

明 細 書

発明の名称： 積層体、樹脂組成物、および半導体装置の製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、積層体、樹脂組成物、および半導体装置の製造方法に関する。
より詳しくは、半導体素子をレーザー転写により実装する際に好適に用いられる積層体、およびそれを使用した半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般的に半導体装置に組み込まれる素子は、回路基板などにフリップチップボンダーなどを使用したピックアンドプレース法で移載・実装される。近年では半導体装置の高性能化、小型化が進んでおり、それに伴い、半導体装置内に組み込まれる素子も、小型化、薄型化され、また、実装される数が増えてきている。近年、半導体素子の一種である発光ダイオード（ＬＥＤ）を各画素に配列したディスプレイが、高輝度、低消費電力、高画質であるため注目されている。各画素に実装するＬＥＤはマイクロＬＥＤと呼ばれ、１辺が数百～十数 μm ほどの小さいＬＥＤが用いられる。このマイクロＬＥＤディスプレイを製造するにあたり、上記の実装方式では時間がかかりすぎるため、新たな手法が検討されている。

[0003] 小型半導体素子を多数実装する手法として、シリコン樹脂などにより得られる粘着スタンプによって、ウエハから回路基板にチップを配置する手法がある（特許文献１、２）。この手法において粘着スタンプは、複数のマイクロＬＥＤチップを保持することができるため、１回のピックアンドプレース工程でチップを多数回路基板に配置することができる。また、ウエハから粘着層を有する転写用基板にチップを転写したのち、レーザーリフトオフ（ＬＬＯ）により回路基板等に転写・実装する方法が提案されている（特許文献３、４、５）。この手法は、位置精度よく、高速に転写できる利点を持つ。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2017-531915号公報

特許文献2：特開2020-129638号公報

特許文献3：特開2020-188037号公報

特許文献4：特開2010-251359号公報

特許文献5：特表2014-515883号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1および2に記載の発明においては、スタンプの大きさがウエハサイズに依存するため、同時転写の半導体素子数に限界があった。また、特許文献1および2に記載の発明においては、回路基板のデザインに沿ったスタンプを都度作成する必要があるなどの課題があった。一方、LLO方式では面積の制約や異なるデザインのスタンプを作製する必要はなく、より低コスト化が期待できるものの、例えば特許文献3および4に記載の発明においては、レーザーアブレーションにより粘着層を除去するが、非常に薄い粘着層を形成する必要がある、面内均一性悪化による歩留まり低下の懸念があった。また、特許文献3および4に記載の発明では、粘着層の半導体素子表面の残渣を回避するため、過剰なレーザー光を照射し、粘着層をすべてアブレーションで除去する必要がある、粘着層の飛散による基板の汚損や、半導体素子が破損するなどのダメージが課題であった（以降半導体素子表面の粘着層の残渣を糊残り、飛散した粘着層の残渣をデブリと呼ぶことがある）。特許文献5では、粘着層とレーザー吸収層を分離することで、低エネルギーで転写ができ、半導体素子へのダメージも低減できるが、2層を形成するために工程が煩雑になること、および、位置精度よく転写ができるレーザーのエネルギー範囲が狭く、実用的な転写を実現するには加工マージンに課題があった。

課題を解決するための手段

[0006] 上記の課題を解決する、すなわち、本発明は、レーザー透過性を有する基板 1 と、樹脂膜が順に積層された積層体であって、該樹脂膜の、 $200 \sim 1100 \text{ nm}$ のいずれかの波長における膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ 換算時の吸光度が 0.4 以上、 5.0 以下であり、さらに、基板 1 と該樹脂膜とが接する面とは反対側の該樹脂膜の接着強度が 0.02 N/cm 以上、 0.3 N/cm 以下である、積層体である。

発明の効果

[0007] 本発明の積層体によれば、様々な波長のレーザーを用いた半導体素子の転写を、糊残りや素子へのダメージなく、幅広い加工マージンで実施することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]積層体 2 の作成方法を示した図である。半導体素子が積層された積層体を、以降、積層体 2 と呼ぶことがある。

[図2]仮接着剤を利用した、積層体 2 の作成方法を示した図である。

[図3]レーザーリフトオフを利用した積層体 2 の作成方法を示した図である。

[図4]半導体基板を利用した、積層体 2 の別の作成方法を示した図である。

[図5]半導体装置の製法方法における、積層体 2 の半導体素子面と基板 2 を対向させる工程を示した図である。

[図6]レーザー光を照射して、半導体素子を基板 2 へ転写する工程を示した図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の積層体は、レーザー透過性を有する基板 1 と、樹脂膜が順に積層された積層体であって、該樹脂膜の、 $200 \sim 1100 \text{ nm}$ のいずれかの波長における膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ 換算時の吸光度が 0.4 以上、 5.0 以下であり、さらに、基板 1 と該樹脂膜が接する面とは反対側の該樹脂膜の接着強度が 0.02 N/cm 以上、 0.3 N/cm 以下である積層体である。本態様の積層体を、以降、積層体 1 と呼ぶ。本発明の積層体 1、および、本発明の積層体 2 は、単に本発明の積層体と呼ぶことがある。

- [0010] 以下に本発明の積層体 1 の各構成成分について説明する。
- [0011] レーザー透過性を有する基板 1 とは、少なくとも 200～1100 nm のいずれかにおける吸光度が 0.1 以下である基板のことをいう。このような吸光度を有する基板としては、石英、サファイア、アルカリガラス、無アルカリガラス、ほうけい酸ガラス等の無機基板が挙げられる。基板の厚みは上記の吸光度を損なわない範囲で選択することができ、0.1 mm～5.0 mm が好ましい。基板の取り扱いの観点から基板の厚みは 0.3 mm 以上が好ましく、入手汎用性の観点から基板の厚みは 2.0 mm 以下がより好ましい。
- [0012] レーザー透過性を有する基板 1 には、PET やアラミド、ポリエステル、ポリプロピレン、シクロオレフィンなどの有機基板を用いることも可能である。有機基板を用いる場合の基板の厚みは、上記の吸光度を損なわない範囲で選択することができ、0.05 mm～3.0 mm が好ましい。基板の取り扱いの観点から基板の厚みは 0.1 mm 以上が好ましく、レーザー照射時の光散乱を抑制できることから基板の厚みは 1.0 mm 以下がより好ましい。
- [0013] 次に樹脂膜について説明する。
- [0014] 樹脂膜は少なくとも樹脂を含有する膜であり、200～1100 nm のいずれかの波長における膜厚 1.0 μ m 換算時の吸光度が 0.4 以上、5.0 以下である樹脂膜である。前記吸光度が 0.4 以上であることで、レーザー透過性を有する基板 1 側から樹脂膜側にレーザー光を照射して半導体素子に対向基板に転写する際に、照射したレーザー光を樹脂膜で集中的に吸収することができる。さらに好ましくは、前記吸光度は 0.6 以上であり、レーザー光を特に樹脂膜とレーザー透過性を有する基板 1 と界面付近で吸収することができるため、さらに低エネルギーでの転写が可能となる。また、材料設計の観点から前記吸光度が 5.0 以下であることが好ましく、汎用性のある樹脂を使用できることから、さらに好ましくは 4.0 以下である。
- [0015] 樹脂膜に含有される樹脂としては、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、ウレタン樹脂、ノボ

ラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アミド樹脂、ポリシロキサン、ポリイミドシロキサンなど、200～1100 nmのいずれかに吸収がある樹脂が挙げられるが、この限りではない。

[0016] これらの樹脂は構造中に共役構造を有していることが好ましい。前記樹脂が共役構造を有することで、200～1100 nmの膜厚1.0 μ m換算時の吸光度を0.4以上、5.0以下の範囲に調整することができる。共役構造を有する構造としては、芳香族構造が挙げられ、中でも、ビフェニル、イミド、ベンゾオキサゾール、ベンゾフェノンなどの構造を有していることが好ましい。上記の吸光度は、全てのモノマー残基100モル%に対して、モノマー残基の60モル%以上を、共役構造を有するモノマー残基とすることで達成できる。これらの樹脂は、樹脂膜中に単独で含有されてもよいし、複数含有されてもよい。

[0017] 樹脂膜中に紫外線吸収剤や色素、染料、顔料などの添加剤を含有させることも、上記の吸光度を達成することが可能である。樹脂膜に含有される添加剤の例としては、Tinuvin PS、Tinuvin 99-2、Tinuvin 326、Tinuvin 328、Tinuvin 384-2、Tinuvin 400、Tinuvin 405、Tinuvin 460、Tinuvin 477、Tinuvin 479、Tinuvin 900、Tinuvin 928、Tinuvin 1130（以上商品名、BASF（株）製）、DAINSORB T-0、DAINSORB T-7、DAINSORB T-31、DAINSORB T-52、DAINSORB T-53、DAINSORB T-84、DAINSORB P-6、DAINSORB P-7（以上商品名、大和化学（株）製）などの紫外線吸収剤、Solvent Yellow 93、Solvent Yellow 33、Solvent Orange 60、Solvent Red 111、Solvent Red 135、Solvent Red 168、Solvent Red 207、Solvent Red 52、Solvent Red 179、Solvent Blue 36、Solvent Blue 94、So

lvent Blue 63、Solvent Blue 104、Solvent Blue 97、Solvent Green 20、Solvent Violet 13、Solvent Violet 36（以上商品名、東京化成工業（株）製）、カーボンブラック、ペリレンブラック、シアニンブラック、アニリンブラックなどの色素、染料および顔料などが挙げられる。

[0018] これらは、樹脂膜中に単独で含有されていてもよく、複数含有されてもよい。吸光度を上記範囲にするための前記添加剤の含有量は、樹脂膜100重量部に対して0.1重量部以上が好ましく、また、積層体を形成する前のワニスの状態における安定性の観点から、50重量部以下が好ましい。

[0019] 樹脂膜は、基板1と該樹脂膜が接する面とは反対側の該樹脂膜表面の接着強度が0.02N/cm以上、0.3N/cm以下である。ここで挙げる接着強度とは、樹脂膜の表面とカプトンフィルムの90°ピール試験から得られる値を示す。具体的な測定方法は、樹脂膜に1cm×9cmにカットしたカプトンフィルムを真空ラミネーターにて0.1MPa、25℃の条件で圧着し、圧着したカプトンテープを引張試験機で樹脂膜に対して垂直方向に2mm/秒の一定速度で引きはがし試験を行うものである。

[0020] 前記接着強度が0.02N/cm以上であることで、半導体素子を樹脂膜上に積層した際に安定して保持することができる。また、前記接着強度が0.3N/cm以下であることで転写の際に低いレーザー光エネルギー密度で半導体素子を転写することができる。さらに好ましくは前記接着強度が0.2N/cm以下である。この範囲とすることで、レーザー透過性を有する基板1側からレーザーを照射し半導体素子を転写した際の、半導体素子上の糊残りを抑制できる。

[0021] 樹脂膜の接着強度を上記の範囲とするには、樹脂膜に柔軟な成分や屈曲した成分が含有されることが好ましい。柔軟成分や屈曲成分を導入することでガラス転移温度が下がり、接着強度を上げることができる。柔軟性や屈曲性を上げる成分としては、アルキレン基、シロキサンなどの脂肪族やシランに由来する柔軟構造、アルキレングリコールや、ビフェニルエーテルなどのエ

ーテル基に由来する柔軟構造、脂環式構造、オレフィンなどの屈曲構造などが挙げられる。樹脂膜に含有される樹脂を構成する全てのモノマー残基100モル%に対して、これらの柔軟性を付与する構造を有するモノマー残基を20モル%以上含有していることで接着強度を0.02N/cm以上とすることができる。また、70モル%以下とすることで接着強度を0.3N/cm以下とすることができる。

[0022] 本発明の積層体における樹脂膜は架橋剤を含有することが好ましい。架橋剤の添加によって、構造の一部を架橋させて樹脂膜の表面を硬質化させ、接着強度を調整することができる。さらに樹脂膜の表面が架橋されて強固になることによって、糊残りの抑制効果が高まる。

[0023] 架橋剤の例としては、アルコキシメチル基またはメチロール基を有する化合物として、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、DMLBisOCHP-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。

[0024] また、エポキシ基を有する架橋剤を有することも好ましい。エポキシ基を

有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリメチル（グリシジロキシプロピル）シロキサン等のエポキシ基含有シリコン、ダイマー酸変性エポキシ樹脂などを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。具体的には、エピクロン850-S、エピクロンHP-4032、エピクロンHP-7200、エピクロンHP-820、エピクロンHP-4700、エピクロンEXA-4710、エピクロンHP-4770、エピクロンEXA-859CRP、エピクロンEXA-1514、エピクロンEXA-4880、エピクロンEXA-4850-150、エピクロンEXA-4850-1000、エピクロンEXA-4816、エピクロンEXA-4822（以上商品名、大日本インキ化学工業（株）製）、リカレジン BEO-60E（以下商品名、新日本理化（株）製）、EP-4003S、EP-4000S（以上商品名（株）アデカ（株）製）、JER871、JER872、YX-4000、YX-4000H（以上商品名、三菱化学（株）製）、セロキサイド2021P（以上商品名、ダイセル（株）製）、ショウフリーPETG、ショウフリーCDMGB、ショウフリーBATG（以上商品名、昭和電工（株）製）、デナコールEX-201-IM（以上商品名、ナガセケムテックス（株）製）、TEPIC-VL（以上商品名、日産化学（株）製）などが挙げられる。

