₆ H ₅ （Armo）	731	72.0
-O-	120	5.1	-CN（poly）	420	27.0	-C ₆ H ₄ （Armo）	655	62.0
-O-（Armo,Lin）	70	3.8	-NO ₂	481	24.0	-C ₆ H ₃ （Armo）	550	39.0
-O-（环氧）	176	5.1	-NO ₂ （Armo）	342	32.0	-C ₆ H ₂ （Armo）	450	27.0
-CO-	286	10.0	-NCO	498	35.0	-C ₆ H ₅ （Armo）	731	79.0
-COOH	373	24.4	-NHCO-	690	18.5	-C ₆ H ₄ （Armo）	655	69.0
-COOH（Armo）	242	24.4	>NHCO-	441	5.4	-C ₆ H ₃ （poly）	550	47.0
-COO-	353	19.6	-CL（单）	330	23.0	-C ₆ H ₂ （poly）	450	32.0
-COO-（poly）	330	22.0	-CL（二）	250	25.0	-环己基	790	97.5
-O-CO-O-	526	20.0	-CL（三，四）	235	27.0	（加上上面的基团）		
-CHO	370	25.0	-CL（Armo）	235	27.0	3Member 1 in	+110	+18
-CHO（Armo）	213	29.0	-CL（>C<）	235	28.0	4Member 1 in	+110	+18
-OH（单）	395	10.0	-CL（poly）	270	27.0	5Member 1 in	-110	+16
-OH（醚）	342	12.0	-Br（平均）	302	30.0	6Member 1 in	+100	+16
-OH（H ₂ O）	342	12.0	-F（平均）	130	19.0	共轭双键同上	+30	-22
-OH（Poly）	282	17.0	-F（Poly）	110	21.0	（Link）	+30	-10

注：（poly）=聚合物；（Armo）=芳香族化合物；（Lin）=键

上述 SP 值可以通过改变聚酰亚胺的酰亚胺基浓度或者聚酰亚胺主链骨架中的极性基浓度来控制。对于聚酰亚胺的酰亚胺基浓度，可以根据酰亚胺

基间的距离来控制。例如，通过向聚酰亚胺的主链导入长链的亚烷基键或者长链的硅氧烷键等，增大酰亚胺基间的距离时，酰亚胺基的浓度会降低。另外，由于上述键的极性比较低，选择、导入含有这些键的骨架时，全体结构的极性基浓度会降低。其结果是，聚酰亚胺的 SP 值会向着变低的方向发展。另一方面，通过采用与上述相反的方法，即缩小酰亚胺基间的距离，或者向主链选择、导入含有如醚键这样的极性高的键的骨架，聚酰亚胺的 SP 值会向着变高的方向发展。这样，就可以将聚酰亚胺的 SP 值调节在 10.0~11.0 的范围内。

为了降低聚酰亚胺的 Tg，通常可以考虑向主链骨架导入长链的硅氧烷键、长链的脂肪族醚键、长链的亚甲基键等，使聚酰亚胺的主链成为柔软的结构的方法。

另外，研究了聚酰亚胺的主链结构的种类和流量的关系，结果发现使用导入了长链的硅氧烷键的聚酰亚胺的膜的流量往往大于不含有该骨架的膜（图 11）。这被认为是由于骨架本身的 Tg 的差所引起，在上述的长链骨架中，硅氧烷的 Tg 最低，最柔软。这样，通过调节导入骨架的 Tg 及骨架的长度，可以控制膜的流量。并且，在膜组成中，通过导入在常温下为低粘度的液体环氧树脂，膜的流量会向变大的方向发展，因此通过调节上述环氧树脂的导入量，可以控制膜的流量。

基于以上的认识，作为不降低聚酰亚胺的 SP 值、而降低膜的 $\tan\delta$ 峰值温度的方法，可以向使用的聚酰亚胺的主链选择、导入含有较高极性的醚键的长链的脂肪族醚骨架等，抑制使用的聚酰亚胺的 SP 值降低的同时，使聚酰亚胺的 Tg 降低。由此，可以有效降低膜的 $\tan\delta$ 峰值温度。另外，在膜组成中导入在常温下为低粘度的液体环氧树脂时，由于可以有效降低膜的 $\tan\delta$ 峰值温度，因此其是获得使用的聚酰亚胺的 SP 值和膜的 $\tan\delta$ 峰值温度平衡的有效方法。这样，将材料设计成聚酰亚胺的 SP 值为 $10.0\sim 11.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、流量为 $100\sim 1500\mu\text{m}$ 、并且膜的 Tg 附近的 $\tan\delta$ 峰值温度为 $-20\sim 60^\circ\text{C}$ 的范围内。

（B）环氧树脂

本发明所使用的（B）环氧树脂没有特殊的限定，优选含有 3 官能或 3

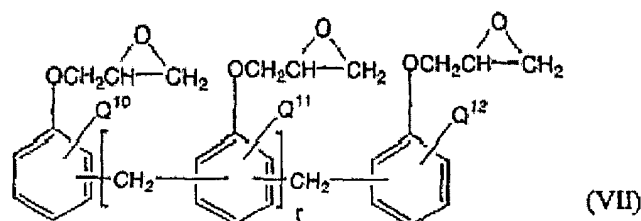
官能以上的环氧树脂和/或在室温下为固体状的环氧树脂。

在本发明中，相对于 100 重量份 (A) 聚酰亚胺树脂，(B) 环氧树脂的含量为 1~50 重量份，优选为 1~40 重量份，更优选为 5~20 重量份。如果不足 1 重量份，则无法得到与聚酰亚胺树脂反应所产生的交联效果；并且，如果超过 50 重量份，则受热时除气可能会造成半导体元件或装置的污染，任何一种情况都并非优选。

另外，通过使用 3 官能或 3 官能以上的环氧树脂来降低膜状粘接剂的流量的情况，为了调节流量，优选同时使用液体状的环氧树脂。作为此时的配合量，优选 3 官能或 3 官能以上的环氧树脂占全部的环氧树脂的 10~90 重量%、液体状环氧树脂占全部的环氧树脂的 10~90 重量%。例如，同时使用 (B1) 3 官能或 3 官能以上的固体状环氧树脂、(B2) 3 官能或 3 官能以上的液体状环氧树脂及 (B3) 2 官能的液体状环氧树脂的情况，要使 (B1) 和 (B2) 的总量（即 3 官能或 3 官能以上的环氧树脂的总量）为 10~90 重量%，且 (B2) 和 (B3) 的总量（即液体状环氧树脂的总量）为 10~90 重量%。另外，上述 (B1) 3 官能或 3 官能以上的环氧树脂相对于全部环氧树脂的配合量更优选是 10~80 重量%，特别优选是 10~70 重量%，最优选是 10~60 重量%。如果不足 10 重量%，则往往无法有效提高固化物的交联密度；如果超过 90 重量%，则往往无法充分得到固化前的受热时的流动性。

另外，在作为 (B) 环氧树脂使用 3 官能或 3 官能以上的环氧树脂的情况，从可以同时确保层积温度为 25~100℃、组装加热时的低除气性、耐回流性、耐湿可靠性等作为封装的良好可靠性的角度考虑，优选相对于 100 重量份 (A) 聚酰亚胺树脂含有 5~30 重量份 3 官能或 3 官能以上的环氧树脂、10~50 重量份液体状环氧树脂。

对于 3 官能或 3 官能以上的环氧树脂，只要是分子内至少含有 3 个或 3 个以上的环氧基的树脂，就没有特殊的限制，作为这种环氧树脂，例如除了用下述式 (VII)

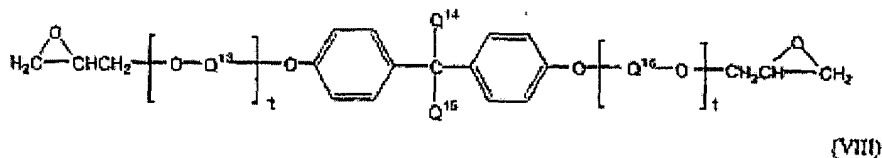


(式中, Q^{10} 、 Q^{11} 及 Q^{12} 各自分别表示氢、碳原子数 1~5 的亚烷基或者可以具有取代基的亚苯基, r 表示 1~20 的整数)

表示的酚醛清漆型环氧树脂, 还包括 3 官能型 (或 4 官能型) 的缩水甘油醚、3 官能型 (或 4 官能型) 的缩水甘油胺等。作为用上述式 (VII) 表示的酚醛清漆型环氧树脂, 可举出甲酚酚醛清漆树脂的缩水甘油醚、苯酚酚醛清漆树脂的缩水甘油醚等。其中, 从可以提高固化物的交联密度、膜受热时的粘接强度的角度考虑, 优选上述式 (VII) 表示的酚醛清漆型环氧树脂。这些树脂可以单独或者组合 2 种或 2 种以上而使用。

另外, 所谓液体状环氧树脂为分子内具有 2 个或 2 个以上的环氧基、在 10~30°C 下为液体状的环氧树脂, 上述的液体状也包括粘稠液体的状态。上述的固体状是指在室温下为固体状态的意思, 温度没有特殊的限制, 但是在 10~30°C 下为固体状态的意思。

作为液体状环氧树脂, 例如可举出双酚 A 型 (或 AD 型、S 型、F 型) 的缩水甘油醚、加氢双酚 A 型的缩水甘油醚、苯酚酚醛清漆树脂的缩水甘油醚、甲酚酚醛清漆树脂的缩水甘油醚、双酚 A 酚醛清漆树脂的缩水甘油醚、萘树脂的缩水甘油醚、3 官能型 (或 4 官能型) 的缩水甘油醚、二环戊二烯苯酚树脂的缩水甘油醚、二聚物酸的缩水甘油醚、3 官能型 (或 4 官能型) 的缩水甘油胺、萘树脂的缩水甘油胺、用下述式 (VIII)



(式中, Q^{13} 及 Q^{16} 各自分别表示碳原子数 1~5 的亚烷基、可以具有取代基的亚苯基或者苯氧基, Q^{14} 及 Q^{15} 各自分别表示碳原子数 1~5 的烷基或者氢, t 表示 1~10 的整数)

表示的双酚型环氧树脂。

作为用上述式 (VIII) 表示的环氧树脂, 例如可举出环氧乙烷加成体双酚 A 型的缩水甘油醚、环氧丙烷加成体双酚 A 型的缩水甘油醚等, 其中优选

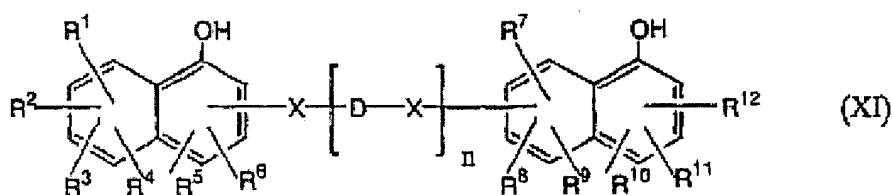
在 10~30℃ 下为液体状的环氧树脂。

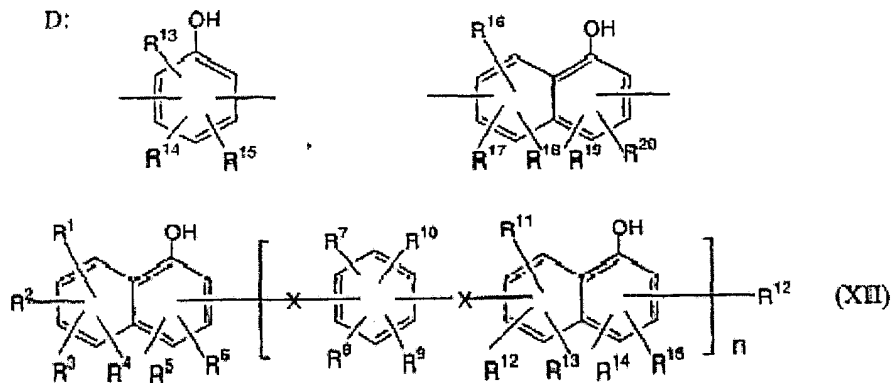
在选择液体状环氧树脂的情况，优选数均分子量为 400~1500 范围内的树脂。由此，在封装组装加热时，可以有效减少成为芯片表面或者装置等的污染原因的除气。从可以确保膜的良好受热时流动性、赋予低温层积性、并且减少上述除气等角度考虑，优选上述式 (VIII) 表示的双酚型环氧树脂。

