

明 細 書

発明の名称：積層体の製造方法、樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、積層体の製造方法およびそれに用いられる樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体やMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) のチップを外部と電氣的に接続する場合、金や銅などの突起状電極（バンプ）を形成し、ハンダを介して接続基板等との接続を行ってきた。電極間の絶縁を保つためにアンダーフィルなどの手法が確立されている。近年、チップの高集積化により外部と接続する電極数が大幅に増加し電極密度が高まる中で、バンプを形成せず電極と絶縁膜を同一平面状に形成し、直接接合により外部と接続するハイブリッドボンディング技術が注目されている（特許文献1、非特許文献1）。これにより電極ピッチが10 μm 以下の高密度実装が可能となる。また、ハイブリッドボンディングには、ウエハ同士を接合するW2W (Wafer-to-Wafer) と、チップとウエハを接合するC2W (Chip-to-Wafer) がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2006-517344号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Y. Kagawa et al., “Novel stacked CMOS image sensor with advanced Cu2Cu hybrid bonding”, 2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), DOI: 10.1109/IEDM.2016.7838375

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ハイブリッドボンディングにおいて従来の絶縁層である SiO_2 では接合強度が低い課題があった。また、 $\text{C}2\text{W}$ により半導体素子をボンディングする場合、チップをダイシングした際に発生する微小異物が接合界面に挟みこまれることによるボイドが発生する課題があった。これにより、得られる積層体には電極の導通不良や得られる積層体の信頼性の低下が発生していた。

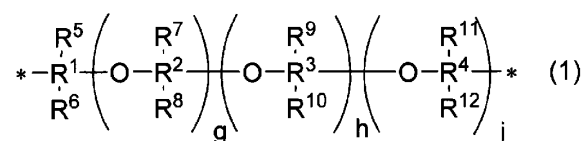
課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

[1] 基板本体の同一面に露出した(A-1)金属電極および露出した(B-1)樹脂層を具備する第一基板を準備する工程(1)、
基板本体の同一面に露出した(A-2)金属電極および露出した(B-2)樹脂層、もしくは、露出した(A-2)金属電極および露出した(C)無機絶縁層、を具備する第二基板を準備する工程(11)、および
少なくとも一部の前記(A-1)金属電極と前記(A-2)金属電極および、少なくとも一部の前記(B-1)樹脂層と前記(B-2)樹脂層、もしくは、
少なくとも一部の前記(A-1)金属電極と前記(A-2)金属電極および
少なくとも一部の前記(B-1)樹脂層と前記(C)無機絶縁層、を対向させて、直接接合により前記第一基板と前記第二基板を貼り合わせる工程(111)を含む、積層体の製造方法であって、
前記(B-1)樹脂層および前記(B-2)樹脂層の少なくとも一方が、式(1)または式(2)で表される基を有する、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド(ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く)およびこれらの共重合体からなる群より選択される1種類以上の樹脂を含む、積層体の製造方法。

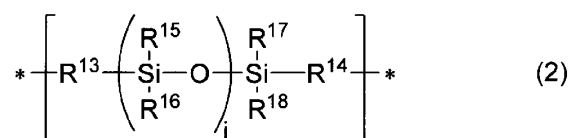
[0007]

[化1]



[0008] (式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキレン基を表す。 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、または炭素数1～6のアルキル基を表す。ただし、括弧内に表される構造はそれぞれ異なる。 g 、 h および i は、それぞれ独立に、0～35の整数を表し、 $g + h + i > 0$ である。 $*$ は結合部を表す。)

[0009] [化2]



[0010] (式(2)中、 j は、1～50までの自然数である。 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、炭素数1～30のアルキレン基、炭素数2～10のアルケニレン基、炭素数2～10のアルキニレン基、または炭素数6～20のフェニレン基を表す。 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{18}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～30のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。 $*$ は結合部を表す。)

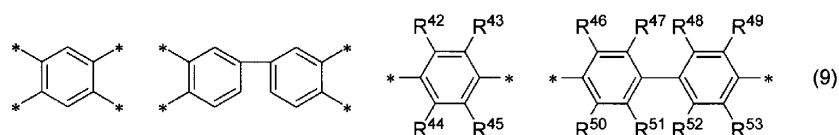
[2] 前記第二基板が、基板本体の同一面に露出した(A-2)金属電極および露出した(B-2)樹脂層を具備する、[1]に記載の積層体の製造方法。

[3] 前記(B-1)樹脂層および前記(B-2)樹脂層の少なくとも一方が、式(1)で表される基を有する、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド(ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く)およびこれらの共重合体からなる群より選択される1種類以上の樹脂を含む、[1]または[2]に記載の積層体の製造方法。

[4] 前記(B-1)樹脂層および前記(B-2)樹脂層の少なくとも一方

が、式（９）で表される構造を２種以上含むことを特徴とする、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

〔００１１〕〔化３〕



〔００１２〕（＊は結合部を表す。R⁴²～R⁵³はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、水酸基、炭素数１～６の炭化水素基（一部または全部がフッ素原子、水酸基、カルボキシル基のいずれか一種類以上で置換されていても良い）を示す。）

〔５〕前記（Ｂ－１）樹脂層および前記（Ｂ－２）樹脂層の少なくとも一方が、さらに酸化防止剤を含む、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

〔６〕前記（Ｂ－１）樹脂層および前記（Ｂ－２）樹脂層の少なくとも一方が、架橋構造を形成している、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

〔７〕前記（Ｂ－１）樹脂層および前記（Ｂ－２）樹脂層の少なくとも一方の弾性率が、１．５ＧＰａ以上、７．０ＧＰａ以下である、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

〔８〕前記（Ｂ－１）樹脂層および前記（Ｂ－２）樹脂層の少なくとも一方の５０℃から１５０℃の温度範囲における熱膨張係数が、１０ppm／Ｋ以上４０ppm／Ｋ以下である、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

〔９〕前記工程（Ⅰ）および前記工程（ⅠⅠ）の少なくとも一方が、化学機械研磨およびサーフェスプレーナーの少なくとも一方の平滑化工程を含む、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

〔１０〕前記工程（Ⅰ）後の前記第一基板の前記（Ａ－１）金属電極と前記（Ｂ－１）樹脂層の段差および、前記工程（ⅠⅠ）後の前記第二基板の前記

(A-2) 金属電極と前記(B-2) 樹脂層の段差の少なくとも一方が、1 nm以上20 nm以下であり、かつ樹脂層が金属電極より低い、[2]に記載の積層体の製造方法。

[11] 前記工程(1)後の前記第一基板の前記(A-1) 金属電極と前記(B-1) 樹脂層の段差が、1 nm以上20 nm以下であり、かつ樹脂層が金属電極より低い、[10]に記載の積層体の製造方法。

[12] 前記工程(1)が個片化工程を含み、前記工程(111)において、個片化された複数の前記第一基板と一つの前記第二基板の貼り合わせを行う、[1]～[11]のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[13] 前記工程(111)において、前記第一基板と前記第二基板を貼り合わせるときの、貼り合わせ用ステージおよびボンディングヘッドの温度が、20℃以上、50℃以下である、[1]～[12]のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[13] 前記工程(111)の前処理として、前記第一基板および前記第二基板のそれぞれの貼り合わせる側の面にプラズマ処理を行う、[1]～[14]のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[15] 前記プラズマ処理を、不活性ガス雰囲気下で行う、[14]に記載の積層体の製造方法。

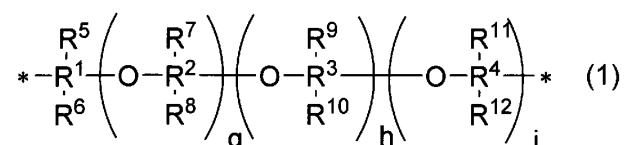
[16] 前記不活性ガスとして少なくともヘリウムを含む、[15]に記載の積層体の製造方法。

[17] 前記工程(111)後に、150℃以上、250℃以下でアニール処理を行う工程を有する、[1]～[16]のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[18] 前記(B-1) 樹脂層および前記(B-2) 樹脂層の少なくとも一方を、式(1)または式(2)で表される基を有するポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド(ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く)およびこれらの共重合体からなる群より選択される1種類以上の樹脂

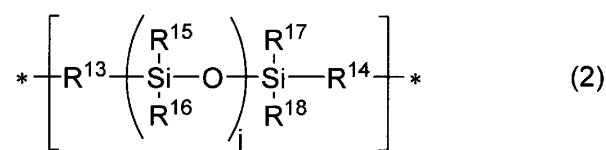
および溶剤を含む樹脂組成物を、170℃以上250℃以下で硬化して形成する、[1]～[17]のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[0013] [化4]



[0014] (式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキレン基を表す。 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、または炭素数1～6のアルキル基を表す。ただし、括弧内に表される構造はそれぞれ異なる。 g 、 h 、 i はそれぞれ独立に0～35の整数を表し、 $g + h + i > 0$ である。 $*$ は結合部を表す。)

[0015] [化5]



[0016] (式(2)中、 j は1～50までの自然数である。 R^{13} および R^{14} は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基またはフェニレン基を示す。 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{18}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。 $*$ は結合部を表す。)

[19] 下記式(1)または式(2)で表される基を有するポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド(ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く)およびこれらの共重合体を1種類以上含む樹脂および溶剤を含む樹脂組成物であって、

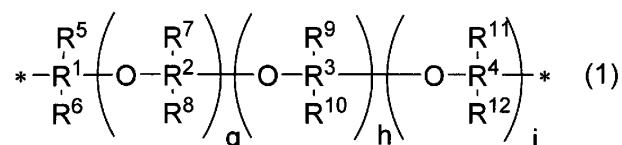
少なくとも以下の工程(I)、工程(II)および工程(III)を含む積層体の製造方法における、(B-1)樹脂層および(B-2)樹脂層の少なくとも一方の樹脂層に用いるための、樹脂組成物。

工程（Ⅰ） 基板本体の同一面に、露出した（Ａ－１）金属電極および露出した（Ｂ－１）樹脂層を具備する第一基板を準備する

工程（ⅠⅠ） 基板本体の同一面に、露出した（Ａ－２）金属電極および露出した（Ｂ－２）樹脂層、もしくは、露出した（Ａ－２）金属電極および露出した（Ｃ）無機絶縁層、を具備する第二基板を準備する

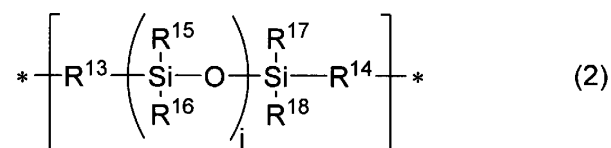
工程（ⅠⅠⅠ） 少なくとも一部の前記（Ａ－１）金属電極と前記（Ａ－２）金属電極および少なくとも一部の前記（Ｂ－１）樹脂層と前記（Ｂ－２）樹脂層、もしくは、少なくとも一部の前記（Ａ－１）金属電極と前記（Ａ－２）金属電極および少なくとも一部の前記（Ｂ－１）樹脂層と前記（Ｃ）無機絶縁層を対向させて、直接接合により前記第一基板と前記第二基板を貼り合わせる

[0017] [化6]



[0018] （式（１）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に炭素数１～６のアルキレン基を表す。 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、または炭素数１～６のアルキル基を表す。ただし、括弧内に表される構造はそれぞれ異なる。 g 、 h 、 i はそれぞれ独立に０～３５の整数を表し、 $g + h + i > 0$ である。 $*$ は結合部を表す。）

[0019] [化7]



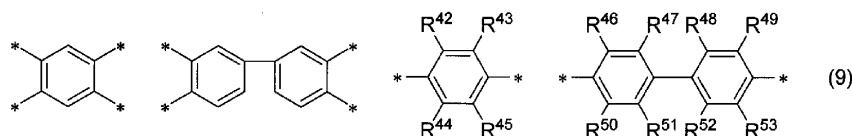
[0020] （式（２）中、 j は１～５０までの自然数である。 R^{13} および R^{14} は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数１～３０のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基またはフェニレン基を示す。 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{18}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数１～３０のアルキル基、フェ

ニル基またはフェノキシ基を示す。＊は結合部を表す。）

〔20〕前記工程（111）が、少なくとも一部の前記（A-1）金属電極と前記（A-2）金属電極、および、少なくとも一部の前記（B-1）樹脂層と前記（B-2）樹脂層を対向させて、直接接合により前記第一基板と前記第二基板を貼り合わせる工程、である〔19〕に記載の樹脂組成物。

〔21〕前記式（1）または式（2）で表される基を有し、さらに、式（9）で表される構造を2種以上含む、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド（ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く）およびこれらの共重合体を1種類以上含む樹脂および溶剤を含む、〔19〕または〔20〕に記載の樹脂組成物。

〔0021〕〔化8〕



〔0022〕（＊は結合部を表す。R⁴²～R⁵³はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、水酸基、炭素数1～6の炭化水素基（一部または全部がフッ素原子、水酸基、カルボキシル基のいずれか一種類以上で置換されていても良い）を示す。）

〔22〕さらに、酸化防止剤を含有する、〔19〕～〔21〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔23〕さらに、光酸発生剤を含有する、〔19〕～〔22〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔24〕さらに、架橋剤を含有する、〔19〕～〔23〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