[0025] また、オキセタニル基を有する架橋剤を有することも好ましく、具体例としては、OXT-121、OXT-221、OX-SQ-H、OXT-191、PNOX-1009、RSOX（以上商品名、東亜合成（株）製）、“エタナコール（登録商標）” OXBP、“エタナコール” OXTP（以上商品名、宇部興産（株）製）などが挙げられる。

[0026] 架橋剤は、樹脂膜中に2種以上含有されてもよく、樹脂膜100重量部中に、好ましくは1重量部以上含有されることで、糊残りを低減することができる。さらに好ましくは樹脂膜100重量部中に、5重量部以上含有される

ことで、高い糊残り抑制効果が得られる。また、架橋剤は、樹脂膜100重量部中に、好ましくは300重量部以下含有される。この範囲であれば樹脂膜に一定の柔軟性が保たれ、半導体素子の転写時に樹脂膜が破けることがない。また積層体を形成する前のワニスの状態における保存安定性の観点より、より好ましくは200重量部以下である。

[0027] 特に、樹脂自体の接着強度が0.3 N/cmを超える場合、架橋剤の好ましい含有量は、樹脂膜100重量部中、5重量部以上300重量部以下である。架橋剤を5重量部以上含むことで、接着強度が0.3 N/cm以上ある樹脂の接着強度を、0.3 N/cm以下にすることができる。300重量部以下であれば、樹脂膜の柔軟性が保たれる。さらに糊残りの抑制効果も得られることから10重量部以上が好ましく、保存安定性も向上することから、200重量部以下であることが好ましい。

[0028] また、架橋剤による硬化を促進させる目的で、硬化促進剤を含有することでもできる。硬化促進剤としては、イミダゾール類、第3級アミン類またはその塩、有機ボロン塩化合物などが挙げられ、なかでもイミダゾール類が好ましい。イミダゾール類の具体例としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-n-プロピルイミダゾール、2-ウンデシル-1H-イミダゾール、2-ヘプタデシル-1H-イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-1H-イミダゾール、4-メチル-2-フェニル-1H-イミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-

(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')]] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1')]] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ(2-シアノエトキシ)メチルイミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール塩酸塩、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイトなどが挙げられる。また、好ましいイミダゾール類の市販品を例示すると、キュアゾールC17Z、キュアゾール2MZ、キュアゾール1B2MZ、キュアゾール2E4MZ、キュアゾール2E4MZ-CN、キュアゾール2MZ-AZINE、キュアゾール2MZ-OK（以上、四国化成工業（株）製 商品名）などが挙げられる。

[0029] 樹脂膜中の硬化促進剤の好ましい含有量は、樹脂膜100重量部に対して、0.1重量部以上、5.0重量部以下である。この範囲にあることで、十分な架橋促進効果が得られる。また積層体を形成する前のワニスの状態における安定性を保持できる観点からさらに好ましくは、樹脂膜中の硬化促進剤の含有量は0.5～2.0重量部である。

[0030] また、樹脂膜は必要に応じてさらにシラン化合物を含有することができる。シラン化合物を含有することにより、樹脂膜とレーザー透過性を有する基板1の密着性を調整することができる。これにより、レーザー光未照射部分の樹脂膜が、レーザー透過性を有する基板1から剥離することを防ぐことができる。シラン化合物の具体例としては、N-フェニルアミノエチルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノエチルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリエ

トキシシラン、N-フェニルアミノブチルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノブチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）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、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランなどを挙げることができる。前記シラン化合物の含有量は、樹脂膜100重量部に対して、好ましくは0.01重量部以上、15重量部以下である。

[0031] さらに、樹脂膜は、必要に応じて、成膜時のレーザー透過性を有する基板1との塗工性を向上させ、均一な膜厚の樹脂膜を形成する目的で界面活性剤を含有してもよい。

[0032] 本発明の積層体は、レーザー透過性を有する基板1と、樹脂膜と、半導体素子がこの順に積層された積層体であって、該樹脂膜の、200～1100nmのいずれかの波長における膜厚1.0 μ m換算時の吸光度が0.4以上、5.0以下であり、さらに、該半導体素子との該樹脂膜の接する面の接着強度が0.02N/cm以上、0.3N/cm以下である、積層体である。

[0033] 積層体2におけるレーザー透過性を有する基板1および、樹脂膜の説明は、積層体1における説明と同様である。

[0034] 次に、本発明における半導体素子について説明する。

[0035] 本発明における半導体素子とは、Ga₂N、AlN、InN、InP、GaAs、Si、SiCなどの半導体を素子化したものが挙げられる。これらの半導体素子は、さらに異なる種類の半導体が積層されているものや、電極材料、サファイア基板やガラス基板、配線などが積層されているものも含まれる。半導体素子の大きさは一辺が5 μ m以上、5.0mm以下であることが好ましい。さらに好ましくは3.0mm以下であり、レーザーを集光し、スポット径を小さくして照射できるために、位置精度よく転写が可能となる。

[0036] 本発明の積層体2に搭載される半導体素子の数は、単位面積当たり、5個

／ cm^2 以上が好ましく、さらに好ましくは50個／ cm^2 以上である。半導体素子の数をこれ以上にすることで、レーザー転写を利用することによるスループット向上の効果が大きくなる。またレーザーを半導体素子ひとつひとつに、正確に照射できることから、50万個／ cm^2 以下が好ましく、さらに好ましくは10万個／ cm^2 以下が好ましい。

[0037] 本発明の積層体2の積層順は、レーザー透過性を有する基板1、樹脂膜、半導体素子の順であれば間に別の層を有していても構わない。ただし、半導体素子は樹脂膜の直上に形成され、レーザー透過性を有する基板1および半導体素子は積層体2における最表面に位置する。

[0038] 本発明における樹脂膜が上記吸光度を満たす波長は、好ましくは、248 nm、266 nm、308 nm、355 nm、532 nmおよび1064 nmのいずれかの波長である。該樹脂膜が上記吸光度を満たす波長は、さらに好ましくは248 nm、266 nmおよび355 nmのいずれかである。

[0039] 該樹脂膜の、248 nm、266 nm、308 nm、532 nmおよび1064 nmのいずれかの波長における膜厚1.0 μm 換算時の吸光度が0.4以上、5.0以下であることが好ましい、さらに該樹脂膜の、248 nm、266 nmおよび355 nmのいずれかの波長における膜厚1.0 μm 換算時の吸光度が0.4以上、5.0以下であることが好ましい。これらの波長において該樹脂の吸光度が上述の範囲で満たすことによって、レーザーエネルギーを効率よく吸収することができる。

[0040] 本発明の積層体は、樹脂膜の膜厚が0.7 μm 以上、30 μm 以下であることが好ましい。0.7 μm 以上であることで、レーザー光を照射した際に発生した熱が半導体素子に伝わることを低減し、半導体素子へのダメージを抑制することができ、さらに、樹脂膜が破断し、デブリとなって対向基板を汚損することを防止できる。

[0041] また30 μm 以下であれば、レーザー透過性を有する基板1側からのレーザー光照射によって樹脂膜がアブレーションされることによって生じる変形が、半導体素子の界面に効率よく伝わり、結果として半導体素子を転写でき

る。さらに好ましくは、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、これにより半導体素子を対向基板に位置精度よく転写できる。

[0042] 本発明の積層体は、前記樹脂膜側から前記レーザー透過性を有する基板1側へ押し込むことで測定した押し込み硬度が 2 MPa 以上、 500 MPa 以下であることが好ましい。半導体素子が積層された積層体2の場合は、積層体2から半導体素子を取り除いた状態で、前記樹脂膜側から前記基板1側へ押し込むことで測定した押し込み硬度が 2 MPa 以上、 500 MPa 以下であることが好ましい。

[0043] 押し込み硬度は、半導体素子を樹脂膜上に積層する際に指標となる物性であり、適切な範囲に設定することで、樹脂膜上への半導体素子の積層を容易にし、その後のレーザー照射による半導体素子の転写の精度を上げることができる。押し込み硬度の測定は、ナノインデントで測定することで実施できる。積層体2の場合は、硬度測定に必要な範囲の半導体素子を物理的に取り除き、樹脂表面を露出させることで測定できる。半導体素子の除去方法は、直接ピンセットなどで取り除く方法、ダイシングテープなどの接着強度の強い基板やフィルムを半導体素子上面に重ね合わせ剥がしとる方法などが挙げられる。押し込み硬度の測定は、Berkovich圧子（三角錐ダイヤモンド圧子）を用い、室温、大気下において、樹脂膜の表面からレーザー透過性を有する基板1側へ垂直に押し込んだのち、除荷をする押し込み負荷／除荷試験で実施する。この際、連続剛性測定法を用いて、測定周波数 100 Hz で測定する。得られる荷重－押し込み深さ線図から、下地基板の影響のない範囲の押し込み領域の値から押し込み硬度を算出した。

[0044] 積層体から半導体素子を取り除いた状態での押し込み硬度が 2 MPa 以上であることによって、半導体素子を樹脂膜上に積層する際に、真空ラミネーターやウエハボンダーなどを用いて素子を圧着して積層しても、半導体素子が樹脂膜に埋没しない。半導体素子の側面に樹脂膜が付着しないため、低エネルギーのレーザーで転写が可能になる。また、前記押し込み硬度が 500 MPa 以下であることによって、半導体素子を積層する際に圧力をかけても

、半導体素子を破損することなく半導体素子を積層することができる。さらにこのましくは、押し込み硬度が300MPa以下である。押し込み硬度が300MPa以下であることによって、半導体素子を樹脂膜に積層する際の収率が向上する。

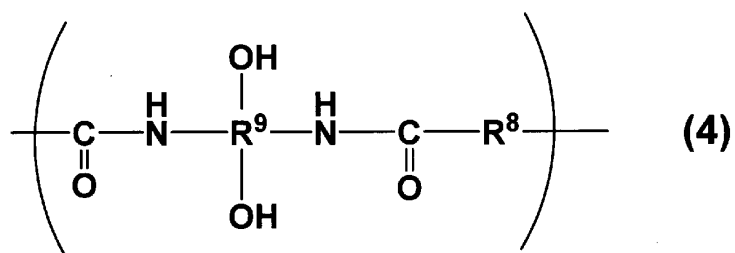
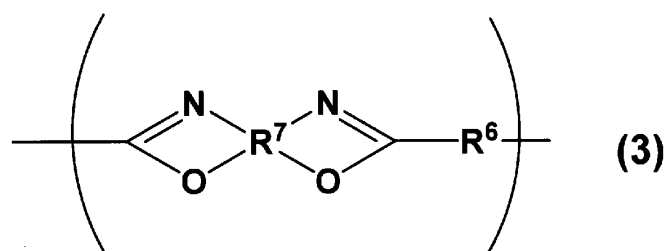
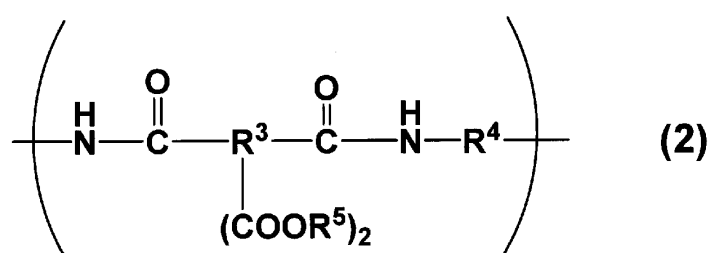
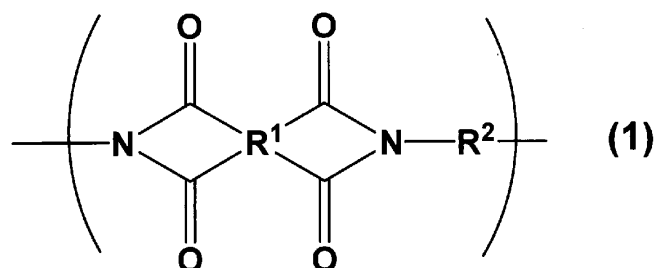
[0045] 本発明の積層体における樹脂膜は破断伸度が、100%以上、1000%以下であることが好ましい。破断伸度が100%以上であることで、レーザー光を照射した際に、樹脂膜が破断しない。これにより、転写の際の樹脂膜のデブリの発生を抑制し、対向基板の汚損を防ぐことができる。また、破断伸度が、1000%以下であることで、レーザー光未照射部分の樹脂膜がレーザー光照射部分の樹脂膜の変形に影響を受けて変形することを防ぐことができる。さらに好ましくは、破断伸度は200%以上、800%以下である。この範囲とすることで、照射できるレーザー光のエネルギー密度に幅を持たせることができ、その結果、加工マージンが向上する。

[0046] 破断伸度が、100%以上、1000%以下となる樹脂膜は、樹脂膜に含有される樹脂が柔軟性を有する構造を有していることで達成できる。柔軟性を有する構造としては、アルキレン構造、シロキサン構造、アルキレングリコール構造などの構造が挙げられる。具体的には、樹脂膜に含まれる樹脂において、樹脂を構成する全てのモノマー残基100モル%に対して、モノマー残基の20モル%以上を、柔軟構造を有するモノマー残基とすることで達成できる。より好ましくは樹脂を構成する全てのモノマー残基100モル%に対して、モノマー残基の30モル%以上を、柔軟構造を有するモノマー残基とすることである。