本发明的膜状粘接剂还可以含有 (C) 环氧树脂固化剂。作为 (C) 环氧树脂固化剂，没有特殊的限制，例如可举出苯酚类化合物、脂肪族胺、脂环族胺、芳香族多元胺、聚酰胺、脂肪族酸酐、脂环族酸酐、芳香族酸酐、二胺基二酰胺、有机酸二酰肼、三氟化硼胺络合物、咪唑类、叔胺等，其中优选苯酚类化合物，更优选分子中至少具有 2 个酚性羟基的苯酚类化合物。

作为上述分子中至少具有 2 个酚性羟基的苯酚类化合物，例如可举出苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、叔丁基苯酚酚醛清漆树脂、二环戊二烯甲酚酚醛清漆树脂、二环戊二烯苯酚酚醛清漆树脂、二甲苯改性苯酚酚醛清漆树脂、萘酚酚醛清漆树脂、三苯酚酚醛清漆树脂、四苯酚酚醛清漆树脂、双酚 A 酚醛清漆树脂、聚对乙烯基酚醛树脂、苯酚芳烷基树脂等。其中，优选数均分子量在 400~1500 范围内的化合物。由此，在封装组装加热时，可以有效减少成为晶片表面或装置等的污染原因的除气。从在封装组装加热时可以有效减少成为晶片表面或装置等的污染或者臭气的原因的除气的角度考虑，优选是萘酚酚醛清漆树脂或三苯酚酚醛清漆树脂。

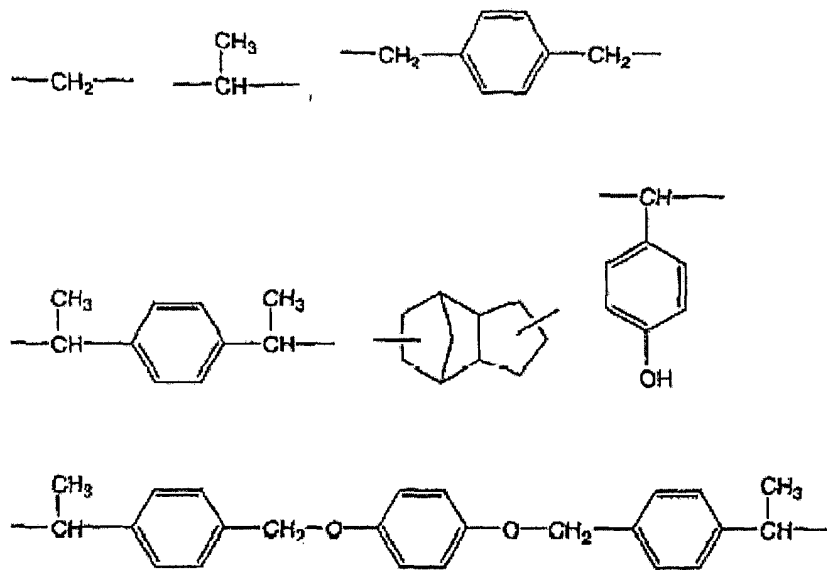
所谓的萘酚酚醛清漆树脂是用下述式 (XI) 或者下述式 (XII) 表示的分子内具有 3 个或 3 个以上的芳香环的萘酚类化合物。



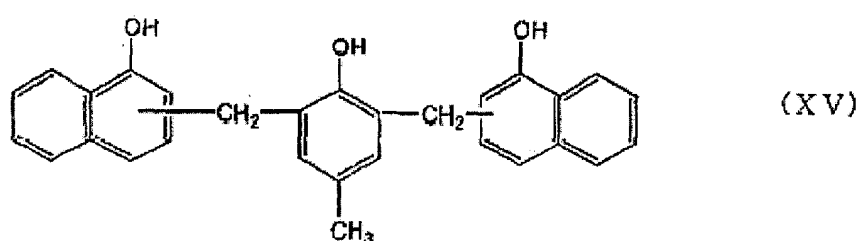
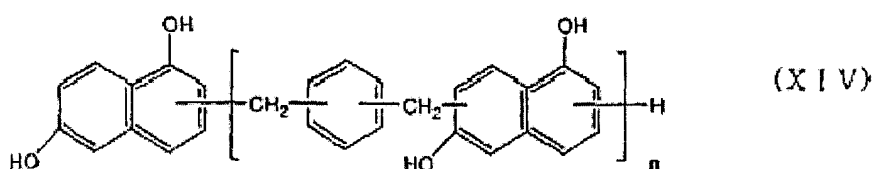
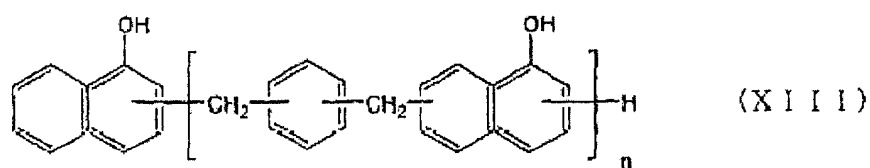


上述式 (XI) 及 (XII) 中, $R^1 \sim R^{20}$ 各自分别表示氢、碳原子数 1~10 的烷基、苯基或者羟基, n 表示 1~10 的整数。并且, X 为 2 价的有机基团, 例如是如下所述的基团。

X :

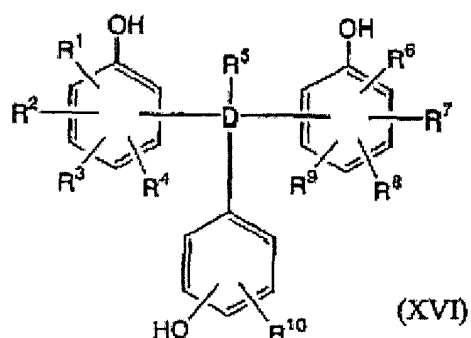


如果进一步具体例示这种萘酚类化合物, 例如可举出用下述式 (XIII)、(XIV) 表示的二甲苯改性萘酚酚醛清漆、与用式 (XV) 表示的对甲酚缩合而成的萘酚酚醛清漆等。



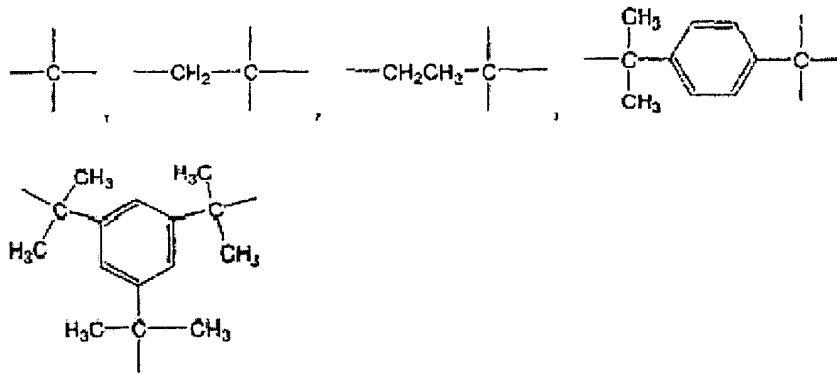
上述式 (XIII) 和 (XIV) 中的重复单元数 n 优选为 1~10。

上述三苯酚类化合物是分子内具有 3 个羟苯基的三苯酚酚醛清漆树脂，优选以下述式 (XVI) 表示。



其中，上述式 (XVI) 中， $R^1 \sim R^{10}$ 各自分别表示选自氢、碳原子数 1~10 的烷基、苯基和羟基中的基团。并且， D 表示 4 价的有机基团，该 4 价的有机基团的例子表示如下。

D :



作为上述三苯酚类化合物的具体实例,例如可举出 4, 4', 4''-次甲基三苯酚、4, 4' -[1-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双苯酚、4, 4', 4''-次乙基三[2-甲基苯酚]、4, 4', 4''-次乙基三苯酚、4, 4' -[(2-羟基苯基)亚甲基]双[2-甲基苯酚]、4, 4' -[(4-羟基苯基)亚甲基]双[2-甲基苯酚]、4, 4' -[(2-羟基苯基)亚甲基]双[2, 3-二甲基苯酚]、4, 4' -[(4-羟基苯基)亚甲基]双[2, 6-二甲基苯酚]、4, 4' -[(3-羟基苯基)亚甲基]双[2, 3-二甲基苯酚]、2, 2' -[(2-羟基苯基)亚甲基]双[3, 5-二甲基苯酚]、2, 2' -[(4-羟基苯基)亚甲基]双[3, 5-二甲基苯酚]、2, 2' -[(2-羟基苯基)亚甲基]双[2, 3, 5-三甲基苯酚]、4, 4' -[(2-羟基苯基)亚甲基]双[2, 3, 6-三甲基苯酚]、4, 4' -[(3-羟基苯基)亚甲基]双[2, 3, 6-三甲基苯酚]、4, 4' -[(4-羟基苯基)亚甲基]双[2, 3, 6-三甲基苯酚]、4, 4' -[(2-羟基苯基)亚甲基]双[2-环己基-5-甲基苯酚]、4, 4' -[(3-羟基苯基)亚甲基]双[2-环己基-5-甲基苯酚]、4, 4' -[(4-羟基苯基)亚甲基]双[2-环己基-5-甲基苯酚]、4, 4' -[(3, 4-二羟基苯基)亚甲基]双[2-甲基苯酚]、4, 4' -[(3, 4-二羟基苯基)亚甲基]双[2, 6-二甲基苯酚]、4, 4' -[(3, 4-二羟基苯基)亚甲基]双[2, 3, 6-三甲基苯酚]、4-[双(3-环己基-4-羟基-6-甲基苯基)甲基]-1, 2-苯二醇、4, 4' -[(2-羟基苯基)亚甲基]双[3-甲基苯酚]、4, 4', 4''-(3-甲基-1-丙基-3-亚基)三苯酚、4, 4' -[(2-羟基苯基)亚甲基]双[2-甲基乙基苯酚]、4, 4' -[(3-羟基苯基)亚甲基]双[2-甲基乙基苯酚]、4, 4' -[(4-羟基苯基)亚甲基]双[2-甲基乙基苯酚]、2, 2' -[(3-羟基苯基)亚甲基]双[3, 5, 6-三甲基苯酚]、2, 2' -[(4-羟基苯基)亚甲基]双[3, 5, 6-三甲基苯酚]、4, 4' -[(2-

羟基苯基)亚甲基]双[2-环己基苯酚]、4,4'-[(3-羟基苯基)亚甲基]双[2-环己基苯酚]、4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基-3,5-二甲基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双[2,6-二甲基苯酚]、4,4',4''-次甲基三[2-环己基-5-甲基苯酚]、4,4'-[1-[4-[1-(3-环己基-4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双[2-环己基苯酚]、2,2'-[(3,4-二羟基苯基)亚甲基]双[3,5,二甲基苯酚]、4,4'-[(3,4-二羟基苯基)亚甲基]双[2-(甲基乙基)苯酚]、2,2'-[(3,4-二羟基苯基)亚甲基]双[3,5,6-三甲基苯酚]、4,4'-[(3,4-二羟基苯基)亚甲基]双[2-环己基苯酚]、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三(4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯等。

对于上述(C)环氧树脂固化剂使用分子中具有2个或2个以上羟基的苯酚类化合物的情况,上述(B)环氧树脂的环氧当量与上述苯酚类化合物的OH当量的当量优选为0.95~1.05:0.95~1.05的范围内。如果超出该范围,则未反应单体会残留,并且无法充分提高固化物的交联密度,因此并非优选。

另外,在本发明的膜状粘接剂中也可以添加固化促进剂。对于固化促进剂没有特殊的限制,可以使用咪唑类、二胺基二酰胺衍生物、二羧酸二酰肼、三苯基膦、四苯基磷四苯基硼酸酯、2-乙基-4-甲基咪唑四苯基硼酸酯、1,8-二氮杂二环(5,4,0)十一碳烯-7-四苯基硼酸酯等。这些促进剂可以单独或者组合2种或2种以上而使用。