発明の効果

〔0023〕 本発明の積層体の製造方法により得られる積層体は高い接合強度を有し、接合面のボイドが少ないため、高い信頼性を有する。本発明の樹脂組成物を

積層体の樹脂層に用いることにより、得られる積層体は高い接合強度を有し、接合面のボイドが少ないため、高い信頼性を有する。

図面の簡単な説明

- [0024] [図1] W 2 Wで作製した積層体の断面図
- [図2] C 2 Wで作製した積層体の断面図
- [図3] W 2 Wによる積層体の作製工程図
- [図4] C 2 Wによる積層体の作製工程図
- [図5] C u プロトリュージョンとなった基板の断面図

発明を実施するための形態

- [0025] 本発明の積層体の製造方法は、基板本体の同一面に、露出した（A－1）金属電極および露出した（B－1）樹脂層を具備する第一基板を準備する工程（I）、
基板本体の同一面に、露出した（A－2）金属電極および露出した（B－2）樹脂層、もしくは、露出した（A－2）金属電極および露出した（C）無機絶縁層、を具備する第二基板を準備する工程（II）、および
少なくとも一部の前記（A－1）金属電極と前記（A－2）金属電極および
少なくとも一部の前記（B－1）樹脂層と前記（B－2）樹脂層もしくは、
少なくとも一部の前記（A－1）金属電極と前記（A－2）金属電極および
少なくとも一部の前記（B－1）樹脂層と前記（C）無機絶縁層、を対向させて、直接接合により前記第一基板と前記第二基板を貼り合わせる工程（III）を含む。
- [0026] また、前記（B－1）樹脂層および前記（B－2）樹脂層の少なくとも一方が、式（1）または式（2）で表される基を有する、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド（ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く）およびこれらの共重合体からなる群より選択される1種類以上の樹脂を含む。また、本発明の樹脂組成物は、前記製造方法に用いられる樹脂組成物である。

- [0027] ここで、直接接合とは、接着剤等の接合を補助する材料を用いずに二つの面を接合することを意味する。例えば電極同士を接合する際にハンダなどの導電性の接合補助剤を用いるのが一般的であるが、接合補助剤を用いない接合方法を直接接合と呼ぶ。以下、それぞれについて説明する。
- [0028] 本発明の積層体の製造方法で製造される積層体は、(A-1) 金属電極または(A-2) 金属電極を有する(以下、この二つの総称として「(A) 金属電極」と記載する場合がある) 基板を用いる。(A-1) 金属電極および(A-2) 金属電極は、同種の金属であることが好ましいが、異種であっても構わない。(A) 金属電極としては、銅、金、銀、アルミニウム、白金、チタン、クロム、モリブデン、亜鉛、ニッケル、マグネシウム、などの金属を用いることが出来る。また、これらの合金、積層体であってもよい。また、ITO、ZnOなどの導電性金属酸化物であってもよい。これらの中でも、導電性と経済性(コスト)の観点から、銅電極およびバリアメタルを具備した銅電極が好ましい。バリアメタルとしては、ニッケル、クロム、モリブデンなどが挙げられる。(A) 金属電極が銅電極の場合、電極の接合界面における酸化膜の膜厚が0 nm以上200 nm以下であると電極の抵抗が下がり、好ましい。
- [0029] 本発明の積層体の製造方法で得られる積層体は、(B-1) 樹脂層および(B-2) 樹脂層を有する(以下、この二つの総称として「(B) 樹脂層」と記載する場合がある) 基板を用いる。もしくは、本発明の積層体は、(B-1) 樹脂層および(C) 無機絶縁層を有する。本発明の積層体は、(B-1) 樹脂層および(B-2) 樹脂層を有することが好ましい。すなわち、第二基板は、露出した(A-2) 金属電極および露出した(B-2) 樹脂層、もしくは露出した(A-2) 金属電極および露出した(C) 無機絶縁層、を具備し、第二基板が、基板本体の同一面に露出した(A-2) 金属電極および露出した(B-2) 樹脂層を具備することが好ましい。(B-1) 樹脂層および(B-2) 樹脂層は、同種の樹脂であることが好ましいが、異種であっても構わない。前記(B-1) 樹脂層および前記(B-2) 樹脂層の少な

くとも一方が、式（１）または式（２）で表される基を有する、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド（ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く）およびこれらの共重合体からなる群より選択される１種類以上の樹脂を含む。これにより低温での接合が容易となり、得られる積層体の接着力、絶縁信頼性が向上する。

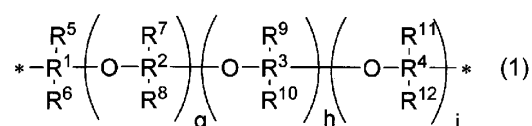
[0030] すなわち、第二基板が露出した（Ａ－２）金属電極および露出した（Ｂ－２）樹脂層を具備する場合は、（Ｂ－１）樹脂層および（Ｂ－２）樹脂層が積層体に具備される場合であり、（Ｂ－１）樹脂層および（Ｂ－２）樹脂層の少なくとも一方は、式（１）または式（２）で表される基を有する、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド（ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く）およびこれらの共重合体からなる群より選択される１種類以上の樹脂を含み、第二基板が露出した（Ａ－２）金属電極および露出した（Ｃ）無機絶縁層を具備する場合は、（Ｂ－２）樹脂層が積層体に含まれない場合であり、（Ｂ－１）樹脂層が、式（１）または式（２）で表される基を有する、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド（ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く）およびこれらの共重合体からなる群より選択される１種類以上の樹脂を含む。

[0031] 上記のように「（Ｂ－１）樹脂層および（Ｂ－２）樹脂層の少なくとも一方」とは、（Ｂ－１）樹脂層および（Ｂ－２）樹脂層が積層体に具備される場合は、（Ｂ－１）樹脂層および（Ｂ－２）樹脂層の少なくとも一方を表し、（Ｂ－２）樹脂層が積層体に含まれない場合は、（Ｂ－１）樹脂層を表すものとする。

[0032] （Ｂ－１）樹脂層および（Ｂ－２）樹脂層の少なくとも一方が、式（１）または式（２）で表される基を有する、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド（た

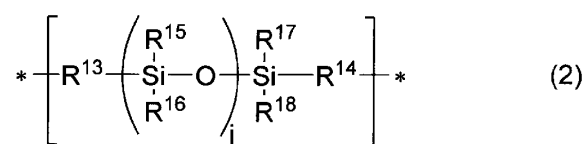
し、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く）およびこれらの共重合体からなる群より選択される１種類以上の樹脂を含むが、中でも、前記（Ｂ－１）樹脂層および前記（Ｂ－２）樹脂層の少なくとも一方が、式（１）で表される基を有する、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド（ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く）およびこれらの共重合体からなる群より選択される１種類以上の樹脂を含むことが、接着力の観点から好ましい。

[0033] [化9]



[0034] 式（１）中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、炭素数１～６のアルキレン基を示す。 $R^5 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、または炭素数１～６のアルキル基を表す。ただし、括弧内に表される構造はそれぞれ異なる。 g 、 h 、 i は、それぞれ独立に、０～３５の整数を表し、 $g + h + i > 0$ である。 $*$ は結合部を表す。 $R^1 \sim R^4$ としてはの好ましい例としては、ポリエチレン基プロピレン基、ブチレン基が挙げられ、 $R^5 \sim R^{12}$ はの好ましい例としては、水素原子、メチル基、エチル基が挙げられる。

[0035] [化10]



[0036] 式（２）中、 j は１～５０までの自然数である。 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、炭素数１～３０のアルキレン基、炭素数２～１０のアルケニレン基、炭素数２～１０のアルキニレン基または炭素数６～２０のフェニレン基を示す。 $R^{15} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、炭素数１～３０のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。 $*$ は結合部を表す。 R^{13} および R^{14}

の好ましい例としては、プロピレン基、ブチレン基、ビニレン基、フェニレン基が挙げられ、 $R^{15} \sim R^{18}$ の好ましい例としては、メチル基、フェニル基が挙げられる。

[0037] ポリイミド前駆体としては、例えば、テトラカルボン酸およびその誘導体と、ジアミンおよびその誘導体とを反応させることによって得られるものが挙げられる。ポリイミド前駆体としては、例えば、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリアミド酸アミドまたはポリイソイミドが挙げられる。テトラカルボン酸の誘導体としては、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸二塩化物若しくはテトラカルボン酸活性ジエステルが挙げられる（以下、これらを総称して、「テトラカルボン酸類」と記載する場合がある）。ジアミン誘導体としては、アミノ部位がイソシアネート化またはトリメチルシリル化された化合物が挙げられる。（以下、これらを総称して、「ジアミン類」と記載する場合がある）。テトラカルボン酸類およびジアミン類の少なくとも一方に、式（１）または式（２）の構造を含有する化合物を用いることで、これらの構造を含有するポリイミド前駆体を得られる。

[0038] 式（２）に示されるシロキサン構造を有するトラカルボン酸の無水物（酸二無水物）としては、 $X-22-168AS$ 、 $X-22-168A$ 、 $X-22-168B$ および $X-22-168-P5-B$ が挙げられる。

[0039] 式（１）で示されるアルキレンオキサイド構造を有するジアミン類の市販品としては、 $ED-600$ 、 $ED-900$ 、 $ED-2003$ 、 $EDR-148$ 、 $EDR-176$ 、 $D-200$ 、 $D-400$ 、 $D-2000$ 、 $THF-100$ 、 $THF-140$ 、 $THF-170$ 、 $RE-600$ 、 $RE-900$ 、 $RE-2000$ 、 $RP-405$ 、 $RP-409$ 、 $RP-2005$ 、 $RP-2009$ 、 $RT-1000$ 、 $HE-1000$ 、 $HT-1100$ 、 $HT-1700$ 、（以上商品名、HUNTSMAN（株）製）などが挙げられる。式（２）に示されるシロキサン構造を有するジアミン類としては、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、 $PAM-E$ 、 $KF-8010$ 、 $X-22-161$

A、X-22-161B、KF-8012、KF-8008、X-22-1660B-3、X-22-9409（以上商品名、信越化学（株）製）などが挙げられる。

[0040] ポリイミド前駆体は、その他のテトラカルボン酸類の残基を有していてもよい。その他のテトラカルボン酸類の残基を含有することで、弾性率や密着性など様々な機能を付与することが出来る。その他のテトラカルボン酸類としては、例えば、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸（ピロメリット酸）、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）メタン、ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）メタン、1, 1-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エタン、1, 1-ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）エタン、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）プロパン、2, 2'-ビス〔4-（3, 4-ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパン、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、2, 2-ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）スルホン、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エーテル、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸若しくは3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、N, N'-ビス〔5, 5'-ヘキサフルオロプロパン-2, 2-ジイル-ビス（2-ヒドロキシフェニル）〕ビス（3, 4-ジカルボキシ安息香酸アミド）、ビスクロ〔2.2.2〕オクタン-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロブタンテト

ラカルボン酸若しくは2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸または、それらのテトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸二塩化物若しくはテトラカルボン酸活性ジエステルの残基が挙げられる。ポリイミド前駆体は、これらの残基を、単独でまたは2種以上を組み合わせ有してもよい。

[0041] ポリイミド前駆体は、その他のジアミン類の残基を有していてもよい。その他のジアミン類の残基を含有することで、弾性率や密着性など様々な機能を付与することが出来る。その他のジアミン類としては、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 5-ジアミノ安息香酸、4, 4'-ジアミノビフェニル、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、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'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、ジメルカプト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、9, 10-アントラセンジアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、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-カルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3-スルホン酸-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、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、1, 3-ビス(3-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、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、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、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、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3

ーアミノフェノキシフェニル)スルホン、2, 7-ジアミノフルオレン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2-(4-アミノフェニル)-5-アミノベンゾオキサゾール、2-(3-アミノフェニル)-5-アミノベンゾオキサゾール、2-(4-アミノフェニル)-6-アミノベンゾオキサゾール、2-(3-アミノフェニル)-6-アミノベンゾオキサゾール、1, 4-ビス(5-アミノ-2-ベンゾオキサゾリル)ベンゼン、1, 4-ビス(6-アミノ-2-ベンゾオキサゾリル)ベンゼン、1, 3-ビス(5-アミノ-2-ベンゾオキサゾリル)ベンゼン、1, 3-ビス(6-アミノ-2-ベンゾオキサゾリル)ベンゼン、2, 6-ビス(4-アミノフェニル)ベンゾビスオキサゾール、2, 6-ビス(3-アミノフェニル)ベンゾビスオキサゾール、ビス[(3-アミノフェニル)-5-ベンゾオキサゾリル]、ビス[(4-アミノフェニル)-5-ベンゾオキサゾリル]、ビス[(3-アミノフェニル)-6-ベンゾオキサゾリル]、ビス[(4-アミノフェニル)-6-ベンゾオキサゾリル]、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、4-アミノ安息香酸4-アミノフェニルエステル、1, 3-ビス(4-アニリノ)テトラメチルジシロキサン、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、2-メチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、2-メチル-1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 2-シクロヘキサレンジアミン、1, 4-シクロヘキサレンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカンまたはダイマージアミンなどの残基が挙げられる。

[0042] また、フェノール性水酸基を有することで直接合時の接着力が向上するとともに、金属電極が銅または銀の場合に腐食を低減できるため、ポリイミド前駆体は、ビスアミノフェノール化合物の残基を有することが好ましい。ビスアミノフェノール化合物の残基としては、例えば、ビス(3-アミノ-4

ーヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) メチレン、ビス [N- (3-アミノベンゾイル) -3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル] スルホン、ビス [N- (4-アミノベンゾイル) -3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル] スルホン、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2'-ビス [N- (3-アミノベンゾイル) -3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2'-ビス [N- (4-アミノベンゾイル) -3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル] プロパン、9, 9-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス [N- (3-アミノベンゾイル) -3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [N- (4-アミノベンゾイル) -3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル] フルオレン、N, N'-ビス (3-アミノベンゾイル) -2, 5-ジアミノ-1, 4-ジヒドロキシベンゼン、N, N'-ビス (4-アミノベンゾイル) -2, 5-ジアミノ-1, 4-ジヒドロキシベンゼン、N, N'-ビス (4-アミノベンゾイル) -4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、N, N'-ビス (3-アミノベンゾイル) -3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、N, N'-ビス (4-アミノベンゾイル) -3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ビフェノール、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、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または2, 2-ビス [3- (3-アミノベンズアミド) -4-ヒドロキシフェニル] ヘキサフルオロプロパン等の残基があげられる。

[0043] また樹脂末端をモノアミン、酸無水物、酸クロリドまたはモノカルボン酸により封止することで、樹脂の重量平均分子量を調整したり、分子内部と異なる官能基を導入することができる。

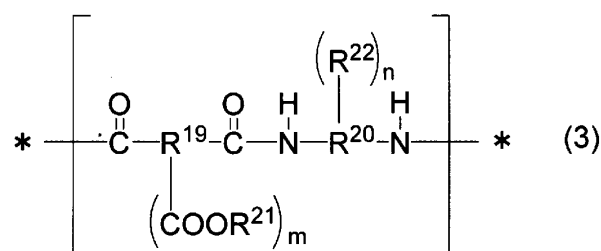
[0044] モノアミンの好ましい例としては、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-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、3-アミノ-4, 6-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挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0045] 酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸の好ましい例としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物などの酸無水物、3-カルボキシフェノール、4-カルボキシフェノール、3-カルボキシチオフェノール、4-カルボキシチオフェノール、1-ヒドロキシ-7-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-5-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-7-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-6-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-5-カルボキシナフタレン、などのモノカルボン酸類およびこれらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、テレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、1, 5-ジカルボキシナフタレン、1, 6-ジカルボキシナフタレン、1, 7-ジカルボキシナフタレン、2, 6-ジカルボキシナフタレンなどのジカルボン酸類の1つのカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とN-ヒドロキシ

ベンゾトリアゾールやN-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物が挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0046] ポリイミド前駆体としては、ポリアミド酸またはポリアミド酸エステルが好ましく、例えば、式(3)で表される構造単位を含有するポリイミド前駆体が挙げられる。

[0047] [化11]



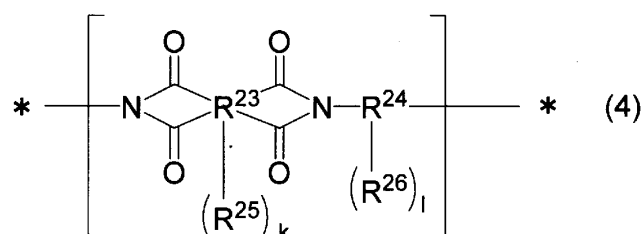
[0048] 式(3)において、 R^{19} は4～6価の有機基を表し、 R^{20} は2～10価の有機基を表す。複数の R^{22} はそれぞれ独立して、炭素数1～10の有機基または水酸基を示し、 n は0～8の整数を示す。複数の R^{21} 同じでも異なってもよく、水素原子または炭素数1～30の1価の有機基を示す。 m は2～4の整数を示す。 $\text{R}^{19} - (\text{COOR}^{21})_m$ は前述のテトラカルボン酸および／またはその誘導体残基を示す。 $\text{R}^{20} - (\text{R}^{22})_n$ は前述のジアミンおよび／またはその誘導体残基を示す。 $*$ は結合点を示す。また、 R^{21} の炭素数1～30の有機基としては例えば、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、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 s -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 s -オクチル基など炭化水素基、2-メトキシエチル基、2-メトキシプロピル基、ジエチレングリコールメチル基、ジプロピレングリコールメチル基などアルキレンオキシサイド基、2-(メタ)アクリル酸エチル基、2-(メタ)アクリル酸プロピル基、2-(メタ)アクリル酸ブチル基、アリル基、ブテニル基などの不飽和結合含有有機基などが挙げられる。

[0049] ポリイミドとしては、例えば、前述のポリアミド酸、ポリアミド酸エステ

ル、ポリアミド酸アミドまたはポリイソイミドを、加熱または酸もしくは塩基などを用いた反応により、脱水閉環させることによって得られるものが挙げられ、テトラカルボン酸および／またはその誘導体残基と、ジアミンおよび／またはその誘導体残基を有する。第一基板または第二基板上に（B）樹脂層としてポリイミドを形成するには、ポリイミド前駆体溶液を基板上に塗布、乾燥し、イミド化以上の温度に加熱することで得る方法が最も簡便で好ましい。

[0050] ポリイミドとしては、例えば、下記式（４）で表される構造単位を含有するポリイミドが挙げられる。

[0051] [化12]



[0052] 式（４）において、 R^{23} は４～１０価の有機基を示し、 R^{24} は、２～８価の有機基を示す。 R^{25} および R^{26} は水酸基または炭素数１～２０の有機基を示し、それぞれ単一のものであっても異なるものが混在していてもよい。 k および l は０～６の整数を示す。 $\text{R}^{23} - (\text{R}^{25})_k$ は前述のテトラカルボン酸および／またはその誘導体残基を示す。 $\text{R}^{24} - (\text{R}^{26})_l$ は前述のジアミンおよび／またはその誘導体残基を示す。 $*$ は結合点を示す。

[0053] ポリベンゾオキサゾール前駆体としては、例えば、ジカルボン酸およびその誘導体と、ジアミンとしてビスアミノフェノール化合物などとを反応させることによって得られるポリヒドロキシアミドが挙げられる。

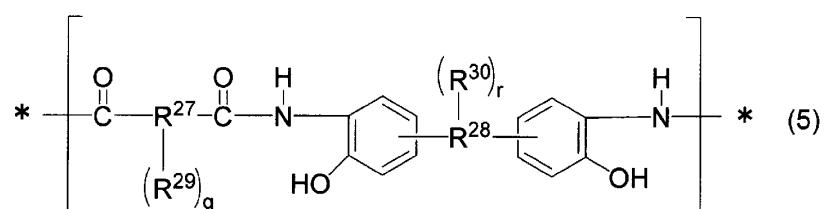
[0054] ジカルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ビス（カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、トリフェニルジカルボン酸など、トリカルボン酸の例としてはトリメリット酸

、トリメシン酸、ジフェニルエーテルトリカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸などが挙げられる。これらの化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

ビスアミノフェノールの例としては、ポリイミド前駆体において例示したビスアミノフェノール化合物が挙げられる。

[0055] 本発明に用いられるポリベンゾオキサゾール前駆体としては、下記式(5)で示す構造単位を含有するものが挙げられる。

[0056] [化13]



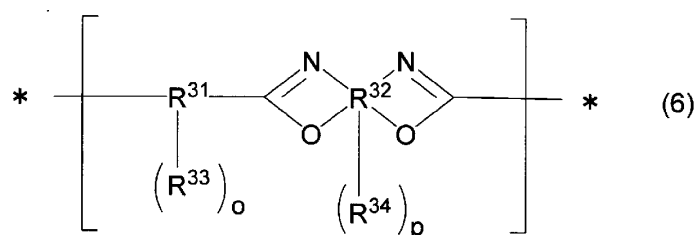
[0057] 式(5)において、 R^{27} は、2～6価の有機基を表し、 R^{28} は、単結合または2～6価の有機基を表す。 R^{29} および R^{30} は、炭素数1～10の有機基または水酸基を示す。 q および r は、0～4の整数を表す。 $\text{R}^{27} - (\text{R}^{29})_q$ は前述のジカルボン酸および／またはその誘導体残基を示す。 $\text{R}^{28} - (\text{R}^{30})_r$ は前述のビスアミノフェノール化合物および／またはその誘導体残基を示す。 $*$ は結合点を示す。

[0058] ポリベンゾオキサゾールとしては、例えば、ジカルボン酸と、ジアミンとしてビスアミノフェノール化合物を、ポリリン酸を用いた反応により、脱水閉環させることによって得られるものや、ポリベンゾオキサゾール前駆体として、例えば、上記のポリヒドロキシアミドを、加熱または無水リン酸、塩基若しくはカルボジイミド化合物などを用いた反応により、脱水閉環させることによって得られるものが挙げられる。

[0059] ポリベンゾオキサゾールとしては、式(6)で示される構造単位を含有するものが挙げられる。

[0060]

[化14]

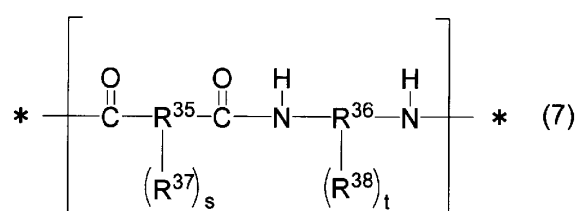


[0061] 式(6)において、 R^{31} は、2～6価の有機基を表し、 R^{32} は、4～6価の有機基を表す。 R^{33} および R^{34} は、それぞれ独立して、炭素数1～10の有機基または水酸基を示す。 o は、0～4の整数を表し、 p は、0～2の整数を表す。 $\text{R}^{31} - (\text{R}^{33})_o$ は前述のジカルボン酸および／またはその誘導体残基を示す。特に低誘電正接化の観点からダイマー酸残基が好ましい。 $\text{R}^{32} - (\text{R}^{34})_p$ は前述のビスアミノフェノール化合物および／またはその誘導体残基を示す。 $*$ は結合点を示す。

[0062] ポリアミドとしては、例えば、ジカルボン酸と、ジアミン化合物とをポリリン酸を用いた反応により、脱水縮合させることによって得られるものが挙げられる。

ポリアミドとしては、下記式(7)で示す構造単位を含有するものが挙げられる。

[0063] [化15]



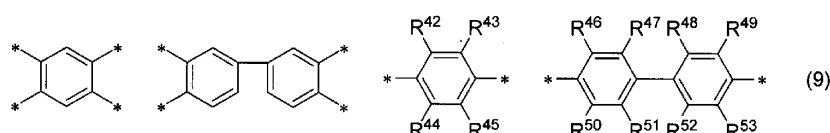
[0064] 式(7)において、 R^{35} および R^{36} は、2～6価の有機基を示す。 R^{37} および R^{38} は、それぞれ独立して、炭素数1～10の有機基または水酸基を示す。 s は、0～4の整数を示し、 t は、0～4の整数を示す。 $\text{R}^{35} - (\text{R}^{37})_s$ は前述のジカルボン酸および／またはその誘導体残基を示し、 $\text{R}^{36} - (\text{R}^{38})_t$ は前述のビスアミノフェノール化合物を除くジアミン化合物および／また

はその誘導体残基を示す。＊は結合点を示す。

[0065] また（Ｂ）樹脂層は、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミドからなる群より選択される２種類以上からなる共重合体を含んでもよい。

[0066] 前記（Ｂ－１）樹脂層および前記（Ｂ－２）樹脂層の少なくとも一方に含まれる樹脂は、式（９）で表される構造を２種以上含むことが、熱膨張係数を低く抑えられるため、好ましい。

[0067] [化16]



[0068] （＊は結合部を表す。R⁴²～R⁵³はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、水酸基、炭素数１～６の炭化水素基（一部または全部がフッ素原子、水酸基、カルボキシル基のいずれか一種類以上で置換されていても良い）を示す。）

式（９）で表される酸二無水物残基を与える酸二無水物の例として、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、などが挙げられる。

[0069] 式（９）で表されるジアミン残基を与えるジアミンの例として、例えば、ｐ－フェニレンジアミン、ベンジジン、４，４′－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４′－[[１，１′－ビフェニル]－４，４′－ジイルビス（オキシ）]ビス（３－メチルアニリン）、４，４′－[[１，１′－ビフェニル]－４，４′－ジイルビス（オキシ）]ビス〔３－（トリフルオロメチル）アニリン〕などが挙げられる。

[0070] 式（９）で表される酸二無水物残基を与える酸二無水物やジアミン残基を与えるジアミンは、置換基を有していても良い。式（９）で表される酸二無水物残基を与える酸二無水物やジアミン残基を与えるジアミンの例として、例えば、２，５－ジアミノトルエン、２，５－ジメチル－１，４－フェニレ

ンジアミン、2-(トリフルオロメチル)-1,4-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-フェニレンジアミン、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、2,2',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノオクタフルオロビフェニルなどが挙げられる。

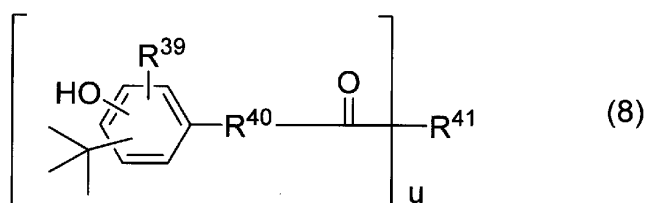
[0071] 本発明の製造方法においては、第二基板に(C)無機絶縁層を有してもよい。すなわち、第二基板は、露出した(A-2)金属電極および露出した(C)無機絶縁層を具備してもよい。(C)無機絶縁層を有することで、高温での接合において高い接合収率と、得られる積層体の高い絶縁信頼性を担保できる。(C)無機絶縁層としては、酸化ケイ素(SiO_2)、窒化ケイ素(SiN)、窒化炭化ケイ素(SiCN)、窒化酸化ケイ素(SiON)、酸化チタン(TiO_2)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)などの無機絶縁層を用いることが出来る。また、これらの積層体であってもよい。これらの中でも、絶縁性および経済性(コスト)の観点から、 SiO_2 や SiN 、 SiCN を具備した無機絶縁層が好ましい。

