

明 細 書

発明の名称：芳香族ポリエーテル誘導体を含む接着剤組成物
技術分野

[0001] 本発明は接着剤組成物に関するものである。さらに詳しくは、ＩＣチップなどの半導体製品や光学系製品などの積層体を形成する工程において被積層物間を接着する接着剤組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やＩＣカード等の電子機器の高機能化、小型化に伴い、半導体デバイスの高集積化が求められている。その手法として、半導体そのものの微細化や半導体素子を縦方向に積み上げるスタック構造が検討されている。

スタック構造の作製においては、半導体素子間の接合に接着剤が使用される。

しかし、公知の接着剤として知られているアクリル樹脂やエポキシ樹脂、シリコン樹脂は耐熱性が２５０℃程度しかなく、メタルバンプの電極接合やイオン拡散工程など、２５０℃以上もの高温が求められるような工程では使用できないという問題がある。

[0003] 一方、ガラス基材にシリコン樹脂を含浸させた無機系絶縁基板上に、３０体積％乃至４５体積％のポリエーテルエーテルケトン樹脂粉末と熱硬化性樹脂とを含むアンダーコート膜を形成した厚膜技術用基板が開示されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２００９－０７０８７５

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記アンダーコート膜を形成した基板は水分や熱に対する寸法変化が非常

に小さく耐湿性等に優れるものである。しかし、これらアンダーコート膜に含まれるポリエーテルエーテルケトン（PET）は溶剤や樹脂溶液中に溶けないので、塗布型の接着剤とすることができず、ペースト状インクの形態にしてスクリーン印刷法で基板を被覆する方法がとられていた。また、この組成物ではPET樹脂の含有量が増えすぎるとスクリーン印刷可能なインクを形成できないので、該樹脂を30体積%乃至45体積%の割合でのみしか含有できず、耐熱性に問題がある。

上述のように公知の接着剤として知られているアクリル樹脂やエポキシ樹脂、シリコン樹脂は、耐熱性が250℃程度しかなく、250℃以上もの高温下で使用することはできない。

一方、特許文献1にPETのような全芳香族ポリエーテルの接着剤が例示されているが、溶媒溶解性が極めて低く溶解性を示さないため、溶媒選択性に乏しく、厚膜化が難しい。更に塗布性も十分ではないという問題がある。

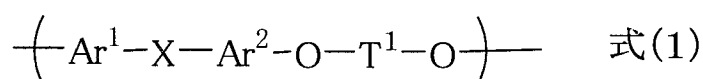
溶媒溶解性向上の方法として、長鎖アルキルに代表される柔軟な構造を導入することが提案されているが、総じて耐熱性が低下するという問題がある。

[0006] 本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、種々の有機溶媒に容易に溶解して、塗布性良く十分な厚さの接着層を形成することが可能で、且つその接着層がメタルバンプ接合、CVD、イオン拡散工程などの高温プロセスにおいて熱重量減が極めて少なく、密着性が良好な高耐熱性接着剤組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は第1観点として、下記式（1）：

[化1]



（式中、Xはスルホニル基又はカルボニル基を表し、Ar¹及びAr²はそれぞれ

れ炭素原子数6乃至30のアリーレン基を表し、Tはフルオロアルキレン基、環状アルキレン基、置換基を有するアリーレン基、又は置換基を有している、環状アルキレン基とフルオロアルキレン基若しくは環状アルキレン基との組み合わせを表す。) で表される単位構造を含むポリマーを含む接着剤組成物、

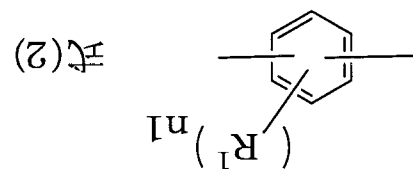
第2観点として、前記アリーレン基がフェニル基、ナフチル基、又はアントリレン基である第1観点到記載の接着剤組成物、

第3観点として、前記ポリマーが1種類の単位構造を有する単体重合体である第1観点又は第2観点到記載の接着剤組成物、

第4観点として、前記ポリマーが少なくとも2種類の単位構造を有する共重合体である第1観点又は第2観点到記載の接着剤組成物、

第5観点として、前記A^{r1}及びA^{r2}がそれぞれ下記式(2)：

[化2]



(式中、R¹は炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至4のフ

ルオロアルキル基、ヒドロキシル基、アリル基、アリロキシ基、アミノ基、

シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシル基、第3級

炭素構造を有する基、環状アルキル基、又はそれらの組み合わせを表し、n

1は0乃至4の整数を表す。) で表される基である上記式(1) で表される

単位構造を含むポリマーを含む第1観点乃至第4観点のいずれか1つに記載

の接着剤組成物、

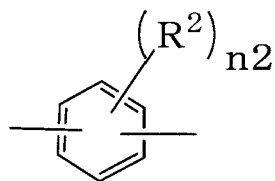
第6観点として、前記Tが下記式(3) で表される基である上記式(1)

で表される単位構造、前記Tが下記式(4) で表される基である上記式(1)

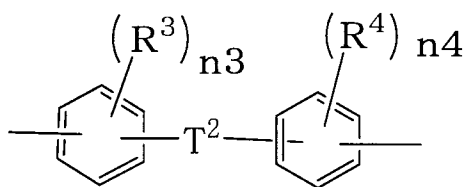
) で表される単位構造、又はそれらの単位構造の組み合わせを含むポリマー

を含む第1観点乃至第5観点のいずれか1つに記載の接着剤組成物、

[化3]



式(3)



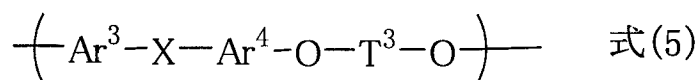
式(4)

(式中、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至4のフルオロアルキル基、ヒドロキシ基、アリル基、アリロキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、第3級炭素構造を有する基、環状アルキル基、又はそれらの組み合わせを表し、 n_2 、 n_3 及び n_4 はそれぞれ0乃至4の整数を表し、 T^2 はフルオロアルキレン基、環状アルキレン基、又はこれらの組み合わせを表す。)、

第7観点として、前記式(3)中、 R^2 が少なくとも第3級炭素構造を有する基を含む基を表し、 n_2 が1乃至4の整数である第6観点に記載の接着剤組成物、

第8観点として、更に式(5)：

[化4]

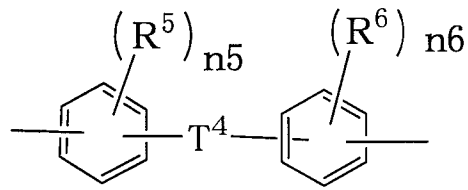


(式中、 X はスルホニル基又はカルボニル基を表し、 Ar^3 及び Ar^4 はそれぞれ炭素原子数6乃至30のアリーレン基を表し、 T^3 はアルキレン基、スルホニル基、カルボニル基、炭素原子数6乃至30のアリーレン基、又はこれらの組み合わせを表す。)で表される基である単位構造を含むポリマーを含む第1観点、第2観点及び第4観点乃至第7観点のいずれか1つに記載の接着剤組成物、

第9観点として、前記アリーレン基がフェニレン基、ナフチレン基、又はアントリレン基である第8観点に記載の接着剤組成物、

第10観点として、前記 T^3 が式(6)：

[化5]



式(6)

(式中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至4のフルオロアルキル基、ヒドロキシル基、アリル基、アリロキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシル基、第3級炭素構造を有する基、環状アルキル基、又はそれらの組み合わせを表し、 $n5$ 及び $n6$ はそれぞれ0乃至4の整数を表し、 T^4 はアルキレン基、スルホニル基、カルボニル基、炭素原子数6乃至30のアリーレン基、又はこれらの組み合わせを表す。)で表される基である第8観点又は第9観点に記載の接着剤組成物、

第11観点として、前記第3級炭素構造を有する基がターシャリーブチル基である第1観点乃至第10観点のいずれか1つに記載の接着剤組成物、

第12観点として、前記ポリマーの重量平均分子量が500乃至5000000である第1観点乃至第11観点のいずれか1つに記載の接着剤組成物、

第13観点として、更に架橋剤を含む第1観点乃至第12観点のいずれか1つに記載の接着剤組成物、

第14観点として、更に溶剤を含み、0.001乃至5000Pa・sの粘度を有する第1観点乃至第13観点のいずれか1つに記載の接着剤組成物、

第15観点として、少なくとも2つの被接着物と、該被接着物間に設けられた第1観点乃至第14観点のいずれか1つに記載の接着剤組成物から形成した0.1 μ m乃至200 μ mの接着層とを含む積層体、

第16観点として、前記被接着物がそれぞれシリコン基板、ガラス基板、樹脂基板、又はセラミックス基板からなる群から選択される第15観点到記載の積層体、に関する。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、本発明の接着剤組成物は芳香族ポリエーテルエーテルケトンや芳香族ポリエーテルエーテルスルホン等の芳香族ポリエーテル構造を有するポリマーを含むことで、種々の溶媒に容易に溶解することができ、良好な塗布性を得ることが可能である。また、本発明の接着剤組成物は、接着するのに十分な厚さの接着層を形成することができ、且つメタルバンプ接合、CVD、イオン拡散工程などの高温プロセスにおいて熱重量減が極めて少なく、高温プロセス後も高い密着性を有する接着層を形成できる。

これにより、本発明のポリエーテル構造を有するポリマーを含む接着剤組成物は、高温プロセスにおいて加工が必要な半導体デバイス等に用いられる電子基板等の被加工物（例えば、加熱処理、加圧処理、又はリソグラフィー等を通じて加工される積層物質）の接着に有効である。

また、本発明の積層体は高耐熱性の接着層を有するので、高温プロセスにおいて被接着物を加工でき及び高温条件下において使用できる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明は式(1)で表される単位構造を含むポリマーを含む接着剤組成物である。

上記接着剤組成物は式(1)で表される単位構造を含むポリマーと溶剤とを含み、さらに任意成分として接着剤の性能を改良するための付加的樹脂、粘着付与剤、可塑剤、接着助剤、安定剤、着色剤、界面活性剤等を含有することができる。

本発明の接着剤組成物は固形分として、0.1乃至80質量%、好ましくは1乃至60質量%である。固形分は接着剤組成物に対して、該接着剤組成物から溶剤を取り除いた残部の割合で示される。固形分中に占める式(1)で表される単位構造を含むポリマーの割合は30乃至100質量%、好まし

