

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02012/017955

発行日 平成25年10月3日(2013.10.3)

(43) 国際公開日 平成24年2月9日(2012.2.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 21/52 (2006.01)	H01L 21/52	G 4J040
C09J 201/00 (2006.01)	H01L 21/52	E 5F047
C09J 4/00 (2006.01)	C09J 201/00	
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 4/00	
	C09J 11/06	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 32 頁)

出願番号 特願2012-527718 (P2012-527718)	(71) 出願人 000004455 日立化成株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2011/067494	
(22) 国際出願日 平成23年7月29日(2011.7.29)	
(31) 優先権主張番号 特願2010-174494 (P2010-174494)	(74) 代理人 100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(32) 優先日 平成22年8月3日(2010.8.3)	(74) 代理人 100128381 弁理士 清水 義憲
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100162352 弁理士 酒巻 順一郎
	(74) 代理人 100140578 弁理士 沖田 英樹
	(72) 発明者 森 修一 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内

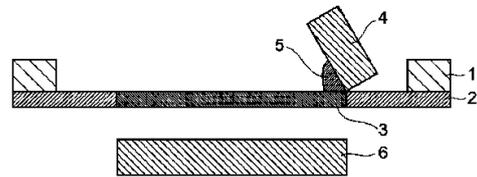
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤層付き半導体ウェハの製造方法、感光性接着剤及び半導体装置

## (57) 【要約】

半導体ウェハの一方の表面全体に、スクリーン印刷法によって感光性接着剤を塗布して感光性接着剤層を形成させる工程と、上記感光性接着剤層を露光によりBステータ化する工程と、を含む、接着剤層付き半導体ウェハの製造方法。

【図1】



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

半導体ウェハの一方の表面全体に、スクリーン印刷法によって感光性接着剤を塗布して感光性接着剤層を形成する工程と、

前記感光性接着剤層を露光によりBステージ化する工程と、  
を含む、接着剤層付き半導体ウェハの製造方法。

## 【請求項 2】

前記感光性接着剤が、熱硬化性樹脂、放射線重合性化合物及び光重合開始剤を含有する、請求項 1 に記載の製造方法。

## 【請求項 3】

前記感光性接着剤が、熱硬化開始剤をさらに含有する、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

## 【請求項 4】

前記感光性接着剤の 25 での粘度が 1 ~ 100 Pa・s であり、前記感光性接着剤のチキソトロピー指数が 1.0 ~ 3.0 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の製造方法。

## 【請求項 5】

熱硬化性樹脂、放射線重合性化合物及び光重合開始剤を含有し、請求項 1 に記載の製造方法に用いるための感光性接着剤。

## 【請求項 6】

熱硬化開始剤をさらに含有する、請求項 5 に記載の感光性接着剤。

## 【請求項 7】

25 での粘度が 1 ~ 100 Pa・s であり、チキソトロピー指数が 1.0 ~ 3.0 である、請求項 5 又は 6 に記載の感光性接着剤。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の製造方法によって得られた接着剤層付き半導体ウェハを個片化して、接着剤層付き半導体チップを得る工程と、

前記接着剤層付き半導体チップの半導体チップを支持部材又は他の半導体チップに接着する工程と、

を含む方法によって得られる半導体装置。

## 【請求項 9】

熱硬化性樹脂、放射線重合性化合物及び光重合開始剤を含有し、25 での粘度が 1 ~ 100 Pa・s であり、チキソトロピー指数が 1.0 ~ 3.0 である、スクリーン印刷用感光性接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、接着剤層付き半導体ウェハの製造方法、感光性接着剤及び半導体装置に関する。より詳しくは、IC、LSI等の半導体素子とリードフレーム、絶縁性支持基板等の支持部材、又は半導体チップ同士を積層する際の接合材料（ダイボンディング材）として用いられるダイボンディング用感光性接着剤、それを用いた半導体ウェハの製造方法及び半導体装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

IC、LSI等の半導体素子と支持部材との接合材料、又は半導体チップ同士を積層する際の接合材料として、特定のポリイミド樹脂を用いた接着フィルム、特定のポリイミド樹脂に導電性フィラー又は無機フィラーを加えたダイボンディング用接着フィルムが知られている。

## 【0003】

近年、半導体装置の組立工程を、半導体ウェハ（以下、単に「ウェハ」という場合があ

10

20

30

40

50

る)上で一括して行うことで効率化することが検討されている。また、半導体チップの積層に伴い、ウェハの厚みは薄膜化する傾向にある。一般的には、接着フィルムを用いた工程、又はスピコート法によってダイボンディング用接着剤を半導体ウェハに塗布する工程が適用されている。

【0004】

接着フィルムを用いた工程としては、半導体ウェハ全面に接着フィルムをラミネートし、更にダイシング用支持フィルムをラミネートし、ダイシング工程により個片化し、接着フィルムが積層された半導体チップを、半導体基板又は半導体チップに貼り付ける方法等が挙げられる。

【0005】

半導体ウェハ全面に接着剤を塗布する方法としては、半導体ウェハ上の液状接着剤を、高速回転によって全面に塗布する、スピコート法も広く知られている。

【0006】

薄膜のウェハを使用する工程においては、ウェハの強度が低下する傾向がある。そのため、ウェハのバックグランド工程の後には、バックグランドテープを貼り合わせたまま、ダイボンディング用接着剤を塗布して、Bステージ化を行うことが望ましい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2008-98213号公報

【特許文献2】特公平5-54262号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、接着フィルムを用いる場合、接着フィルムをウェハにラミネートする工程においてウェハ以外の部分で接着フィルムの無駄が生じやすい。また、スピコート法を用いる場合においても、均一な接着剤の層を形成するまで、半導体ウェハ上に接着剤を供給し、廃棄し続ける必要があり、接着剤の無駄が生じやすい。

【0009】

さらに、バックグランドテープの耐熱性は80 ~ 100 程度であり、100 以上の加熱によってバックグランドテープが収縮する。バックグランドテープの収縮は、半導体ウェハの反りの原因となり得る。80 以下の加熱でも、バックグランドテープの熱膨張率と、半導体ウェハの熱膨張率との差から、加熱後の冷却中に半導体ウェハが反る傾向がある。

【0010】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、均一な膜厚で、且つ接着剤の無駄が少なく半導体ウェハ上に接着剤層を形成でき、しかも接着剤層のBステージ化のための加熱に起因する半導体ウェハの反りが回避できる、接着剤層付き半導体ウェハの製造方法、係る製造方法に用いる感光性接着剤、係る製造方法によって製造することのできる接着剤層付き半導体ウェハを備えた半導体装置及びスクリーン印刷用感光性接着剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、半導体ウェハの一方の表面全体に、スクリーン印刷法によって感光性接着剤を塗布して感光性接着剤層を形成する工程と、感光性接着剤層を露光によりBステージ化する工程と、を含む、接着剤層付き半導体ウェハの製造方法を提供する。

【0012】

上記本発明に係る製造方法によれば、均一な膜厚で、且つ接着剤の無駄が少なく半導体ウェハ上に接着剤層を形成でき、しかも接着剤層のBステージ化のための加熱に起因する半導体ウェハの反りが回避できる。

10

20

30

40

50

## 【0013】

上記感光性接着剤は、熱硬化性樹脂、放射線重合性化合物及び光重合開始剤を含有することができる。

## 【0014】

上記感光性接着剤は、熱硬化開始剤をさらに含有することができる。

## 【0015】

上記感光性接着剤の25での粘度は1~100Pa・sであり、上記感光性接着剤のチキソトロピー指数は1.0~3.0であり得る。

## 【0016】

本発明に係る感光性接着剤は、熱硬化性樹脂、放射線重合性化合物及び光重合開始剤を含有し、上記製造方法において感光性接着剤層を形成するために用いられる。

10

## 【0017】

本発明はまた、上記本発明に係る製造方法によって得られた接着剤層付き半導体ウェハを個片化して、接着剤層付き半導体チップを得る工程と、接着剤層付き半導体ウェハの半導体チップを支持部材又は他の半導体チップに接着する工程と、を含む方法によって得られる半導体装置を提供する。

## 【0018】

さらに本発明は、熱硬化性樹脂、放射線重合性化合物及び光重合開始剤を含有し、25での粘度が1~100Pa・sであり、チキソトロピー指数が1.0~3.0である、スクリーン印刷用感光性接着剤を提供する。

20

## 【発明の効果】

## 【0019】

本発明によれば、均一な膜厚で、且つ接着剤の無駄が少なく半導体ウェハ上に接着剤層を形成でき、しかも接着剤層のBステージ化のための加熱に起因する半導体ウェハの反りが回避できる、接着剤層付き半導体ウェハの製造方法、係る製造方法に用いる感光性接着剤、係る製造方法によって製造することのできる半導体ウェハを備えた半導体装置及びスクリーン印刷用感光性接着剤が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0020】

【図1】半導体装置の製造方法の一実施形態を示す模式図である。

30

【図2】半導体装置の製造方法の一実施形態を示す模式図である。

【図3】半導体装置の製造方法の一実施形態を示す模式図である。

【図4】半導体装置の製造方法の一実施形態を示す模式図である。

【図5】半導体装置の製造方法の一実施形態を示す模式図である。

【図6】半導体装置の一実施形態を示す模式断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0021】

以下、図面を参照しつつ本発明に係る接着剤層付き半導体ウェハの製造方法、感光性接着剤、半導体装置及びスクリーン印刷用感光性接着剤の好適な一実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

40

## 【0022】

本実施形態に係る半導体装置の製造方法は、半導体ウェハの一方の表面全体に、スクリーン印刷法によって感光性接着剤を塗布して感光性接着剤層を形成させる工程（感光性接着剤層形成工程）と、感光性接着剤層を露光によりBステージ化する工程（Bステージ化工程）と、半導体ウェハをBステージ化された感光性接着剤層とともに切り分ける工程（ダイシング工程）と、を含む。

## 【0023】

（感光性接着剤層形成工程）

図1に示す半導体ウェハ6は、半導体パッケージ（半導体装置）（図6）に内蔵される半導体チップ13a及び13b（図6）を形成するために用いられる。半導体ウェハ6は

50

典型的にはシリコンウェハである。半導体ウェハ6には、既に前工程によって回路が形成されている面とは反対側の面(裏面)に感光性接着剤5をスクリーン印刷法によって塗布(印刷)する。これによって、図2に示すように、半導体ウェハ6の裏面上に、均一な厚さの感光性接着剤層7が形成される。

#### 【0024】

スクリーン印刷法は、一般的に以下の二つの工法を含む。一つは、平坦な金属板にパターンニングした開口部を設けた、いわゆるメタル印刷版を用いた工法である。該工法では、印刷したい対象の上にメタル印刷版を設置し、メタル印刷版上に搭載したインクをスキージと呼ばれる金属板で掃くことによって、インクが塗布される。この工程によって、インクは、メタル印刷版に設けられた開口パターンの形状どおりに塗布される。