相对于100重量份环氧树脂,固化促进剂的添加量优选为0.01~20重量份,更优选为0.1~10重量份。添加量如果不足0.01重量份,则固化性往往较差;如果超过20重量份,则保存稳定性往往会降低。

本发明的膜状粘接剂也可以进一步含有(D)填料。作为(D)填料,没有特殊的限制,例如可举出银粉、金粉、铜粉、镍粉等金属填料;氧化铝、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、结晶性二氧化硅、非晶性二氧化硅、氮化硼、二氧化钛、玻璃、氧化铁、陶瓷等无机填料;碳、橡胶类填料等有机填料等,填料的形状没有特殊的限制。

上述填料可以根据需要的机能而分别使用。例如,金属填料是为了赋予粘接剂组合物导电性、热传导性、触变性等而添加;非金属无机填料是为了

赋予粘接膜热传导性、低热膨胀性、低吸湿性等而添加；有机填料是为了赋予粘接膜韧性等而添加。这些金属填料、无机填料或者有机填料可以单独或者组合 2 种或 2 种以上而使用。其中，从可以赋予半导体装置所要求的特性的角度考虑，优选金属填料、无机填料或者绝缘性的填料；在无机填料或绝缘性填料中，从对树脂清漆的分散性良好、且加热时可以赋予高粘接性的角度考虑，更优选氮化硼。

优选上述填料的平均粒径为小于等于 $10\mu\text{m}$ 、最大粒径为小于等于 $25\mu\text{m}$ ；更优选平均粒径为小于等于 $5\mu\text{m}$ 、最大粒径为小于等于 $20\mu\text{m}$ 。平均粒径超过 $10\mu\text{m}$ 、且最大粒径超过 $25\mu\text{m}$ 时，则往往无法得到提高破坏韧性的效果。下限没有特殊的限制，通常均为 $0.1\mu\text{m}$ 左右。

上述填料优选同时满足平均粒径为小于等于 $10\mu\text{m}$ 、最大粒径为小于等于 $25\mu\text{m}$ 两者。如果使用最大粒径为小于等于 $25\mu\text{m}$ 、但平均粒径超过 $10\mu\text{m}$ 的填料，则往往无法得到高粘接强度。并且，如果使用平均粒径为小于等于 $10\mu\text{m}$ 、最大粒径超过 $25\mu\text{m}$ 的填料，则粒径分布变宽，粘接强度容易出现偏差。另外，将本发明的粘接剂组合物加工成薄膜状来使用的情况，往往表面会变粗糙，粘接力会降低。

作为上述填料的平均粒径及最大粒径的测定方法，例如可举出使用扫描型电子显微镜（SEM）测定 200 个左右的填料的粒径的方法等。

作为使用 SEM 的测定方法，例如可举出使用粘接剂组合物将半导体元件和半导体支撑基板粘接后，加热固化（优选在 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 为 1~10 小时）以制作出试样，再从该试样的中心部分切断，以 SEM 观察其截面的方法等。

另外，在使用的填料为金属填料或无机填料的情况，也可以采用将粘接剂组合物在 600°C 的烘箱中加热 2 小时，使树脂成分分解、挥发，将残余的填料用 SEM 观察、测定的方法。在用 SEM 观察填料本身时，作为试样，可以采用在 SEM 观察用试样台上粘贴双面粘着带，在其粘着面上撒上填料，随后以离子溅射进行蒸镀后的试样。此时，使上述填料的存在概率为全部填料的 80% 或 80% 以上。

上述（D）填料的使用量根据赋予的特性或者机能来决定，相对于含有（A）热塑性树脂、（B）环氧树脂及（C）环氧树脂固化剂的树脂成分与（D）

填料的总量，上述(D)填料的使用量为1~50体积%，优选为2~40体积%，更优选为5~30体积%。如果不足1体积%，则往往无法得到添加填料赋予的特性或者机能的效果；如果超过50体积%，则粘接性往往会降低。通过增加填料的使用量，可以获得高弹性模数，并可以有效提高切割性（由切割机刀片的切断性）、导线接合性（超声波效率）、受热时的粘接强度。但是，如果增加至必要量以上，则会损害作为本发明特征的低温粘贴性及与被粘接体的界面粘接性，并会造成包括耐回流性的可靠性降低，因此并非优选。为了取得所要求的特性的平衡，要决定最适宜的填料含量。

本发明的膜状粘接剂中，为了使不同材料间的界面结合良好，也可以添加各种偶合剂。

本发明的膜状粘接剂可以如下得到：将(A)热塑性树脂、(B)环氧树脂、根据需要添加的(C)环氧树脂固化剂、(D)填料以及其它成分在有机溶剂中混合、混炼，调制出清漆（膜状粘接剂涂布用的清漆）后，在基材膜上形成上述涂布清漆的层，加热干燥后，除去基材。上述的混合、混炼可以适宜组合使用通常的搅拌机、混砂机、滚筒机、球磨机等分散机来进行。上述的加热干燥条件只要是可以使所使用的溶剂充分挥发的条件，就没有特殊的限制，通常在60℃~200℃加热0.1~90分钟来进行。在此，为了控制B阶段状态的流量在100~1500 μm的范围内，优选尽可能降低残留溶剂，并且优选在不损害粘贴性的程度下，事先进行一定程度的环氧树脂的固化反应、或者聚酰亚胺树脂和环氧树脂间的交联反应。从该观点来看，在制备膜时，优选包括120~160℃、10~60分钟的干燥工序。

在制造上述膜状粘接剂时，用于调制上述清漆的有机溶剂即清漆溶剂只要能够均一溶解、混炼或分散材料就没有特殊的限制，例如可举出二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷、二乙二醇二甲基醚、甲苯、苯、二甲苯、甲乙酮、四氢呋喃、乙基溶纤剂、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂、二噁烷、环己酮、乙酸乙酯等。作为热塑性树脂使用聚酰亚胺树脂的情况，从有效进行聚酰亚胺树脂和环氧树脂间的交联反应的角度考虑，优选含氮化合物。作为这种溶剂，例如可举出二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。其中，从聚酰亚胺的溶解性优良的角度考虑，优选N-甲

基吡咯烷酮。

上述膜状粘接剂制造时所使用的基材膜只要是能够耐受上述的加热、干燥条件就没有特殊的限定，例如可举出聚酯膜、聚丙烯膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚酰亚胺膜、聚醚酰亚胺膜、聚醚萘二甲酸酯膜、甲基戊烯膜等。这些作为基材的膜可以组合 2 种或 2 种以上而构成多层膜，也可以是表面经过硅酮类、硅土类等脱模剂处理的膜。

接着，列举几个优选的方式，更详细地说明本发明。

作为本发明的方式一的膜状粘接剂，其特征为 $\tan\delta$ 峰值温度为 $-20\sim 60^\circ\text{C}$ 、流量为 $100\sim 1500\mu\text{m}$ 。所谓上述 $\tan\delta$ 峰值温度使用レオメトリックス社制粘弹性分析仪 RSA-2 在膜尺寸为 $35\text{mm}\times 10\text{mm}$ 、升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、频率为 1Hz 、测定温度为 $-100\sim 300^\circ\text{C}$ 的条件下测定在 180°C 、5 小时的条件下加热固化的膜时在 T_g 附近的 $\tan\delta$ 峰值温度。上述膜的 $\tan\delta$ 峰值温度低于 -20°C 时，膜自身支撑性会消失；膜的 $\tan\delta$ 峰值温度超过 60°C 时，层积温度超过 80°C 的可能性会增加，任一种情况均并非优选。另外，在 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 40\mu\text{m}$ 厚尺寸（膜厚以 $\pm 5\mu\text{m}$ 的误差进行调制。以下对于膜厚的误差的记载与上述相同，因而省略）的上述膜（未固化膜）上重合 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 50\mu\text{m}$ 厚的膜（ユピレックス フィルム），夹在两片载玻片（MATSUNAMI 制， $76\text{mm}\times 26\text{mm}\times 1.0\sim 1.2\text{mm}$ 厚）之间形成试样，再针对该试样在 180°C 的加热板上施加 $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的载荷，加热压合 120 秒后，用光学显微镜观察从上述膜（ユピレックス フィルム）溢出的量，此时的最大值定为上述流量。此时的流量如果不足 $100\mu\text{m}$ ，则由于转移模塑时的受热和压力，无法充分埋入具有导线的基板上的凹凸；另外，流量如果超过 $1500\mu\text{m}$ ，则由于裸芯片粘接或者导线接合时的受热过程而发生流动，相对于上述基板上的凹凸，在凹凸之间容易卷入残留的气泡，即使在转移模塑时施加热和压力，也无法除去该气泡，从而形成孔洞残留在膜层中，以该孔洞为起点，在吸湿回流时容易发泡，因此上述任一种情况均并非优选。另外，对小于等于 $40\mu\text{m}$ 的膜状粘接剂测定流量时，可以通过贴合适当的片数来调节厚度，相反在厚度厚的情况也可以利用仔细切削等方式来调节厚度，从而制备出流量测定用试样。

作为本发明的方式一的膜状粘接剂，其特征在于，在硅晶片背面（背面

研磨处理面)于 80°C 进行层积的阶段,对于上述硅晶片在 25°C 的 90° 剥离力为 5N/m 或 5N/m 以上。在此,90° 剥离力使用图 1~图 3 的简要图来说明。

图 1 及图 2 表示在硅晶片 3 上使用具有滚筒 2 和支撑台 4 的装置层积本发明的膜状粘接剂 1 的层积方法的简要图。

所谓 90° 剥离力是指以装置的滚筒温度为 40°C、传送速度为 0.5m/min 的层积条件,在 5 英寸、400 μ m 厚的硅晶片背面层积 40 μ m 厚的膜状粘接剂后,以图 3 所示的方法在 90° 方向以 100mm/min 的条件剥下膜状粘接剂(1cm 宽)时的剥离力。90° 剥离力优选为 5N/m 或 5N/m 以上。上述剥离力如果不足 5N/m,则切割时产生芯片飞出的可能性增加,并且难以确保良好的拾取性。为了不产生晶片飞出,且确实地确保良好的拾取性,上述剥离力更优选为 20N/m 或 20N/m 以上,特别优选为 50N/m 或 50N/m 以上。

对于上述层积条件,层积压力优选根据作为被粘接体的半导体晶片的厚度或大小来决定。具体而言,在晶片厚度为 10~600 μ m 的情况,线压力优选为 0.5~20kgf/cm,晶片厚度为 10~200 μ m 的情况,线压力优选为 0.5~5kgf/cm。晶片的大小一般为 4~10 英寸左右,但是本发明并没有特殊的限定。通过上述层积条件,可以保持层积时防止晶片破裂和确保密合性的平衡。

作为本发明的方式一的膜状粘接剂,其特征在于,在表面上附有厚度 15 μ m 的阻焊剂层的厚度 0.1mm 的有机基板上,将 5mm \times 5mm \times 0.55mm 厚的玻璃芯片用 5mm \times 5mm \times 40 μ m 厚的膜状粘接剂以膜的 Tg(在此为 tan δ 峰值温度) + 100°C \times 500gf/chip \times 3sec 的条件进行裸芯片粘接后,在 180°C \times 5kgf/chip \times 90sec 的条件下进行加热压合,再在 180°C、5 小时的条件下将上述膜状粘接剂加热固化后,在 85°C、85%相对湿度(以下也称为「RH」)的条件下吸湿处理 15 小时,然后在 260°C 的加热板上加热 30 秒,此时没有产生发泡。

作为本发明的方式一的膜状粘接剂,除了上述的没有产生发泡的特征之外,其特征还包括,在上述有机基板上将 3.2mm \times 3.2mm \times 0.4mm 厚的硅芯片用 3.2mm \times 3.2mm \times 40 μ m 厚的膜状粘接剂在膜的 Tg + 100°C \times 500gf/chip \times 3sec 的条件下进行裸芯片粘接后,在 180°C \times 5kgf/chip \times 90sec 的条件下进行加热压合,再在 180°C、5 小时的条件下将上述膜状粘接剂加热固化后,在