くは50乃至100質量%とすることが可能である。

[0010] 本発明に用いられるポリマーは熱可塑性樹脂であることが好ましい。

本発明に用いられるポリマーの分子量は重量平均分子量として、500乃至5000000、好ましくは1000乃至1000000、好ましくは1000乃至100000である。

[0011] 式(1)中、Xはスルホニル基又はカルボニル基を表し、Ar¹及びAr²はそれぞれ炭素原子数6乃至30のアリーレン基を表し、T¹はフルオロアルキレン基、環状アルキレン基、置換基を有するアリーレン基、又は置換基を有していても良いアリーレン基とフルオロアルキレン基若しくは環状アルキレン基との組み合わせを表す。

置換基を有するアリーレン基は、以下に述べられる置換基を有するアリーレン基を表す。

置換基を有していても良いアリーレン基は置換又は非置換のアリーレン基を表し、これらのアリーレン基と、フルオロアルキレン基又は環状アルキレン基との組み合わせを表す。

アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチル基、又はアントリル基等が挙げられ、フェニレン基又はナフチル基が好ましい。

上記フルオロアルキレン基としては炭素原子数1乃至10のフルオロアルキレン基が挙げられ、その具体例としては、例えばフルオロメチレン基、フルオロエチレン基、フルオロ n -プロピレン基、フルオロイソプロピレン基、フルオロプロパン-2, 2-ジイル基、フルオロ n -ブチレン基、フルオロイソブチレン基、フルオロ s -ブチレン基、フルオロ t -ブチレン基等が挙げられる。中でもパーフルオロプロパン-2, 2-ジイル基等の炭素原子数1乃至4のフルオロアルキレン基が挙げられる。これらのフルオロアルキレン基としては、完全フッ素化(パーフルオロ化)されたアルキレン基も、一部フッ素化されたアルキレン基(モノフルオロ化、ジフルオロ化等)も用いることができる。

環状アルキレン基としては、炭素原子数が3乃至30の環状アルキレン基

が挙げられ、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基、1-メチル-シクロペンチレン基、2-メチル-シクロペンチレン基、3-メチル-シクロペンチレン基、1-エチル-シクロブチレン基、2-エチル-シクロブチレン基、3-エチル-シクロブチレン基、1,2-ジメチル-シクロブチレン基、1,3-ジメチル-シクロブチレン基、2,2-ジメチル-シクロブチレン基、2,3-ジメチル-シクロブチレン基、2,4-ジメチル-シクロブチレン基、3,3-ジメチル-シクロブチレン基、1-n-プロピル-シクロプロピレン基、2-n-プロピル-シクロプロピレン基、1-i-プロピル-シクロプロピレン基、2-i-プロピル-シクロプロピレン基、1,2,2-トリメチル-シクロプロピレン基、1,2,3-トリメチル-シクロプロピレン基、2,2,3-トリメチル-シクロプロピレン基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピレン基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピレン基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピレン基及び2-エチル-3-メチル-シクロプロピレン基等が挙げられる。また、アダマンタン、ノルボルネンから誘導される2価の有機基を用いることができる。

[0012] 本発明に用いられる式(1)で表される単位構造を含むポリマーで、 T^1 はこれらの官能基を単独で用いることも、複数組み合わせ用いることもできる。

上記ポリマーは繰り返し単位構造が1種類からなる単独重合体として用いることも、繰り返し単位構造が2種類又はそれ以上である共重合体として用いることができる。

[0013] 本発明では、 $A r^1$ 及び $A r^2$ がそれぞれ式(2)で表される基である上記式(1)で表される単位構造を含むポリマーを含むことができる。

式(2)中、 R^1 は炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至4のフルオロアルキル基、ヒドロキシル基、アリル基、アリロキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシル基、第3級炭素構造を有する基、環状アルキル基、又はそれらの組み合わせを表

し、 n_1 は 0 乃至 4 の整数を表す。

式 (2) 中、 R^1 を表すアルキル基としては炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、1-メチル- n -ブチル基、2-メチル- n -ブチル基、3-メチル- n -ブチル基、1, 1-ジメチル- n -プロピル基、1, 2-ジメチル- n -プロピル基、2, 2-ジメチル- n -プロピル基、1-エチル- n -プロピル基、 n -ヘキシル基、1-メチル- n -ペンチル基、2-メチル- n -ペンチル基、3-メチル- n -ペンチル基、4-メチル- n -ペンチル基、1, 1-ジメチル- n -ブチル基、1, 2-ジメチル- n -ブチル基、1, 3-ジメチル- n -ブチル基、2, 2-ジメチル- n -ブチル基、2, 3-ジメチル- n -ブチル基、3, 3-ジメチル- n -ブチル基、1-エチル- n -ブチル基、2-エチル- n -ブチル基、1, 1, 2-トリメチル- n -プロピル基、1, 2, 2-トリメチル- n -プロピル基、1-エチル-1-メチル- n -プロピル基、1-エチル-2-メチル- n -プロピル基等が挙げられる。

フルオロアルキル基としては、炭素原子数 1 乃至 10 のフルオロアルキル基が挙げられ、また炭素原子数 1 乃至 4 のフルオロアルキル基が挙げられる。例えばフルオロメチル基、フルオロエチル基、フルオロ- n -プロピル基、フルオロイソプロピル基、フルオロ- n -ブチル基、フルオロイソブチル基、フルオロ- s -ブチル基、フルオロ- t -ブチル基等が挙げられる。これらのフルオロアルキル基としては、完全フッ素化（パーフルオロ化）や、一部フッ素化されたアルキル基を用いることができる。

アシル基としては、炭素原子数 2 乃至 10 のアシル基が挙げられ、例えば、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、 n -プロピルカルボニル基、 i -プロピルカルボニル基、シクロプロピルカルボニル基、 n -ブチルカルボニル基、 i -ブチルカルボニル基、 s -ブチルカルボニル基、 t -ブチルカルボニル基、シクロブチルカルボニル基、1-メチル-シクロプロピルカ

ルボニル基、2-メチルーシクロプロピルカルボニル基、n-ペンチルカルボニル基、1-メチルーn-ブチルカルボニル基、2-メチルーn-ブチルカルボニル基、3-メチルーn-ブチルカルボニル基、1, 1-ジメチルーn-プロピルカルボニル基、1, 2-ジメチルーn-プロピルカルボニル基、2, 2-ジメチルーn-プロピルカルボニル基、1-エチルーn-プロピルカルボニル基、シクロペンチルカルボニル基、1-メチルーシクロブチルカルボニル基、2-メチルーシクロブチルカルボニル基、3-メチルーシクロブチルカルボニル基、1, 2-ジメチルーシクロプロピルカルボニル基、2, 3-ジメチルーシクロプロピルカルボニル基、1-エチルーシクロプロピルカルボニル基、2-エチルーシクロプロピルカルボニル基、n-ヘキシルカルボニル基、1-メチルーn-ペンチルカルボニル基、2-メチルーn-ペンチルカルボニル基、3-メチルーn-ペンチルカルボニル基、4-メチルーn-ペンチルカルボニル基、1, 1-ジメチルーn-ブチルカルボニル基、1, 2-ジメチルーn-ブチルカルボニル基、1, 3-ジメチルーn-ブチルカルボニル基、2, 2-ジメチルーn-ブチルカルボニル基、2, 3-ジメチルーn-ブチルカルボニル基、3, 3-ジメチルーn-ブチルカルボニル基、1-エチルーn-ブチルカルボニル基、2-エチルーn-ブチルカルボニル基、1, 1, 2-トリメチルーn-プロピルカルボニル基等が挙げられる。

アシルオキシ基としては炭素原子数2乃至10のアシルオキシ基が挙げられ、例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、n-プロピルカルボニルオキシ基、i-プロピルカルボニルオキシ基、シクロプロピルカルボニルオキシ基、n-ブチルカルボニルオキシ基、i-ブチルカルボニルオキシ基、s-ブチルカルボニルオキシ基、t-ブチルカルボニルオキシ基、シクロブチルカルボニルオキシ基、1-メチルーシクロプロピルカルボニルオキシ基、2-メチルーシクロプロピルカルボニルオキシ基、n-ペンチルカルボニルオキシ基、1-メチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、2-メチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、3-メチルーn-ブチル

カルボニルオキシ基、1, 1-ジメチル-n-プロピルカルボニルオキシ基、1, 2-ジメチル-n-プロピルカルボニルオキシ基、2, 2-ジメチル-n-プロピルカルボニルオキシ基、1-エチル-n-プロピルカルボニルオキシ基、シクロペンチルカルボニルオキシ基、1-メチル-シクロブチルカルボニルオキシ基、2-メチル-シクロブチルカルボニルオキシ基、3-メチル-シクロブチルカルボニルオキシ基、1, 2-ジメチル-シクロプロピルカルボニルオキシ基、2, 3-ジメチル-シクロプロピルカルボニルオキシ基、1-エチル-シクロプロピルカルボニルオキシ基、2-エチル-シクロプロピルカルボニルオキシ基、n-ヘキシルカルボニルオキシ基、1-メチル-n-ペンチルカルボニルオキシ基、2-メチル-n-ペンチルカルボニルオキシ基、3-メチル-n-ペンチルカルボニルオキシ基、4-メチル-n-ペンチルカルボニルオキシ基、1, 1-ジメチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、1, 2-ジメチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、1, 3-ジメチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、2, 2-ジメチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、2, 3-ジメチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、3, 3-ジメチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、1-エチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、2-エチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

第3級炭素構造を有する基はターシャリーブチル基を好ましく用いることができる。

環状アルキル基としては、炭素原子数が3乃至30の環状アルキル基が挙げられ、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロブチル基、1, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 2-ジメチル-シクロブチル基、2, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 4-ジメチル-シクロブチル

基、3, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-i-プロピル-シクロプロピル基、2-i-プロピル-シクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基及び2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等が挙げられる。また、アダマンタン、ノルボルネンから誘導される1価の有機基を用いることができる。

[0014] 本発明に用いるポリマーは、上記 A_{r^1} 及び A_{r^2} の選択とは別に、又は上記 A_{r^1} 及び A_{r^2} の選択と共に、 T^1 が式 (3) で表される基である上記式 (1) で表される単位構造、 T^1 が式 (4) で表される基である上記式 (1) で表される単位構造、又はそれらの単位構造の組み合わせを含むポリマーを含むことができる。

