

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年10月5日(05.10.2017)

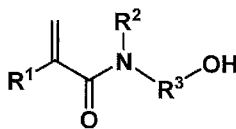


(10) 国際公開番号  
WO 2017/169574 A1

- (51) 国際特許分類:  
*G03F 7/004* (2006.01)    *C09J 11/06* (2006.01)  
*C08F 2/44* (2006.01)    *C09J 163/00* (2006.01)  
*C08G 59/40* (2006.01)    *C09J 179/08* (2006.01)  
*C09J 4/02* (2006.01)    *G03F 7/027* (2006.01)  
*C09J 7/02* (2006.01)    *G03F 7/037* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/009092
- (22) 国際出願日: 2017年3月7日(07.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願 2016-068087 2016年3月30日(30.03.2016) JP  
 特願 2016-068088 2016年3月30日(30.03.2016) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 金森 大典(KANAMORI Daisuke); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 青木 幸一(AOKI Koichi); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 桂田 悠基(KATSURADA Yuki); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 清流国際特許業務法人, 外(SEIRYU PATENT PROFESSIONAL CORPORATION et al.); 〒1040045 東京都中央区築地1丁目4番5号 第37興和ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
 — 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHOTSENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION, CURED PRODUCT, PHOTSENSITIVE ADHESIVE SHEET, AND METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATED SUBSTRATE AND LAMINATED SUBSTRATE WITH ADHESIVE PATTERN

(54) 発明の名称: 感光性接着剤組成物、硬化物、感光性接着剤シート、積層基板および接着剤パターン付積層基板の製造方法



(1)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a photosensitive adhesive composition that has an excellent filler dispersibility at the time of preparation of a coating material, and a photosensitive adhesive sheet that has a high membrane transparency. This photosensitive adhesive composition is characterized by containing (A) an alkali soluble polyimide, (B) a hydroxyl group-containing (meth)acrylamide which is represented by general formula (1), (C) a (meth)acrylate compound, (D) a photopolymerization initiator, and (E) a thermosetting resin. (In the formula, R<sup>1</sup> represents a hydrogen atom or a methyl group, R<sup>2</sup> represents a hydrogen atom or an alkyl group with 1 to 4 carbon atoms, and R<sup>3</sup> represents an alkylene group with 2 to 4 carbon atoms.)

(57) 要約: 本発明は、塗料調製時優れたフィラー分散性を有した感光性接着剤組成物、および高い膜透明性を有した感光性接着剤シートを提供することを目的とする。この感光性接着剤組成物は、(A) アルカリ可溶性ポリイミド、(B) 下記一般式(1)で表される水酸基含有(メタ)アクリルアミド、(C) (メタ)アクリレート化合物、(D) 光重合開始剤および(E) 熱硬化性樹脂を含有することを特徴とする。(式中、R<sup>1</sup>は水素またはメチル基を表し、R<sup>2</sup>は水素または炭素数1~4のアルキル基を表し、R<sup>3</sup>は炭素数2~4のアルキレン基を表す。)



WO 2017/169574 A1

## 明 細 書

発明の名称：

感光性接着剤組成物、硬化物、感光性接着剤シート、積層基板および接着剤パターン付積層基板の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、感光性接着剤組成物、その硬化物、感光性接着剤組成物からなる感光性接着剤シートに関する。さらに詳しくは、パターン加工後も絶縁材料として用いる永久レジストを形成するのに適した感光性接着剤組成物、また接着剤パターン加工後でも基板を貼合可能な感光性接着剤組成物、その硬化物、感光性接着剤組成物からなる感光性接着剤シートに関する。

また感光性接着剤シートを有する積層基板、また感光性接着剤シートを露光して現像する接着剤パターン付基板の製造方法、さらに接着剤パターン付基板の接着剤パターン側の面に第二の基板を貼り合わせ、接着剤パターンを硬化させる接着剤パターン付積層基板の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] ポリイミドは、電気特性および機械特性に優れ、かつ、300℃以上の高耐熱性を有することから、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、回路基板の配線保護絶縁膜としての用途に有用であるとされている。更に近年、上記のような絶縁膜を形成する際、工程の削減のために、感光性を付与した感光性ポリイミド材料の使用が多くなってきている。感光性ポリイミド材料は一般に、液状の材料とフィルム状のものがある。フィルム状の材料は液状のものと比較し、厚膜作製が可能であることや、生産効率が高い、平坦性に優れる、といった利点を備えており、感光性ポリイミドフィルムの実用化が進んでいる。

[0003] また、近年の電子機器の小型化、高機能化のトレンドの中で、そこで用いられる電子部品にも小型化、薄型化、複合機能化が一層求められている。なかでも、CCD (Charge Coupled Device) やCMO

S (Complementary Metal Oxide Semiconductor) に代表されるイメージセンサーや、半導体微細加工技術を利用して機械的要素と電子回路要素を集積したMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術を適用したジャイロセンサーや車載用レーダー、また、携帯機器に用いられるノイズフィルターなどの微細電子部品の開発が盛んに行われている。これらに共通するのは、センサー用半導体素子が、素子のアクティブ面上に他の物体が触れたりすると特性に影響する点、また、特性を悪化させる湿気や埃などから素子を守る必要がある点である。この対策として中空構造が必要とされており、感光性ポリイミドフィルムを中空構造形成に用いるデバイスの実用化が進んでいる。(例えば特許文献1参照)