85℃、60%RH 的条件下吸湿处理 168 小时，然后在 260℃的加热板上加热 30 秒，剪切粘接强度为 5N/chip 或 5N/chip 以上；进而，在上述有机基板上用 5mm×5mm×40μm 厚的膜状粘接剂将 5mm×5mm×0.4mm 厚的硅晶片在膜的 Tg+100℃×500gf/chip×3sec 的条件下进行裸芯片粘接后，在 180℃×5kgf/chip×90sec 的条件下进行加热压合，再在 180℃、5 小时的条件下将上述膜状粘接剂加热固化，然后在 260℃的加热板上加热 30 秒，剥离强度（硅晶片剥离强度）为 5N/chip 或 5N/chip 以上。

上述产生发泡的有无利用光学显微镜（×20 倍）以目视进行观测判定。上述的剪切粘接强度使用 Dage 制 BT2400 以测定速度为 500μm/sec、测定间隔为 50μm 的条件进行测定。上述剥离强度使用图 10 所示的粘接力试验机、以测定速度为 0.5mm/sec 的条件进行测定。

作为本发明的方式一的膜状粘接剂，其特征在于，使用前的上述膜状粘接剂的表面能与附有阻焊剂材料的有机基板的表面能的差为 10mN/m 或 10mN/m 以内。该差值超过 10mN/m 时，由于难以确保对上述有机基板的良好润湿性，界面粘接力降低的可能性会增加，因此并非优选。另外，上述表面能由对水及二碘甲烷的接触角的实测值通过下述式（1）～（3）计算出。

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

… (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)

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

上述 θ_1 为对水的接触角（deg）， θ_2 为对二碘甲烷的接触角（deg）， γ 为表面能， γ^d 为表面能的分散成分， γ^p 为表面能的极性成分。

另外，上述的接触角如下进行测定。将膜状粘接剂切成适当的大小，用双面胶带粘贴固定在载玻片上，用己烷洗净上述膜状粘接剂的表面，并用氮气清洁处理后，在 60℃、30 分钟条件下干燥而得到试样，将该试样用于测定。另外，膜涂布时的基材侧作为接触角的测定面。接触角使用协和表面科

学制 (Model CA-D) 在室温下进行测定。

本发明的方式一的膜状粘接剂, 其特征在于, 可用作至少含有热塑性树脂和热固化性树脂的膜状裸芯片粘接材料, 将上述膜状粘接剂的残留挥发成分设定为 V (重量%)、加热固化后的吸水率设定为 M (重量%)、流量设定为 F (μm)、加热固化后在 260°C 的储藏弹性模数设定为 E (MPa) 时, 满足下述 (1) ~ (4) 的至少一个条件:

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

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

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

$$(4) M \leq -0.0002F + 0.6$$

此时, 优选同时满足上述 (3)、(4) 的条件, 更优选满足上述 (2) ~ (4) 的条件, 进一步优选满足上述 (1) ~ (4) 的全部条件。

上述残留挥发成分 V 通过针对制备后的膜由 $V = (\text{加热前的膜重量} - \text{在烘箱中以 } 260^\circ\text{C}、2 \text{ 小时的条件加热后的膜重量}) / \text{加热前的膜重量}$ 来求出。上述加热固化后的吸水率 M 通过针对于在 $180^\circ\text{C}、5 \text{ 小时的条件}$ 下加热固化的膜由 $M = (\text{以离子交换水浸渍 } 24 \text{ 小时后的膜重量} - \text{吸水前的膜重量}) / \text{吸水前的膜重量}$ 来求出。吸水前的膜重量是在真空干燥器中以 $120^\circ\text{C}、3 \text{ 小时的条件}$ 干燥后的重量。上述流量 F 是以上述条件测定时的值。加热固化后在 260°C 的储藏弹性模数 E 是针对以 $180^\circ\text{C}、5 \text{ 小时的条件}$ 加热固化的膜, 使用レオメトリックス社制粘弹性分析仪 RSA-2 在膜尺寸为 $35\text{mm} \times 10\text{mm}$ 、升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、频率为 1Hz 、测定温度为 $-50 \sim 300^\circ\text{C}$ 条件下测定时在 260°C 的储藏弹性模数。上述残留挥发成分 V 、吸水率 M 、流量 F 及储藏弹性模数 E (MPa) 的任一个在上述式的范围以外时, 会难以同时确保本发明的低温层积性和良好的耐回流性。

另外, 作为本发明的方式一, 提供了依次层积基材层、粘着剂层及本发明的膜状粘接剂层而形成的粘接片 (即具有层积以往的切割胶带和本发明的膜状粘接剂层而形成的结构的粘接片)。为了简化半导体装置制造工序, 该粘接片为至少具有膜状粘接剂和切割膜的一体型粘接片。即, 其为同时具有切割膜和裸芯片膜两者所要求的特性的粘接片。

这样通过在基材层上设置实现切割膜机能的粘着剂层，进而在粘着剂层上层积实现裸芯片粘接膜机能的本发明的膜状粘接剂层，在切割时能够发挥作为切割膜的机能，在裸芯片粘接时能够作为裸芯片粘接膜的机能。因此，对于上述一体型粘接片，在半导体晶片背面一边加热一边层积一体型粘接片的膜状粘接剂层，切割后形成带有膜状粘接剂的半导体元件，拾取即可以使用。

上述的粘着剂层可以是感压型或者放射线固化型的任一种，放射线固化型的情况，切割时具有高粘着力，通过在拾取前照射紫外线（UV），会成为低粘着力，粘着力易于控制，因此优选。作为上述的放射线固化型粘着剂层，只要是在切割时半导体元件具有不会飞散的充分的粘着力，且在随后的半导体元件的拾取工序中具有不会损伤半导体元件的程度的低粘着力的材料，就没有特殊的限制，可以使用以往公知的材料。此时，将在80℃层积于硅晶片的阶段中膜状粘接剂对上述硅晶片在25℃的90°剥离力设定为A、将在曝光量为500mJ/cm²的条件下以UV照射后的放射线固化型粘着剂层对膜状粘接剂在25℃的90°剥离力设定为B时，A-B的值优选为1N/m或1N/m以上，更优选为5N/m或5N/m以上，进一步优选为10N/m或10N/m以上。膜状粘接剂对上述硅晶片在25℃的90°剥离力如上所述。另外，在曝光量为500mJ/cm²的条件下以UV照射后的放射线固化型粘着剂层对膜状粘接剂在25℃的90°剥离力为在硅晶片背面（背面研磨处理面）以80℃层积（层积方法如上所述）后，在室温下层积上述切割胶带，随后在曝光量为500mJ/cm²的条件下进行UV照射，然后在25℃、在90°方向上将切割胶带从膜状粘接剂剥下时的剥离力。更具体来说，如图4所示，在25℃在90°方向以100mm/min的条件将切割胶带5（1cm宽）（1：膜状粘接剂、3：硅晶片、4：支撑体）剥下。上述的值（A-B）如果不足1N/m，则在拾取时往往会损伤各元件，或者在拾取时，由于在硅芯片和膜状粘接剂界面会事先剥离，无法有效地拾取，因此并非优选。另外，关于“剥离力”在下述的实施例中进一步详细地说明。

作为放射线固化型粘着剂层，只要是具有上述特性就没有特殊的限制，可以使用以往公知的材料。作为放射线固化型粘着剂层，具体而言可以使用

含有粘着剂和放射线聚合性低聚物所形成的层。此时，作为构成上述放射线固化型粘着剂层的粘着剂，优选丙烯酸类粘着剂。更具体来说，例如可举出以（甲基）丙烯酸酯或其衍生物为主要的构成单体单元的（甲基）丙烯酸酯共聚物或者这些共聚物的混合物等。另外，在本说明中，记载为（甲基）丙烯酸酯的情况，表示甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯两者。

作为上述（甲基）丙烯酸酯共聚物，例如可举出选自烷基的碳原子数为1~15的（甲基）丙烯酸烷基酯中的至少一种的（甲基）丙烯酸烷基酯单体（a）、选自（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸二甲基氨基乙酯、（甲基）丙烯酸二乙基氨基乙酯、（甲基）丙烯酸-2-羟基乙酯、乙酸乙酯、苯乙烯和氯乙烯中的至少一种的不具有酸基的极性单体（b）和选自丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸中的至少一种的具有酸基的共聚单体（c）的共聚物等。

作为（甲基）丙烯酸烷基酯单体（a）、不具有酸基的极性单体（b）及具有酸基的共聚单体（c）的共聚合比，以重量比计优选在 $a/b/c=35\sim99/1\sim60/0\sim5$ 的范围进行配合。另外，也可以不使用具有酸基的共聚单体（c），此时优选在 $a/b=70\sim95/5\sim30$ 的范围进行配合。

作为共聚单体，如果共聚合的不具有酸基的极性单体（b）超过60重量%，则放射线固化型粘着剂层3会变成完全相溶体系，在放射线固化后弹性模数会超过10MPa，从而往往会无法得到充分的膨胀性、拾取性。另一方面，如果共聚合的不具有酸基的极性单体（b）不足1重量%，则放射线固化型粘着剂层3会变成不均匀分散体系，从而往往会无法得到良好的粘着物性。

另外，在使用（甲基）丙烯酸作为具有酸基的共聚单体的情况，（甲基）丙烯酸的共聚合量优选为5重量%或5重量%以下。共聚合的作为具有酸基的共聚单体的（甲基）丙烯酸超过5重量%时，放射线固化型粘着剂层3会变成完全相溶体系，从而往往会无法得到充分的膨胀性、拾取性。

另外，作为共聚合这些单体所可以得到的（甲基）丙烯酸酯共聚物的重均分子量，优选为 $2.0\times 10^5\sim 10.0\times 10^5$ ，更优选为 $4.0\times 10^5\sim 8.0\times 10^5$ 。

作为构成放射线固化型粘着剂层的放射线聚合性低聚物的分子量，并没有特殊的限制，通常为3000~30000左右，优选为5000~10000左右。

上述放射线聚合性低聚物优选均匀分散于放射线固化型粘着剂层中。作

为其分散粒径，优选为 1~30 μm ，更优选为 1~10 μm 。所谓分散粒径是用 600 倍的显微镜观察放射线固化型粘着剂层 3，并用显微镜内的刻度尺实际测量分散的低聚物的粒径而决定的值。所谓均匀分散的状态（均匀分散）是指邻接的粒子间的距离为 0.1~10 μm 的状态。

作为上述放射线聚合性低聚物，例如可举出氨基丙烯酸酯类低聚物、环氧改性氨基丙烯酸酯类低聚物、环氧丙烯酸酯低聚物等分子内具有至少一个碳-碳双键的化合物等，其中，从可以根据期望的目的选择各种化合物的角度考虑，优选氨基丙烯酸酯类低聚物。

上述氨基丙烯酸酯类低聚物例如可以通过将聚酯型或聚醚等的多元醇化合物和 2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1,3-苯二甲基二异氰酸酯、1,4-苯二甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷、4,4'-二异氰酸酯等多元异氰酸酯化合物反应而得到的末端异氰酸酯氨基预聚物与例如 2-羟乙基丙烯酸酯、2-羟乙基甲基丙烯酸酯、2-羟丙基丙烯酸酯、2-羟丙基甲基丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯等具有羟基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等反应而得到。

作为上述氨基丙烯酸酯类低聚物的分子量，并没有特殊的限制，优选为 3000~30000，更优选为 3000~10000，最优选为 4000~8000。

对于本发明的粘接片，放射线固化型粘着剂层中的粘着剂和放射线聚合性低聚物的配合比例优选相对于 100 重量份粘着剂使用 20~200 重量份放射线聚合性低聚物，更优选使用 50~150 重量份。

