

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、感光性樹脂組成物フィルムおよびこれらを用いた半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物および感光性樹脂組成物フィルムに関する。より詳しくは、半導体素子、多層構造の半導体装置、イメージセンサーなどに用いられる感光性組成物、特に接着機能を有する感光性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体装置や電子部品の高性能化、低コスト化を実現するため、さまざまなパッケージ形態が提案されている。例えば、イメージセンサーやMEMSのような中空状パッケージを形成するため、接着性を有する樹脂スパーサーで素子周囲を囲い、上面にガラス等の基板を貼り付けて中空構造を形成する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。こうした用途においては、フォトリソグラフィによるパターニングが可能である接着剤が求められている。

[0003] また、特にメモリーやシステムLSIなどの半導体装置の小型化、動作速度の高速化、高密度配線化に伴い、従来のワイヤボンディングによる接続に替わって、貫通ビアによりシリコンチップの表裏両面にパッドやバンプ等の電極構造を設け、積層してチップ間の導通を確保する3次元構造の半導体パッケージの実用化検討が進んでいる（非特許文献1参照）。このような構造のパッケージにおいては、チップを積層するために接着剤を使用することが検討されている。ここで用いられる接着剤も、低応力性、接着性、絶縁性、半田リフローに耐えうる耐熱性等の実装信頼性の前提となる特性に加え、電極部分を露出させてチップ間の導通を確保するため、パターニングにより電極上の接着剤を除去可能な感光性を有することが好ましい。

[0004] 感光性と、高い耐熱性を有する接着剤としてポリイミド樹脂前駆体を用いた材料が知られているが（例えば、特許文献2参照）、これらの材料はイミド閉環反応の為に300℃以上の高温で熱硬化する必要がある。このため、硬化収縮に伴う熱応力が大きく、基板反りが生じたり接着強度が低下するなどの懸念があった。これらの課題を解決すべく、ベース樹脂として可溶性ポリイミドを用いることで硬化温度を低くしたネガ型感光性材料が提案されている（例えば、特許文献3参照）。また、同様にベース樹脂として可溶性ポリイミドを用い、低温硬化が可能なポジ型感光性材料も知られている（例えば、特許文献4、5参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-286877号公報

特許文献2：特開平04-337380号公報

特許文献3：特開2008-281597号公報

特許文献4：特開2006-313237号公報

特許文献5：特開2009-20246号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：3次元実装のためのTSV技術 傳田 精一著（2009）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら特許文献3記載の樹脂設計では可溶性ポリイミドの熱応力が大きく、シリコンウェハやガラス基板などの支持基材に対して熱圧着性が不十分であることがあった。さらに、この材料はネガ型感光性材料であり、パターン形状が逆テーパー状となりやすい。このため、パターンの倒壊などの欠陥が生じたり、パターン側壁に配線形成などの目的でスパッタ膜などの成膜を行うことが困難である等の課題があった。一方、特許文献4、5記載のポジ型感光性材料は十分な接着機能を有しておらず、溶媒乾燥後の膜が脆い

ためBステージシート化して使用することも困難であった。

[0008] 本発明では、硬化後の応力が小さく、接着性に優れるポジ型の感光性樹脂組成物および感光性樹脂組成物フィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、(a) 下記一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および／または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミド(b) 分子内にエポキシ基および／またはオキセタニル基を2つ以上有する化合物、(c) ナフトキノンジアジド化合物を含有し(b)の化合物の含有量が(a)のポリイミド100重量部に対して20重量部以上であることを特徴とする感光性樹脂組成物である。

発明の効果

[0010] 本発明により、フォトリソグラフィによるポジ型のパターン形成が可能であり、硬化後の応力が小さく、半導体素子や支持部材との高い接着強度が得られる感光性樹脂組成物および感光性樹脂組成物フィルムが得られる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の感光性樹脂組成物を用いて作成した多層配線基板

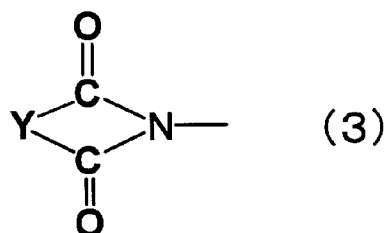
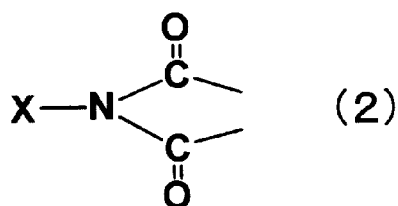
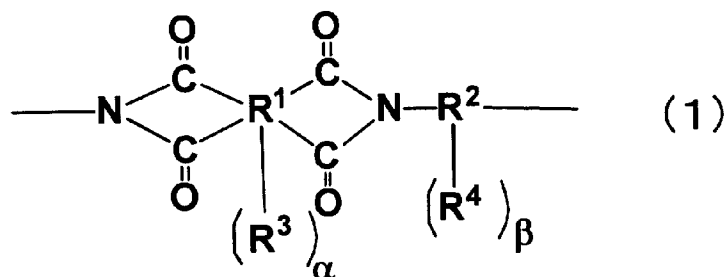
発明を実施するための形態

[0012] 本発明の感光性樹脂組成物は(a) 下記一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および／または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミド、(b) 分子内にエポキシ基および／またはオキセタニル基を2つ以上有する化合物、(c) ナフトキノンジアジド化合物を含有し、(b)の化合物の含有量は(a)のポリイミド100重量部に対して20重量部以上である。

[0013] (a) 成分のポリイミドは、アルカリ可溶性ポリイミドである。ここで言うアルカリ可溶性とは、2.38%テトラメチルアンモニウム水溶液への溶解度が、0.1g/100mL以上となることである。ここで言うアルカリ可溶性とは、2.38%テトラメチルアンモニウム水溶液への溶解度が、0

・ 1 g / 100 mL 以上となることである。このようなアルカリ可溶性を発現し、良好なパターン加工を可能にするため、(a) 成分のポリイミドは下記一般式 (1) で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式 (2) および / または (3) で表される構造を有する。

[0014] [化1]



[0015] 式中、Xはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する1価の有機基を表し、Yはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する2価の有機基を表す。Xは好ましくは芳香族基であり、Yは好ましくは芳香族基または炭素-炭素二重結合を有する基である。XおよびYは、中でも、フェノール性水酸基またはチオール基を有することが好ましい。

[0016] また、 R^1 は4～14価の有機基を表し、 R^2 は2～12価の有機基を表し、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立にカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、およびチオール基からなる群より選ばれる少なくとも一つの

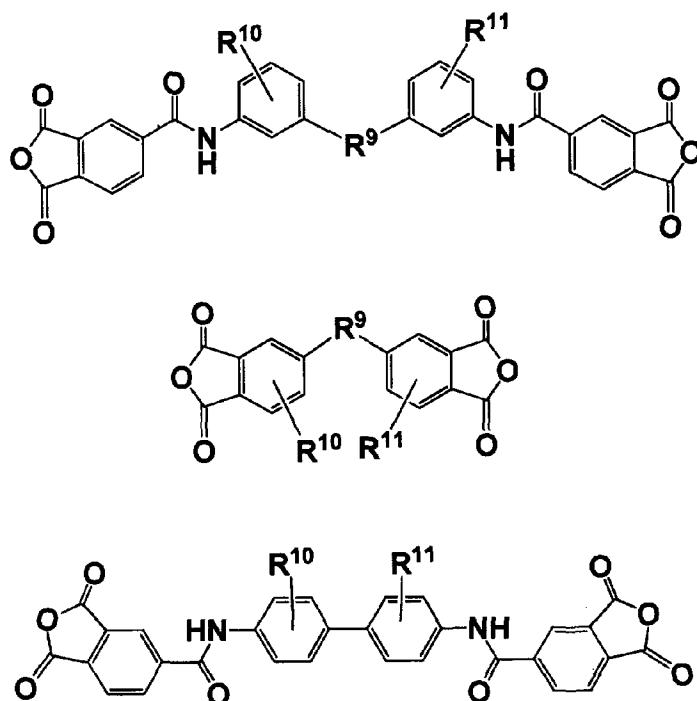
基を表す。また、 α および β はそれぞれ独立に0～10の整数を表す。

[0017] 上記一般式(1)において、 R^1 はテトラカルボン酸二無水物由来の構造成分を表す。なかでも芳香族基または環状脂肪族基を含有する炭素原子数5～40の有機基であることが好ましい。

[0018] テトラカルボン酸二無水物としては具体的には、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン酸二無水物、9, 9-ビス{4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}フルオレン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジントトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリントトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物や、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペントンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族のテトラカルボン酸二無水物、および下記に示した構造の酸二無水物などが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。

[0019]

[化2]