10

#### 【0025】

もう一つのスクリーン印刷法として、ステンレス、ナイロン、及びポリエステル等の糸を編んで用意したメッシュのうち、塗布したい部分だけを残して樹脂等で埋めた、いわゆるメッシュ印刷版を用いた工法がある。該工法では、メッシュ印刷版上に搭載したインクをスクレップと呼ばれる樹脂製又は金属製の板で掃く。この工程によって、インクはメッシュ印刷版の樹脂等で埋められていない開口部に浸透する。次に、ポリウレタンやシリコンゴム等でできたスキージを用いてメッシュ印刷版上を掃く。この工程によって、開口部に浸透したインクが印刷対象上に転写され、印刷工程が完了する。

#### 【0026】

本実施形態において、どちらの印刷工法であっても、所望の位置、領域にだけ選択的に接着剤を塗布することができるため、接着剤の無駄を低減させることができ、材料歩留まりに優れる。

20

#### 【0027】

メタル印刷版を用いた工法で、比較的広い範囲に印刷を行おうとすると、開口部に一切の部材が無い場合、開口部におけるスキージの圧力に対する印刷版からの応力が発生しない。そのため、スキージの中央に圧力が集中し、スキージ中央部が開口部に強く押し込まれ、開口部の中央において感光性接着剤層の膜厚が低下する傾向にある。すなわち、一般に開口部が広いほど、スキージの中央部はより強く押し込まれ、中央における感光性接着剤層の膜厚が低下する傾向がある。

30

#### 【0028】

一方、メッシュ印刷版を用いた工法では、開口部にもメッシュ系があるため、スキージの圧力に対するメッシュ印刷版からの応力が発生する。すなわち、スキージ中央部においても開口部にあるメッシュ系が、支持部材として機能するため、開口部にスキージが強く押し込まれることが無い。このため、スキージ中央部においても膜厚が低下せず、均一な感光性接着剤層を得る事ができる。

#### 【0029】

本実施形態におけるスクリーン印刷法では、ウェハの表面全体という比較的広い範囲に、膜厚が均一な感光性接着剤層を設けるという観点から、メッシュ印刷版を用いた工法が好ましい。

40

#### 【0030】

##### (Bステージ化工程)

上記感光性接着剤層7は、露光によってBステージ化された後に被着体に対する接着性を有する感光性接着剤層である。塗布された感光性接着剤層7に対して、露光装置によって可視光又は紫外線を照射して、感光性接着剤層7を構成する感光性接着剤5をBステージ化する。これによって感光性接着剤5に含まれる光重合開始剤と放射線重合性化合物による重合反応が進行し、Bステージ化された感光性接着剤層8は適切な粘着性と接着性を有する。具体的には、感光性接着剤層8が半導体ウェハ6に固定される。このように、加熱ではなく、露光によって感光性接着剤層7のBステージ化を行うことにより、バックグラウンドテープを半導体ウェハ6に貼り合わせたままの状態、感光性接着剤5の塗布及

50

び感光性接着剤層 7 の B ステージ化を行うことが可能となる。

【 0 0 3 1 】

露光は、酸素による光重合反応の阻害を避ける観点から、窒素雰囲気下若しくは真空条件下、又は、感光性接着剤層 7 に透明なカバーフィルムをラミネートした状態で行われることが好ましい。より詳細には、露光によって B ステージ化された感光性接着剤層 8 は、ダイシングによる個片化、及びダイシングを行う際の支持体からの剥離を可能とする適切な粘着性と、半導体チップ及びガラス基板等の被着体に対する接着性とを有している。係る機能を有する感光性接着剤層 8 の詳細については後述する。

【 0 0 3 2 】

露光された感光性接着剤層 8 の 3 0 での表面のタック力（表面タック力）が  $200 \text{ g f / cm}^2$  以下であることにより、感光性接着剤層 8 が B ステージ化されたことが確認できる。

【 0 0 3 3 】

3 0 での表面タック力が  $200 \text{ g f / cm}^2$  を超えると、感光性接着剤層 8 の室温における表面の粘着性が高くなり、取扱い性が低下する傾向にある。さらに、ダイシング後のダイシングフィルムとのはく離性が低下しピックアップ性が低下する傾向がある。また、3 0 での表面タック力が  $1 \text{ g f / cm}^2$  以下であると、感光性接着剤の粘着性が低くなり、ダイシング時に感光性接着剤とダイシングフィルムとの界面に水が浸入し、チップ飛びが発生する傾向がある。

【 0 0 3 4 】

露光された感光性接着剤層 8 の 1 2 0 での表面タック力が  $200 \text{ g f / cm}^2$  以上であることが好ましい。1 2 0 での表面タック力が  $200 \text{ g f / cm}^2$  未満であると、熱圧着性が損なわれ、熱圧着時にポイドが発生する、熱圧着温度が高温化するといった傾向がある。また、1 2 0 での表面タック力が  $500 \text{ g f / cm}^2$  以上である場合、熱圧着時に感光性接着剤が過剰に濡れ広がり、チップ側面に感光性接着剤がはみ出す傾向がある。

【 0 0 3 5 】

上記表面タック力は、以下のように測定した値である。感光性接着剤をシリコンウェハ上にスクリーン印刷法によって塗布し、得られた塗膜に、高精度平行露光機（オーク製作所製、「EXM - 1172 - B - 」(商品名) ) によって、窒素雰囲気下、 $1000 \text{ m J / cm}^2$  で露光を行なう。その後、レスカ社製のプローブタッキング試験機を用いて、プローブ直径：5 . 1 mm、引き剥がし速度：10 mm / s、接触荷重： $100 \text{ g f / cm}^2$ 、接触時間：1 s の条件で、3 0 及び 1 2 0 における感光性接着剤層 8 の表面のタック力を測定する。上記高精度平行露光機の代わりに平行露光機（株式会社ルミナス製、「ML - 210 FM マスクアライナ」(商品名) ) を用いてもよい。

【 0 0 3 6 】

(ダイシング工程)

次に、半導体ウェハ 6 及びその裏面上に形成された感光性接着剤層 8 を有する接着剤層付き半導体ウェハ 2 0 をウェハ側からダイシングし、個片化された半導体チップ 1 1 を作製する（図 4）。すなわち、ダイシングマシンによって、半導体ウェハ 6 を切断することで、半導体ウェハ 6 が複数の半導体チップ 1 1 に切り分けられる。このダイシング工程の前に、上記感光性接着剤層 8 が形成された半導体ウェハ 6 の裏面に、ダイシングフィルム 1 0 が貼り付けられることが好ましい。貼り付けは必要によって加熱しながら行われてもよい。例えば、ダイシングフィルム 1 0 によって全体をフレーム（ウェハリング）9 に固定した状態で（図 3）、ダイシングブレード 1 2 を用いて行われるのが好ましい（図 4）。個片化された感光性接着剤層付き半導体チップ 1 1 は、ダイボンディング装置等を用いてピックアップされる（図 5）。

【 0 0 3 7 】

図 6 に示すように、ダイシング工程によって得られた半導体チップ 1 3 a を、別途準備した支持部材 1 4 上に配置する。又は、半導体チップ 1 3 a とは別の半導体チップ 1 3 b

10

20

30

40

50

を、予め支持部材 14 に接合された半導体チップ 13 a 上に配置する。このとき、感光性接着剤層 16 及び 17 が熱圧着することによって、半導体チップ 13 a と支持部材 14、及び半導体チップ 13 b と半導体チップ 13 a とが接着され、半導体チップ 13 a 及び 13 b は支持部材 14 又は半導体チップ 13 a と接着固定される。

【0038】

その後、半導体チップ 13 a 及び 13 b 上のボンディングパッドと支持部材 14 とがボンディングワイヤ 18 によって接続され、半導体チップ 13 a 及び 13 b がボンディングワイヤ 18 とともに封止材 15 で封止されることで、図 6 に示すような半導体パッケージ（半導体装置）が完成する。

【0039】

以上説明した半導体装置の製造方法によれば、半導体チップ 13 a と支持部材 14、又は半導体チップ 13 a 及び 13 b 同士を接着するための感光性接着剤 5 は、スクリーン印刷法によって半導体ウェハ 6 上にのみ塗布することが可能である。これによって、感光性接着剤 5 の組成によらず、印刷版の変更によって所望の膜厚に塗布が可能である。従って、半導体装置又は接着剤層付き半導体ウェハの製造方法における接着剤の無駄を低減し、単一の接着剤で複数の膜厚に塗布することが可能である。

【0040】

続いて、本実施形態に係る感光性接着剤の好適な実施形態について説明する。この感光性接着剤は、上述した半導体装置の製造方法における上記感光性接着剤 5 として好適に用いることができる。

【0041】

本実施形態に係る感光性接着剤は、(A)熱硬化性樹脂と、(B)放射線重合性化合物と、(C)光重合開始剤とを含有する。

【0042】

(A)熱硬化性樹脂は、加熱によって架橋反応を起こす反応性化合物からなる成分であれば特に限定されることはなく、例えば、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、マレイミド樹脂、アリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、キシレン樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、ケトン樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、ポリイソシアネート樹脂、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌラートを含有する樹脂、トリアリルトリメリタートを含有する樹脂、シクロペンタジエンから合成された熱硬化性樹脂、及び芳香族ジシアナミドの三量体化による熱硬化性樹脂が挙げられる。中でも、ポリイミド樹脂との組み合わせにおいて、高温での優れた接着力を持たせることができる点で、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂及びアリルナジイミド樹脂が好ましい。なお、これら熱硬化性樹脂は 1 種を単独で又は 2 種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0043】

エポキシ樹脂としては、分子内に少なくとも 2 個以上のエポキシ基を含むものが好ましく、熱圧着性、硬化性及び硬化物特性の点から、フェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂がより好ましい。このような樹脂としては、例えば、ビスフェノール A 型（又は A D 型、S 型、F 型）のグリシジルエーテル、水添加ビスフェノール A 型のグリシジルエーテル、エチレンオキシド付加体ビスフェノール A 型のグリシジルエーテル、プロピレンオキシド付加体ビスフェノール A 型のグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノール A ノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン樹脂のグリシジルエーテル、3 官能型（又は 4 官能型）のグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂のグリシジルエーテル、ダイマー酸のグリシジルエステル、3 官能型（又は 4 官能型）のグリシジリアミン及びナフタレン樹脂のグリシジリアミンが挙げられる。これらは 1 種を単独で又は 2 種類以上を組み合わせる使用することができる。

【0044】

10

20

30

40

50

エポキシ樹脂としては、不純物イオンである、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ハロゲンイオン、特に塩素イオンや加水分解性塩素等を300ppm以下に低減した高純度品を用いることが、エレクトロマイグレーション防止や金属導体回路の腐食防止の観点から好ましい。

#### 【0045】

エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂の量は、感光性接着剤全量に対して10～80質量%であることが好ましく、感光性接着剤の信頼性の観点から20～60質量%であることがより好ましい。この量が80質量%を超えると、感光性接着剤の粘度が高くなり、印刷性が低下する傾向がある。一方、10質量%未満であると、十分な熱圧着性及び高温接着性が得られなくなる傾向がある。熱硬化性樹脂の量の上限值及び下限値は、感光性接着剤全量に対して10質量%、20質量%、33質量%、42.5質量%、60質量%又は80質量%であってもよい。