[0004] ポリイミド含有感光性樹脂組成物を中空構造形成用途に使用する場合、第2の基板との貼合が必要となる。特に、熱硬化前に貼合を行う工程の場合は、熱硬化前のポリイミド樹脂組成物と基板との密着性が不十分なため、現像時にポリイミド樹脂組成物が剥離する問題点がある。また、密着向上のためには硬化剤や硬化助剤などを添加するのが一般的であるが、この手法では静置中の暗反応により硬化反応が進行するため、1週間室温静置後ではパターンと第2の基板との貼合性が低下するといったパターン形成後の可使用期間が短くなる問題点がある。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2013-160899号公報

### 発明の概要

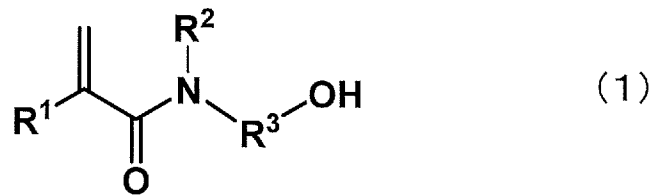
### 発明が解決しようとする課題

[0006] かかる状況に鑑み、本発明は、現像時に基板との優れた密着性を有し、優れた保存安定性を有するパターンを形成することができる感光性接着剤組成物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

[0007] すなわち本発明の感光性接着剤組成物は、(A) アルカリ可溶性ポリイミド、(B) 下記一般式(1)で表される水酸基含有(メタ)アクリルアミド、(C) (メタ)アクリレート化合物、(D) 光重合開始剤および(E) 熱硬化性樹脂を含有する。

[化1]



(式中、R<sup>1</sup>は水素またはメチル基を表し、R<sup>2</sup>は水素または炭素数1～4のアルキル基を表し、R<sup>3</sup>は炭素数2～4のアルキレン基を表す。)

## 発明の効果

[0008] 本発明によれば、現像時に基板との優れた密着性を有し、優れた保存安定性を有するパターンを形成することができる感光性接着剤組成物を得ることができる。本発明の感光性接着剤組成物から得られるパターンは、イメージセンサーやMEMSなど中空構造を維持したまま無機基板同士を貼合する接着剤としての用途に有用である。

## 発明を実施するための形態

[0009] 本発明の感光性接着剤組成物は、(A) アルカリ可溶性ポリイミド、(B) 前記一般式(1)で表される水酸基含有(メタ)アクリルアミド、(C) (メタ)アクリレート化合物、(D) 光重合開始剤および(E) 熱硬化性樹脂を含有することを特徴とする。

[0010] この感光性接着剤組成物は、露光前はアルカリ現像液に容易に溶解するが、露光後はアルカリ現像液に不溶になるネガ型のパターンを形成することができる。また、この感光性接着剤組成物は、既に閉環したポリイミドを含有するため、ポリイミド前駆体を含有する接着剤組成物と比較して、加熱ある

いは適当な触媒により、ポリイミド前駆体を閉環反応によりポリイミドに転換する必要がない。それ故、この感光性接着剤組成物は、高温処理が不要であり、かつ、イミド閉環反応による硬化収縮に起因するストレスが小さいので、ポリイミド前駆体を含有する接着剤組成物よりも容易に厚膜を形成することができる。さらに、本発明に用いられるポリイミドは、末端を封止することによりポリマーの繰り返し単位数が小さいものであり、繰り返し単位数が大きいポリイミドと比べ、微細パターンの加工性が良好となる。

[0011] (A) アルカリ可溶性ポリイミドは、主鎖末端に、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アルカリ可溶性基を有するポリイミドを含有することが好ましい。このポリイミドは、主鎖末端にこれらアルカリ可溶性基が存在するため、アルカリ可溶性を有する。ここで言うアルカリ可溶性とは、2.38%水酸化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。上記アルカリ可溶性基の中でも、半導体業界で用いられるアルカリ現像液に対する実用性を考慮すると、フェノール性水酸基またはチオール基を有するものが好ましい。主鎖末端へのアルカリ可溶性基の導入は、末端封止剤にアルカリ可溶性基を持たせることにより行うことができる。このようなポリイミドとしては、特に限定されるものではないが、下記一般式(2)または(3)で表される一種以上のポリイミドを含有することが好ましい。



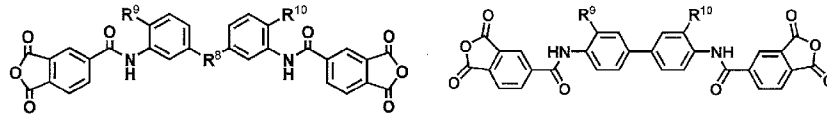
囲であり、好ましくは5～100である。nが3～200の範囲であれば、感光性接着剤組成物を厚膜で使用することが可能になり、かつアルカリ現像液に対する十分な溶解性を付与し、パターン加工を行うことができる。

[0014] 上記一般式(2)および(3)において、R<sup>4</sup>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。