[0047] 本発明の積層体は、前記樹脂膜が、式(1)の構造を有するポリイミド、式(2)の構造を有するポリイミド前駆体、式(3)の構造を有するポリベンゾオキサゾール、式(4)の構造を有するポリベンゾオキサゾール前駆体、および、そ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(A)を含有することが好ましい。

[0048]

[化1]



[0049] 式(1)～式(4)中、R¹、R³、R⁷およびR⁹はそれぞれ独立に炭素数6～40の4価の有機基を表し、R²、R⁴、R⁶およびR⁸はそれぞれ独立に炭素数2～40の2価の有機基を表す。R⁵は水素原子または炭素数1～20

の1価の有機基を表す。

- [0050] ポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールは、主鎖構造内にイミド環またはオキサゾール環の環状構造を有する樹脂である。またそれらの前駆体である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は、脱水閉環することでイミド環またはベンゾオキサゾール環構造を形成する樹脂である。式(1)～式(4)に示される構造が繰り返し単位として、樹脂中に10～100,000個含まれることが好ましい。この範囲であれば、樹脂膜を適切な膜厚で塗布することができる。
- [0051] ポリイミドは、テトラカルボン酸や対応するテトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドなどと、ジアミンや対応するジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジアミンなどを反応させることにより得ることができ、テトラカルボン酸残基とジアミン残基を有する。例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得られるポリイミド前駆体の1つであるポリアミド酸を、加熱処理により脱水閉環することで得ることができる。この加熱処理時には、m-キシレンなどの水と共沸する溶媒を加えることもできる。あるいは、カルボン酸無水物やジシクロヘキシルカルボジイミドなどの脱水縮合剤やトリエチルアミンなどの塩基などの閉環触媒を加えて、化学熱処理により脱水閉環することで得ることもできる。または、弱酸性のカルボン酸化合物を加えて、100℃以下の低温で加熱処理により脱水閉環することで得ることもできる。
- [0052] ポリベンゾオキサゾールは、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸や対応するジカルボン酸クロリド、ジカルボン酸活性エステルなどを反応させて得ることができ、ジカルボン酸残基とビスアミノフェノール残基を有する。例えば、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を反応させて得られるポリベンゾオキサゾール前駆体の1つであるポリヒドロキシアミドを、加熱処理により脱水閉環することで得ることができる。あるいは、無水リン酸、塩基、カルボジイミド化合物などを加えて、化学処理により脱水閉環することで得ることができる。

[0053] 式(1)および式(2)中、 R^1 および R^3 ($COOR^5$)はテトラカルボン酸残基を表す。 R^1 または R^3 ($COOR^5$)を構成するテトラカルボン酸残基の例としては、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、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、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、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、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、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、1, 2, 5, 6-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、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸などの芳香族テトラカルボン酸残基や、ブタ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などの脂肪族テトラカルボン酸残基などを挙げることができる。また、これら2種以上のテトラカルボン酸残基を含有していてもよい。テトラカルボン酸残基としては、吸光度の観点から芳香族を有するものが好ましい。

[0054] 式(1)および式(2)中、 R^2 および R^4 はジアミン残基を表す。 R^2 および R^4 を構成するジアミン残基の例としては、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、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ビフェノール、9, 9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどのヒドロキシル基含有ジアミン残基、3-ス

ルホン酸-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどのスルホン酸基含有ジアミン残基、ジメルカプトフェニレンジアミンなどのチオール基含有ジアミン残基、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, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、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などの芳香族ジアミン残基や、これらの芳香族環の水素原子の一部を、炭素数1~10のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子などで置換した化合物、シクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどの脂環式ジアミン残基などを挙げることができる。また、これら2種以上のジアミン残基を組み合わせる含有させてもよい。吸光度の観点から、樹脂膜には芳香族ジアミン残基をジアミン残基全体の30モル%以上含有させることが好ましい。

[0055] 式(2)中、R⁵は水素原子または炭素数1~20の1価の有機基を表す。炭素数1~20の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、フェニル基などを表す。重合用の原料の入手のしやす

さから、メチル基、エチル基が好ましい。

[0056] 式(3)および式(4)中、 R^6 および R^8 はジカルボン酸、トリカルボン酸またはテトラカルボン酸残基を表す。

[0057] ジカルボン酸残基の例としてはテレフタル酸、イソフタル酸、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の残基、トリカルボン酸残基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の残基が挙げられる。テトラカルボン酸残基の例としては R^1 および R^3 の例としてあげた残基と同様である。これらを2種以上用いてもよい。

[0058] 式(3)および式(4)中、 R^7 および R^9 (OH)₂はビスアミノフェノール誘導体残基を表す。ビスアミノフェノール誘導体残基の具体的な例としては、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等の残基が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらの化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせる含有させてもよい。

[0059] また、式(1)～式(4)で表される樹脂の末端を、酸性基を有するモノアミン、酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸により封止することは、主鎖末端に酸性基を有する樹脂を得ることができるので好ましい。

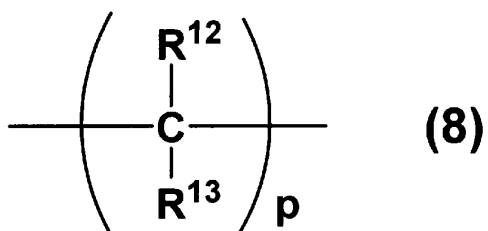
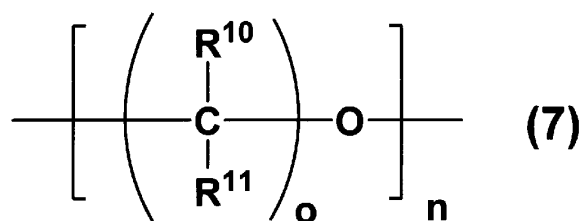
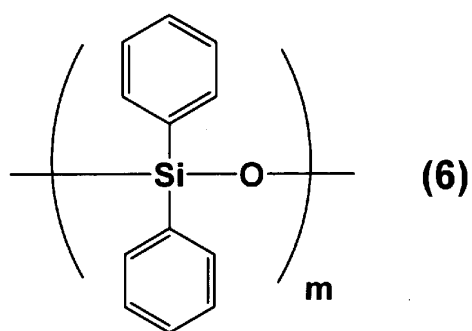
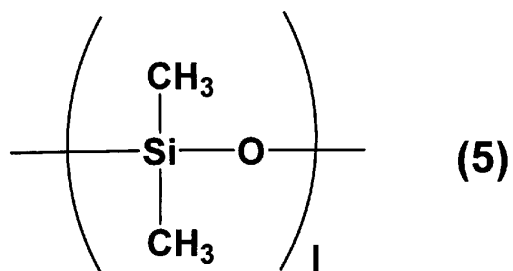
[0060] このようなモノアミンの好ましい例としては、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0061] また、このような酸無水物、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、ナジック酸無水物などの公知のものが挙げられる。また反応性末端として、二炭酸ジ-*tert*-ブチルなども好ましく用いられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0062] 前述の樹脂(A)は、式(5)で表されるジメチルシロキサン構造、式(6)で表されるジフェニルシロキサン構造、式(7)で表されるアルキレングリコール構造、および、式(8)で表されるアルキレン構造からなる群より選択されるいずれか1種類以上の構造を有することが好ましい。

[0063]

[化2]



[0064] 式(5)～式(8)中、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。 l 、 m 、 n はそれぞれ独立に4～40の整

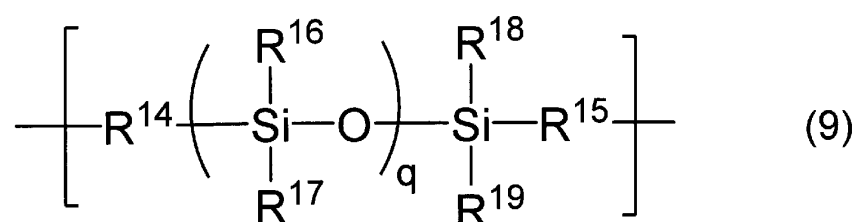
数を表す。pは10～40の整数を表す。oは1～16の整数を表す。

[0065] 式(5)～式(8)に示される構造を樹脂の構造中に有することにより、樹脂膜の柔軟性と接着強度が向上する効果があるので好ましい。R¹⁰～R¹³は、R⁵の説明と同様である。

[0066] このような構造として具体的には、脂肪族ジアミン残基として、ポリエチレンオキサイド基を含有するジアミン残基として、ジェファーマミンKH-511、ジェファーマミンED-600、ジェファーマミンED-900、ジェファーマミンED-2003、ジェファーマミンEDR-148、ジェファーマミンEDR-176、ポリオキシプロピレンジアミンのD-200、D-400、D-2000、D-4000（以上商品名、HUNTSMAN（株）製）などのジアミン残基、ポリアルキレンオキサイド基を有するジアミン残基として、エラスマー250P、エラスマー650P、エラスマー1000P、ポレアSL100A（以上商品名、クミアイ化学工業（株）製）などの残基を挙げることができる。さらにシロキサンジアミン残基として、例えば、プロピルアミン末端のシロキサンジアミンである、LP-7100、KF-8010、KF-8012、X22-161A（以上商品名、信越化学（株）社製）などの残基が挙げられる。また、これら2種以上のジアミン残基を組み合わせて用いてもよい。

[0067] さらに、前記樹脂(A)がポリイミドシロキサンであることがより好ましい。ポリイミドシロキサンは、ポリイミドの繰り返し構造中にシロキサン構造を有する樹脂であり、本発明におけるポリイミドシロキサンは特に構造中に式(9)であらわされるシロキサンジアミン残基を有することが好ましい。

[0068] [化3]



[0069] (9) 式中、 q は 1 ～ 50 までの自然数である。 R^{14} および R^{15} は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数 1 ～ 30 のアルキレン基またはフェニレン基を示す。 $R^{16} \sim R^{19}$ 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。

[0070] 式 (9) で示されるシロキサンジアミン残基としては、以下のジアミンに由来するものが挙げられる。具体的には、 α , ω -ビス (3-アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス (3-アミノプロピル) ポリジエチルシロキサン、 α , ω -ビス (3-アミノプロピル) ポリジプロピルシロキサン、 α , ω -ビス (3-アミノプロピル) ポリジブチルシロキサン、 α , ω -ビス (3-アミノプロピル) ポリジフェノキシシロキサン、 α , ω -ビス (2-アミノエチル) ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス (2-アミノエチル) ポリジフェノキシシロキサン、 α , ω -ビス (4-アミノブチル) ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス (4-アミノブチル) ポリジフェノキシシロキサン、 α , ω -ビス (5-アミノペンチル) ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス (5-アミノペンチル) ポリジフェノキシシロキサン、 α , ω -ビス (4-アミノフェニル) ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス (4-アミノフェニル) ポリジフェノキシシロキサンなどの残基が挙げられる。上記シロキサンジアミンの残基は単独でもよく、2 種以上を含有してもよい。ポリイミドシロキサンは接着強度が高く、かつポリイミド由来の吸光度の高さが特徴であり、特に 355 nm などにおける吸光度を高くできる。

[0071] 本発明の積層体は、前記樹脂膜の 1 % 重量減少温度が、300℃以上であることが好ましい。ここで、樹脂膜の 1 % 重量減少温度とは、樹脂膜を 250℃で 30 分加熱処理したものについての値を表す。樹脂膜がすでに熱処理済みのものについても、250℃で 30 分間熱処理をしたものから確認することができる。1 % 重量減少温度が 300℃以上であることによって、レーザー光照射時に発生する熱による、樹脂膜全体の劣化を抑制でき、樹脂膜の劣化に起因するデブリの発生を防ぐことができる。