[0072] 前記(B-1)樹脂層および前記(B-2)樹脂層の少なくとも一方が、さらに酸化防止剤を含むことが好ましい。酸化防止剤を含有することで、混合する樹脂の酸化劣化を抑制する。また、金属材料への防錆作用により、外部からの水分などによる金属酸化やそれに伴う密着低下や剥離を抑制することができる。これらの作用により、積層体の長期信頼性が向上する。

[0073] 酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤またはヒンダードアミン系酸化防止剤が好ましい。また、1分子中のフェノール基又はアミノ基の数としては、酸化防止効果が得やすいことから2以上が好ましく、4以上がより好ましく、中でも下記式(8)で表される化合物が好ましい。

式（８）で表される化合物を含有することで、高温保存性試験等の信頼性試験後の硬化膜における、機械特性や、金属材料との剥離を抑制できる。

[0074] [化17]

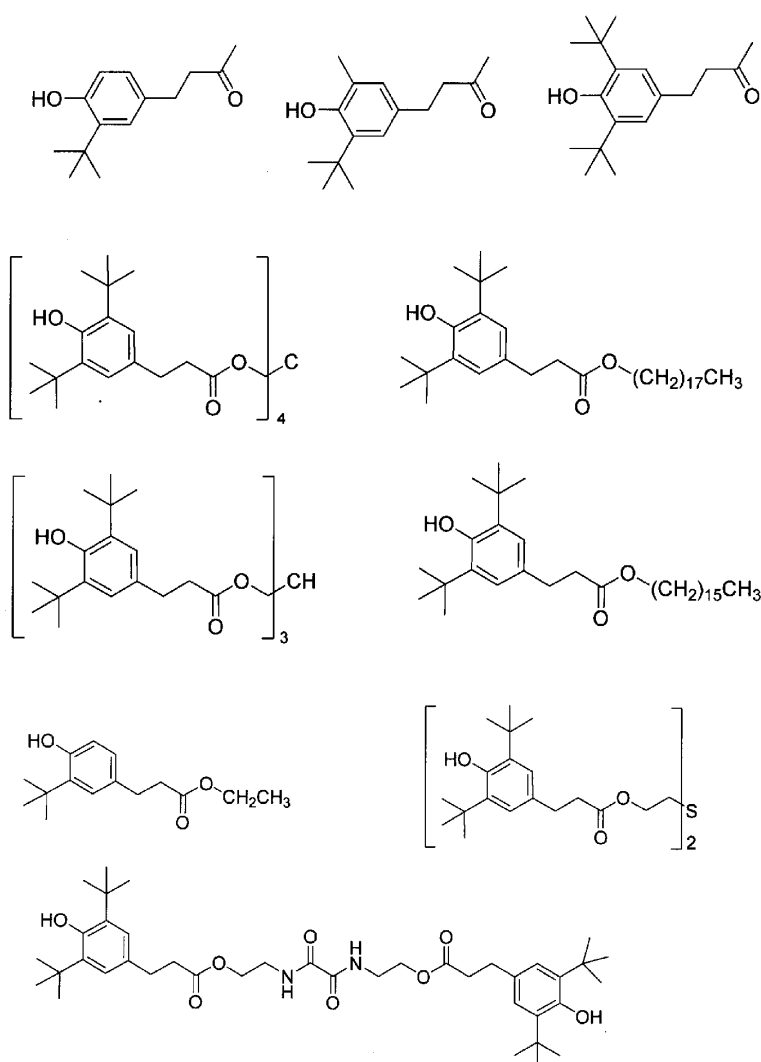


[0075] 式（８）中、 R^{39} は水素原子または炭素数２以上のアルキル基を表し、 R^{40} は炭素数２以上のアルキレン基を表す。 R^{41} は、炭素数２以上のアルキレン基、 O 原子、および N 原子のうち少なくともいずれかを含む１～４価の有機基を示す。 u は１～４の整数を示す。

[0076] R^{41} として好適な１価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルエーテル基、アルキルシリル基、アルコキシシリル基、アリール基、アリールエーテル基、カルボキシル基、アリル基、ビニル基、複素環基などが、２価の有機基としては、カルボニル基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHNH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ などが挙げられる。 R^{41} として好適な３価または４価の有機基としては、前記した１価または２価の有機基の水素原子を結合点に置き換えた基などが挙げられる。また、それらの基を組み合わせたものなど挙げられ、さらに置換基を有していてもよい。式（８）で表される化合物の例としては以下のものが挙げられるが、これに限定されない。

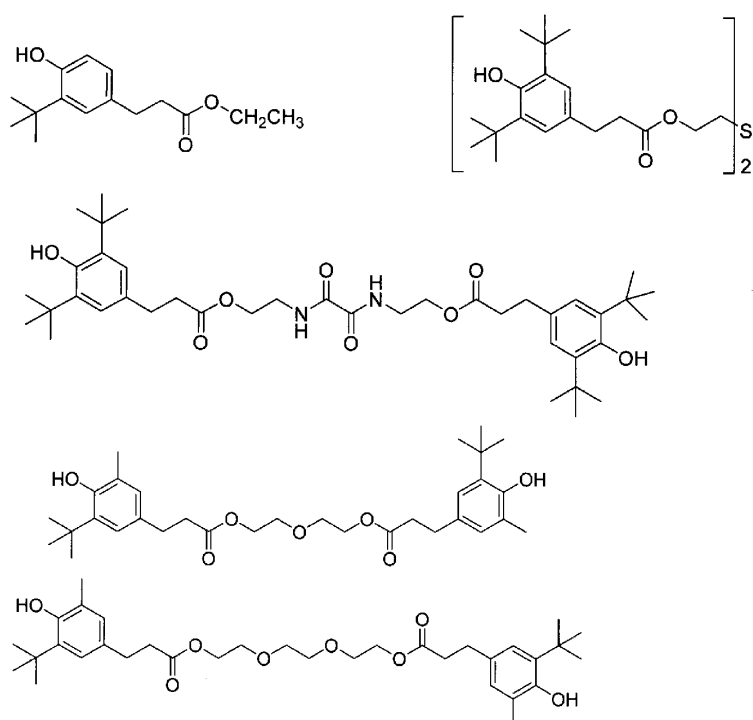
[0077]

[化18]



[0078]

[化19]



[0079] 前記（Ｂ）樹脂層の形成方法に特に制限はないが、例えば前記式（１）または前記式（２）で表される基を有する、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド（ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く）およびこれらの共重合体からなる群より選択される１種類以上の樹脂および溶剤を含む樹脂組成物、すなわち本発明の樹脂組成物と同様の組成の樹脂組成物より形成することができ、樹脂組成物は液状またはシート状が好ましい。液状の場合、スピンコート、スリットダイコート、スプレーコート、インクジェットコートなどの公知の方法により、基板本体上に塗布したのち、ホットプレート、オーブン、赤外線などの加熱により塗膜を乾燥する乾燥工程を経て（Ｂ）樹脂層を得ることが出来る。シート状の場合、ラミネートにより形成するが出来る。また、ラミネート後に、同様に乾燥工程を経てもよい。また、（Ｂ）樹脂層としての特性を損なわない範囲で必要に応じて、光および熱の少なくとも一方の処理によって硬化してもよい。熱において硬化する場合

合、硬化温度としては100℃以上400℃以下の範囲で適宜選択出来、時間は3分～3時間まで目的に応じて選択出来る。中でも、170℃以上250℃以下の範囲で熱硬化することが、基板本体への負担が小さく好ましい。また、樹脂組成物が感光性を備える場合、必要に応じて露光、現像の工程を経て(B)樹脂層にビアホールなどのパターンを形成してもよい。すなわち、(B-1)樹脂層および(B-2)樹脂層の少なくとも一方を、前記式(1)または前記式(2)で表される基を有する、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド(ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く)およびこれらの共重合体からなる群より選択される1種類以上の樹脂および溶剤を含む樹脂組成物を、170℃以上250℃以下で硬化して形成することが好ましい。

[0080] 前記(B-1)樹脂層および前記(B-2)樹脂層の少なくとも一方の弾性率は、1.5GPa以上、7.0GPa以下であることが好ましく、2.5GPa以上5GPa以下がさらに好ましい。かかる範囲にある事で、ダイシングの微小異物によるボイドの発生を抑制しつつ、高い接着強度を得やすくなる。

[0081] 前記(B-1)樹脂層および前記(B-2)樹脂層の少なくとも一方の50℃から150℃の温度範囲における熱膨張係数が、10ppm/K以上40ppm/K以下であることが好ましく、15ppm/K以上30ppm/K以下であることがさらに好ましく、20ppm/K以上25ppm/K以下であることがより好ましい。かかる範囲に制御することで、接合時の(A)金属電極と(B)樹脂層の膨張差が小さくなるため、接合プロセスの歩留まりを高めることができる。

[0082] 前記(B-1)樹脂層および前記(B-2)樹脂層の少なくとも一方が、架橋構造を形成してもよい。架橋構造を形成することで弾性率を高めることが出来る。架橋構造の形成方法としては、前記樹脂組成物に架橋剤を含有させ、硬化処理をすることで形成できる。架橋剤としては、メチロール化合物

、エポキシ化合物、オキセタン化合物が挙げられるがこれに限定されない。

(B-1) 樹脂層が第一基板に具備されてる工程(1)や、(B-2) 樹脂層が第二基板に具備されている工程(11)の時点で架橋構造の有無を判断する。

[0083] エポキシ化合物としてはビスフェノールAジグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂型多官能グリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルなどが挙げられる。具体的には、エポライト(登録商標) 40E、エポライト 100E、エポライト 200E、エポライト 400E、エポライト 70P、エポライト 200P、エポライト 400P、エポライト 1500NP、エポライト 80MF、エポライト 4000、エポライト 3002(以上、商品名、共栄社化学(株)製)、デナコールEX-212L、デナコールEX-214L、デナコールEX-216L、デナコールEX-321L、デナコールEX-850L(以上、商品名、ナガセケムテックス(株)製)、エピコート828、エピコート1002、エピコート1750、エピコート1007、YX8100-BH30、E1256、E4250、E4275(以上、商品名、ジャパンエポキシレジン(株)製)、エピクロンEXA-9583、エピクロンN666、エピクロンN695、HP4032、HP7200(以上、商品名、DIC(株)製)、テクモアVG3101L(商品名、プリンテック(株)製)、テピックS、テピックG、テピックP(以上、商品名、日産化学工業(株)製)、エポトートYH-434L(商品名、東都化成(株)製)、GAN、GOT、EPPN502H、NC3000またはNC6000(以上、商品名、日本化薬(株)製)、YDPN-638、YDCN-700-7、YDCN-700-10、YDCN-704、YDCN-704A(商品名、日鉄ケミカル&マテリアル(株)製)などが挙げられる。

[0084] オキセタン化合物として公知のものを含有することができる。例えば、OXT-101、OXT-121、OXT-212、OXT-221(以上、

商品名、東亜合成（株）製）、エタナコールEHO、エタナコールOXBP、エタナコールOXTP、エタナコールOXMA、エタナコールOXIPA（以上、商品名、宇部興産（株）製）またはオキセタン化フェノールノボラックなどが挙げられる。

[0085] メチロール化合物としては公知のものを含有することができる。例えば、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TrimL-P、TrimL-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、NIKALAC（登録商標）MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）が挙げられる。

[0086] 前記（B-1）樹脂層および前記（B-2）樹脂層の少なくとも一方が、感光剤を有する樹脂組成物より形成されてもよい。感光性材料により形成することで、第一基板および第二基板の作製方法を簡便化出来るとともに、前述の架橋剤の反応を促進することで弾性率を制御することが可能となる。感光剤としては、光重合開始剤または光酸発生剤が好ましい。中でも解像度の点から光酸発生剤を含む材料が好ましい。光重合開始剤、光酸発生剤の具体例は、特許文献 特開2018-165819に記載されているものと同一のものが挙げられる。好ましい例も同様である。

[0087] 本発明の積層体の製造方法で用いられる第一基板および第二基板は、それぞれ基板本体を有する。基板本体とは、例えば第一基板において、(A-1) 金属電極と (B-1) 樹脂層以外の、板状の物品を指す。第一基板の基板本体および第二基板の基板本体の少なくとも一方は、シリコン、リチウム酸ニオブ、リチウム酸タンタル、窒化ガリウム、炭化ケイ素、ヒ素化ガリウム、インジウムリンからなる群より選択されるいずれか1種類以上を含むことが好ましい。シリコンは演算処理、情報記憶などの機能を、リチウム酸ニオブおよびリチウム酸タンタルは電気信号のフィルタリング機能を、窒化ガリウムおよび炭化ケイ素は電力制御機能を、ヒ素化ガリウムおよびインジウムリンは受光および発光機能を有する積層体の製造に好適に用いられる。