即ち、 A_{r^1} 及び A_{r^2} が式 (2) で表される基である上記式 (1) で表される単位構造、 T^1 が式 (3) で表される基である上記式 (1) で表される単位構造、 T^1 が式 (4) で表される基である上記式 (1) で表される単位構造、 A_{r^1} 及び A_{r^2} が式 (2) で表される基であり且つ T^1 が式 (3) で表される基である上記式 (1) で表される単位構造、 A_{r^1} 及び A_{r^2} が式 (2) で表される基であり且つ T^1 が式 (4) で表される基である上記式 (1) で表される単位構造、又はこれらの組み合わせを含むポリマーを用いることができる。

[0015] 式 (3) 及び (4) 中、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 4 のフルオロアルキル基、ヒドロキシル基、アリル基、アリロキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシル基、第 3 級炭素構造を有する基、環状アルキル基、又はそれらの組み合わせであり、 n_2 、 n_3 及び n_4 はそれぞれ 0 乃至 4 の整数を表す。 T^2 はフルオロアルキレン基、環状アルキレン基、又はこれらの組み合わせを表す。

炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 4 のフルオロアルキル基、第 3 級炭素構造を有する基、環状アルキル基、アシル基、及びアシルオキシ基は上述の例示を用いることができる。

フルオロアルキレン基及び環状アルキレン基は上述の例示を用いることができ、これらを単独で用いることも、組み合わせて用いることもできる。

式 (3) では R^2 が少なくとも第 3 級炭素構造を有する基を含み、 n_2 が 1 乃至 4 の整数である単位構造を用いることができる。

[0016] 本発明は式 (1) で表される単位構造に加え、更に式 (5) で表される単位構造を含む共重合体を用いることができる。式 (5) 中、 X はスルホニル基又はカルボニル基を表し、 Ar^3 及び Ar^4 はそれぞれ炭素原子数 6 乃至 30 のアリーレン基を表し、 T^3 はアルキレン基、スルホニル基、カルボニル基、炭素原子数 6 乃至 30 のアリーレン基、又はこれらの組み合わせを表す。これらのアリーレン基、アルキレン基は上述の例示を用いることができる。

式 (5) においてアリーレン基としては、置換若しくは非置換のフェニレン基、ナフチレン基、又はアントリレン基を用いることができる。

式 (5) において、上記アルキレン基としては炭素原子数 1 乃至 10 のアルキレン基が挙げられ、これらのアルキレン基は例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、プロパン-2, 2-ジイル基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*s*-ブチレン基、*t*-ブチレン基等が挙げられる。中でもプロパン-2, 2-ジイル基等の炭素原子数 1 乃至 4 のアルキレン基が挙げられる。

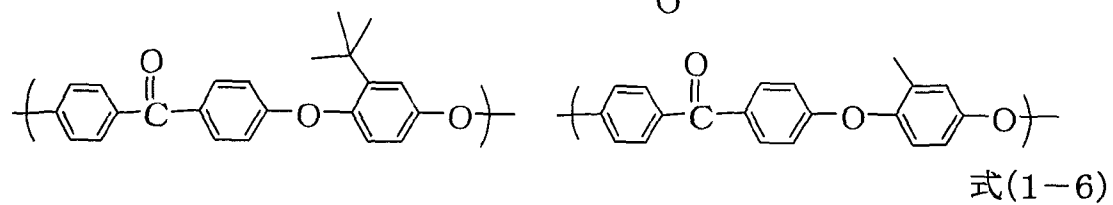
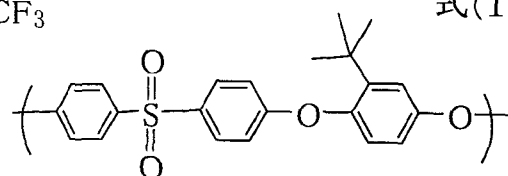
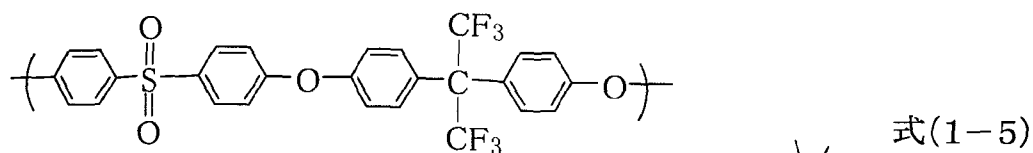
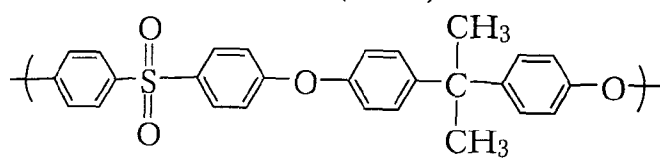
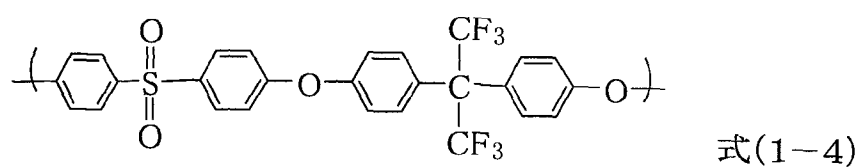
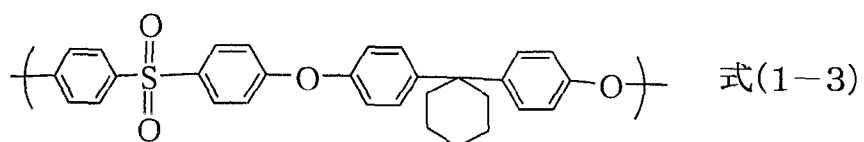
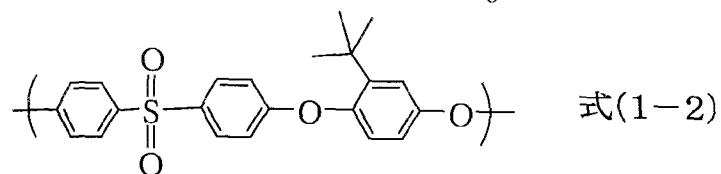
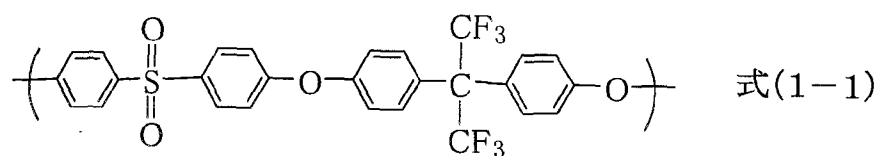
式 (5) において T^3 としては式 (6) で表される基を用いることができる。式 (6) 中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 4 のフルオロアルキル基、ヒドロキシ基、アリル基、アリロキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、第 3 級炭素構造を有する基、環状アルキル基、又はそれらの組み合わせで表され、 n_5 及び n_6 はそれぞれ 0 乃至 4 の整数を表す。 T^4 はアルキレン基、スルホニル基、カルボニル基、炭素原子数 6 乃至 30 のアリ

ーレン基、又はこれらの組み合わせを表す。上記アルキル基、炭素原子数 1 乃至 4 のフルオロアルキル基、アシル基、アシルオキシ基、第 3 級炭素構造を有する基、環状アルキル基、アルキレン基、及びアリーレン基としては上述の例示を用いることができる。

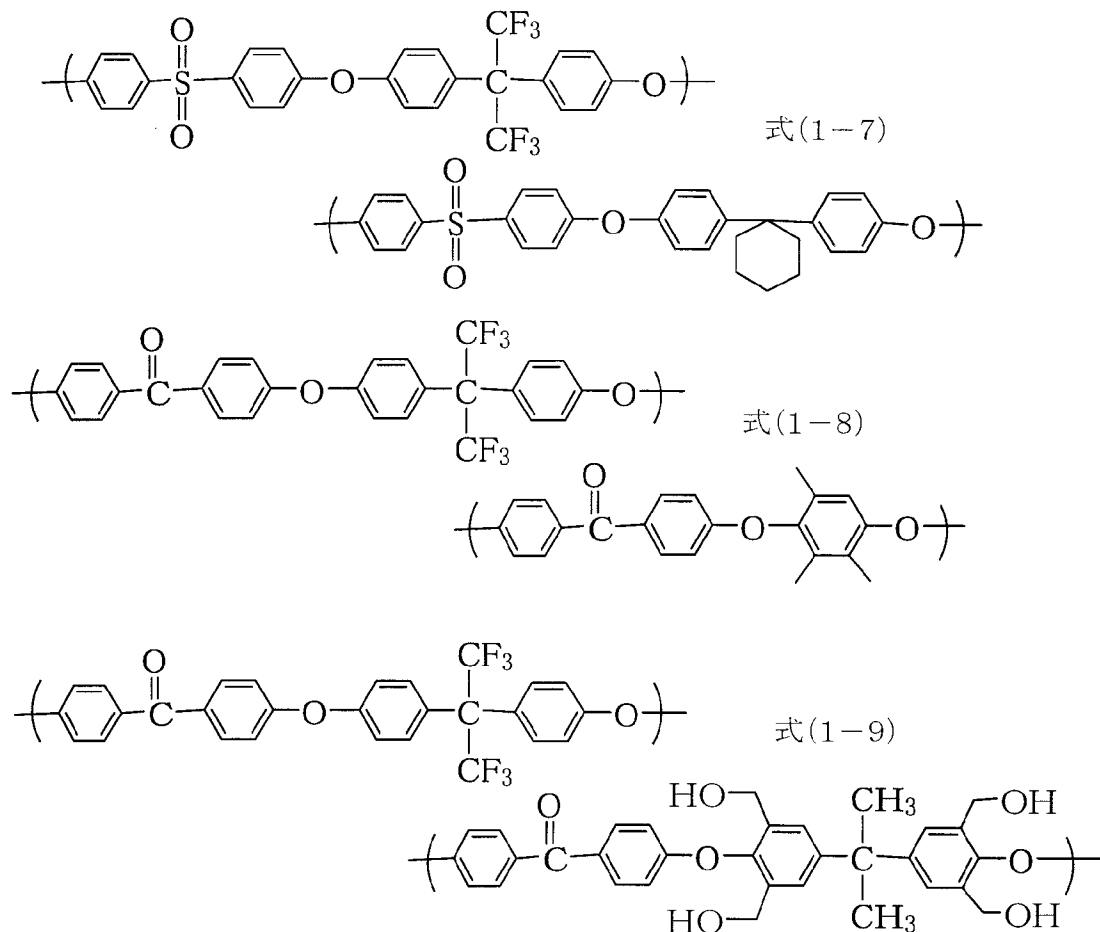
本発明において第 3 級炭素構造を有する基は、第 3 級炭素構造を有する官能基である。この官能基が炭素原子上の水素原子と置換して第 4 級炭素を生じる。この第 3 級炭素構造の第 3 級炭素原子に結合している有機基は、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基や、フェニル基等のアリール基が例示され、中でもメチル基が好ましく用いられる。3 つのメチル基を有するターシャリーブチル基は第 3 級炭素構造を有する基として好ましく用いることができる。

