

明 細 書

発明の名称：積層体、半導体素子およびMEMS素子

技術分野

[0001] 本発明は、積層体、半導体素子およびMEMS素子に関する。より詳しくは、金属電極および絶縁膜による直接接合により素子を実装する技術に関する。

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)。これにより電極ピッチが $10\mu\text{m}$ 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.201

6. 7 8 3 8 3 7 5

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しやすく、電極の導通不良や得られる積層体の信頼性が低下する課題があった。

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と、

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、

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 (C) 無機絶縁層、がそれぞれ直接接合されるように貼り合わされた積層体であって、

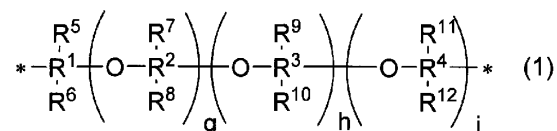
前記 (B-1) 樹脂層および前記 (B-2) 樹脂層の少なくとも一方が、カルボニル基、水酸基、アルキレンオキシド基、シロキサン結合を有する基および窒素含有複素環からなる群より選択される1種類以上を有する樹脂を含む、積層体。

[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。

[3] 前記アルキレンオキシド基が、式 (1) で表される基である、[1]

〕 または〔 2 〕 に記載の積層体。

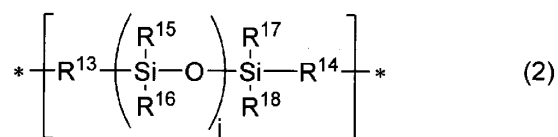
[0007] [化1]



[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 、 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。)

〔 4 〕 前記シロキサン結合を有する基が、式(2)で表される基である、〔 1 〕 ～〔 3 〕 のいずれかに記載の積層体。

[0009] [化2]



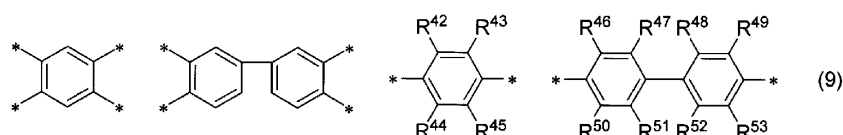
[0010] (式(2)中、 j は1～50までの自然数である。 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、炭素数1～30のアルキレン基、炭素数2～10のアルケニレン基、炭素数2～10のアルキニレン基または炭素数6～20のフェニレン基を示す。 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{18}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～30のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。 $*$ は結合部を表す。)

〔 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、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種類以上の樹脂を含む、〔 3 〕 または〔 4 〕 に記載の積層体。

〔 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

に含まれる樹脂が、式（９）で表される構造単位を２種以上含むことを特徴とする、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の積層体。

[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。）

〔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〕～〔６〕のいずれかに記載の積層体。

〔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が、さらに酸化防止剤を含む、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の積層体。

〔９〕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〕～〔８〕のいずれかに記載の積層体。

〔１０〕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７ＧＰａ以下である、〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の積層体。

〔１１〕前記第二基板の同一面上に複数の個片化された前記第一基板が直接接合されている、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の積層体。

〔１２〕前記第一基板と前記第二基板のダイシエアテストにおける接合強度が１０ＭＰａ以上である、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の積層体

〔１３〕前記第一基板および前記第二基板の基板本体の少なくとも一方が、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、およびインジウムリンからなる群より選択される１種類以上を含む、〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の積層体。

[14] [1] ~ [13] のいずれかに記載の積層体を具備した半導体素子。

[15] [1] ~ [14] のいずれかに記載の積層体を具備したMEMS素子。

発明の効果

[0013] 本発明の積層体は、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

[0014] [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

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の積層体は、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と、
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、
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（C）無機絶縁層、がそれぞれ直接接合されるように貼り合わされることで、得られる。

[0016] 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、積層体の材料および製造工程について、説

明する。

[0017] 本発明の積層体は、(A-1) 金属電極および (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)。また、(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、熱伝導性および経済性(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0nm以上200nm以下であると電極の抵抗が下がり、好ましい。

[0018] 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 (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)。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。

(B-1) 樹脂層および (B-2) 樹脂層の少なくとも一方は、カルボニル基、水酸基、アルキレンオキサイド基、シロキサン結合を有する基および窒素含有複素環のいずれか1種類以上を有する樹脂を含む。これらの化学構造を有することで界面での化学的相互作用が強くなり、高い接着強度を発現する。

[0019] 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、カルボニル基、水酸基、アルキレンオキサイド基、シロキサン結合を有する基および窒素含有複素環のいずれか1種類以上を有する樹脂を含み、

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、カルボニル基、水酸基、アルキレンオキサイド基、シロキサン結合を有する基および窒素含有複素環からなる群より選択される1種類以上を有する樹脂を含む。

[0020] 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。

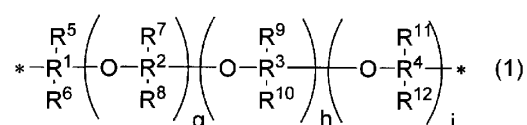
[0021] 前記カルボニル基を含有する官能基としては、アミド、エステル、ケトン、アルデヒド、ウレタン、ウレア、イミドなどが挙げられ、カルボニル基を有する樹脂としては、アクリル樹脂、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、マレイミド、マレイン酸樹脂などが挙げられる。ここで、ポリアミドは特に断らない限り、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体以外のポリアミドを指す。

[0022] 前記水酸基としては、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、シラノール性水酸基などが挙げられ、様々な樹脂の官能基として導入することが出来る。代表的な例としては、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、ポリシロキサンが挙げられる。R¹～R⁴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、R⁵～R¹²の好ましい例として、水素原

子、メチル基、エチル基が挙げられる。

[0023] 前記アルキレンオキサイド基としては、エチレンオキサイド基、プロピレンオキサイド基、ブチレンオキサイド基、エポキシ基、オキセタニル基などが挙げられる。中でも、(B-1) 樹脂層および (B-2) 樹脂層の少なくとも一方に含まれる樹脂が、これらの基が複合的に含まれる下記式 (1) で表される基を有することが、接着強度や樹脂の信頼性の観点から好ましい。

[0024] [化4]

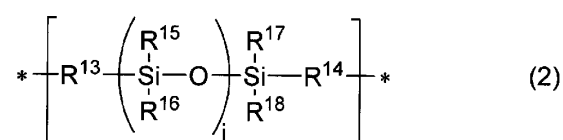


[0025] 式 (1) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基を表す。 $R^5 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。ただし、括弧内に表される構造はそれぞれ異なる。 g 、 h 、 i は、それぞれ独立に、0 ～ 35 の整数を表し、 $g + h + i > 0$ である。 $*$ は結合部を表す。

[0026] アルキレンオキサイド基を有する樹脂としては、ポリアルキレンオキサイド、エポキシ樹脂に加え、アルキレンオキサイド基を有するポリイミド、ポリアミドなどの縮合系樹脂が挙げられる。

[0027] 前記シロキサン結合を有する基としては、 $(Si(R)_2-O)$ (D2 単位)、 $(Si(R)-O)_{3/2}$ (T3 単位) および $(Si-O)_2$ (Q4 単位) の構造を有する基が挙げられる (R はケイ素と結合する炭素を有する有機基)。これらの中でも直接接合時の接着強度の観点から D2 単位が好ましく、式 (2) で表される基であることがさらに好ましい。

[0028] [化5]



[0029] 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

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。R¹⁵ ～ R¹⁸ 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。

R¹³ および R¹⁴ 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、R¹⁵ ～ R¹⁸ 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。

前記窒素含有複素環としては、窒素を含む複素環構造を有する基を任意に選択できるが、例えば、環状イミド基、オキサゾール基、イミダゾール基、オキサゾリン基、オキサジン基などが挙げられる。これらを含有する樹脂としては、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサジンなどが挙げられる。

[0030] シロキサン結合を有する基を含有する樹脂としては、具体的には、ポリシロキサン、ジメチルシリコーン、ポリイミドシロキサン、シロキサン変性ベンゾシクロブテンなどが挙げられる。中でも前記式 (2) で表される基を有する樹脂が好ましい。中でも、前記式 (2) で表される基を有するポリイミドシロキサン、シロキサン変性ベンゾシクロブテンが接着性と信頼性の観点からさらに好ましい。