[0088] 本発明の積層体の製造方法によって得られる積層体の第一基板と前記第二基板のダイシェアテストにおける接合強度は、5 MPa 以上であれば使用可能であるが、信頼性の観点から、10 MPa 以上が好ましく、20 MPa 以上がより好ましい。

[0089] 次に、本発明の積層体の製造方法について説明する。まず、第一基板および第二基板を準備する工程Iおよび工程IIについて説明する。

工程(I)は、基板本体の同一面に露出した(A-1) 金属電極および露出した(B-1) 樹脂層を具備する第一基板を準備する工程である。

工程(II) 基板本体の同一面に露出した(A-2) 金属電極および露出した(B-2) 樹脂層を具備する第二基板を準備する工程である。

[0090] また、第一基板および第二基板は、受動部品および／または能動部品の回路が形成された基板を基板本体として用いることが出来る。かかる基板本体を用いることで、得られる積層体は半導体またはMEMSとしての機能を有する。前記基板本体に(A) 金属電極および(B) 樹脂層を形成し、その後平滑化することで第一基板および第二基板が得られる。(A) 金属電極は、公知の方法で形成出来、サブトラクト法、セミアディティブ法などが挙げられる。銅電極のセミアディティブ法による形成を具体例として説明する。基板本体にTi、Niなどのシード層をスパッタにより形成し、ドライフィル

ムレジストのパターン加工を行い、電解メッキにより銅電極パターンを形成し、レジスト除去、その後のシード層除去の工程を経て形成できる。その後前述の（Ｂ）樹脂層形成方法により樹脂層を形成する。これにより、（Ａ）金属電極および（Ｂ）樹脂層を同一面に備える基板が得られる。

[0091] （Ａ）金属電極および（Ｂ）樹脂層を具備する基板を平滑化することにより、それぞれを露出することが出来る。これにより、第一基板および第二基板が得られる。平滑化工程は、化学機械研磨（CMP）またはダイヤモンドバイトを用いるサーフェスプレーナーを用いることが好ましい。CMPは表面粗さを低減することが出来、接合強度を高められるため好ましい。すなわち、工程（Ⅰ）および工程（ⅠⅠ）の少なくとも一方が、化学機械研磨およびサーフェスプレーナーの少なくとも一方の平滑化工程を含むことが好ましい。また、サーフェスプレーナーを実施後にCMPを実施する工程が、工程時間短縮の観点から好ましい。

[0092] 平滑化された第一基板および第二基板は、（Ａ）金属電極および（Ｂ）樹脂層を具備する面、つまり前記第一基板および前記第二基板のそれぞれの貼り合わせる側の面をプラズマ処理を行うことが好ましい。プラズマ処理によって活性化することにより、接合強度を高めることが出来る。プラズマ処理を不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、酸素体積濃度は１体積％以下不活性ガス雰囲気下がより好ましく、０．１体積％以下がさらに好ましく、０．０１体積％以下であることが特に好ましい。酸素体積濃度を１体積％未満とすることで、最表層の金属電極の酸化を抑制し、導電性を維持することができ、また、樹脂層の酸化を抑制し接合力の低下を抑制することができる。プラズマ処理に用いる不活性ガスとしてはアルゴン、ヘリウムがあげられ、処理後の活性化状態を長時間維持するために、プラズマ化する不活性ガスとしてヘリウムを含有することが好ましい。ヘリウムの活性化エネルギーが低いために、ヘリウムプラズマで活性化した樹脂層の活性化エネルギー状態が低く、比較的安定な状態となる。そのため、活性化状態が長くなり、プラズマ処理から、直接接合までの時間的な猶予が担保され、工程マージンが向

上する。ヘリウムを含有する直接接合向けプラズマ処理例としては、Wafer Level Package Symposium 2022 “Atmospheric Plasma System for In-Line Surface Activation of Die-to-Wafer Direct and Hybrid Bonding”プレゼンテーションなどで示されており、本発明においても本手法を用いることができる。

[0093] 次に、少なくとも一部の前記（A-1）金属電極と前記（A-2）金属電極および、少なくとも一部の前記（B-1）樹脂層と前記（B-2）樹脂層もしくは、少なくとも一部の前記（A-1）金属電極と前記（A-2）金属電極および少なくとも一部の前記（B-1）樹脂層と前記（C）無機絶縁層を対向させて、直接接合により前記第一基板と前記第二基板を貼り合わせる工程（111）について説明する。

[0094] 第一基板および第二基板の直接接合手法としては、ウエハボンダーを用いたウエハ同士の接合であるWafer to wafer（W2W）でもよいし、チップをウエハに接合するChip to Wafer（C2W）でもよいし、チップ同士を接合するChip to Chip（C2C）でもよい。中でもC2Wが、接合精度、回路設計のしやすさなどの観点で好ましい。

[0095] チップを用いた接合には、フリップチップボンダーなどが用いられる。チップは、ダイシングによるウエハの個片化工程を経ることで得られる。C2Wの積層体の作製方法としてはたとえば、ダイシングにより複数の個片化された第一基板を準備し、第二基板上に複数の第一基板を横並びに直接接合することで得ることが出来る。つまり、前記工程（1）が個片化工程を含み、前記工程（111）において、個片化された複数の前記第一基板と一つの前記第二基板の貼り合わせを行うことができる。ダイシング方法に特に制限はなく、ブレードダイシング、レーザーダイシング、プラズマダイシングなどが挙げられる。

- [0096] また、個片化した第一基板を第二基板に接合した後、接合面と反対側の面にそれぞれ露出した金属電極と樹脂層を形成し（もしくは、あらかじめ第一基板の両面に露出した金属電極と樹脂層を形成しておいてもよい）、さらにもう一つの第一基板と縦方向に並ぶように接合することもできる。このようにすることで、高密度に多くのチップを積層することが出来る。また、複数の第一基板の大きさは同じでも異なってもよい。
- [0097] また、前記工程（１１１）において、前記第一基板と前記第二基板を貼り合わせるときの、貼り合わせ用ステージおよびボンディングヘッドの温度が、 20°C 以上、 50°C 以下であることが好ましい。図１にW2Wで得られる積層体の断面図を、図２にC2Wで得られる積層体の断面図を示す。
- [0098] 接合後は、アニール処理をすることが好ましい。アニール処理をすることにより、樹脂層の軟化や金属電極の拡散により接合強度が向上し、得られる積層体の信頼性が向上する。アニール温度としては 100°C 以上 400°C 以下の範囲で適宜選択出来、時間は３分～３時間まで目的に応じて選択出来る。中でも、 150°C 以上 250°C 以下の範囲でアニールすることが、基板本体への負担が小さく好ましい。すなわち、工程（１１１）後に、 150°C 以上、 250°C 以下でアニール処理を行う工程を有することが好ましい。
- [0099] 接合前の第一基板が備える（A-1）金属電極と（B-1）樹脂層の段差および、第二基板が備える前記（A-2）金属電極と前記（B-2）樹脂層の段差の少なくとも一方が、 1 nm 以上 20 nm 以下であり、かつ樹脂層が低い状態である事が好ましい（この状態をCuプロトリュージョンと呼ぶ）。すなわち、工程（１）後の前記第一基板の前記（A-1）金属電極と前記（B-1）樹脂層の段差および、前記工程（１１）後の前記第二基板の前記（A-2）金属電極と前記（B-2）樹脂層の段差の少なくとも一方が、 1 nm 以上 20 nm 以下であり、かつ樹脂層が金属電極より低いことが好ましい。また、第二基板が（C）無機絶縁層を備える場合、接合前の第一基板が備える（A-1）金属電極と（B-1）樹脂層の段差が、 1 nm 以上 20 nm 以下であり、かつ樹脂層が金属電極より低い、すなわち、Cuプロトリュ

ージョンがある事が好ましい。これにより接合時またはアニール時に加熱した際、(A) 金属電極および(B) 樹脂層の熱膨張の差を補正できるため、密着力の向上やボイドの発生を抑制出来る。図5にCuプロトリュージョンの断面図(第一基板の例)を示す。

[0100] また、(B) 樹脂層の形成に感光性樹脂組成物を用いる場合、前述と異なる工程で(A) 金属電極と(B) 樹脂層を形成することが出来る。まず、基板本体に感光性樹脂組成物の塗布、乾燥、露光、現像、キュアを行い、パターンを有する(B) 樹脂層を形成する。その後、Ti、Niなどのシード層をスパッタにより形成し、ドライフィルムレジストを下地の(B) 樹脂層の開口部と同じ個所が開口するようにパターン加工を行い、電解メッキにより銅電極パターンを形成する。次に、レジスト除去、シード層除去を行うことで、それぞれ露出した(A) 金属電極および(B) 樹脂層を同一面に備える基板が得られる。以後、前記平滑化工程および活性化工程を経て、接合することが出来る。また、すでに(A) 金属電極および(B) 樹脂層が露出しているため、そのまま接合してもよい。

[0101] 本発明の樹脂組成物は、少なくとも以下の工程(I)、工程(II)および工程(III)を含む積層体の製造方法における、(B-1) 樹脂層および(B-2) 樹脂層の少なくとも一方の樹脂層に用いるための樹脂組成物である。

工程(I) 基板本体の同一面に露出した(A-1) 金属電極および露出した(B-1) 樹脂層を具備する第一基板を準備する。

工程(II) 基板本体の同一面に露出した(A-2) 金属電極および露出した(B-2) 樹脂層もしくは、露出した(A-2) 金属電極および露出した(C) 無機絶縁層を具備する第二基板を準備する

工程(III) 少なくとも一部の前記(A-1) 金属電極と前記(A-2) 金属電極および少なくとも一部の前記(B-1) 樹脂層と前記(B-2) 樹脂層もしくは、少なくとも一部の前記(A-1) 金属電極と前記(A-2) 金属電極および少なくとも一部の前記(B-1) 樹脂層と前記(C) 無機

絶縁層を対向させて、直接接合により前記第一基板と前記第二基板を貼り合わせる。

[0102] 本発明の樹脂組成物は、前記工程（１１１）が、少なくとも一部の前記（Ａ－１）金属電極と前記（Ａ－２）金属電極および、少なくとも一部の前記（Ｂ－１）樹脂層と前記（Ｂ－２）樹脂層を対向させて、直接接合により前記第一基板と前記第二基板を貼り合わせる工程であることが好ましい。

[0103] 本発明の樹脂組成物は、前記式（１）または式（２）で表される基を有し、さらに、式（９）で表される構造を２種以上含む、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド（ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く）およびこれらの共重合体を１種類以上含む樹脂および溶剤を含むことが好ましい。

[0104] 本発明の樹脂組成物は、さらに、酸化防止剤を含有することが好ましい。

[0105] 本発明の樹脂組成物は、さらに、光酸発生剤を含有することが好ましい。

[0106] 本発明の樹脂組成物は、さらに、架橋剤を含有することが好ましい。

[0107] なお、本発明の樹脂組成物の具体的な説明は、本発明の積層体の製造方法に用いられる樹脂組成物の説明と同一であり、省略する。

実施例

[0108] 以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

まず、積層体の作製方法、樹脂層の物性測定方法を説明する。また、積層体の作製工程を図３および図４に示す。

[0109] （１）基板の作製

（１－１）金属電極の形成

８インチのシリコンウエハ上にＴｉ／Ｃｕのシード層をスパッタにより形成し、市販のメッキ用ドライフィルムレジストをラミネート、パターンニングを行い、５μｍφ、ピッチ１０μｍのビア加工（５×５列）を行った。その後、電解メッキによりＣｕを高さ３μｍで形成した。その後、レジストを剥

離液により除去し、さらにシード層をエッチャントを用いて除去することで、8インチシリコンウエハに、 $5\mu\text{m}\phi$ で高さ $3\mu\text{m}$ のCuパッドを形成した。(図3-b、図4-b参照)

(1-2) 樹脂層の形成

上記、Cuパッド付ウエハに、後述の調整例で得た樹脂組成物をスピコート(1000rpm 、30秒)、プリベーク(120°C で3分間)、熱硬化(任意の温度(表2参照)で1時間、 O_2 濃度; 20体積ppm)を実施し、厚み $4\mu\text{m}$ の樹脂層を得た。(図3-c、図4-c参照)

(2) 基板の平坦化

(2-1) サーフェスプレーナー

DAS8930 DISCO Automatic Surface Planer(株式会社ディスコ製)を用いて、(1-2)で作製したCuパッド、樹脂層付き基板の表面研削処理を行った。(図3-d、図4-d参照)

(2-2) 化学機械研磨(CMP)

シリカスラリーおよびウレタン研磨パッドを用いて、(1-2)で作成したCuパッド、樹脂層付き基板のCMP処理を行った。(図3-d、図4-d参照)

(2-1)または(2-2)の工程により、同一面に露出した(A)金属電極および(B)樹脂層を具備する、第一基板および第二基板を得た。

[0110] (3) 基板の個片化

DAD3240ダイシングソー(株式会社ディスコ製)を用いて、第一基板の個片化($1\text{mm}\square$)を行った。(図4-e参照)

(4) 基板の活性化

(4-1) 基板表面の活性化(Heプラズマ処理)

Atmospheric Plasma system(Ontos Equipment System社製)を用いて、 N_2 を98体積%、Heを体積2%として、第一基板および第二基板のプラズマ処理を行った。トータ