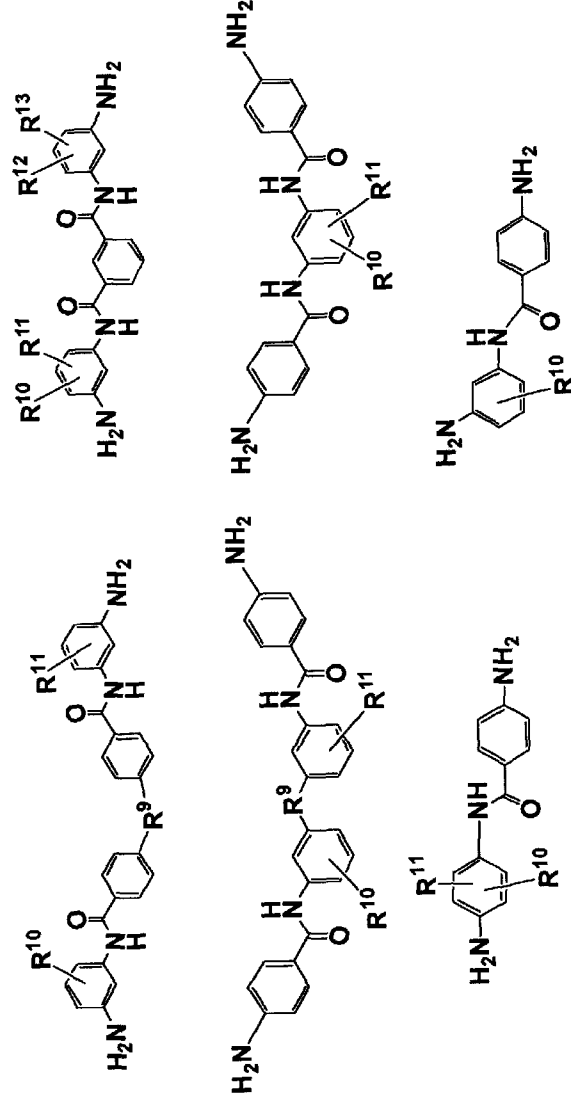
[0020] ここで、 R^9 は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 CO 、 COO および SO_2 より選ばれる基を、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ、水素原子、水酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

[0021] 上記一般式(1)において、 R^2 はジアミン由来の構造成分を表す。なかでも芳香族基または環状脂肪族基を含有する炭素原子数5～40の有機基であることが好ましい。

[0022] ジアミンの具体的な例としては、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルヒド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルヒド、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジジン、m-フェニレンジア

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

[0023] [化3]

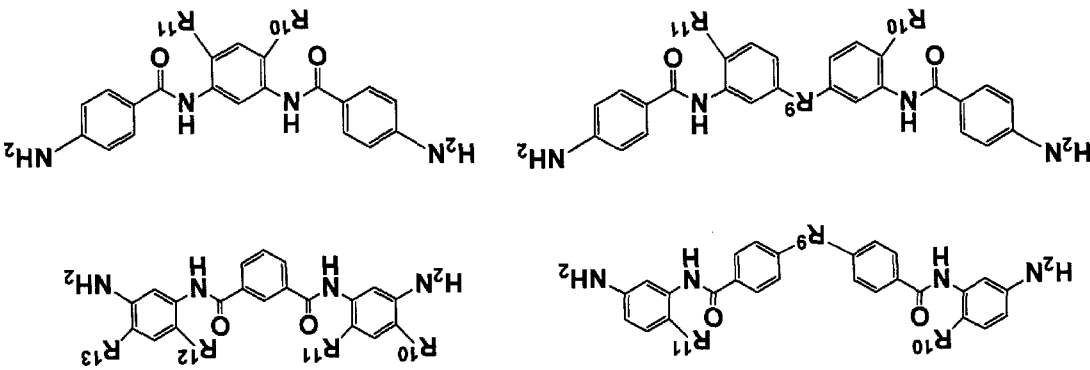


[0024] ここで、R⁹は酸素原子、C(CF₃)₂、C(CH₃)₂、CO、COO、およびSO₂より選ばれる基を、R¹⁰~R¹³はそれぞれ、水酸基およびチオール基

より選ばれる基を表す。

[0025] これらのうち、3, 3' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルメタン、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メタン、3, 3' -ジアミノジフェニルホソ、3, 4' -ジアミノジフェニルホソ、4, 4' -ジアミノジフェニルホソ、m-ジフェニルジアミン、p-ジフェニルジアミン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンおよび下記に示した構造のジアミンなどが好ましい。

[0026] [化4]



[0027] R⁹は酸素原子、C(CF₃)₂、C(CH₃)₂およびSO₂より選ばれる基を、R¹⁰〜R¹³はそれぞれ、水酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

[0028] 一般式(1)において、R³およびR⁴は、それぞれ独立にカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基を表す。このR³およびR⁴の量を調整することで、ポリイミドのアルカリ水溶液に対する溶解速度が変化するので、適度な溶解速度を有した感光性樹脂組成物を得ることができる。

[0029] さらに、基板との接着性などを向上させるために、耐熱性を低下させない範囲でR²にシロキサン構造を有する脂肪族基を共重合してもよい。具体的に

は、ジアミン成分として、ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、ビス（ｐ－アミノフェニル）オクタメチルペンタシロキサンなどを１～１０モル％共重合したものなどがあげられる。

[0030] 一般式（２）および（３）は、一般式（１）で表される構造単位を有するポリイミドの末端の構造を示す。ポリイミドは２つ末端を有するが、これらのうち１つ以上が一般式（２）および／または（３）で表される構造であればよい。

[0031] 主鎖末端に一般式（２）および／または（３）で表される構造を有するポリイミドは、ジアミンの一部を末端封止剤であるモノアミンに置き換えて、または、テトラカルボン酸二無水物を、末端封止剤であるジカルボン酸無水物に置き換えて、公知の方法を利用して合成することができる。例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とモノアミンを反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得て、その後ジアミンとモノアミンと縮合剤の存在下で反応させる方法などにより、ポリイミド前駆体を得る。その後、得られたポリイミド前駆体を、公知のイミド化反応法によってイミド化することで、ポリイミドを合成することができる。

[0032] 一般式（２）において、Xは末端封止剤である１級モノアミンに由来する。末端封止剤として用いられる１級モノアミンとしては、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、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノールなどが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。

[0033] また、一般式(3)において、Yは末端封止剤であるジカルボン酸無水物に由来する。末端封止剤として用いられる酸無水物としては、4-カルボキシフタル酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物、シス-アコニット酸無水物などが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。

[0034] 一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および/または(3)で表される構造を有するポリイミドは、繰返し単位が一般式(1)で表される構造単位のみからなるものであってもよいし、他の構造単位との共重合体であってもよく、一般式(1)で表される構造単位の前駆体(ポリアミック酸構造)が含まれていてもよい。その際、一般式(1)で表される構造単位をポリイミド全体の50mol%以上含有していることが好ましい。共重合あるいは混合に用いられる構造単位の種類および量は、最終加熱処理によって得られるポリイミドの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

[0035] (a)のポリイミドのイミド化率は、例えば、以下の方法で容易に求めることができる。ここで、イミド化率とは、前記のようにポリイミド前駆体を経てポリイミドを合成するにあたって、ポリイミド前駆体のうち、何mol%がポリイミドに転換しているかを意味する。まず、ポリイミド前駆体の赤外吸収スペクトルを測定し、ポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピーク(1780 cm⁻¹付近、1377 cm⁻¹付近)の存在を確認する。次に、そのポリイミド前駆体を、350℃で1時間熱処理した後、再度、赤外吸収スペ

クトルを測定し、熱処理前と熱処理後の 1377 cm^{-1} 付近のピーク強度を比較する。熱処理後のポリマーの γ ミド化率を 100% として、熱処理前のポリマーの γ ミド化率を求める。(a)のポリイミドの γ ミド化率は 90% 以上であることが好ましい。

[0036] (a)のポリイミドに導入された末端封止剤は、以下の方法で検出できる。例えば、末端封止剤が導入されたポリイミドを、酸性溶液に溶解して、ポリイミドの構成単位であるアミン成分とカルボン酸無水物成分に分解し、これをガスクロマトグラフィー(GC)や、NMRにて分析する。これとは別に、末端封止剤が導入されたポリイミドを直接、熱分解ガスクロマトグラフ(PGC)や赤外スペクトルおよび ^{13}C NMRスペクトルを用いて分析することもできる。

[0037] (a)のポリイミドの重量平均分子量は、 $10,000$ 以上 $100,000$ 以下であることが望ましい。ポリイミドを2種以上含有する場合、そのうちの少なくとも1種の重量平均分子量が上記範囲であることが好ましい。重量平均分子量が $10,000$ 未満では、機械強度が著しく低下して接着強度が低くなる場合がある。好ましくは $12,000$ 以上である。一方、重量平均分子量が $100,000$ を超えると、アルカリ現像液への溶解性が低下して現像残渣が発生する場合がある。好ましくは $50,000$ 以下である。なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミーエーションクロマトグラフィー法(GPC法)によって測定しポリスチレン換算で算出する。

[0038] 本発明の感光性樹脂組成物は、(b)分子内にエポキシ基および/またはオキセタニル基を2つ以上有する化合物を含有し、(b)がエポキシ基を2つ以上有する化合物であることが好ましい。分子内にエポキシ基を2つ以上有する化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、ビスフェニル型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、環状脂肪族エポキシ化合物などが挙げられる。“JER(登録商標)” 828 、 834 、 1001 、 1002 、 1003 、 1004