通过上述的配合比例，在放射线固化型粘着剂层和裸芯片粘接用粘接剂层之间可以得到大的初期粘接力，并且在照射放射线后粘接力会大幅度降低，从而可以从该粘接片容易地拾取晶片芯片和裸芯片粘接用粘接剂层。另外，为了维持一定程度的弹性模数，在膨胀工序中，容易得到期望的芯片间隔，并且也不会发生芯片体的偏移等，可以稳定地进行拾取。另外，根据需要，除了上述成分以外还可以添加其他成分。

本发明的膜状粘接剂是用于将 IC、LSI 等半导体元件与 42 合金引线框、铜引线框等引线框，聚酰亚胺树脂、环氧树脂等塑料膜，在玻璃无纺布等基材中浸透聚酰亚胺树脂、环氧树脂等塑料并固化而得到的产物，氧化铝等陶

瓷等半导体搭载用支撑部件贴合的裸芯片粘接用粘接材料。尤其适宜用作贴合具备有机抗蚀剂层的有机基板的裸芯片粘接用粘接材料。另外，在层积多个半导体元件的结构的 Stacked-PKG 中，也可以适宜用作粘接半导体元件和半导体元件的粘接材料。

图 5 表示一般结构的半导体装置。

在图 5 中，半导体元件 10a 通过本发明的粘接膜 11a 与半导体元件支撑部件 12 粘接，半导体元件 10a 的连接端子（未图示）通过导线 13 与外部连接端子（未图示）电连接，并由密封材料 14 密封。近年来提出了各种结构的半导体装置，本发明的粘接膜的用途并不限定于这种结构。

图 6 表示具有粘接了半导体元件彼此间的结构的半导体装置的一例。

在图 6 中，第一段的半导体元件 10a 通过本发明的粘接膜 11a 与半导体元件支撑部件 12 粘接，在第一段的半导体元件 10a 上进一步通过本发明的粘接膜 11b 粘接第二段的半导体元件 10b。第一段的半导体元件 10a 和第二段的半导体元件 10b 的连接端子（未图示）通过导线 13 与外部连接端子（未图示）电连接，并由密封材料（未图示）密封。这样，本发明的粘接膜也可以适用于层积多个半导体元件的结构的半导体装置。

另外，在半导体元件和支撑部件之间夹着本发明的膜状粘接剂，加热压合时的加热温度通常是 25~200℃、0.1~300 秒。随后，经过导线接合工序、根据需要采用密封材料的密封工序等工序，可以制作出半导体装置（半导体封装）。

如图 7 所示，本发明的膜状粘接剂优选是仅由粘接剂层 15 构成的单层膜状粘接剂。如图 8 所示，也可以是在基材膜 16 的两面设置粘接剂层 15 而构成的结构。另外，为了防止粘接剂层的损伤和污染，也可以适当在粘接剂层上设置覆盖膜。本发明的膜状粘接剂优选是 0.5mm~20mm 左右宽的带状、可粘贴在每 1 片半导体晶片上的大小的片状、长的片状等形状。对于带状、长片状这样的形状的情况，如果卷绕在卷轴上，不仅容易保存，使用时也方便。作为卷绕长度并没有特殊的限制，如果过短，则更换会变得频繁；如果过长，则在中心部分施加较高的压力，厚度可能会改变，因此通常适宜设定在 20m~1000m 范围。

另外，作为本发明的方式一，提供依次形成基材层 17、放射线固化型粘着剂层 18 及上述的膜状粘接剂层 19 而得到的粘接片（图 9）。为了简化半导体装置制造工序，上述粘接片是在所得到的带有基材的膜状粘接剂上层积切割膜的一体型粘接片。对于上述一体型粘接片，在半导体晶片背面一边加热一边层积一体型粘接片的膜状粘接剂层，切割后形成带有膜状粘接剂的半导体元件，拾取即可以使用。

本发明的膜状粘接剂作为半导体元件等电子部件和引线框、绝缘性支撑基板等支撑部件的粘接材料，低温层积性及切割后的拾取性优异，同时具有良好的受热粘接力及在安装时对高温焊锡的受热过程的优异可靠性，可以适宜用作无铅半导体封装的裸芯片粘接材料。另外，含有使用本发明的粘接剂组合物或膜状粘接剂将半导体元件和支撑部件粘接的结构半导体装置可靠性优异。

实施例

以下通过实施例详细地说明本发明。本发明并不限于这些实施例。

（实施例 1~17、比较例 1~10）

使用下述聚酰亚胺 A~M 作为热塑性树脂，按照下述表 2 的配合表制备膜涂布清漆。

<聚酰亚胺 A>

向具有温度计、搅拌机及氯化钙管的 300ml 烧瓶中加入 2.10 克（0.035 摩尔）1, 12-二氨基十二烷、17.31 克（0.03 摩尔）聚醚二胺（BASF 制，ED2000（分子量为 1923））、2.61 克（0.035 摩尔）1, 3-双（3-氨基丙基）四甲基二硅氧烷（信越化学制，LP-7100）及 150 克 N-甲基-2-吡咯烷酮并搅拌。二胺溶解后，将烧瓶在冰浴中冷却，同时一点点添加 15.62 克（0.10 摩尔）用醋酸酐再结晶精制的 4, 4' -（4, 4' -异亚丙基二苯氧基）双（苯二甲酸二酐）（以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 2.5℃）。在室温下反应 8 小时后，加入 100 克二甲苯，一边通入氮气，一边加热至 180℃，随着水共沸除去甲苯，得到聚酰亚胺溶液（聚酰亚胺 A）（聚酰亚胺的 Tg 为 22℃、重均分子量为 47000、SP 值为 10.2）。

<聚酰亚胺 A' >

除了使用未精制的 4, 4' - (4, 4' -异亚丙基二苯氧基) 双(苯二甲酸二酐) (以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 11.1°C) 取代精制过的 4, 4' - (4, 4' -异亚丙基二苯氧基) 双(苯二甲酸二酐) 之外, 与<聚酰亚胺 A>同样地得到聚酰亚胺溶液 (聚酰亚胺 A') (聚酰亚胺的 Tg 为 22°C, 重均分子量为 42000, SP 值为 10.2)。

<聚酰亚胺 B>

向具有温度计、搅拌机及氯化钙管的 300ml 烧瓶中加入 8.63 克 (0.07 摩尔) 2, 2-双(4-氨基苯氧基苯基) 丙烷、17.31 克 (0.03 摩尔) 聚醚二胺 (BASF 制, ED2000 (分子量为 1923)) 及 166.4 克 N-甲基-2-吡咯烷酮并搅拌。二胺溶解后, 将烧瓶在冰浴中冷却, 同时一点点添加 7.82 克 (0.05 摩尔) 用醋酸酐再结晶精制的 4, 4' - (4, 4' -异亚丙基二苯氧基) 双(苯二甲酸二酐) (以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 2.5°C) 及 7.85 克 (0.05 摩尔) 十亚甲基双偏苯三酸酯二酐 (以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 5.0°C)。在室温下反应 8 小时后, 加入 111 克二甲苯, 一边通入氮气, 一边加热至 180°C, 随着水共沸除去甲苯, 得到聚酰亚胺溶液 (聚酰亚胺 B) (聚酰亚胺的 Tg 为 33°C, 重均分子量为 114800, SP 值为 10.1)。

<聚酰亚胺 C>

向具有温度计、搅拌机及氯化钙管的 300ml 烧瓶中加入 5.81 克 (0.095 摩尔) 4, 9-二氧杂癸烷-1, 12-二胺、2.88 克 (0.005 摩尔) 聚醚二胺 (BASF 制, ED2000 (分子量为 1923)) 及 112.36 克 N-甲基-2-吡咯烷酮并搅拌。二胺溶解后, 将烧瓶在冰浴中冷却, 同时一点点添加 10.94 克 (0.07 摩尔) 用醋酸酐再结晶精制的 4, 4' - (4, 4' -异亚丙基二苯氧基) 双(苯二甲酸二酐) (以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 2.5°C) 及 4.71 克 (0.03 摩尔) 十亚甲基双偏苯三酸酯二酐 (以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 5.0°C)。在室温下反应 8 小时后, 加入 74.91 克二甲苯, 一边通入氮气, 一边加热至 180°C, 随着水共沸除去甲苯, 得到聚酰亚胺溶液 (聚酰亚胺 C) (聚酰亚胺的 Tg 为 35°C, 重均分子量为 172300, SP 值为 11.0)。

<聚酰亚胺 D>

向具有温度计、搅拌机及氯化钙管的 300ml 烧瓶中加入 4.62 克 (0.07 摩尔) 4, 7, 10-三氧杂十三烷-1, 13-二胺、2.24 克 (0.03 摩尔) 1, 3-双 (3-氨基丙基) 四甲基二硅氧烷 (信越化学制, LP-7100) 及 90.00 克 N-甲基-2-吡咯烷酮并搅拌。二胺溶解后, 将烧瓶在冰浴中冷却, 同时一点点添加 12.50 (0.08 摩尔) 用醋酸酐再结晶精制的 4, 4' - (4, 4' -异亚丙基二苯氧基) 双 (苯二甲酸二酐) (以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 2.5°C) 及 3.14 克 (0.02 摩尔) 十亚甲基双偏苯三酸酯二酐 (以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 5.0°C)。在室温下反应 8 小时后, 加入 60.00 克二甲苯, 一边通入氮气, 一边加热至 180°C, 随着水共沸除去甲苯, 得到聚酰亚胺溶液 (聚酰亚胺 D) (聚酰亚胺的 Tg 为 24°C, 重均分子量为 42800, SP 值为 11.0)。

<聚酰亚胺 E>

向具有温度计、搅拌机及氯化钙管的 300ml 烧瓶中加入 5.81 克 (0.095 摩尔) 4, 9-二氧杂癸烷-1, 12-二胺、2.88 克 (0.005 摩尔) 聚醚二胺 (BASF 制, ED2000 (分子量为 1923)) 及 97.32 克 N-甲基-2-吡咯烷酮并搅拌。二胺溶解后, 将烧瓶在冰浴中冷却, 同时一点点添加 12.50 克 (0.08 摩尔) 用醋酸酐再结晶精制的 4, 4' - (4, 4' -异亚丙基二苯氧基) 双 (苯二甲酸二酐) (以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 2.5°C) 及 3.14 克 (0.02 摩尔) 十亚甲基双偏苯三酸酯二酐 (以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 5.0°C)。在室温下反应 8 小时后, 加入 64.88 克二甲苯, 一边通入氮气, 一边加热至 180°C, 随着水共沸除去甲苯, 得到聚酰亚胺溶液 (聚酰亚胺 E) (聚酰亚胺的 Tg 为 37°C, 重均分子量为 48500, SP 值为 10.9)。

<聚酰亚胺 F>

向具有温度计、搅拌机及氯化钙管的 300ml 烧瓶中加入 5.41 克 (0.045 摩尔) 1, 12-二氨基十二烷、11.54 克 (0.01 摩尔) 聚醚二胺 (BASF 制, ED2000 (分子量: 1923))、24.3 克 (0.045 摩尔) 聚硅氧烷二胺 (信越硅酮制, KF-8010 (分子量为 900)) 及 169 克 N-甲基-2-吡咯烷酮并搅拌。二胺溶解后, 将烧瓶在冰浴中冷却, 同时一点点添加 31.23 克 (0.1 摩尔) 用醋酸酐再结晶精制的 4, 4' - (4, 4' -异亚丙基二苯氧基) 双 (苯二甲酸二酐) (以 DSC 测出的发

热开始温度与发热峰值温度的差为 2.5℃)。在室温下反应 8 小时后,加入 112.7 克二甲苯,一边通入氮气,一边加热至 180℃,随着水共沸除去甲苯,得到聚酰亚胺溶液(聚酰亚胺 F)(聚酰亚胺的 Tg 为 25℃,重均分子量为 35000, SP 值为 9.8)。