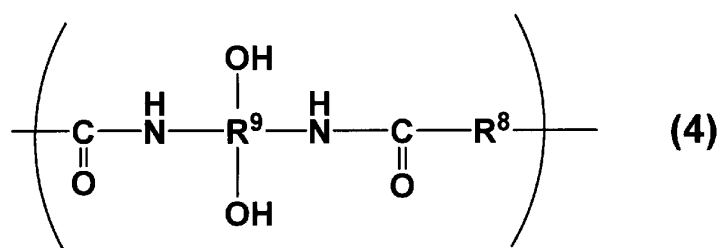
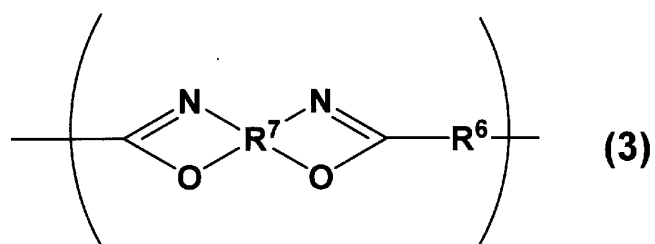
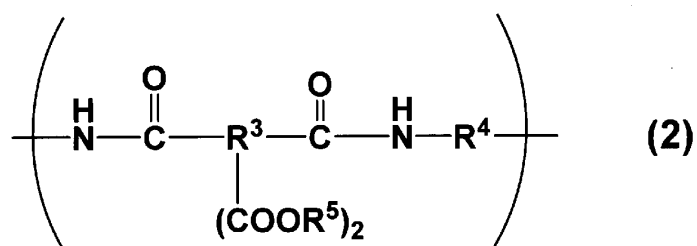
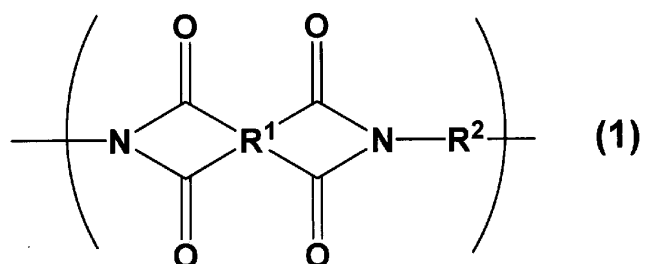
[0072] 1%重量減少温度を300℃以上にするには、樹脂膜に熱安定性の高い成分を有することが好ましい。具体的な熱安定性の高い成分は、芳香環などの剛直な成分、柔軟構造の中でも比較的熱安定性の高いシロキサン、またはそれらの組み合わせたものなどをいう。樹脂を構成する全てのモノマー残基100モル%に対して、モノマー残基の50%以上が上述の熱安定性の高いモノマー残基であることで、1%重量減少温度を300℃以上とすることができる。ポリマーの汎用性の観点から、1%重量減少温度は600℃以下であることが好ましい。

[0073] 次に、本発明の樹脂組成物について説明する。

[0074] 本発明の樹脂組成物は（B）樹脂と、（C）紫外線吸収剤および／または色素と（D）溶剤を含む樹脂組成物であって、
前記（B）樹脂は、式（1）の構造を有するポリイミド、式（2）の構造を有するポリイミド前駆体、式（3）の構造を有するポリベンゾオキサゾール、式（4）の構造を有するポリベンゾオキサゾール前駆体、および、それらの共重合体からなる群より選択される1種類以上を含有し、さらに、式（1）の構造を有するポリイミド、式（2）の構造を有するポリイミド前駆体、式（3）の構造を有するポリベンゾオキサゾール、式（4）の構造を有するポリベンゾオキサゾール前駆体およびそれらの共重合体が、式（5）で表されるジメチルシロキサン構造、式（6）で表されるジフェニルシロキサン構造、式（7）で表されるアルキレングリコール構造、および、式（8）で表されるアルキレン構造からなる群より選択される1種類以上の構造を有する。

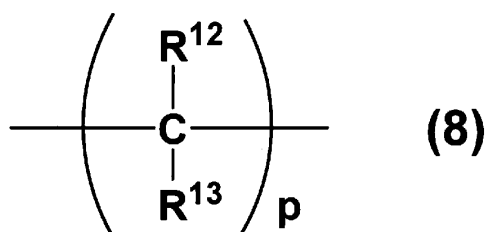
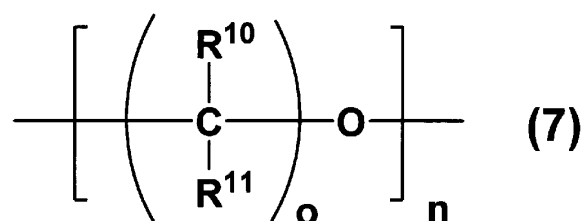
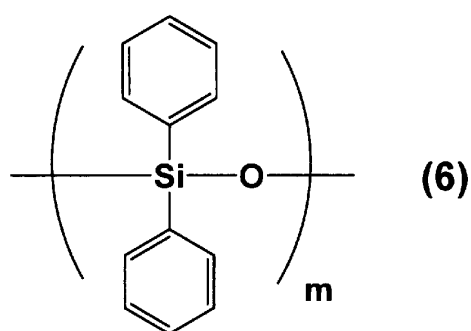
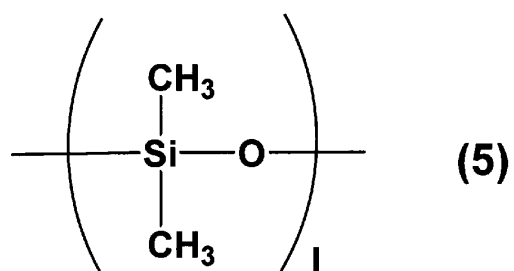
[0075]

[化4]



[0076] 式(1)～式(4)中、 R^1 、 R^3 、 R^7 および R^9 はそれぞれ独立に炭素数6～40の4価の有機基を表し、 R^2 、 R^4 、 R^6 および R^8 はそれぞれ独立に炭素数2～40の2価の有機基を表す。 R^5 は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。

[0077] [化5]



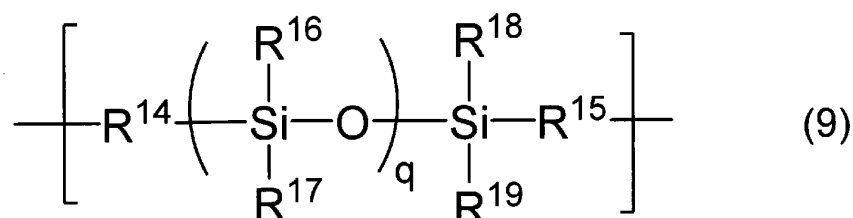
[0078] 式(5)～式(8)中、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。 l 、 m 、 n はそれぞれ独立に4～40の整

数を表す。pは10～40の整数を表す。oは1～16の整数を表す。

[0079] (B)樹脂における式(1)～式(8)の説明は、前述の樹脂(A)における式(1)～式(8)の説明と同様である。

[0080] 本発明の樹脂組成物における(B)樹脂は、ポリイミドシロキサンを含有することが好ましい。ポリイミドシロキサンは、ポリイミドの繰り返し構造中にシロキサン構造を有する樹脂であり、(B)樹脂に含有されるポリイミドシロキサンは特に構造中に式(9)であらわされるシロキサンジアミン残基を有することが好ましい。

[0081] [化6]



[0082] 式(9)中、qは1～50までの自然数である。R¹⁴およびR¹⁵は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキレン基またはフェニレン基を示す。R¹⁶～R¹⁹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。

[0083] (B)樹脂における式(9)の説明は、樹脂(A)における式(9)の説明と同様である。

[0084] 本発明の樹脂組成物は(D)溶剤を含有しており、(D)溶剤の好ましい例としては、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの極性の非プロトン性溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレン

グリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、イソブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のアセテート類、アセチルアセトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン類、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-2-ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、その他、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトンなどが挙げられるが、これらに限定されない。これらは単独で用いても良いし、2種以上を用いても良い。

[0085] (D) 溶剤の好ましい添加量は、(B) 樹脂100重量部に対して、30重量部から3000重量部であり、樹脂組成物から樹脂膜を作製する際に、成膜しやすい濃粘度となる範囲で調整することが好ましい。

[0086] 該樹脂組成物は、(C) 紫外線吸収剤および／または色素を含有する。(C) 紫外線吸収剤および／または色素を含有することで、(B) 樹脂の吸光度の制御を容易にし、半導体素子を転写する際に、様々な波長のレーザーを使用することが可能となる。

[0087] 樹脂膜に含有される(C) 成分の例としては、前述の樹脂(A)において例示した紫外線吸収剤、色素と同様のものを用いることができ、これらは、樹脂膜中に単独で含有されていてもよく、複数含有されていてもよい。

[0088] なかでも、(C) 成分が、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、および、ベンゾエート系化合物からなる群より選択される一種類以上を含有することが好ましい。これらの化合物は耐熱性が高いことから、レーザー照射時のデブリの発生を抑制することができる。また、200～300nm台の波長に対して吸収を持つため、200～300nm台の比較的短波長のレーザーを用いた半導体素子の転写を容易に

する。該領域の波長のレーザーの場合、(C)成分が吸収したレーザーエネルギーが、(B)樹脂の分解にも寄与出来るため、より低エネルギーでの半導体素子の転写が可能となり好ましい。

[0089] 本発明の樹脂組成物において、(B)樹脂100重量部に対して、(C)成分が10～50重量部であることが好ましい。(B)樹脂100重量部に対して、(C)成分が10重量部以上であれば、(B)樹脂自体の吸光度が低い場合も、後の工程で半導体素子をレーザー転写する場合に半導体素子を転写することができる。また、(B)樹脂100重量部に対して、(C)成分の含有量が50重量部以下であることで、樹脂組成物中での(C)成分の分離や沈殿を防ぐことができる。さらに、(B)樹脂100重量部に対して、(C)成分が30重量部以下であることがより好ましく、樹脂組成物を塗布して樹脂膜を作製した場合、樹脂膜表面の異物の発生や樹脂膜の状態で保存した場合の、(C)成分が塗布膜表面へ析出することを防ぐことができる。

[0090] 本発明の樹脂組成物は、さらに、(E)架橋剤を含有することが好ましい。架橋剤を含有することで、樹脂膜を作製した場合に、樹脂膜の表面が架橋されて強固になる。これにより、その後の工程で半導体素子をレーザー転写した際に、半導体素子の糊残りを低減できる。また、膜強度が向上することで、レーザー照射による樹脂膜の破断を抑制でき、デブリを低減できる。

[0091] (E)架橋剤の好ましい例としては、樹脂(A)の説明にて列挙した架橋剤と同様の架橋剤を使用することができる。架橋剤は、エポキシ基、オキセタニル基、アルコキシメチル基、および、メチロール基からなる群から選択される少なくとも一種の基を有する化合物であることが好ましい。これらの架橋剤を使用することで、樹脂組成物の保存安定性を損なわず、強度の高い樹脂膜を形成できる樹脂組成物とすることができる。

[0092] (E)架橋剤は、樹脂組成物中に2種以上含有されてもよい。(E)架橋剤の好ましい含有量は、(B)樹脂100重量部に対して、(E)架橋剤が0.5重量～30重量部である。(B)樹脂100重量部に対して(E)架

橋剤が0.5重量部以上含まれることで、該樹脂組成物から作成した樹脂膜は樹脂膜の表面が架橋される効果により、その後の工程で半導体素子をレーザー転写した際に、半導体素子上の糊残りを低減できる。また、30重量部以下であることで、樹脂組成物から作成した樹脂膜の柔軟性が保たれるため、半導体素子を保持しやすい効果がある。

[0093] 本発明は、レーザー透過性を有する基板1と、前述の樹脂組成物を含有する樹脂膜と半導体素子が順に積層された積層体である。半導体素子が積層された状態の積層体とすることで前述の積層体2と同様に後述の半導体装置の製造のための積層体として使用することができる。

[0094] 次に本発明の積層体の製造方法について説明する。

[0095] 積層体1は、レーザー透過性を有する基板1の上に、樹脂膜を形成することで作成できる。積層体1の作成方法の一例を説明する。レーザー透過性を有する基板1上に、樹脂膜の成分を溶媒に溶解させたワニス塗布し、加熱硬化することで樹脂膜を作製する。樹脂膜を塗布法で作製する場合は、任意の塗布方法を選択することができ、スピナーを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スリットダイコーティングなどの方法が挙げられる。塗布後の樹脂膜は、ホットプレート、乾燥オーブン、赤外線などを使用し、50℃～150℃の範囲で1分間～数10分乾燥させることが好ましい。さらにその後、必要に応じて、100℃～500℃の範囲で数分から数時間加熱硬化させる。この時の樹脂膜の膜厚は0.7μm以上30μm以下が好ましい。膜厚は、走査型電子顕微鏡や光学式膜厚計、段差計などで測定することができる。

[0096] 次に半導体素子を積層し、積層体2を作製する方法の一例を図面を用いて説明する。

[0097] 図1に積層体2(120)を作成する方法を示す。半導体素子(14)を、レーザー透過性を有する基板1(11)上に樹脂膜(12)が積層された積層体1(110)の樹脂膜(12)上に直接並べて、真空ラミネーターやウエハボンダー、プレス機といった圧着装置(41)で圧着することで積層

する。もしくは、図2に示すよう、別の支持体(15)上に仮接着剤(16)を介して半導体素子(14)が仮接着された半導体素子仮接着基板(130)を準備し、仮接着材(16)上の半導体素子(14)と積層体1(110)の樹脂膜(12)面を重ね合わせ、上述の圧着装置(41)にて圧着する。その後、半導体素子(13)から仮接着剤(16)と支持体(15)を除去し、積層体2(120)を作製することができる。さらに図3に示すように、サファイアなどの結晶成長用基板(17)に半導体素子(14)を直接作成した半導体素子付き基板(140)を、半導体素子(14)面と樹脂膜(12)面を対向させて重ね合わせ、上述の装置(41)にて圧着する。その後、結晶成長用基板(17)側からレーザー(31)を照射し、結晶成長用基板(17)から半導体素子(14)を積層体(110)側にレーザーリフトオフする手法などが挙げられる。半導体素子を積層する際の圧力は、樹脂膜の接着強度によって最適な値を選択することで、0.05MPa〜5.0MPaの範囲で選択される。半導体素子への破損を避け、樹脂膜への埋没を抑制できることから、2.0MPa以下が好ましい。また、半導体素子を積層する際は、必要に応じて加熱しながら圧力をかけることも可能である。加熱をすることで、樹脂膜の柔軟性が上がり、より低圧で半導体素子を圧着することができるようになる。