、1005、1007、1010、1100L、630、ESC N-220
 L、220F、220H、220HH、180H65、1032H60、Y
 X4000H、152、157S70、1031（三菱化学（株））、“エ
 ポライト”40E、同100E、同200E、同400E、同70P、同2
 00P、同400P、同1500NP、同80MF、同4000、同300
 2（共栄社化学工業（株）製）、“アデカレジソ（登録商標）”EP-40
 00S、EP-4003S（（株）アデカ製）、“デナコール”EX-21
 2L、同EX-214L、同EX-216L、同EX-850L、同EX-
 321L（ナガセケムテックス（株）製）、“EPICLON（登録商標）
 ”850、EXA-850CRP、860、EXA-4701（DIC（株）
 製）“テック”S、同G、同P（日産化学工業（株）製）、GAN、G
 OT、EPPN502H、NC3000、NC6000（日本化薬（株）製）
 ）等が挙げられる。また、分子内にオキセタニル基を2つ以上有する化合物
 の具体例としては、OXT-121、OXT-221、OX-SQ-H、O
 XT-191、PNOX-1009、RSOX（東亜合成（株）製）、“エ
 タナコール”OXB P、同OXT P（宇部興産（株）製）などが挙げられる。

[0039]

また、接着強度や熱圧着時の流動性確保、硬化膜の低応力化のため、（b）
 の化合物の含有量は、（a）のポリイミド100重量部に対して20重量
 部以上である必要があり、40重量部以上であることがより好ましい。また
 、耐熱性、現像特性などの観点から（a）のポリイミド100重量部に対し
 て100重量部以下であることが好ましい。

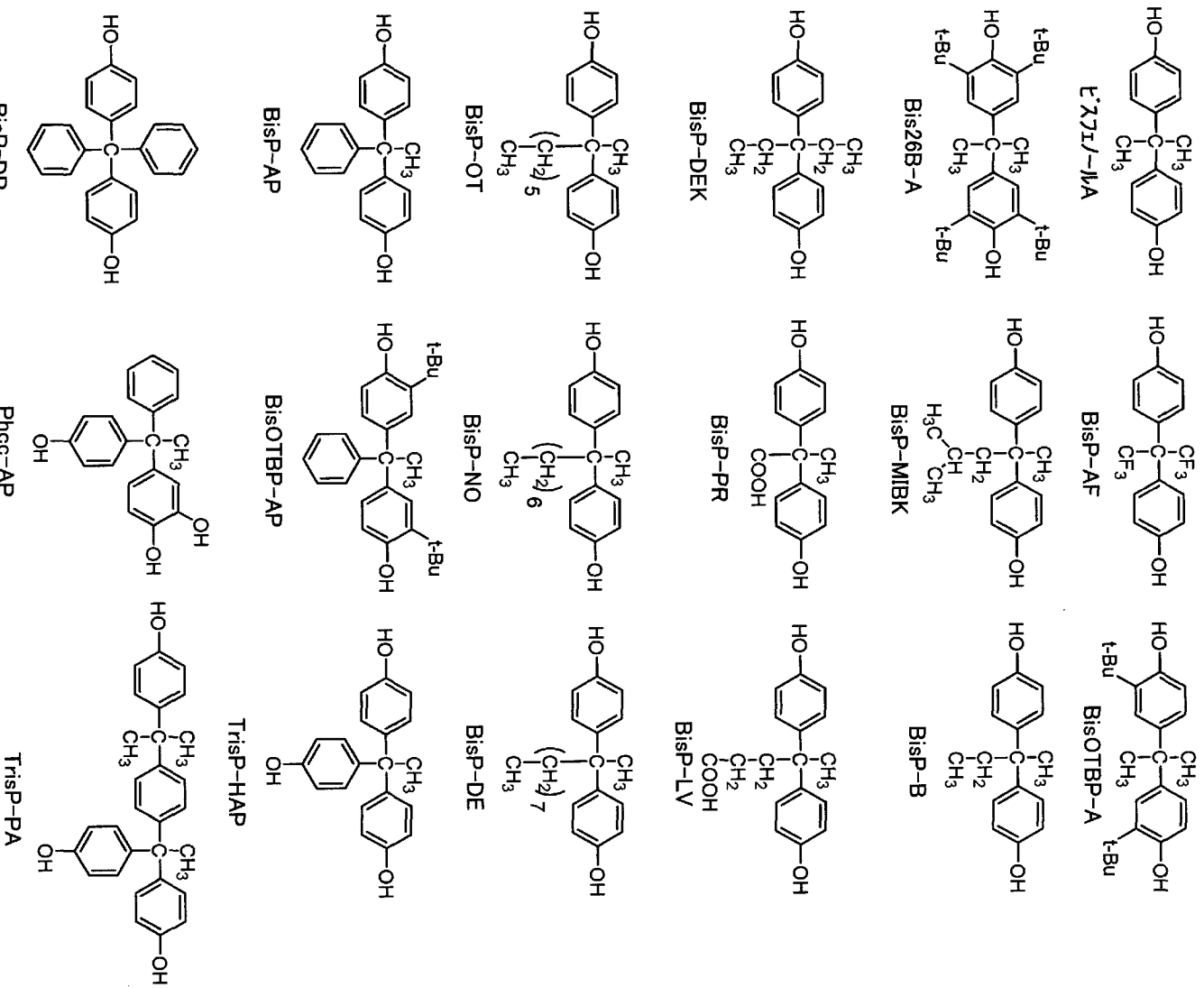
[0040]

本発明の感光性樹脂組成物は、（c）ナフトキノンジアジド化合物を含有
 する。用いるナフトキノンジアジド化合物に特に制限は無いが、フェノール
 性水酸基を有する化合物にナフトキノンジアジドスルホン酸がエステル結合
 した化合物が一例としてあげられる。フェノール性水酸基を有する化合物と
 しては、フェノール核を分子内に2つ以上有する化合物が好ましく用いられ
 る。なお、これらのナフトキノンジアジド化合物は、フェノール性水酸基を

有する化合物と、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドとの公知のエステル化反応により合成することができる。

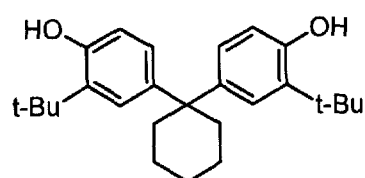
[0041] フェノール性水酸基を有する化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる（いずれも本州化学工業（株）製）。

[0042] [化5]

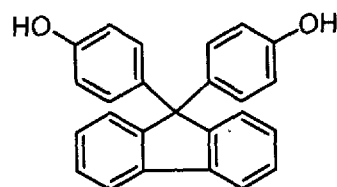


[0043]

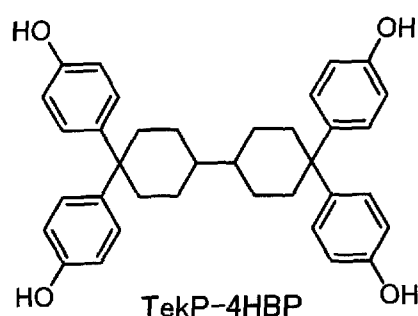
[化6]



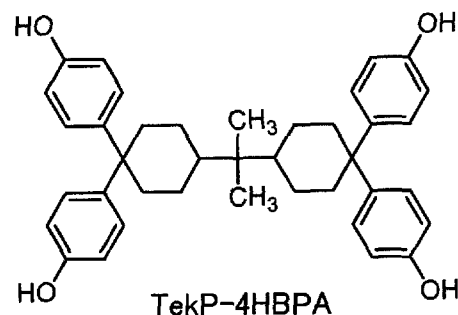
BisOTBP-Z



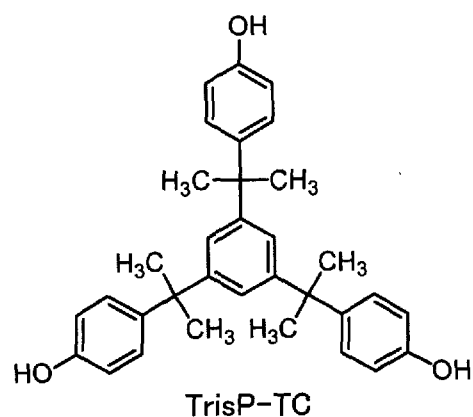
BisP-FL



TekP-4HBP



TekP-4HBPA



TrisP-TC

[0044] 感度および解像度の観点から、これらのフェノール性水酸基を有する化合物のうち、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、Phcc-APが好ましく用いられる。

[0045] 原料となるナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドとしては、4-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドあるいは5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドを用いることができる。4-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物はi線（波長365nm）領域に吸収を持つため、i線露光に適している。また、5-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物は広範囲の波長領域に吸収が存在するため、広範囲の波長での露光に適している。露光する波長によって4-ナフトキノンジアジドスルホン酸エス

テル化合物、5-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物を選択することが好ましい。また、4-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物を混合して用いることもできる。また、解像度の点から、分子内にナフトキノンジアジドスルホン酸エステル構造を2つ以上有することが好ましい。

[0046] ナフトキノンジアジド化合物の添加量は特に制限されないが、好ましくは(a)のポリイミド100重量部に対して5〜40重量部であり、さらに好ましくは10〜30重量部である。また、さらに良好な溶解コントラストを得るためには5重量部以上が好ましい。一方、ナフトキノンジアジド化合物の添加量が40重量部より多い場合、感光性樹脂組成物を用いて形成したフィルムや硬化膜が脆くなることがある。

[0047] 本発明の感光性樹脂組成物はアクリル樹脂を含有してもよい。ここでいうアクリル樹脂とは、不飽和カルボン酸や不飽和カルボン酸エステル等の重合体であり、特開2009-20246記載のアクリル樹脂などがこれに相当する。ただし、アクリル樹脂を多く含有すると、250℃以上での熱安定性が低下するため信頼性を損なう。また溶媒乾燥後の膜が脆くなるためBステージフィルム化して使用することも極めて困難となる。このような観点から、アクリル樹脂の含有量は(a)のポリイミド100重量部に対して10重量部未満であることが好ましく、特に本発明の感光性樹脂組成物をフィルムとして用いる場合は、アクリル樹脂を実質的に含まないことが好ましい。