10

#### 【0046】

(A)熱硬化性樹脂としては、5%質量減少温度が150以上であることが好ましく、180以上であることがより好ましく、200以上であることが更により好ましい。ここで、5%質量減少温度とは、熱硬化性樹脂を示差熱重量同時測定装置(エスアイ アイ ナノテクノロジー製: TG/DTA6300)を用いて、昇温速度10/min、窒素フロー(400ml/min)下で測定したときの5%質量減少温度である。5%質量減少温度が高い熱硬化性樹脂を適用することで、熱圧着又は熱硬化時に熱硬化性樹脂が揮発することを抑制できる。このような耐熱性を有する熱硬化性樹脂としては、分子内に芳香環を有するエポキシ樹脂が挙げられ、接着性、耐熱性の観点から特に3官能型(又は4官能型)のグリシジルアミン、ビスフェノールA型(又はAD型、S型、F型)のグリシジルエーテルが好ましく用いられる。

20

#### 【0047】

本実施形態に係る感光性接着剤は、熱硬化開始剤(硬化促進剤)を含有することが好ましい。熱硬化開始剤としては、加熱によってエポキシ樹脂の硬化又は重合を促進する化合物であれば特に制限はなく、例えば、フェノール系化合物、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド、脂肪族酸無水物、脂環族酸無水物、芳香族酸無水物、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド、三フッ化ホウ素アミン錯体、イミダゾール類、ジシアンジアミド誘導体、ジカルボン酸ジヒドラジド、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール-テトラフェニルボレート、2-[(3,5-ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ]エチルメタクリレート、メタクリル酸2-(0-[1'メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ)エチル、1,8-ジアザピシクロ[5,4,0]ウンデセン-7-テトラフェニルボレート及び第3級アミンが挙げられる。これらの中でも溶剤を含有しないときの溶解性、分散性の観点からイミダゾール類が好ましく用いられる。熱硬化開始剤の量は、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂100質量部に対して0.01～50質量部が好ましい。また、接着性、耐熱性、保存安定性の観点からもイミダゾール類が特に好ましい。熱硬化開始剤の量の上限值及び下限値は、熱硬化性樹脂100質量部に対して、0.01質量部、0.67質量部、1質量部又は50質量部であってもよい。

30

40

#### 【0048】

イミダゾール類としては、反応開始温度が50以上であることが好ましく、80以上であることがより好ましく、100以上であることが最も好ましい。反応開始温度が50未満であると感光性接着剤の保存安定性が低下するため、感光性接着剤の粘度が上昇し膜厚の制御が困難となる傾向にある。

#### 【0049】

イミダゾール類としては、好ましくは平均粒径10μm以下、より好ましくは8μm以下、最も好ましくは5μm以下の化合物を使用することが好ましい。このような平均粒径のイミダゾール類を用いることで感光性接着剤の粘度の変化を抑制することができ、又イミダゾール類の沈降を抑制することができる。また、感光性接着剤の薄膜を形成した際に

50

は、表面の凹凸を低減することによって均一な膜を得ることができる。さらに、硬化時には感光性接着剤の硬化を均一に進行させることができるため、アウトガスが低減できると考えている。また、エポキシ樹脂への溶解性が乏しいイミダゾールを使用することで良好な保存安定性を得ることができる。

【0050】

イミダゾール類としてはエポキシ樹脂に溶解するイミダゾール類も使用することができる。このようなイミダゾール類を用いることで感光性接着剤の薄膜を形成した時の表面の凹凸をより低減することができる。このようなイミダゾール類としては、限定はしないが、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール等が挙げられる。

10

【0051】

感光性接着剤は、硬化剤としてフェノール系化合物を含んでいてもよい。フェノール系化合物としては分子中に少なくとも2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物がより好ましい。このような化合物としては、例えば、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、*t*-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾールノボラック、ジシクロペンタジエンフェノールノボラック、キシリレン変性フェノールノボラック、ナフトール系化合物、トリスフェノール系化合物、テトラキスフェノールノボラック、ビスフェノールAノボラック、ポリ-*p*-ビニルフェノール及びフェノールアラキル樹脂が挙げられる。これらの中でも、数平均分子量が400~4000の範囲内のものが好ましい。これによって、半導体装置の組立における加熱時に、半導体素子又は装置等の汚染の原因となる加熱時のアウトガスを抑制できる。フェノール系化合物の量は、熱硬化性樹脂100質量部に対して50~120質量部であることが好ましく、70~100質量部であることがより好ましい。

20

【0052】

(B)放射線重合性化合物としては、エチレン性不飽和基を有する化合物が挙げられ、エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、プロパギル基、ブテニル基、エチニル基、フェニルエチニル基、マレイミド基、ナジイミド基、(メタ)アクリル基等が挙げられる。反応性の観点から、(メタ)アクリル基が好ましく、単官能(メタ)アクリレートを含むことが好ましい。単官能(メタ)アクリレートを添加することで、特に、Bステージ化のための露光時に感光性接着剤の架橋密度を低減することができ、露光後の熱圧着性、低応力性及び接着性を良好な状態とすることができる。

30

【0053】

単官能(メタ)アクリレートの5%質量減少温度は、100以上であることが好ましく、120以上であることがより好ましく、150以上であることが更により好ましく、180以上であることが最も好ましい。ここで、5%質量減少温度とは、単官能(メタ)アクリレートを示差熱重量同時測定装置(エスアイアイ ナノテクノロジー製: TG/DTA6300)を用いて、昇温速度10/min、窒素フロー(400ml/min)下で測定したときの5%質量減少温度である。5%質量減少温度が高い単官能(メタ)アクリレートを適用することで、露光によってBステージ化した後に残存した未反応の単官能(メタ)アクリレートが熱圧着又は熱硬化時に揮発することを抑制できる。

40

【0054】

このような単官能(メタ)アクリレートであれば、特に限定はしないが、グリシジル基含有(メタ)アクリレート、フェノールEO変性(メタ)アクリレート、フェノールPO変性(メタ)アクリレート、ノニルフェノールEO変性(メタ)アクリレート、ノニルフェノールPO変性(メタ)アクリレート、フェノール性水酸基含有(メタ)アクリレート、水酸基含有(メタ)アクリレート、フェニルフェノールグリシジルエーテル(メタ)アクリレート、及びフェノキシエチル(メタ)アクリレート等の芳香族系(メタ)アクリレート、イミド基含有(メタ)アクリレート、カルボキシル基含有(メタ)アクリレート、

50

イソポロニル含有(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル基含有(メタ)アクリレート、並びに、イソポロニル(メタ)アクリレート等を用いることができる。

【0055】

単官能(メタ)アクリレートとしては、Bステージ化後の被着体との密着性、硬化後の接着性、耐熱性の観点から、ウレタン基、イソシアヌル基、イミド基又は水酸基を有することが好ましく、特に分子内にイミド基を有する単官能(メタ)アクリレートであることが好ましい。

【0056】

エポキシ基を有する単官能(メタ)アクリレートも好ましく用いることができる。エポキシ基を有する単官能(メタ)アクリレートとしては、保存安定性、接着性、低アウトガス性、耐熱信頼性及び耐湿信頼性の観点から、5%質量減少温度が150以上であることが好ましく、180以上であることがさらに好ましく、200以上であることが最も好ましい。このようなエポキシ基を有する単官能(メタ)アクリレートとしては特に限定はしないが、5%質量減少温度が150以上の多官能エポキシ樹脂を原料として用いることで上記耐熱性を満足することができる。

10

【0057】

エポキシ基を有する単官能(メタ)アクリレートとしては、特に限定はしないが、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、4-ヒドロキシブチルメタクリレートグリシジルエーテルの他、エポキシ基と反応する官能基及びエチレン性不飽和基を有する化合物と多官能エポキシ樹脂とを反応させて得られる化合物等が挙げられる。上記エポキシ基と反応する官能基としては、特に限定はしないが、イソシアネート基、カルボキシル基、フェノール性水酸基、水酸基、酸無水物、アミノ基、チオール基、アミド基等が挙げられる。これらの化合物は、1種を単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

20

【0058】

エポキシ基を有する単官能(メタ)アクリレートは、例えば、トリフェニルホスフィンやテトラブチルアンモニウムプロミドの存在下、1分子中に少なくとも2つ以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ樹脂と、エポキシ基1当量に対し0.1~0.9当量の(メタ)アクリル酸とを反応させることによって得られる。また、ジブチルスズジラウレート存在下、多官能イソシアネート化合物とヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート及びヒドロキシ基含有エポキシ化合物とを反応させ、又は多官能エポキシ樹脂とイソシアネート基含有(メタ)アクリレートとを反応させることにより、グリシジル基含有ウレタン(メタ)アクリレート等が得られる。

30

【0059】

エポキシ基を有する単官能(メタ)アクリレートは、保存安定性、接着性、半導体装置の組立て加熱時及び半導体装置の組立て後のパッケージの低アウトガス性、耐熱性及び耐湿性の観点から、5%質量減少温度が、接着フィルム(感光性接着剤層)形成時の加熱乾燥による揮発又は表面への偏析を抑制できる点で150以上であることが好ましく、熱硬化時のアウトガスによるボイド及びはく離や接着性の低下を抑制できる点で180以上であることが更に好ましく、200以上であることが更に好ましく、リフロー時に未反応の成分が揮発することによるボイド及びはく離を抑制できる点で260以上であることが最も好ましい。このようなエポキシ基を有する単官能(メタ)アクリレートとしては分子内に芳香環を有する化合物が好ましい。

40

【0060】

さらに、エポキシ基を有する単官能(メタ)アクリレートとしては、不純物イオンであるアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ハロゲンイオン、特に、塩素イオンや加水分解性塩素等を1000ppm以下に低減した高純度品を用いることが、エレクトロマイグレーション防止や金属導体回路の腐食防止の観点から好ましい。例えば、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ハロゲンイオン等を低減した多官能エポキシ樹脂を原料として用いることで上記不純物イオン濃度を満足することができる。全塩素含量は

50

、 J I S K 7 2 4 3 - 3 に準じて測定できる。

【 0 0 6 1 】

上記耐熱性と純度を満たすエポキシ基を有する単官能（メタ）アクリレート成分としては、特に限定はしないが、ビスフェノール A 型（又は A D 型、 S 型、 F 型）のグリシジルエーテル、水添加ビスフェノール A 型のグリシジルエーテル、エチレンオキシド付加体ビスフェノール A 及び / 又は F 型のグリシジルエーテル、プロピレンオキシド付加体ビスフェノール A 及び / 又は F 型のグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノール A ノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン樹脂のグリシジルエーテル、3 官能型（又は 4 官能型）のグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂のグリシジルエーテル、ダイマー酸のグリシジルエステル、3 官能型（又は 4 官能型）のグリシジルアミン及びナフタレン樹脂のグリシジルアミン等を原料としたものが挙げられる。