<聚酰亚胺 G>

向具有温度计、搅拌机及氯化钙管的 300ml 烧瓶加入 6.83 克(0.05 摩尔) 2, 2-双(4-氨基苯氧基苯基)丙烷、3.40 克(0.05 摩尔) 4, 9-二氧杂癸烷-1, 12-二胺及 110.5 克 N-甲基-2-吡咯烷酮并搅拌。二胺溶解后,将烧瓶在冰浴中冷却,同时一点点添加 17.40 克(0.10 摩尔)用醋酸酐再结晶精制的十亚甲基双偏苯三酸酯二酐(以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 5.0℃)。在室温下反应 8 小时后,加入 74 克二甲苯,一边通入氮气,一边加热至 180℃,随着水共沸除去甲苯,得到聚酰亚胺溶液(聚酰亚胺 G)(聚酰亚胺的 Tg 为 73℃,重均分子量为 84300, SP 值为 10.9)。

<聚酰亚胺 H>

向具有温度计、搅拌机及氯化钙管的 300ml 烧瓶中加入 4.28 克(0.07 摩尔) 4, 9-二氧杂癸烷-1, 12-二胺、1.87 克(0.025 摩尔) 1, 3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷(信越化学制, LP-7100)、1.32 克(0.005 摩尔)聚硅氧烷二胺(信越硅酮制, KF-8010(分子量为 900))及 72.2 克 N-甲基-2-吡咯烷酮并搅拌。二胺溶解后,将烧瓶在冰浴中冷却,同时一点点添加 7.44 克(0.08 摩尔)用醋酸酐再结晶精制的 4, 4'-氧化二苯二甲酸二酐(以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 3.2℃)及 3.14 克(0.02 摩尔)十亚甲基双偏苯三酸酯二酐(以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 5.0℃)。在室温下反应 8 小时后,加入 48.13 克二甲苯,一边通入氮气,一边加热至 180℃,随着水共沸除去甲苯,得到聚酰亚胺溶液(聚酰亚胺 H)(聚酰亚胺的 Tg 为 40℃,重均分子量为 91800, SP 值为 12.3)。

<聚酰亚胺 I>

向具有温度计、搅拌机及氯化钙管的 300ml 烧瓶中加入 4.62 克(0.07 摩尔) 4, 7, 10-三氧杂十三烷-1, 13-二胺、1.87 克(0.025 摩尔) 1, 3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷(信越化学制, LP-7100)、1.32 克(0.005 摩尔)

聚硅氧烷二胺（信越硅酮制，KF-8010（分子量为 900））及 73.56 克 N-甲基-2-吡咯烷酮并搅拌。二胺溶解后，将烧瓶在冰浴中冷却，同时一点点添加 7.44 克（0.08 摩尔）用醋酸酐再结晶精制的 4, 4'-氧化二苯二甲酸二酐（以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 3.2℃）及 3.14 克（0.02 摩尔）十亚甲基双偏苯三酸酯二酐（以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 5.0℃）。在室温下反应 8 小时后，加入 49.04 克二甲苯，一边通入氮气，一边加热至 180℃，随着水共沸除去甲苯，得到聚酰亚胺溶液（聚酰亚胺 I）（聚酰亚胺的 Tg 为 37℃，重均分子量为 35600，SP 值为 12.4）。

<聚酰亚胺 J>

向具有温度计，搅拌机及氯化钙管的 300ml 烧瓶中加入 6.17 克（0.05 摩尔）2, 2-双（4-氨基苯氧基苯基）丙烷、13.20 克（0.05 摩尔）聚硅氧烷二胺（信越硅酮制，KF-8010（分子量为 900））及 140.24 克 N-甲基-2-吡咯烷酮并搅拌。二胺溶解后，将烧瓶在冰浴中冷却，同时一点点添加 15.69 克（0.10 摩尔）用醋酸酐再结晶精制的十亚甲基双偏苯三酸酯二酐（以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 5.0℃）。在室温下反应 8 小时后，加入 93.49 克二甲苯，一边通入氮气，一边加热至 180℃，随着水共沸除去甲苯，得到聚酰亚胺溶液（聚酰亚胺 J）（聚酰亚胺的 Tg 为 30℃，重均分子量为 45600，SP 值为 9.9）。

<聚酰亚胺 K>

向具有温度计、搅拌机及氯化钙管的 300ml 烧瓶中加入 2.71 克（0.045 摩尔）1, 12-二氨基十二烷、5.77 克（0.01 摩尔）聚醚二胺（BASF 制，聚醚二胺 2000（分子量为 1923））、3.35 克（0.045 摩尔）1, 3-双（3-氨基丙基）四甲基二硅氧烷（信越化学制，LP-7100）及 113 克 N-甲基-2-吡咯烷酮并搅拌。二胺溶解后，将烧瓶在冰浴中冷却，同时一点点添加 15.62 克（0.1 摩尔）用醋酸酐再结晶精制的 4, 4' -（4, 4' -异亚丙基二苯氧基）双（苯二甲酸二酐）（以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 2.5℃）。在室温下反应 8 小时后，加入 75.5 克二甲苯，一边通入氮气，一边加热至 180℃，随着水共沸除去甲苯，得到聚酰亚胺溶液（聚酰亚胺 K）（聚酰亚胺的 Tg 为 53℃，重均分子量为 58000，SP 值为 10.3）。

<聚酰亚胺 L>

向具有温度计、搅拌机及氯化钙管的 300ml 烧瓶中加入 13.67 克 (0.10 摩尔) 2, 2-双(4-氨基苯氧基苯基)丙烷及 124 克 N-甲基-2-吡咯烷酮并搅拌。二胺溶解后, 将烧瓶在冰浴中冷却, 同时一点点添加 17.40 克 (0.10 摩尔) 用醋酸酐再结晶精制的十亚甲基双偏苯三酸酯二酐(以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 5.0°C)。在室温下反应 8 小时后, 加入 83 克二甲苯, 一边通入氮气, 一边加热至 180°C, 随着水共沸除去甲苯, 得到聚酰亚胺溶液(聚酰亚胺 L)(聚酰亚胺的 Tg 为 120°C, 重均分子量为 121000, SP 值为 10.8)。

<聚酰亚胺 M>

向具有温度计、搅拌机及氯化钙管的 300ml 烧瓶中加入 2.7 克 (0.02 摩尔) 2, 2-双(4-氨基苯氧基苯基)丙烷、24.00 克 (0.08 摩尔) 聚硅氧烷二胺(信越硅酮制, KF-8010 (分子量为 900)) 及 176.5 克 N-甲基-2-吡咯烷酮并搅拌。二胺溶解后, 将烧瓶在冰浴中冷却, 同时一点点添加 17.40 克 (0.10 摩尔) 用醋酸酐再结晶精制的十亚甲基双偏苯三酸酯二酐(以 DSC 测出的发热开始温度与发热峰值温度的差为 5.0°C)。在室温下反应 8 小时后, 加入 117.7 克二甲苯, 一边通入氮气, 一边加热至 180°C, 随着水共沸除去甲苯, 得到聚酰亚胺溶液(聚酰亚胺 M)(聚酰亚胺的 Tg 为 40°C, 重均分子量为 19700, SP 值为 9.7)。

表 2 清漆的配合表

实施例	聚酰胺 树脂 (重量份)	环氧树脂 1 (重量份)	环氧树脂 2 (重量份)	环氧树脂 固化剂 (重量份)	固化促进剂 (重量份)	填料 (vol%)	溶剂 (重量份)
实施例 1	A (100)	ESCNI95 (11.7)	—	—	—	HP-P1 (15)	NMP (420)
实施例 2	A (100)	ESCNI95 (11.7)	—	TrisP-PA(8.2)	TPPK (0.1)	HP-P1 (15)	NMP (420)
实施例 3	B (100)	ESCNI95 (11.7)	—	TrisP-PA(8.2)	TPPK (0.1)	HP-P1 (15)	NMP (420)
实施例 4	C (100)	ESCNI95 (11.7)	—	TrisP-PA(8.2)	TPPK (0.1)	HP-P1 (15)	NMP (420)
实施例 5	D (100)	ESCNI95 (11.7)	—	TrisP-PA(8.2)	TPPK (0.1)	HP-P1 (15)	NMP (420)
实施例 6	E (100)	ESCNI95 (11.7)	—	TrisP-PA(8.2)	TPPK (0.1)	HP-P1 (15)	NMP (420)
实施例 7	K (100)	ESCNI95 (11.7)	BEO-60E (14.4)	NH-7000 (13.7)	TPPK (0.3)	HP-P1 (15)	NMP (420)
实施例 8	K (100)	ESCNI95 (11.7)	XB-4122 (21.0)	TrisP-PA(13.0)	TPPK (0.3)	SE-1 (15)	NMP (420)
实施例 9	K (100)	ESCNI95 (11.7)	BEO-60E (14.4)	—	TPPK (0.3)	HP-P1 (15)	NMP (420)
实施例 10	K (100)	N-730 (11.0)	—	NH-7000 (13.7)	TPPK (0.11)	HP-P1 (15)	NMP (420)
实施例 11	K (100)	N-730 (11.0)	BEO-60E (14.4)	NH-7000 (13.7)	TPPK (0.25)	HP-P1 (15)	NMP (420)
实施例 12	K (100)	ESCNI95 (11.7)	N-730 (11.0)	NH-7000 (13.7)	TPPK (0.23)	HP-P1 (15)	NMP (420)

接下页

表 2, 接上页

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

表 2 中的缩写:

环氧树脂

ESCN-195: 住友化学, 甲酚酚醛清漆型固体状环氧树脂 (环氧当量为 200、分子量为 778);

BEO-60E: 新日本理化学, 环氧乙烷 6 摩尔加成体双酚 A 型液体状环氧树脂 (环氧当量为 373、分子量为 746);

BPO-20E: 新日本理化学, 环氧丙烷 6 摩尔加成体双酚 A 型液体状环氧树脂 (环氧当量为 314、分子量为 628);

XB-4122: 旭チバ, 环氧烷烃加成体双酚 A 型液体状环氧树脂 (环氧当量为 336、分子量为 672);

N-730: 大日本墨水化学, 苯酚酚醛清漆型液体状环氧树脂 (环氧当量为 175、分子量为 600~800);

EXA830CRP: 大日本化学, 双酚 F 型液体状环氧树脂 (环氧当量为 160、分子量为 320);

ESLV-80DE: 新日本理化学, 苯醚型固体状环氧树脂 (环氧当量为 174、分子量为 348)。

其它成分

H-1: 明和化成, 苯酚酚醛清漆 (OH 当量为 106、分子量为 653);

NH-7000: 日本化药, 萘酚酚醛清漆 (OH 当量为 140、分子量为 420);

XL-225: 三井东压化学, 二甲苯改性苯酚酚醛清漆 (OH 当量为 175、分子量为 420);

NH-7000: 日本化药, 萘酚酚醛清漆 (OH 当量为 175、分子量为 420);

TrisP-PA: 本州化学, 三苯酚酚醛清漆 (OH 当量为 141、分子量为 424);

TPPK: 东京化成, 四苯基磷四苯基硼酸酯;

2PZ-CN: 四国化成工业, 1-氰基乙基-2-苯基咪唑;

NMP: 关东化学, N-甲基-2-吡咯烷酮;

HP-P1: 水岛合金铁, 氮化硼 (平均粒径为 1.0 μm 、最大粒径为 5.1 μm);

E-03: 东海矿物, 硅土 (平均粒径为 4.0 μm 、最大粒径为 11.4 μm);

SE-1: トクヤマ, 硅土 (平均粒径为 0.8 μm 、最大粒径为 3.1 μm)。

将这些清漆分别涂布在基材上(剥离剂处理 PET)上,使其厚度为 40 μm ,在烘箱中以 80 $^{\circ}\text{C}$ 加热 30 分钟,接着以 150 $^{\circ}\text{C}$ 加热 30 分钟。随后,在室温中,从基材上剥离,从而得到膜状粘接剂。

实施例 1~17 及比较例 1~10 的膜状粘接剂的特性评价结果如表 3 所示。另外,各特性的测定方法如下所述。

<表面能>

将膜状粘接剂或附有抗蚀剂材料的有机基板用双面胶带粘贴固定在载玻片上,用己烷洗净上述膜状粘接剂或附有抗蚀剂材料的有机基板的表面,并用氮气清洁处理后,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 、30 分钟条件下干燥而得到试样,针对该试样使用协和表面科学制(Model CA-D)在室温下测定针对水和二碘甲烷的接触角。对于膜状粘接剂,将膜涂布时的基材侧作为测定面。