[0017] 本発明に用いられる式 (1) で表される単位構造は以下に例示することができる。

[化6]

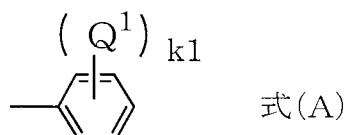


[化7]



[0018] 式(1)で表される単位構造を含む上記ポリマーは末端がヒドロキシル基やハロゲン基であるか、又はそのヒドロキシル基の水素原子やハロゲン基をフェニル基などで置換してキャッピングしたものでも良い。このキャッピング基としては下記式(A)で表される。

[化8]



上記式(A)中、 Q^1 は上述のアルキル基や、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)が置換された上述のアルキル基を表し、 k_1 は0乃至5の整数である。

[0019] 本発明には、架橋剤を用いてもよい。その架橋剤に特に制限は無いがポリ

マーの官能基と反応可能な置換基を2つ以上、例えば2乃至6個、又は2乃至4個有する架橋剤が好ましい。固形分中に占める架橋剤の割合は、0乃至50質量%、好ましくは5乃至40質量%とすることが可能である。

[0020] 本発明に用いられる架橋剤としては、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基で置換された窒素原子を有する含窒素化合物が挙げられる。例えば、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ブトキシメチル基、及びヘキシルオキシメチル基等の基で置換された窒素原子を有する含窒素化合物である。また、エポキシ基含有化合物、エポキシ基含有ポリマー、アリル基含有化合物、アリル基含有ポリマー、イソシアネート基含有化合物、イソシアネート基含有ポリマーを架橋剤として用いることができる。

[0021] 含窒素化合物としては具体的には、ヘキサメトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、1, 3, 4, 6-テトラキス(ブトキシメチル)グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス(ヒドロキシメチル)グリコールウリル、1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス(ブトキシメチル)尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス(メトキシメチル)尿素、1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)-4, 5-ジヒドロキシー-2-イミダゾリノン及び1, 3-ビス(メトキシメチル)-4, 5-ジメトキシ-2-イミダゾリノン等の含窒素化合物が挙げられる。

架橋剤としては、また、三井サイテック(株)製メトキシメチルタイプメラミン化合物(商品名サイメル300、サイメル301、サイメル303、サイメル350)、ブトキシメチルタイプメラミン化合物(商品名マイコート506、マイコート508)、グリコールウリル化合物(商品名サイメル1170、パウダーリンク1174)、メチル化尿素樹脂(商品名UFR65)、ブチル化尿素樹脂(商品名UFR300、U-VAN10S60、U-VAN10R、U-VAN11HV)、大日本インキ化学工業(株)製尿素/ホルムアルデヒド系樹脂(高縮合型、商品名ベッカミンJ-300S、ベッカミンP-955、ベッカミンN)等の市販されている化合物を挙げることができる。

また、架橋剤としては、アミノ基の水素原子がヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基で置換された前記のようなメラミン化合物、尿素化合物、グリコールウリル化合物及びベンゾグアナミン化合物を縮合させて得られる化合物であってもよい。例えば、米国特許 6 3 2 3 3 1 0 号に記載されている、メラミン化合物（商品名サイメル 3 0 3）とベンゾグアナミン化合物（商品名サイメル 1 1 2 3）から製造される高分子量の化合物を架橋性化合物として使用することができる。

また、架橋剤としては、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド及びN-ブトキシメチルメタクリルアミド等のヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基で置換されたアクリルアミド化合物又はメタクリルアミド化合物を使用して製造されるポリマー化合物を用いることができる。そのようなポリマー化合物としては、例えば、ポリ（N-ブトキシメチルアクリルアミド）、N-ブトキシメチルアクリルアミドとスチレンの共重合体、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミドとメチルメタクリレートの共重合体、N-エトキシメチルメタクリルアミドとベンジルメタクリレートの共重合体、及びN-ブトキシメチルアクリルアミドとベンジルメタクリレートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの共重合体等を挙げることができる。

[0022] エポキシ基を含有する架橋剤としては例えば1個乃至6個、また2個乃至4個のエポキシ環を有する化合物を使用することができる。エポキシ環を有する化合物としては、例えば、ジオール化合物、トリオール化合物、ジカルボン酸化合物及びトリカルボン酸化合物等の2個以上の水酸基又はカルボキシル基を有する化合物と、エピクロルヒドリン等のグリシジル化合物から製造することができる、2個以上のグリシジルエーテル構造又はグリシジリエステル構造を有する化合物を挙げることができる。例えば1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 2-エポキシ-4-（エポキシエチル）シクロヘキサン、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、2, 6-ジグリシジルフエニルグリシジルエー

テル、1, 1, 3-トリス [p-(2, 3-エポキシプロポキシ) フェニル]
] プロパン、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、
4, 4'-メチレンビス (N, N-ジグリシジルアニリン)、3, 4-エポ
キシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレ
ート、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリグリシジル-p
-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリ
シジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノ
メチルシクロヘキサン、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、ビス
フェノール-S-ジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリ
シジルエーテルレゾルシノールジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジ
ルエステル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレ
ングリコールジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノール-A-ジ
グリシジルエーテル、ビスフェノールヘキサフルオロアセトンジグリシジ
ルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、トリス-(2, 3
-エポキシプロピル) イソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシア
ヌレート、ジグリセロールポリジグリシジルエーテル、ペンタエリスリト
ールポリグリシジルエーテル、1, 4-ビス (2, 3-エポキシプロポキシパ
ーフルオロイソプロピル) シクロヘキサン、ソルビトールポリグリシジ
ルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジ
グリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリ
エチレングリコールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、
p-ターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシ
ジルエーテル、o-フタル酸ジグリシジルエーテル、ジブロモフェニルグリ
シジルエーテル、1, 2, 7, 8-ジエポキシオクタン、1, 6-ジメチロ
ールパーフルオロヘキサンジグリシジルエーテル、4, 4'-ビス (2, 3
-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル) ジフェニルエーテル、2
-, 2-ビス (4-グリシジルオキシフェニル) プロパン、3, 4-エポキシ
シクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレ

ート、3,4-エポキシシクロヘキシルオキシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-3',4'-エポキシ-1,3-ジオキサン-5-スピロシクロヘキサン、1,2-エチレンジオキシービス(3,4-エポキシシクロヘキシルメタン)、4',5'-エポキシ-2'-メチルシクロヘキシルメチル-4,5-エポキシ-2'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレングリコール-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、及びビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル等を挙げることができる。

架橋剤は、1種の化合物のみを使用することができ、また、2種以上の化合物を組み合わせて用いることもできる。

[0023] 本発明の接着剤組成物は架橋触媒を含むことができる。架橋触媒を使用することにより、架橋性化合物の反応が促進される。

架橋触媒としては、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸、サリチル酸、カンファースルホン酸、スルホサリチル酸、クエン酸、安息香酸、及びヒドロキシ安息香酸等の酸化合物が使用できる。

架橋触媒としては、芳香族スルホン酸化合物が使用できる。芳香族スルホン酸化合物の具体例としては、p-トルエンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸、スルホサリチル酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、及びピリジニウム-1-ナフタレンスルホン酸等を挙げることができる。

[0024] エポキシ基を有する架橋剤を用いる場合は、架橋触媒としてフェノール樹脂、アミン類、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、ポリメルカプタン、酸無水物等を使用できる。

フェノール樹脂としては、例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が挙げられる。

アミン類としては、例えばピペリジン、N，N－ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、2，4，6－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルジメチルアミン、2－（ジメチルアミノメチル）フェノール、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N－アミノエチルピペラジン、ジ（1－メチルー2－アミノシクロヘキシル）メタン、メンセンジアミン、イソフオロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、1，3－ジアミノメチルシクロヘキサン、キシレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。これらの中でジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N－アミノエチルピペラジン、ジ（1－メチルー2－アミノシクロヘキシル）メタン、メンセンジアミン、イソフオロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン等は好ましく用いることができる。

ポリアミド樹脂としては、ダイマー酸とポリアミンの縮合により生成するもので、分子中に一級アミンと二級アミンを有するポリアミドアミンが挙げられる。

イミダゾール類としては、2－メチルイミダゾール、2－エチルー4－メチルイミダゾール、1－シアノエチルー2－ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、エポキシイミダゾールアダクト等が挙げられる。

ポリメルカプタンとしては、例えばポリプロピレングリコール鎖の末端にメルカプタン基が存在するものや、ポリエチレングリコール鎖の末端にメルカプタン基が存在するものが挙げられる。

酸無水物としては一分子中に複数のカルボキシル基を有する化合物の無水物が好ましい。これらの酸無水物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメリテート、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル

酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルブテニルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、クロレンド酸無水物等が挙げられる。

また、その他の架橋触媒として、トリフェニルホスフィンやトリブチルホスフィンなどの有機リン化合物、エチルトリフェニルホスフォニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムジチオリン酸ジエチル等の第4級ホスフォニウム塩、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデカン-7-エン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデカン-7-エンとオクチル酸の塩、オクチル酸亜鉛、テトラブチルアンモニウムブロミド等の第4級アンモニウム塩が挙げられる。

[0025] アリル基を有する架橋剤を用いる場合には、硬化触媒として例えばラジカル重合開始剤及びカチオン重合開始剤を使用することができる。

ラジカル重合開始剤としては、例えばイミダゾール化合物、ジアゾ化合物、ビスイミダゾール化合物、N-アリールグリシン化合物、有機アジド化合物、チタノセン化合物、アルミナート化合物、有機過酸化物、N-アルコキシピリジニウム塩化合物、及びチオキサントン化合物等が挙げられる。

有機アジド化合物としては、p-アジドベンズアルデヒド、p-アジドアセトフェノン、p-アジド安息香酸、p-アジドベンザルアセトフェノン、4, 4'-ジアジドカルコン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルフィド、及び2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン等を挙げることができる。