[0031] 次に、前述の様々な樹脂について、詳細を以下に述べる。

アクリル樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステルをラジカル重合したものなどが挙げられる。中でも、カルボキシル基含有アクリル樹脂が直接接合時の接着性の観点から好ましく、少なくとも一部にエチレン性不飽和二重結合基が導入されていることが、耐薬品性の観点から好ましい。ここで、(メタ)アクリル酸とは、メタクリル酸またはアクリル酸のことを表す。以下、類似の記載も同様である。

[0032] アクリル樹脂の合成方法としては、(メタ)アクリル化合物のラジカル重合が挙げられる。(メタ)アクリル化合物としては、例えば、カルボキシル基および／または酸無水物基含有(メタ)アクリル化合物あるいはその他の

(メタ) アクリル酸エステルが挙げられる。ラジカル重合の触媒としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物または過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物が一般的に用いられる。

[0033] (メタ) アクリル酸エステルとしては、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸シクロプロピル、(メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキセニル、(メタ) アクリル酸4-メトキシシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸2-シクロプロピルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-シクロヘキセニルオキシカルボニルエチル等が用いられる。

[0034] また、アクリル樹脂は、(メタ) アクリル化合物と、その他の不飽和二重結合含有モノマーとの共重合体であっても構わない。その他の不飽和二重結合含有モノマーとしては、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、無水マレイン酸、ノルボルネン、ノルボルネンジカルボン酸、ノルボルネンジカルボン酸無水物、シクロヘキセン、ブチルビニルエーテル、ブチルアリルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、シクロヘキサニルビニルエーテル、シクロヘキサニルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、が挙げられる。

[0035] エチレン性不飽和結合を有するアクリル樹脂としては、カルボキシル基および／または酸無水物基含有(メタ) アクリル化合物、(メタ) アクリル酸エステルおよび／またはその他の不飽和二重結合含有モノマーをラジカル重合したのち、エチレン性不飽和二重結合基を有するエポキシ化合物を付加反応して得られるものが好ましい。付加反応に用いる触媒としては、例えば、ジメチルアニリン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール若しくはジメチルベンジルアミン等のアミノ系触媒、トリフェニルホスフ

イン等のリン系触媒、テトラブチルアンモニウムアセテート等のアンモニウム系触媒またはアセチルアセトネートクロム若しくは塩化クロム等のクロム系触媒等が挙げられる。

[0036] エチレン性不飽和二重結合基を有するエポキシ化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸 α -エチルグリシジル、(メタ)アクリル酸3,4-エポキシブチル、ブチルビニルエーテル、ブチルアリルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、シクロヘキサナビニルエーテル、シクロヘキサナリルエーテル、*o*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*m*-ビニルベンジルグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0037] ポリシロキサンとしては、少なくとも1種のオルガノシラン化合物を用いた加水分解縮合物が挙げられる。オルガノシラン化合物としては例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラフェノキシシラン等の4官能性シラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、*p*-ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、1-(*p*-ヒドロキシフェニル)エチルトリメトキシシラン、2-(*p*-ヒドロキシフェニル)エチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]プロピルトリメトキシシラン、[(3-エチル-3-オキ

セタニル)メトキシ]プロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸、1-ナフチルトリメトキシシラン、1-ナフチルトリ-n-プロポキシシラン、2-ナフチルトリメトキシシラン、1-アントラセニルトリメトキシシラン、9-アントラセニルトリメトキシシラン、9-フルオレニルトリメトキシシラン、2-フルオレニルトリメトキシシラン等の3官能性シラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシラン、ジ(1-ナフチル)ジメトキシシラン等の2官能性シラン、トリメチルメトキシシラン、トリ-n-ブチルエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)ジメチルエトキシシラン等の1官能性シランが挙げられる。これらのオルガノシランを2種以上用いてもよい。

[0038] オルガノシラン化合物の加水分解反応条件は適宜設定すればよいが、例えば、溶媒中、オルガノシラン化合物に酸触媒および水を1~180分かけて添加した後、室温~110℃で1~180分反応させることが好ましい。このような条件で加水分解反応を行うことにより、急激な反応を抑制することができる。反応温度は、30~105℃が好ましい。

[0039] また、加水分解反応は、酸触媒の存在下で行うことが好ましい。酸触媒としては、蟻酸、酢酸またはリン酸を含む酸性水溶液が好ましい。これら酸触媒の含有量は、加水分解反応時に使用される全オルガノシラン化合物100質量部に対して、0.1~5質量部が好ましい。酸触媒の含有量を上記範囲とすることで、加水分解反応が必要かつ十分に進行するよう容易に制御できる。また、シラノール基を一定量残存させることも出来る。

[0040] 縮合反応の条件としては、オルガノシラン化合物の加水分解反応によりシラノール化合物を得た後、反応液をそのまま50℃~溶媒の沸点で1~100時間加熱することが好ましい。また、ポリシロキサン重合度を上げるために、再加熱または塩基触媒を添加しても構わない。また、必要に応じて加

水分解反応後に、生成アルコール等を加熱および／または減圧によって適量を留出、除去し、その後に任意溶媒を添加しても構わない。

[0041] シロキサン変性ベンゾシクロブテン樹脂としては、例えば臭素化アリールシクロブテン化合物と不飽和アルキル基を含有する化合物をパラジウム触媒存在下で反応させることにより製造される。具体的には前記式(2)で記載のシロキサン構造を有するベンゾシクロブテンが挙げられ、ジビニルシロキサビスベンゾシクロブテンが好ましい。また、市販品のベンゾシクロブテン化合物としては“CYCLOTENE”3022-63または4026-46(以上、商品名、ダウ・ケミカル(株)製)などが挙げられる。

[0042] ポリイミドシロキサンとしては、シロキサン構造を有する酸二無水物およびシロキサン構造を有するジアミンの少なくともいずれかをモノマーに用いて得られるポリイミドが挙げられる。モノマーの具体例は、後述のポリイミド前駆体の説明において例示されている。

エポキシ樹脂としては公知のエポキシ化合物を硬化させた樹脂が挙げられる。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、HP40

32、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。

[0043] フェノール樹脂としては、ノボラック樹脂やレゾール樹脂があり、種々のフェノール類を単独で、あるいはそれらの混合物をホルマリンなどのアルデヒド類と重縮合することにより得られる。

[0044] ノボラック樹脂およびレゾール樹脂を構成するフェノール類としては、例えばフェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2,4,5-トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビスp-クレゾール、レゾルシン、カテコール、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルシン、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノール、m-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、p-ブトキシフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール、2,5-ジエチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、p-フェニルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトールなどが挙げられ、これらは単独で、またはそれらの混合物として用いることができる。

[0045] また、ノボラック樹脂やレゾール樹脂と重縮合するのに用いられるアルデヒド類として

は、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたはそれらの混合物として用いることができる。

[0046] また、フェノール樹脂は、芳香族環に付加した水素原子の一部を、炭素数1～20のアルキル基、フルオロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アルコキシメチル基、メチロール基、カルボキシル基、エステル基、ニトロ基、シアノ基、フッ素原子、または塩素原子のいずれか1種以上により置換した構造などであってもよい。

[0047] 特に低誘電化の観点から、剛直なナフタレン構造またはビフェニル構造を有するノボラック樹脂またはレゾール樹脂がより好ましく、具体的にはフェノールとしてp-フェニルフェノール、 α -ナフトールまたは β -ナフトールを用いることが好ましい。また市販品のフェノール樹脂としてはPN-80、PN-100、GPH-65、GPH-103（以上、商品名、日本化薬（株）製）、XLC-3L（商品名、三井化学（株）製）、MEHC-7851SS（商品名、明和化成（株）製）などが挙げられ、特に剛直構造を有するGPH-65、GPH-103およびMEHC-7851SSなどが好ましい。