10

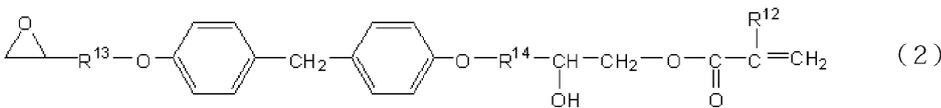
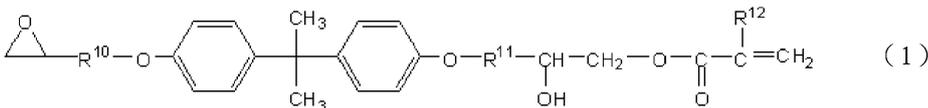
【 0 0 6 2 】

特に、熱圧着性、低応力性及び接着性を改善するためには、エポキシ基及びエチレン性不飽和基の数がそれぞれ 3 つ以下であることが好ましく、特にエチレン性不飽和基の数は 2 つ以下であることが好ましい。このような化合物としては特に限定はしないが、下記一般式（ 1 ）、（ 2 ）、（ 3 ）、（ 4 ）又は（ 5 ）で表される化合物等が好ましく用いられる。下記一般式（ 1 ）～（ 5 ）において、 $R^{12}$  及び  $R^{16}$  は水素原子又はメチル基を示し、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  は 2 価の有機基を示し、 $R^{15}$ 、 $R^{17}$  及び  $R^{18}$  はエポキシ基又はエチレン性不飽和基を有する有機基を示す。f は整数を示す。f は例えば 1 ～ 10 である。

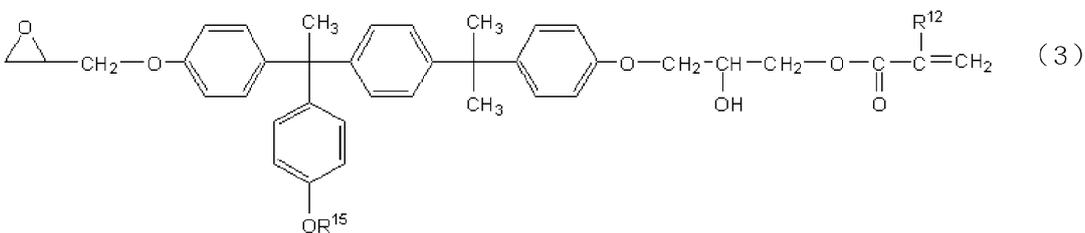
20

【 0 0 6 3 】

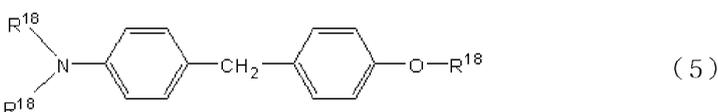
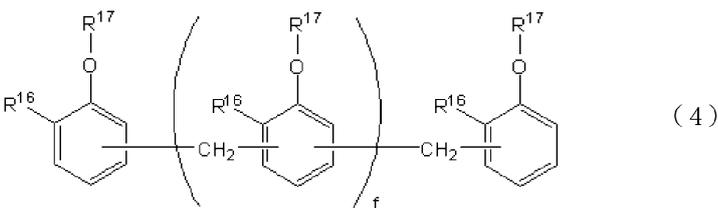
【 化 1 】



30



40



50

## 【0064】

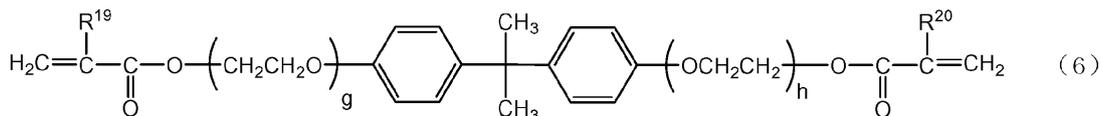
上記単官能(メタ)アクリレートの量は、(B)放射線重合性化合物に対して、20～100質量%であることが好ましく、40～100質量%であることがより好ましく、50～100質量%であることが最も好ましい。単官能(メタ)アクリレートを上述の量とすることでBステージ化後の被着体との密着性及び熱圧着性を向上することができる。

## 【0065】

(B)放射線重合性化合物としては2官能以上の(メタ)アクリレートを含含有していてもよい。このようなアクリレートとしては、特に制限はしないが、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタ  
10  
クリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタ  
20  
クリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、スチレン、ジビニルベンゼン、4-ビニルトルエン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1,3-アクリロイル  
オキシ-2-ヒドロキシプロパン、1,2-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロ  
パン、メチレンビスアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、トリス(-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリアクリレート、下記一般式(6)で表される化合物、ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート、及び尿素アクリレート等が挙げられる。

## 【0066】

## 【化2】



30

## 【0067】

上記一般式(6)中、 $\text{R}^{19}$ 及び $\text{R}^{20}$ は各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 $g$ 及び $h$ は各々独立に、1～20の整数を示す。

## 【0068】

これらの放射線重合性化合物は、1種を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。中でも、上記一般式(6)で表されるグリコール骨格を有する放射線重合性化合物は、硬化後の耐溶剤性を十分に付与でき、且つ低粘度で、高い5%質量減少温度を有する点で好ましい。

## 【0069】

官能基当量の高い放射線重合性化合物を用いることで、より効果的に、半導体ウェハにかかる応力の抑制(低応力化)、半導体ウェハの反りの抑制(低反り化)が可能となる。官能基当量の高い放射線重合性化合物は、重合官能基当量が $200 \text{ eq/g}$ 以上であることが好ましく、 $300 \text{ eq/g}$ 以上であることがより好ましく、 $400 \text{ eq/g}$ 以上であることが最も好ましい。重合官能基当量が $200 \text{ eq/g}$ 以上のエーテル骨格、ウレタン基及び/又はイソシアヌル基を有する放射線重合性化合物を用いることによって、感光性接着剤の接着性を向上させ、且つ低応力化、低反り化とすることが可能となる。重合官能基当量が $200 \text{ eq/g}$ 以上の放射線重合性化合物と重合官能基当量が $200 \text{ eq/g}$ 未満の放射線重合性化合物を併用してもよい。

40

## 【0070】

50

(B)放射線重合性化合物の量は、感光性接着剤全量に対して10~95質量%であることが好ましく、チップ圧着時の濡れ広がり性の観点から20~90質量%であることがより好ましく、Bステージ化後の形状保持の観点から40~90質量%であることが最も好ましい。(B)成分が10質量%未満であるとBステージ化後のタック力が大きくなる傾向があり、95質量%を越えると熱硬化後の接着強度が低下する傾向がある。放射線重合性化合物の量の上限值及び下限値は、感光性接着剤全量に対して、10質量%、20質量%、40質量%、56.7質量%、66質量%、90質量%又は95質量%であってもよい。

【0071】

(B)放射線重合性化合物は室温(15~30)で液状であることが好ましく、メッシュ印刷版からの感光性接着剤の抜け性を考慮すると粘度は5000mPa・s以下であることが好ましく、印刷後の自己流動による平坦化を更に考慮すると3000mPa・s以下であることがより好ましい。粘度が5000mPa・sを越えると感光性接着剤の粘度が上昇し、印刷性が低下する傾向がある。

10

【0072】

(B)放射線重合性化合物としては、5%質量減少温度が120以上であることが好ましく、150以上であることがより好ましく、180以上であることが更に好ましい。ここで、5%質量減少温度とは、放射線重合性化合物を示差熱重量同時測定装置(エスアイアイ ナノテクノロジー製: TG/DTA6300)を用いて、昇温速度10/min、窒素フロー(400ml/min)下で測定したときの5%質量減少温度である。5%質量減少温度が高い放射線重合性化合物を適用することで、未反応の放射線重合性化合物が熱圧着又は熱硬化時に揮発することを抑制できる。

20

【0073】

(C)光重合開始剤(光開始剤)としては、光重合の感度向上の点から、波長365nmの光に対する分子吸光係数が100ml/g・cm以上であるものが好ましく、200ml/g・cm以上であるものがより好ましい。なお、分子吸光係数は、サンプルの0.001質量%アセトニトリル溶液を調製し、この溶液について分光光度計(日立ハイテクノロジーズ社製、「U-3310」(商品名))を用いて吸光度を測定することにより求められる。

【0074】

このような(C)成分としては、例えば、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルキノフェニル)-ブタノン-1,2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパノン-1,2,4-ジエチルチオキサントン、2-エチルアントラキノン及びフェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-フェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2,4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体及び2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン及び1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド及びビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド等のビスアシルフォスフィンオキサイド、並びに、マレイミドを有する化合物等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

30

40

【0075】

上記光重合開始剤の中でも、溶剤を含有しない感光性接着剤での溶解性の点で、2,2

50

-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルキノフェニル)-ブタノン-1,2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン及び2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オンが好ましく用いられる。また、空気雰囲気下でも露光によって、感光性接着剤層のBステージ化が可能となる点では、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルキノフェニル)-ブタノン-1,2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン及び2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オンが好ましく用いられる。

【0076】

(C)成分は、放射線の照射によってエポキシ樹脂の重合及び/又は反応を促進する機能を発現する光開始剤を含んでいてもよい。このような光開始剤としては、例えば、放射線照射によって塩基を発生する光塩基発生剤、放射線照射によって酸を発生する光酸発生剤等が挙げられ、光塩基発生剤が特に好ましい。

10

【0077】

光塩基発生剤を用いることによって、感光性接着剤の被着体への高温時の接着性(高温接着性)及び耐湿性を更に向上させることができる。この理由としては、光塩基発生剤から生成した塩基がエポキシ樹脂の硬化触媒として効率よく作用することで、架橋密度をより一層高めることができること、又、生成した硬化触媒が基板等を腐食することが少ないことが挙げられる。感光性接着剤に光塩基発生剤を含有させることで、架橋密度を向上させることができ、高温放置時のアウトガスをより低減させることができる。さらに、硬化プロセスの温度を低温化、短時間化させることができると考えられる。

20

【0078】

光塩基発生剤は、放射線照射時に塩基を発生する化合物であれば特に制限は受けず用いることができる。発生する塩基としては、反応性、硬化速度の点から強塩基性化合物が好ましい。

【0079】

このような放射線照射時に発生する塩基としては、例えば、イミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール及び1-メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、ピペラジン及び2,5-ジメチルピペラジン等のピペラジン誘導体、ペペリジン及び1,2-ジメチルペペリジン等のペペリジン誘導体、プロリン誘導体、トリメチルアミン、トリエチルアミン及びトリエタノールアミン等のトリアルキルアミン誘導体、4-メチルアミノピリジン及び4-ジメチルアミノピリジン等の4位にアミノ基又はアルキルアミノ基が置換したピリジン誘導体、ピロリジン及びn-メチルピロリジン等のピロリジン誘導体、ジヒドロピリジン誘導体、トリエチレンジアミン及び1,8-ジアザビスシクロ(5,4,0)ウンデセン-1(DBU)等の脂環式アミン誘導体、並びに、ベンジルメチルアミン、ベンジルジメチルアミン及びベンジルジエチルアミン等のベンジルアミン誘導体が挙げられる。