[0048] 本発明の感光性樹脂組成物は、界面活性剤や二酸化ケイ素、二酸化チタンなどの無機粒子、架橋剤、架橋促進剤、増感剤、溶解調整剤、安定剤、消泡剤などの添加剤、シランカップリング剤、チタンキレート剤、ジルコニアキレート剤などを含んでもよい。

[0049] 本発明の感光性樹脂組成物には有機溶剤を加えることが好ましい。ここで使用される有機溶剤としては、各成分を溶解あるいは分散し得るものであればよい。

[0050] 有機溶剤としては、具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル

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

[0051] また、感光性樹脂組成物を濾紙やフィルターを用いて濾過しても良い。濾過方法は特に限定されないが、保留粒子径0.2 μm ~ 10 μm のメンブレンフィルターを用いて加圧濾過により濾過する方法などが挙げられる。

[0052] 本発明の感光性樹脂組成物は、硬化前の形状は限定されず、例えば、ワニス状やフィルム状などが挙げられる。フィルム状の場合は、支持体上に形成されたシート状であってもよい。ワニス状で用いる場合は、(a) ~ (c) 成分および必要に応じ加えられる成分を上記の有機溶媒に溶解させたものを用いることができる。また、感光性樹脂組成物フィルムは、例えば本発明の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布し、次いでこれを必要により乾燥することにより得られる。

[0053] 本発明の積層体は支持体、本発明の感光性樹脂組成物フィルムおよび保護

フィルムをこの順に有する。また本発明の感光性樹脂組成物フィルムは支持体上に形成されることが好ましい。本発明の積層体で用いられる支持体は特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィilm、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレン (PP) フィilm、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムを使用することができる。支持体の表面には、感光性樹脂組成物との濡れ性、密着性、剥離性を調整するために、シリコン、シラソカップリング剤、アルミキレート剤、ポリ尿素などの表面処理を施してもよい。また、支持体の厚みは特に限定されないが、作業性の観点から、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

[0054] また、本発明の感光性樹脂組成物フィルムは、表面を保護するために、感光性樹脂組成物フィルム上に保護フィルムを有してもよい。保護フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレン (PP) フィilm、ポリエチレンフィルム等が挙げられる。保護フィルムは、感光性接着フィルムとの接着力が小さいものと好ましい。

本発明の積層体を形成する方法としては、支持体のフィルム上に本発明の感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥させた後、感光性樹脂組成物フィルムの表面に保護フィルムをラミネートする方法が挙げられる。

[0055] 感光性樹脂組成物を支持体に塗布する方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコートインク、スクリーン印刷、プレートコート、ダイコート、カレンダコート、メニスカスコート、バーコート、ロールコート、コンマロールコート、グラビアコート、スクリーンコート、スリットダイコートなどの方法が挙げられる。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $80 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0056] 乾燥には、オーブン、ホットプレート、赤外線オーブンなどを使用することができる。乾燥温度および乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、感光性樹脂組成物フィルムが未硬化または半硬化状態

となるような条件を適宜設定することが好ましい。具体的には、40℃から120℃の範囲で1分から数十分行うことが好ましい。また、これらの温度を組み合わせで段階的に昇温してもよく、例えば、70℃、80℃、90℃で各1分ずつ熱処理してもよい。

[0057] 次に、本発明の感光性樹脂組成物、およびそれを用いた感光性樹脂組成物フィルムをパターン加工する方法、他部材に熱圧着する方法について、例を挙げて説明する。

[0058] まず、本発明の感光性樹脂組成物、およびそれを用いた感光性樹脂組成物フィルムを用いて、基板上に感光性樹脂組成物被膜を形成する。感光性樹脂組成物は、基板上に塗布し、必要に応じて乾燥することで被膜を形成することができる。塗布方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷などの方法が挙げられる。また、塗布膜厚は、塗布手法、樹脂組成物の固形分濃度および粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が0.5 μm以上80 μm以下になるように塗布することが好ましい。乾燥はオーブン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度および乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、感光性樹脂組成物被膜が未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、50～150℃の範囲で1分から数時間行うのが好ましい。

[0059] 一方、感光性樹脂組成物フィルムは、保護フィルムを有する場合にはこれを剥離し、感光性樹脂組成物フィルムと基板が対向するように、熱圧着により貼り合わせる。熱圧着は、熱プレス処理、熱ラミネート処理、熱真空ラミネート処理等によって行うことができる。貼り付け温度は、基板凹凸への追従性の点から40℃以上が好ましい。また、貼り付け時の感光性樹脂組成物フィルムの硬化による、パターン解像度悪化を防ぐために、貼り付け温度は150℃以下とするのが好ましい。

[0060] 基板の例としては、シリコンウェハ、セラミックス類、ガリウムヒ素、有機系回路基板、無機系回路基板、およびこれらの基板に回路の構成材料が配

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

[0061] 次に、上記方法によって形成された感光性樹脂組成物被膜上に、所望のパターンを有するマスクを通して露光光を照射し、露光する。露光光源としては、水銀灯の i 線 (365 nm)、h 線 (405 nm)、g 線 (436 nm) を用いるのが好ましい。感光性樹脂組成物フィルムにおいて、支持体がこれらの光線に対して透明な材質である場合は、感光性樹脂組成物フィルムから支持体を剥離せずに露光を行ってもよい。また、露光装置としては、縮小投影型露光装置やマスクアライナー、ミラープロジェクション型露光装置などを用いることができる。

[0062] パターンを形成するには、露光後、現像液にて露光部を除去する。現像液としては、テトラメチルアンモニウムの水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好

ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを含有してもよい。

[0063] 現像は、上記の現像液を被膜面にスプレーする、被膜面に現像液を液盛りする、現像液中に浸漬する、あるいは浸漬して超音波をかけるなどの方法によって行うことができる。現像時間や現像ステップ現像液の温度などの現像条件は、露光部が除去されパターン形成が可能な条件であればよい。

[0064] 現像後は水にてリンス処理を行うことが好ましい。ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えてリンス処理をしても良い。

[0065] また、必要に応じて現像前にベーク処理を行ってもよい。これにより、現像後のパターンの解像度が向上したり、現像条件の許容幅が増大する場合がある。このベーク処理温度は50～180℃の範囲が好ましく、特に60～120℃の範囲がより好ましい。時間は5秒～数時間が好ましい。

[0066] パターン形成後、感光性樹脂組成物被膜中にはキノンジアジド化合物が残存している。このため、熱圧着あるいは硬化の際にこれらが熱分解し窒素が発生することがある。これを避けるため、パターン形成後の感光性樹脂組成物被膜の全面に上述の露光光を照射し、キノンジアジド化合物をあらかじめ分解しておくことが好ましい。このプロセスを、ブリーチング露光と称する。

[0067] パターン形成後もしくはブリーチング露光後、感光性樹脂組成物被膜中に残存する溶媒、揮発分、水、窒素などを低減するため、60～200℃の範

図で加熱乾燥することが好ましい。時間は1分～数時間が好ましい。

[0068] パターン形成された感光性樹脂組成物被膜が形成された基板を、基板や他部材に熱圧着し仮固定する。熱圧着温度は100～150℃の温度範囲が好ましい。また圧着時の圧力は0.01～10MPaの範囲が好ましい。時間は1秒～数分が好ましい。熱圧着は、常圧下で行ってもよいし、気泡の噛み込みなどを防ぐため真空中で実施してもよい。

[0069] 熱圧着後、120℃から400℃の温度を加えて硬化膜にする。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分から5時間実施する。一例としては、130℃、200℃で各30分ずつ熱処理する。あるいは室温より250℃まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。この際、加熱温度は150℃以上、300℃以下の温度が好ましく、180℃以上、250℃以下であることがさらに好ましい。該加熱処理は、常圧下で行ってもよいし、真空中で実施してもよい。

[0070] 硬化後の接着体の接着強度は、接着信頼性の観点から30MPa以上であることが望ましい。より望ましいのは45MPa以上である。

[0071] 硬化膜の膜厚は、任意に設定することができるが、0.5μm以上80μm以下であることが好ましい。

[0072] 次に本発明の感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物フイルムの用途として、感光性樹脂組成物硬化膜を有する半導体装置について説明する。なお近年は様々な構造の半導体装置が提案されており、本発明の感光性樹脂組成物の用途は以下に限定されるものではない。

[0073] 本発明の感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物フイルムは、半導体素子、半導体装置、回路基板、金属配線材料の接着、固定や封止するための半導体用接着剤として好適に使用することができる。また、本発明の感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物フイルムは、半導体素子、半導体装置、回路基板等の絶縁膜として用いることもできる。なお、本発明でいう半導体装置とは半導体素子を基板に接続したものや、半導体素子同士または基板同士を接