ルガス流量を15slpm、パワーを80W、プラズマ装置を基板面の間隔を1mm、プラズマ装置の速度を1mm/秒とした。

[0111] (4-2) Arプラズマ処理

プラズマエッチング装置SPC-100B+H (日立ハイテクインスツルメンツ製) を用いて、Arガス(流量40sccm)、圧力20Pa、パワー150Wの条件で、基板表面のプラズマ処理を行った。

[0112] (5) 積層体の作製

(5-1) W2W積層体の作製

(4) においてプラズマ処理した第一基板および第二基板(ただし、第1基板は個片化されていない)の(A)金属電極および(B)樹脂層が露出した面同士を向かい合

せ、真空プレス装置VACUUM STAR (ミカドテクノス株式会社製) を用いて、ボンディングヘッド及びステージ温度を室温(23℃)とし、圧力8MPa、3分間、真空度50Paで、W2W接合した(図3-e参照)

。

[0113] (5-2) C2W積層体の作製

(3) で個片化し、(4) で活性化したチップ(第一基板)および、(2) で平坦化し(4) で活性化したウエハ(第二基板)を準備し、フリップリッポンダーFC-3000S (東レエンジニアリング株式会社製) を用いて、ボンディングヘッド及びステージ温度を室温(23℃)とし、10N、3秒間でチップをウエハに接合した(図4-f参照)。

[0114] (6) アニール処理

(5-1) または(5-2) で得た積層体について、任意の温度(表3参照)で、窒素雰囲気下において1時間アニール処理を行った。

[0115] (7) 積層体の接着力測定

(7-1) W2W積層体の接着力測定

DAD3240 ダイシングソー(株式会社ディスコ製)を用いて、(5-1) で作製した積層体の第一基板部位のみを、1mm角サイズの個片化チッ

プが5つ得られるよう切断した（第二基板は元の基板の形状を残している）。カミソリ刃を積層体の端部より挿入し、個片化したチップのみを残すように、第一基板を第二基板から剥離した。第二基板上に残ったそれぞれのチップについて、ダイシェア測定装置（DAGE製、Series 4000）を用いてチップに横方向からの力をかけ、チップが剥離するときの力を測定した。測定値をチップの面積で除した単位面積当たりの接着力に換算し、5つの平均値をW2W積層体の接着力とした。さらに、同じサンプルについて、プレッシャークッカー試験（PCT）装置（タバイエスペック（株）製HAST CHAMBER EHS-211MD）を用いて、121℃、2気圧、RH100%の条件で100時間PCT処理をした後のダイシェアテストを実施した。

[0116] （7-2）C2W積層体の接着力測定

（4-1）または（4-2）で作製されたC2W積層体にある5つのチップ（＝第一基板）それぞれについて、ダイシェア測定装置（DAGE製、Series 4000）を用いてチップに横方向からの力をかけ、チップが剥離するときの力を測定した。測定値をチップの面積で除した単位面積当たりの接着力に換算し、5つの平均値をC2W積層体の接着力とした。さらに、同じサンプルについて、プレッシャークッカー試験（PCT）装置（タバイエスペック（株）製HAST CHAMBER EHS-211MD）を用いて、121℃、2気圧、RH100%の条件で100時間PCT処理をした後のダイシェアテストを実施した。

[0117] （8）ボイドの観察

（5）または（6）で得られた積層体について、超音波顕微鏡を用いてボイドの有無を観察し、ボイド面積を測定した。ボイド面積0%を4、ボイド面積0%を超えて2%未満のものを3、ボイド面積2%以上5%未満を2、ボイド面積5%以上を1とし、2以上を合格としたと評価した。

[0118] （9）金属電極－樹脂層段差の測定

（2）で得られた平坦化後の第一基板または第二基板について、原子間力

顕微鏡を用いて表面観察を行い、(A) 金属電極および (B) 樹脂層の段差を測定した。(A) 金属電極が高い場合を正の値、低い場合を負の値とした。

[0119] (10) 積層体の信頼性試験

(10-1) HTS (high Temperature Storage) 試験

(6) で作製した積層体を、熱風オーブンをを用いて 175℃/200 時間処理を行った。

[0120] 処理後の積層体について、イオンミリング装置 (日立ハイテクノロジー (株) 製 IM4000) で断面切断を行い、走査型電子顕微鏡 (SEM、日立ハイテクノロジー社製 S-3000N) で断面観察し、剥離の発生状況を確認した。評価方法として金属電極の剥離の程度を観察し、剥離 0% を 4、剥離 0% を超えて 25% 未満のものを 3、剥離 25% 以上 50% 未満を 2、剥離 50% 以上を 1 とし、2 以上を合格としたと評価した。

[0121] (10-2) TC (Thermal Cycle) 試験

(6) で作製した積層体を、熱サイクル試験機 (以下 TC 装置) (タバイ・エスベック (株) 製) を用いて、-45℃ で 15 分間、125℃ で 15 分間を 1 サイクルとして 500 サイクルの処理を行った。

[0122] 処理後の積層体について、イオンミリング装置で断面切断を行い、走査型電子顕微鏡で断面観察し、クラックの発生状況を確認した。評価方法として樹脂層のクラックの程度を観察し、クラック 0 個を 4、クラック 1 個以上 3 個以下を 3、クラック 4 個以上 10 個以下を 2、クラック 11 個以上を 1 とし、2 以上を合格としたと評価した。

[0123] (11) 弾性率の測定

樹脂組成物を 6 インチのシリコンウエハ上に、120℃ で 3 分間のプリベーク後の膜厚が 5 μm となるように塗布現像装置 Mark-7 を用いてスピコート法で塗布およびプリベークした後、感光性成分 (光酸発生剤) を含有する樹脂組成物の場合は PLA を用いて全面に 300 mJ/cm² を露光し

、含有しない樹脂組成物の場合はそのままイナートオープンCLH-21CD-S（光洋サーモシステム（株）製）を用いて、酸素濃度20ppm以下で3.5℃/分で220℃まで昇温し、1時間加熱処理を行なった。熱硬化後のウエハを5cm角のサイズにカットし、ナノインデント（Hysitron社製、Triboindenter TI950）を用いて弾性率を測定した。得られた値を、樹脂層の弾性率とした。

[0124] （12）熱膨張係数（CTE）の測定

樹脂組成物を6インチのシリコンウエハ上に、120℃で3分間のプリベーク後の膜厚が10μmとなるように塗布現像装置Mark-7を用いてスピンコート法で塗布およびプリベークした後、感光性成分（光酸発生剤）を含有する樹脂組成物の場合はPLAを用いて全面に300mJ/cm²を露光し、含有しない樹脂組成物の場合はそのままイナートオープンCLH-21CD-S（光洋サーモシステム（株）製）を用いて、酸素濃度20ppm以下で3.5℃/分で220℃まで昇温し、1時間加熱処理を行なった。温度が50℃以下になったところでウエハを取り出し、45質量%のフッ化水素酸に1分間浸漬することで、ウエハより硬化物を剥がした。この膜を幅1.5cm、長さ3cmの短冊状に切断し、熱機械分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製EXSTAR6000TMA/SS6000）を用い、測定を実施した。第1段階で昇温速度5℃/minで150℃まで昇温して試料の吸着水を除去し、第2段階で降温速度5℃/minで室温まで空冷した。第3段階で、昇温速度5℃/minで本測定を行った。目的とするポリイミドフィルムの熱膨張係数は、本測定の50℃～150℃の温度範囲における平均値を求めた。熱膨張係数の値から、次のA、B、Cの判定を行い、Aを良好、Bを及第、Cを不良とした。

A：熱膨張係数が20ppm/K以上25ppm/K未満

B：線膨張係数が10ppm/K以上20ppm/K未満、25ppm/K以上40ppm/K以下

C：線膨張係数が10ppm/K未満、40ppm/Kより大きい。

[0125] 次に、(B)樹脂層の形成に用いられる樹脂組成物について説明する。得られた樹脂組成物はすべて、評価前にあらかじめ1 μ mのポリテトラフルオロエチレン製のフィルター（住友電気工業（株）製）で濾過した。

[0126] 以下、合成例、実施例で使用する化合物の略称を記載する。

S i D A : 1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン

B A H F : 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

P D A : p-フェニレンジアミン

O D P A : 3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

P M D A : ピロメリット酸二無水物

B P D A : 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

D F A : ジメチルホルムアミドジメチルアセタール

H A : 2, 2-ビス[3-(3-アミノベンズアミド)-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン

N A : 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物

M A P : m-アミノフェノール

O D A : 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

m-T B : 2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル

R T-1 0 0 0 : 式(1)の構造を含むジアミン（商品名、H U N T S M A N（株）製）

K F-8 0 1 0 : 式(2)の構造を含むジアミン（商品名、信越化学工業（株）製）

ジカルボン酸誘導体A : 1, 1'-(4, 4'-オキシベンゾイル)ジイミダゾール

ジカルボン酸誘導体B : 1, 12-ビス(1-イミダゾール)-1, 12-ドデカンジオン

N M P : N-メチル-2-ピロリドン

GBL : γ -ブチロラクトン

CHN : シクロヘキサノン

MOM : 4-[1, 1-ビス[4-ヒドロキシ-3, 5-ビス(メトキシメチル)フェニル]エチル]-2, 6-ビス(メトキシメチル)フェノール
(架橋剤)

TP5-280M : α, α, α -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼンの5-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物(光酸発生剤) (商品名、東洋合成(株)製)

IRGANOX 245 : エチレンビス(オキシエチレン)ビス-(3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート)(酸化防止剤)(商品名、BASF社製)。

[0127] [合成例1] ポリイミド(P-1)の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、BAHFを29.30g(0.080mol)、RT-1000 10.00g、MAPを2.18g(0.020mol)、NMPを190g秤量して溶解させた。ここに、NMP100gにODPAを31.02g(0.10mol; 全カルボン酸およびその誘導体に由来する構造単位に対して100mol%)溶かした溶液を添加し、20℃で1時間攪拌し、次いで50℃で4時間攪拌した。その後、キシレン15gを添加し、水をキシレンとともに共沸しながら、150℃で5時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水3Lに投入し、析出した固体沈殿をろ過して得た。得られた固体を水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で24時間乾燥し、ポリイミド(P-1)を得た。

[0128] [合成例2] ポリイミド(P-2)の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、BAHFを29.30g(0.080mol)、KF-8010 8.6g、MAPを2.18g(0.020mol)、CHNを100g秤量して溶解させた。ここに、ODPA31.02g(0.10mol; 全カルボン酸およびその誘導体に由来する構造単位に対して100mol%)をCHN50gとともに添加し、20℃で1時間

攪拌し、次いで50℃で4時間攪拌した。その後、水をシクロヘキサノンとともに共沸しながら、150℃で5時間攪拌し、ポリイミド(P-2)を得た。

[0129] [合成例3] ポリイミド前駆体(P-3)の合成

乾燥窒素気流下、HA51.4g(0.085mol)、SiDA1.24g(0.005mol)、末端封止剤としてMAP2.18g(0.020mol)をNMP200gに溶解した。ここにODPA31.0g(0.10mol)を加え、40℃で2時間攪拌した。その後、DFA7.14g(0.06mol)をNMP5gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、40℃で2時間攪拌を続けた。攪拌終了後、溶液を水2Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。さらに水2Lで3回洗浄を行い、集めたポリマー固体を50℃の真空乾燥機で72時間乾燥し、ポリイミド前駆体(P-3)を得た。

[0130] [合成例4] ポリベンゾオキサゾール前駆体(P-4)の合成

乾燥窒素気流下、BAHF34.79g(0.095mol)、SiDA1.24gをNMP200gに溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体A28.67g(0.080mol)をNMP20gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。続いて、NA6.57g(0.040mol)をNMP10gとともに加えて、85℃で30分反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸48.02g(0.80mol)をNMP90gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、ポリベンゾオキサゾール前駆体(P-4)の粉末を得た。

[0131] [合成例5] ポリベンゾオキサゾール前駆体／ポリアミド共重合体(P-5)の合成

乾燥窒素気流下、BAHFを32.96g(0.090mol)、RT-1000を10.00g(0.010mol)をNMP200gに溶解させ

た。ここに、ジカルボン酸誘導体Aを32.25 g (0.090 mol)をNMP 20 gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。続いて、NA3.28 g (0.020 mol)をNMP 10 gとともに加えて、85℃で30分反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸54.02 g (0.90 mol)をNMP 90 gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3 Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、ポリベンゾオキサゾール前駆体／ポリアミド共重合体 (P-5) の粉末を得た。

[0132] [合成例6] ポリベンゾオキサゾール前駆体／ポリイミド前駆体共重合体 (P-6) の合成

乾燥窒素気流下、BAHFを32.96 g (0.090 mol)、RT-1000を10.00 g (0.010 mol)をNMP 200 gに溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体Aを30.46 g (0.085 mol)をNMP 20 gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。続いて、SiDA 1.24 g (0.005 mol)、ODPA 1.55 g (0.005 mol)およびNA 4.92 g (0.030 mol)をNMP 20 gとともに加えて、85℃で30分反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸51.02 g (0.85 mol)をNMP 90 gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3 Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、ポリベンゾオキサゾール前駆体／ポリイミド前駆体共重合体 (P-6) の粉末を得た。

[0133] [合成例7] ポリベンゾオキサゾール前駆体／ポリイミド前駆体共重合体 (P-7) の合成

乾燥窒素気流下、BAHFを32.96 g (0.090 mol)、RT-1000を10.00 g (0.010 mol)をNMP 200 gに溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体Aを16.13 g (0.045 mol)、ジカルボン酸誘導体Bを13.22 g (0.040 mol)をNMP 20 g