30

【0080】

上記のような塩基を放射線照射によって発生する光塩基発生剤としては、例えば、Journal of Photopolymer Science and Technology 12巻、313~314項(1999年)やChemistry of Materials 11巻、170~176項(1999年)等に記載されている4級アンモニウム塩誘導体を用いることができる。これらは、活性光線(放射線)の照射によって高塩基性のトリアルキルアミンを生成するため、エポキシ樹脂の硬化には最適である。

40

【0081】

光塩基発生剤としては、Journal of American Chemical Society 118巻 12925頁(1996年)やPolymer Journal 28巻 795頁(1996年)等に記載されているカルバミン酸誘導体も用いることができる。

【0082】

活性光線の照射によって塩基を発生する光塩基発生剤としては、2,4-ジメトキシ-

50

1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、1, 2 - オクタンジオン、1 - [ 4 - (フェニルチオ) - 2 - (o - ベンゾイルオキシム) ] やエタノン、及び 1 - [ 9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル ] - 1 - (o - アセチルオキシム) 等のオキシム誘導体や光ラジカル発生剤として市販されている 2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタノン - 1、2、2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、2 - メチル - 1 - (4 - (メチルチオ)フェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1、ヘキサアリアルビスイミダゾール誘導体(ハロゲン、アルコキシ基、ニトロ基及びシアノ基等の置換基がフェニル基に置換されていてもよい)、並びに、ベンゾイソオキサゾロン誘導体等を用いることができる。

10

## 【0083】

光塩基発生剤としては、高分子の主鎖及び/又は側鎖に塩基を発生する基を導入した化合物を用いても良い。この場合の分子量としては、感光性接着剤としての接着性、流動性及び耐熱性の観点から重量平均分子量 1000 ~ 100000 が好ましく、5000 ~ 30000 であることがより好ましい。

## 【0084】

上記光塩基発生剤は、露光しない状態ではエポキシ樹脂と反応性を示さないため、室温での貯蔵安定性が非常に優れる。

## 【0085】

光重合開始剤の量は、放射線重合性化合物 100 質量部に対して 5 質量部以上又は 1 質量部以上であってもよい。光重合開始剤の量は、放射線重合性化合物 100 質量部に対して、0.1 質量部以下又は 1 質量部以下であってもよい。

20

## 【0086】

本実施形態に係る感光性接着剤は、必要に応じて増感剤を併用することができる。この増感剤としては、例えば、カンファーキノン、ベンジル、ジアセチル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジ(2 - メトキシエチル)ケタール、4, 4' - ジメチルベンジル - ジメチルケタール、アントラキノン、1 - クロロアントラキノン、2 - クロロアントラキノン、1, 2 - ベンズアントラキノン、1 - ヒドロキシアントラキノン、1 - メチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン、1 - プロモアントラキノン、チオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - ニトロチオキサントン、2 - メチルチオキサントン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジイソプロピルチオキサントン、2 - クロロ - 7 - トリフルオロメチルチオキサントン、チオキサントン - 10, 10 - ジオキシド、チオキサントン - 10 - オキサイド、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾフェノン、ビス(4 - ジメチルアミノフェニル)ケトン、4, 4' - ビスジエチルアミノベンゾフェノン及びアジド基を含む化合物が挙げられる。これらは 1 種を単独で又は 2 種類以上併用して使用することができる。

30

## 【0087】

本実施形態に係る感光性接着剤においては、低応力性、被着体との密着性、熱圧着性を向上させる点で(D)熱可塑性樹脂を含有してもよい。(D)成分のガラス転移温度(Tg)は 150 以下であることが好ましく、120 以下であることがより好ましく、100 以下であることが更により好ましく、80 以下であることが最も好ましい。この Tg が 150 を超える場合、感光性接着剤の粘度が上昇する傾向がある。また、被着体に熱圧着する際に 150 以上の高温を要し、半導体ウエハに反りが発生しやすくなる傾向がある。

40

## 【0088】

ここで、「Tg」とは、フィルム化された(D)成分の主分散ピーク温度を意味する。レオメトリックス社製粘弾性アナライザー「RSA - 2」(商品名)を用いて、フィルム厚 100 μm、昇温速度 5 / min、周波数 1 Hz、測定温度 - 150 ~ 300 の条

50

件で測定し、そのときにTg付近に観測されるtan $\delta$ ピーク温度が主分散ピーク温度である。

【0089】

(D)成分の重量平均分子量は、5000~500000の範囲内で制御されていることが好ましく、熱圧着性と高温接着性とを高度に両立できる点で10000~300000であることがより好ましい。ここで、「重量平均分子量」とは、島津製作所社製高速液体クロマトグラフィー「C-R4A」(商品名)を用いて、ポリスチレン換算で測定したときの重量平均分子量を意味する。

【0090】

(D)成分としては、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンイミド樹脂、ポリウレタンアミドイミド樹脂、シロキサンポリイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂、これらの共重合体、これらの前駆体(ポリアミド酸等)の他、ポリベンゾオキサゾール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、重量平均分子量が1万~100万の(メタ)アクリル共重合体、ノボラック樹脂及びフェノール樹脂等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。また、これらの樹脂の主鎖及び/又は側鎖に、エチレングリコール及びプロピレングリコール等のグリコール基、カルボキシル基及び/又は水酸基が付与されたものであってもよい。

10

20

【0091】

これらの中でも、高温接着性、耐熱性の観点から、(D)成分はイミド基を有する樹脂であることが好ましい。イミド基を有する樹脂としては、例えば、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタンイミド樹脂、ポリウレタンアミドイミド樹脂、シロキサンポリイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂、及びこれらの共重合体が挙げられ、例えばポリイミド樹脂は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを公知の方法で縮合反応させて得ることができる。すなわち、有機溶媒中で、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを等モルで、又は、必要に応じてテトラカルボン酸二無水物の合計1.0molに対して、ジアミンの合計を好ましくは0.5~2.0mol、より好ましくは0.8~1.0molの範囲で組成比を調整(各成分の添加順序は任意)し、反応温度80以下、好ましくは0~60で付加反応させる。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇し、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸が生成する。なお、感光性接着剤の諸特性の低下を抑えるため、上記テトラカルボン酸二無水物は無水酢酸で再結晶による精製処理をしたものであることが好ましい。

30

【0092】

上記縮合反応におけるテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの組成比については、テトラカルボン酸二無水物の合計1.0molに対して、ジアミンの合計が2.0molを超えると、得られるポリイミド樹脂に、アミン末端を有するポリイミドオリゴマーの量が多くなる傾向がある。さらに、ポリイミド樹脂の重量平均分子量が低くなり、感光性接着剤の耐熱性を含む種々の特性が十分でなくなる傾向がある。一方、テトラカルボン酸二無水物の合計1.0molに対してジアミンの合計が0.5mol未満であると、酸末端(カルボキシル末端)を有するポリイミド樹脂オリゴマーの量が多くなる傾向がある。さらに、ポリイミド樹脂の重量平均分子量が低くなり、感光性接着剤の耐熱性を含む種々の特性が十分でなくなる傾向がある。

40

【0093】

ポリイミド樹脂は、上記反応物(ポリアミド酸)を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は、加熱処理する熱閉環法、脱水剤を使用する化学閉環法等で行うことができる。

【0094】

ポリイミド樹脂の原料として用いられるテトラカルボン酸二無水物としては特に制限は

50

無く、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3, 3', 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6 - ジクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、2, 7 - ジクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - テトラクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン - 1, 8, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物、ピラジン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、チオフェン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1, 4 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニルジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1, 3 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p - フェニレンビス(トリメリート無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、4, 8 - ジメチル - 1, 2, 3, 5, 6, 7 - ヘキサヒドロナフタレン - 1, 2, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン - 2, 3, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ - ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン - 2, 3 - ジカルボン酸二無水物、ビシクロ - [2, 2, 2] - オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2 - ビス[4 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル)フェニル]プロパン二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2 - ビス[4 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4 - ビス(2 - ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、1, 3 - ビス(2 - ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフリル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン - 2, 3, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物及び下記一般式(7)で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。下記一般式(7)中、aは2~20の整数を示す。

【0095】

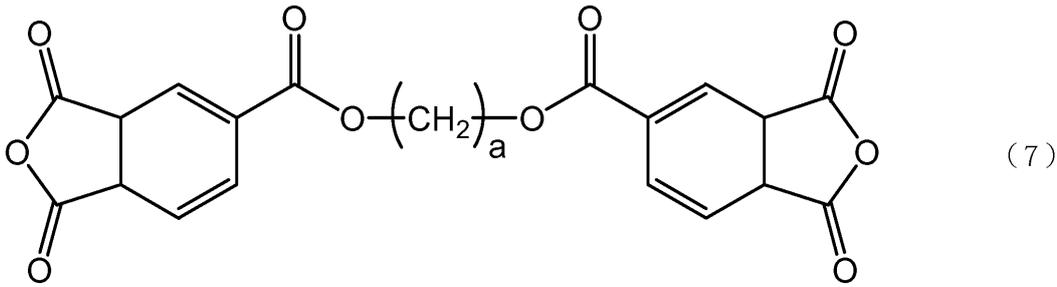
10

20

30

40

## 【化3】



## 【0096】

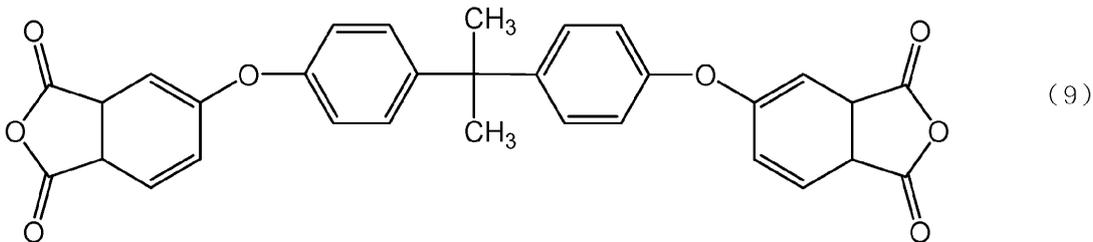
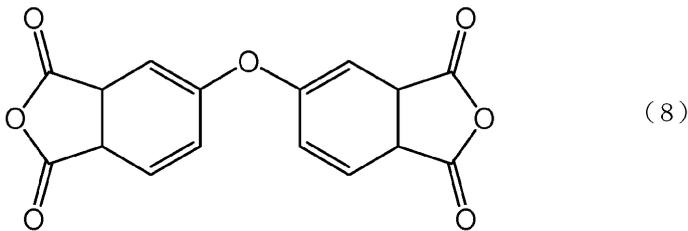
上記一般式(7)で表されるテトラカルボン酸二無水物は、例えば、無水トリメリット酸モノクロライド及び対応するジオールから合成することができる。具体的には1,2-(エチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,3-(トリメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,4-(テトラメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,5-(ペンタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,6-(ヘキサメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,7-(ヘプタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,8-(オクタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,9-(ノナメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,10-(デカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,12-(ドデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,16-(ヘキサデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)及び1,18-(オクタデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)が挙げられる。