続したものだけでなく、半導体素子の特性を利用することで機能しうる装置全般を指し、電気光学装置、半導体回路基板及びこれらを含む電子部品は全て半導体装置に含まれる。

[0074] 本発明の感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物フィルムを用いた半導体装置の製造方法の一例は以下の通りである。第一の接続端子を有する第一の回路部材と、第二の接続端子を有する第二の回路部材とを、第一の接続端子と第二の接続端子を対向して配置する。次に、前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子の間に本発明の感光性樹脂組成物フィルムを介在させ、感光性樹脂組成物被膜を形成する。もしくは、第一の接続端子面か第二の接続端子面のいずれかもしくは両方に感光性樹脂組成物のワニス塗布、乾燥することにより、感光性樹脂組成物被膜を形成する。次に、感光性樹脂組成物被膜をパターニングし、第一の接続端子と第二の接続端子の導通を取るべき部分を開口する。その後、第一の回路部材と第二の回路部材を加熱加圧して、これらを電氣的に接続する。

[0075] 電氣的接続は、上記の感光性樹脂組成物被膜を、先にいずれかの回路部材の接続端子側の面のみに形成した後に行ってもよいし、第一および第二の回路部材の接続端子側の両方の面に形成した後に行ってもよい。また、第一の回路部材および／または第二の回路部材に貫通電極が形成され部材の片面および／または両面に接続端子が形成されていてもよい。このような回路部材としては、めっきバンプやスタッドバンプなどのバンプが形成された半導体チップ、抵抗体チップ、コンデンサチップ等のチップ部品、TSV（スルーシリコンビア）電極を有する半導体チップやシリコンインターポーザー、ガラスエポキシ回路基板、フィルム回路基板等の基板等が用いられる。両面に接続端子を有する回路部材を用いて上記のような接続を繰り返し行うことにより、回路部材が3次元積層された半導体装置が得られる。

[0076] 上記の半導体装置の製造方法において、本発明の感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物フィルムを用いることによって、硬化後の接着剤の端部が回路部材の端部よりも内側に存在する半導体装置、すなわち、第一の回路部材

と第二の回路部材を加熱加圧した後、回路部材外周への接着剤のはみ出し（フリット）の発生が抑制された半導体装置を得ることができる。フリット（フリット）の発生を抑制することにより、半導体装置の実装面積を小さくすることが可能となり、半導体装置の軽薄短小化に寄与することができる。本発明の感光性樹脂組成物を用いない場合においても、あらかじめ回路部材の周辺部に樹脂組成物被膜を形成しないようにすることで、上記と同様にフリットの発生を抑制することは可能である。しかしながら、その方法では位置合わせが困難であり、さらに、ウエハ1枚に加工する際は特定の箇所に樹脂組成物被膜を形成することは非常に困難である。これに対し、本発明の感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物フィルムを用いる方法では、パターンニングにより回路部材の周辺部の感光性樹脂組成物被膜を除去することによって、フリットの発生を抑制した半導体装置を容易に得ることができる。

[0077] フリットの発生が抑制された半導体装置の製造方法の一例は以下の通りである。上記の半導体装置の製造方法と同様に、第一の回路部材と第二の回路部材の間に感光性樹脂組成物被膜を形成する。次に、感光性樹脂組成物被膜をパターンニングにより、第一の回路部材および/または第二の回路部材の周辺部の感光性樹脂組成物被膜を除去する。その後、第一の回路部材と第二の回路部材を加熱加圧して、これらを接着する。その結果、第一の回路部材および第二の回路部材から感光性樹脂組成物被膜の硬化物のはみ出しがない半導体装置が得られる。

[0078] また、別の用途として、フォトダイオードやカラーフィルタ、マイクロディスプレイから成るＣＤあるいはＣＭＯＳイメージセンサを形成したシリコンウエハ上に、感光性樹脂組成物フィルムを貼り付けるか、または感光性樹脂組成物のフニスを塗布、乾燥することにより、感光性樹脂組成物被膜を形成する。これをパターンニングした後、残ったパターンの上に支持基板としてガラス基板を積層して熱圧着する。これを加熱して感光性樹脂組成物被膜を硬化させる。このようにして、パターンニングされた感光性樹脂組成物被膜の硬化物を隔壁として半導体素子とガラス基板が接着された、中空構造を

有するイメージセンサーが得られる。

実施例

[0079] 以下、本発明の感光性樹脂組成物の調製方法や感光性樹脂組成物シートの製造方法、及びその物性評価方法と結果についてより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0080] <合成したポリイミドの分子量>

ポリイミドをNMPに溶解して固形分濃度0.1重量%の溶液を調製し、下に示す構成のGPC装置Waters 2690 (Waters (株) 製) によりポリスチレン換算の重量平均分子量を算出した。GPC測定条件は、移動層をLiClとリン酸をそれぞれ濃度0.05 mol/Lで溶解したNMPとし、展開速度を0.4 ml/分とした。また、カラムはカラムオーブンを用いて40℃に加温した。

検出器: Waters 996

システムコントローラー: Waters 2690

カラム: TOSOH TSK-GEL α -4000

カラム: TOSOH TSK-GEL α -2500

<合成したポリイミドのイミド化率>

まず、ポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し、ポリイミド中のイミド構造に由来する吸収ピーク (1780 cm^{-1} 付近、 1377 cm^{-1} 付近) の存在を確認した。次に、上記ポリイミドについて、350℃で1時間熱処理した後、再度、赤外吸収スペクトルを測定し、熱処理前と熱処理後の 1377 cm^{-1} 付近のピーク強度を比較した。熱処理後のポリイミドのイミド化率を100%として、熱処理前のポリイミドのイミド化率を求めた。

[0081] <感光性樹脂組成物のスピンコート>

スピンコーターを用い、各実施例および比較例で作製した感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンコートした。回転時間は10秒間、回転数は乾燥後膜厚が約25 μm となるよう500から700 rpm程度で調整した。塗布後、100℃のホットプレート上で3分間乾燥させた。

[0082] <感光性樹脂組成物フィルムのラミネート>

各実施例および比較例で作製した感光性樹脂組成物フィルムの保護フィルムを剥離し、該剥離面を、シリコンウェハ上に、ラミネート装置（（株）タカトリ製、VTM-200M）を用いて、ステージ温度80℃、ロール温度80℃、真空度150Pa、貼付速度5mm/秒、貼付圧力0.2Mpaの条件でラミネートし、支持体フィルムを剥離した。

[0083] <感光性樹脂組成物の解像度の評価>

L/S=70/70、60/60、50/50、40/40、30/30、25/25、20/20μmのパターンを有するマスクを用い、スピコートまたはラミネート後のシリコンウェハにパターン露光を行った。マスクと感光性樹脂組成物フィルムの露光ギャップは100μmとし、超高圧水銀灯のL39フィルター透過光を400mJ/cm²（h線での測光値）照射した。パターン露光後、ディップ現像にて、水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38%水溶液を用いて露光部を除去し、水にてリンス処理をした。現像時間は、露光部が完全に溶解した時間の1.5倍とした。得られたパターンを光学顕微鏡で観察し、パターンのラインにツマリ等の異常のない場合の最小のサイズを解像度の評価とした。

[0084] <耐熱性の評価>

上記のようにして、シリコンウェハ上にラミネートまたはスピコートを行ったシリコンウェハに、超高圧水銀灯を用いて、露光量1000mJ/cm²（i線での測光値）で露光処理を行った後、イナートオープン（光洋サーモシステム（株）製、INL-60）にて、N₂雰囲気下、200℃で60分間熱処理し、硬化膜を得た。得られたシリコンウェハ上の硬化膜を47%フッ化水素酸に室温で7分間浸した後、水道水で洗浄し、硬化膜をシリコンウェハから剥離した。剥離した硬化膜を、熱重量測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製、TG/DTA6200）を用い、窒素雰囲気下、昇温速度10℃/分の条件で熱重量減少を測定し、測定開始時重量に対し重量減少1%の時の温度を耐熱性の指標とした。

[0085] <接着強度の評価>

上記のようにして、シリコンウェハ上にラミネートまたはスピンコートを行ったシリコンウェハに、露光量 400 mJ/cm^2 (h線での測光値) で露光を行った。露光後のシリコンウェハを $50 \times 50 \text{ mm}$ に切断して、感光性樹脂組成物フィルムを上にして 150°C のホットプレート上に載せ1分間予備加熱した後、シリコンチップ ($2 \times 2 \text{ mm}$ 、厚さ $525 \mu\text{m}$) を圧力 0.2 MPa で30秒間熱圧着し仮固定した。その後、窒素雰囲気下のイナートオープンを用いて 250°C で60分の条件で熱硬化し、シリコンウェハ上に感光性樹脂組成物を介してシリコンチップを接着したサンプルを得た。該サンプルのシリコンチップのシエア強度を以下の条件で測定し、接着強度とした。

装置 D a g e 社製 ダイシエATESTA シリーズ4000

測定温度 30°C

サンプルサイズ $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$

テストスピード $200 \mu\text{m/s}$

テスト高さ $300 \mu\text{m}$

<応力の評価>

K L A - T e n c o r 社製 ストレス測定装置 F L X - 2908 を用い、以下の手順で測定した。まず、6インチシリコンウェハの反りをストレス測定装置にて測定し、このウェハに上記の手順にて感光性樹脂組成物フィルムをラミネートまたは感光性樹脂組成物をスピンコートにより塗布した。このシリコンウェハに超高圧水銀灯を用いて、露光量 1000 mJ/cm^2 (i線での測光値) で露光処理を行った後、イナートオープン (光洋サーモシステム (株) 製、I N L - 60) にて、 N_2 雰囲気下 200°C で60分間熱処理し、硬化膜を得た。硬化後の基板反りを再度ストレス測定装置で測定し、硬化膜形成前後のシリコンウェハ反りから室温での応力を算出した。