[0048] マレイン酸樹脂としては、例えば無水マレイン酸やマレイン酸エステルと不飽和アルキル基を含有する化合物をラジカル重合触媒下で共重合させることによって製造される。具体的には、スチレン無水マレイン酸共重合体や無水マレイン酸変性ポリエチレン等が挙げられる。また市販品のマレイン酸樹脂として“XIRAN”1000、“XIRAN”1440、“XIRAN”2000、“XIRAN”2500、“XIRAN”3000、“XIRAN”3500、“XIRAN”4000、“XIRAN”6000および“XIRAN”9000（以上、商品名、巴工業（株）製）などが挙げられる。

[0049] 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。

[0050] テトラカルボン酸およびその誘導体としては、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-シクロヘキサントテトラカルボン酸、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。

[0051] また、シロキサン構造を有するトラカルボン酸または酸二無水物を用いると、室温～100℃程度の低温で直接接合が可能なため、好ましい。シロキサン構造を有する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。

[0052] ジアミンおよびその誘導体としては、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-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が挙げられる。

[0053] 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、ビスアミノフェノール化合物が好ましい。ビスアミノフェノール化合物としては、例えば、ビス(3-アミノ-4-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があげられる。

[0054] また、アルキレンオキシサイド基またはシロキサン構造を有するジアミンを用いると、室温～100℃程度の低温で直接接合が可能なため、好ましい。アルキレンオキシサイド基としては、前述の式(1)で表される構造を有するジアミンが好ましく、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。シロキサン構造としては前述の式(2)で表される構造を有するジアミンが好ましく、具体的には、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサン、PAM-E、KF-8010、X-22-161A、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。

[0055] 上記の多価アミン化合物は、そのまま、あるいはアミン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として使用できる。また、これら2種以上の多価アミン化合物を組み合わせ用いてもよい。

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。

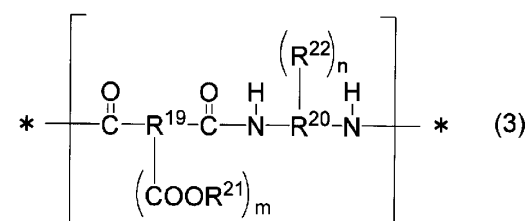
[0056] モノアミンの好ましい例としては、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-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

エノール、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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] [化6]



[0060] 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

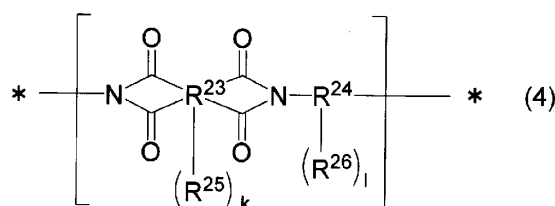
有機基を表す。複数の R^{22} はそれぞれ独立して、炭素数 1 ～ 10 の有機基または水酸基を示し、 n は 0 ～ 8 の整数を示す。複数の R^{21} 同じでも異なってもよく、水素原子または炭素数 1 ～ 30 の 1 価の有機基を示す。 m は 2 ～ 4 の整数を示す。 $R^{19} - (COOR^{21})_m$ は前述のテトラカルボン酸および／またはその誘導体残基を示す。 $R^{20} - (R^{22})_n$ は前述のジアミンおよび／またはその誘導体残基を示す。 $*$ は結合点を示す。また、 R^{21} の炭素数 1 ～ 30 の有機基としては例えば、メチル基、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。

[0061] 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。

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。

[0062]

[化7]



[0063] 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。中でも、直接接合時の接着力の観点から、アルキレンオキサイド基またはシロキサン結合を有するジアミン残基が好ましい。 $*$ は結合点を示す。

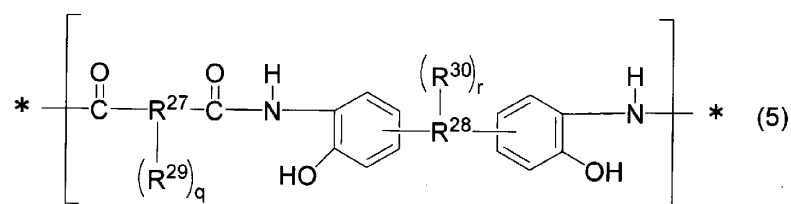
[0064] ポリベンゾオキサゾール前駆体としては、例えば、ジカルボン酸およびその誘導体と、ジアミンとしてビスアミノフェノール化合物などとを反応させることによって得られるポリヒドロキシアミドが挙げられる。

[0065] 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、ピ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、ピ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。特に誘電正接低減の観点から、ダイマー酸が好ましい。

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。

[0066] 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。

[0067] [化8]

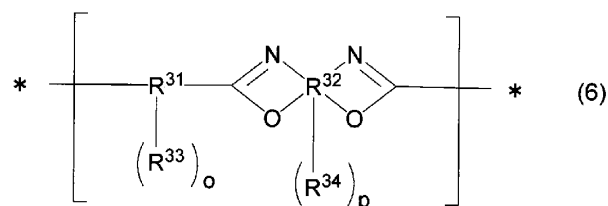


[0068] 式(5)において、 R^{27} は、2～6価の有機基を表し、 R^{28} は、単結合または2～6価の有機基を表す。 R^{29} および R^{30} は、炭素数1～10の有機基または水酸基を示す。 q および r は、0～4の整数を表す。 $\text{R}^{27} - (\text{R}^{29})_q$ は前述のジカルボン酸および／またはその誘導体残基を示す。特に低誘電正接化の観点からダイマー酸残基が好ましい。 $\text{R}^{28} - (\text{R}^{30})_r$ は前述のビスアミノフェノール化合物および／またはその誘導体残基を示す。 $*$ は結合点を示す。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] [化9]



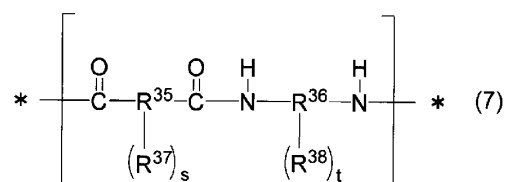
[0072] 式(6)において、 R^{31} は、2～6価の有機基を表し、 R^{32} は、4～6価の有機基を表す。 R^{33} および R^{34} は、それぞれ独立して、炭素数1～10の有機基または水酸基を示す。 o は、0～4の整数を表し、 p は、0～2の整

数を表す。 $R^{31} - (R^{33})_p$ 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。 $R^{32} - (R^{34})_p$ 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。

[0073] 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。

[0074] [化10]



[0075] 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。 $R^{35} - (R^{37})_s$ 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、 $R^{36} - (R^{38})_t$ 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。

[0076] 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、ポリウレタンおよびポリウレア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。

ポリウレアとしては、例えば、ジアミンと多官能イソシアネートの重付加反応にて得られるものが挙げられる。

ジアミンとしては、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドにおいて例示した化合物が挙げられる。好ましい例も、同様である。

[0077] 多官能イソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）ベンゼン、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ノルボルネンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートまたはトルエン-2, 4-ジイソシアネート等が挙げられ、ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1, 4-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1, 3-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、4, 4'-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ビフェニル、2, 2-ビス（4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル）プロパンまたはビス（4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル）メタン等が挙げられる。

ジアミンと多官能イソシアネートの重付加反応物は、無触媒でも得ることが出来るが、触媒を用いてもよい。触媒としては、ジブチル錫ジラウレートなどの錫化合物または、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタンなどの3級アミンが挙げられる。

[0078] ポリエステルとしては、ポリオール化合物と酸二無水物との重付加反応を経て得られるものが、合成が容易であり、副反応が少ないため好ましい。ポリオール化合物としては、ラジカル重合性基および芳香環を導入し易いため、多官能エポキシ化合物と（メタ）アクリル酸などのラジカル重合性基含有一塩基酸化合物との反応により得られるものが好ましい。

[0079] 多官能エポキシ化合物としては例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルまたは水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルなどの脂肪族エポキシ化合物または、9, 9-ビス（4-グリシジロキシフェニル）フルオレンなどの芳香族エポキシ化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

[0080] また、その他の、ポリオール化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン若しくはペンタエリスリトール等の脂肪族アルコール化合物ま