ジアゾ化合物としては、1-ジアゾ-2, 5-ジエトキシ-4-p-トリルメルカプトベンゼンボロフルオリド、1-ジアゾ-4-N, N-ジメチルアミノベンゼンクロリド、及び1-ジアゾ-4-N, N-ジエチルアミノベンゼンボロフルオリド等を挙げることができる。

ビスイミダゾール化合物としては、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル

)-4, 5, 4', 5'-テトラキス(3, 4, 5-トリメトキシフェニル)
)1, 2'-ビスイミダゾール、及び2, 2'-ビス(4-クロロフェニル)
)4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビスイミダゾール等を
 挙げることができる。

チタノセン化合物としては、ジシクロペンタジエニル-チタン-ジクロリ
 ド、ジシクロペンタジエニル-チタン-ビスフェニル、ジシクロペンタジエ
 ニル-チタン-ビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)、ジ
 シクロペンタジエニル-チタン-ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフ
 ェニル)、ジシクロペンタジエニル-チタン-ビス(2, 4, 6-トリフル
 オロフェニル)、ジシクロペンタジエニル-チタン-ビス(2, 6-ジフル
 オロフェニル)、ジシクロペンタジエニル-チタン-ビス(2, 4-ジフル
 オロフェニル)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)-チタン-ビス(2
 , 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)、ビス(メチルシクロペンタ
 ジエニル)-チタン-ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)、
 ビス(メチルシクロペンタジエニル)-チタン-ビス(2, 6-ジフルオロ
 フェニル)、及びジシクロペンタジエニル-チタン-ビス(2, 6-ジフル
 オロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)等を挙げることがで
 きる。

ラジカル重合開始剤としては、また、1, 3-ジ(tert-ブチルジオ
 キシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス(tert-
 ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3-フェニル-5-イ
 ソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、2, 2-ジメトキシ
 -1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシーシクロヘキシル
 -フェニル-ケトン、及び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)-ブタノン等を挙げることができる。

[0026] カチオン重合開始剤としては、スルホン酸エステル、スルホンイミド化合
 物、ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジアルキル-4-ヒドロキシスルホ
 ニウム塩、アリールスルホン酸-p-ニトロベンジルエステル、シラノール

ーアルミニウム錯体、(η 6-ベンゼン) (η 5-シクロペンタジエニル) 鉄 (I I) 等が挙げられる。

スルホンイミド化合物としては、例えば、N-(トリフルオロメタンスルホンイルオキシ) スクシンイミド、N-(ノナフルオローノルマルブタンスルホンイルオキシ) スクシンイミド、N-(カンファースルホンイルオキシ) スクシンイミド及びN-(トリフルオロメタンスルホンイルオキシ) ナフタルイミド等が挙げられる。

ジスルホンルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス(トリフルオロメチルスルホンイル) ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホンイル) ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホンイル) ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホンイル) ジアゾメタン、ビス(2, 4-ジメチルベンゼンスルホンイル) ジアゾメタン、及びメチルスルホニル-p-トルエンスルホンルジアゾメタン等が挙げられる。

カチオン重合開始剤としては、また、2-メチル-1-(4-メチルチオフエニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オンを挙げることができる。

また、芳香族ヨードニウム塩化合物、芳香族スルホニウム塩化合物、芳香族ジアゾニウム塩化合物、芳香族ホスホニウム塩化合物、トリアジン化合物及び鉄アレーン錯体化合物等は、ラジカル重合開始剤としても、カチオン重合開始剤としても用いることができる。

芳香族ヨードニウム塩化合物としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオローノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオローノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムカンファースルホネート及びビス(4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。

芳香族スルホニウム塩化合物としては、例えば、トリフェニルスルホニウ

ムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート及びトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。

架橋触媒は、1種のみを使用することができ、また、2種以上を組み合わせ用いることもできる。

[0027] 架橋触媒はポリマーに対して0乃至10質量部、又は0.01乃至10質量部、又は0.05乃至8質量部、又は0.1乃至5質量部、又は0.3乃至3質量部、又は0.5乃至1質量部で使用することができる。

[0028] また、本発明に用いられる被接着物としては例えば、シリコン基板、ガラス基板、樹脂基板、及びセラミック基板を例示することができる。これら基板は本発明の積層体の支持体として使用することができる。

[0029] 本発明に用いられる被接着物としては例えば、シリコン、酸化シリコン、ガラス、窒化シリコンなどの無機材料、アルミニウム、銅などの金属材料、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ポリメタクリル酸樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂などの樹脂材料等が挙げられる。

[0030] 接着剤組成物は、スピン塗布するために有機溶剤を用いて溶解させることができる。ポリマーが有機溶剤に溶解し、その溶液粘度が0.001乃至5000 Pa・sの粘度を示す範囲で、そのポリマー溶液をスピンコート性を示す塗布液とすることができる。

上記有機溶剤としては、その他半導体工程で使用できる溶媒であれば特に限定はないが、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフ

エニルエーテル等の多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサン等の環式エーテル類；並びに乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類を用いることが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0031] 本実施の形態に係る接着剤組成物には、本発明における本質的な特性を損なわない範囲で、さらに、混和性のある添加剤、例えば接着剤の性能を改良するための付加的樹脂、粘着付与剤、可塑剤、接着助剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加することができる。

接着剤の性能を改良するための付加的樹脂（ポリマー）としては、ポリエステル、ポリスチレン、ポリイミド、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリビニルエーテル、フェノールノボラック、ナフトールノボラック、ポリエーテル、ポリアミド、及びポリカーボネート等の付加重合ポリマー又は縮重合ポリマーを使用することができる。ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、トリアジン環、キノリン環、及びキノキサリン環等の芳香環構造を有するポリマーが好ましく使用される。

そのような付加的樹脂（ポリマー）としては、例えば、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、スチレン、ヒドロキシスチレン、ベンジルビニルエーテル、及びN-フェニルマレイミド等の付加重合性モノマーをその構造単位として含む付加重合ポリマーや、フェノールノボラック、及びナフトールノボラック等の縮重合ポリマーが挙げられる。

また、付加的樹脂（ポリマー）としては芳香環構造を有さないポリマーを使用することができる。そのようなポリマーとしては、例えば、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、アクリロニトリル、マレイミド、N-アルキルマレイミド、及びマレイン酸無水物等の芳香環構造を有さない付加重合性モノマーのみをその構

造単位として含む付加重合ポリマーが挙げられる。

付加的樹脂（ポリマー）として付加重合ポリマーが使用される場合、そのポリマーは単独重合体でもよく共重合体であってもよい。付加重合系ポリマーの製造には付加重合性モノマーが使用される。そのような付加重合性モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、マレイミド化合物、マレイン酸無水物、及びアクリロニトリル等が挙げられる。

アクリル酸エステル化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ノルマルヘキシルアクリレート、イソプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 2-トリクロロエチルアクリレート、2-ブromoエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、5-アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、及びグリシジルアクリレート等が挙げられる。

メタクリル酸エステル化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ノルマルヘキシルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 2-トリクロロエチルメタクリレート、2-ブromoエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタ

クリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、5-メタクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、及びブromoフェニルメタクリレート等が挙げられる。

アクリルアミド化合物としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、及びN-アントリルアクリルアミド等が挙げられる。

メタクリルアミド化合物としては、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、及びN-アントリルアクリルアミド等が挙げられる。

ビニル化合物としては、ビニルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニル酢酸、ビニルトリメトキシシラン、2-クロロエチルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、ビニルナフタレン、及びビニルアントラセン等が挙げられる。

スチレン化合物としては、スチレン、ヒドロキシスチレン、クロロスチレン、ブromosチレン、メトキシスチレン、シアノスチレン、及びアセチルスチレン等が挙げられる。

マレイミド化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、及びN-ヒドロキシエチルマレイミド等が挙げられる。

[0032] 本発明の接着剤組成物に使用される付加的樹脂（ポリマー）の分子量としては、重量平均分子量として、例えば、1000乃至1000000であり、又は3000乃至300000であり、また、例えば5000乃至200000であり、又は10000乃至100000である。

本発明の接着剤組成物に付加的樹脂（ポリマー）が含まれる場合、その含有量としては、固形分中で例えば０乃至４０質量％であり、又は０乃至２０質量％であり、又は１乃至１９質量％である。

[0033] 粘着付与剤は、接着層の弾性率、粘性制御、表面状態制御のために添加さ

れる。かかる粘着付与剤の種類は、接着層の粘性を考慮して定めることが好ましいが、具体的に、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族・芳香族共重合系石油樹脂、脂環族系水添石油樹脂、アルキルフェニール樹脂、キシレン樹脂、クマロンテンテン樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェニール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水素化テルペン樹脂、ロジン系樹脂、水添ロジン系樹脂、不均化ロジン系樹脂、二量化ロジン系樹脂、エステル化ロジン系樹脂等の１種単独又は２種以上の組み合わせが挙げられる。粘着付与剤は接着剤組成物の主成分であるポリエーテル１００重量部に対して０乃至１００重量部の割合で含有することができる。

したがって、かかる粘着付与剤の添加量を０乃至１００重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、０乃至５０重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

[0034] また、本発明は、少なくとも２つの被接着物と、これら被接着物間に設けられた本発明の接着剤組成物から形成した接着層とを含む積層体に関する。本発明は、第１の被接着物上に本発明の接着剤組成物をスピンコートで塗布し５０乃至３００℃で焼成し接着層を形成する工程、形成された接着層を介して第２の被接着物を第１の被接着物に接着する工程を含む方法によって、被接着物の積層体を得ることができる。さらに、積層体の被接着層を加工する工程を含むことができる。

また、さらに第２の被接着物上に接着層を形成する工程、形成された接着層を介して第３の被接着物を第２の被接着物に接着する工程、及び必要に応じて接着により得られた被接着層を加工する工程を繰り返して、複数の被接着物及びその間に形成された接着層からなる積層体を形成することもできる。

本発明では、半導体ウェハーにスピンコートで塗布した接着剤の厚さが0.1 μm 以上200 μm 以下とすることができる。厚さが0.1 μm より薄すぎると表面の凹凸を追従できず接着時にボイドが入る可能性があり、200 μm より厚すぎると接着層にクラックが生じる可能性がある。より好ましくは接着層の厚さは1 μm 乃至50 μm である。