[0015] 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-ピリジントテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレント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)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-シクロペンタ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を挙げるができる。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。

[化3]



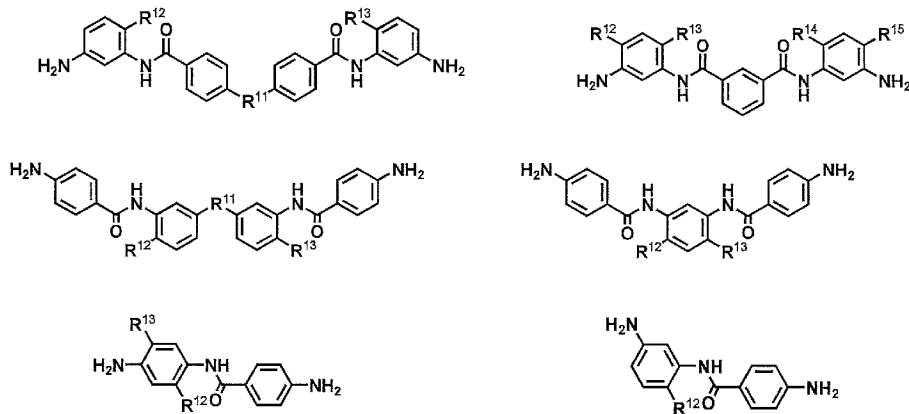
ここで、 $R^8$ は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ および $SO_2$ より選ばれる基を、 $R^9$ および $R^{10}$ は、それぞれ、水酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

[0016] 上記一般式(2)および(3)において、 $R^5$ はジアミン由来の構成成分を表しており、2~12価の有機基である。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。

[0017] ジアミンの具体的な例としては、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、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)メチレン、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)ビフェニル、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、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、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、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’－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使用される。

[化4]

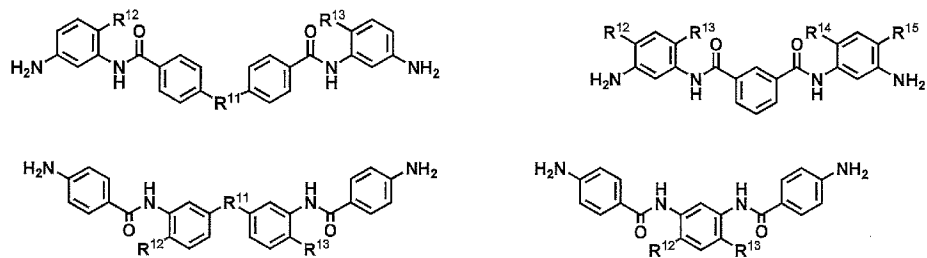


ここで、R<sup>11</sup>は酸素原子、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>およびSO<sub>2</sub>より選ばれる基を、R<sup>12</sup>～R<sup>15</sup>はそれぞれ、水酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

[0018] これらのうち、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、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)メチレン、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)ビフェニル、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、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、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、m−フェニレンジアミン、p−フェニレンジアミン、1, 4−ビス(4−アミノフェノキシ)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。

[化5]



ここで、 $R^{11}$ は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ および $SO_2$ より選ばれる基を、 $R^{12} \sim R^{15}$ 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。

[0019] 一般式(2)および(3)において、 $R^6$ および $R^7$ 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アルカリ可溶性基を表している。この $R^6$ および $R^7$ のアルカリ可溶性基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ネガ型感

光性接着剤組成物を得ることができる。

[0020] さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲でR<sup>5</sup>にシロキサン構造を有する脂肪族の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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 本発明に用いられる (A) アルカリ可溶性ポリイミドは、一般式 (2) または (3) で表される構造のみからなるものであっても良いし、アルカリ可溶性を有する他の構造との混合体であっても良い。その際、一般式 (2) または (3) で表される構造のアルカリ可溶性ポリイミドを、(A) アルカリ可溶性ポリイミド全体の質量に対して30質量%以上含有していることが好ましい。さらに、好ましくは60質量%以上である。30質量%以上であれば、熱硬化時の収縮を抑えることができ、厚膜作製に好適である。混合されるポリイミドの種類および量は、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。

[0024] (A) アルカリ可溶性ポリイミドは、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、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の方法を利用して、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を用いて完全イミド化させる方法を利用してポリイミドを合成することができる。

[0025] また、(A) アルカリ可溶性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、何モル%がポリイミドに転換しているかを意味する。まず、ポリマー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 ( $1780\text{ cm}^{-1}$ 付近、 $1377\text{ cm}^{-1}$ 付近) の存在を確認する。次に、そのポリマーについて、 $350^\circ\text{C}$ 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 $1377\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク



原子と窒素原子が二つの炭素を介して結合した2-ヒドロキシエチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、2-ヒドロキシプロピルアクリルアミドが特に好ましい。(B)一般式(1)で表される水酸基含有(メタ)アクリルアミドは単独でまたは2種類以上を組み合わせで使用される。

[0030] 本発明の感光性接着剤組成物は、(C)(メタ)アクリレート化合物を含有する。重合反応による架橋点が多いとパターンにクラックが生じる点から、その官能基が含有される数としては、1~6であることが好ましく、それぞれは同一の基でなくとも構わない。