とともに加えて、85℃で3時間反応させた。続いて、SiDA 1.24 g (0.005 mol)、ODPA 1.55 g (0.005 mol) およびNA 4.92 g (0.030 mol) をNMP 20 gとともに加えて、85℃で30分反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸 51.02 g (0.85 mol) をNMP 90 gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3 Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、ポリベンゾオキサゾール前駆体／ポリイミド前駆体共重合体 (P-7) の粉末を得た。

[0134] [合成例8] ポリイミド前駆体 (P-8)

乾燥窒素気流下、ODA 19.2 g (0.096 mol)、SiDA 0.99 g (0.004 mol) をNMP 200 gに溶解した。ここにPMDA 16.8 g (0.077 mol)、BPDA 5.9 g (0.020 mol) を加え、60℃で5時間攪拌し、ポリイミド前駆体溶液 (P-8) を得た。攪拌後、固形分濃度が16 wt %になるようにNMPを加えた。

[0135] [合成例9] ポリイミド前駆体 (P-9)

乾燥窒素気流下、PDA 10.4 g (0.096 mol)、SiDA 0.99 g (0.004 mol) をNMP 200 gに溶解した。ここにBPDA 28.5 g (0.097 mol) を加え、60℃で5時間攪拌し、ポリイミド前駆体溶液 (P-9) を得た。攪拌後、固形分濃度が16 wt %になるようにNMPを加えた。

[0136] [合成例10] ポリイミド前駆体 (P-10)

乾燥窒素気流下、PDA 7.8 g (0.072 mol)、ODA 4.8 g (0.024 mol)、SiDA 0.99 g (0.004 mol) をNMP 200 gに溶解した。ここにBPDA 28.5 g (0.097 mol) を加え、60℃で5時間攪拌し、ポリイミド前駆体溶液 (P-10) を得た。攪拌後、固形分濃度が16 wt %になるようにNMPを加えた。

[0137] [合成例11] ポリイミド前駆体 (P-11)

乾燥窒素気流下、m-TB 20.4 g (0.096 mol)、SiDA 0.

99 g (0.004 mol) を NMP 200 g に溶解した。ここに BPDA 28.5 g (0.097 mol) を加え、60℃で5時間攪拌し、ポリイミド前駆体溶液 (P-11) を得た。攪拌後、固形分濃度が 16 wt % になるように NMP を加えた。

[0138] [比較合成例1] ポリイミド前駆体 (HP-1) の合成

乾燥窒素気流下、ODA 18.02 g (0.090 mol)、を NMP 160 g に溶解した。ここに ODPA 21.81 g (0.10 mol) を加え、40℃で2時間攪拌し、ポリイミド前駆体 (HP-1) の NMP 20 重量 % 溶液を得た。

[0139] [比較合成例2] ポリイミド前駆体 (HP-2) の合成

乾燥窒素気流下、PDA 10.6 g (0.098 mol)、を NMP 160 g に溶解した。ここに BDPA 11.77 g (0.04 mol) および PMDA 13.09 g (0.04 mol) を加え、40℃で2時間攪拌し、ポリイミド前駆体 (HP-2) の NMP 20 重量 % 溶液を得た。

[0140] [調整例1～15、比較調整例1～2]

合成例、比較合成例で得られた樹脂または既製品の樹脂を、表1に示す重量比、固形分濃度となるように溶媒および添加剤と混合させ、それぞれの樹脂組成物を得た。

[0141]

[表1]

	樹脂 組成物	樹脂	樹脂内の特定構造		添加剤 1	添加剤 2		添加剤 3	溶媒	固形分濃度
				重量 部		重量 部	重量 部			
調整例 1	V-1	P-1	式(1)	100					GBL	20重量%
調整例 2	V-2	P-2	式(2)	100					CHN	20重量%
調整例 3	V-3	P-3	式(2)	100					GBL	20重量%
調整例 4	V-4	P-4	式(2)	100					GBL	20重量%
調整例 5	V-5	P-5	式(1)	100					GBL	20重量%
調整例 6	V-6	P-6	式(1)、式(2)	100					GBL	20重量%
調整例 7	V-7	P-7	式(1)、式(2)	100					GBL	20重量%
調整例 8	V-8	P-7	式(1)、式(2)	100	IRGANOX245	3			GBL	20重量%
調整例 9	V-9	P-7	式(1)、式(2)	100	IRGANOX245	3	MOM 10		GBL	20重量%
調整例 10	V-10	P-7	式(1)、式(2)	100	IRGANOX245	3	MOM 10	TP5-280M 15	GBL	20重量%
調整例 11	V-11	P-3	式(2)	100	IRGANOX245	3	MOM 10	TP5-280M 15	GBL	20重量%
調整例 12	V-12	P-8	式(2)、式(9)	100	IRGANOX245	3			NMP	16重量%
調整例 13	V-13	P-9	式(2)、式(9)	100	IRGANOX245	3			NMP	16重量%
調整例 14	V-14	P-10	式(2)、式(9)	100	IRGANOX245	3			NMP	16重量%
調整例 15	V-15	P-11	式(2)、式(9)	100	IRGANOX245	3			NMP	16重量%
比較調整例 1	HV-1	HP-1		100					NMP	20重量%
比較調整例 2	HV-2	HP-2		100					NMP	20重量%

【表 1】

[0142] [実施例 1 ～ 5 O、比較例 1 ～ 6]

調整例で作製した樹脂組成物および市販の樹脂組成物を用いて、前述の積層体作製方法により、積層体を作製し、その評価を行った。また、樹脂組成物の硬化膜の弾性率を測定した。各実施例、比較例について、表2～表4に示す。調製例12～15、比較調製例2について、熱膨張係数（CTE）を測定した。表5に示す。

[0143] [表2-1]

	基板構成							
	第一基板				第二基板			
	(A-1) 金属電極	(B-1)樹脂層			(A-2) 金属電極	(B-2)樹脂層		
		組成物	弾性率 (GPa)	硬化温度 (℃)		組成物	弾性率 (GPa)	硬化温度 (℃)
実施例 1	Cu	V- 1	2.9	230	Cu	V- 1	2.9	230
実施例 2	Cu	V- 2	1.0	230	Cu	V- 2	1.0	230
実施例 3	Cu	V- 3	4.1	300	Cu	V- 3	4.1	300
実施例 4	Cu	V- 4	3.7	230	Cu	V- 4	3.7	230
実施例 5	Cu	V- 5	3.4	230	Cu	V- 5	3.4	230
実施例 6	Cu	V- 6	3.3	230	Cu	V- 6	3.3	230
実施例 7	Cu	V- 7	3.2	230	Cu	V- 7	3.2	230
実施例 8	Cu	V- 8	3.2	230	Cu	V- 8	3.2	230
実施例 9	Cu	V- 9	4.0	230	Cu	V- 9	4.0	230
実施例 10	Cu	V- 10	4.3	230	Cu	V- 10	4.3	230
実施例 11	Cu	V- 11	5.9	300	Cu	V- 11	5.9	300
実施例 12	Cu	V- 10	4.3	230	Cu	V- 10	4.3	230
実施例 13	Cu	V- 10	4.3	230	Cu	V- 10	4.3	230
実施例 14	Cu	V- 10	4.3	230	Cu	V- 10	4.3	230
実施例 15	Cu	V- 10	4.3	230	Cu	V- 10	4.3	230
実施例 16	Cu	V- 10	4.3	230	Cu	V- 10	4.3	230
実施例 17	Cu	V- 10	4.3	230	Cu	V- 10	4.3	230
実施例 18	Cu	V- 10	4.3	230	Cu	V- 10	4.3	230
実施例 19	Cu	V- 1	2.9	230	Cu	V- 1	2.9	230
実施例 20	Cu	V- 2	1.5	230	Cu	V- 2	1.5	230
実施例 21	Cu	V- 3	4.1	300	Cu	V- 3	4.1	300
実施例 22	Cu	V- 4	3.7	230	Cu	V- 4	3.7	230
実施例 23	Cu	V- 5	3.4	230	Cu	V- 5	3.4	230
実施例 24	Cu	V- 6	3.3	230	Cu	V- 6	3.3	230
実施例 25	Cu	V- 7	3.2	230	Cu	V- 7	3.2	230
実施例 26	Cu	V- 8	3.2	230	Cu	V- 8	3.2	230
実施例 27	Cu	V- 9	4.0	230	Cu	V- 9	4.0	230
実施例 28	Cu	V- 10	4.3	230	Cu	V- 10	4.3	230
実施例 29	Cu	V- 11	5.9	300	Cu	V- 11	5.9	300
実施例 30	Cu	V- 10	4.3	230	Cu	V- 10	4.3	230
実施例 31	Cu	V- 10	4.3	230	Cu	V- 10	4.3	230
実施例 32	Cu	V- 10	4.3	230	Cu	V- 10	4.3	230
実施例 33	Cu	V- 10	4.3	230	Cu	V- 10	4.3	230
実施例 34	Cu	V- 10	4.3	230	Cu	V- 10	4.3	230
実施例 35	Cu	V- 10	4.3	230	Cu	V- 10	4.3	230
実施例 36	Cu	V- 10	4.3	230	Cu	V- 10	4.3	230

[0144]

[表2-2]

[表 2 - 2]

	基板構成							
	第一基板				第二基板			
	(A-1) 金属電極	(B-1)樹脂層			(A-2) 金属電極	(B-2)樹脂層		
		組成物	弾性率 (GPa)	硬化温度 (℃)		組成物	弾性率 (GPa)	硬化温度 (℃)
実施例 3 7	Cu	V- 1 0	4.3	230	Cu	SiO ₂ ^{* 1}	-	-
実施例 3 8	Cu	V- 1 0	4.3	230	Cu	SiO ₂ ^{* 1}	-	-
実施例 3 9	Cu	V- 1 4	6.9	300	Cu	SiO ₂ ^{* 1}	-	-
実施例 4 0	Cu	V- 1 2	5.1	300	Cu	V- 1 2	5.1	300
実施例 4 1	Cu	V- 1 3	6.9	300	Cu	V- 1 3	6.9	300
実施例 4 2	Cu	V- 1 4	5.4	300	Cu	V- 1 4	5.4	300
実施例 4 3	Cu	V- 1 5	6.1	300	Cu	V- 1 5	6.1	300
実施例 4 4	Cu	V- 1 0	4.3	230	Cu	SiO ₂ ^{* 1}	-	-
実施例 4 5	Cu	V- 1 0	4.3	230	Cu	SiO ₂ ^{* 1}	-	-
実施例 4 6	Cu	V- 1 4	6.9	300	Cu	SiO ₂ ^{* 1}	-	-
実施例 4 7	Cu	V- 1 2	5.1	300	Cu	V- 1 2	5.1	300
実施例 4 8	Cu	V- 1 3	6.9	300	Cu	V- 1 3	6.9	300
実施例 4 9	Cu	V- 1 4	5.4	300	Cu	V- 1 4	5.4	300
実施例 5 0	Cu	V- 1 5	6.1	300	Cu	V- 1 5	6.1	300
比較例 1	Cu	HV- 1	4.5	300	Cu	HV- 1	4.5	300
比較例 2	Cu	HV- 2	5.8	300	Cu	HV- 2	5.8	300
比較例 3	Cu	— (SiO ₂ ^{* 2})	-	-	Cu	— (SiO ₂ ^{* 2})	-	-
比較例 4	Cu	HV- 1	4.5	300	Cu	HV- 1	4.5	300
比較例 5	Cu	HV- 2	5.8	300	Cu	HV- 2	5.8	300
比較例 6	Cu	— (SiO ₂ ^{* 2})	-	-	Cu	— (SiO ₂ ^{* 2})	-	-

* 1 : (C)無機絶縁層として

* 2 : 樹脂層の代わりに

[0145]

[表3]

表 31	精層体製造プロセス										精層体評価結果								
	精層体 構成		平坦化工程		活性化工程		接合工程			アニール 温度		電極-樹脂層段差		ボイド 面積		接着力(MPa)		信頼性試験	
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	25	22	3	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	25	22	2	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	15	12	3	3					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	25	21	3	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	30	25	3	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	30	27	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	33	31	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	35	33	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	20	18	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	15	12	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	17	14	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	25	21	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	37	34	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	39	35	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	100℃	100℃	250℃	0nm	0nm	4	25	21	3	3					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	300℃	0nm	0nm	4	25	21	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	34	30	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	36	31	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	22	19	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	24	23	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	23	22	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	25	23	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	24	22	4	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	10	6	2	4					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	2	12	7	4	2					
第一基板	第二基板	He/ガラス	He/ガラス	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	8	4	4	2					

[表4]