たは9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンなどが挙げられる。

前記酸二無水物としては、ポリイミド前駆体の説明で例示したテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0081] ポリウレタンとしては、例えば、ポリオール化合物と多官能イソシアネートの重付加反応にて得られるものが挙げられる。ポリオール化合物としては、ポリエステルにおいて例示した化合物が挙げられる。多官能イソシアネートとしては、ポリウレタにおいて例示した化合物が挙げられる。重付加反応には触媒を用いても良く、触媒としては、ポリウレタにおいて例示した化合物が挙げられる。

[0082] 本発明の積層体は、(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、(C)無機絶縁層は、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。

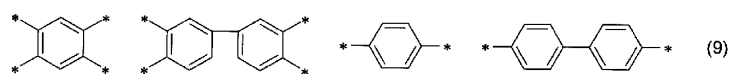
[0083] 前記(B)樹脂層は、前述した例の中でも、前記式(1)または前記式(2)で表される基を有する樹脂を含むことが好ましい。すなわち、(B-1)樹脂層および(B-2)樹脂層の少なくとも一方が、アルキレンオキサイド基を有する樹脂を含み、アルキレンオキサイド基が、式(1)で表される基であることが好ましい。また、(B-1)樹脂層および(B-2)樹脂層の少なくとも一方が、シロキサン結合を有する基を有する樹脂を含み、シロキサン結合を有する基が、式(2)で表される基であることが好ましい。

[0084] 前記(B)樹脂層は、前述した例の中でも基板接着性、接合強度、加工性の観点から、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 種類以上の樹脂を含むことが好ましい。すなわち、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、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 種類以上の樹脂を含む、ことが好ましい。

[0085] 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。

[0086] [化11]



[0087] （*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。

[0088] 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。

[0089] 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、3,3'-ジヒドロキシベンジジン、1,4-ジアミノ-5-ジカルボキシベンゼンなどが挙げられる。

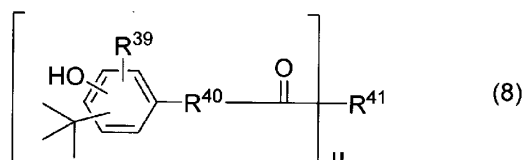
[0090] 前記(B-1)樹脂層および前記(B-2)樹脂層の少なくとも一方の50℃から150℃の温度範囲における熱膨張係数が、10ppm/K以上40ppm/K以下であることが好ましく、15ppm/K以上30ppm/K以下であることがさらに好ましく、20ppm/K以上25ppm/K以下であることがより好ましい。かかる範囲にある事で、銅との熱膨張率の差が小さくなり、接合後の積層体の信頼性を得やすくなる。

[0091] 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、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。

[0092] 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。

[0093] [化12]



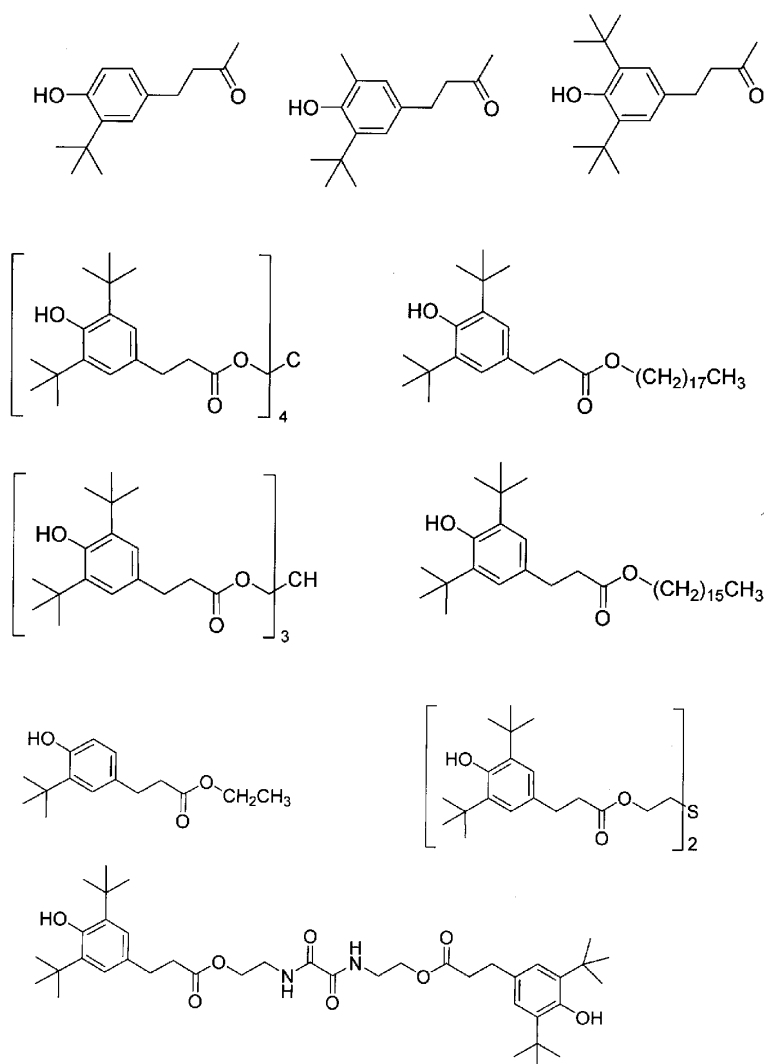
[0094] 式(8)中、 R^{39} は水素原子または炭素数2以上のアルキル基を表し、 R^{40} は炭素数2以上のアルキレン基を表す。 R^{41} は、炭素数2以上のアルキレン基、O原子、およびN原子のうち少なくともいずれかを含む1～4価の有機基を示す。 u は1～4の整数を示す。)

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、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHNH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 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。

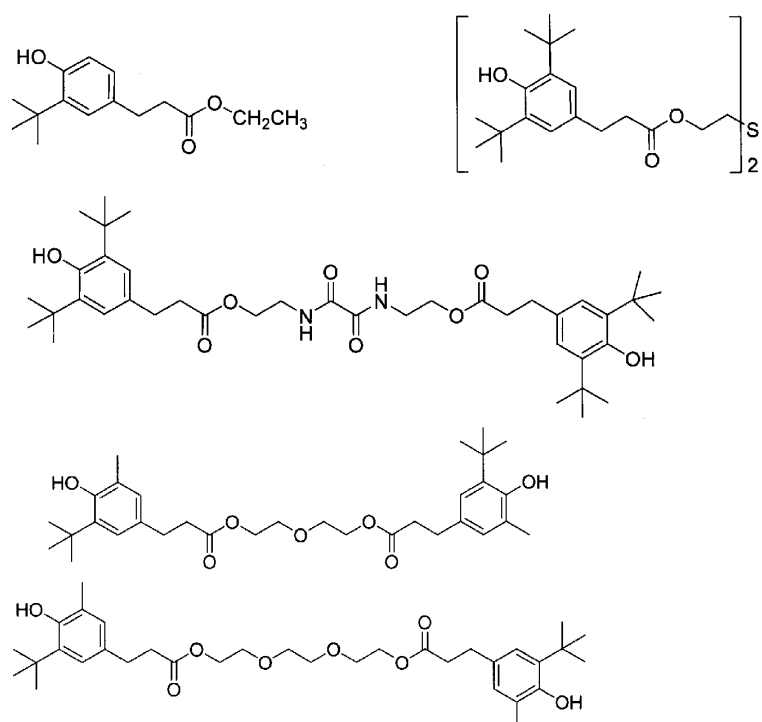
[0095]

[化13]



[0096]

[化14]



[0097] 前記（Ｂ）樹脂層の形成方法に特に制限はないが、例えば少なくともカルボニル基、水酸基、アルキレンオキサイド基、シロキサン結合を有する基、および窒素含有複素環のいずれか１種類以上の樹脂および溶剤を含む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、光及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、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、１５０℃以上２５０℃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。

。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。

[0098] 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、 1.5 GPa 以上 7 GPa 以下であることが好ましく、 2.5 GPa 以上 5 GPa 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、高い接着強度および信頼性を得やすくなる。

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。エポキシ化合物としては公知のものを含有することができ、具体的にはエポキシ樹脂の説明で例示したものが挙げられる。

