

明 細 書

発明の名称：

感光性接着剤組成物、感光性接着剤フィルムおよびこれらを用いた半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、感光性接着剤組成物、感光性接着剤フィルムおよびこれらを用いた半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子部品の高性能化要求に伴い、半導体装置の小型化、動作速度の高速化、高密度配線化が進んでおり、これらに対応するさまざまなパッケージ形態が提案されている。半導体パッケージには、シリコン貫通ビアを有する半導体素子を3次元構造で積層するためや、半導体素子と支持基材を接着するため、またイメージセンサーやMEMSのような中空構造を有するパッケージを形成するために、接着剤が用いられている。これらに使用される接着剤には、低応力性、接着性、絶縁信頼性、耐はんだリフロー性が求められ、さらには、プロセスの簡略化や特有な構造のパッケージを形成するために、パターニングが可能であること、すなわち感光性が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0003] このような多くの特性を満たす接着剤として、耐熱性や絶縁性に優れたポリイミド系の接着剤が検討されている。特に、感光性の機能を有する接着剤としては、例えば、特許文献1には、ポリアミック酸のようなポリイミド前駆体を仮硬化させる技術が提案されている。また、特許文献2、3には、周辺部材への熱的ダメージを抑制することを目的とした既閉環ポリイミドなどをベース樹脂とする材料が提案されている。特許文献4には、パターン形成後に低温貼付け性に優れたアルカリ可溶性のポリイミド樹脂を主体とする感光性接着剤組成物が提案されている。

特許文献1：特開2008-239802号公報

特許文献2：国際公開WO2004/109403号パンフレット

特許文献3：国際公開WO2007/4569号パンフレット

特許文献4：特開2009-167381

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら特許文献1～4に記載された従来のポリイミド系接着剤では、露光後の熱圧着性と十分な接着性を両立することが困難であった。特に、パターンニングされた基板のような凹凸付き基板に対し露光後に低温で圧着を行おうとすると圧着が不十分となる点や、はんだリフローなどの高温処理により接着強度が低下するという点で課題があった。凹凸付き基板への低温での熱圧着性が不良であると、その後に半導体素子を基板に接合したときに半導体素子と凹凸付き基板との間に空隙が生じ、接着不良となり半導体パッケージとしての信頼性が低下するという問題が生じる。

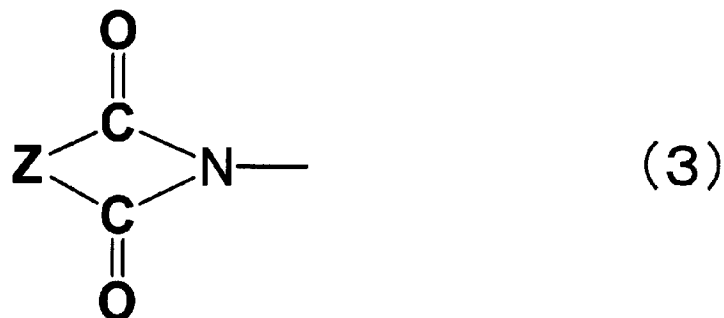
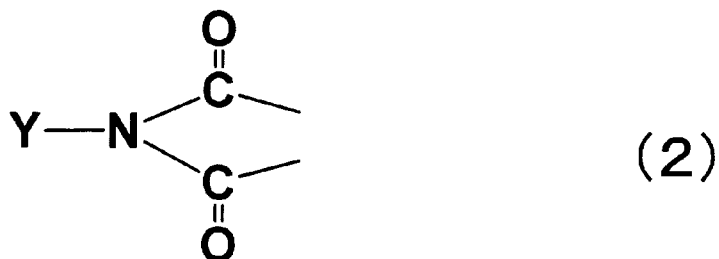
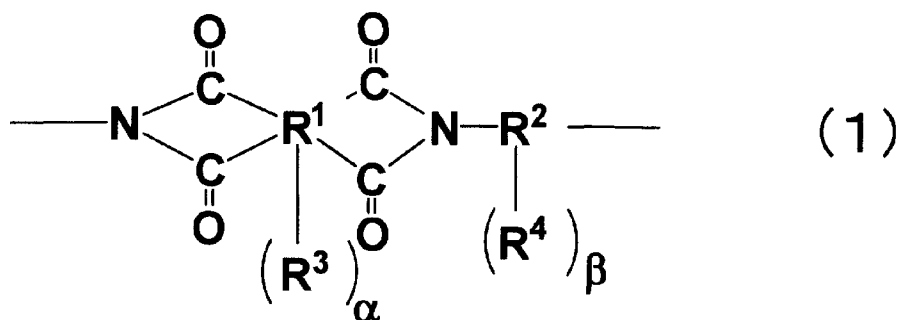
[0005] かかる状況に鑑み、本発明は、アルカリ現像液によるパターン形成が可能であり、露光後の凹凸付き基板への低温での熱圧着性に優れ、高温時にも高い接着強度を有する感光性接着剤を提供することを発明の課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記した本発明の課題は、(A) 下記一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および/または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミド、(B) 下記一般式(4)または(5)で示されるグリシジルアミン型エポキシ化合物、(C) 光重合性化合物及び(D) 光重合開始剤を含有し、(A) アルカリ可溶性ポリイミドのガラス転移温度が160℃以上である感光性接着剤組成物により解決される。

[0007]

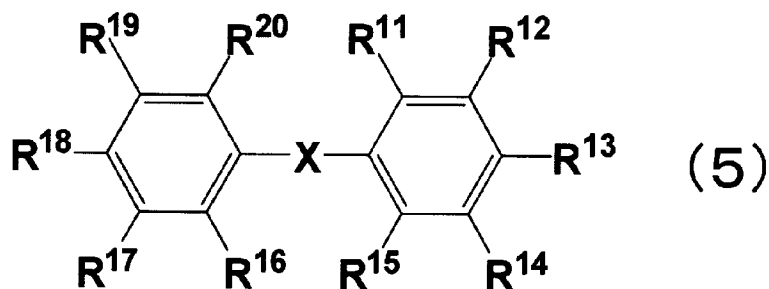
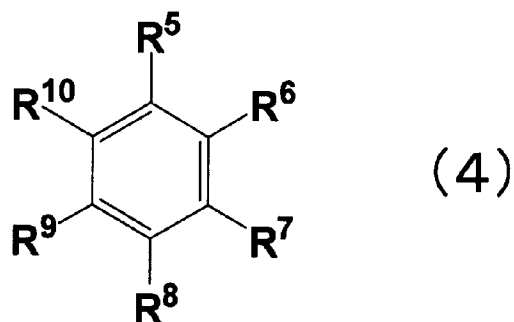
[化1]



[0008] (上記一般式(1)～(3)中、Yはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する1価の有機基を表し、Zはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する2価の有機基を表す。また、R¹は4～14価の有機基を表し、R²は2～12価の有機基を表し、R³およびR⁴は、それぞれ独立にカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、およびチオール基からなる群より

選ばれる少なくとも一つの基を表す。また、 α および β はそれぞれ独立に 0 ～ 10 の整数を表す。)

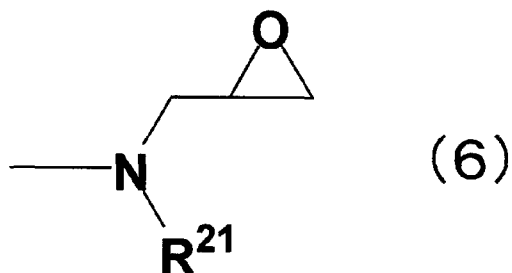
[0009] [化2]



[0010] (上記一般式 (4) ～ (5) 中、 $R^5 \sim R^{20}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、グリシジルエーテル基、下記一般式 (6) で表される基、水素原子、または、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である。ただし、一般式 (4) においては、 $R^5 \sim R^{10}$ のうち少なくとも 1 つがグリシジルエーテル基であって少なくとも 1 つが下記一般式 (6) で表される基であるか、 $R^5 \sim R^{10}$ のうち少なくとも 2 つが下記一般式 (6) で表される基である。また、一般式 (5) においては、 $R^{11} \sim R^{15}$ のうち少なくとも 1 つと $R^{16} \sim R^{20}$ のうち少なくとも 1 つが下記一般式 (6) で表される基である。また、上記一般式 (5) 中、X は直接結合、炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、スルホニル基またはアリーレン基を表す。アルキレン基は鎖状でも環状でもよい。)

[0011]

[化3]



[0012] (上記一般式(6)中、 R^{21} は、グリシジル基または炭素数1～5のアルキル基である。)

発明の効果

[0013] 本発明により、アルカリ現像液によるパターン形成が可能であり、露光後の凹凸付き基板への低温での熱圧着性に優れ、高温時にも高い接着強度を有する感光性接着剤組成物が得られる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の感光性接着剤組成物を用いた半導体装置の製造方法の一例を示す。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の感光性接着剤組成物は(A)上記一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および/または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミド、(B)上記一般式(4)または(5)で示されるグリシジルアミン型エポキシ化合物、(C)光重合性化合物及び(D)光重合開始剤を含む。

[0016] 本発明における感光性接着剤組成物は、硬化前の形状は限定されず、例えば、ワニス状やフィルム状、支持基材上に塗布されたシート状などが挙げられる。また、この感光性接着剤組成物は、既に閉環したポリイミドを含有するため、ポリイミド前駆体を含有する接着剤組成物のように、加熱あるいは適当な触媒により、ポリイミド前駆体を閉環反応によりポリイミドに転換する必要がない。それ故、この感光性接着剤組成物は、基板を接着させた際に基板と接着剤の間に発生するボイドを抑制することができる。またこの感光