[0086] 各実施例および比較例で用いたポリイミド、キノンジアジド化合物は以下の方法により合成した。

[0087] 合成例 1

乾燥窒素気流下、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (4, 4'-D
 AE) 16.41 g (0.082モル)、1, 3-ビス (3-アミノプロピ
 ル) トラメチルジシロキサン (S!DA) 1.24 g (0.005モル)
 、末端封止剤として、3-アミノフェノール (MAP) 2.73 g (0.0
 25モル) をN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 100 g に溶解させた
 。ここに4, 4'-オキシジフタル酸二無水物 (ODPA) 31.02 g (
 0.1モル) をNMP 30 g とともに加えて、20°Cで1時間攪拌し、次い
 で50°Cで4時間攪拌した。その後、180°Cで5時間攪拌して樹脂溶液を
 得た。次に、樹脂溶液を水3 Lに投入して白色沈殿を集めた。この沈殿をろ
 過で集めて、水で3回洗浄した後、80°Cの真空乾燥機で5時間乾燥してポ
 リイミドAを得た。得られた樹脂粉末のイミド化率は95%であった。

[0088] 合成例 2

乾燥窒素気流下、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)
 ヘキサフルオロプロパン (BAHF) 30.95 g (0.0845モル)、
 S!DA 1.24 g (0.005モル) をNMP 100 g に溶解させた。こ
 ちにODPA 31.02 g (0.1モル) をNMP 30 g とともに加えて、
 20°Cで1時間攪拌し、次いで50°Cで4時間攪拌した。ここに、MAP 2
 .5 g (0.02モル) を加え、50°Cで2時間攪拌後、180°Cで5時間
 攪拌して樹脂溶液を得た。次に、樹脂溶液を水3 Lに投入して白色沈殿を集
 めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80°Cの真空乾燥機
 で5時間乾燥しポリイミドBを得た。得られた樹脂粉末のイミド化率は94
 %であった。

[0089] 合成例 3

乾燥窒素気流下、BAHF 30.03 g (0.082モル)、S!DA 1
 .24 g (0.005モル)、末端封止剤として、4-アミノチオフェノー
 ル 3.13 g (0.025モル) をNMP 100 g に溶解させた。ここに3
 , 3', 4, 4'-ビフェニルトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 29

、42 g (0.1 モル) を NMP 30 g とともに加えて、20℃で1時間攪拌し、次いで50℃で4時間攪拌した。その後、180℃で5時間攪拌して樹脂溶液を得た。次に、樹脂溶液を水3 L に投入して白色沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5時間乾燥しポリイミドCを得た。得られた樹脂粉体のイミド化率は94%であった。

[0090] 合成例4

乾燥窒素気流下、BAHF 30.03 g (0.082 モル)、SiDA 1.24 g (0.005 モル)、末端封止剤として、3-ヒドロキシフタル酸無水物4.1 g (0.025 モル) を NMP 100 g に溶解させた。ここに、ODPA 31.02 g (0.1 モル) を NMP 30 g とともに加えて、20℃で1時間攪拌し、次いで50℃で4時間攪拌した。その後、180℃で5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。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5時間乾燥しポリイミドDを得た。得られたポリマー粉体のイミド化率は96%であった。

[0091] 合成例5

乾燥窒素気流下、4,4'-DAE 17.60 g (0.088 モル)、SiDA 1.24 g (0.005 モル) および末端封止剤として、MAP 1.64 g (0.015 モル) を NMP 80 g に溶解した。ここに、ODPA 31.02 g (0.1 モル) を NMP 20 g とともに加えて、20℃で1時間攪拌し、次いで50℃で4時間攪拌した。その後、キシレンを15 g 添加し、水をキシレンとともに共沸しながら、180℃で5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。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥しポリイミドEを得た。得られたポリマー粉体のイミド化率は95%であった。

[0092] 合成例6

乾燥窒素気流下、4,4'-DAE 16.40 g (0.082 モル)、S

i D A 1. 24 g (0.005 モル)、末端封止剤として、MAP 1.64 g (0.025 モル) を NMP 120 g に溶解させた。ここに O D P A 31.02 g (0.1 モル) を NMP 30 g とともに加えて、20℃で1時間攪拌し、次いで50℃で4時間攪拌した。その後、180℃で5時間攪拌して樹脂溶液を得た。次に、樹脂溶液を水3 L に投入して白色沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5時間乾燥しポリイミドFを得た。得られた樹脂粉体のイミド化率は95%であった。

[0093] 合成例7

乾燥窒素気流下、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (4, 4'-D A E) 16.41 g (0.082 モル)、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン (S i D A) 1.24 g (0.005 モル)、末端封止剤として、3-アミノフェノール (MAP) 2.73 g (0.025 モル) を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 100 g に溶解させた。ここに4, 4'-オキシジフタル酸二無水物 (O D P A) 31.02 g (0.1 モル) を NMP 30 g とともに加えて、20℃で1時間攪拌し、次いで50℃で4時間攪拌した。その後、180℃で2.5時間攪拌して樹脂溶液を得た。次に、樹脂溶液を水3 L に投入して白色沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で3時間乾燥してポリイミドGを得た。得られた樹脂粉体のイミド化率は83%であった。

[0094] 合成例8

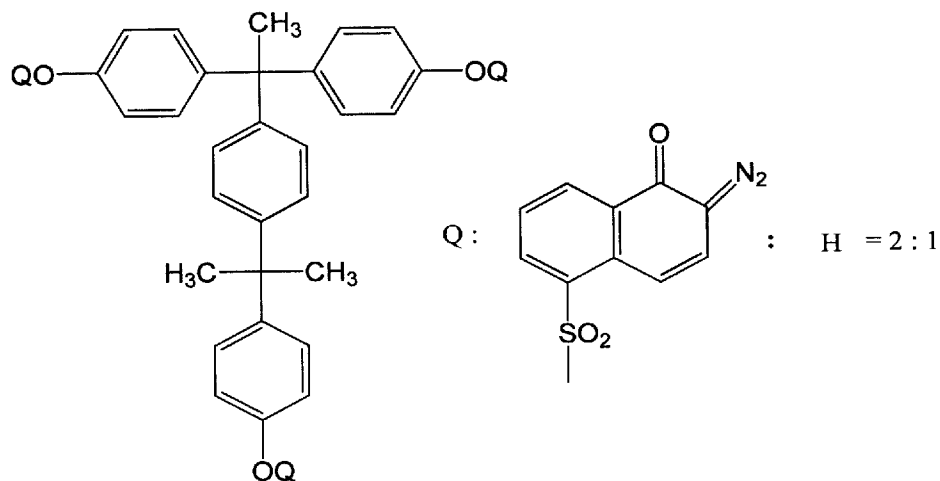
乾燥窒素気流下、4, 4'-D A E 11.41 g (0.057 モル)、S i D A 1.24 g (0.005 モル) および末端封止剤として、アニリン 6.98 g (0.075 モル) を NMP 80 g に溶解した。ここに、O D P A 31.02 g (0.1 モル) を NMP 20 g とともに加えて、20℃で1時間攪拌し、次いで50℃で4時間攪拌した。その後、180℃で5時間攪拌して樹脂溶液を得た。次に、樹脂溶液を水3 L に投入して白色沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5

時間乾燥しポリイミドHを得た。得られた樹脂粉体のイミド化率は95%であった。

[0095] 合成例9

乾燥窒素気流下、T r i s P - P A（商品名、本州化学工業（株）製）21.22g（0.05モル）と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド（東洋合成（株）製、N A C - 5）26.8g（0.1モル）を1,4-ジオキサン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50gと混合したトリエチルアミン12.65gを、系内が35℃以上にならないように滴下した。滴下後40℃で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、濾液を水に投入した。その後、析出した沈殿を濾過で集め、さらに1%塩酸水1Lで洗浄した。その後、さらに水2Lで2回洗浄した。この沈殿を真空乾燥機で乾燥し、下記式で表されるキノンジアジド化合物Aを得た。

[0096] [化7]

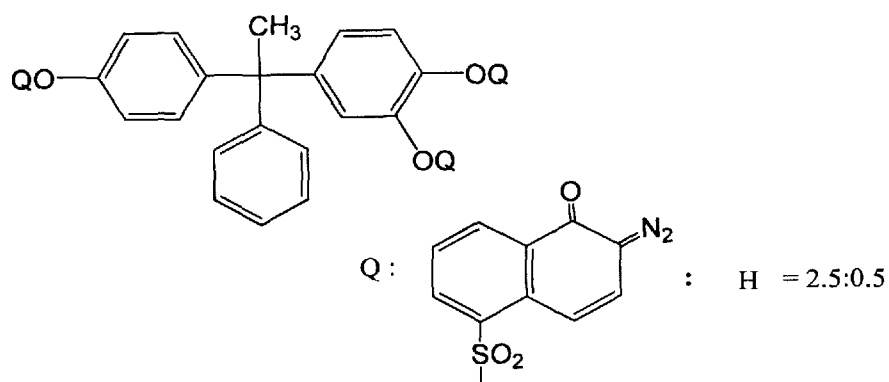


[0097] 合成例10

乾燥窒素気流下、P h c c - A P（商品名、本州化学工業（株）製）12.25g（0.04モル）と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド（東洋合成（株）製、N A C - 5）26.8g（0.1モル）を1,4-ジオキサン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50gと混合したトリエチルアミン12.65gを、系内が35℃以上になら