[0099] 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 OXB P 、エタナコール OXT P 、エタナコール OXMA 、エタナコール OXIP A （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。

[0100] 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-MT r i s P C 、 DML-B i s O C-Z 、 $\text{DML-B i s O C H P-Z}$ 、 DML-BPC 、 DML-B i s O C-P 、 DMOM-PC 、 DMOM-PTBP 、 DMOM-MBPC 、 T r i M L-P 、 T r i M L-35XL 、 TML-HQ 、 TML-BP 、 TML-p p-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。

[0101] 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、特開2018-165819号公報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。

[0102] 本発明の積層体の第一基板及び第二基板は、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、および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、電力制御機能などの機能を有する半導体素子に好適に用いられる。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有するMEMS素子に好適に用いられる。窒化ガリウムおよび炭化ケイ素は電力制御機能を有する半導体素子に、ヒ素化ガリウムおよびインジウムリンは受光及び発光機能を有する半導体素子に好適に用いられる。

- [0103] 本発明の積層体の第一基板と前記第二基板のダイシエ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。
- [0104] 本発明の積層体の作製方法について説明する。作製方法については、例えば、SiO₂および銅が同一表面上にあるウエハ同士の直接接合を実施する、業界の公知技術を用いることができる（Materials 2022, 15（5）, 1888など）。この技術は、直接接合を行う前に二つのウエハ表面を化学的機械研磨（CMP）により原子レベルで平滑化し、その後、プラズマ処理により表面を活性化して、ボンディング工程により直接接合する。本発明における直接接合においても、前記の業界公知の技術を適用することができる。
- [0105] 積層体作製前の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および／またはMEMSとしての機能を有する。
- [0106] 本発明の半導体素子は、本発明の積層体を具備する半導体素子である。また、本発明のMEMS素子は、本発明の積層体を具備するMEMS素子である。また、二つの基板本体がそれぞれ半導体およびMEMS機能を有する積層体を具備する、複合素子であっても良い。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。

- [0107] (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、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。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。
- [0108] 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をプラズマ処理によって活性化することが好ましい。活性化することにより、接合強度を高めることが出来る。プラズマ処理はプラズマに不活性ガスを用いて行い、酸素体積濃度は 1 % 以下が好ましく、0.1 % 以下がさらに好ましく、0.01 % 以下であることがさらに好ましい。酸素体積濃度を 1 % 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。
- [0109] 第一基板および第二基板の接合手法としては、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。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、例えば、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。すなわち、第二基板の同一面上に複数の個片化された第一基板が直接接合されていることが好ましい。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。

[0110] また、接合する際のボンディングステージの温度および、他方の基板を把持するボンディングヘッドの温度はいずれも20℃～40℃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。

[0111] 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℃～350℃まで適宜選択出来、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℃～250℃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。

[0112] 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) 金属配線と(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、前記平滑化工程及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。

実施例

[0113] 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、樹脂層および樹脂組成物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。

[0114] <基板の作製>

（１）Ｃｕパッド、樹脂層付き基板の作製

（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、５μｍφで高さ３μｍのＣｕパッドを形成した（図３－ｂ、図４－ｂ参照）。

[0115] （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℃で３分間）、キュア（２３０℃で１時間、Ｏ₂濃度；２０体積ｐｐｍ）を実施し、厚み４μｍの

樹脂層を得た。ただし、ポリイミド前駆体を用いた場合は、300℃でキュアを実施した。（図3-c、図4-c参照）

（2）基板の平坦化

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）で作製したCuパッド、樹脂層付き基板の化学機械研磨（CMP）処理を行った。

（図3-d、図4-d参照）

この工程により、基板本体の同一面に露出した（A）金属電極および露出した（B）樹脂層を具備する、第一基板および第二基板を得た。

[0116] （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（1mm□）を行った。（図4-e参照）

（4）基板の活性化

Atmospheric Plasma system（Ontos Equipment System社製）を用いて、N₂を98体積%、Heを2体積%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。

[0117] （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わせ、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、室温、圧力8MPa、3分間、真空度50Paで、W2W接合した。その後、窒素雰囲気下、250℃で1時間アニール処理を行った。（図3-e参照）

（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

ップボンダーFC-3000S（東レエンジニアリング株式会社製）を用いて、室温、10N、3秒間でチップをウエハに接合した。その後、250℃で1時間アニール処理を行った。（図4-f参照）

（6）積層体の接着力測定

（6-1）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。

[0118] （6-2）C2W積層体の接着力測定

（4）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。

[0119] (7) 積層体の信頼性試験

(7-1) HTS (high Temperature Storage) 試験

(5-1) または (5-2) で作製した積層体を、熱風オーブンをを用いて 175°C / 200 時間処理を行った。

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配線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。

[0120] (7-2) TC (Thermal Cycle) 試験

(5-1) または (5-2) 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°C で 15 分間、 125°C 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。

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。

[0121] (8) 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°C で 3 分間のプリベーク後の膜厚が $5\ \mu\text{m}$ 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 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 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ブン CLH-21CD-S（光洋サーモシステム（株）製）を用いて、酸素濃度 20 ppm 以下で $3.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 220°C 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5 cm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。

[0122] （9）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10 μm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20 ppm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1.5 cm、長さ3 cm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20 ppm/K以上25 ppm/K未満

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

C：線膨張係数が10 ppm/K未満、40 ppm/Kより大きい。

[0123] 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 μm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。

[0124] 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

4, 4'-ODA : 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

ODPA : 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

PMDA : ピロメリット酸二無水物

BPDA : 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

DFA : ジメチルホルムアミドジメチルアセタール

HA : 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

NA : 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物

MAP : m-アミノフェノール

RT-1000 : 式 (1) の構造を含むジアミン (商品名、HUNTSMAN (株) 製)

KF-8010 : 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

メチルシリケート 51 : シリケートオリゴマー (商品名、コルコート (株) 製)

TBAA : テトラブチルアンモニウムアセテート

CYCLOTENE 4022-35 : シロキサン変性ベンゾシクロブテンを含むTMB溶液 (商品名、ダウ・ケミカル (株) 製) シロキサン結合を有す

る基を有し、シロキサン結合を有する基が、式（２）で表される基である。

YDCN-700-10：クレゾールノボラック型多官能エポキシ樹脂（商品名、日鉄ケミカル&マテリアル（株）製）アルキレンオキサイド基を有し、アルキレンオキサイド基が、式（１）で表される基である。

NMP：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

PGMEA：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

TMB：1, 3, 5-トリメチルベンゼン

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）

DCP：ジクミルペルオキシド

PAG-102：光酸発生剤（商品名、BASF社製）

VG-3101：モノマー型トリフェニルメタン型エポキシ樹脂（商品名、（株）プリンテック製）

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）

LN：リチウムニオブ酸（基板本体として使用、三井金属製）。

[0125] [合成例1] ポリエステル（P-1）の合成

148 gの1, 1-ビス(4-(2, 3-エポキシプロピルオキシ)フェニル)-3-フェニルインダン、47 gのアクリル酸、1 gのTBAA、2.0 gのtert-ブチルカテコールおよび244 gのPGMEAを仕込み、120℃で5時間攪拌した。室温まで冷却した後、30 gのビフェニルテ

トラカルボン酸二無水物および1 gのTBAAを加えて110℃で3時間攪拌した。室温まで冷却した後、15 gのテトラヒドロフタル酸無水物を加えて120℃で5時間攪拌した。反応終了後、500 gのPGMEAを加え、付加触媒を除去するために反応溶液を1規定ギ酸水溶液で分液抽出処理し、硫酸マグネシウムで乾燥後、固形分濃度が40 wt %になるようにロータリーエバポレーターで濃縮し、ポリエステル(P-1)のPGMEA溶液を得た。

[0126] [合成例2] ポリシロキサン(P-2)の合成

乾燥窒素気流下、500 mlの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを54.48 g (0.40 mol)、フェニルトリメトキシシランを109.07 g (0.55 mol)、メチルシリケート51を5.88 g (Si原子モル数0.05モル相当)、PGMEAを155.04 g仕込み、室温で攪拌しながら水54.45 gにリン酸0.515 g (仕込みモノマーに対して0.30質量部)を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、フラスコを40℃のオイルバスに浸けて60分間攪拌した後、オイルバスを30分間かけて115℃まで昇温した。昇温開始1時間後に溶液の内温が100℃に到達し、そこから2時間加熱攪拌し(内温は100℃)、ポリシロキサン(P-2)を得た。シロキサン結合を有する基を有し、シロキサン結合を有する基が、式(2)で表される基である。攪拌後、固形分濃度が40 wt %になるようにPGMEAを加えた。