## 【0097】

テトラカルボン酸二無水物としては、溶剤への良好な溶解性及び耐湿性、波長365nmの光に対する透明性を付与する観点から、下記式(8)又は(9)で表されるテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

## 【0098】

## 【化4】



## 【0099】

以上のようなテトラカルボン酸二無水物は、1種を単独で又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。

## 【0100】

(D)成分は、更に、接着強度を上昇させる点でカルボキシル基及び/又はフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂を用いることができる。上記カルボキシル基及び/又は水酸基含有ポリイミド樹脂の原料として用いられるジアミンは、下記式(10)、(11)、(12)又は(13)で表される芳香族ジアミンを含むことが好ましい。

10

20

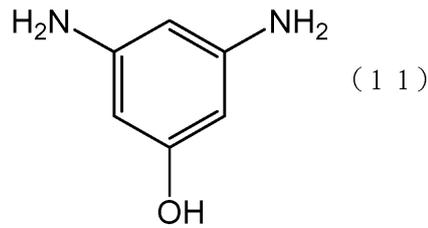
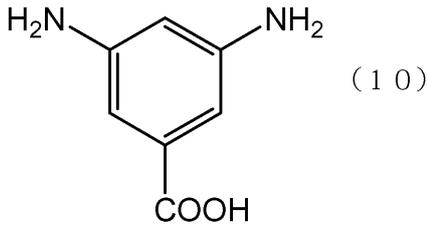
30

40

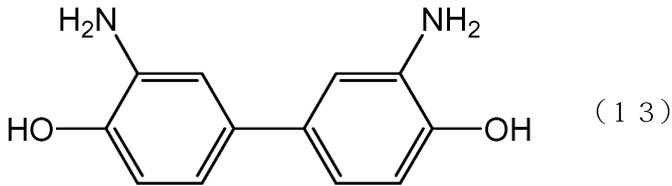
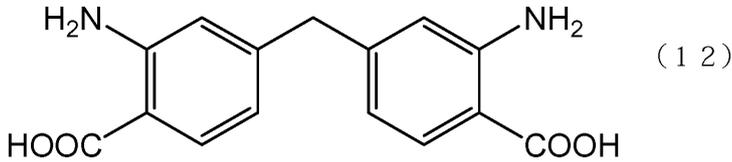
50

【 0 1 0 1 】

【 化 5 】



10



20

【 0 1 0 2 】

上記ポリイミド樹脂の原料として用いられるその他のジアミンとしては特に制限はなく、例えば、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジイソプロピルフェニル)メタン、3,3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3,4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4,4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルケトン、3,4'-ジアミノジフェニルケトン、4,4'-ジアミノジフェニルケトン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2,2'-(3,4'-ジアミノジフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-(3,4'-ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,3'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3,4'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4,4'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、2,2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-ア

30

40

50

ミノエノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノエノキシ)フェニル)スルホン、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル及び3,5-ジアミノ安息香酸等の芳香族ジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、下記一般式(14)で表される脂肪族エーテルジアミン、並びに、下記一般式(15)で表されるシロキサジアミンが挙げられる。

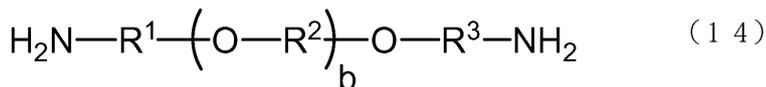
【0103】

上記ジアミンの中でも、他成分との相溶性を付与する点で、下記一般式(14)で表される脂肪族エーテルジアミンが好ましく、エチレングリコール及び/又はプロピレングリコール系ジアミンがより好ましい。下記一般式(14)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は各々独立に、炭素数1~10のアルキレン基を示し、 $b$ は2~80の整数を示す。

10

【0104】

【化6】



【0105】

このような脂肪族エーテルジアミンとして具体的には、サンテクノケミカル(株)製ジェファミンD-230、D-400、D-2000、D-4000、ED-600、ED-900、ED-2000、EDR-148、BASF(製)ポリエーテルアミンD-230、D-400及びD-2000等のポリオキシアルキレンジアミン等の脂肪族ジアミンが挙げられる。これらのジアミンは、全ジアミンの20モル%以上であることが好ましく、(A)熱硬化性樹脂や(B)放射線重合性化合物等の他の配合成分との相溶性、又熱圧着性と高温接着性とを高度に両立できる点で50モル%以上であることがより好ましい。

20

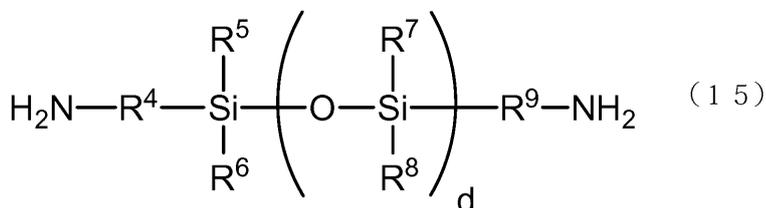
【0106】

上記ジアミンとしては、室温での密着性、接着性を付与する点で、下記一般式(15)で表されるシロキサジアミンが好ましい。下記一般式(15)中、 $R^4$ 及び $R^9$ は各々独立に、炭素数1~5のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は各々独立に、炭素数1~5のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、 $d$ は1~5の整数を示す。

30

【0107】

【化7】



【0108】

これらのジアミンは、全ジアミンの0.5~80モル%とすることが好ましく、熱圧着性と高温接着性とを高度に両立できる点で1~50モル%とすることが更に好ましい。0.5モル%を下回るとシロキサジアミンを添加した効果が小さくなり、80モル%を上回ると他成分との相溶性、高温接着性が低下する傾向がある。

40

【0109】

上記一般式(15)で表されるシロキサジアミンとして具体的には、式(15)中の $d$ が1のものとして、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(4-アミノフェニル)ジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェノキシ-1,3-ビス(4-アミノエチル)ジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ビス(3-アミノプロピル)

50

ジシロキサンの、1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3 - ビス(2 - アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3 - ビス(3 - アミノブチル)ジシロキサン及び1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジメトキシ - 1, 3 - ビス(4 - アミノブチル)ジシロキサン等が挙げられる。式(15)中のdが2のものとして、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチル - 1, 5 - ビス(4 - アミノフェニル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラフェニル - 3, 3 - ジメチル - 1, 5 - ビス(3 - アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラフェニル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス(4 - アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラフェニル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス(5 - アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス(2 - アミノエチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス(4 - アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス(5 - アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチル - 1, 5 - ビス(3 - アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサエチル - 1, 5 - ビス(3 - アミノプロピル)トリシロキサン及び1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサプロピル - 1, 5 - ビス(3 - アミノプロピル)トリシロキサン等が挙げられる。

10

## 【0110】

上述したジアミンは、1種を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

20

## 【0111】

上記ポリイミド樹脂は、1種を単独で又は必要に応じて2種類以上を混合(ブレンド)して用いることができる。

## 【0112】

上述のように、ポリイミド樹脂の組成を決定する際には、ポリイミド樹脂のTgが150以下となるように設計することが好ましく、ポリイミド樹脂の原料であるジアミンとして、上記一般式(14)で表される脂肪族エーテルジアミンを用いることが特に好ましい。

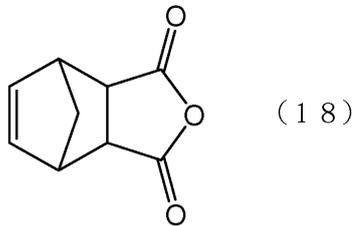
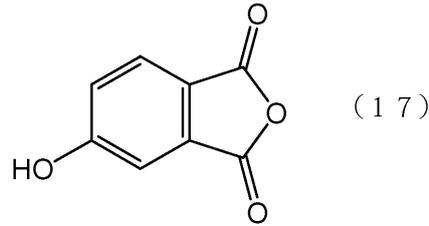
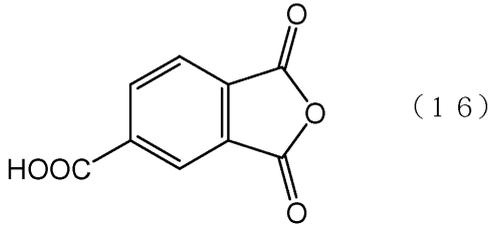
## 【0113】

上記ポリイミド樹脂の合成時に、下記式(16)、(17)又は(18)で表される化合物のような単官能酸無水物及び/又は単官能アミンを縮合反応液に投入することにより、ポリマー末端に酸無水物又はジアミン以外の官能基を導入することができる。また、これによって、ポリマーの分子量を低くし、感光性接着剤の粘度を低下させ、熱圧着性を向上させることができる。

30

## 【0114】

## 【化 8】



10

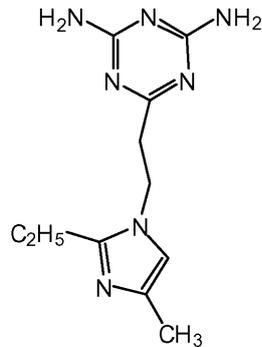
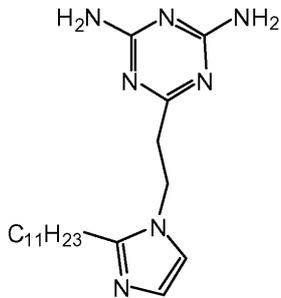
## 【0115】

イミダゾール等のエポキシ樹脂の硬化を促進する機能を有する官能基を(D)成分はその主鎖及び/又は側鎖として有していてもよい。例えば、イミダゾール含有のポリイミドは下記のように得ることができる。上記に示したジアミン成分として、一部を下記構造式で示されるようなイミダゾール基含有のジアミンを用いて得ることができる。

20

## 【0116】

## 【化 9】



30

## 【0117】

上記ポリイミド樹脂は、均一にBステージ化できる点から、厚さを30 μmに成形したときの波長365 nmの光に対する透過率が10%以上であることが好ましく、より低い露光量でBステージ化できる点で20%以上であることがより好ましい。このようなポリイミド樹脂は、例えば、上記一般式(7)で表される酸無水物と、上記一般式(14)で表される脂肪族エーテルジアミン及び/又は上記一般式(15)で表されるシロキサンジアミンとを反応させることで合成することができる。

## 【0118】

(D)熱可塑性樹脂としては、粘度の上昇を抑制し、更に感光性接着剤中の溶け残りを低減する点で、常温(25℃)で液状である液状熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。このような熱可塑性樹脂は溶剤を用いることなく、加熱して反応させることが可能であり本実施形態のような溶剤を適用しない感光性接着剤では溶剤除去の工程の削減、残存する溶剤の低減、再沈殿工程の削減の点で有用である。また、液状熱可塑性樹脂は反応炉からの取り出しも容易である。このような液状熱可塑性樹脂としては、特に限定はしないが、ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエンオリゴマー、ポリイソプレン及びポリブテン等のゴム状ポリマー、ポリオレフィン、アクリルポリマー、シリコンポリマー、ポリウレタン、ポリイミド、並びに、ポリアミドイミド等が挙げられる。中でもポリイミド樹脂が好ましく用いられる。