性接着剤は、上記特許文献 1 の技術において必要であった、基板への熱圧着前における高温での加熱処理が不要となるため、エポキシ化合物とポリイミド中のアルカリ可溶性基との硬化反応が抑制され、凹凸付き基板への低温での熱圧着が可能となる。さらに、イミド閉環反応による硬化収縮起因のストレスが小さいので、ポリイミド前駆体を含有する樹脂組成物よりも容易に厚膜を形成することができる。

[0017] 本発明における (A) アルカリ可溶性ポリイミドは、アルカリ水溶液で現像するためにアルカリ可溶性の官能基を有することが望ましい。アルカリ可溶性の官能基とは酸性を有する官能基であり、具体的には、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基などが挙げられる。ここで言うアルカリ可溶性とは、水酸化テトラメチルアンモニウム 2.38% 水溶液 100 g に対して、25℃で 0.1 g 以上溶解するものを指す。上記、アルカリ可溶性基の中でも、感光性接着剤組成物の保存安定性や、導体である銅配線への腐食等の問題から、アルカリ可溶性基はフェノール性水酸基であることが好ましい。ポリイミドへのアルカリ可溶性基の導入は、ジアミン、テトラカルボン酸二無水物、または末端封止剤にアルカリ可溶性基を持たせることにより行うことができる。なお、ポリイミドのイミド化率が 100% 未満である場合には、テトラカルボン酸二無水物に由来するカルボキシル基が残るが、そのカルボキシル基はここでいうアルカリ可溶性基には含めない。

[0018] 本発明における (A) アルカリ可溶性ポリイミドは、下記一般式 (1) の構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式 (2) および／または (3) 構造を有する。

[0019]

[0021] また、 R^1 は4～14価の有機基を表し、 R^2 は2～12価の有機基を表し、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立にカルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、およびチオール基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基を表す。また、 α および β はそれぞれ独立に0～10の整数を表す。

[0022] 本発明において、(A) アルカリ可溶性ポリイミドの重量平均分子量は、10,000以上100,000以下であることが好ましい。可溶性ポリイミドが2種以上含まれる場合、そのうちの少なくとも1種の重量平均分子量が上記範囲であればよい。重量平均分子量が10,000以上だと、硬化膜の機械強度が向上し、接着強度が高くなる。一方、重量平均分子量が100,000以下であると、アルカリ水溶液での現像残渣の発生が抑制される。さらに、現像性が向上する点から、好ましくは50,000以下であることが好ましい。なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC法)によって測定し、ポリスチレン換算で算出する。

[0023] 本発明の(A) アルカリ可溶性ポリイミドのガラス転移温度(T_g)は、160℃以上である。 T_g はより好ましくは180℃以上であり、さらに好ましくは200℃以上である。 T_g がこの範囲であると、高温時の接着強度が高くなる。なお、本発明における T_g は、示差走査熱量測定法(DSC法)によって測定されるものであり、ポリイミド粉体について測定した時の熱量変化曲線を微分した曲線が最大値を示すときの温度が T_g である。

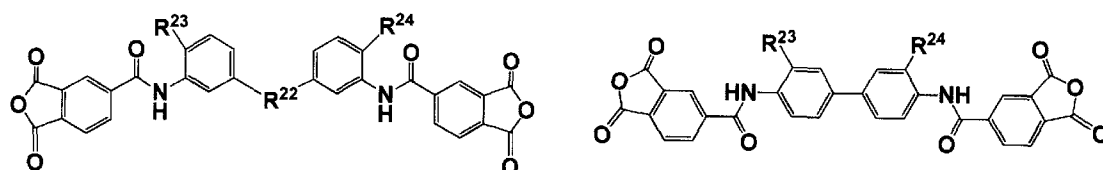
[0024] (A) アルカリ可溶性ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応により得られる。

[0025] 一般式(1)において、 R^1 はテトラカルボン酸二無水物の残基である。 R^1 は、芳香族基または環状脂肪族基を含有する炭素原子数8～40の有機基であることが好ましい。

[0026] テトラカルボン酸二無水物としては具体的には、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、2,3,3',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、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノン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(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、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)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレントトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン酸二無水物、9, 9-ビス{4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}フルオレン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレントトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジントトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレント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)ヘキサフルオロプロパン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物や、ブタントトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペントントトラカルボン酸二無水物などの脂肪族のテトラカルボン酸二無水物、および下記に示した構造の酸二無水物などを挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。

[0027] [化5]



[0028] ここで、R²²は酸素原子、C(CF₃)₂、C(CH₃)₂、CO、COOおよびSO₂より選ばれる基を、R²³およびR²⁴は、それぞれ、水素原子、水酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

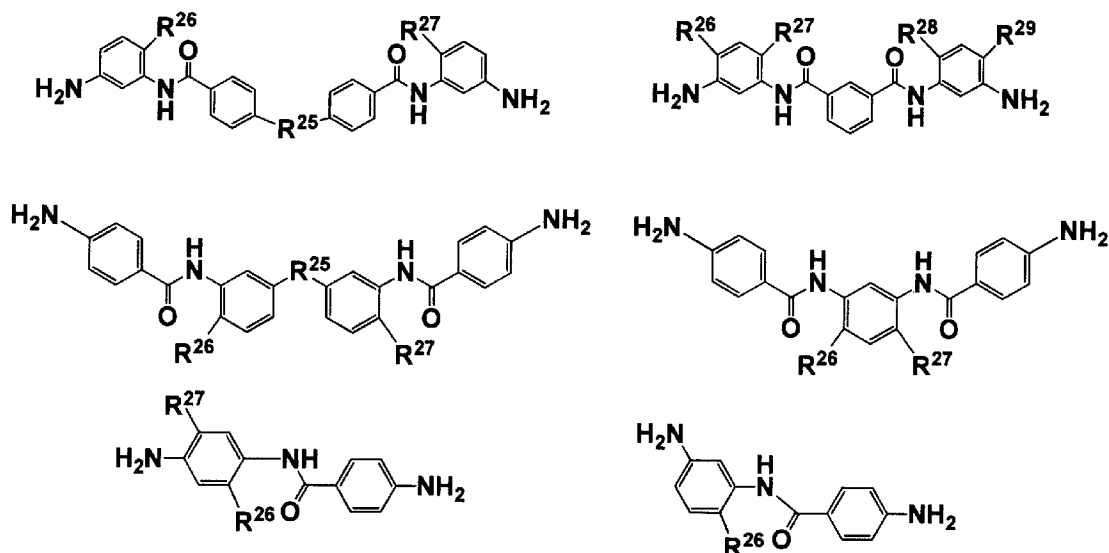
[0029] 一般式(1)において、R²はジアミンの残基である。R²は、芳香族基ま

たは環状脂肪族基を含有する炭素原子数5～40の有機基であることが好ましい。

ジアミンの具体的な例としては、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、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, 4'-ジアミノジフェニルスルヒド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルヒド、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物や、脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンおよび下記に示した構造のジアミンなどが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。

[0030]

[化6]

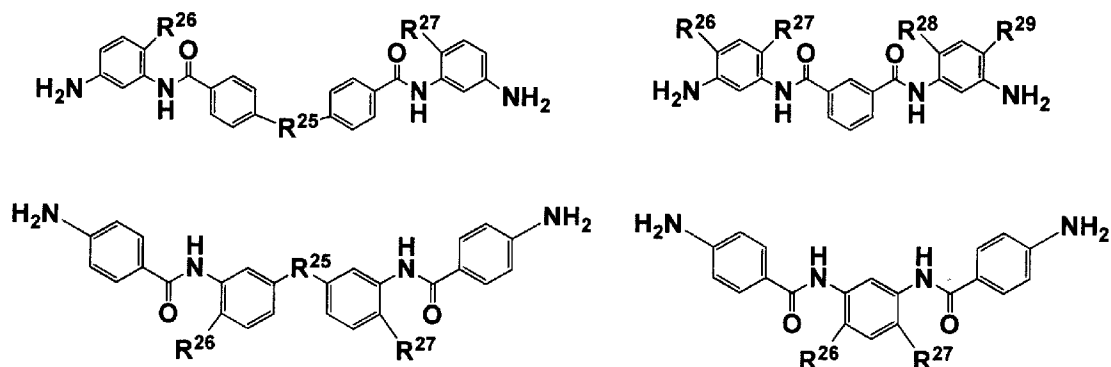


[0031] ここで、 R^{25} は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 CO 、 COO および SO_2 より選ばれる基を、 $R^{26} \sim R^{29}$ はそれぞれ、水酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

[0032] これらのうち、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、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, 4'-ジアミノジフェニルスルヒド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルヒド、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンおよび下記に示した構造のジアミンなどが好ましい。

[0033]

[化7]



[0034] ここで、 R^{25} は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ および SO_2 より選ばれる基を、 $R^{26} \sim R^{29}$ はそれぞれ、水酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

[0035] さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲でシロキサン構造を有するジアミンを共重合してもよい。具体的には、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどを1~10モル%共重合したものなどがあげられる。

[0036] 本発明に用いられる(A)アルカリ可溶性ポリイミドは、主鎖末端の少なくとも一部が1級モノアミンまたはジカルボン酸無水物で封止されている。この末端封止剤により、アルカリ可溶性ポリイミドの重量平均分子量を適切な範囲に調整することができる。さらに、アルカリ可溶性が向上する点から、末端封止剤がアルカリ可溶性基を有する。

[0037] 一般式(2)において、Yは末端封止剤である1級モノアミンに由来する。末端封止剤の具体的な例としては、1級モノアミンとして、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-

カルボキシー-7-アミノナフタレン、2-カルボキシー-6-アミノナフタレン、2-カルボキシー-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノールなどが好ましい。

[0038] また、一般式(3)において、Zは末端封止剤であるジカルボン酸無水物に由来する。ジカルボン酸無水物としては、4-カルボキシフタル酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物、シス-アコニット酸無水物などが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。