[0127] [合成例3] アクリル樹脂(P-3)の合成

500 mlのフラスコに2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を3 g、PGMEAを50 g仕込んだ。その後、メタクリル酸を23.0 g、ベンジルメタクリレート31.5 g、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート32.8 g仕込み、室温でしばらく攪拌し、フラスコ内をバブリングによって十分に窒素置換した後、70℃で5時間加熱攪拌した。次に、得られた溶液にメタクリル酸グリシジル12.7 g、ジメチルベンジルアミン1 g、p-メトキシフェノール0.2 g、

P G M E A を 1 0 0 g 添加し、9 0 ° C で 4 時間加熱攪拌し、アクリル樹脂（P - 3）を得た。攪拌後、固形分濃度が 4 0 w t % になるように P G M E A を加えた。

[0128] [合成例 4] ポリイミド（P - 4）の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、B A H F を 3 2 . 9 6 g（0 . 0 9 0 m o l）、M A P を 2 . 1 8 g（0 . 0 2 0 m o l）、N M P を 1 6 0 g 秤量して溶解させた。ここに、N M P 1 0 0 g に O D P A を 3 1 . 0 2 g（0 . 1 0 m o l；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 1 0 0 m o l %）溶かした溶液を添加し、2 0 ° C で 1 時間攪拌し、次いで 5 0 ° C で 4 時間攪拌した。その後、キシレン 1 5 g を添加し、水をキシレンとともに共沸しながら、1 5 0 ° C で 5 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水 3 L 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、8 0 ° C の真空乾燥機で 2 4 時間乾燥し、ポリイミド（P - 4）を得た。

[0129] [合成例 5] ポリイミド（P - 5）の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、B A H F を 2 9 . 3 0 g（0 . 0 8 0 m o l）、R T - 1 0 0 0 1 0 . 0 0 g、M A P を 2 . 1 8 g（0 . 0 2 0 m o l）、N M P を 1 9 0 g 秤量して溶解させた。ここに、N M P 1 0 0 g に O D P A を 3 1 . 0 2 g（0 . 1 0 m o l；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 1 0 0 m o l %）溶かした溶液を添加し、2 0 ° C で 1 時間攪拌し、次いで 5 0 ° C で 4 時間攪拌した。その後、キシレン 1 5 g を添加し、水をキシレンとともに共沸しながら、1 5 0 ° C で 5 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水 3 L 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、8 0 ° C の真空乾燥機で 2 4 時間乾燥し、ポリイミド（P - 5）を得た。

[0130] [合成例 6] ポリイミド（P - 6）の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、B A H F を 2 9 . 3 0 g（0 . 0 8 0 m o l）、K F - 8 0 1 0 8 . 6 g、M A P を 2 . 1 8 g（0 . 0 2 0 m

o l)、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-6)を得た。

[0131] [合成例7] ポリイミド前駆体(P-7)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-7)を得た。

[0132] [合成例8] ポリベンゾオキサゾール前駆体(P-8)の合成

乾燥窒素気流下、BAHFを36.63g(0.100mol)をNMP200gに溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体Aを28.67g(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-8)の粉末を得た。

[0133] [合成例9] ポリベンゾオキサゾール前駆体/ポリアミド共重合体(P-9)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-9) の粉末を得た。

[0134] [合成例10] 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-10) 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 (P-10) の粉末を得た。

[0135] [合成例11] 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-11) 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13.22g (0.040mol)をNMP20gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。続いて、SiDA1.24g (0.005mol)、ODPA1.55g (0.005mol)およびNA4.92g (0.030mol)をNMP20g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51.02g (0.85mol)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-10)の粉末を得た。

[0136] [合成例12] ポリイミド前駆体(P-12)

乾燥窒素気流下、4,4'-ODA19.2g (0.096mol)、SiDA0.99g (0.004mol)をNMP200gに溶解した。ここにPMDA16.8g (0.077mol)、BPDA5.9g (0.020mol)を加え、60℃で5時間攪拌し、ポリイミド前駆体溶液(P-12)を得た。攪拌後、固形分濃度が16wt%になるようにNMPを加えた。

[0137] [合成例13] ポリイミド前駆体(P-13)

乾燥窒素気流下、PDA10.4g (0.096mol)、SiDA0.99g (0.004mol)をNMP200gに溶解した。ここにBPDA28.5g (0.097mol)を加え、60℃で5時間攪拌し、ポリイミド前駆体溶液(P-13)を得た。攪拌後、固形分濃度が16wt%になるようにNMPを加えた。

[0138] [合成例14] ポリイミド前駆体(P-14)

乾燥窒素気流下、PDA7.8g (0.072mol)、4,4'-ODA4.8g (0.024mol)、SiDA0.99g (0.004mol)をNMP200gに溶解した。ここにBPDA28.5g (0.097mol)を加え、60℃で5時間攪拌し、ポリイミド前駆体溶液(P-14)を得た。攪拌後、固形分濃度が16wt%になるようにNMPを加えた。

[0139] [合成例15] ポリイミド前駆体(P-15)

乾燥窒素気流下、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル 20.4 g (0.096 モル)、SiDA 0.99 g (0.004 モル) を NMP 200 g に溶解した。ここにBPDA 28.5 g (0.097 モル) を加え、60℃で5時間攪拌し、ポリイミド前駆体溶液 (P-15) 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。

[0140] [合成例16] ポリイミド前駆体 (P-16)

乾燥窒素気流下、PDA 10.8 g (0.1 モル)、をNMP 200 g に溶解した。ここにPMDA 10.7 g (0.049 モル)、BPDA 26.5 g (0.049 モル) を加え、60℃で5時間攪拌し、ポリイミド前駆体溶液 (P-16) 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。

[0141] [比較合成例1] ポリスチレン (HP-1) の合成

還流管を備える500 ml のフラスコにテトラヒドロフラン200 mL、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) を2 g、スチレン40 gを仕込んだ。その後室温でしばらく攪拌し、フラスコ内をバブリングによって十分に窒素置換した後、80℃で溶媒を還流しながら5時間加熱攪拌した。攪拌終了後、溶液をメタノール2 Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、メタノールで2回洗浄した後、室温、真空乾燥で一晩乾燥し、ポリスチレン (HP-1) の粉末を得た。

[0142] [調整例1~27] [比較調製例1]

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。

[0143]

[表1]