[0031] (C)(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、1,10-デカンジオールジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペン

タエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1, 3-ジアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、1, 3-ジメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルアクリレート、N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルメタクリレート、N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジメタクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールAメタクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、プロピレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート等が挙げられる。これらは単独でまたは2種類以上を組み合わせで使用される。

[0032] これらのうち、特に好ましくは、トリメチロールプロパントリアクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルアクリレート、N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルメタクリレート、N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレ

ート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジメタクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールAメタクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、プロピレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート等が挙げられる。

[0033] 本発明の感光性接着剤組成物における(C)(メタ)アクリレート化合物の含有量は、現像後に十分な残膜が得られる点から、(A)アルカリ可溶性ポリイミドの質量100質量部に対して、(C)(メタ)アクリレートの質量が50質量部以上であることが好ましく、さらに好ましくは70質量部以上である。一方、硬化膜の耐熱性が向上する点から、(A)アルカリ可溶性ポリイミドの質量100質量部に対して、(C)(メタ)アクリレートの質量が250質量部以下であることが好ましく、さらに好ましくは200質量部以下である。

[0034] 本発明の感光性接着剤組成物は(D)光重合開始剤を含有する。(D)光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4,4, -ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、3,3,4,4, -テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、3,5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3,5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-エチル-4-ピペリドンなどのベンジリデン類、7-ジエチルアミノ-3-ノニルクマリン、4,6-ジメチル-3-エチルアミノクマリン、3,3-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、7-ジエチルアミノ-3-(1-メチルメチルベンゾイミダゾリル)クマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリンなどのクマリン類、2-t-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノンなどのアントラキノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベ

ンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン類、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンゾキサゾール、2-メルカプトベンズイミダゾールなどのメルカプト類、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-エチル-N-(p-クロロフェニル)グリシン、N-(4-シアノフェニル)グリシンなどのグリシン類、1-フェニル-1, 2-ブタンジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、ビス( $\alpha$ -イソニトロソプロピオフェノンオキシム)イソフタル、1, 2-オクタンジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(o-ベンゾイルオキシム)、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(o-アセチルオキシム)などのオキシム類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイドなどのアシルフォスフィン類、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンなどの $\alpha$ -アミノアルキルフェノン類、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾール、などが挙げられる。

[0035] これらの中で、上記のベンゾフェノン類、グリシン類、メルカプト類、オキシム類、アシルフォスフィン類、 $\alpha$ -アミノアルキルフェノン類および2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾールから選択される化合物の組み合わせが光反応の点から好適

である。これらの光重合開始剤は、単独でまたは二種類以上を組み合わせで使用される。

[0036] なかでもアシルフォスフィン類およびオキシム類がより好ましく、特に好ましくは、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム、ビス( $\alpha$ -イソニトロソプロピオフェノンオキシム)イソフタル、1, 2-オクタンジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(*o*-ベンゾイルオキシム)、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(*o*-アセチルオキシム)、(株)ADEKA製のアデカ(登録商標)オプトマーN-1818、同N-1919およびアデカアークルズ(登録商標)NCI-831から選ばれた化合物である。

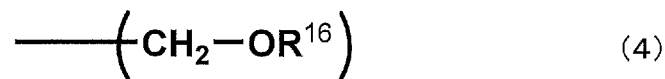
[0037] (D) 光重合開始剤の含有量は、(A) アルカリ可溶性ポリイミドの質量100質量部に対して、(D) 光重合開始剤の質量が0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましい。また(A) アルカリ可溶性ポリイミドの質量100質量部に対して、(D) 光重合開始剤の質量が40質量部以下であることが好ましく、20質量部以下であることがより好ましい。光重合開始剤を二種類以上組み合わせる場合は、その総量がこの範囲である。(A) アルカリ可溶性ポリイミドの質量100質量部に対して、(D) 光重合開始剤の質量が0.1質量部以上であると、露光時の重合性化合物の重合反応が十分進行する。また、(A) アルカリ可溶性ポリイミドの質量に対して、(D) 光重合開始剤の質量が40質量部以下であると、厚膜でも十分な光線透過率を保つことができ、パターン形成が可能である。また、この含有量の最も好ましい量は、選択する光重合開始剤の種類によって、適宜選択される。

[0038] また、(D) 光重合開始剤と(B) 水酸基含有(メタ)アクリルアミドと

(C) (メタ) アクリレート化合物の総質量の割合がパターン加工性に影響を及ぼすため、(D) 光重合開始剤の質量が(B) 水酸基含有(メタ) アクリルアミドと(C) (メタ) アクリレート化合物の総質量100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、3質量部以上であることがさらに好ましい。また(D) 光重合開始剤の質量が(B) 水酸基含有(メタ) アクリルアミドと(C) (メタ) アクリレート化合物の総質量100質量部に対して、70質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、15質量部以下であることがさらに好ましい。(D) 光重合開始剤の質量が(B) 水酸基含有(メタ) アクリルアミドと(C) (メタ) アクリレート化合物の総質量100質量部に対して、0.1質量部以上であることにより、重合反応がより十分進行し、よりパターンを形成しやすくなる。一方、70質量部以下であることにより、励起された(D) 光重合開始剤の濃度を適切な範囲とし、励起子同士の失活を抑えるため、パターンをより制御しやすくなる。