実施例

[0035] 以下に本発明に係る接着剤組成物の特性を確認した実施例について説明する。

ただし本発明はこの実施例に限定されるものではない。

以下に記載する合成例で得られた高分子化合物のGPC分析は、下記の装置を用い、下記の測定条件に従いなされた。

装置：一体型高速GPCシステム HLC-8220GPC 東ソー株式会社製

カラム：KF-G、KF804L

カラム温度：40℃

溶媒：THF

流量：1.0 mL/分

標準試料：ポリスチレン

ディテクター：R1

[0036] 合成例1

攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽を備えているフラスコに4,4'-ジクロロジフェニルスルホン20.10 g、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン24.77 g、炭酸カリウム29.02 g、N-メチル-2-ピロリジノン369.50 gを入れた。その後フラスコ内を窒素置換した後、160℃まで加熱し20 h反応させた。合成された芳香族ポリエーテルエーテルスルホンを室温まで冷却させた後、ろ過してろ液を回収し、N-メチル-2-ピロリジノンと1 mol/l塩酸の体積比が90:10の混合液30 mlと混合させた。その後この混合溶液をメタノー

ルに投入し再沈精製を行った。

その後得られた沈殿をメタノールと水にて洗浄し、85℃で1日真空乾燥させ本発明で用いられる芳香族ポリエーテルエーテルスルホン（式（1-1）に相当）を得た。得られた芳香族ポリエーテルのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は18600であった。

[0037] 合成例2

攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽を備えているフラスコに4,4'-ジクロロジフェニルスルホン68.20g、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン84.06g、炭酸カリウム103.68g、N-メチル-2-ピロリジノン456.98gを入れた。その後フラスコ内を窒素置換した後、160℃まで加熱し20h反応させた。その後キャッピング剤として4-フルオロベンゼントリフルオリド32.83gをN-メチル-2-ピロリジノン160.48gに溶解させたサンプルを滴下し、さらに20h攪拌させた。合成された芳香族ポリエーテルエーテルスルホンを室温まで冷却させた後、ろ過してろ液を回収し、N-メチル-2-ピロリジノンと2mol/l塩酸の体積比が90:10の混合液100mlと混合させた。その後この混合溶液をメタノールに投入し再沈精製を行った。

その後得られた沈殿をメタノールと水にて洗浄し、85℃で1日真空乾燥させ本発明で用いられる芳香族ポリエーテルを置換基でキャッピングしたものを得た。得られた芳香族ポリエーテルエーテルスルホン（式（1-1）に相当）のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は17000であった。

[0038] 合成例3

攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽を備えているフラスコに4,4'-ジクロロジフェニルスルホン16.37g、tert-ブチルヒドロキノン9.97g、炭酸カリウム24.90g、N-メチル-2-ピロリジノン79.04gを入れた。その後フラスコ内を窒素置換した後、160℃まで加熱し20h反応させた。その後キャッピング剤として4-フルオロベンゼン

トリフルオリド 7.90 g を N-メチル-2-ピロリジノン 28.94 g に溶解させたサンプルを滴下し、さらに 20 h 攪拌させた。合成された芳香族ポリエーテルエーテルスルホン室温まで冷却させた後、ろ過してろ液を回収し、N-メチル-2-ピロリジノンと 2 mol/l 塩酸の体積比が 90 : 10 の混合液 30 ml と混合させた。その後この混合溶液をメタノールに投入し再沈精製を行った。

その後得られた沈殿をメタノールと水にて洗浄し、85℃で1日真空乾燥させ本発明で用いられる芳香族ポリエーテルを置換基でキャッピングしたものを得た。得られた芳香族ポリエーテルエーテルスルホン（式（1-2）に相当）のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は14800であった。

[0039] 合成例 4

攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽を備えているフラスコに 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン 13.64 g、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン 13.42 g、炭酸カリウム 20.78 g、N-メチル-2-ピロリジノン 81.23 g を入れた。その後フラスコ内を窒素置換した後、160℃まで加熱し20h反応させた。その後4-フルオロベンゼントリフルオリド 6.55 g を N-メチル-2-ピロリジノン 28.75 g に溶解させたサンプルを滴下し、さらに 20 h 攪拌させた。合成された芳香族ポリエーテルエーテルスルホン室温まで冷却させた後、ろ過してろ液を回収し、N-メチル-2-ピロリジノンと 2 mol/l 塩酸の体積比が 90 : 10 の混合液 30 ml と混合させた。その後この混合溶液をメタノールに投入し再沈精製を行った。

その後得られた沈殿をメタノールと水にて洗浄し、85℃で1日真空乾燥させ本発明で用いられる芳香族ポリエーテルを（置換基でキャッピングしたものを得た。得られた芳香族ポリエーテルエーテルスルホン（式（1-3）に相当）のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は14600であった。

[0040] 合成例5

攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽を備えているフラスコに4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン13.64 g、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン8.41 g、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン5.71 g、炭酸カリウム34.56 g、N-メチル-2-ピロリジノン83.44 gを入れた。その後フラスコ内を窒素置換した後、160℃まで加熱し20 h反応させた。その後4-フルオロベンゼントリフルオリド6.56 gをN-メチル-2-ピロリジノン29.56 gに溶解させたサンプルを滴下し、さらに20 h攪拌させた。合成された芳香族ポリエーテルエーテルスルホンを室温まで冷却させた後、ろ過してろ液を回収し、N-メチル-2-ピロリジノンと2 mol/l塩酸の体積比が90:10の混合液30 mlと混合させた。その後この混合溶液をメタノールに投入し再沈精製を行った。

その後得られた沈殿をメタノールと水にて洗浄し、85℃で1日真空乾燥させ本発明で用いられる芳香族ポリエーテルを置換基でキャッピングしたものを得た。得られた芳香族ポリエーテルエーテルスルホン(式(1-4)に相当)のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量17700であった。

[0041] 合成例6

攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽を備えているフラスコに4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン13.64 g、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン8.41 g、tert-ブチルヒドロキノン4.16 g、炭酸カリウム34.55 g、N-メチル-2-ピロリジノン78.95 gを入れた。その後フラスコ内を窒素置換した後、160℃まで加熱し20 h反応させた。その後4-フルオロベンゼントリフルオリド6.56 gをN-メチル-2-ピロリジノン28.06 gに溶解させたサンプルを滴下し、さらに20 h攪拌させた。合成された芳香族ポリエーテルエーテルスルホンを室温まで冷却させた後、ろ過してろ液を回収し、N-メチル

ー２ーピロリジノンと２ｍｏｌ／ｌ塩酸の体積比が９０：１０の混合液３０ｍｌと混合させた。その後この混合溶液をメタノールに投入し再沈精製を行った。

その後得られた沈殿をメタノールと水にて洗浄し、８５℃で１日真空乾燥させ本発明で用いられる芳香族ポリエーテルを置換基でキャッピングしたものを得た。得られた芳香族ポリエーテルエーテルスルホン（式（１－５）に相当）のＧＰＣ分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量１７３００であった。

[0042] 合成例 7

攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽を備えているフラスコに４，４’－ジフルオロベンゾフェノン９４．２６ｇ、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキノン４４．８８ｇ、メチルヒドロキノン３３．５２ｇ、炭酸カリウム８２．１０ｇ、Ｎ－メチルー２ーピロリジノン７６４．２７ｇを入れた。その後フラスコ内を窒素置換した後、１４０℃まで加熱し２０ｈ反応させた。合成された芳香族ポリエーテルエーテルケトン室温まで冷却させた後、ろ過してろ液を回収し、Ｎ－メチルー２ーピロリジノンと２ｍｏｌ／ｌ塩酸の体積比が９０：１０の混合液３０ｍｌと混合させた。その後この混合溶液をメタノールに投入し再沈精製を行った。

その後得られた沈殿をメタノールと水にて洗浄し、８５℃で１日真空乾燥させ本発明で用いられる芳香族ポリエーテルを置換基でキャッピングしたものを得た。得られた芳香族ポリエーテルエーテルケトン（式（１－６）に相当）のＧＰＣ分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量１５２００であった。

[0043] 合成例 8

攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽を備えているフラスコに４，４’－ジクロロジフェニルスルホン１４．０７ｇ、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン８．４０ｇ、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン６．７１ｇ、炭酸カリウム２０．７５ｇ、Ｎ－

メチルー 2-ピロリジノン 87.68 g を入れた。その後フラスコ内を窒素置換した後、160℃まで加熱し20 h 反応させた。合成された芳香族ポリエーテルエーテルスルホン室温まで冷却させた後、ろ過してろ液を回収し、N-メチルー 2-ピロリジノンと 2 mol/L 塩酸の体積比が 90 : 10 の混合液 30 ml と混合させた。その後混合溶液をメタノールに投入し再沈精製を行った。

その後得られた沈殿をメタノールと水にて洗浄し、85℃で1日真空乾燥させ本発明で用いられる芳香族ポリエーテルエーテルスルホン（式（1-7）に相当）を得た。得られた芳香族ポリエーテルのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 43000 であった。

[0044] 合成例 9

攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽を備えているフラスコに 4,4'-ジフルオロベンゾフェノン 74.19 g、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン 94.14 g、トリメチルヒドロキノン 18.26 g、炭酸カリウム 60.81 g、N-メチルー 2-ピロリジノン 742.22 g を入れた。その後フラスコ内を窒素置換した後、140℃まで加熱し20 h 反応させた。合成された芳香族ポリエーテルエーテルケトン室温まで冷却させた後、ろ過してろ液を回収し、N-メチルー 2-ピロリジノンと 2 mol/L 塩酸の体積比が 90 : 10 の混合液 30 ml と混合させた。その後この混合溶液をメタノールに投入し再沈精製を行った。

その後得られた沈殿をメタノールと水にて洗浄し、85℃で1日真空乾燥させ本発明で用いられる芳香族ポリエーテルエーテルケトン（式（1-8）に相当）を得た。得られた芳香族ポリエーテルのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 24700 であった。

[0045] 合成例 10

攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽を備えているフラスコに 4,4'-ジフルオロベンゾフェノン 40.42 g、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン 73.97 g、2,2-ビス（4-ヒドロキ

シー３、５－ジヒドロキシメチルフェニル）プロパン４、０３ｇ、炭酸カリウム３２、０１ｇ、Ｎ－メチル－２－ピロリジン７５２、１６ｇを入れた。その後フラスコ内を窒素置換した後、１４０℃まで加熱し２０ｈ反応させた。合成された芳香族ポリエーテルエーテルケトン室を室温まで冷却させた後、ろ過してろ液を回収し、Ｎ－メチル－２－ピロリジンと２ｍｏｌ／１塩酸の体積比が９０：１０の混合液３０ｍｌと混合させた。その後の混合液をメタノールに投入し再沈精製を行った。