調整例	樹脂組成物	樹脂	樹脂内の特定官能基	樹脂内の特定構造	添加剤 1			添加剤 2			溶媒	固形分濃度
					重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部		
調整例 1	V-1	P-1	カルボニル基		100	DCP	3				PGMEA	30重量%
調整例 2	V-2	P-2	シロキサン結合基	式(2)	100	PAG-102	3				PGMEA	30重量%
調整例 3	V-3	P-3	カルボニル基		100	DCP	3				PGMEA	30重量%
調整例 4	V-4	P-4	カルボニル基、窒素含有複素環、水酸基		100						GBL	30重量%
調整例 5	V-5	P-5	カルボニル基、窒素含有複素環、アルキレンオキサイド基、水酸基	式(1)	100						GBL	30重量%
調整例 6	V-6	P-6	カルボニル基、窒素含有複素環、シロキサン結合基、水酸基	式(2)	100						CHN	30重量%
調整例 7	V-7	P-7	カルボニル基、窒素含有複素環、シロキサン結合基、水酸基	式(2)	100						GBL	30重量%
調整例 8	V-8	P-8	カルボニル基、窒素含有複素環、水酸基		100						GBL	30重量%
調整例 9	V-9	P-9	カルボニル基、窒素含有複素環、アルキレンオキサイド基、水酸基	式(1)	100						GBL	30重量%
調整例 10	V-10	P-10	カルボニル基、窒素含有複素環、アルキレンオキサイド基、水酸基	式(1)	100						GBL	30重量%
調整例 11	V-11	P-11	カルボニル基、窒素含有複素環、アルキレンオキサイド基、水酸基	式(1)	100						GBL	30重量%
調整例 12	V-12	YDCN -700-10	アルキレンオキサイド基	式(1)	100	VG-3101L	10	PAG-102	3		PGMEA	30重量%
調整例 13	V-13	P-7	カルボニル基、窒素含有複素環、シロキサン結合基、水酸基	式(2)	100	IRGANOX245	3				GBL	30重量%
調整例 14	V-14	P-9	カルボニル基、窒素含有複素環、アルキレンオキサイド基、水酸基	式(1)	100	IRGANOX245	3				GBL	30重量%
調整例 15	V-15	P-11	カルボニル基、窒素含有複素環、アルキレンオキサイド基、水酸基	式(1)	100	IRGANOX245	3				GBL	30重量%
調整例 16	V-16	P-7	カルボニル基、窒素含有複素環、シロキサン結合基、水酸基	式(2)	100	IRGANOX245	3	MOM	10		GBL	30重量%
調整例 17	V-17	P-9	カルボニル基、窒素含有複素環、アルキレンオキサイド基、水酸基	式(1)	100	IRGANOX245	3	MOM	10		GBL	30重量%
調整例 18	V-18	P-11	カルボニル基、窒素含有複素環、アルキレンオキサイド基、水酸基	式(1)	100	IRGANOX245	3	MOM	10		GBL	30重量%
調整例 19	V-19	P-7	カルボニル基、窒素含有複素環、シロキサン結合基、水酸基	式(2)	100	IRGANOX245	3	MOM	10	TP5-280M	GBL	30重量%
調整例 20	V-20	P-9	カルボニル基、窒素含有複素環、アルキレンオキサイド基、水酸基	式(1)	100	IRGANOX245	3	MOM	10	TP5-280M	GBL	30重量%
調整例 21	V-21	P-11	カルボニル基、窒素含有複素環、アルキレンオキサイド基、水酸基	式(1)	100	IRGANOX245	3	MOM	10	TP5-280M	GBL	30重量%
調整例 22	V-22	CYCLOTENE 4022-35	シロキサン結合基	式(2)							TMB	30重量%
調整例 23	V-23	P-12	カルボニル基、窒素含有複素環、シロキサン結合基	式(2)、式(9)	100	IRGANOX245	3				NMP	16重量%
調整例 24	V-24	P-13	カルボニル基、窒素含有複素環、シロキサン結合基	式(2)、式(9)	100	IRGANOX245	3				NMP	16重量%
調整例 25	V-25	P-14	カルボニル基、窒素含有複素環、シロキサン結合基	式(2)、式(9)	100	IRGANOX245	3				NMP	16重量%
調整例 26	V-26	P-15	カルボニル基、窒素含有複素環、シロキサン結合基	式(2)、式(9)	100	IRGANOX245	3				NMP	16重量%
調整例 27	V-27	P-16	カルボニル基、窒素含有複素環	式(9)	100	IRGANOX245	3				NMP	16重量%
比較例 1	HV-1	HP-1	-	-	100						PGMEA	30重量%

[0144] [実施例 1 ~ 4 8、5 1 ~ 5 5、5 8 ~ 6 2] [比較例 1、3]

調整例、比較調製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（１）～（５）により、積層体を作製し、樹脂層および樹脂組成物の物性測定方法（６）～（８）により、その評価を行った。各実施例、比較例について、表２、表３に示す。

[0145] 〔実施例４９～５０、５６～５７〕〔比較例２、４〕

（１－２）樹脂層の形成の代わりに、テトラエトキシシランを用い、化学気相成長法により SiO_2 皮膜を形成した以外は、前述の積層体作製方法（１）～（５）と同様にして積層体を作製し、樹脂層および樹脂組成物の物性測定方法（５）～（８）により、その評価を行った。各実施例、比較例について、表２、表３に示す。

[0146]

[表2]

【表2】	基板構成						積層体評価結果			
	第一基板			第二基板			接着力(MPa)		信頼性試験	
	基板 本体	(A-1) 金属電極	(B-1) 樹脂層	(B-1)樹脂層 弾性率(GPa)	基板 本体	(A-2) 金属電極	(B-2) 樹脂層	(B-2)樹脂層 弾性率(GPa)	積層体 構成	TC
実施例 1	Si	Cu	V-1	3.0	Si	Cu	V-1	3.0	W2W	3
実施例 2	Si	Cu	V-2	4.2	Si	Cu	V-2	4.2	W2W	2
実施例 3	Si	Cu	V-3	4.3	Si	Cu	V-3	4.3	W2W	2
実施例 4	Si	Cu	V-4	4.1	Si	Cu	V-4	4.1	W2W	3
実施例 5	Si	Cu	V-5	2.9	Si	Cu	V-5	2.9	W2W	4
実施例 6	Si	Cu	V-6	1.0	Si	Cu	V-6	1.0	W2W	4
実施例 7	Si	Cu	V-7	4.4	Si	Cu	V-7	4.4	W2W	3
実施例 8	Si	Cu	V-8	3.7	Si	Cu	V-8	3.7	W2W	3
実施例 9	Si	Cu	V-9	3.4	Si	Cu	V-9	3.4	W2W	4
実施例 10	Si	Cu	V-10	3.3	Si	Cu	V-10	3.3	W2W	4
実施例 11	Si	Cu	V-11	3.2	Si	Cu	V-11	3.2	W2W	4
実施例 12	Si	Cu	V-12	3.5	Si	Cu	V-12	3.5	W2W	3
実施例 13	Si	Cu	V-13	4.4	Si	Cu	V-13	4.4	W2W	4
実施例 14	Si	Cu	V-14	3.4	Si	Cu	V-14	3.4	W2W	4
実施例 15	Si	Cu	V-15	3.2	Si	Cu	V-15	3.2	W2W	4
実施例 16	Si	Cu	V-16	5.4	Si	Cu	V-16	5.4	W2W	4
実施例 17	Si	Cu	V-17	4.2	Si	Cu	V-17	4.2	W2W	4
実施例 18	Si	Cu	V-18	4.0	Si	Cu	V-18	4.0	W2W	4
実施例 19	Si	Cu	V-19	5.9	Si	Cu	V-19	5.9	W2W	4
実施例 20	Si	Cu	V-20	4.5	Si	Cu	V-20	4.5	W2W	4
実施例 21	Si	Cu	V-21	4.3	Si	Cu	V-21	4.3	W2W	4
実施例 22	Si	Cu	V-22	3.4	Si	Cu	V-22	3.4	W2W	2
実施例 23	Si	Cu	V-21	4.3	LN	Cu	V-21	4.3	W2W	4
実施例 24	LN	Cu	V-21	4.3	LN	Cu	V-21	4.3	W2W	4
実施例 49	Si	Cu	V-21	4.3	Si	Cu	-(※)	-	W2W	4
実施例 50	Si	Cu	V-25	5.4	Si	Cu	-(※)	-	W2W	4
実施例 51	Si	Cu	V-23	5.1	Si	Cu	V-23	5.1	W2W	4
実施例 52	Si	Cu	V-24	6.9	Si	Cu	V-24	6.9	W2W	4
実施例 53	Si	Cu	V-25	5.4	Si	Cu	V-25	5.4	W2W	4
実施例 54	Si	Cu	V-26	6.1	Si	Cu	V-26	6.1	W2W	4
実施例 55	Si	Cu	V-27	5.8	Si	Cu	V-27	5.8	W2W	4
比較例 1	Si	Cu	HV-1	1.5	Si	Cu	HV-1	1.5	W2W	2
比較例 2	Si	Cu	-(※)	-	Si	Cu	-(※)	-	W2W	1

※ 樹脂層の代わりに(C)SiO₂

[表3]

[表3]