ないように滴下した。滴下後40℃で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、濾液を水に投入した。その後、析出した沈殿を濾過で集め、さらに1%塩酸水1Lで洗浄した。その後、さらに水2Lで2回洗浄した。この沈殿を真空乾燥機で乾燥し、下記式で表されるキノンジアジド化合物Bを得た。

[0098] [化8]

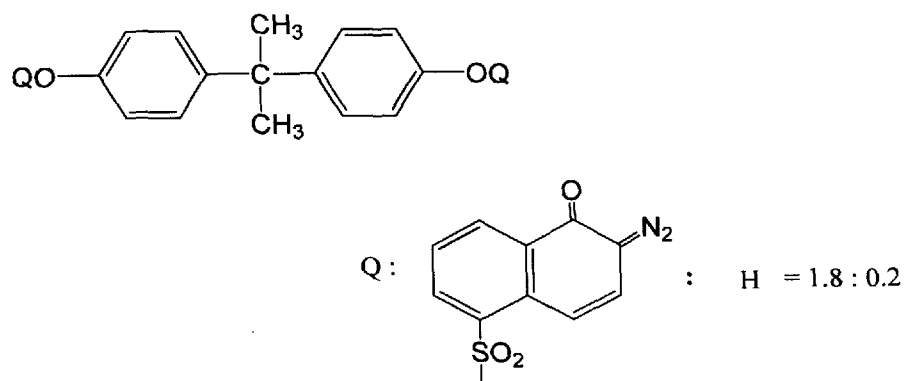


[0099] 合成例 1 1

乾燥窒素気流下、ビスフェノールA 12.78g (0.056mol) と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド (東洋合成 (株) 製、NAC-5) 26.8g (0.1mol) を1,4-ジオキサン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50gと混合したトリエチルアミン12.65gを、系内が35℃以上にならないように滴下した。滴下後40℃で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、濾液を水に投入した。その後、析出した沈殿を濾過で集め、さらに1%塩酸水1Lで洗浄した。その後、さらに水2Lで2回洗浄した。この沈殿を真空乾燥機で乾燥し、下記式で表されるキノンジアジド化合物Cを得た。

[0100]

[化9]



[0101] 合成例 1 2

500 ml のフラスコに 2, 2' -アゾビス (イソブチロニトリル) を 5 g、t -ドデカンチオールを 5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (以下、PGMEA と略する) を 150 g 仕込んだ。その後、メタクリル酸を 30 g、ベンジルメタクリレート を 35 g、オクタヒドロ-1H-4, 7-メタノインデン-5-イルメタクリレート を 35 g 仕込み、室温でしばらく攪拌し、フラスコ内を窒素置換した後、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を 15 g、ジメチルベンジルアミンを 1 g、p-メトキシフェノールを 0.2 g 添加し、90℃で4時間加熱攪拌し、アクリル樹脂溶液を得た。得られたアクリル樹脂溶液の固形分濃度は 43 重量%、また、得られた樹脂の重量平均分子量 (Mw) は 10600、酸価は 118 mg KOH/g であった。

[0102] 実施例 1

(a) 合成例 1 で得られたポリイミド A 10 g、(b) OXT-191 (商品名、東亜合成 (株)) 2.0 g、(c) キノンジアジド化合物 A 2.0 g をジアセトンアルコール/乳酸エチル=40/60 の比率である溶媒に溶解した。溶媒の添加量は、溶媒以外の成分を固形分とし、固形分濃度が 4

5重量%となるように調整した。その後、保留粒子径 $2\mu\text{m}$ のフイルターを用いて加圧濾過し、感光性樹脂組成物を得た(表1)。

[0103] 得られた感光性接着剤を、コンパロールコーターを用いて、厚さ $38\mu\text{m}$ のPETフイルム上に塗布し、 75°C で6分間乾燥を行った後、保護フイルムとして厚さ $10\mu\text{m}$ のPPフイルムをラミネートし、感光性樹脂組成物フイルムを得た。感光性樹脂組成物フイルムの膜厚は約 $25\mu\text{m}$ となるように塗工を行った。得られた感光性接着剤フイルムを用いて、前記のように、解像度、耐熱性、接着強度および応力の評価を行った。

[0104] 実施例2～12 実施例1と同様にして、表1に示す混合比で感光性樹脂組成物フイルムを作製し、前記のように、解像度、耐熱性、接着強度および応力の評価を行った。

[0105] 実施例13 実施例1の感光性樹脂組成物を、上述の方法でシリコンウエハにスピコートし塗膜を形成した。これを用いて、解像度、耐熱性、接着強度および応力の評価を行った。

[0106] 実施例14 実施例3の感光性樹脂組成物を、上述の方法でシリコンウエハにスピコートし塗膜を形成した。これを用いて、解像度、耐熱性、接着強度および応力の評価を行った。

[0107] 比較例1～3 実施例1と同様にして、表2に示す混合比で感光性樹脂組成物フイルムを作製し、前記のように、解像度、耐熱性、接着強度および応力の評価を行った。

[0108] 参考例1 表2記載の組成で感光性樹脂組成物を調製し、実施例1と同様にして感光性樹脂組成物フイルムの形成を試みたが、膜が脆いためフイルム状態でクラックが発生し、解像度、接着強度、応力を評価できなかった。硬化後の膜に

ついて、耐熱性評価のみを実施した。

[0109] 参考例 2

参考例 1 の感光性樹脂組成物を、上述の方法でシリコンウェハにスピコートし塗膜を形成した。これを用いて、解像度、耐熱性、接着強度および応力の評価を行った。

[0110] 実施例 1 5

$L/S = 10\ \mu\text{m} / 10\ \mu\text{m}$ の銅櫛歯電極上に、実施例 2 で得た感光性樹脂組成物フィルムを真空ラミネートにより貼り合せた。その後、電極部の被膜をアセトンで拭き取った。次いで、超高圧水銀灯を用いて、露光量 $1000\ \text{mJ} / \text{cm}^2$ (i 線での測光値) で露光処理を行った後、イナートオーブンを用いて、 N_2 雰囲気下、 200°C で 60 分間熱処理し、評価用サンプルを製作した。得られた評価用サンプルの電極間に、温度 85°C 、相対湿度 85 % の雰囲気下で、電圧 50 V を印加し続け 1000 時間の絶縁信頼性試験を行った。抵抗値は、1000 時間まで $10^{10}\ \Omega$ 以上を保持し続けたため、絶縁信頼性は合格であった。銅櫛歯電極には、厚さ $0.4\ \mu\text{m}$ の熱酸化膜とその上に厚さ $0.8\ \mu\text{m}$ の窒化珪素膜が形成されたシリコンウェハ上に、厚さ $0.08\ \mu\text{m}$ のクロム下地電極とその上に厚さ $10\ \mu\text{m}$ の銅電極がパターン加工されたものを用いた。

[0111] 実施例 1 6

図 1 を用いて本実施例を説明する。まず、シリコンウェハ 100 上に、スパッタリングにより密着層 101 としての Ni 層 ($10\ \text{nm}$) とその上に導体層 102 としての無電解銅めっき層 ($10\ \mu\text{m}$) を形成した。

[0112] その後、該基板上に、実施例 2 で得た感光性接着剤ワニススピコーターで回転塗布し、乾燥することで、感光性樹脂組成物被膜を形成した。その後、露光、現像により感光性樹脂組成物被膜にビア穴を形成し、イナートオーブンで加熱処理を行うことにより、感光性樹脂組成物被膜の硬化を行い、ビア穴層 102 を有する基板を得た (図 1 (a))。

[0113] 次いで、該基板に実施例 2 で得た感光性樹脂組成物ワニスをスピコータ

一で回転塗布し、乾燥、露光、現像により配線穴層となるパターン（スペース部）を形成し、イナートオープンで加熱処理を行い配線穴層 103 の硬化を行い、ビア穴／配線穴を有する基板を得た（図 1（b））。

[0114] 次に、該基板にスパッタリングにより、密着層としての Ni 層（厚さ 10 nm）を形成した後、電解銅めっきを行い、ビア穴、配線穴を銅めっきで充填した。その後、化学機械研磨（CMP）により不要部分の銅めっきの除去、ならびに、絶縁膜表面の平坦化を行い、ビア層／配線層 104 を有する基板を得た（図 1（c））。

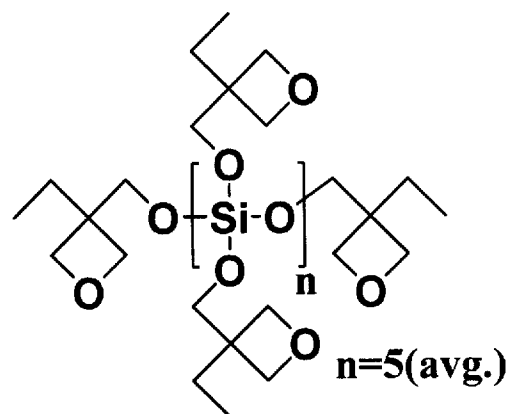
[0115] その後、上記方法のビア層／配線層の形成を 1 サイクルとして、3 回繰り返し、ビア層、配線層がそれぞれ 4 層ずつ積層した合計 8 層の多層配線基板を作製した。作製した多層配線基板の絶縁層の剥離や割れなどの異常の有無を確認したが、これらの異常は見られなかった。また、作製した多層配線基板の任意の最外部配線層と最下層の導体層間の導通をテスターを用いて確認したところ、どの配線間においても導通していること、および隣接配線間でのショートが起きていないことが確認できた。