40

50

## 【0119】

液状のポリイミド樹脂としては、例えば上記酸無水物と、脂肪族エーテルジアミンやシロキサジアミンとを反応させることによって得られる。合成方法としては溶剤を加えずに、脂肪族エーテルジアミンやシロキサジアミン中に酸無水物を分散させ、加熱することによって得られる。

## 【0120】

本実施形態に係る感光性接着剤は、高精度平行露光機（オーク製作所製、「EXM-1172-B-」(商品名)）を用いて露光した後、20～300における最低熔融粘度が30000 Pa・s以下である感光性接着剤であることが好ましい。上記高精度平行露光機の代わりに平行露光機（株式会社ルミナス製、「ML-210FMマスクアライナ」(商品名)）を用いてもよい。

10

## 【0121】

本明細書において、「最低熔融粘度」とは、光量1000 mJ/cm<sup>2</sup>の光によって露光した後のサンプルを、粘弾性測定装置ARES（レオメトリックスサイエンティフィック エフイー（株）製）を用いて測定したときの20～300における熔融粘度の最低値を示す。なお、測定プレートは直径8 mmの平行プレートを用いる。昇温速度は5 /min、測定温度は20～300、周波数は1 Hzの測定条件とする。

## 【0122】

上記最低熔融粘度は、20000 Pa・s以下であることが好ましく、18000 Pa・s以下であることがより好ましく、15000 Pa・s以下であることが更により好ましい。上記範囲内の最低熔融粘度を有することで、十分な低温熱圧着性を確保することができ、凹凸がある基板等に対しても良好な密着性を付与することができる。上記最低熔融粘度の下限値は特に設けないが、取り扱い性等の点で10 Pa・s以上であることが好ましい。

20

## 【0123】

本実施形態に係る感光性接着剤は、必要に応じて熱ラジカル発生剤を用いることができる。熱ラジカル発生剤としては、有機過酸化物であることが好ましい。有機過酸化物としては、1分間半減期温度が80以上であるものが好ましく、100以上であるものがより好ましく、120以上であることが最も好ましい。有機過酸化物は、感光性接着剤の調製条件、製膜温度、硬化（貼り合せ）条件、その他のプロセス条件、貯蔵安定性等を考慮して選択される。使用可能な有機過酸化物としては、特に限定はしないが、例えば、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシヘキサン)、ジクミルパーオキシサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン及びビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートが挙げられ、これらのうちの1種を単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。有機過酸化物を含むことで露光後に残存している未反応の放射線重合性化合物を反応させることができ、アウトガスの低減（低アウトガス化）、高接着化を図ることができる。

30

## 【0124】

熱ラジカル発生剤の量は、放射線重合性化合物の全量に対し、0.01～20質量%が好ましく、0.1～10質量%が更に好ましく、0.5～5質量%が最も好ましい。0.01質量%未満であると硬化性が低下し、添加による効果が小さくなり、5質量%を超えるとアウトガス量の増加、保存安定性の低下が見られる傾向にある。

40

## 【0125】

熱ラジカル発生剤としては、1分間半減期温度が80以上の化合物であれば特に限定はしないが、例えば、パーヘキサ25B（日油社製）、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシヘキサン)（1分間半減期温度：180）、パークミルD（日油社製）及びジクミルパーオキシサイド（1分間半減期温度：175）が挙げられる。

## 【0126】

50

本実施形態に係る感光性接着剤には、保存安定性、プロセス適応性又は酸化防止性を付与するために、キノン類、多価フェノール類、フェノール類、ホスファイト類及びイオウ類等の重合禁止剤又は酸化防止剤を、感光性接着剤の硬化性を損なわない範囲で更に添加してもよい。

【0127】

さらに、本実施形態に係る感光性接着剤には、適宜フィラーを含有させることもできる。フィラーとしては、例えば、銀粉、金粉、銅粉及びニッケル粉等の金属フィラー、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、結晶性シリカ、非晶性シリカ、窒化ホウ素、チタニア、ガラス、酸化鉄及びセラミック等の無機フィラー、並びに、カーボン及びゴム系フィラー等の有機フィラーが挙げられ、種類及び形状等にかかわらず特に制限なく使用することができる。

10

【0128】

上記フィラーは、所望する機能に応じて使い分けることができる。例えば、金属フィラーは、感光性接着剤に導電性、熱伝導性及びチキソトロピー性を付与する目的で添加される。非金属の無機フィラーは、感光性接着剤層に熱伝導性、低熱膨張性及び低吸湿性を付与する目的で添加され、有機フィラーは、感光性接着剤層に靱性を付与する目的で添加される。

【0129】

これら金属フィラー、無機フィラー又は有機フィラーは、1種を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。中でも、半導体装置用接着材料に求められる、導電性、熱伝導性又は低吸湿特性を付与できる点で、金属フィラー又は無機フィラーが好ましく、絶縁性を付与できる点で、絶縁性のフィラーが好ましい。無機フィラー又は絶縁性のフィラーの中では、感光性接着剤に対する分散性が良好で且つ、熱時の高い接着力を付与できる点でシリカフィラーがより好ましい。

20

【0130】

上記フィラーは、平均粒子径が10 $\mu$ m以下、且つ、最大粒子径が30 $\mu$ m以下であることが好ましく、平均粒子径が5 $\mu$ m以下、且つ、最大粒子径が20 $\mu$ m以下であることがより好ましい。平均粒子径が10 $\mu$ mを超え、且つ、最大粒子径が30 $\mu$ mを超えると、破壊靱性の向上の効果が十分に得られない傾向がある。平均粒子径及び最大粒子径の下限は特に制限はないが、通常、どちらも0.001 $\mu$ m以上である。

30

【0131】

上記フィラーの量は、付与する特性又は機能に応じて決められるが、樹脂成分((A)成分等)とフィラーの合計に対して0~50質量%が好ましく、1~40質量%がより好ましく、3~30質量%が更に好ましい。フィラーを増量させることで、低アルファ化、低吸湿化、高弾性率化が図れ、ダイシング性(ダイサー刃による切断性)、ワイヤボンディング性(超音波効率)、熱時の接着強度を有効に向上させることができる。

【0132】

フィラーを必要以上に増量させると、感光性接着剤の粘度が上昇したり、感光性接着剤の熱圧着性が損なわれる傾向にあるため、フィラーの量は上記範囲内に収めることが好ましい。求められる特性のバランスをとるべく、最適なフィラーの量を決定する。フィラーを用いた場合の混合及び混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール及びボールミル等の分散機を適宜、組み合わせ行うことができる。

40

【0133】

本実施形態に係る感光性接着剤には、異種材料間の界面結合を良くするために、各種カップリング剤を添加することもできる。カップリング剤としては、例えば、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤及びアルミニウム系カップリング剤が挙げられる。中でも効果が高い点で、シラン系カップリング剤が好ましく、エポキシ基等の熱硬化性の官能基やメタクリレート及び/又はアクリレート等の放射線重合性の官能基を有する化合

50

物がより好ましい。上記シラン系カップリング剤の沸点及び/又は分解温度は150以上であることが好ましく、180以上であることより好ましく、200以上であることが更により好ましい。つまり、200以上の沸点及び/又は分解温度で、且つエポキシ基等の熱硬化性の官能基やメタクリレート及び/又はアクリレート等の放射線重合性の官能基を有するシラン系カップリング剤が最も好ましく用いられる。上記カップリング剤の量は、その効果や耐熱性及びコストの面から、使用する感光性接着剤100質量部に対して、0.01~20質量部とすることが好ましい。

#### 【0134】

本実施形態に係る感光性接着剤には、イオン性不純物を吸着して、吸湿時の絶縁信頼性を良くするために、更にイオン捕捉剤を添加することもできる。このようなイオン捕捉剤としては、特に制限はなく、例えば、トリアジンチオール化合物、フェノール系還元剤等の銅がイオン化して溶け出すのを防止するための銅害防止剤として知られる化合物、粉末状のビスマス系、アンチモン系、マグネシウム系、アルミニウム系、ジルコニウム系、カルシウム系、チタン系、ズズ系及びこれらの混合系等の無機化合物が挙げられる。具体例としては、特に限定はしないが東亜合成(株)製の無機イオン捕捉剤、商品名、IXE-300(アンチモン系)、IXE-500(ビスマス系)、IXE-600(アンチモン、ビスマス混合系)、IXE-700(マグネシウム、アルミニウム混合系)、IXE-800(ジルコニウム系)、IXE-1100(カルシウム系)等がある。これらは、1種を単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。上記イオン捕捉剤の量は、添加による効果や耐熱性、コスト等の点から、感光性接着剤100質量部に対して、0.01~10質量部が好ましい。

10

20

#### 【0135】

印刷前にメッシュ印刷版の開口部へ感光性接着剤を供給する際に安定的に供給するという観点から、印刷時におけるメッシュ開口部からの感光性接着剤の抜けの観点から、及び、印刷後に感光性接着剤層の気泡やメッシュの痕を、上記感光性接着剤が自発的に流動することで平坦化させる観点から、感光性接着剤のチキソトロピー指数は1.0~3.0であることが好ましい。上記チキソトロピー指数が1.0以上であると、印刷法によって供給及び塗布された上記感光性接着剤におけるダレ等の発生を抑制して、印刷形状を良好に保つことができる傾向がある。さらに、このチキソトロピー指数が3.0以下であると、印刷法によって供給及び塗布された上記感光性接着剤における「欠け」やカスレ等の発生を抑制できる傾向がある。感光性接着剤のチキソトロピー指数の上限値及び下限値は、1.0、1.2、1.3又は3.0であってもよい。

30

#### 【0136】

感光性接着剤の25での粘度は、作業時に感光性接着剤を印刷版上に供給する等の、感光性接着剤の取り扱いの観点から、印刷時におけるメッシュ開口部からの感光性接着剤の抜けの観点から、及び印刷後に感光性接着剤層の気泡やメッシュの痕を、感光性接着剤が自発的に流動することで平坦化させる観点から1~100Pa・sであることが好ましい。感光性接着剤の25での粘度の上限値及び下限値は、1Pa・s、8.5Pa・s、12.8Pa・s、16.0Pa・s又は100Pa・sであってもよい。

40

#### 【0137】

上記粘度は、E型回転粘度計(東京計器製)を用いて、3°コーン、25、回転数0.5rpmの条件で測定したときの値とする。チキソトロピー指数は、E型回転粘度計で、25、回転数1rpmの条件で測定したときの値と、25、回転数10rpmの条件で測定したときの値との比で定義する(チキソトロピー指数=(1rpmでの粘度)/(10rpmでの粘度))。