[0039] 本発明の感光性接着剤組成物は、(E) 熱硬化性樹脂を含有する。(E) 熱硬化性樹脂を含有することで、熱処理時に熱架橋反応が起きるため、硬化膜の耐熱性が向上する。(E) 熱硬化性樹脂の例としては、エポキシ樹脂、下記一般式(4)に示した構造で表される熱架橋性基を有する化合物およびベンゾオキサジン化合物があげられるが、熱硬化反応時に低分子化合物が脱離することによる硬化膜厚の低減をおさえるためにはエポキシ樹脂が好ましい。

[化7]



式中、R<sup>16</sup>は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数4～20の脂環式炭化水素基またはR<sup>17</sup>CO基を表す。また、R<sup>17</sup>は炭素数1～20のアルキル基を表す。

[0040] エポキシ樹脂は常温で固体であっても液体であってもよく、例えばjER

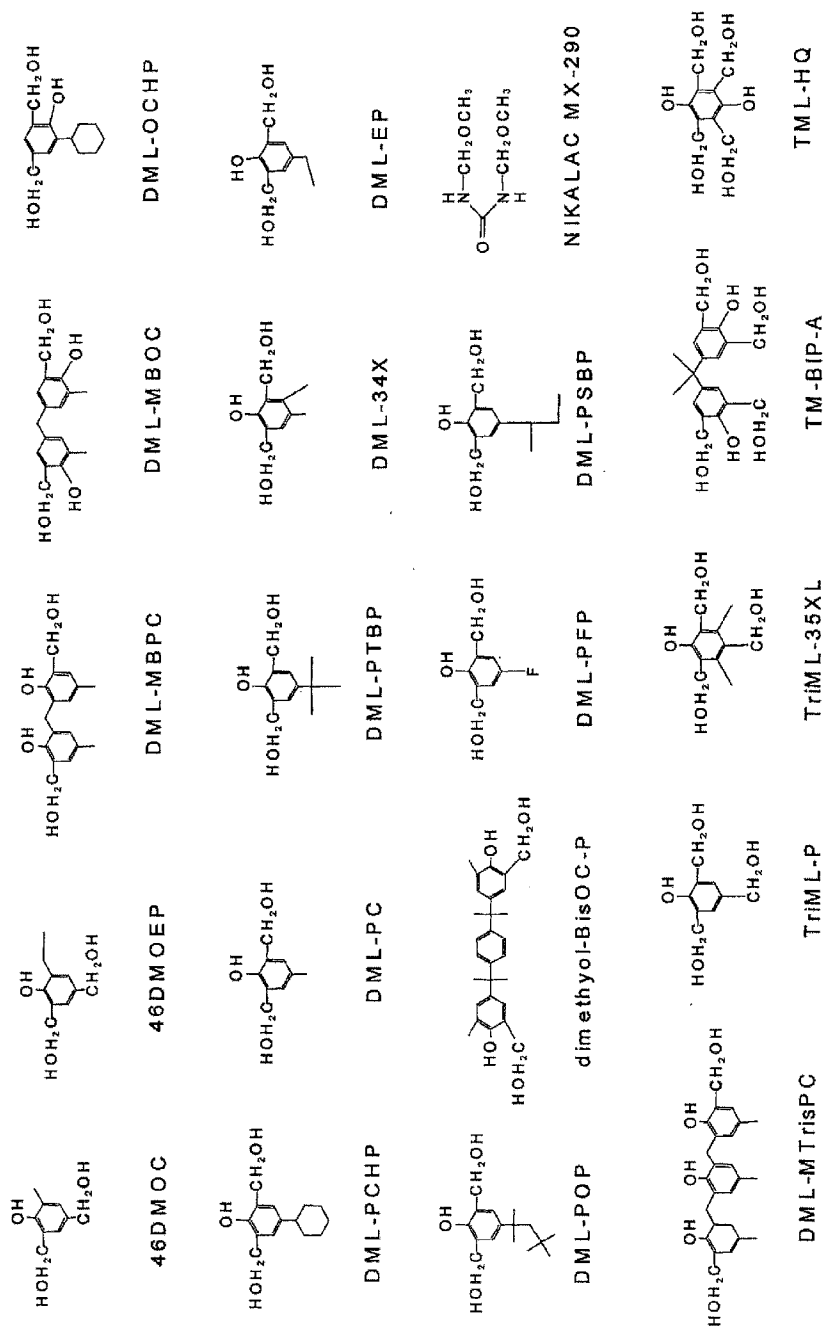
828、jER1002、jER1750、jER152、jER157S70、jERYL980、jER630LSD（以上三菱化学（株）製）、アデカレジンEP-4100HF、アデカレジンEP-4901HF、アデカレジンEP-4000S、アデカレジンEP-4000L、アデカレジンEP-4003S、アデカレジンEP-4010S、アデカレジンEP-4010L、（以上（株）ADEKA製）、エピクロンHP7200、エピクロンHP4032、エピクロンN-865、エピクロンEXA-850CRP（以上DIC（株）製）、YD-825GS、YDCN-704（以上新日鉄化学（株）製）、EOCN-1020、NC3000（以上日本化薬（株）製）、LX-01（ダイソー（株）製）、などが挙げられ、これらを単独または2種以上の組み合わせで用いてもよい。また塩素含有量は低い方が好ましく、1000ppm以下であることが好ましく、600ppm以下であることがより好ましい。