[0116] 実施例および比較例で用いた（b）の化合物は以下の通りである。

J E R 8 2 8 : B i s A 型エポキシ化合物（三菱化学（株）製）

O X T - 1 9 1 : オキセタン化合物（東亜合成（株）製）

[0117] [化10]



[0118] E P 4 0 0 3 S : プロピレンオキサイド変性 B i s A 型エポキシ樹脂（（株）アデカ製）

J E R 1 5 2 : フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (三菱化学 (株) 製)

J E R 6 3 0 : グリシジルアミン型エポキシ樹脂 (三菱化学 (株) 製)

N C 3 0 0 0 : ビフェニル型エポキシ樹脂 (日本化薬 (株) 製)

“E P I C L O N (登録商標)” 8 5 0 S : B i s A 型エポキシ樹脂 (D I
C (株) 製)

[0119]

【表1】

【表1】

項目		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	実施例 10
ポリイミド 組成 (モル比)	酸無水物	A	B	C	D	E	F	B	B	A	C
	ジアミン	100	100	—	100	100	100	100	100	100	—
	末端封止剤	—	—	100	—	—	—	—	—	—	100
	ODPA	—	84.5	82	82	—	—	84.5	84.5	—	82
	BPDA	82	—	—	—	88	82	—	—	82	—
	BAHF	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	4,4'-DAE	25	20	—	—	15	25	20	20	25	—
	SIDA	—	—	25	—	—	—	—	—	—	25
	MAP	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—
	4-アミノフェノール	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—
感光性 組成物 (重量部)	3-ヒドロキシ酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	7-リン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ポリイミドイミド化率 (%)	95	94	94	96	95	95	94	94	95	94
	ポリイミド重量平均分子量	19900	25600	21200	22500	56000	19900	25600	25600	19900	21200
	(a) ポリイミド	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(b) の化合物	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—
	IER828	—	—	—	—	—	—	10	—	25	—
	OXT-191	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	EP4003S	—	30	40	—	—	—	50	—	—	40
	IER152	—	—	—	—	40	20	—	—	—	—
感光性 組成物 (重量部)	IER630	—	30	—	—	20	—	—	30	—	—
	NC3000	—	—	—	40	—	—	—	—	—	—
	EPICLON850	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—
	A	20	—	—	—	40	—	—	—	7	—
	B	—	10	20	5	—	—	—	30	—	20
	C	—	—	—	—	—	20	45	—	—	—
	(c) キノンジ アジド化合物	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	その他	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
	合成例10の アクリル樹脂溶液	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	解像度 (μm)	25	30	25	40	25	30	25	25	40	25
耐熱性 (°C)	耐熱性 (°C)	346	351	348	361	340	356	335	349	365	311
	接着強度 (MPa)	32	48	40	41	49	31	45	51	36	30
	-応力 (MPa)	26	19	20	20	18	24	17	18	25	29

[0120]

〔表2〕

【表2】

項目		実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	参考例 1	参考例 2
ポリイミド	酸無水物	G	C	A	C	H	A	B	A	A
		100	—	100	—	100	100	100	100	100
		—	100	—	100	—	—	—	—	—
		—	82	—	82	—	—	84.5	—	—
	ジアミン	4, 4'-DAE	—	82	—	57	82	—	82	82
		SIDA	5	5	5	5	5	5	5	5
		MAP	25	—	25	—	25	20	25	25
	末端封止剤	4-アミノフェノール	—	25	—	—	—	—	—	—
		3-ヒドロキシフェノール	—	—	—	—	—	—	—	—
		アミン	—	—	—	75	—	—	—	—
感光性 組成物 (重量部)	ポリイミドイミド化率 (%)	83	94	95	94	95	95	94	95	95
	ポリイミド重量平均分子量	18700	21200	19900	21200	11000	19900	25600	19900	19900
	(a) ポリイミド	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(b) の化合物	—	—	—	—	—	15	—	—	—
		IER828	—	20	—	—	—	—	—	—
		OXT-191	—	—	—	—	—	—	—	—
		EP4003S	—	20	—	10	—	10	40	40
		IER152	—	—	—	—	—	—	—	—
		IER630	—	—	—	—	—	—	—	—
		NC3000	—	—	—	—	—	—	—	—
感光性 組成物 (重量部)	EPICLON850	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(c) キノンジ アジド化合物	20	—	20	—	—	20	—	—	—
		—	20	—	20	20	—	10	20	20
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	その他	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	合成例10の アクリル樹脂溶液	—	—	—	—	—	—	—	12	12
	解像度 (μm)	30	40	25	25	70	50	40	評価不能	40
	耐熱性 (°C)	308	353	346	348	353	346	350	264	264
	接着強度 (MPa)	31	34	32	40	14	12	19	評価不能	21
	応力 (MPa)	30	26	25	20	32	31	32	評価不能	25

産業上の利用可能性

〔0121〕 本発明により、フォトリソグラフィによるポジ型のパターン形成が可能であり、硬化後の応力が小さく、半導体素子や支持部材との高い接着強度が得られる感光性樹脂組成物および感光性樹脂組成物フィルムが得られる。

符号の説明

[0122] 1 0 0 シリコンウェハ

1 0 1 密着層

1 0 2 導体層

1 0 3 ビア穴層

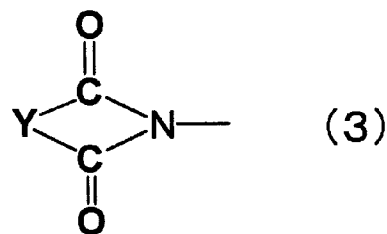
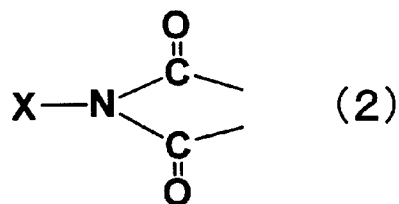
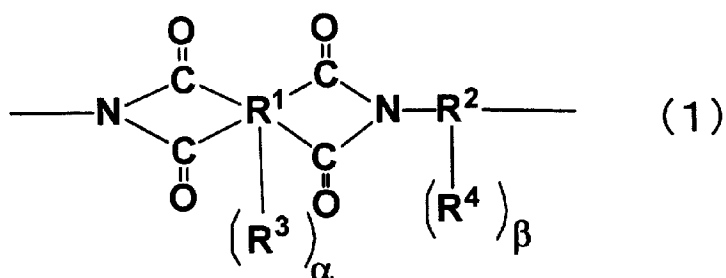
1 0 4 配線穴層

1 0 5 ビア層／配線層

請求の範囲

[請求項1] (a) 下記一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および/または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミド (b) 分子内にエポキシ基および/またはオキセタニル基を2つ以上有する化合物、(c) キノンジアジド化合物を含有し、(b)の化合物の含有量が(a)のポリイミド100重量部に対して20重量部以上であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

[化1]



[請求項2] (b) がエポキシ基を2つ以上有する化合物であることを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。

[請求項3] (a) のポリイミドのイミド化率が90%以上であることを特徴とする請求項1または2記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] (b) の化合物の含有量が(a)のポリイミド100重量部に対して40重量部以上である請求項1～3のいずれか記載の感光性樹脂組成

40重量部以上である請求項6または7記載の感光性樹脂組成物フィルム。

- [請求項9] 含まれるアクリル樹脂の含有量が(a)のポリイミド100重量部に対して10重量部未満である請求項6～8のいずれか記載の感光性樹脂組成物フィルム。
- [請求項10] 支持体、請求項6～9のいずれか記載の感光性樹脂組成物フィルムおよび保護フィルムをこの順に有することを特徴とする積層体。
- [請求項11] 請求項1～5のいずれか記載の感光性樹脂組成物または請求項6～9のいずれか記載の感光性樹脂組成物フィルムの硬化物。
- [請求項12] 請求項1～5のいずれか記載の感光性樹脂組成物または請求項6～9のいずれか記載の感光性樹脂組成物フィルムの硬化物を有する半導体装置。
- [請求項13] 回路部材の間に請求項1～5のいずれかに記載の感光性樹脂組成物または請求項6～9のいずれかに記載の感光性樹脂組成物フィルムの硬化物を有しており、該硬化物の端部が回路部材の端部よりも内側に存在する半導体装置。
- [請求項14] 第1の回路部材と第2の回路部材の間に請求項1～5のいずれかに記載の感光性樹脂組成物または請求項6～9のいずれかに記載の感光性樹脂組成物フィルムを介在させ、パターンニングにより所望の箇所を開口した後、加熱加圧により前記第1の回路部材と第2の回路部材を電氣的に接続して得られる半導体装置であって、前記感光性樹脂組成物または感光性樹脂組成物フィルムの硬化物の端部が前記第1の回路部材および第2の回路部材の端部よりも内側に存在する半導体装置。
- [請求項15] 第1の回路部材と第2の回路部材の間に請求項1～5のいずれか記載の感光性樹脂組成物または請求項6～9のいずれか記載の感光性樹脂組成物フィルムを介在させ、加熱加圧により前記第1の回路部材と前記第2の回路部材を電氣的に接続することを特徴とする、半導体装置の製造方法。