基板構成										積層体評価結果			
実施例	第一基板				第二基板				積層体構成	接着力(MPa)		信頼性試験	
	基板本体	(A-1) 金属電極	(B-1) 樹脂層	(B-1)樹脂層 弾性率(GPa)	基板本体	(A-2) 金属電極	(B-2) 樹脂層	(B-2)樹脂層 弾性率(GPa)		アニール後	PCT後	HTS	TC
実施例 2 5	Si	Cu	V-1	3.0	Si	Cu	V-1	3.0	C2W	15	12	2	3
実施例 2 6	Si	Cu	V-2	4.2	Si	Cu	V-2	4.2	C2W	12	7	2	2
実施例 2 7	Si	Cu	V-3	4.3	Si	Cu	V-3	4.3	C2W	12	7	2	2
実施例 2 8	Si	Cu	V-4	4.1	Si	Cu	V-4	4.1	C2W	15	12	3	3
実施例 2 9	Si	Cu	V-5	2.9	Si	Cu	V-5	2.9	C2W	25	22	3	4
実施例 3 0	Si	Cu	V-6	1.0	Si	Cu	V-6	1.0	C2W	25	22	2	4
実施例 3 1	Si	Cu	V-7	4.4	Si	Cu	V-7	4.4	C2W	15	12	3	3
実施例 3 2	Si	Cu	V-8	3.7	Si	Cu	V-8	3.7	C2W	15	12	3	3
実施例 3 3	Si	Cu	V-9	3.4	Si	Cu	V-9	3.4	C2W	25	21	3	4
実施例 3 4	Si	Cu	V-10	3.3	Si	Cu	V-10	3.3	C2W	25	21	3	4
実施例 3 5	Si	Cu	V-11	3.2	Si	Cu	V-11	3.2	C2W	30	25	3	4
実施例 3 6	Si	Cu	V-12	3.5	Si	Cu	V-12	3.5	C2W	15	10	3	3
実施例 3 7	Si	Cu	V-13	4.4	Si	Cu	V-13	4.4	C2W	15	13	4	4
実施例 3 8	Si	Cu	V-14	3.4	Si	Cu	V-14	3.4	C2W	25	23	4	4
実施例 3 9	Si	Cu	V-15	3.2	Si	Cu	V-15	3.2	C2W	30	27	4	4
実施例 4 0	Si	Cu	V-16	5.4	Si	Cu	V-16	5.4	C2W	18	16	4	4
実施例 4 1	Si	Cu	V-17	4.2	Si	Cu	V-17	4.2	C2W	28	26	4	4
実施例 4 2	Si	Cu	V-18	4.0	Si	Cu	V-15	4.0	C2W	33	31	4	4
実施例 4 3	Si	Cu	V-19	5.9	Si	Cu	V-16	5.9	C2W	20	18	4	4
実施例 4 4	Si	Cu	V-20	4.5	Si	Cu	V-17	4.5	C2W	30	28	4	4
実施例 4 5	Si	Cu	V-21	4.3	Si	Cu	V-21	4.3	C2W	35	33	4	4
実施例 4 6	Si	Cu	V-22	3.4	Si	Cu	V-22	3.4	C2W	15	10	3	2
実施例 4 7	Si	Cu	V-21	4.3	LN	Cu	V-21	4.3	C2W	35	33	4	4
実施例 4 8	LN	Cu	V-21	4.3	LN	Cu	V-21	4.3	C2W	35	33	4	4
実施例 5 6	Si	Cu	V-21	4.3	Si	Cu	-(※)	-	C2W	34	31	4	4
実施例 5 7	Si	Cu	V-25	5.4	Si	Cu	-(※)	-	C2W	22	20	4	4
実施例 5 8	Si	Cu	V-23	5.1	Si	Cu	V-23	5.1	C2W	24	23	4	4
実施例 5 9	Si	Cu	V-24	6.9	Si	Cu	V-24	6.9	C2W	25	24	4	4
実施例 6 0	Si	Cu	V-25	5.4	Si	Cu	V-25	5.4	C2W	27	25	4	4
実施例 6 1	Si	Cu	V-26	6.1	Si	Cu	V-26	6.1	C2W	27	24	4	4
実施例 6 2	Si	Cu	V-27	5.8	Si	Cu	V-27	5.8	C2W	12	7	2	4
比較例 3	Si	Cu	HV-1	1.5	Si	Cu	HV-1	1.5	C2W	8	4	1	2
比較例 4	Si	Cu	-(※)	-	Si	Cu	-(※)	-	C2W	5	2	4	1

※ 樹脂層の代わりに(CSiO₂)

※ 樹脂層の代わりに(C)SiO₂

[0148] [調製例 2 3 ~ 2 5、比較調製例 1]

樹脂組成物の物性測定方法（９）により、その評価を行った。各調製例、比較調製例について、表４に示す。

[0149] [表4]

【表 4】

	樹脂組成物	樹脂	CTE ppm/K	判定
調整例 2 3	V-23	P-12	34	B
調整例 2 4	V-24	P-13	20	A
調整例 2 5	V-25	P-14	23	A
調整例 2 6	V-26	P-15	21	A
調整例 2 7	V-27	P-16	4	C
比較調整例 1	HV-1	HP-1	60	C

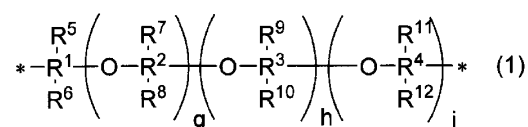
符号の説明

- [0150] 1 基板本体（シリコンウエハなど）
- 2 （A－１）金属電極（Cu 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（Cu 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と、
 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、
 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（C）無機絶縁層、
 がそれぞれ直接接合されるように貼り合わされた積層体であって、
 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、カルボニル基、水酸基、アルキレンオキサイド基、シロキサン結合を有する基および窒素含有複素環からなる群より選択される1種類以上を有する樹脂を含む、積層体。
- [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。
- [請求項3] 前記アルキレンオキサイド基が、式（1）で表される基である、請求項1または2に記載の積層体。

[化1]

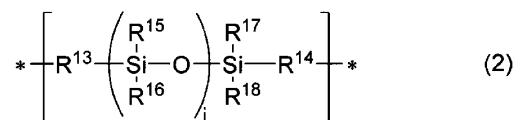


（式（1）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキレン基を表す。 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、または炭素数1～6のアルキル基を表す。ただし、括弧内に表

される構造はそれぞれ異なる。g、h、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。）

[請求項4] 前記シロキサン結合を有する基が、式（2）で表される基である、請求項1または2に記載の積層体。

[化2]

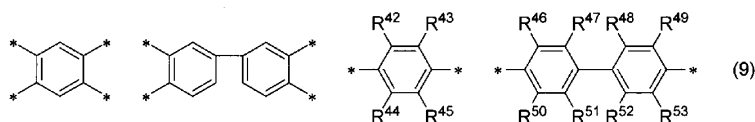


（式（2）中、j は1～50までの自然数である。R¹³およびR¹⁴は、それぞれ独立に、炭素数1～30のアルキレン基、炭素数2～10のアルケニレン基、炭素数2～10のアルキニレン基または炭素数6～20のフェニレン基を示す。R¹⁵～R¹⁸は、それぞれ独立に、炭素数1～30のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。＊は結合部を表す。）

[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、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種類以上の樹脂を含む、請求項3または4に記載の積層体。

[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に含まれる樹脂が、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。

[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いても良い）を示す。）

- [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 5 0℃から 1 5 0℃の温度範囲における熱膨張係数が、1 0 p p m／K 以上 4 0 p p m／K 以下である、請求項 1 または 2 に記載の積層体。
- [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。
- [請求項9] 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。
- [請求項10] 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 G P a 以上 7 G P a 以下である、請求項 1 または 2 に記載の積層体。
- [請求項11] 前記第二基板の同一面上に複数の個片化された前記第一基板が直接接合されている、請求項 1 または 2 に記載の積層体。
- [請求項12] 前記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が 1 0 M P a 以上である、請求項 1 または 2 に記載の積層体。
- [請求項13] 前記第一基板および前記第二基板の基板本体の少なくとも一方が、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、およびインジウムリンからなる群より選択される 1 種類以上を含む、請求項 1 または 2 に記載の積層体。
- [請求項14] 請求項 1 または 2 に記載の積層体を具備した半導体素子。
- [請求項15] 請求項 1 または 2 に記載の積層体を具備した M E M S 素子。