[0039] 本発明に用いられる(A)アルカリ可溶性ポリイミドは、ジアミンの一部を末端封止剤である1級モノアミンに置き換えて、または、テトラカルボン酸二無水物を、末端封止剤であるジカルボン酸無水物に置き換えて、公知の方法で合成される。例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とモノアミンを反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後ジアミンとモノアミンと縮合剤の存在下で反応させる方法などの方法を利用して、ポリイミド前駆体を得る。その後、公知のイミド化反応法を利用してポリイミドを合成することができる。

[0040] 本発明に用いられる(A)アルカリ可溶性ポリイミドとして一般式(1)で表される構造単位を有するものが用いられる場合、そのポリイミドは、一般式(1)で表される構造単位のみからなるものであってもよいし、他の構造単位との共重合体であっても良い。その際、一般式(1)で表される構造単位をポリイミド全体の50mol%以上含有していることが好ましい。共重合あるいは混合に用いられる構造単位の種類および量は、最終加熱処理に

よって得られるポリイミドの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

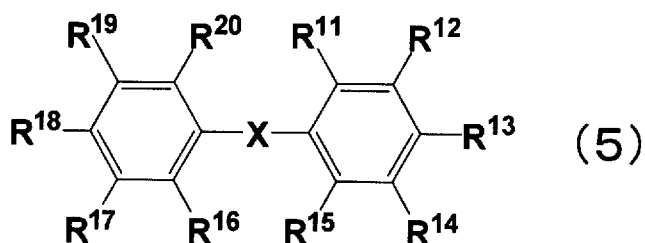
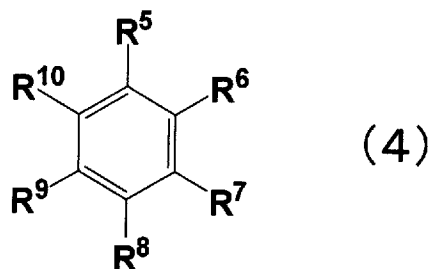
[0041] また、(A) アルカリ可溶性ポリイミドのイミド化率は、例えば、以下の方法で容易に求めることができる。ここで、イミド化率とは、前記のようにポリイミド前駆体を経てポリイミドを合成するにあたって、ポリイミド前駆体のうち、何モル%がポリイミドに転換しているかを意味する。まず、ポリマーの赤外吸収スペクトルを測定し、ポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピーク（ $1,780\text{ cm}^{-1}$ 付近、 $1,377\text{ cm}^{-1}$ 付近）の存在を確認する。次に、そのポリマーについて、 350°C で1時間熱処理した後、再度、赤外吸収スペクトルを測定し、熱処理前と熱処理後の $1,377\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度を比較する。熱処理後のポリマーのイミド化率を100%として、熱処理前のポリマーのイミド化率を求める。ポリマーのイミド化率は90%以上であることが好ましい。

[0042] (A) 成分のアルカリ可溶性ポリイミドに導入された末端封止剤は、以下の方法で検出できる。例えば、末端封止剤が導入されたポリイミドを、酸性溶液に溶解して、ポリイミドの構成単位であるアミン成分とカルボン酸無水物成分に分解し、これをガスクロマトグラフィー（GC）や、NMRにより測定する。これとは別に、末端封止剤が導入されたポリイミドを直接、熱分解ガスクロマトグラフ（PGC）や赤外スペクトルおよび ^{13}C NMRスペクトルを用いて測定しても、検出可能である。

[0043] 本発明の感光性接着剤組成物は、(B) 下記一般式（4）または（5）のいずれかで示されるグリシジルアミン型エポキシ化合物を含有する。

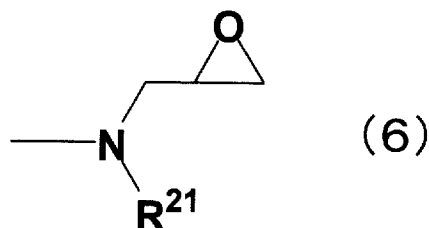
[0044]

[化8]



[0045] 上記一般式(4)～(5)中、 $R^5 \sim R^{20}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、グリシジルエーテル基、下記一般式(6)で表される基、水素原子、または、炭素数1～5のアルキル基である。ただし、一般式(4)においては、 $R^5 \sim R^{10}$ のうち少なくとも1つがグリシジルエーテル基であって少なくとも1つが下記一般式(6)で表される基であるか、 $R^5 \sim R^{10}$ のうち少なくとも2つが下記一般式(6)で表される基である。また、一般式(5)においては、 $R^{11} \sim R^{15}$ のうち少なくとも1つと $R^{16} \sim R^{20}$ のうち少なくとも1つが下記一般式(6)で表される基である。また、上記一般式(5)中、Xは直接結合、炭素数1～6のアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、スルホニル基またはアリーレン基を表す。アルキレン基は鎖状でも環状でもよい。

[0046] [化9]



[0047] 上記一般式(6)中、 R^{21} は、グリシジル基または炭素数1～5のアルキ

ル基である。

[0048] (B) グリシジルアミン型エポキシ化合物は、(A) アルカリ可溶性ポリイミドとの相溶性が良好なことにより、本発明の感光性接着剤組成物をドライフィルムにした際にフィルムにクラックが発生するのを抑制することができる。また、アルカリ水溶液に対する現像性が向上する。また、エポキシ基を2個以上有することにより、硬化時にポリイミドとの架橋反応が起こる。これにより、硬化膜の耐熱性が向上し、高温時においても十分な接着強度を発現することができる。また、上記(B) グリシジルアミン型エポキシ化合物を含有することによって、露光後の感光性接着剤組成物被膜は凹凸付き基板への低温での熱圧着性が良好となる。(A) アルカリ可溶性ポリイミドの T_g が大きい場合には、一般にこの熱圧着性が損なわれる傾向にあるが、本発明では(B) 成分の存在によりこの熱圧着性が良好である。こうして、露光後の熱圧着性と高温時の接着性を両立させることができる。

[0049] (B) グリシジルアミン型エポキシ化合物は、高温時の接着強度が向上する点から、上記一般式(6)中、 R^{21} がグリシジル基であることが好ましい。

[0050] (B) グリシジルアミン型エポキシ化合物としては、例えば、N, N-ビス(2, 3-エポキシプロピル)-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)アニリン、N, N, N', N'-テトラキス(2, 3-エポキシプロピル)-1, 4-フェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(オキシラン-2-イルメチル)-4, 4'-メチレンジアニン、jER-630、jER-630LSD、jER-604(商品名、三菱化学(株)製)、アデカレジンEP-3900S((株)ADEKA製、“アデカレジンEP”：登録商標)、YH-434、YH-434L(商品名、新日鐵化学(株)製)等が挙げられる。これらは単独でまたは2種類以上を組み合わせで使用される。

[0051] (B) グリシジルアミン型エポキシ化合物の含有量は、(A) アルカリ可溶性ポリイミド100重量部に対して、室温で十分な接着強度を発現する点

から10重量部以上が好ましく、ドライフィルムにした際のクラックを抑制する点から25重量部以上がより好ましい。また、ドライフィルムのタック性を抑制することができる点から150重量部以下が好ましく、高温時の接着強度が向上する点から120重量部以下がより好ましい。

[0052] 本発明の感光性接着剤組成物は、(C)光重合性化合物を含有する。光重合性化合物は、重合性基を有する化合物である。重合性基としては例えば、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等の不飽和二重結合官能基および／またはプロパギル基等の不飽和三重結合官能基が挙げられ、これらの中でも共役型のビニル基やアクリロイル基、メタクリロイル基が重合性の面で好ましい。また、重合反応による架橋点が多いとパターンにクラックが生じることがあるため、重合性基の数は1～6であることが好ましい。なお、重合性基はすべて同一の基でなくてもよく、上記の基を組み合わせ用いられてもよい。

[0053] (C)光重合性化合物としては、例えば、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、スチレン、 α -メチルスチレン、1,2-ジヒドロナフタレン、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-ビニルナフタレン、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、

1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、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、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-ジアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、1, 3-ジ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、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルアクリレート、N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルメタクリレート、N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールA ジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールA ジメタクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールA ジアクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールA メタクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールA ジアクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールA ジメタクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等が挙げられる。これらは単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用される。

[0054] これらのうち、特に好ましくは、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、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、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、2，2，6，6－テトラメチルピペリジニルメタクリレート、2，2，6，6－テトラメチルピペリジニルアクリレート、N－メチル－2，2，6，6－テトラメチルピペリジニルメタクリレート、N－メチル－2，2，6，6－テトラメチルピペリジニルアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールA ジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールA ジメタクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールA ジアクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールA メタクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールA ジアクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールA ジメタクリレート、N－ビニルピロリドン、N－ビニルカプロラクタム等が挙げられる。

[0055] (C) 光重合性化合物の含有量は、(A) アルカリ可溶性ポリイミド100重量部に対して、現像後に十分な残膜が得られる点から、40重量部以上が好ましく、さらに好ましくは50重量部以上である。一方、硬化膜の耐熱性が向上する点から、150重量部以下が好ましく、さらに好ましくは100重量部以下である。

[0056] 本発明の感光性接着剤組成物は(D) 光重合開始剤を含有する。(D) 光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4，4，－ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、3，3，4，4，－テトラ(ｔ－ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、3，5－ビス(ジエチルアミノベンジリデン)－N－メチル－4－ピペリドン、3，5－ビス(ジエチルアミノベンジリデン)－N－エチル－4－ピペリドンなどのベンジリデン類、7－ジエチルアミノ－3－ノニルクマリン、4，6－ジメチル－3－エチルアミノクマリン、3，3－カルボニルビス(7－ジエチルアミノクマリン)、7－ジエチルアミノ－3－(1－メチルメチルベンゾイミダゾリル)クマリン、3－(2－ベンゾチアゾリル)－7－ジエチルアミノクマリンなどのクマリン類、2－ｔ－ブチルアントラキノン、2－エチルアントラキノン、1，2－ベンズアントラキノンなどのアン

トラキノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン類、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-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンゾキサゾール、2-メルカプトベンズイミダゾールなどのメルカプト類、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-エチル-N-(p-クロロフェニル)グリシン、N-(4-シアノフェニル)グリシンなどのグリシン類、1-フェニル-1, 2-ブタンジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、ビス(α -イソニトロプロピオフェノンオキシム)イソフタル、1, 2-オクタンジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(o-ベンゾイルオキシム)などのオキシム類、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-オンなどの α -アミノアルキルフェノン類、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾールなどが挙げられる。これらの中で、上記のベンゾフェノン類、グリシン類、メルカプト類、オキシム類、 α -アミノアルキルフェノン類および2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾールから選択される化合物の組み合わせが光反応の点から好適である。これらの光重合開始剤は、単独でまたは二種類以上を組み合わせで使用される。オキシム類がより好ましく、特に好ましくは、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、ビス(α -イソ

ニトロソプロピオフェノンオキシム) イソフタル、OXE01、OXE02 (商品名、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、N-1919およびNCI-831 (商品名、(株)ADEKA製)から選ばれた化合物である。

[0057] (D) 光重合開始剤の含有量は、(A) アルカリ可溶性ポリイミド100重量部に対して0.1~40重量部であることが好ましい。光重合開始剤を二種類以上組み合わせて用いる場合は、その総量がこの範囲であることが好ましい。(D) 光重合開始剤の含有量が0.1重量部以上であると、露光時の重合性化合物の重合反応が十分進行する。また、40重量部以下であると、厚膜でも十分な光線透過率を保つことができ、パターン形成が可能である。また、この含有量の最も好ましい範囲は、選択する光重合開始剤の種類によって、上記範囲の中で適宜選択される。

[0058] 本発明の感光性接着剤組成物は、さらに(E) 芳香族基を有しグリシジルアミノ基を有さない液状エポキシ化合物を含有することが好ましい。(E) が芳香族基を有することで、感光性接着剤組成物中で芳香環が相互作用することにより、高温時での接着強度が高くなる。また、(E) が室温で液状であることにより、アルカリ水溶液での現像性を損なうことがなく、さらに、(E) のアルカリ水溶液に対する溶解性を調整することにより、感光性接着剤組成物の残膜率やパターン形状といったパターン加工性を制御することが可能となる。なお、本発明において液状エポキシ化合物とは、室温で液状であるエポキシ化合物を示す。

[0059] (E) 芳香族基を有しグリシジルアミノ基を有さない液状エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型グリシジルエーテルエポキシ樹脂やビスフェノールF型グリシジルエーテルエポキシ樹脂等が挙げられる。(E) 成分としては、具体的には、850-S、830-S (商品名、DIC(株)製)、EP-4000S、EP-4000L、EP-4003S、EP-4010S (商品名、(株)ADEKA製)、JER-828US、JER-YL983U (商品名、三菱化学(株)製)等が挙げられる。

[0060] 本発明の感光性接着剤組成物は、必要に応じて、感光性接着剤組成物と基板との密着性を向上させる目的で界面活性剤を含有しても良い。

[0061] 本発明の感光性接着剤組成物は、無機粒子を含有することができる。無機粒子を含有することによって、順テーパーまたは矩形状のパターンを形成することができる。また、感光性樹脂組成物フィルムとした時のタック性を抑制する効果がある。さらには、硬化膜の耐薬品性、耐熱性、耐湿性などの特性を向上する効果がある。

[0062] 本発明に用いる無機粒子の平均粒子径は、20 nm以上1 μ m以下であることが好ましい。感光性樹脂組成物中の無機粒子は、凝集が完全にほぐれた1次粒子の状態にあるものと、複数個の1次粒子が凝集した状態にあるものが存在する。ここで、無機粒子の粒子径とは、凝集していない1次粒子はその粒子の粒子径であり、1次粒子が凝集したものはその凝集体を構成する1次粒子の粒子径である。感光性樹脂組成物中の無機粒子の平均粒子径を測定する方法としては、SEM（走査型電子顕微鏡）やTEM（透過型電子顕微鏡）により直接粒子を観察し、粒子径の平均を計算する方法が挙げられる。

（c）無機粒子の平均粒子径が20 nm以上であると、粒子の体積に対する比表面積が小さくなるため、粒子の分散性が向上し、さらには、塗布後の表面の凹凸や、ピンホールを抑制し、感光性樹脂組成物フィルムを作製する際の塗布性を向上することができる。一方、平均粒子径が1 μ m以下であると、感光性樹脂組成物溶液での無機粒子の沈降が抑制され、さらには、塗布後の表面の凹凸や、ピンホールを抑制し、感光性樹脂組成物フィルムを作製する際の塗布性を向上することができる。また、硬化膜の耐薬品性が向上する点から、より好ましくは0.5 μ m以下であり、さらに好ましくは0.1 μ m以下である。

[0063] 無機粒子としては、例えば、タルク、焼成クレー、未焼成クレー、マイカ、ガラス等のケイ酸塩、酸化チタン、アルミナ、シリカ等の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム

、亜硫酸カルシウム等の硫酸塩または亜硫酸塩、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム等のホウ酸塩、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素等の窒化物等を挙げることができる。これらの無機粒子は複数種含有してもよいが、信頼性、コストの点から、シリカ、酸化チタンが好ましい。これら無機粒子は分散性、沈降性を改善するために、シランカップリング剤等で表面処理が施されたものがさらに好ましい。シランカップリング剤としては、感光性樹脂組成物フィルムの樹脂成分との相溶性が良いものであれば良く、好ましくは、ビニル系、メタクリル系、アクリル系、エポキシ系またはアミノ系シランカップリング剤であり、感光性樹脂組成物フィルムを加熱硬化した際に、樹脂と無機粒子が共有結合する点から、ビニル系、メタクリル系、アクリル系またはエポキシ系がさらに好ましい。

[0064] また、シリコンウェハなどの下地基板との接着性を高めるために、シランカップリング剤、チタンキレート剤などを含有することもできる。

[0065] さらに、本発明の感光性樹脂組成物は必要に応じて、架橋剤、架橋促進剤、増感剤、溶解調整剤、安定剤、消泡剤などを含有することもできる。

[0066] 次に、本発明の感光性接着剤組成物を用いて感光性接着剤フィルムを作製する方法について説明する。本発明の感光性接着剤フィルムは感光性接着剤組成物の溶液（ワニス）を支持体上に塗布し、次いでこれを必要により乾燥することにより得られる。感光性接着剤組成物ワニスは、感光性接着剤組成物に有機溶剤を添加することで得られる。ここで使用される有機溶剤としては、感光性接着剤組成物を溶解するものであればよい。

[0067] 有機溶剤としては、具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

、プロピルアセテート、ブチルアセテート、イソブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのアセテート類、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、2-ヘプタノンなどのケトン類、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-2-ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、その他、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。

[0068] また、感光性接着剤組成物ワニスを通紙やフィルターを用いて濾過しても良い。濾過方法は特に限定されないが、保留粒子径 $0.4\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ のフィルターを用いて加圧濾過により濾過する方法が好ましい。

[0069] 本発明の感光性接着剤フィルムは支持体上に形成されて用いられるのが好ましい。支持体は特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。支持体と感光性接着剤フィルムとの接合面には、密着性と剥離性を向上させるために、シリコーン、シランカップリング剤、アルミキレート剤、ポリ尿素などの表面処理を施してもよい。また、支持体の厚みは特に限定されないが、作業性の観点から、 10 ~ $100\ \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

[0070] また、本発明の感光性接着剤フィルムは、表面を保護するために、膜上に保護フィルムを有してもよい。これにより、大気中のゴミやチリ等の汚染物質から感光性接着剤フィルム表面を保護することができる。

[0071] 保護フィルムとしては、ポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルム等が挙げられる。保護フィルムは、感光性接着剤フィルムとの接着力が小さ

いものが好ましい。

[0072] 感光性接着剤組成物ワニス和支持体に塗布する方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター、バーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター、スリットダイコーターなどの方法が挙げられる。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0073] 乾燥には、オーブン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度および乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、感光性接着剤フィルムが未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、 40°C から 120°C の範囲で1分から数十分行うことが好ましい。また、これらの温度を組み合わせで段階的に昇温してもよく、例えば、 70°C 、 80°C 、 90°C で各1分ずつ熱処理してもよい。

[0074] 次に、本発明の感光性接着剤組成物、またはそれを用いた感光性接着剤フィルムをパターン加工する方法、および他の部材に熱圧着する方法について、例を挙げて説明する。

[0075] まず、本発明の感光性接着剤組成物ワニス、またはそれを用いた感光性接着剤フィルムを用いて、基板上に感光性接着剤組成物被膜を形成する方法について説明する。感光性接着剤組成物ワニスを用いる場合は、まずワニスを基板上に塗布する。塗布方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷などの方法が挙げられる。また、塗布膜厚は、塗布手法、樹脂組成物の固形分濃度および粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下になるように塗布することが好ましい。次に、感光性接着剤組成物ワニスを塗布した基板を乾燥して、感光性接着剤組成物被膜を得る。乾燥はオーブン、ホットプレ

ート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度および乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、感光性接着剤組成物被膜が未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、50～150℃の範囲で1分から数時間行うのが好ましい。