[0098] また、積層体にはあらかじめアライメントマークを付けることで、以降の操作での転写位置の調整が容易になる。

[0099] さらに、積層体2を作製する別の方法について図4を用いて説明する。別の支持体(15)上に仮接着剤(16)を介して、個片化する前の状態の半導体基板(18)を貼り合わせる。さらにこの個片化される前の半導体基板(18)の上に樹脂膜のワニス塗布し、加熱硬化させる。この状態で、レーザー透過性基板1と樹脂膜付きの支持体(15)を向かい合わせて接着する。支持体(15)と、支持体(15)に隣接する仮接着剤(16)を剥離、除去し、その後半導体基板(18)を個片化し、半導体素子(14)とすることで積層体2(120)を作製することができる。

- [0100] 樹脂組成物から積層体2に相当する積層体を作製する場合も同様の方法で作成することができる。
- [0101] 次に半導体装置の製造方法について説明する。
- [0102] 本発明の半導体装置の製造方法は、前記の積層体2を用いる半導体装置の製造方法であって、前記積層体2の半導体素子面と、基板2を対向させる工程と、続いて積層体2のレーザー透過性を有する基板1側からレーザー光を照射して、半導体素子を基板2へ転写する工程を有する、半導体装置の製造方法である。
- [0103] 前記積層体2の半導体素子面と、基板2を対向させる工程について図面を用いて説明する。図5に半導体素子装置の製造方法を示す。
- [0104] 半導体素子面とは、積層体2(120)の表面のうち、半導体素子(14)がある面のことをいう。
- [0105] 前述の方法で作成した積層体2(120)と基板2(21)について、積層体2(120)の半導体素子(14)が保持されている面と基板2(21)を向かい合わせ、積層体2(120)と基板2(21)が平行になるように基板を固定する。転写時の半導体素子(14)の自重による位置ずれを防ぐため、向かい合わせた積層体2(120)と基板2(21)は積層体2(120)が上になるように配置する。積層体2と基板2は一定の間隔をもって配置され、半導体素子面と、基板2の間隔は半導体素子の大きさ、厚みによって選択することができ、数 μm から数100 μm の範囲で選択される。
- [0106] 基板2には、ガラス基板や樹脂基板、金属基板、すでに配線が形成されている回路基板など任意の基板を使用することができる。また転写後の半導体素子を保持するために、粘着層を有していてもよい。粘着層には、ポリシロキサン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ACF樹脂、導電性銀ペースト、本発明における樹脂膜など、粘着性を有する材料を選択することができる。粘着層の厚みは、0.5 μm ～100 μm の範囲で、半導体素子の大きさや半導体素子と基板2の間隔によって選択される。
- [0107] また、転写位置合わせのために、基板2側にもアライメントマークがあっ

てもよい。

[0108] 次に、続いて積層体2のレーザー透過性を有する基板1側からレーザー光を照射して、半導体素子を基板2へ転写する工程について図面を用いて説明する。図6の6aに転写工程の一例を示す。

[0109] 前述の方法で配置した、積層体2(120)と基板2(21)において、積層体2(120)のレーザー透過性を有する基板1(11)側からレーザー透過性を有する基板1(11)を介して、半導体素子にレーザー光(31)を照射する。レーザー光の種類としては、YAGレーザー、YVO₄レーザー、ファイバーレーザー、半導体レーザーといった固体レーザー、炭酸レーザー、エキシマレーザー、アルゴンレーザーといったガスレーザーなどが挙げられ、使用する波長によって選択することができる。照射するレーザー光のビーム形状は限定されず、またレーザースポットサイズは半導体素子の大きさより小さくても構わない。ただし、転写する半導体素子に隣接する半導体素子にレーザー光が当たらない大きさとする。

また、レーザー光のスポットサイズが、隣接する半導体素子にも当たる大きさである場合、図6bに示すよう、フォトリソマスク(41)を通して、レーザー(31)を照射することも可能である。レーザー光は任意のエネルギー密度で選択できる。レーザー光のエネルギー密度は、レーザー光のエネルギー密度の安定性の観点から、1mJ/cm²以上が好ましく、半導体素子へのダメージを防止し、処理時間を短くする観点から1000mJ/cm²以下が好ましい。さらに好ましくは、レーザー光のエネルギー密度は、10mJ/cm²以上、500mJ/cm²以下である。

[0110] 本発明の積層体2を用いることで、低いエネルギーでも転写が可能であり、さらに、レーザー光のエネルギー密度を変えた場合も、位置精度やデブリ、糊残りへの影響が少なくできる。照射するレーザー光のエネルギー密度には出力のムラがある場合があり、出力ムラによる転写性への影響を少なくするために、積層体2には、レーザー光のエネルギー密度によらず、同程度の転写性を有していることが好ましい。同程度の転写性を有するレーザー光の

エネルギー密度の範囲としては、 $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上のマージンがあることがより好ましく、実用性の観点から $50\text{ }\mu\text{m}/\text{cm}^2$ 以上が特に好ましい。

[0111] また、半導体素子を転写する際、基板2を加熱することも可能である。特に、基板2に粘着層が形成されている場合、転写した半導体素子の保持性が上がる。基板2を加熱する場合は、基板2の熱による反りを防ぎ、位置精度よく転写できることから、 100°C 以下であることが好ましい。

[0112] 半導体素子の転写は、作製する半導体装置における半導体素子の実際の実装箇所に合わせて位置を調整しながら行う。例えば、LED基板を作製する場合は、LEDの画素サイズおよびRGBの配置に合わせて、LED素子のピッチをずらしながら転写を行う。次に、LED素子を転写した基板2と回路基板を向かい合わせて、回路基板へ圧着することでLED素子を実装した回路基板を作製することができる。本発明の積層体を用いて転写を行う場合は、高い位置精度で転写できるため、最終的に実装する基板の回路からのずれがなく半導体素子を転写でき、位置ずれに起因する実装不良を低減することができる。

[0113] 前記レーザー光が、 248 nm 、 266 nm 、 308 nm 、 355 nm 、 532 nm 、 1064 nm のいずれかの波長のレーザー光を有することが好ましく、特に樹脂膜の吸光度が0.4以上ある波長を使用することが好ましい。これらのレーザー光を用いることで半導体素子の破損を低減することができる。

[0114] 本発明の半導体装置の製造方法において、前記レーザー光は、 248 nm 、 266 nm 、 355 nm のいずれかの波長のレーザー光を有することがより好ましく、 μLED のような微小な半導体素子も正確に転写ができる。 248 nm 、 266 nm 、 355 nm のレーザー光としては、エキシマレーザー、YAGレーザーが特に好ましい。

[0115] また、本発明の半導体装置の製造方法は、前記基板2が回路基板であることが好ましい。基板2が回路基板であれば、上記の方法で転写した基板を、そのまま半導体装置化することができる。転写後の基板の操作による位置ず

れ懸念がなくなり、位置精度をさらに高くすることができる。回路基板としてはT F T基板やプリント配線基板など公知のものを使用することができる。

[0116] 以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

実施例

[0117] 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、各実施例および比較例における評価方法について説明する。

[0118] (1) 積層体の作成方法

厚み0.5mmのアライメントマーク付きの4インチガラス基板（コーニング製、イーグルXG、355nmにおける吸光度が0.01）に、後述の方法で作成した樹脂膜用ワニスを、スピナーを用いて塗布し、ホットプレートで120℃、3分間プリベークし、さらに続けて所定の温度と時間で加熱硬化させ、ガラス基板上に樹脂膜を作製し、積層体1を作製した。

[0119] 樹脂膜の膜厚は、積層体を切断し、断面を走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズ製、S-4800）で観察することで確認した。

[0120] 別途、シリコンウエハの厚みが100μmになるように裏面研磨したシリコンウエハを、ダイシングテープ（デンカ（株）製、UDC-1025MC、）貼りつけ、ダイシング装置（DISCO（株）製、DAD300）で100μm×200μmのサイズに加工し、半導体素子のダミーチップを作製した。チップ間の距離は150μmで、この時のダミーチップの単位面積当たりの個数は1100個/cm²であった。

[0121] ダイシングテープにUV光を照射して、ダイシングテープの粘着性を低下させた。ダミーチップを10列×10行の100個を残して、周囲のダミーチップをピンセットで除去した。前述のガラス基板、樹脂膜の積層体の樹脂膜側に、ダイシングテープ上のダミーチップを、チップ面を対向させた状態で重ねた。次に、真空ラミネーターで樹脂膜上にダミーチップを圧着した。その後ダイシングテープを剥離し、積層体2を作製した。樹脂膜上に積層さ

れたダミーチップの表面を光学顕微鏡で目視観察し、樹脂膜上に積層できたチップの個数および、その中で破損せずに積層できたチップの個数を計測した。結果を表3～6に記載した。

[0122] (2) 樹脂膜の吸光度の測定

石英基板上に、樹脂膜用ワニスを前述(1)の方法と同様の方法で塗布、プリバーク、加熱硬化し、吸光度測定用の樹脂膜付き石英基板を作製した。膜厚も同様に測定した。紫外可視分光光度計(日立製作所(株)製、U-2910)を用いて200nmから1100nmまでの吸光度を連続測定した。その中から、248nm、266nm、308nm、355nm、532nm、1064nmにおける値を読み取り、以下の関係式より、1μm当たりのそれぞれの吸光度を算出した。

$1\mu\text{m}$ 当たりの吸光度 = 測定で得られた実際の吸光度 / 測定膜厚 (μm)

(3) 樹脂膜の接着強度の測定

(3) - 1 積層体1の樹脂膜の表面の接着強度の測定

前述の方法にて作成した積層体1について、樹脂膜の表面に、1cm×9cmの短冊状にカットした、カプトンフィルムを、真空ラミネーターを使用して0.1MPa、25℃で圧着した。引張試験機(日本電産シンポ(株)製、FGS-VC)にサンプルをセットし、圧着したカプトンフィルムを2mm/秒の一定速度で、垂直方向に剥離した。この時のピール強度をデジタルフォースゲージ(日本電産シンポ(株)製、FGJN-5)にて測定した。測定はサンプルを変えて3回行い、その平均値を接着強度とした。

[0123] (3) - 2 積層体2の樹脂膜と半導体素子とが接する面の接着強度の測定

前述の方法にて作成した積層体2において、ダミーチップ面にダイシングテープ(UDC-1025MC)を貼り付け、引きはがすことで、樹脂膜からダミーチップを剥がしとった。ダミーチップを剥離した樹脂膜の表面に、(3) - 1と同様の方法でカプトンフィルムを圧着し、(3) - 1と同様の手法で、接着強度を測定した。

[0124] (4) 押し込み硬度測定

押し込み硬度はナノインデントー (Hysitron社製、Triboindenter TI950) を用いて測定した。

[0125] 前述 (3) の樹脂膜の接着強度の測定と同様の方法で、積層体2からダミーチップを剥がし取り、樹脂膜を露出させたサンプルを作製し、さらに10mm×10mmの大きさにカットした。

[0126] 作製したサンプルを、接着剤 (東亜合成 (株) 製、アロンアルファ 速効多用途) を介して専用のサンプル固定台に固定し、Berkovich圧子 (三角錐ダイヤモンド圧子) を用いて、樹脂膜の表面からガラス基板1側に押し込んだのち、除荷をする押し込み負荷/除荷試験で押し込み硬度を測定した。測定条件を以下に示す。

[測定条件]

測定時の環境: $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、大気

測定周波数: 100Hz

測定方法: 連続剛性測定法

得られた荷重-押し込み深さ線図から、下地基板の影響のない範囲の押し込み領域の値から押し込み硬度を算出した。

[0127] (5) 膜厚の測定

積層体2を切断し、断面を走査型電子顕微鏡 ((株) 日立ハイテクノロジー製、S-4800) で観察し、樹脂膜の膜厚を測定した。

[0128] (6) 破断伸度の測定

銅箔に樹脂膜用ワニス进行バーコーターで塗布し、ホットプレートで120℃、3分間プリベークし、さらに後述の表2に示す温度と時間で加熱硬化させ、銅箔上に膜厚10μmの樹脂膜を作製した。次に得られた樹脂膜の積層銅箔の銅箔を塩化第2鉄溶液で全面エッチングし、樹脂膜の単膜を得た。得られた単膜を幅1.5cm、長さ2cmの短冊状に切断し、伸度測定用のサンプルを作製した。サンプルは、テンシロンRTM-100 ((株) オリエンテック製) を用いて、室温23.0℃、湿度45.0%RH下で引張速度

50 mm/分で引っ張り、室温23.0℃における破断伸度の測定を行なった。測定は、1検体につき10枚の短冊について行ない、それぞれの結果における上位5点の平均値を求めた。

[0129] (7) 熱分解温度の測定

伸度の測定で用いた樹脂膜の単膜を250℃で30分熱処理した上で、約15 mgをアルミ製標準容器に詰め、熱重量分析装置（島津製作所（株）製、TGA-50）を用いて測定した。測定条件は、120℃で30分保持した後、昇温速度5℃/分で500℃まで昇温した。得られた重量減少曲線から重量が1%減少する温度を読み出し、この温度を1%重量減少温度とした。