[0041] 上記一般式（4）に示した構造で表される熱架橋性基を有する化合物およびベンゾオキサジン化合物としては、熱架橋性基を少なくとも2つ含有するものが好ましい。特に好ましくは、熱架橋性基を2つ有するものとして、46DMOC、46DMOEP（以上商品名、旭有機材工業（株）製）、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、ジメチロール-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、DMOM-PTBP（以上商品名、本州化学工業（株）製）、“ニカラック”（登録商標）MX-290（商品名、（株）三和ケミカル製）、B-a型ベンゾオキサジン、B-m型ベンゾオキサジン（以上商品名、四国化成工業（株）製）、2,6-ジメトキシメチル-4-tert-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジアセトキシメチル-p-クレゾールなどが挙げられる。また熱架橋性基を3つ有するものとしてTriML-P、TriML-35XL（以上商品名、本州化学工業（株）製）など、熱架橋性基を4つ有するものとし

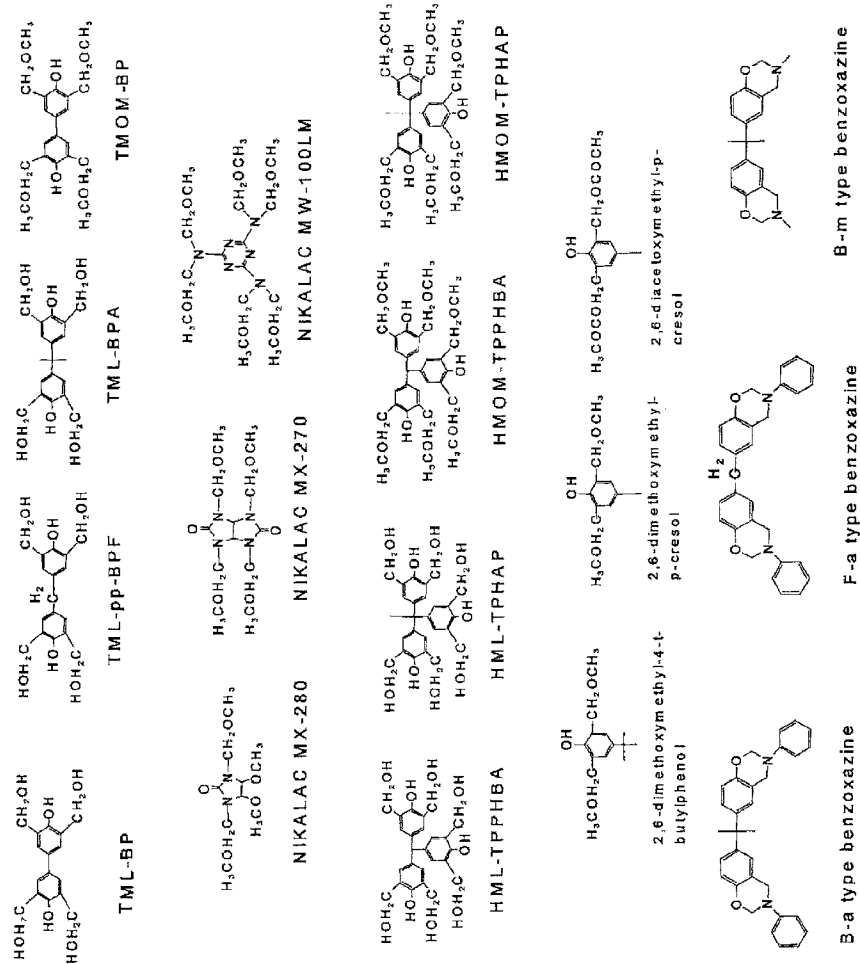
てTM-BIP-A（商品名、旭有機材工業（株）製）、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP（以上商品名、本州化学工業（株）製）、ニカラックMX-280、ニカラックMX-270（以上商品名、（株）三和ケミカル製）など、熱架橋性を6つ有するものとしてHML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上商品名、本州化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0042] 下記に上記一般式（4）に示した構造で表される熱架橋性を有する化合物およびベンゾオキサジン化合物の中で特に好ましい代表的な熱架橋性化合物の構造を以下に示した。なお、熱架橋性化合物の構造の下に商品名を識別可能な程度で記載した。

[化8]



[化9]



[0043] このような (E) 熱硬化性樹脂の含有量としては、硬化膜の耐熱性が向上する点から、(A) アルカリ可溶性ポリイミドの質量100質量部に対して、(E) 熱硬化性樹脂の質量が好ましくは1質量部以上であり、さらに好ましくは5質量部以上である。また、現像後の残膜率の点から、(A) アルカリ可溶性ポリイミドの質量100質量部に対して、(E) 熱硬化性樹脂の質量が70質量部以下であることが好ましく、さらに好ましくは50質量部以下である。