#### 【実施例】

#### 【0138】

以下、実施例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

50

#### 【0139】

## (感光性接着剤の調整)

まず熱硬化性樹脂と放射線重合性化合物とを、オイルバスに設置した4つ口セパラブルフラスコにて、窒素雰囲気下で60℃に加熱しながら攪拌し、溶解させた。得られた溶液にそれぞれ熱硬化開始剤と光重合開始剤を加え、らいかい機に入れ、混練した後、5 Torr以下で更に1時間脱泡混練を行った。さらに、放射線重合性化合物の添加と脱泡混練をすることで粘度を調整し、各成分が表1に示す割合の感光性接着剤を得た。各感光性接着剤の25℃での粘度及びチキソトロピー指数は表1に示す通りである。

## 【0140】

## (感光性接着剤層の形成)

得られた感光性接着剤を、V-screen V160メッシュ印刷版(株式会社NBCメッシュテック社製)を設置したMK-838SV印刷機(ミナミ株式会社製)を用いて、サイズ8インチ、厚み50μmのシリコンウェハの裏面上に、6インチの円形状に印刷塗布を行った。印刷後の感光性接着剤の様子を目視にて確認したところ、かすれ等が無く、均一な感光性接着剤層を設ける事ができた。

## 【0141】

## (Bステージ化後の感光性接着剤層の表面のタック力測定)

実施例1~4として、スクリーン印刷法によりシリコンウェハ上に形成された感光性接着剤層に、平行露光機(株式会社ルミナス製、「ML-210FMマスクアライナ」(商品名))を用いて、窒素雰囲気下、1000mJ/cm<sup>2</sup>で露光を行い、感光性接着剤層をBステージ化した。さらに、比較例1として、実施例1と同じ感光性接着剤を印刷したシリコンウェハを用意し、100℃の乾燥機に1時間投入し、加熱によるBステージ化を行った。Bステージ化後、レスカ社製のプローブタッキング試験機を用いて、プローブ直径:5.1mm、引き剥がし速度:10mm/s、接触荷重:100gf/cm<sup>2</sup>、接触時間:1sの条件で、30℃における感光性接着剤層の表面タック力を測定した。Bステージ化後の表面タック力は表1に示すとおりである。

## 【0142】

## (Bステージ化後のシリコンウェハの反りの観察)

上記「Bステージ化後の感光性接着剤層の表面のタック力測定」で得られたBステージ化後のシリコンウェハを観察した結果、実施例1~4で得られた感光性接着剤層が形成されたシリコンウェハには反りが見られなかった。しかし、比較例1で得られた感光性接着剤層が形成されたシリコンウェハでは加熱に伴うシリコンウェハの反りが見られ、シリコンウェハの端部と中央部との高低差は1.5cm程度であった。Bステージ化後のシリコンウェハの反りの観察結果は表1に示すとおりである。

## 【0143】

## (ピックアップ性)

スクリーン印刷法により感光性接着剤層が形成されたシリコンウェハのシリコンウェハ側にダイシングテープをラミネートし、ウェハリングに設置した後、ダイシング装置(株式会社ディスコ製、「DAD-3220」(商品名))を用いて、10×10mm角にダイシングを行った。実施例1~4において、ダイシング後のシリコンウェハの様子を確認したところ、シリコンチップが欠如すること無くダイシングが可能であった。また、ダイシングテープからシリコンチップを10個ピックアップしたところ、ダイシングテープへの感光性接着剤の転写は無く、ピックアップ性も良好であった。一方、比較例1では、Bステージ化後の感光性接着剤層のタック力が強すぎて、ダイシングを行うことができなかった。

## 【0144】

## (せん断強度測定)

上記と同様にして得られた接着剤層付きシリコンチップ(5×5mm角)を、別途用意したシリコンチップ(8×8mm角)上に熱圧着(200gf、120℃、3秒)し、オープンにて180℃1時間、加熱硬化を行った。得られたサンプルを自動接着力試験機(株式会社アークテック製、「DAGE SERIES 4000」(商品名))を用いて、

10

20

30

40

50

250 におけるせん断強度を測定した。測定結果は表1に示すとおりである。

【0145】

【表1】

項目		単位	実施例				比較例
			1	2	3	4	1
熱硬化性樹脂	YDCN700-7	質量部 (質量% <sup>*1</sup> )	30.0 (42.5)	30.0 (42.5)	—	—	30.0 (42.5)
	YDF-8170C	質量部 (質量% <sup>*1</sup> )	—	—	20.0 (33.0)	—	—
	EP1032H60	質量部 (質量% <sup>*1</sup> )	—	—	—	30.0 (42.5)	—
放射線重合性化合物	アロニックス M-140	質量部 (質量% <sup>*1</sup> )	40.0 (56.7)	—	40.0 (66.0)	40.0 (56.7)	40.0 (56.7)
	FA-220M	質量部 (質量% <sup>*1</sup> )	—	40.0 (56.7)	—	—	—
光重合開始剤	I-819	質量部 (質量部 <sup>*2</sup> )	—	0.4 (1.0)	—	—	—
	I-379 EG	質量部 (質量部 <sup>*2</sup> )	0.40 (1.0)	—	0.40 (1.0)	0.40 (1.0)	0.40 (1.0)
熱硬化開始剤	1B2PZ	質量部 (質量部 <sup>*3</sup> )	0.20 (0.67)	0.20 (0.67)	0.20 (1.0)	0.20 (0.67)	0.20 (0.67)
Bステージ化の方法		—	露光				加熱
25℃での粘度		Pa・s	12.8	8.5	16.0	8.5	12.8
チキソトロピー指数		—	1.3	1.0	1.0	1.2	1.0
表面タック力		gf/cm <sup>2</sup>	12.0	85.0	40.0	15.0	測定不能 <sup>*4</sup>
せん断強度		MPa	2.0	3.2	1.5	2.2	測定不能 <sup>*5</sup>
Bステージ化後のシリコンウエハの反り		—	無し	無し	無し	無し	有り <sup>*6</sup>

\*1:感光性接着剤全量を基準とした質量%

\*2:放射線重合性化合物を100質量部とした場合の質量部

\*3:熱硬化性樹脂を100質量部とした場合の質量部

\*4:Bステージ化後のタック力が強すぎるため測定不能であった。

\*5:Bステージ化後のタック力が強くダイシングができなかったため測定不能であった。

\*6:端部と中央部との高低差は1.5cmであった。

【0146】

表1中における、それぞれの記号は下記の意味である。

YDCN700-7:東都化成(株)、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

YDF-8170C:東都化成(株)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂

EP1032H60:JER(株)、トリス(ヒドロキシフェニル)メタン型固形エポキシ樹脂

アロニックスM-140:東亜合成(株)、N-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド

FA-220M:日立化成工業(株)、ポリエチレングリコール#200ジメタクリレート

I-819:チバ・ジャパン(株)、フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキシド

I-379EG:チバ・ジャパン(株)、2-(ジメチルアミノ)-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-ホルリノフェニル)ブタン-1-オン

1B2PZ:四国化成工業(株)、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール。

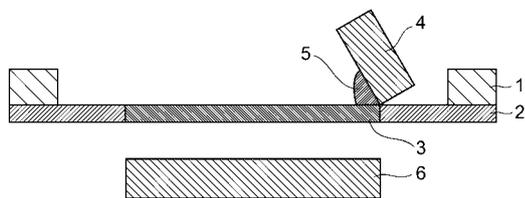
## 【符号の説明】

## 【0147】

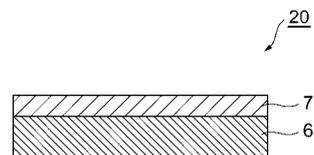
1 ... 印刷版外枠、2 ... メッシュ印刷版内の樹脂で埋め込まれた部分、3 ... メッシュ印刷版内の開口部、4 ... スキージ、5 ... 感光性接着剤、6 ... 半導体ウェハ、7 ... 感光性接着剤層、8 ... 露光によってBステージ化された感光性接着剤層、9 ... フレーム、10 ... ダイシングフィルム、11 ... 接着剤層付き半導体チップ、12 ... ダイシングブレード、13 a ... 1段目の半導体チップ、13 b ... 2段目の半導体チップ、14 ... 支持部材、15 ... 封止材、16 ... 1段目の半導体チップと支持部材とを接合する感光性接着剤層、17 ... 2段目の半導体チップと1段目の半導体チップとを接合する感光性接着剤層、18 ... ボンディングワイヤ、20 ... 接着剤層付き半導体ウェハ。

10

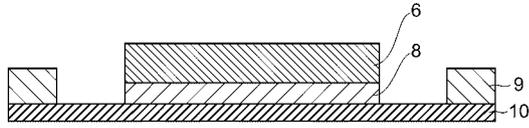
【図1】



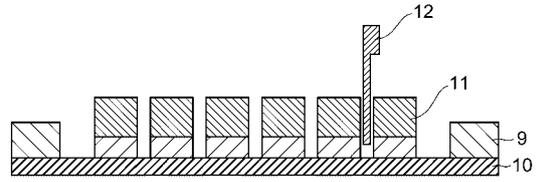
【図2】



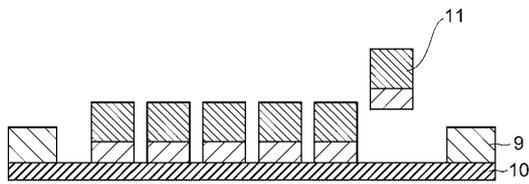
【 図 3 】



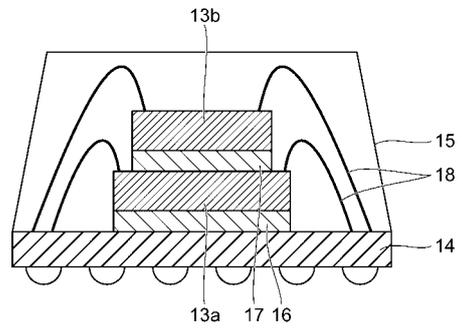
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067494

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01L21/52(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L21/52, C09J4/00, C09J201/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-258508 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), paragraphs [0012] to [0033] (Family: none)	1-9
Y	JP 2008-277803 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 13 November 2008 (13.11.2008), paragraphs [0038] to [0040] (Family: none)	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 October, 2011 (12.10.11)		Date of mailing of the international search report 25 October, 2011 (25.10.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 6 7 4 9 4									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/52(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/52, C09J4/00, C09J201/00											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2011年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2011年	日本国実用新案登録公報	1996-2011年	日本国登録実用新案公報	1994-2011年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2011年										
日本国実用新案登録公報	1996-2011年										
日本国登録実用新案公報	1994-2011年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
Y	JP 2007-258508 A (住友ベークライト株式会社) 2007.10.04, 段落 0012-0033 (ファミリーなし)	1-9									
Y	JP 2008-277803 A (日立化成工業株式会社) 2008.11.13, 段落 0038-0040 (ファミリーなし)	1-9									
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 12.10.2011		国際調査報告の発送日 25.10.2011									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 石野 忠志	4 R 3 5 4 7								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3471								

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 藤井 真二郎

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内

(72)発明者 満倉 一行

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内

Fターム(参考) 4J040 EC001 EC061 EC071 KA12 KA13 NA20 PA30 PA32 PB01 PB04  
PB06

5F047 BA34 BA35 BA36 BB11 BB13 BB19

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。