[0130] (8) 半導体チップの転写試験

(8) - 1 転写用対向基板の作製

厚み0.5 mmのアライメントマーク付き4インチ無アルカリガラス基板（コーニング製イーグルXG）に、ポリジメチルシロキサンをトルエンで希釈して、ポリジメチルシロキサンとトルエンの重量比が1:9になるように調整した希釈液を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレートで120℃、3分間加熱硬化させ、ガラス基板上に粘着層を形成した。熱硬化後の粘着層の膜厚は光学式膜厚計（大日本スクリーン製、ラムダエース、屈折率=1.543）にて測定し、粘着層の膜厚が20 μmの対向基板を作製した。

[0131] (8) - 2 半導体素子の転写

続いて、レーザー光源、前述の方法で作成した積層体2、対向基板をこの順に配置した。この際、積層体2のダミーチップが保持されている面と、対向基板の粘着層が形成させている面を、ダミーチップ表面と粘着層表面の間隔が50 μmになるよう向かい合わせて保持した。積層体2と、対向基板はそれぞれのアライメントマークで位置合わせを行った。レーザー光のスポットサイズは120 μm×220 μmの角型であり、レーザー光のスポットの中央にダミーチップ1個が配置されるようにレーザー光源と積層体の位置を調整し、隣接するダミーチップにはレーザー光が当たらないようにした。

[0132] レーザー光照射位置に配置されたダミーチップに対して波長355nm、266nm、248nm、532nmもしくは1064nmのレーザー光を150mJ/cm²~400mJ/cm²の間で、50mJ/cm²ずつエネルギー密度を変えながら照射を行った。各エネルギー密度において、3個のダミーチップの転写試験を実施した。

[0133] (8) - 3 転写性の評価

レーザー光照射後の対向基板を観察し、3個のダミーチップのうち、基板2への転写を確認できたダミーチップの個数を計測した。また、対向基板に転写されたダミーチップを顕微鏡で確認し、各レーザー光のエネルギー密度において、チップの破損が一つもない場合は、チップ破損なし、割れ、かけ、ひびのあるチップが一つでも観察された場合はチップ破損ありと評価した。

[0134] (8) - 4 位置精度の評価

転写後の対向基板上における半導体素子の位置を対向基板のアライメントマークから算出し、積層体2における位置と比較した。各レーザー光のエネルギー密度でそれぞれ3個ずつ転写を実施した中で、もっとも位置ずれの大きいチップについて、位置精度を以下のように判断した。X軸方向に±5μm未満、かつY軸方向に±5μm未満の範囲での位置ずれの場合は、位置精度をA、X軸方向に±10μm以上、もしくはY軸方向に±10μm以上の範囲の場合は位置精度をCとし、その間の範囲にずれがある場合は位置精度をBとした。

[0135] (8) - 5 糊残りの評価

レーザー光照射後の転写されたチップを洗浄することなく観察し、ダミーチップの樹脂膜との接地面について、樹脂膜の糊残りの面積を確認した。チップ1個当たりの樹脂膜との接地面の表面積を100%とした場合の、各エネルギー密度において転写ができたチップの、樹脂膜との接地面における糊残りの面積の平均値を算出した。この結果、糊残り面積の平均値が0%以上、1%未満の場合は糊残りをA、1%以上、30%未満の場合は糊残りをB

、30%以上の場合を、糊残りをCとした。

[0136] (8) - 6 デブリの評価

レーザー光照射後の対向基板を洗浄せずに観察し、転写されたダミーチップ周辺の粘着層表面に観察される $1\mu\text{m}$ 以上の異物を計測した。各エネルギー密度において、転写ができたチップの平均値を算出し、10個未満の場合、デブリをA、10個以上50個未満の場合デブリをB、50個以上の場合デブリをCとした。また $50\mu\text{m}$ 以上大きさのデブリが含まれる場合は、デブリの個数によらずCとした。

[0137] (8) - 7 加工マージンの評価

上述の(8) - 3 ~ (8) - 6の評価において、3個のダミーチップを基板2への転写できたもののうち、チップ破損なし、転写の位置精度、糊残り、デブリの評価がAもしくはBになったものについて、そのエネルギー密度における、転写が良好と判断し、転写が良好に行えるエネルギー密度の範囲を評価した。エネルギー範囲が $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上であれば加工マージンをA、 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 未満の範囲であれば加工マージンをB、 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 未満であれば加工マージンをCとした。

[0138] (9) 樹脂溶液の固形分の測定方法

後述の方法で製造した、樹脂溶液をアルミカップに約1gをはかり取り、 120°C のホットプレートに載せて3分加熱し、続いて 250°C まで昇温し、 250°C に到達してから30分加熱した。加熱後に残った樹脂の重量を測定し、以下の式から固形分を算出した。

固形分(重量%) = 加熱後の樹脂の重量(g) / 加熱前の樹脂溶液の重量(g) $\times 100$ 。

[0139] 以下の製造例に示してある酸二無水物、ジアミン、添加剤および溶媒の略記号の名称は下記の通りである。

PMDA : ピロメリット酸無水物 (ダイセル (株) 製)

BPDA : 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸無水物 (三菱ケミカル (株) 製)

BTDA : 3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物 (富士フィルム和光純薬 (株) 製)

DIBOC : 二炭酸ジ-tert-ブチル (東京化成工業 (株) 製)

PA : 無水フタル酸 (東京化成工業 (株) 製)

PDA : p-フェニレンジアミン (東京化成工業 (株) 製)

BAHF : 4, 4' -ジヒドロキシ-3, 3' -ジアミノフェニルヘキサフルオロプロパン (メルク (株) 製)

APPS2 : α , ω -ビス (3-アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン (平均分子量 : 860、 $q = 9$ (平均値)) (信越化学工業 (株) 製)

APPS3 : α , ω -ビス (3-アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン (平均分子量 : 1600、 $q = 19$ (平均値)) (信越化学工業 (株) 製)

エラスマー650P : ポリテトラメチレンオキシド-ジ-p-アミノベンゾエート (分子量 : 888、クミアイ化学工業 (株) 製)

エラスマー1000P : ポリテトラメチレンオキシド-ジ-p-アミノベンゾエート (分子量 : 1238、クミアイ化学工業 (株) 製)

NMP : 2-メチル-1-ピロリドン (三菱ケミカル (株) 製)

DMIB : N, N-ジメチルイソブチルアミド (三菱ケミカル (株) 製)

CHN : シクロヘキサノン (東洋合成工業 (株) 製)

PETG : ペンタエリスリトール系骨格エポキシ樹脂 (昭和電工 (株) 製)

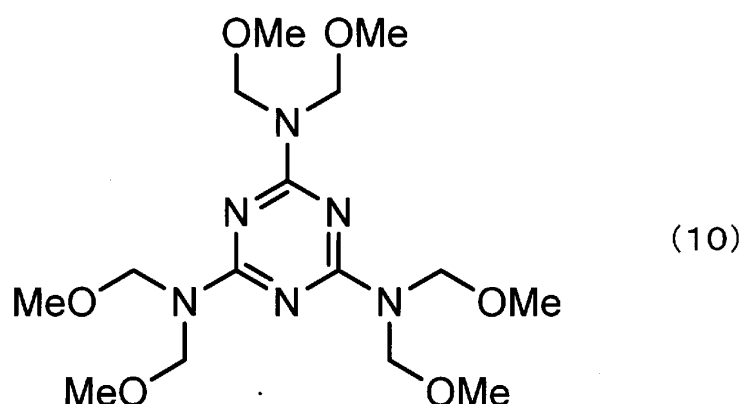
2E4MZ : 2-エチル-4-メチルイミダゾール (四国化成工業 (株) 製)

Tinuvin477 : ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤 (BASF (株) 製)

100LM : 以下の構造であらわされるアルコキシメチル基を有する架橋剤 ((株) 三和ケミカル製)

[0140]

[化7]



[0141] 製造例 1 (樹脂膜に含有される樹脂の重合)

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、攪拌装置を付した反応釜に、PDA 11.79 g (0.109 mol)、DMIB 195.8 g をともに仕込み、溶解させた。ここに、攪拌しながらDIBOC 0.48 g (2.19 mmol)、DMIB 26.1 g を混合した溶液を滴下し、40℃で1時間攪拌した。次にBPDA 12.87 g (0.437 mol)、DMIB 13.05 g を添加し、60℃で30分攪拌した。続いて、PMDA 13.83 g (0.063 mol) と、DMIB 13.05 g を添加し、60℃で4時間攪拌し、固形分13重量%のポリイミド前駆体PAA-1溶液を得た。PAA-1中の芳香環構造を有するモノマー残基は全モノマー残基100モル%中、99.5モル%である。PAA-1は式(2)の構造を有する樹脂である。

[0142] 製造例 2 (樹脂膜に含有される樹脂の重合)

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、攪拌装置を付した反応釜に、40℃で APPS2 27.80 g (0.033 mol)、NMP 129.4 g をともに仕込み、溶解させた。ここに、PDA 8.25 g (0.076 mol) とNMP 16.17 g を加えて溶解させた。次にBPDA 15.87 g (0.054 mol) と、BTDA 17.39 g (0.054 mol) をNMP 16.17 g とともに

加えた。60℃で4時間反応させて、固形分30重量%のポリイミド前駆体PAA-2溶液を得た。PAA-2中の芳香環構造を有するモノマー残基は全モノマー残基100モル%中、84.9モル%である。PAA-2は式(2)かつ式(5)の構造を有する樹脂である。

[0143] 製造例3 (樹脂膜に含有される樹脂の重合)

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、攪拌装置を付した反応釜に、APPS2 344.0g (0.40mol)、APPS3 37.50g (0.025mol)、BAHF 27.47g (0.075mol)をCHN 481.4gと共に仕込み、溶解させた後、PA 14.81g (0.10mol)とCHN 20.00gを添加し、60℃で15分攪拌した。続いて、PMDA 97.61g (0.45mol)とCHN 20.00gを添加し、60℃で1時間攪拌し、続いて145℃に昇温して4時間反応させて、固形分50重量%のポリイミドシロキサンPIS-1溶液を得た。PIS-1は式(1)かつ式(5)の構造を有する樹脂である。

[0144] 製造例4 (樹脂膜に含有される樹脂の重合)

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、攪拌装置を付した反応釜に、40℃で エラスマー650P 39.04g (0.033mol)、NMP 131.69gをともに仕込み、溶解させた。ここに、PDA 8.25g (0.076mol)とNMP 16.42gを加えて溶解させた。次にBPDA 15.87g (0.054mol)と、BTDA 17.39g (0.054mol)をNMP 16.42gとともに加えた。60℃で4時間反応させて、固形分30重量%のポリイミド前駆体PAA-3溶液を得た。PAA-3中の芳香環構造を有するモノマー残基は全モノマー残基100モル%中、84.9モル%である。PAA-3は式(2)かつ式(7)の構造を有する樹脂である。

[0145] 製造例5 (樹脂膜に含有される樹脂の重合)

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、

攪拌装置を付した反応釜に、40℃で エラスマー1000P 134.9 g (0.109 mol) とNMP 353.23 g をともに仕込み、溶解させた。次に、BPDA 15.87 g (0.054 mol) と、BTDA 17.39 g (0.054 mol) をNMP 39.25 g とともに加えた。60℃で4時間反応させて、固形分30重量%のポリイミド前駆体PAA-4溶液を得た。PAA-4中の芳香環構造を有するモノマー残基は全モノマー残基100モル%中、50.0モル%である。PAA-4は式(2)かつ式(7)の構造を有する樹脂である。

[0146] 製造例6 (樹脂膜に含有される樹脂の重合)

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、攪拌装置を付した反応釜に、PDA 11.79 g (0.109 mol)、DMIB 204.1 g をともに仕込み、溶解させた。ここに、攪拌しながらDIBOC 1.90 g (8.72 mmol)、DMIB 27.2 g を混合した溶液を滴下し、40℃で1時間攪拌した。次にBPDA 12.83 g (0.044 mol)、DMIB 13.61 g を添加し、60℃で30分攪拌した。続いて、PMDA 14.15 g (0.065 mol) と、DMIB 13.61 g を添加し、60℃で4時間攪拌し固形分13重量%のポリイミド前駆体PAA-5溶液を得た。PAA-5中の芳香環構造を有するモノマー残基は全モノマー残基100モル%中、96.3モル%である。PAA-5は式(2)の構造を有する樹脂である。

[0147] 製造例7 (樹脂膜に含有される樹脂の重合)

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、攪拌装置を付した反応釜に、40℃で APPS2 27.80 g (0.033 mol)、NMP 128.1 g をともに仕込み、溶解させた。ここに、PDA 8.25 g (0.076 mol) とNMP 16.01 g を加えて溶解させた。次にBPDA 15.55 g (0.053 mol) と、BTDA 17.03 g (0.053 mol) をNMP 16.01 g とともに加えた。60℃で4時間反応させて、固形分30重量%のポリイミド前駆体

PAA-6 溶液を得た。PAA-6 中の芳香環構造を有するモノマー残基は全モノマー残基 100 モル%中、84.5 モル%である。PAA-6 は式 (2) かつ式 (5) の構造を有する樹脂である。

[0148] 製造例 8 (アクリルポリマー (P-1) の合成)