使用上述接触角的实测值,通过下式计算出膜状粘接剂或附有抗蚀剂材料的有机基板的表面能。

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

… (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)

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

上述 θ_1 为对水的接触角(deg), θ_2 为对二碘甲烷的接触角(deg), γ 为表面能, γ^d 为表面能的分散成分, γ^p 为表面能的极性成分。另外,附有抗蚀剂材料的有机基板的表面能为 41mN/m。

<流量>

以 10mm \times 10mm \times 40 μm 厚尺寸的膜状粘接剂(未固化膜)作为试样,在上述试样上重合 10mm \times 10mm \times 50 μm 厚尺寸的膜(ユピレックス フィルム),夹在两片载玻片(MATSUNAMI 制,76mm \times 26mm \times 1.0~1.2mm 厚)之间,再在 180 $^{\circ}\text{C}$ 的加热板上施加 100kgf/cm 2 的载荷,加热压合 120 秒后,用带有刻度的光学显微镜观察从上述膜(ユピレックス フィルム)溢出的量,此时的

最大值设定为流量。

<吸水率>

以 20mm×20mm×40μm 厚尺寸的膜状粘接剂（以 180℃、5 小时的条件加热固化而得到的膜）作为试样，将试样在真空干燥机中以 120℃干燥 3 小时，在干燥器中放冷后，干燥重量为 M1，干燥后的试样在离子交换水中在室温下浸渍 24 小时后取出，并用滤纸擦拭试样表面，快速称量，得到 M2。以 $[(M2 - M1) / M1] \times 100 = \text{吸水率 (wt\%)}$ ，计算出吸水率。

<260℃储藏弹性模数及 tanδ 峰值温度>

针对以 180℃、5 小时的条件加热固化的膜状粘接剂，使用レオメトリック社制粘弹性分析仪 RSA-2 在膜尺寸为 35mm×10mm、升温速度为 5℃/分、频率为 1Hz、测定温度为 -100~300℃的条件下进行测定，估计在 260℃的储藏弹性模数及在 Tg 附近的 tanδ 峰值温度。

<剥离力>

对晶片的剥离力（对晶片）：使用如图 2 所示的具有滚筒 2 及支撑台 4 的装置，在硅晶片 3 的背面层积制备后的 40μm 厚的膜状粘接剂（未固化膜）1。此时，在装置的滚筒温度为 40℃、线压力为 40kgf/cm、传送速度为 0.5m/min 的条件下，在 5 英寸、300μm 厚的硅晶片 3 的背面层积上述膜状粘接剂 1。随后，以图 3 所示的方法将膜状粘接剂 1（1cm 宽）在 90° 方向剥下，此时的剥离力作为对晶片的剥离力（测定速度为 100mm/min）。

对膜状粘接剂的放射线固化型粘着剂层的剥离力（对切割胶带）：在上述带有晶片的膜状粘接剂 1 的与晶片相对的另一面上进一步层积作为放射线固化型粘着剂层的 UV 型切割胶带 5。层积条件除了使装置的滚筒温度为室温以外，与上述膜状粘接剂的层积条件相同。随后，使用（株）オーク制作所制 UV-330 HQP-2 型曝光机，以波长为 300nm~450nm（灯的电力为 3kW、光照度为 15mW/cm²）、曝光量为 500mJ/cm² 的条件下，从图 4 中箭头所示的方向对上述切割胶带照射放射线。接着，以图 4 所示的方法将切割胶带（1cm 宽）在 90° 方向剥下，此时的剥离力作为对膜状粘接剂的放射线固化型粘着剂层（切割胶带）的剥离力（测定速度为 100mm/min）。

<切割时的芯片飞出及拾取性>

以上述条件在 5 英寸、400 μ m 厚的硅晶片背面层积膜状粘接剂（层积温度为 80 $^{\circ}$ C）。接着，以与上述相同的条件层积上述切割胶带。随后，使用切割机在切割速度为 10mm/sec、转数为 30000rpm 的条件下切割成 5mm \times 5mm 尺寸，观测此时是否有芯片飞出。上述芯片飞出为 10%或 10%以下时，设定为没有芯片飞散。另外，晶片末端的芯片切出残留部分的飞出不作为评价的对象。

接着，针对上述没有芯片飞出的试样，在与上述相同的条件曝光切割胶带侧后，评价用镊子拾取各个芯片时的切割胶带和膜状粘接剂之间的剥离性。评价基准如下所述。

- ：可拾取的晶片为大于等于 90%
- △：可拾取的晶片为大于等于 50%小于 90%
- ×：可拾取的晶片为小于 50%

<耐发泡性>

在表面附有厚度 15 μ m 的阻焊剂层的厚度为 0.1mm 的有机基板上，将 5mm \times 5mm \times 0.55mm 厚的玻璃芯片用 5mm \times 5mm \times 40 μ m 厚的膜状粘接剂以膜的 Tg（在此为 tan δ 峰值温度）+ 100 $^{\circ}$ C \times 500gf/chip \times 3sec 的条件进行裸芯片粘接后，以 180 $^{\circ}$ C \times 5kgf/chip \times 90sec 的条件进行加热压合，再在 180 $^{\circ}$ C、5 小时的条件下加热固化上述膜状粘接剂后，以 85 $^{\circ}$ C、85%RH 的条件吸湿处理 15 小时后，在 260 $^{\circ}$ C 的加热板上加热 30 秒得到试样，使用光学显微镜（ \times 20 倍）评价该试样。评价基准如下所述。

- ：发泡小于膜全体的 10%
- △：发泡为大于等于膜全体的 10%小于 50%
- ×：发泡为大于等于膜全体的 50%

<剪切粘接强度>

在与上述相同的有机基板上，将 3.2mm \times 3.2mm \times 0.4mm 厚的硅芯片用 3.2mm \times 3.2mm \times 40 μ m 厚的膜状粘接剂以膜的 Tg + 100 $^{\circ}$ C \times 500gf/chip \times 3sec 的条件进行裸芯片粘接后，以 180 $^{\circ}$ C \times 5kgf/chip \times 90sec 的条件进行加热压合，再在 180 $^{\circ}$ C、5 小时的条件加热固化上述膜状粘接剂后，以 85 $^{\circ}$ C、60%RH 的条件吸湿处理 168 小时，再在 260 $^{\circ}$ C 的加热板上加热 30 秒，随后使用 Dage 制 BT2400 以测定速度为 500 μ m/sec、测定间隙为 50 μ m 的条件测定剪切粘接

强度。

<剥离强度>

在与上述相同的有机基板上将 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0.4\text{mm}$ 厚的硅芯片用 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 40\mu\text{m}$ 厚的膜状粘接剂以膜的 $T_g + 100^\circ\text{C} \times 500\text{gf}/\text{chip} \times 3\text{sec}$ 的条件进行裸芯片粘接后，以 $180^\circ\text{C} \times 5\text{kgf}/\text{chip} \times 90\text{sec}$ 的条件加热压合，再在 180°C 、5 小时的条件下加热固化上述膜状粘接剂后，在 260°C 的加热板上加热 30 秒，然后使用图 10 所示的粘接力评价装置在测定速度为 $0.5\text{mm}/\text{sec}$ 的条件下测定剥离强度。

<耐回流性>

在表面附有厚度 $15\mu\text{m}$ 的阻焊剂层、并具有铜配线（配线高度为 $12\mu\text{m}$ ）的厚度为 0.1mm 的有机基板上，将 $6.5\text{mm} \times 6.5\text{mm} \times 280\mu\text{m}$ 厚的硅芯片用 $6.5\text{mm} \times 6.5\text{mm} \times 40\mu\text{m}$ 厚的膜状粘接剂以膜的 T_g （在此为 $\tan\delta$ 峰值温度）+ $100^\circ\text{C} \times 500\text{gf}/\text{chip} \times 3\text{sec}$ 的条件进行裸芯片粘接后，以 170°C 、3 分钟的条件施加与导线接合相当的受热过程，随后进行转移模塑（金属模具温度为 180°C 、固化时间为 2 分钟），将密封材料在烘箱中于 180°C 、5 小时的条件下加热固化，得到半导体封装（CSP69pin、密封区域为 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 、厚度为 0.8mm ）。将该封装在恒温恒湿器中以 30°C 、60%RH 的条件吸湿处理 192 小时后，向 TAMURA 制 IR 回流装置（封装表面峰值温度为 265°C 、温度分布曲线：基于封装表面温度，按照 JEDEC 规格进行调节）反复投入三次，使用日立制作所制超声波探查影像装置 HYE-FOUCUS，调查裸芯片粘接层是否有剥离及损坏。随后，将封装的中心部切开，将切断面研磨后，使用オリンパス制金属显微镜观察封装的截面，调查裸芯片粘接层是否有剥离及损坏。以没有发现剥离及破坏作为耐回流性的评价基准。

<耐湿可靠性>

耐湿性评价如下进行：将上述封装在温度为 121°C 、湿度为 100%、 $2.03 \times 10^5\text{Pa}$ 的氛围下（压力蒸煮器测试：PCT 处理）处理 72 小时后，以上述方法观察剥离。评价基准如下所述。

- ：剥离发生率小于 10%
- △：剥离发生率大于等于 10% 小于 50%
- ×：剥离发生率大于等于 50%

表3 膜状粘接剂的特性

	表面能* (mN/m)	流量 (μm)	吸水率 (重量%)	260°C储藏 弹性模数 (MPa)	tan δ 峰值 温度(°C)	剥离力(N/m)		芯片飞出 的有无	拾取性	耐发泡性	剪切粘接 强度 (N/inch)	剥离强度 (N/inch)	耐回 流性	耐湿 可靠性
						对晶片	对切割 胶带							
实施例 1	38(3)	435	0.33	2.0	30.7	141	10	无	○	○	15.0	40.0	○	○
实施例 2	39(2)	542	0.33	3.2	21.7	172	15	无	○	○	14.1	39.0	○	○
实施例 3	37(4)	400	0.39	6.0	23.0	126	20	无	○	○	16.1	36.6	○	○
实施例 4	42(1)	915	0.44	7.0	48.0	95	21	无	○	○	18.8	27.7	○	○
实施例 5	42(1)	1270	0.43	1.9	23.4	180	19	无	○	○	13.6	26.5	○	○
实施例 6	40(1)	1310	0.42	1.3	49.2	92	18	无	○	○	12.1	22.0	○	○
实施例 7	40(1)	635	0.33	7.0	54.0	20	5	无	○	○	9.0	52.0	○	○
实施例 8	37(4)	795	0.48	2.1	54.0	50	4	无	○	○	10.0	56.3	○	○
实施例 9	37(4)	665	0.47	1.0	40.0	35	5	无	○	○	8.2	49.6	○	○
实施例 10	38(3)	810	0.29	6.8	56.0	37	15	无	○	○	17.3	46.8	○	○
实施例 11	37(4)	920	0.34	6.3	51.0	42	20	无	○	○	16.5	45.2	○	○
实施例 12	38(3)	760	0.31	5.2	56.3	20	5	无	○	○	22.0	49.6	○	○
实施例 13	38(3)	530	0.33	7.4	58.2	8	5	无	×	○	19.3	50.2	○	○
实施例 14	38(3)	730	0.31	3.6	56.0	19	15	无	×	○	8.2	33.4	○	○
实施例 15	38(3)	760	0.34	2.1	56.0	21	16	无	△	○	7.3	28.6	○	○
实施例 16	38(3)	620	0.26	6.3	58.0	9	5	无	×	○	17.4	45.6	○	○
实施例 17	37(4)	660	0.29	6.4	56.2	19	13	无	△	○	16.3	44.3	○	○
比较例 1	38(3)	2810	0.33	0.5	21.0	183	12	无	○	×	8.3	15.4	×	○
比较例 2	27(14)	2103	0.05	3.6	34.0	40	30	无	×	×	6.4	7.3	×	△
比较例 3	41(0)	430	0.42	3.3	79.0	2	—	有	—	△	24.0	41.0	○	△
比较例 4	48(7)	92	0.48	4.5	52.0	63	26	无	○	△	4.6	19.8	×	×
比较例 5	52(11)	96	0.53	4.3	51.2	65	30	无	○	△	3.6	21.6	×	×
比较例 6	26(15)	2340	0.01	0.5	49.3	105	21	无	○	×	1.9	15.4	×	△
比较例 7	46(5)	25	0.22	5.2	120.0	0	5	有	—	○	23.6	46.5	○	△
比较例 8	41(0)	430	0.31	2.3	79.0	0	4	有	—	△	25.2	41.0	○	△
比较例 9	26(15)	2170	0.05	熔融流动	56.0	15	30	无	×	×	1.5	15.3	×	△
比较例 10	27(14)	2100	0.01	熔融流动	34.0	22	33	无	×	×	4.7	5.3	×	△