【表 4】	精層体製造プロセス										精層体評価結果					
	精層体 構成	平坦化工程		活性化工程		接合工程			アニール 温度	電極-樹脂層段差		ボルト 面積	接着力(MPa)		信頼性試験	
		第一基板	第二基板	第一基板	第二基板	圧力	温度 (ハット)	温度 (ステージ)		第一基板	第二基板		アニール後	PCT後	HTS	TC
実施例 1 9	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	25	22	3	4
実施例 2 0	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	25	22	2	4
実施例 2 1	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	15	12	3	3
実施例 2 2	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	3	15	12	3	3
実施例 2 3	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	3	25	21	3	4
実施例 2 4	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	25	21	3	4
実施例 2 5	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	30	25	3	4
実施例 2 6	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	30	27	4	4
実施例 2 7	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	33	31	4	4
実施例 2 8	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	35	33	4	4
実施例 2 9	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	20	18	4	4
実施例 3 0	C2W	サーフィス プレーナー	サーフィス プレーナー	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	15	12	4	4
実施例 3 1	C2W	サーフィス プレーナー	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	17	14	4	4
実施例 3 2	C2W	CMP	CMP	Arフラスマ	Arフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	25	21	4	4
実施例 3 3	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	5nm	5nm	4	37	34	4	4
実施例 3 4	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	5nm	5nm	4	39	35	4	4
実施例 3 5	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	100℃	100℃	250℃	0nm	0nm	4	25	21	3	3
実施例 3 6	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	300℃	0nm	0nm	4	25	21	4	4
実施例 4 4	W2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	34	30	4	4
実施例 4 5	W2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	5nm	5nm	4	36	31	4	4
実施例 4 6	W2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	22	19	4	4
実施例 4 7	W2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	24	23	4	4
実施例 4 8	W2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	23	22	4	4
実施例 4 9	W2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	25	23	4	4
実施例 5 0	W2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	4	24	22	4	4
比較例 4	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	2	10	6	2	4
比較例 5	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	2	12	7	4	2
比較例 6	C2W	CMP	CMP	Heフラスマ	Heフラスマ	8MPa	23℃	23℃	250℃	0nm	0nm	1	8	4	4	2

[表5]

【表 5】

	樹脂組成物	樹脂	CTE ppm/K	判定
調整例 1 2	V- 1 2	P- 8	34	B
調整例 1 3	V- 1 3	P- 9	20	A
調整例 1 4	V- 1 4	P- 1 0	23	A
調整例 1 5	V- 1 5	P- 1 1	21	A
比較調整例 2	HV-2	HP-2	4	C

符号の説明

- [0148]
- 1

基板本体（シリコンウエハなど）
- 2

（A－1）金属電極（C u など）
- 3

（B－1）樹脂層
- 4

（B－2）樹脂層もしくは（C）無機絶縁層
- 5

（A－2）金属電極（C u など）
- 6

基板本体（シリコンウエハなど）
- 7

第一基板
- 8

第二基板

請求の範囲

[請求項1] 基板本体の同一面に、露出した（A－1）金属電極および露出した（B－1）樹脂層を具備する第一基板を準備する工程（I）、

基板本体の同一面に、露出した（A－2）金属電極および露出した（B－2）樹脂層、もしくは、露出した（A－2）金属電極および露出した（C）無機絶縁層、を具備する第二基板を準備する工程（I I）、

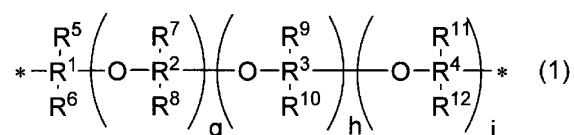
および

少なくとも一部の前記（A－1）金属電極と前記（A－2）金属電極および、少なくとも一部の前記（B－1）樹脂層と前記（B－2）樹脂層、もしくは、

少なくとも一部の前記（A－1）金属電極と前記（A－2）金属電極および少なくとも一部の前記（B－1）樹脂層と前記（C）無機絶縁層、を対向させて、直接接合により前記第一基板と前記第二基板を貼り合わせる工程（I I I）を含む、積層体の製造方法であって、

前記（B－1）樹脂層および前記（B－2）樹脂層の少なくとも一方が、式（1）または式（2）で表される基を有する、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド（ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く）およびこれらの共重合体からなる群より選択される1種類以上の樹脂を含む、積層体の製造方法。

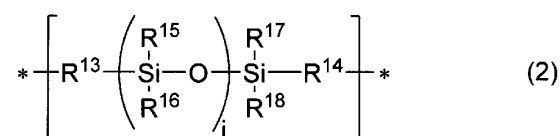
[化1]



（式（1）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキレン基を表す。 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、または炭素数1～6のアルキル基を表す。ただし、括弧内に表される構造はそれぞれ異なる。 g 、 h および i は、それぞれ独立に、

0 ~ 35 の整数を表し、 $g + h + i > 0$ である。* は結合部を表す。
)

[化2]



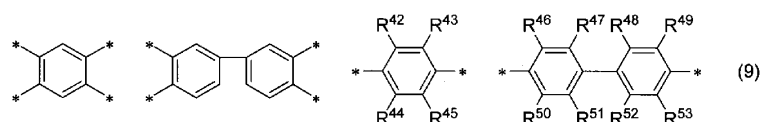
(式(2)中、 j は、1 ~ 50 までの自然数である。 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニレン基、炭素数 2 ~ 10 のアルキニレン基、または炭素数 6 ~ 20 のフェニレン基を表す。 $R^{15} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。* は結合部を表す。)

[請求項2] 前記第二基板が、基板本体の同一面に露出した (A-2) 金属電極および露出した (B-2) 樹脂層を具備する、請求項1に記載の積層体の製造方法。

[請求項3] 前記 (B-1) 樹脂層および前記 (B-2) 樹脂層の少なくとも一方が、式(1)で表される基を有する、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド (ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く) およびこれらの共重合体からなる群より選択される1種類以上の樹脂を含む、請求項1または2に記載の積層体の製造方法。

[請求項4] 前記 (B-1) 樹脂層および前記 (B-2) 樹脂層の少なくとも一方が、式(9)で表される構造を2種以上含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の積層体の製造方法。

[化3]

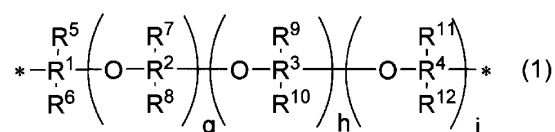


(＊は結合部を表す。R⁴²～R⁵³はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、水酸基、炭素数1～6の炭化水素基（一部または全部がフッ素原子、水酸基、カルボキシル基のいずれか一種類以上で置換されていても良い）を示す。)

- [請求項5] 前記（B－1）樹脂層および前記（B－2）樹脂層の少なくとも一方が、さらに酸化防止剤を含む、請求項1または2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項6] 前記（B－1）樹脂層および前記（B－2）樹脂層の少なくとも一方が、架橋構造を形成している、請求項1または2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項7] 前記（B－1）樹脂層および前記（B－2）樹脂層の少なくとも一方の弾性率が、1.5 GPa以上、7.0 GPa以下である、請求項1または2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項8] 前記（B－1）樹脂層および前記（B－2）樹脂層の少なくとも一方の50℃から150℃の温度範囲における熱膨張係数が、10 ppm/K以上40 ppm/K以下である、請求項1または2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項9] 前記工程（I）および前記工程（II）の少なくとも一方が、化学機械研磨およびサーフェスプレーナーの少なくとも一方の平滑化工程を含む、請求項1または2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項10] 前記工程（I）後の前記第一基板の前記（A－1）金属電極と前記（B－1）樹脂層の段差および、前記工程（II）後の前記第二基板の前記（A－2）金属電極と前記（B－2）樹脂層の段差の少なくとも一方が、1 nm以上20 nm以下であり、かつ樹脂層が金属電極より低い、請求項2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項11] 前記工程（I）後の前記第一基板の前記（A－1）金属電極と前記（B－1）樹脂層の段差が、1 nm以上20 nm以下であり、かつ樹脂層が金属電極より低い、請求項10に記載の積層体の製造方法。

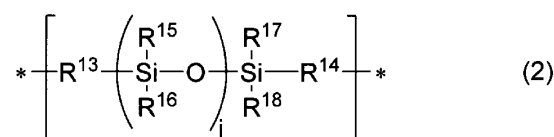
- [請求項12] 前記工程（Ⅰ）が個片化工程を含み、前記工程（ⅠⅠⅠ）において、個片化された複数の前記第一基板と一つの前記第二基板の貼り合わせを行う、請求項1または2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項13] 前記工程（ⅠⅠⅠ）において、前記第一基板と前記第二基板を貼り合わせる際の、貼り合わせ用ステージおよびボンディングヘッドの温度が、20℃以上、50℃以下である、請求項1または2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項14] 前記工程（ⅠⅠⅠ）の前処理として、前記第一基板および前記第二基板のそれぞれの貼り合わせる側の面にプラズマ処理を行う、請求項1または2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項15] 前記プラズマ処理を、不活性ガス雰囲気下で行う、請求項14に記載の積層体の製造方法。
- [請求項16] 前記不活性ガスとして少なくともヘリウムを含む、請求項15に記載の積層体の製造方法。
- [請求項17] 前記工程（ⅠⅠⅠ）後に、150℃以上、250℃以下でアニール処理を行う工程を有する、請求項1または2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項18] 前記（B-1）樹脂層および前記（B-2）樹脂層の少なくとも一方を、式（1）または式（2）で表される基を有する、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド（ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く）およびこれらの共重合体からなる群より選択される1種類以上の樹脂および溶剤を含む樹脂組成物を、170℃以上250℃以下で硬化して形成する、請求項1または2に記載の積層体の製造方法。

[化4]



(式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキレン基を表す。 $R^5 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、または炭素数1～6のアルキル基を表す。ただし、括弧内に表される構造はそれぞれ異なる。 g 、 h 、 i はそれぞれ独立に0～35の整数を表し、 $g + h + i > 0$ である。 $*$ は結合部を表す。)

[化5]



(式(2)中、 j は1～50までの自然数である。 R^{13} および R^{14} は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基またはフェニレン基を示す。 $R^{15} \sim R^{18}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。 $*$ は結合部を表す。)

[請求項19]

下記式(1)または式(2)で表される基を有する、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド(ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く)およびこれらの共重合体を1種類以上含む樹脂および溶剤を含む樹脂組成物であって、

少なくとも以下の工程(I)、工程(II)および工程(III)を含む積層体の製造方法における、(B-1)樹脂層および(B-2)樹脂層の少なくとも一方の樹脂層に用いるための、樹脂組成物。

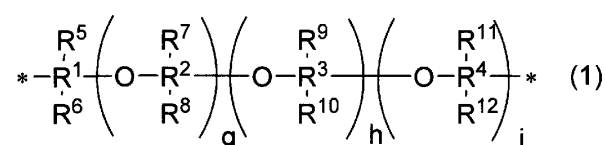
工程(I) 基板本体の同一面に、露出した(A-1)金属電極および露出した(B-1)樹脂層を具備する第一基板を準備する

工程(II) 基板本体の同一面に、露出した(A-2)金属電極および露出した(B-2)樹脂層、もしくは、露出した(A-2)金属電極および露出した(C)無機絶縁層、を具備する第二基板を準備す

る

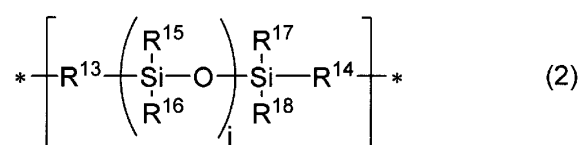
工程 (111) 少なくとも一部の前記 (A-1) 金属電極と前記 (A-2) 金属電極および少なくとも一部の前記 (B-1) 樹脂層と前記 (B-2) 樹脂層、もしくは、少なくとも一部の前記 (A-1) 金属電極と前記 (A-2) 金属電極および少なくとも一部の前記 (B-1) 樹脂層と前記 (C) 無機絶縁層を対向させて、直接接合により前記第一基板と前記第二基板を貼り合わせる

[化6]



(式 (1) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基を表す。 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。ただし、括弧内に表される構造はそれぞれ異なる。 g 、 h 、 i はそれぞれ独立に 0 ～ 35 の整数を表し、 $g + h + i > 0$ である。 $*$ は結合部を表す。)

[化7]



(式 (2) 中、 j は 1 ～ 50 までの自然数である。 R^{13} および R^{14} は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数 1 ～ 30 のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基またはフェニレン基を示す。 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{18}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。 $*$ は結合部を表す。)

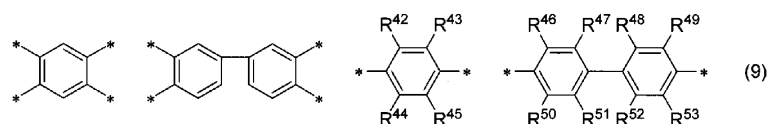
[請求項20]

前記工程 (111) が、少なくとも一部の前記 (A-1) 金属電極と前記 (A-2) 金属電極、および、少なくとも一部の前記 (B-1)

樹脂層と前記（Ｂ－２）樹脂層を対向させて、直接接合により前記第一基板と前記第二基板を貼り合わせる工程、である請求項１９に記載の樹脂組成物。

[請求項21] 前記式（１）または式（２）で表される基を有し、さらに、式（９）で表される構造を２種以上含む、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド（ただし、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を除く）およびこれらの共重合体を１種類以上含む樹脂および溶剤を含む、請求項１９または２０に記載の樹脂組成物。

[化8]



（＊は結合部を表す。R⁴²～R⁵³はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、水酸基、炭素数１～６の炭化水素基（一部または全部がフッ素原子、水酸基、カルボキシル基のいずれか一種類以上で置換されていても良い）を示す。）

[請求項22] さらに、酸化防止剤を含有する、請求項１９または２０に記載の樹脂組成物。

[請求項23] さらに、光酸発生剤を含有する、請求項１９または２０に記載の樹脂組成物。

[請求項24] さらに、架橋剤を含有する、請求項１９または２０に記載の樹脂組成物。