文献 (特許第 3120476 号公報 ; 実施例 1) 記載の方法により、メチルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン共重合体 (重量比 30/40/30) を合成後、グリシジルメタクリレート 40 重量部を付加させ、精製水で再沈、濾過、乾燥することにより、平均分子量 (Mw) 40,000、酸価 110 (mg KOH/g) のアクリルポリマー (P-1) 粉末を得た。

[0149] 製造例 9 (カーボンブラック分散液の作製)

カーボンブラック (TPX1291 ; CABOT 製) 400 g にアクリルポリマー (P-1) のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 40 重量%溶液 187.5 g、高分子分散剤 (BYK21116 ; ビックケミー社製) 62.5 g およびプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート 890 g をタンクに仕込み、ホモミキサー (特殊機化製) で 1 時間攪拌し、予備分散液を得た。その後、0.10 mm φ ジルコニアビーズ (東レ製) を 70% 充填した遠心分離セパレーターを具備した、ウルトラアペックスミル (寿工業製) に予備分散液を供給し、回転速度 8 m/s で 2 時間分散を行い、固形分濃度 25 重量%、顔料/樹脂 (重量比) = 80/20 のカーボンブラック顔料分散液 Bk-2 を得た。 実施例 1~24、比較例 1~2

製造例 1~7 で得られた樹脂溶液に、表 1~2 の内容に従って製造性 9 で得られたカーボンブラック分散液や添加剤および溶剤を混合・攪拌し、樹脂膜用のワニスを作成した。ワニスは孔径 0.2 μm の PTFE フィルターでろ過を行った。これらのワニスをを用い、前述の方法で積層体を作製した。作成した積層体の詳細と各種評価結果について、表 3~9 にまとめた。

[0150]

[表1]

用途	ワニス名	樹脂溶液		添加剤				溶剤
		種類 重量	樹脂に含有 する特定構造	種類 重量	種類 重量	種類 重量	種類 重量	
樹脂膜 形成用ワニス	ワニス1	PAA-1 3.85g	式(2)	-	-	-	-	DMIB 6.15g
	ワニス2	PAA-2 5.00g	式(2) 式(5)	-	-	-	-	NMP 5.00g
	ワニス3	PIS-1 6.67g	式(1) 式(5)	-	-	-	Tinuvin477 0.67g	CHN 2.67g
	ワニス4	PIS-1 5.64g	式(1) 式(5)	PETG 0.56g	100LM 0.03g	2E4MZ 0.03g	Tinuvin477 0.56g	CHN 3.18g
	ワニス5	PIS-1 2.82g	式(1) 式(5)	PETG 0.28g	100LM 0.01g	2E4MZ 0.01g	Tinuvin477 0.28g	CHN 6.59g
	ワニス6	PAA-3 1.67g	式(2) 式(7)	-	-	-	-	NMP 8.33g
	ワニス7	PAA-4 6.67g	式(2) 式(7)	-	-	-	-	NMP 3.33g
	ワニス8	PAA-5 6.15g	式(2)	-	-	-	-	DMIB 3.85g
	ワニス9	PAA-6 6.67g	式(2) 式(5)	-	-	-	-	NMP 3.33g
	ワニス10	PIS-1 6.67g	式(1) 式(5)	-	-	-	Bk-2 0.34g	CHN 2.99g
	ワニス11	PAA-6 6.67g	式(2) 式(5)	-	100LM 0.02g	-	-	NMP 3.31g
	ワニス12	PAA-6 6.67g	式(2) 式(5)	-	100LM 0.02g	-	Tinuvin477 0.10g	NMP 3.03g
	ワニス13	PAA-2 5.00g	式(2) 式(5)	-	100LM 0.15g	-	Tinuvin477 0.08g	NMP 3.11g

[0151]

[表2]

【表2】

用途	ワニス名	樹脂溶液		添加剤				溶剤
		種類 重量	樹脂に含有 する特定構造	種類 重量	種類 重量	種類 重量	種類 重量	
樹脂膜 形成用ワニス	ワニス14	PAA-4 6.67g	式(2) 式(7)	-	-	-	Bk-2 0.34g	NMP 3.33g
	ワニス15	PIS-1 6.67g	式(1) 式(5)	-	-	-	Tinuvin477 0.17g	CHN 3.16g
	ワニス16	PIS-1 6.67g	式(1) 式(5)	-	-	-	Tinuvin477 1.83g	CHN 1.49g
	ワニス17	PIS-1 6.67g	式(1) 式(5)	-	-	-	Tinuvin477 1.50g	CHN 1.82g
	ワニス18	PIS-1 5.64g	式(1) 式(5)	PETG 0.96g	100LM 0.03g	2E4MZ 0.03g	Tinuvin477 0.56g	CHN 2.78g
	ワニス19	PIS-1 5.64g	式(1) 式(5)	PETG 0.68g	100LM 0.03g	2E4MZ 0.03g	Tinuvin477 0.56g	CHN 3.06g
	ワニス20	PIS-1 5.64g	式(1) 式(5)	PETG 0.03g	100LM 0.03g	2E4MZ 0.03g	Tinuvin477 0.56g	CHN 3.71g

[0152]

[表3]

【表3】	項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
	種類	—	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス	石英基板	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス
レーザ透過性 基板1	ワニス	—	ワニス8	ワニス3	ワニス3	ワニス10	ワニス10	ワニス8
	樹脂膜の焼成条件	℃/分	180/10	220/10	220/10	220/10	220/10	180/10
	248nmの吸光度/μm	—	4.50	2.38	2.38	2.20	2.20	4.50
	266nmの吸光度/μm	—	4.79	2.66	2.66	0.77	0.77	4.79
	308nmの吸光度/μm		3.09	0.56	0.56	0.56	0.56	3.09
	355nmの吸光度/μm	—	1.88	0.59	0.59	0.50	0.50	1.88
	532nmの吸光度/μm		0.04	0.01	0.01	0.46	0.46	0.04
	1064nmの吸光度/μm		0.00	0.00	0.00	0.42	0.42	0.00
樹脂膜	積層体1における 樹脂膜表面の接着強度	N/cm	0.02	0.26	0.26	0.26	0.26	0.02
	積層体2における樹脂膜と半導体 素子とが接する面の接着強度	N/cm	0.02	0.26	0.26	0.26	0.26	0.02
	膜厚	μm	0.50	33.0	33.0	33.0	33.0	1.0
	押し込み硬度	MPa	525	1.6	1.6	1.6	1.6	525
	破断伸度	%	7	1100	1100	1050	1050	7
	1%重量減少温度	℃	290	280	280	285	285	290
	積層できたチップの個数	個	75	100	100	100	100	78
	積層できたチップの中で 破損していないチップの個数	個	68	100	100	100	100	71

[0153] [表4]

【表4】		項目	単位	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
レーザー透過性 基板1	種類		—	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス
	ワニス		—	ワニス4	ワニス5	ワニス6	ワニス6	ワニス7	ワニス9	ワニス11
	樹脂膜の焼成条件		℃/分	180/10	220/10	180/10	250/10	200/10	200/10	200/10
	248nmの吸光度/μm		—	2.38	2.38	2.45	2.52	2.31	2.44	2.44
	266nmの吸光度/μm		—	2.88	3.88	2.60	2.73	2.57	2.01	2.01
	308nmの吸光度/μm			0.56	0.56	2.55	2.62	2.38	2.61	2.61
	355nmの吸光度/μm		—	0.61	0.61	0.77	0.90	0.45	1.64	1.64
	532nmの吸光度/μm			0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1064nmの吸光度/μm			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	積層体1における 樹脂膜表面の接着強度		N/cm	0.18	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.04
樹脂膜	積層体2における樹脂膜と半導体 素子とが接する面の接着強度		N/cm	0.18	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.04
	膜厚		μm	25.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	押し込み硬度		MPa	1.6	2.6	400	150	80	85	90
	破断伸び		%	1100	1200	80	120	700	110	105
	1%重量減少温度		℃	275	275	285	285	280	254	254
チップの 積層結果	積層できたチップの個数		個	100	97	85	80	90	97	97
	積層できたチップの中で 破損していないチップの個数		個	100	97	85	80	90	97	97

[0154]

[表5]

【表5】		項目	単位	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
レーザー透過性 基板1		種類	—	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス	石英	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス
		ワニス	—	ワニス12	ワニス2	ワニス13	ワニス2	ワニス14	ワニス15	ワニス16
		樹脂膜の焼成条件	℃/分	200/10	250/10	250/10	250/10	200/10	220/10	220/10
		248nmの吸光度/μm	—	2.48	2.45	2.44	2.45	2.45	2.18	2.79
		266nmの吸光度/μm	—	2.40	2.09	2.01	2.09	2.73	2.33	2.93
		308nmの吸光度/μm		2.78	2.63	2.61	2.63	2.79	0.44	0.95
		355nmの吸光度/μm	—	1.82	1.68	1.64	1.68	0.77	0.48	0.77
樹脂膜		532nmの吸光度/μm		0.00	0.00	0.00	0.00	0.46	0.11	0.11
		1064nmの吸光度/μm		0.00	0.00	0.00	0.00	0.42	0.00	0.00
		積層体1における 樹脂膜表面の接着強度	N/cm	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02	0.26	0.26
		積層体2における樹脂膜と半導体 素子とが接する面の接着強度	N/cm	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02	0.26	0.26
		膜厚	μm	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	33.0	33.0
		押し込み硬度	MPa	90	100	110	100	80	1.3	1.3
		破断伸び	%	105	150	150	150	700	1100	1100
チップの 積層結果		1%重量減少温度	℃	250	360	355	360	270	285	265
		積層できたチップの個数	個	97	95	98	95	95	100	100
		積層できたチップの中で 破損していないチップの個数	個	97	95	98	95	95	100	100

[0155]

[表6]

【表6】		項目	単位	実施例2 1	実施例2 2	実施例2 3	実施例2 4	比較例1	比較例2
レーザ透過性 基板1	種類	種類	—	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス	無アルカリ ガラス
	ワニス	ワニス	—	ワニス17	ワニス18	ワニス19	ワニス20	ワニス1	ワニス3
	樹脂膜の焼成条件		℃/分	220/10	220/10	220/10	220/10	200/10	180/10
	248nmの吸光度/μm		—	2.78	2.38	2.38	2.38	4.53	2.38
	266nmの吸光度/μm		—	2.88	2.66	2.66	2.66	4.79	2.66
	308nmの吸光度/μm			0.89	0.56	0.56	0.56	3.09	0.56
	355nmの吸光度/μm		—	1.00	0.59	0.59	0.59	1.90	0.59
	532nmの吸光度/μm			0.11	0.11	0.11	0.11	0.04	0.01
	1064nmの吸光度/μm			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	樹脂膜1における 樹脂膜表面の接着強度		N/cm	0.26	0.02	0.03	0.08	0.01	0.35
樹脂膜	樹脂膜2における樹脂膜と半導体 素子が接する面の接着強度		N/cm	0.26	0.02	0.03	0.08	0.01	0.35
	膜厚		μm	33.0	33.0	33.0	33.0	0.50	33.0
	押し込み硬度		MPa	1.3	5.5	4.0	2.1	550	1.0
	破断伸度		%	1100	700	800	1050	12	1200
	1%重量減少温度		℃	270	285	285	285	340	280
	積層できたチップの個数		個	100	87	93	99	0	99
	積層できたチップの中で 破損していないチップの個数		個	100	87	93	99	0	99
	チップの 積層結果								

[0156]

[表7]

レーザ光の波長	nm	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
		355 0	355 0	248 1 なし C C B	532 0	1,064 0	355 なし なし B B なし B			

[表9]

【表9】		実施例19												比較例1	比較例2
レーザー光の波長	nm	実施例20												実施例24	355
		実施例21													
150	転写チップ個数	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355
	チップ破損	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0
	位置精度	評価なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	転写不可のため未評価
	糊残り		B	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	A	
200	デブリ	B	B	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	A	0
	転写チップ個数	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	転写不可のため未評価
	位置精度	B	B	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	A	
250	糊残り	B	B	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	A	転写不可のため未評価
	デブリ	B	B	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	A	
	転写チップ個数	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0
	チップ破損	A	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	転写不可のため未評価
位置精度	B	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	A		
300	糊残り	B	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	A	0
	デブリ	B	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	A	
	転写チップ個数	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	転写不可のため未評価
	チップ破損	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	
350	位置精度	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	A	転写不可のため未評価
	糊残り	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A	
	デブリ	B	B	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	A	1
	転写チップ個数	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	なし
400	チップ破損	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	B
	位置精度	B	B	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	A	C
	糊残り	B	B	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	A	C
	デブリ	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	A	C
加工マージン	転写チップ個数	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2
	チップ破損	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	位置精度	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	あり
	糊残り	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
mJ/cm ²	デブリ	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	転写チップ個数	200	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	<50
	チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	C
	位置精度	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	C