[0076] 一方、感光性接着剤フィルムを用いる場合は、保護フィルムを有する場合にはこれを剥離し、感光性接着剤フィルムと基板を対向させ、熱圧着により貼り合わせて、感光性接着剤組成物被膜を得る。熱圧着は、熱プレス処理、熱ラミネート処理、熱真空ラミネート処理等によって行うことができる。貼り合わせ温度は、基板への密着性、埋め込み性の点から40℃以上が好ましい。また、貼り合わせ時に感光性接着剤フィルムが硬化し、露光・現像工程におけるパターン形成の解像度が悪くなることを防ぐために、貼り合わせ温度は150℃以下が好ましい。

[0077] いずれの場合にも、用いられる基板は、シリコンウェハ、セラミックス類、ガリウムヒ素、有機系回路基板、無機系回路基板、およびこれらの基板に回路の構成材料が配置されたものなどが挙げられるが、これらに限定されない。有機系回路基板の例としては、ガラス布・エポキシ銅張積層板などのガラス基材銅張積層板、ガラス不織布・エポキシ銅張積層板などのコンポジット銅張積層板、ポリエーテルイミド樹脂基板、ポリエーテルケトン樹脂基板、ポリサルフォン系樹脂基板などの耐熱・熱可塑性基板、ポリエステル銅張フィルム基板、ポリイミド銅張フィルム基板などのフレキシブル基板が挙げられる。また、無機系回路基板の例は、アルミナ基板、窒化アルミニウム基板、炭化ケイ素基板などのセラミック基板、アルミニウムベース基板、鉄ベース基板などの金属系基板が挙げられる。回路の構成材料の例は、銀、金、銅などの金属を含有する導体、無機系酸化物などを含有する抵抗体、ガラス系材料および／または樹脂などを含有する低誘電体、樹脂や高誘電率無機粒子などを含有する高誘電体、ガラス系材料などを含有する絶縁体などが挙げられる。

[0078] 次に、上記方法によって形成された感光性接着剤組成物被膜上に、所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線（365nm）、h線（405nm）、g線（436nm）を用いるのが好ましい。感光性接着剤フィルムにおいて、支持体がこれらの光線に対して透明な材質である場合は、感光性接着剤フィルムから支持体を剥離せずに露光を行ってもよい。

[0079] パターンを形成するには、露光後、現像液を用いて未露光部を除去する。現像液としては、テトラメチルアンモニウムの水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを含有してもよい。

[0080] 現像は上記の現像液を被膜面にスプレーする、現像液中に浸漬する、あるいは浸漬しながら超音波をかける、基板を回転させながら現像液をスプレーするなどの方法によって行うことができる。現像時間や現像ステップ現像液の温度といった、現像時の条件は、未露光部が除去される条件であればよく、微細なパターンを加工したり、パターン間の残渣を除去するために、未露光部が除去されてからさらに現像を行うことが好ましい。

- [0081] 現像後は水にてリンス処理をしてもよい。ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えてリンス処理をしても良い。
- [0082] 現像時のパターンの解像度が向上したり、現像条件の許容幅が増大する場合には、現像前にベーク処理をする工程を取り入れても差し支えない。この温度としては50～180℃の範囲が好ましく、特に60～120℃の範囲がより好ましい。時間は5秒～数時間が好ましい。
- [0083] パターン形成後、感光性接着剤組成物被膜中に残存する溶媒、揮発分、水を低減する観点から、60～200℃の範囲で加熱乾燥することが好ましい。時間は1分～数時間が好ましい。
- [0084] このようにして得られた、パターニング加工された感光性接着剤組成物被膜が形成された基板を基板や他部材に熱圧着される。熱圧着温度は、60～400℃の温度範囲が好ましい。また圧着時の圧力は0.01～10MPaの範囲が好ましい。時間は1秒～数分が好ましい。
- [0085] 熱圧着後、120℃から400℃の温度をかけて硬化膜にする。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分から5時間実施する。一例としては、130℃、200℃で各30分ずつ熱処理する。あるいは室温より250℃まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。この際、加熱温度は150℃以上、300℃以下の温度が好ましく、180℃以上、250℃以下であることがさらに好ましい。
- [0086] このように熱圧着して得られた接着体の接着強度は、接着信頼性の観点から40MPa以上であることが好ましい。より好ましくは50MPa以上である。
- [0087] 硬化膜の膜厚は、任意に設定することができるが、0.5μm以上100μm以下であることが好ましい。
- [0088] 次に本発明の感光性接着剤組成物及び感光性接着剤フィルムの用途として

、感光性接着剤組成物被膜を備える半導体装置について説明する。なお近年は様々な構造の半導体装置が提案されており、本発明の感光性接着剤組成物の用途は以下に限定されるものではない。

[0089] 本発明の感光性接着剤組成物及び感光性接着剤フィルムは、半導体素子、半導体装置、回路基板、金属配線材料の接着、固定や封止するための半導体用接着剤として好適に使用することができる。また、本発明でいう半導体装置とは半導体素子を基板に接続したものや、半導体素子同士または基板同士を接続したものだけでなく、半導体素子の特性を利用することで機能しうる装置全般を指し、電気光学装置、半導体回路基板及びこれらを含む電子部品は全て半導体装置に含まれる。

[0090] 本発明の感光性接着剤組成物及び感光性接着剤フィルムを用いた半導体装置の製造方法の一例は次のとおりである。第一の接続端子を有する第一の回路部材と、第二の接続端子を有する第二の回路部材とを、第一の接続端子と第二の接続端子を対向して配置する。次に、前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子の間に本発明の感光性接着剤フィルムを介在させ、感光性接着剤組成物被膜を形成する。もしくは、第一の接続端子面か第二の接続端子面のいずれかもしくは両方に感光性接着剤組成物のワニス塗布、乾燥することにより、感光性接着剤組成物被膜を形成する。次に、感光性接着剤組成物被膜をパターニングし、第一の接続端子と第二の接続端子の導通を取るべき部分を開口する。その後、第一の回路部材と第二の回路部材を加熱加圧して、これらを電氣的に接続する。

[0091] 電氣的接続は、上記の感光性接着剤組成物被膜を、先にいずれかの回路部材の接続端子側の面のみに形成した後に行ってもよいし、第一および第二の回路部材の接続端子側の両方の面に形成した後に行ってもよい。また、第一の回路部材および／または第二の回路部材に貫通電極が形成され部材の片面および／または両面に接続端子が形成されていてもよい。このような回路部材としては、めっきバンプやスタッドバンプなどのバンプが形成された半導体チップ、抵抗体チップ、コンデンサチップ等のチップ部品、TSV（スル

ーシリコンビア)電極を有する半導体チップやシリコンインターポーザー、ガラスエポキシ回路基板、フィルム回路基板等の基板が用いられる。両面に接続端子を有する回路部材、すなわち両面配線基板を用いて上記のような接続を繰り返し行うことにより、回路部材が3次元積層された半導体装置が得られる。

[0092] 上記の半導体装置の製造方法において、本発明の感光性接着剤組成物及び感光性接着剤フィルムを用いることによって、硬化後の接着剤の端部が回路部材の端部よりも内側に存在する半導体装置、すなわち、第一の回路部材と第二の回路部材を加熱加圧した後に回路部材外周への接着剤のはみ出し（フィレット）の発生が抑制された半導体装置を得ることができる。フィレットの発生を抑制することにより、半導体装置の実装面積を小さくすることが可能となり、半導体装置の軽薄短小化に寄与することができる。本発明の感光性接着剤組成物を用いない場合においても、あらかじめ回路部材の周辺部に接着剤組成物被膜を形成しないようにすることで、上記と同様にフィレットの発生を抑制することは可能である。しかしながら、その方法では位置合わせが大変であり、さらに、ウェハ1枚に加工する際は特定の箇所に接着剤組成物被膜を形成することは非常に困難である。これに対し、本発明の感光性接着剤組成物及び感光性接着剤フィルムを用いる方法では、パターニングにより回路部材の周辺部の感光性接着剤組成物被膜を除去することによって、フィレットの発生を抑制した半導体装置を容易に得ることができる。

[0093] フィレットの発生が抑制された半導体装置の製造方法の一例は以下のとおりである。第一の回路部材が有する第一の接続端子面と第二の回路部材が有する第二の接続端子面の少なくとも一方に、上記の半導体装置の製造方法と同様の方法で、感光性接着剤組成物被膜を形成する。次に、感光性接着剤組成物被膜のパターニングにより、第一の接続端子と第二の接続端子の導通を取るべき部分を開口するとともに、第一の回路部材および／または第二の回路部材の周辺部の感光性接着剤組成物被膜を除去する。その後、第一の回路部材と第二の回路部材の接続端子面同士を感光性接着剤組成物被膜を挟んで

対向させ、加熱加圧して、これらを接着する。その結果、第一の回路部材および第二の回路部材から感光性接着剤組成物被膜の硬化物のはみ出しがない半導体装置が得られる。

- [0094] また、別の用途として、フォトダイオードやカラーフィルタ、マイクロレンズアレイから成るCCDあるいはCMOSイメージセンサーを形成したシリコンウェハ上に感光性接着剤フィルムを貼り付けるか、または感光性接着剤組成物のワニス塗布、乾燥することにより、感光性接着剤組成物被膜を形成する。これをパターニングした後、残ったパターンの上に支持基板としてガラス基板を積層して熱圧着する。これを加熱して感光性接着剤組成物被膜を硬化させる。このようにして、パターニングされた感光性接着剤組成物被膜の硬化物を隔壁として半導体素子とガラス基板が接着された、中空構造のイメージセンサーが得られる。

実施例

- [0095] 以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

<合成したポリイミドのイミド化率>

まず、ポリマーの赤外吸収スペクトルを測定し、ポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピーク（ $1,780\text{ cm}^{-1}$ 付近、 $1,377\text{ cm}^{-1}$ 付近）の存在を確認した。次に、そのポリマーについて、 350°C で1時間熱処理した後、再度、赤外吸収スペクトルを測定し、熱処理前と熱処理後の $1,377\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度を比較した。熱処理後のポリマーのイミド化率を100%として、熱処理前のポリマーのイミド化率を求めた。