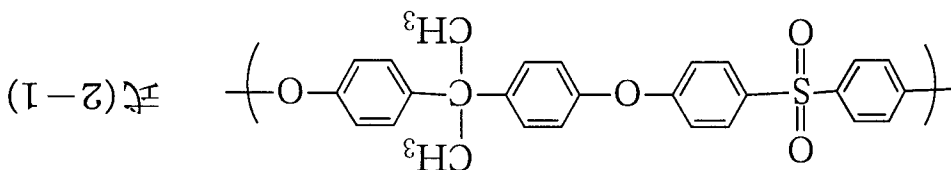
その後得られた沈殿をメタノールと水にて洗浄し、８５℃で１日真空乾燥させ本発明で用いられる芳香族ポリエーテルエーテルケトン（式（１－９）に相当）を得た。得られた芳香族ポリエーテルのＧＰＣ分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量１９０００であった。

[0046] 比較合成例１

攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽を備えているフラスコに４、４’－ジクロジフェニル－スルホン１５、００ｇ、２、２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン１２、５６ｇ、炭酸カリウム８、３７ｇ、Ｎ－メチル－２－ピロリジン８２、６１ｇを入れ、その後フラスコ内を窒素置換した後、１６０℃まで加熱し２０ｈ反応させた。合成された芳香族ポリエーテルエーテルスルホンを室温まで冷却させた後、ろ過してろ液を回収し、Ｎ－メチル－２－ピロリジンと２ｍｏｌ／１塩酸の体積比が９０：１０の混合液３０ｍｌと混合させた。その後の混合液をメタノールに投入し再沈精製を行った。

その後得られた沈殿をメタノールと水にて洗浄し、８５℃で１日真空乾燥させ比較例１で用いられる芳香族ポリエーテルスルホン（式（２－１）に相当）を得た。得られた芳香族ポリエーテルのＧＰＣ分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量で１６７００であった。

[化9]



[0047] 比較合成例 2

市販品で合成されたアクリル樹脂であるポリメタクリル酸メチル (和光純薬工業株式会社製) を準備した。

[0048] (溶媒溶解性評価)

合成例 1 乃至 10 及び比較合成例 1 より得られた芳香族ポリエーテル及び比較合成例 2 のアクリル樹脂 5 質量部に対して、それぞれ溶剤として (1) プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、(2) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、(3) 乳酸エチル (EL)、(4) シクロヘキサノール (CY)、(5) N-メチル-2-ピロリジノール (NMP)、(6) ジメチルアセトアミド (DMAC)、(7) 4-メチル-2-ペンタノール (MBK)、(8) 5-メチル-2-ヘキサノール (MAK)、(9) アセト酢酸エチル (EAA)、(10) ガンマブチロラクトン (GBL)、(11) シクロペンタノール (CP) を 95 質量部の割合で加えて溶解性を評価した。

結果を表 1 に示す。○は溶解、△は微溶、×は不溶を示す。

[0049]

[表1]

表1

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
合成例1	△	○	△	○	○	○	△	△	○	○	○
合成例2	△	○	△	○	○	○	△	△	○	○	○
合成例3	△	○	△	○	○	○	△	△	○	○	○
合成例4	×	×	×	○	○	○	×	×	×	△	○
合成例5	×	○	×	○	○	○	△	△	○	○	○
合成例6	△	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○
合成例7	×	×	×	○	○	○	×	×	×	×	○
合成例8	×	×	×	○	○	○	×	×	×	○	○
合成例9	×	○	×	○	○	○	○	○	×	○	○
合成例10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較合成例1	×	×	×	△	○	△	×	×	×	×	×
比較合成例2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0050] 合成例1乃至10より得られた芳香族ポリエーテルは比較合成例2として使用したアクリル樹脂と同様の溶解性を示し、比較合成例1で得られたポリスルホンより高い溶解性を示した。

[0051] (耐熱性評価)

合成例1乃至10及び比較合成例1より得られた芳香族ポリエーテル並びに比較合成例2として使用したポリメタクリル酸メチルの耐熱性についてTG-DTA（ブルカーエイエックスエス株式会社製、TG/DTA2010SR）にて10℃/分で昇温し5質量%の減量を生ずる温度から評価した。結果を表2に示す。

[0052]

[表2]

表2

	5%質量減温度
合成例1	500°C
合成例2	512°C
合成例3	459°C
合成例4	470°C
合成例5	486°C
合成例6	487°C
合成例7	477°C
合成例8	491°C
合成例9	493°C
合成例10	500°C
比較合成例1	500°C
比較合成例2	323°C

[0053] 本発明に用いられる合成例1乃至10の芳香族ポリエーテルは比較合成例1の芳香族ポリエーテルと同様に5質量%重量減温度がいずれも450°C以上となり、比較合成例2のアクリル樹脂と比較して高い耐熱性を示した。

[0054] (接着剤組成物の調整)

合成例1乃至10及び比較合成例1より得られた芳香族ポリエーテル並びに比較合成例2のアクリル樹脂を使用して、それぞれ下記組成にて接着剤組成物を調製した。

[0055] 実施例1

合成例1より得られた芳香族ポリエーテルをシクロヘキサノン中に溶解させ、固形分として20質量%含有する接着剤組成物を調製した。

[0056] 実施例2

合成例2より得られた芳香族ポリエーテルをシクロヘキサノン中に溶解させ、固形分として20質量%含有する接着剤組成物を調製した。

[0057] 実施例3

合成例3より得られた芳香族ポリエーテルをシクロヘキサノン中に溶解させ、固形分として20質量%含有する接着剤組成物を調製した。

[0058] 実施例 4

合成例 4 より得られた芳香族ポリエーテルをシクロヘキサノン中に溶解させ、固形分として 20 質量%含有する接着剤組成物を調製した。

[0059] 実施例 5

合成例 5 より得られた芳香族ポリエーテルをシクロヘキサノン中に溶解させ、固形分として 20 質量%含有する接着剤組成物を調製した。

[0060] 実施例 6

合成例 6 より得られた芳香族ポリエーテルをシクロヘキサノン中に溶解させ、固形分として 20 質量%含有する接着剤組成物を調製した。

[0061] 実施例 7

合成例 7 より得られた芳香族ポリエーテルをシクロヘキサノン中に溶解させ、固形分として 20 質量%含有する接着剤組成物を調製した。

[0062] 実施例 8

合成例 8 より得られた芳香族ポリエーテルをシクロヘキサノン中に溶解させ、固形分として 20 質量%含有する接着剤組成物を調製した。

[0063] 実施例 9

合成例 9 より得られた芳香族ポリエーテルをシクロヘキサノン中に溶解させ、固形分として 20 質量%含有する接着剤組成物を調製した。

[0064] 実施例 10

合成例 10 より得られた芳香族ポリエーテルをシクロヘキサノン中に溶解させ、固形分として 20 質量%含有する接着剤組成物を調製した。

[0065] 実施例 11

合成例 10 より得られた芳香族ポリエーテルに対して 5 質量%のサイメル 303（架橋剤）をシクロヘキサノン中に溶解させ、固形分として 20 質量%含有する接着剤組成物を調製した。

[0066] 実施例 12

合成例 7 より得られた芳香族ポリエーテルに対して 5 質量%のパインクリスタル KE100（可塑剤、荒川化学工業株式会社製、商品名、成分はエス

テル化ロジン樹脂) をシクロヘキサノン中に溶解させ、固形分として 20 質量%含有する接着剤組成物を調製した。

[0067] 比較例 1

比較合成例 1 より得られた芳香族ポリエーテルを N-メチル-2-ピロリジノン中に溶解させ、固形分として 10 質量%含有する接着剤組成物を調製した。

[0068] 比較例 2

比較合成例 2 のポリメタクリル酸メチルをシクロヘキサノン中に溶解させ、固形分として 20 質量%含有する接着剤組成物を調製した。

[0069] (塗布性評価)

実施例 1 乃至 12、比較例 1 及び比較例 2 で得られた接着剤組成物をそれぞれ塗布条件 1000 rpm、30 秒間でシリコンウェハー上にスピン塗布し、100℃及び 250℃でそれぞれ 2 分間ずつのベークを行って形成した膜について評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0070] [表3]

表3

	塗布状態	膜厚
実施例1	良好	3.3 μ m
実施例2	良好	3.3 μ m
実施例3	良好	4.8 μ m
実施例4	良好	5.4 μ m
実施例5	良好	4.3 μ m
実施例6	良好	4.1 μ m
実施例7	良好	3.2 μ m
実施例8	良好	4.7 μ m
実施例9	良好	2.8 μ m
実施例10	良好	2.0 μ m
実施例11	良好	1.8 μ m
実施例12	良好	2.9 μ m
比較例1	不良	—
比較例2	良好	6.5 μ m

[0071] 比較例 1 で調整した接着剤組成物は、塗布不良が生じ均一な膜を形成する

ことができなかったのに対し、本発明の実施例 1 乃至 12 で調整した芳香族ポリエーテルの接着剤組成物と比較合成例 2 として使用したアクリル樹脂の接着剤組成物は何れも $1\ \mu\text{m}$ 以上の均一な膜を形成することができた。

[0072] (接着性評価)

実施例 1 乃至 12、比較例 1 及び 2 で得られた接着剤組成物をシリコンウェハー上に $1000\ \text{rpm}$ 、30 秒間の塗布条件で塗布した後、 100°C 及び 250°C でそれぞれ 2 分間のベークを行ってシリコンウェハー上にそれぞれ塗布膜を形成した。このシリコンウェハーを $2\ \text{cm}$ 角に切り取り、 270°C のホットプレート上にあらかじめ静置しておいたガラスウェハー上に塗布面を下向きにして置いて上から圧着し、接着性を評価した。結果を表 4 に示す。ガラスウェハー面から見た状態でボイド（孔）がなく接着された場合を良好とした。

[0073] [表4]

表4

	接着状態
実施例1	良好
実施例2	良好
実施例3	良好
実施例4	良好
実施例5	良好
実施例6	良好
実施例7	良好
実施例8	良好
実施例9	良好
実施例10	良好
実施例11	良好
実施例12	良好
比較例1	不良
比較例2	良好

[0074] 比較例 1 で得られた接着剤組成物は接着不良が発生し、均一に接着することができなかったのに対して、本発明の実施例 1 乃至 12 の接着剤組成物

、比較例 2 の接着剤組成物は良好な接着性を示した。

[0075] (接着力評価サンプルの作製)