※ () 内的值为与抗蚀剂的表面能的差

由表 3 可以知道，本发明的膜状粘接剂能够以较极薄晶片的保护胶带或者贴合的切割胶带的软化温度低的温度在晶片背面层积，并且可以降低晶片翘曲等的热应力，在切割时不会有芯片飞出，拾取性也良好，可以简化半导体装置的制造工序，进而耐热性及耐湿可靠性也优异。

根据如上所述的本发明，可以提供（1）可以对应极薄晶片用途、100℃或 100℃以下的低温粘贴的晶片背面粘贴方式的膜状粘接剂；（2）可以简化直至上述切割工序的粘贴工序的、贴合上述膜状粘接剂及 UV 型切割胶带所形成的粘接片；（3）在晶片背面粘贴上述粘接片（以下称为层积）时，虽然加热至膜状粘接剂熔融的温度，但可以使该温度低于上述 UV 型切割胶带的软化温度，不仅可以改善作业性，也能够解决大直径化薄膜化的晶片的翘曲的问题这样的膜状粘接剂；（4）具有将热膨胀系数的差大的半导体元件安装于半导体元件搭载用支撑部件上时所要求的耐热性及耐湿性，并且作业性、低污染性优异的膜状粘接剂；（5）可以简化半导体装置的制造工序、可靠性优异的半导体装置。

上述的内容是本发明的优选实施方式，对于本领域技术人员应当知道在不脱离本发明的精神和范围内可以进行各种修改和变更，但均属于本发明的保护范围。

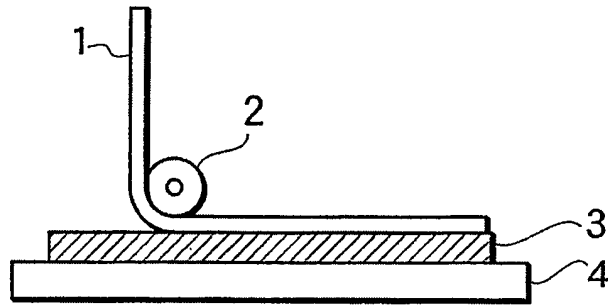


图 1

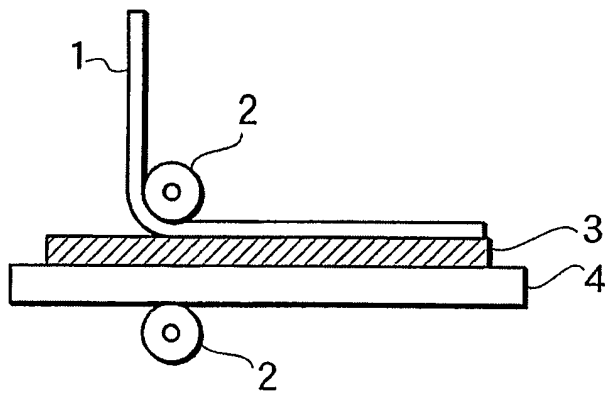


图 2

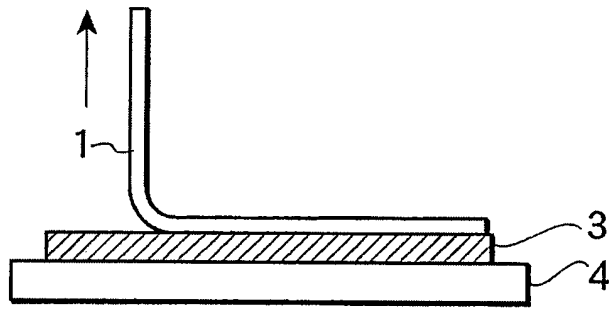


图 3

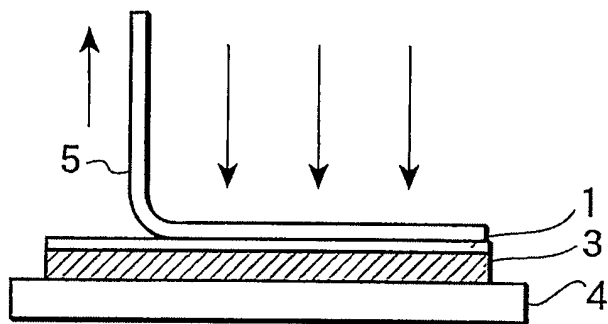


图 4

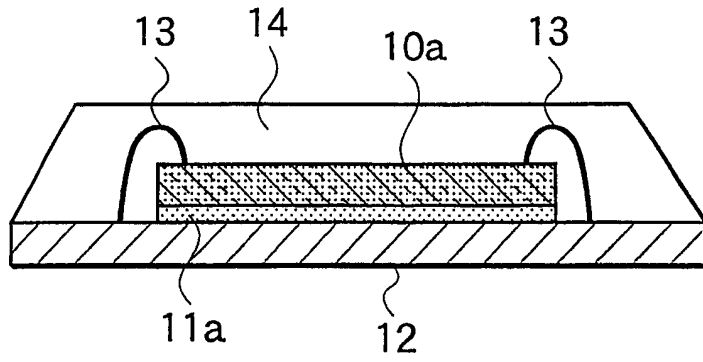


图 5

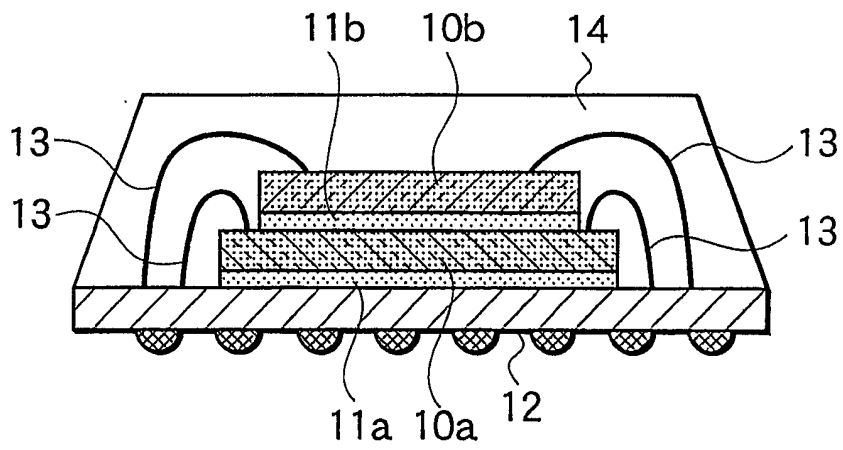


图 6

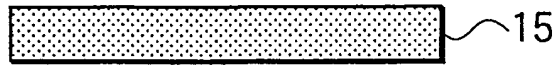


图 7

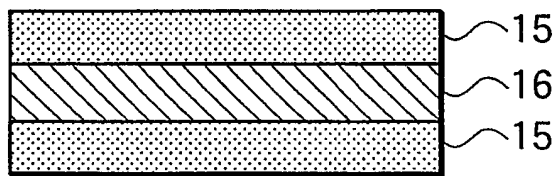


图 8

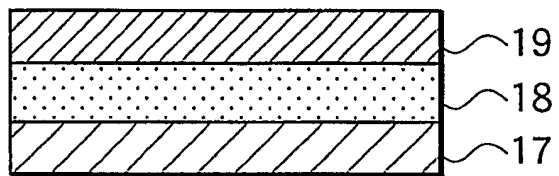


图 9

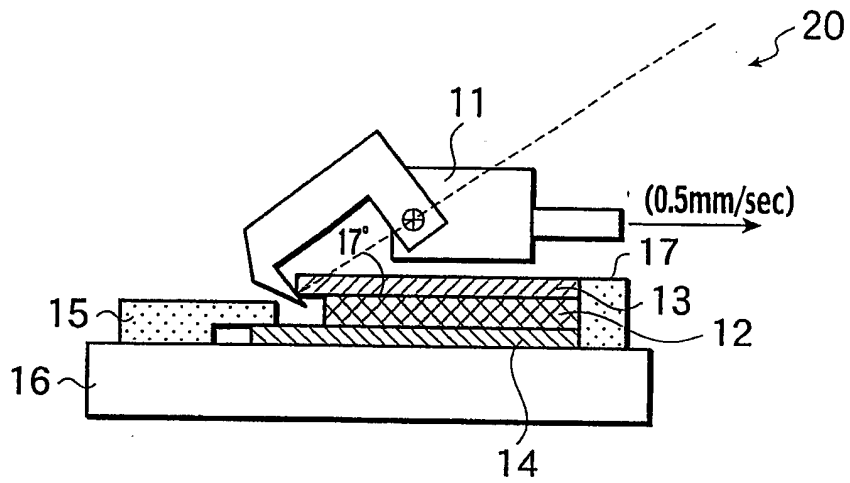
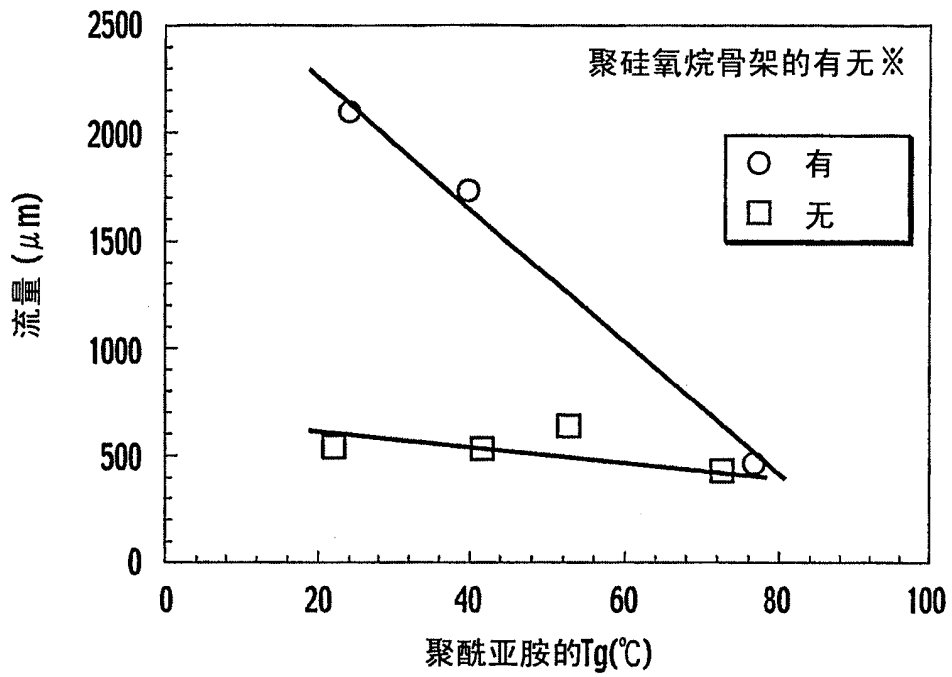


图 10



使用的聚酰亚胺的T_g与膜的流量的关系

※ 聚硅氧烷骨架

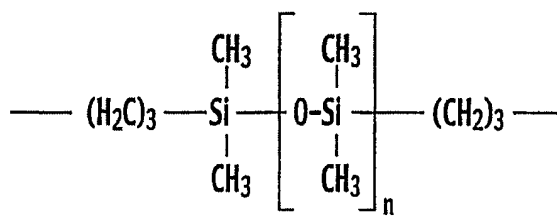


图 11