<合成したポリイミドのT_g>

ポリイミド粉体を示差走査熱量計（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、EXSTAR DSC 6220）を用いて、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定を行い、熱量変化曲線を微分した曲線が最大値を示すときの温度をポリイミドのT_gとした。

<凹凸付き基板への低温での熱圧着性の評価>

ポジ型感光性ポリイミドコーティング剤フォトニースPW-1000（商品名、東レ（株）製）を用いて、シリコンウェハ上にライン／スペース＝50／50 μm のパターンを形成して、凹凸付きシリコンウェハ基板を得た。凹凸の高さは5 μm とした。次に、各実施例および比較例で作製した感光性接着剤フィルムの保護フィルムを剥離し、該剥離面を、シリコンウェハ上に、ラミネート装置（（株）タカトリ製、VTM-200M）を用いて、ステージ温度80℃、ロール温度80℃、真空度150 Pa、貼付速度5 mm／秒、貼付圧力0.2 MPaの条件でラミネートした。そして、支持体フィルムを剥離した後、超高圧水銀灯を用いて、露光量1,000 mJ／ cm^2 （i線換算）で露光を行った。露光後の感光性接着剤フィルム付きシリコンウェハを50×50 mmに切断して、感光性接着剤フィルムを上にして100℃のホットプレート上に載せ30秒間保持した。30秒後、4×4 mmに切断した上記の凹凸付きシリコンウェハを感光性接着剤フィルムの上に置き、圧力0.3 MPaで30秒間熱圧着を行った。その後、室温まで放冷後、ピンセットで凹凸付き基板を挟み、基板を持ち上げた際に、凹凸付きシリコンウェハと50 mm角のシリコンウェハが接着していたものをGとし、接着していなかったものをFとした。

<解像度の評価>

上記と同様にして、シリコンウェハ上に感光性接着剤フィルムを形成した。そして、支持体フィルムを剥離した後、露光装置にライン／スペース＝75／75、50／50、30／30 μm のパターンを有するマスクをセットし、マスクと感光性接着剤フィルムの露光ギャップ100 μm の条件下で、超高圧水銀灯を用いて、露光量400 mJ／ cm^2 （i線換算）で露光を行った。露光後、ディップ現像にて、水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38%水溶液を用いて未露光部を除去し、水にてリンス処理をした。現像時間は、未露光部が完全に溶解した時間の1.5倍の時間とした。この様にして得られたパターンを、光学顕微鏡で観察し、パターンのラインにツマリ等の異常のない場合の最小のサイズを解像度の評価とした。また、パターンのライ

ンの $L/S = 75/75 \mu\text{m}$ が現像できていないもの、または、現像時にパターンが基板に残らなかったものをFとした。

＜残膜率の評価＞

上記のようにして、露光、現像を行った後の露光部の残膜率を以下の式によって算出した。また、解像度の評価においてFとしたものは、解像度の評価は行わなかった。

[0096] 残膜率(%) = 現像後の膜厚 ÷ 感光性樹脂組成物フィルムの膜厚 × 100

＜高温時の接着強度の評価＞

上記と同様にして、シリコンウェハ上に感光性接着剤フィルムを形成した。そして、支持体フィルムを剥離した後、超高圧水銀灯を用いて、露光量 $1,000 \text{ mJ/cm}^2$ (i線換算)で露光を行った。露光後、ディップ現像にて、水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38%水溶液を用いて未露光部を除去し、水にてリンス処理をした。現像時間は、未露光部が完全に溶解した時間の1.5倍の時間とした。現像後、 100°C の熱風オーブンを用いて、加熱乾燥処理を15分間行った。室温までサンプルを放冷した後、感光性接着剤フィルムを上にして、 100°C のホットプレート上に載せ30秒間保持した。30秒後、 $2 \times 2 \text{ mm}$ のシリコンウェハを感光性接着剤フィルムの上に置き、圧力 0.3 MPa で30秒間熱圧着した。その後、イナートオーブン(光洋サーモシステム(株)製、INL-60)を用いて、 N_2 雰囲気下、 200°C で60分間熱処理し、シリコンウェハ同士を接着したサンプルを得た。その後、ダイシェアテスタ(Dageシリーズ4000)を用いて、 260°C での接着強度を測定した。また、凹凸付き基板への低温での熱圧着性がFであったものは、接着強度の測定は行わなかった。

[0097] サンプルサイズ： $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$

テストスピード： $200 \mu\text{m/s}$

テスト高さ： $300 \mu\text{m}$

各実施例および比較例で用いたポリイミドは以下の方法により合成した。

(合成例1)

乾燥窒素気流下、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(以下、BAHF) 30.95 g (0.0845 mol)、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 1.24 g (0.005 mol) をN-メチルピロリドン(以下、NMP) 100 g に溶解させた。ここにビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物(以下、ODPA) 31.02 g (0.1 mol) をNMP 30 g とともに加えて、20℃で1時間攪拌し、次いで50℃で4時間攪拌した。ここに、3-アミノフェノール 2.5 g (0.02 mol) を加え、50℃で2時間攪拌後、180℃で5時間攪拌して樹脂溶液を得た。次に、樹脂溶液を水 3 L に投入して白色沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5時間乾燥した。得られた樹脂粉体のイミド化率は94%であり、T_gは197℃であった。

(合成例2)

乾燥窒素気流下、BAHF 20.14 g (0.055 mol)、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 1.24 g (0.005 mol)、ポリオキシプロピレンジアミン(三井化学ファイン(株)製) 7.14 g (0.03 mol)、末端封止剤として、3-アミノフェノール 2.5 g (0.02 mol) をNMP 100 g に溶解させた。ここにODPA 31.02 g (0.1 mol) をNMP 30 g とともに加えて、50℃で4時間攪拌した。その後、180℃で5時間攪拌して樹脂溶液を得た。次に、樹脂溶液を水 3 L に投入して白色沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5時間乾燥した。得られた樹脂粉体のイミド化率は95%であり、T_gは140℃であった。

(実施例1)

(A) 成分として合成例1で得られたポリイミド 100 g、(B) 成分としてJER-630(商品名、三菱化学(株)製) 60 g、(C) 成分としてBP-6EM(商品名、共栄社化学(株)製) 60 g、および(D) 成分としてNCI-831(商品名、(株)ADEKA製) 5 g をプロピレンジ

リコールモノメチルアセテート／乳酸エチル＝４０／６０の比率である溶媒に溶解した。溶媒の添加量は、溶媒以外の添加物を固形分とし、固形分濃度が４５％となるように調整した。その後、保留粒子径２μmのフィルターを用いて加圧濾過し、感光性接着剤組成物ワニスを得た。

[0098] 得られたワニスを、コンマロールコーターを用いて、厚さ３８μmのPETフィルム上に塗布し、７５℃で６分間乾燥を行った後、保護フィルムとして、厚さ１０μmのPPフィルムをラミネートし、感光性接着剤フィルムを得た。感光性接着剤フィルムの膜厚は３０μmとなるように調整した。得られた感光性接着剤フィルムを用いて、前記のように、凹凸付き基板への低温での熱圧着性、解像度、残膜率、高温時の接着強度の評価を行った。結果を表３に示す。

(実施例２～７、比較例１～４)

(Ａ)～(Ｅ)成分の混合比を表１～２に記載のように変更した以外は実施例１と同様にして、感光性接着剤フィルムを作製し、前記のように、凹凸付き基板への低温での熱圧着性、解像度、残膜率、高温時の接着強度の評価を行った。結果を表３に示す。

[0099]

[表1]

【表1】

		感光性樹脂組成物(重量部)						
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
(A)成分	合成例1のポリイミド	100	100	100	100	100	100	100
(B)成分	JER-630	60		30	10	150	100	30
	JER-604		60					
(C)成分	BP-6EM	60	60	60	60	60	60	60
(D)成分	NCI-831	5	5	5	5	5	5	5
(E)成分	850S			30				
	EP4003S							30

[表2]

【表2】

		感光性樹脂組成物（重量部）			
		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(A) 成分	合成例 1 のポリイミド	100	100	100	
	合成例 2 のポリイミド				100
(B) 成分	j E R-630				60
	j E R-604				
(C) 成分	B P-6 E M	60	60	60	60
(D) 成分	N C I-831	5	5	5	5
(E) 成分	850S		60		
	E P 4003S			60	

[0101] [表3]

【表3】

	低温熱圧着性	解像度 L/S (μm)	残膜率 (%)	高温時接着 強度 (Mpa)
実施例 1	G	30/30	88	7
実施例 2	G	75/75	87	8
実施例 3	G	50/50	96	10
実施例 4	G	30/30	92	4
実施例 5	G	50/50	86	3
実施例 6	G	30/30	85	5
実施例 7	G	30/30	95	5
比較例 1	F	30/30	95	-
比較例 2	G	F	-	8
比較例 3	G	50/50	90	1
比較例 4	G	30/30	88	1

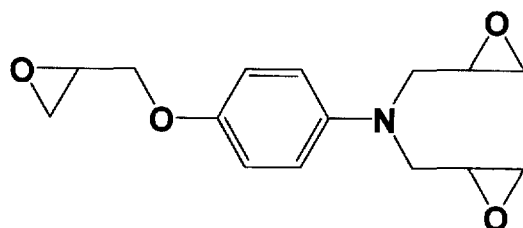
[0102] 比較例 1 においては、(B) 成分のエポキシ化合物が用いられなかったため低温での熱圧着性が得られなかった。比較例 2～3 のように、(B) 成分とは異なるエポキシ化合物のみが用いられた場合には、接着強度が向上してもアルカリ現像不可能であるか（比較例 2）、逆にアルカリ現像できても接着強度が向上しないなど（比較例 3）、求められる特性を満足する組成物は得られなかった。比較例 4 では、T_g が 160℃未満であるポリイミドが用いられたため、接着強度が向上しなかった。