[0044] 本発明の感光性接着剤組成物は、(F) 平均粒子径が1nm~100nmである無機フィラーを含有することが好ましい。(F) 平均粒子径が1nm~100nmである無機フィラーの平均粒子径は、下限としては3nm以上であることが好ましく、7nm以上であることがより好ましい。また上限と

しては80nm以下であることが好ましく、60nm以下であることがより好ましい。(F)平均粒子径が1nm~100nmである無機フィラーを含有することで硬化膜の弾性率および耐熱性が向上する。

[0045] なお、無機フィラーの平均粒子径とは無機フィラーが単独で存在した場合の粒子径を示す。無機フィラーの粒子径は、無機フィラーの形状が球状の場合はその直径を表し、楕円状および扁平状の場合は形状の最大長さを表す。さらにロッド状または繊維状の場合は長手方向の最大長さを表す。無機フィラーの平均粒子径を測定する方法としては、SEM(走査型電子顕微鏡)もしくはTEM(透過型電子顕微鏡)により直接無機フィラーの粒子を観察し、100個の粒子の粒子径を測定し、その粒子径の数平均を計算する。具体的には、SEM(日立ハイテクノロジーズ社製SU8020)もしくはTEM(日立ハイテクノロジーズ社製HF-3300)を用いてランダムに100個の粒子を選び、これらの粒子径を求めて、その数平均を計算する。

[0046] また(F)平均粒子径が1nm~100nmである無機フィラーとして、金属酸化物では、例えば酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、チタン酸バリウムなどが挙げられる。また金属酸化物以外のものとしては、硫酸バリウムなどが挙げられる。含有させる(F)平均粒子径が1nm~100nmである無機フィラーは、シランカップリング剤によって表面改質されているものを用いても良く、有機溶媒に分散されたスラリーとして添加しても良い。

[0047] また前記(F)平均粒子径が1nm~100nmである無機フィラーは、酸化ケイ素、酸化チタンまたはチタン酸バリウムであることが好ましい。これらの無機フィラーは表面の等電点がpH7以下となるためアルカリ現像液への溶解性が向上し、アルカリ現像性がより向上する。

[0048] このような(F)無機フィラーの含有量としては、熱硬化膜の物性を向上させるため、無機フィラーを除く感光性接着剤組成物の総質量100質量部に対して5質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましく、15質量部以上がさらに好ましい。また、(E)無機フィラーは無機フィラーを除

いた感光性接着剤組成物の総質量100質量部に対して、400質量部以下であることが好ましく、350質量部以下がより好ましく、300質量部以下がさらに好ましい。無機フィラーを除く感光性接着剤組成物の総質量100質量部に対して5質量部以上400質量部以下であることにより製膜性が向上し、より効率的に感光性接着剤シートを作製することができる。

[0049] (B) 水酸基含有(メタ)アクリルアミドは(F)無機フィラーの分散安定性を改善する効果も有する。(F)無機フィラーの質量100質量部に対して、(B)水酸基含有(メタ)アクリルアミドの含有量は1質量部以上であることが好ましく、さらに好ましくは5質量部以上である。一方、無機フィラーの分散性を低下させない点から、(F)無機フィラーの質量100質量部に対して、(B)水酸基含有(メタ)アクリルアミドは150質量部以下が好ましく、さらに好ましくは、100質量部以下である。

[0050] また本発明の感光性接着剤組成物は、感光性接着剤組成物100質量%中において上記(A)～(F)成分の合計が85質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。感光性接着剤組成物中において上記(A)～(F)が85質量%以上であることにより、現像後および熱硬化後の膜厚の減少が抑制されるため膜厚安定性の高い感光性接着剤シートを得ることができる。

[0051] また、本発明の感光性接着剤組成物は重合禁止剤をさらに含有することもできる。重合禁止剤を含有することで、励起子の濃度が調節されるため、断面形状が矩形状のパターンを形成することができる。また、重合禁止剤により過度な光応答性の抑制が可能であり、露光マージンを広くすることができる。

[0052] 重合禁止剤の例としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、*t*-ブチルカテコールなどのフェノール系重合禁止剤、フェノチアジン、2-メトキシフェノチアジン、1-ナフトール、1,4-ジヒドロキシナフタレン、4-メトキシ-1-ナフトール、1-メトキシナフタレン、1,4-ジメトキシナフタレン、2,6-ジメトキシナフタレン、2

、7-ジメトキシナフタレン、1,4-ジエトキシナフタレン、2,6-ジエトキシナフタレン、2,7-ジエトキシナフタレン、2,6-ジブトキシナフタレン、2-エチル-1,4-ジエトキシナフタレン、1,4-ジブトキシナフタレン、1,4-ジフェネチルオキシナフタレン、1,4-ナフトキノン、2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、9-ブトキシアントラセン、9,10-ブトキシアントラセン、9-アントロン、9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノンなどが挙げられる。これらの重合禁止剤は、単独でまたは二種類以上を組み合わせて使用される。

[0053] また、本発明の感光性接着剤組成物は着色剤をさらに含有することもできる。着色剤を含有することで、有機電界発光素子の絶縁層に用いた場合は、発光エリアからの迷光を防止する作用があり、回路基板用のソルダーレジストに用いた場合は、基板上の回路配線を隠す目隠しの作用がある。本発明に用いられる着色剤としては、染料、熱発色性染料、無機顔料、有機顔料などがあげられる。また、着色剤としては、前記(A)アルカリ可溶性ポリイミドを溶解する有機溶剤に可溶で、かつ、(A)アルカリ可溶性ポリイミドと相溶するものが好ましい。