合成例 7 及び合成例 9 で調整した芳香族ポリエーテル、並びに比較合成例 2 のアクリル樹脂の接着力評価サンプルを下記方法で作製した。

[0076] 実施例 1 3

合成例 7 より得られた芳香族ポリエーテルをシクロヘキサノン中に溶解させ、固形分として 27 質量%含有する接着剤組成物を調製した。得られた接着剤組成物を塗布条件 1500 rpm、60 秒間で 4 インチのシリコンウェハー上にスピン塗布し、100℃及び 230℃でそれぞれ 2 分間ずつのベークを行って、膜厚が 5.5 μm の膜を形成した。その後、貼り合せ装置（アユミ工業株式会社製、VJ-300）を使用して、真空度 10 Pa 以下、温度 250℃、貼り合せ圧力 300 Kg の条件下でシリコンウェハーを膜を介して 4 インチガラスウェハーと接着させた。そのウェハーをダイシング装置（ディスコ株式会社製、DAD321）で 1 cm 角に切断し、サンプルを作製した。

[0077] 実施例 1 4

合成例 9 より得られた芳香族ポリエーテルをシクロヘキサノン中に溶解させ、固形分として 27 質量%含有する接着剤組成物を調製した。得られた接着剤組成物を塗布条件 1500 rpm、60 秒間で 4 インチのシリコンウェハー上にスピン塗布し、100℃及び 230℃でそれぞれ 2 分間ずつのベークを行って、膜厚が 4.9 μm の膜を形成した。その後、貼り合せ装置（アユミ工業株式会社製、VJ-300）を使用して、真空度 10 Pa 以下、温度 270℃、貼り合せ圧力 300 Kg の条件下でシリコンウェハーを膜を介して 4 インチガラスウェハーと接着させた。そのウェハーをダイシング装置（ディスコ株式会社製、DAD321）1 cm 角に切断し、サンプルを作製した。

[0078] 比較例 3

比較合成例 2 のアクリル樹脂をシクロヘキサノン中に溶解させ、固形分と

して20質量%含有する接着剤組成物を調製した。得られた接着剤組成物を塗布条件1300rpm、60秒間で4インチのシリコンウエハー上にスピッド塗布し、100℃及び200℃でそれぞれ2分間ずつのベークを行って、膜厚が5.0μmの膜を形成した。その後、貼り合せ装置（アユミ工業株式会社製、VJ-300）を使用して、真空度10Pa以下、温度270℃、貼り合せ圧力400kgの条件下でシリコンウエハーを膜を介して4インチガラスウエハーと接着させた。そのウエハーをダイシングソー（株式会社デイスク製、DAD321）を使用して1cm角に切断し、サンプルを作製した。

[0079] (接着力評価1)

実施例13及び実施例14並びに比較例3で得られた接着力評価サンプルの両面にアラルダイト2014（ハンツマン・アドバンス・マテリアルズ株式会社製、商品名）を塗布し、接着力（せん断）測定用専用治具に両面を接着後、オートグラフ（株式会社島津製作所製、オートグラフAGS-100NX）で接着力（せん断）を評価した。接着力は1mm/分の引っ張り速度で測定した。結果を表5に示す。

[表5] [0080]

表5

接着力(せん断)	実施例13	1000N以上
	実施例14	1000N以上
	比較例3	708N

[0081] 表5中、接着力の値が1000N以上とは、上記接着力測定機の測定限界以上であることを示す。

[0082] 実施例13及び実施例14で得られたサンプルは、比較例3で得られたサンプルより、高い接着力を示した。

[0083] (接着力評価2)

実施例13及び実施例14並びに比較例3で得られた接着力評価サンプルを350℃に熱したホットプレート上に1時間静置し、静置後のサンプルの

両面にアラルダイト 2014（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ株式会社製、商品名）を塗布し、接着せん断力測定用専用冶具に両面を接着後、オートグラフ（株式会社島津製作所製、オートグラフ AGS-100NX）で接着力（せん断）を評価した。接着力は 1 mm/分の引っ張り速度で測定した。結果を表 6 に示す。

[0084] [表6]

表6

	接着力(せん断)
実施例13	1000N以上
実施例14	1000N以上
比較例3	409N

[0085] 表 6 中、接着力の値が 1 0 0 0 N 以上とは、上記接着力測定機の測定限界以上であることを示す。

[0086] 実施例 1 3 及び実施例 1 4 で得られたサンプルは、高い接着力を維持したのに対し、比較例 3 で得られたサンプルは接着力が低下した。

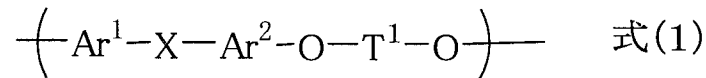
産業上の利用可能性

[0087] 種々の有機溶媒に容易に溶解して、塗布性良く十分な厚さの接着層を形成することが可能で、且つその接着層がメタルバンプ接合、CVD、イオン拡散工程などの高温プロセスにおいて熱重量減が極めて少なく、密着性が良好な高耐熱性接着剤組成物とすることができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）：

[化1]



（式中、Xはスルホニル基又はカルボニル基を表し、Ar¹及びAr²はそれぞれ炭素原子数6乃至30のアリーレン基を表し、T¹はフルオロアルキレン基、環状アルキレン基、置換基を有するアリーレン基、又は置換基を有していても良いアリーレン基とフルオロアルキレン基若しくは環状アルキレン基との組み合わせを表す。）で表される単位構造を含むポリマーを含む接着剤組成物。

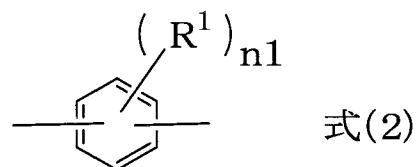
[請求項2] 前記アリーレン基がフェニレン基、ナフチレン基、又はアントリレン基である請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項3] 前記ポリマーが1種類の単位構造を有する単独重合体である請求項1又は請求項2に記載の接着剤組成物。

[請求項4] 前記ポリマーが少なくとも2種類の単位構造を有する共重合体である請求項1又は請求項2に記載の接着剤組成物。

[請求項5] 前記Ar¹及びAr²がそれぞれ下記式（２）：

[化2]



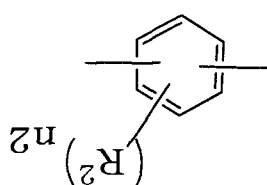
（式中、R¹は炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至4のフルオロアルキル基、ヒドロキシ基、アリル基、アリロキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、第3級炭素構造を持った基、環状アルキル基、又はそれらの組み合わせであり、n₁は0乃至4の整数を表す。）で表される基である上記式（１）で表される単位構造を含むポリマーを含む請

[請求項6]

求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

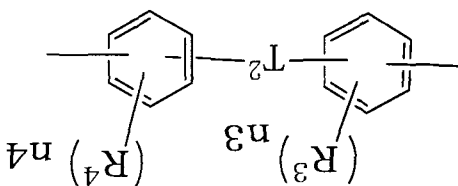
前記 T¹ が下記式 (3) で表される基である上記式 (1) で表される単位構造、前記 T¹ が下記式 (4) で表される基である上記式 (1) で表される単位構造、又はそれらの単位構造の組み合わせを含むポリマーを含む請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

[化3]



式(3)

式(4)



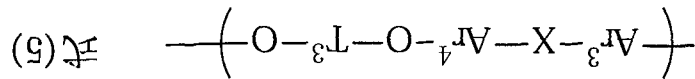
(式中、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 4 のフルオロアルキル基、ヒドロキシ基、アリル基、アリロキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、第 3 級炭素構造を有する基、環状アルキル基、又はそれらの組み合わせであり、n₂、n₃及びn₄はそれぞれ 0 乃至 4 の整数を表す。T²はフルオロアルキル基、環状アルキル基、又はこれらの組み合わせを表す。)

前記式 (3) において、R₂が少なくとも第 3 級炭素構造を有する基を含み、n₂が 1 乃至 4 の整数である請求項 6 に記載の接着剤組成物。

[請求項8]

更に式 (5) :

[化4]



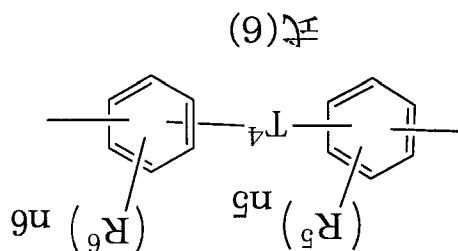
(式中、Xはアルホニル基又はカルボニル基を表し、Ar₃及びAr₄はそれぞれ炭素原子数 6 乃至 30 のアリール基を表し、T₃はアルキル基、アルホニル基、カルボニル基、炭素原子数 6 乃至 30 のア

リーレン基、又はこれらの組み合わせを表す。) で表される単位構造を含むポリマーを含む請求項 1、請求項 2 及び請求項 4 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

[請求項 9] 前記アリレン基がフェニレン基、ナフチレン基、又はアントリレン基である請求項 8 に記載の接着剤組成物。

[請求項 10] 前記 T³が式 (6) :

[化 5]



(式中、R⁵及びR⁶はそれぞれ炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、

炭素原子数 1 乃至 4 のフルオロアルキル基、ヒドロキシル基、アリル基、アリロキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシル基、第 3 級炭素構造を有する基、環状アルキル基、又はそれらの組み合わせを表し、n⁵ 及び n⁶ はそれぞれ 0 乃至 4 の整数を表し、T⁴ はアルキレン基、スルホニル基、カルボニル基、炭素原子数 6 乃至 30 のアリレン基、又はこれらの組み合わせを表す。) で表される基である請求項 8 又は請求項 9 に記載の接着剤組成物。

[請求項 11]

前記第 3 級炭素構造を有する基がターシャリーブチル基である請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

[請求項 12]

前記ポリマーの重量平均分子量が 500 乃至 500000 である請求項 1 乃至請求項 11 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

[請求項 13]

更に架橋剤を含む請求項 1 乃至請求項 12 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

[請求項 14]

更に溶剤を含み、0.001 乃至 5000 Pa・s の粘度を有する請求項 1 乃至請求項 13 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

- [請求項15] 少なくとも2つの被接着物と、該被接着物間に設けられた請求項1乃至請求項14のいずれか1項に記載の接着剤組成物から形成した0.1 μm 乃至200 μm の接着層とを含む積層体。
- [請求項16] 前記被接着物がそれぞれシリコン基板、ガラス基板、樹脂基板、又はセラミックス基板からなる群から選択される請求項15に記載の積層体。