[0103] なお、表 1、表 2 中に使用した (B)、(C)、(E) の構造を下記に示

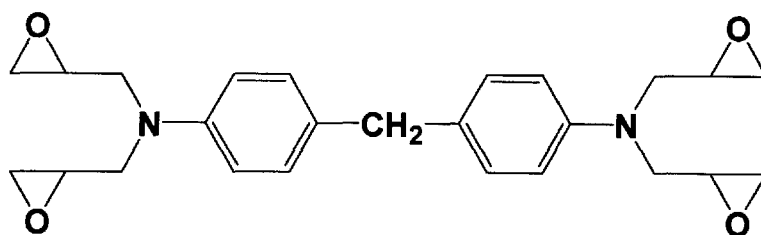
した。

[0104]

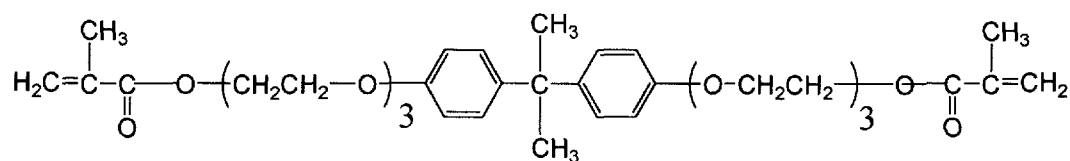
[化10]



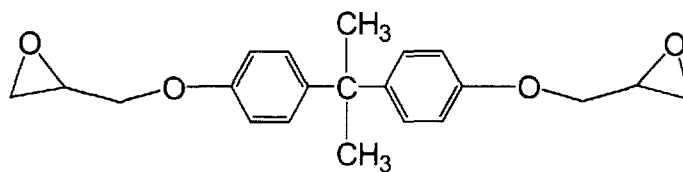
(B)jER-630、三菱化学(株)製



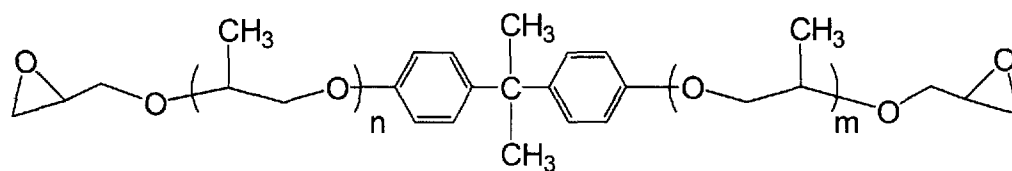
(B)jER-604、三菱化学(株)製



(C)BP-6EM、共栄社化学(株)製



(E)850-S、DIC(株)製

(E)EP-4003S $n+m=5\sim6$ 、(株)ADEKA製

[0105] (実施例 8)

実施例 3 の組成で得られた感光性接着剤組成物ワニス、を、スピナでの回転塗布による塗布を行い、ホットプレート上で 100°C 3 分間乾燥を行った。乾燥後の膜厚が $30\text{ }\mu\text{m}$ となるように回転数を調整した。その後、前記のように、凹凸付き基板への低温での熱圧着性、解像度、高温時の接着強度評価を行った。この際、凹凸付き基板への低温での熱圧着性は G、解像度は $L/S = 50/50$ 、高温時の接着強度は 10 MPa であった。

(実施例 9)

実施例 1 と同様にして、感光性接着剤フィルムを得た。次に、感光性接着剤フィルムの保護フィルムを剥離し、該剥離面を、バンプ電極付き（金スタッドバンプ、チップサイズ 7.5 mm 角）半導体ウェハ（直径 200 mm 、厚さ $625\text{ }\mu\text{m}$ ）のバンプ電極形成面に、ラミネート装置（（株）タカトリ製、VTM-200M）を用いて、ステージ温度 80°C 、ロール温度 80°C 、真空度 150 Pa 、貼付速度 5 mm/秒 、貼付圧力 0.2 MPa の条件でラミネートし、感光性接着剤組成物被膜付き半導体ウェハを得た。

[0106] 次いで、露光装置に、半導体ウェハ内の半導体チップ周辺 $300\text{ }\mu\text{m}$ と金スタッドバンプ部が未露光部となるマスクをセットし、超高圧水銀灯を用いて、露光量 $1,000\text{ mJ/cm}^2$ （i 線）で露光を行った。露光後、ディップ現像にて、水酸化テトラメチルアンモニウムの 2.38% 水溶液を用いて未露光部を除去し、水にてリンス処理した。現像後、 100°C の熱風オーブンを用いて、加熱乾燥処理を 15 分間行い、半導体ウェハ内の半導体チップの周辺部とバンプ上の感光性接着剤組成物被膜が除去された、半導体ウェハを得た。

[0107] 次に、上記で得られた半導体ウェハをテープフレームおよびダイシングテープに固定した。固定は、ウェハマウンター装置（テクノビジョン（株）製、FM-114）を用い、バンプ電極とは反対側のウェハ基板面にダイシングテープ（リンテック（株）製、D-650）を貼り合わせることによって行った。

[0108] 次いで、以下のとおりの切削条件でダイシングを行った。

[0109] ダイシング装置：DAD-3350（DISCO（株）製）

半導体チップサイズ：7.5×7.5mm

ブレード：NBC-ZH2030-27HCDE

スピンドル回転数：30,000rpm

切削速度：25mm/s

切削深さ：ダイシングテープの深さ10μmまで

カット：ワンパスフルカット

カットモード：ダウンカット

切削水量：3.7L/分

切削水および冷却水：温度23℃、電気伝導度0.5MΩ・cm（超純水に炭酸ガスを注入）

その結果、半導体チップの周辺部の感光性接着剤組成物被膜が除去された半導体チップ（7.3mm角）を得た（図1（a））。

[0110] 次に、フリップチップボンディング装置（東レエンジニアリング（株）製、FC-2000）を用いて、感光性接着剤組成物被膜付きの半導体チップを、被着体となる半導体チップ（金パッド電極、7.5mm角の半導体チップ）にフリップチップボンディングを行った。フリップチップボンディングは、被着体となる半導体チップを100℃に加熱されたボンディングステージに固定し、温度100℃、圧力15N/チップ、時間5秒の条件で仮圧着したのち、温度200℃、圧力200N/チップの条件で時間を10秒にして本圧着を行い、半導体チップと半導体チップが接着された半導体装置を得た（図1（b））。

[0111] 半導体チップからの感光性接着剤組成物被膜のはみ出しの有無を確認するため、得られた半導体装置の上面および断面の光学顕微鏡観察を行った。上面からの観察においては、半導体チップ外周への接着剤のはみ出しは見られなかった。また、断面観察の結果、図1（b）に示すように接着剤の端面は半導体チップのよりも内側に止まっていた。

産業上の利用可能性

- [0112] 本発明の感光性接着剤組成物及び感光性接着剤フィルムは、半導体素子、半導体装置、回路基板、金属配線材料の接着、固定や封止するための半導体用接着剤として好適に使用することができる。

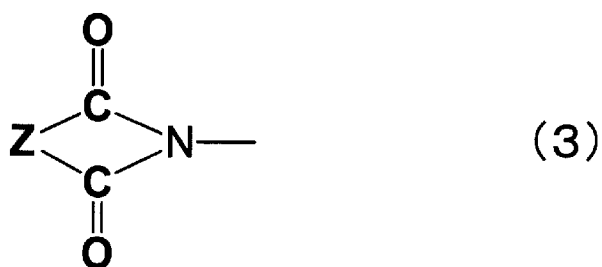
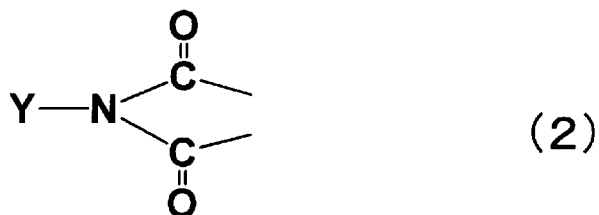
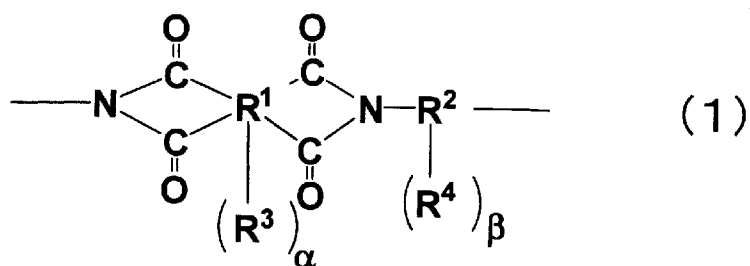
符号の説明

- [0113] 100 : 金スタッドバンプ電極付き半導体チップ
101 : 金スタッドバンプ
102 : 感光性接着剤組成物被膜
103 : 金パッド
104 : 金パッド電極付き半導体チップ

請求の範囲

[請求項1] (A) 下記一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および/または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミド、(B) 下記一般式(4)または(5)で示されるグリシジルアミン型エポキシ化合物、(C) 光重合性化合物及び(D) 光重合開始剤を含有し、(A) アルカリ可溶性ポリイミドのガラス転移温度が160℃以上である感光性接着剤組成物。