符号の説明

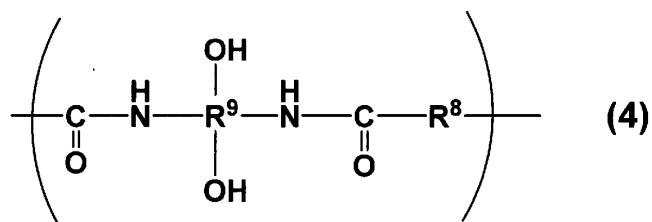
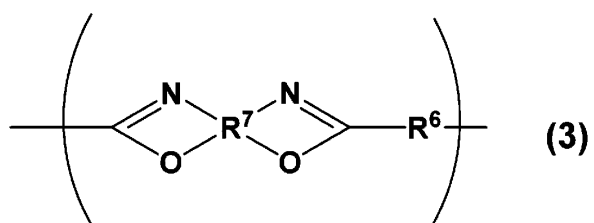
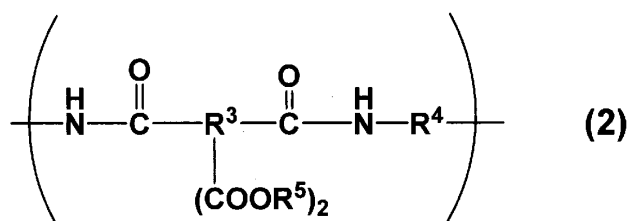
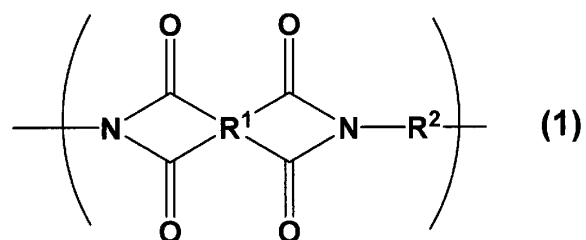
- [0159] 1 1 レーザー透過性を有する基板 1
- 1 2 樹脂膜
 - 1 4 半導体素子
 - 1 5 支持体
 - 1 6 仮接着剤
 - 1 7 結晶成長用基板
 - 1 8 半導体基板
 - 2 1 基板 2
 - 3 1 レーザー
 - 4 1 圧着装置
 - 5 1 フォトマスク
 - 1 1 0 積層体 1
 - 1 2 0 積層体 2
 - 1 3 0 半導体素子が仮接着された基板
 - 1 4 0 半導体素子付き基板

請求の範囲

- [請求項1] レーザー透過性を有する基板1と、樹脂膜が順に積層された積層体であって、
該樹脂膜の、200～1100nmのいずれかの波長における膜厚1.0μm換算時の吸光度が0.4以上、5.0以下であり、
さらに、基板1と該樹脂膜とが接する面とは反対側の該樹脂膜の表面の接着強度が0.02N/cm以上、0.3N/cm以下である、積層体。
- [請求項2] レーザー透過性を有する基板1と、樹脂膜と、半導体素子がこの順に積層された積層体であって、
該樹脂膜の、200～1100nmのいずれかの波長における膜厚1.0μm換算時の吸光度が0.4以上、5.0以下であり、
さらに、該半導体素子との該樹脂膜の接する面の接着強度が0.02N/cm以上、0.3N/cm以下である、積層体。
- [請求項3] 該樹脂膜の、248nm、266nm、308nm、532nmおよび1064nmのいずれかの波長における膜厚1.0μm換算時の吸光度が0.4以上、5.0以下である、請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項4] 該樹脂膜の、248nm、266nmおよび355nmのいずれかの波長における膜厚1.0μm換算時の吸光度が0.4以上、5.0以下である、請求項1～3のいずれかに記載の積層体。
- [請求項5] 前記樹脂膜の膜厚が0.7μm以上、30μm以下である、請求項1～4のいずれかに記載の積層体。
- [請求項6] 前記樹脂膜側から前記レーザー透過性を有する基板1側へ押し込むことで測定した押し込み硬度が2MPa以上、500MPa以下である、請求項1～5のいずれかに記載の積層体。
- [請求項7] 前記樹脂膜の破断伸度が、100%以上、1000%以下である、請求項1～6のいずれかに記載の積層体。

[請求項8] 前記樹脂膜が、式（１）の構造を有するポリイミド、式（２）の構造を有するポリイミド前駆体、式（３）の構造を有するポリベンゾオキサゾール、式（４）の構造を有するポリベンゾオキサゾール前駆体、および、そ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（Ａ）を含有する、請求項１～７のいずれかに記載の積層体。

[化1]

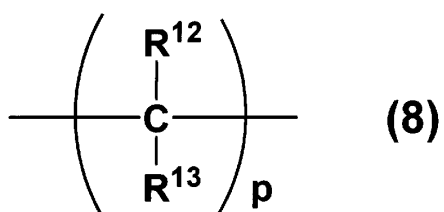
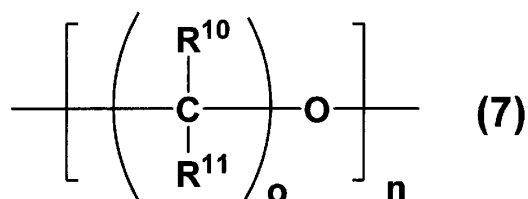
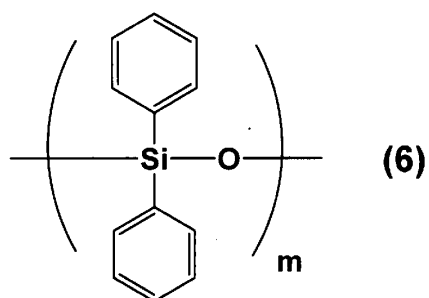
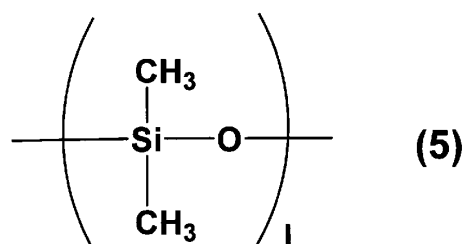


（式（１）～式（４）中、R¹、R³、R⁷およびR⁹はそれぞれ独立

に炭素数 6 ～ 40 の 4 価の有機基を表し、 R^2 、 R^4 、 R^6 および R^8 はそれぞれ独立に炭素数 2 ～ 40 の 2 価の有機基を表す。 R^5 は水素原子または炭素数 1 ～ 20 の 1 価の有機基を表す。）

[請求項9] 前記樹脂（A）が、式（5）で表されるジメチルシロキサン構造、式（6）で表されるジフェニルシロキサン構造、式（7）で表されるアルキレングリコール構造、および、式（8）で表されるアルキレン構造からなる群より選択される 1 種類以上の構造を有する、請求項 8 に記載の積層体。

[化2]



(式(5)～式(8)中、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。 l 、 m 、 n はそれぞれ独立に4～40の整数を表す。 p は10～40の整数を表す。 o は1～16の整数を表す。)

[請求項10] 前記樹脂(A)がポリイミドシロキサンである、請求項9に記載の積

層体。

[請求項11] 前記樹脂膜が、架橋剤を含有する、請求項1～10のいずれかに記載の積層体。

[請求項12] 前記樹脂膜が、紫外線吸収剤および／または色素を含有する、請求項1～11のいずれかに記載の積層体。

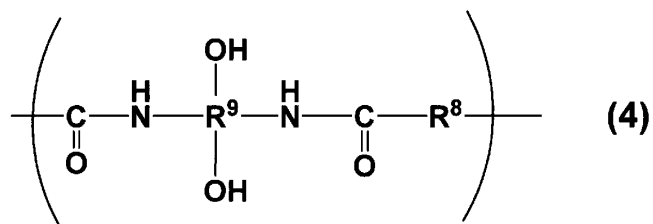
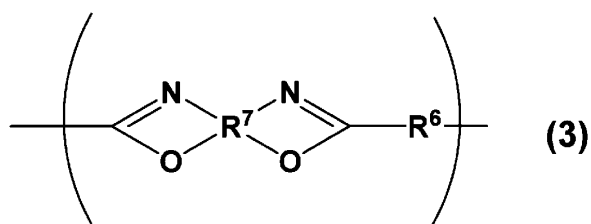
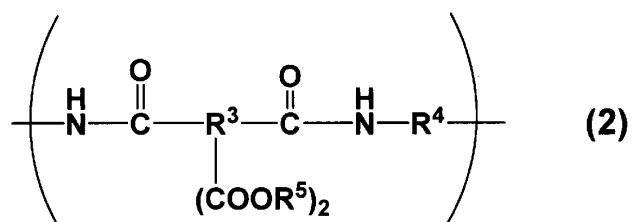
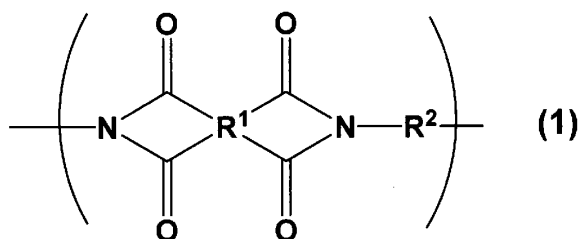
[請求項13] 前記樹脂膜の1%重量減少温度が、300℃以上である、請求項1～12のいずれかに記載の積層体。

[請求項14] (B) 樹脂と、
(C) 紫外線吸収剤および／または色素と
(D) 溶剤を含む組成物であって、

前記(B)樹脂が、式(1)の構造を有するポリイミド、式(2)の構造を有するポリイミド前駆体、式(3)の構造を有するポリベンゾオキサゾール、式(4)の構造を有するポリベンゾオキサゾール前駆体、および、それらの共重合体からなる群より選択される1種類以上を含有し、

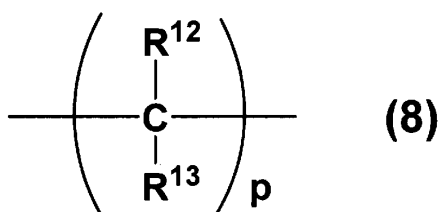
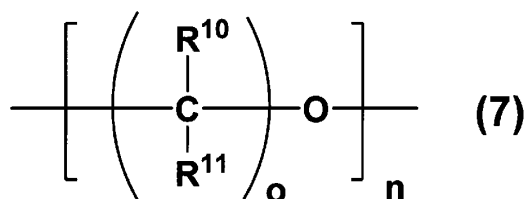
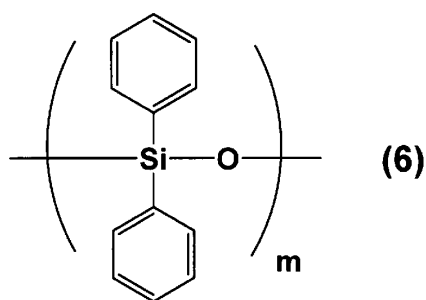
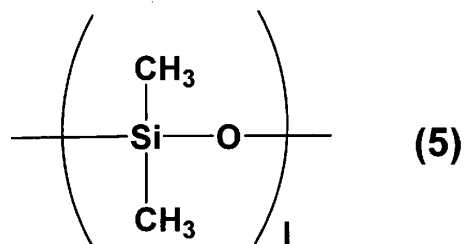
さらに、式(1)の構造を有するポリイミド、式(2)の構造を有するポリイミド前駆体、式(3)の構造を有するポリベンゾオキサゾール、式(4)の構造を有するポリベンゾオキサゾール前駆体、および、それらの共重合体が、式(5)で表されるジメチルシロキサン構造、式(6)で表されるジフェニルシロキサン構造、式(7)で表されるアルキレングリコール構造、および、式(8)で表されるアルキレン構造からなる群より選択される1種類以上の構造を有する、樹脂組成物。

[化3]



(式(1)～式(4)中、R¹、R³、R⁷およびR⁹はそれぞれ独立に炭素数6～40の4価の有機基を表し、R²、R⁴、R⁶およびR⁸はそれぞれ独立に炭素数2～40の2価の有機基を表す。R⁵は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。)

[化4]



(式(5)～式(8)中、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。 l 、 m 、 n はそれぞれ独立に4～40の整数を表す。 p は10～40の整数を表す。 o は1～16の整数を表す。)

[請求項15]

(B) 樹脂が、ポリイミドシロキサンを含有する、請求項14に記載

の樹脂組成物。

- [請求項16] 前記（C）成分が、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、および、ベンゾエート系化合物からなる群より選択される一種類以上を含有する、請求項14または15に記載の樹脂組成物。
- [請求項17] 前記（B）樹脂100重量部に対して、（C）成分が10～50重量部である、請求項14～16のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項18] さらに、（E）架橋剤を含む、請求項14～17のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項19] 前記（E）架橋剤が、エポキシ基、オキセタニル基、アルコキシメチル基、および、メチロール基からなる群から選択される少なくとも一種の基を有する化合物である、請求項18に記載の樹脂組成物。
- [請求項20] 前記（B）樹脂100重量部に対して、前記（E）架橋剤が0.5～30重量部である、請求項18または19に記載の樹脂組成物。
- [請求項21] レーザー透過性を有する基板1と、請求項14～20に記載の樹脂組成物を含有する樹脂膜と半導体素子が順に積層された積層体。
- [請求項22] 請求項2または21に記載の積層体を用いる半導体装置の製造方法であって、
前記積層体の半導体素子面と、基板2を対向させる工程と、
続いて積層体のレーザー透過性を有する基板1側からレーザー光を照射して、半導体素子を基板2へ転写する工程を有する、半導体装置の製造方法。
- [請求項23] 前記レーザー光が、248nm、266nm、355nmのいずれかの波長のレーザー光を有する、請求項22に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項24] 前記基板2が回路基板である、請求項22または23に記載の半導体装置の製造方法。