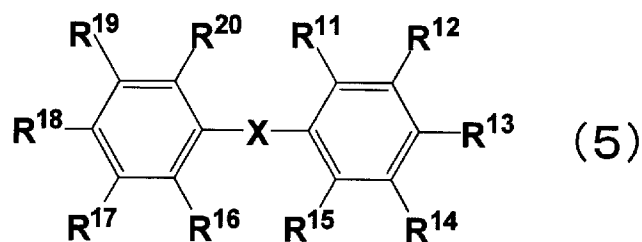
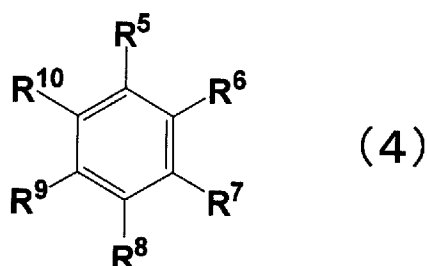
[化1]



(上記一般式(1)～(3)中、Yはカルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を

少なくとも一つ有する 1 価の有機基を表し、Z はカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する 2 価の有機基を表す。また、 R^1 は 4 ～ 14 価の有機基を表し、 R^2 は 2 ～ 12 価の有機基を表し、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立にカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、およびチオール基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基を表す。また、 α および β はそれぞれ独立に 0 ～ 10 の整数を表す。)

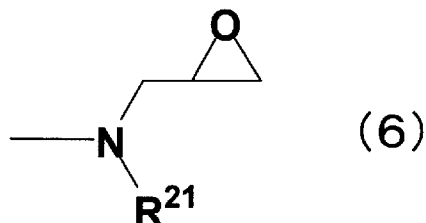
[化2]



(上記一般式 (4) ～ (5) 中、 $R^5 \sim R^{20}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、グリジシルエーテル基、下記一般式 (6) で表される基、水素原子、または、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である。ただし、一般式 (4) においては、 $R^5 \sim R^{10}$ のうち少なくとも 1 つがグリジシルエーテル基であって少なくとも 1 つが下記一般式 (6) で表される基であるか、 $R^5 \sim R^{10}$ のうち少なくとも 2 つが下記一般式 (6) で表される基である。また、一般式 (5) においては、 $R^{11} \sim R^{15}$ のうち少なくとも 1 つと $R^{16} \sim R^{20}$ のうち少なくとも 1 つが下記一般式 (6) で表される基である。また、上記一般式 (5) 中、X は直

接結合、炭素数 1～6 のアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、スルホニル基またはアリーレン基を表す。アルキレン基は鎖状でも環状でもよい。）

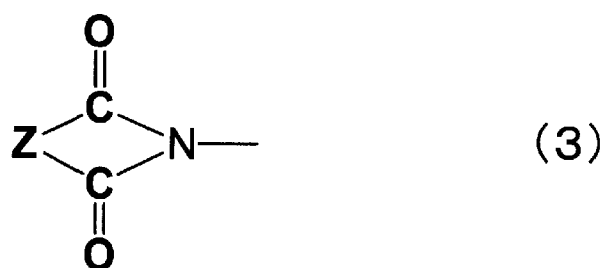
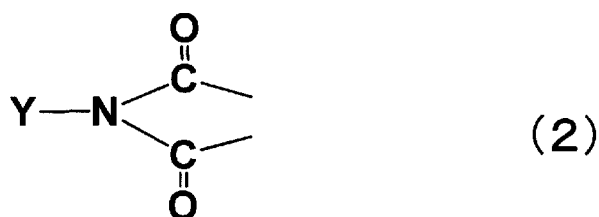
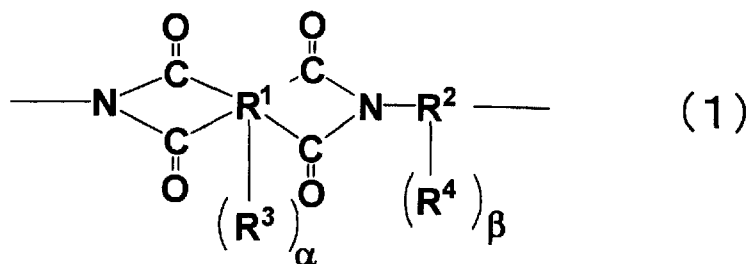
[化3]



(上記一般式 (6) 中、 R^{21} は、グリシジル基または炭素数 1～5 のアルキル基である。)

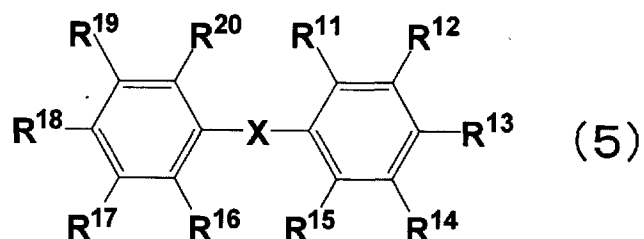
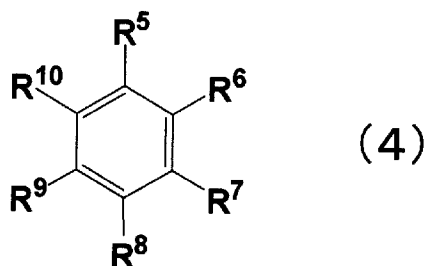
- [請求項2] 一般式 (6) 中、 R^{21} がグリシジル基である請求項 1 記載の感光性接着剤組成物。
- [請求項3] (A) アルカリ可溶性ポリイミドに含まれるアルカリ可溶性基がフェノール性水酸基である請求項 1 または 2 に記載の感光性接着剤組成物。
- [請求項4] さらに、(E) 芳香族基を有しグリシジルアミノ基を有さない液状エポキシ化合物を含有する請求項 1～3 のいずれかに記載の感光性接着剤組成物。
- [請求項5] (A) 下記一般式 (1) で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式 (2) および／または (3) で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミド、(B) 下記一般式 (4) または (5) で示されるグリシジルアミン型エポキシ化合物、(C) 光重合性化合物及び (D) 光重合開始剤を含有し、(A) アルカリ可溶性ポリイミドのガラス転移温度が 160℃ 以上である感光性接着剤フィルム。

[化4]



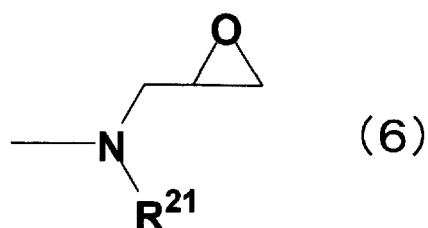
(上記一般式(1)～(3)中、Yはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する1価の有機基を表し、Zはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する2価の有機基を表す。また、R¹は4～14価の有機基を表し、R²は2～12価の有機基を表し、R³およびR⁴は、それぞれ独立にカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、およびチオール基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基を表す。また、αおよびβはそれぞれ独立に0～10の整数を表す。)

[化5]



(上記一般式(4)～(5)中、 $R^5 \sim R^{20}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、グリジシルエーテル基、下記一般式(6)で表される基、水素原子、または、炭素数1～5のアルキル基である。ただし、一般式(4)においては、 $R^5 \sim R^{10}$ のうち少なくとも1つがグリジシルエーテル基であって少なくとも1つが下記一般式(6)で表される基であるか、 $R^5 \sim R^{10}$ のうち少なくとも2つが下記一般式(6)で表される基である。また、一般式(5)においては、 $R^{11} \sim R^{15}$ のうち少なくとも1つと $R^{16} \sim R^{20}$ のうち少なくとも1つが下記一般式(6)で表される基である。また、上記一般式(5)中、Xは直接結合、炭素数1～6のアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、スルホニル基またはアリーレン基を表す。アルキレン基は鎖状でも環状でもよい。)

[化6]



(上記一般式(6)中、 R^{21} は、グリシジル基または炭素数1～5のアルキル基である。)

- [請求項6] 一般式(6)中、 R^{21} がグリシジル基である請求項5記載の感光性接着剤フィルム。
- [請求項7] (A) アルカリ可溶性ポリイミドに含まれるアルカリ可溶性基がフェノール性水酸基である請求項5または6に記載の感光性接着剤フィルム。
- [請求項8] さらに、(E) 芳香族基を有しグリシジリアルミノ基を有さない液状エポキシ化合物を含有する請求項5～7のいずれかに記載の感光性接着剤フィルム。
- [請求項9] 請求項1～4のいずれかに記載の感光性接着剤組成物または請求項5～8のいずれかに記載の感光性接着剤フィルムの硬化物。
- [請求項10] 請求項1～4のいずれかに記載の感光性接着剤組成物または請求項5～8のいずれかに記載の感光性接着剤フィルムの硬化物を有する半導体装置。
- [請求項11] 回路部材の間に請求項1～4のいずれかに記載の感光性接着剤組成物または請求項5～8のいずれかに記載の感光性接着剤フィルムの硬化物を有しており、該硬化物の端部が回路部材の端部よりも内側に存在する半導体装置。
- [請求項12] 第一の回路部材が有する第一の接続端子面と第二の回路部材が有する第二の接続端子面の少なくとも一方に、請求項1～4のいずれかに記載の感光性接着剤組成物または請求項5～8のいずれかに記載の感光性接着剤フィルムから形成される感光性接着剤組成物被膜を設け、パターンニングにより所望の箇所を開口した後、加熱加圧により前記第一の回路部材と第二の回路部材を電氣的に接続して得られる半導体装置であって、前記感光性接着剤組成物または感光性接着剤フィルムの硬化物の端部が前記第一の回路部材および第二の回路部材の端部よりも内側に存在する半導体装置。

- [請求項13] 第一の回路部材が有する第一の接続端子面と第二の回路部材が有する第二の接続端子面の少なくとも一方に、請求項1～4のいずれかに記載の感光性接着剤組成物または請求項5～8のいずれかに記載の感光性接着剤フィルムから形成される感光性接着剤組成物被膜を設け、パターンニングにより所望の箇所を開口した後、加熱加圧により前記第一の回路部材と前記第二の回路部材を電氣的に接続する半導体装置の製造方法。