[0054] さらに、感光性接着剤組成物は必要に応じて、感光性接着剤組成物と基板との密着性を向上させる目的で界面活性剤を含有しても良い。

[0055] また、シリコンウェハなどの下地基板との接着性を高めるために、シランカップリング剤、チタンキレート剤などを感光性接着剤組成物に添加することもできる。

[0056] さらに、本発明の感光性接着剤組成物は必要に応じて、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を含有することもできる。

[0057] 本発明の感光性接着剤組成物は、(A)アルカリ可溶性ポリイミド、(B)水酸基含有(メタ)アクリルアミド、(C)(メタ)アクリレート化合物、(D)光重合開始剤、(E)熱硬化性樹脂、(F)平均粒子径が1nm~

100nmである無機フィラーならびにその他添加物を混合し、溶解させることで得られる。

[0058] また、本発明の感光性接着剤組成物は、必要に応じて、有機溶剤に溶解させ固形分20～70質量%程度の溶液にすることができる。ここで使用される有機溶剤としては、感光性接着剤組成物を溶解するものであればよく、2種類以上の有機溶剤を混合させた混合溶剤でもよい。

[0059] 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、 $\gamma$ -ブチロラク톤などが挙げられる。

[0060] 本発明の硬化物は、本発明の感光性接着剤組成物を加熱硬化することにより得ることができる。加熱硬化の条件としては、120℃から400℃の温度で行うことが好ましい。また硬化物の形態は特に限定されず、膜状、棒状、球状、ペレット状など、用途に合わせて選択することができるが、特に膜

状であることが好ましい。ここでいう膜状には、フィルム、シート、板などの形態も含まれる。

[0061] 本発明の感光性接着剤シートは、本発明の感光性接着剤組成物からなることを特徴とする。本発明の感光性接着剤シートを作製する方法について説明する。本発明の感光性接着剤シートは感光性接着剤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。

[0062] また、感光性接着剤組成物を濾紙やフィルターを用いて濾過することにより、感光性接着剤シートを作製しても良い。濾過方法は特に限定されないが、保留粒子径 $0.4\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ のフィルターを用いて加圧濾過により濾過する方法が好ましい。

[0063] 本発明の感光性接着剤シートは支持体上に形成されるとよい。その際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）フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、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が使用可能である。支持体と感光性接着剤シートとの接合面には、密着性と剥離性を向上させるために、シリコーン、シランカップリング剤、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。

[0064] また、本発明の感光性接着剤シートは、感光性接着剤シートを保護するために、膜上に保護フィルムを有してもよい。これにより、大気中のゴミやチリ等の汚染物質から感光性接着剤シート表面を保護することができる。

[0065] 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）フィルム、ポリエステルフィルム、ポリビニルアルコールフィルム等が挙げられる。保護フィルムは、感光性接着剤シートと保護フィルムが容易に剥離しない程度となるものが好ましい。

[0066] 感光性接着剤組成物を支持体に塗布する方法としては、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、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター、バ

ーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター、スリットダイコーター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 $150\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0067] 乾燥には、オープン、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、感光性接着剤シート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、 $40^\circ\text{C}$ から $120^\circ\text{C}$ 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、 $50^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 、 $70^\circ\text{C}$ で各1分ずつ熱処理してもよい。

[0068] 本発明の積層基板は、基板、本発明の感光性接着剤シートおよび支持体をこの順に有することを特徴とする。

[0069] まず、本発明の感光性接着剤シートを用いて、基板上に感光性接着剤組成物からなる被膜を形成する方法について説明する。感光性接着剤シート上に保護フィルムを有する場合にはこれを剥離し、感光性接着剤シートと支持体の積層体とする。次に感光性接着剤シート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。熱圧着温度は、基板への密着性、埋め込み性の点から $40^\circ\text{C}$ 以上が好ましい。また、熱圧着時に感光性接着剤シートが硬化し、露光・現像工程におけるパターン形成の解像度が悪くなることを防ぐために、熱圧着温度は $150^\circ\text{C}$ 以下が好ましい。

[0070] 基板としては、例えば、シリコンウェハー、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、無機系回路基板の例は、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挙げられる。回路の構成材料の例は、銀、金、銅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。

[0071] また本発明の接着剤パターン付基板の製造方法は、基板上に本発明の感光性接着剤シートを積層し、感光性接着剤シートを露光して次に現像することを特徴とする。上記方法によって得られた基板、本発明の感光性接着剤シートおよび支持体をこの順に有する積層基板から支持体を剥離し、感光性接着剤シート上に、所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯の i 線 (365 nm)、h 線 (405 nm)、g 線 (436 nm) を用いるのが好ましい。感光性接着剤シートにおいて、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、感光性接着剤シートから支持体を剥離せずに露光を行ってもよい。

[0072] パターンを形成するには、露光後、現像液を用いて未露光部を除去する。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、 $\gamma$ -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。

[0073] 現像は上記の現像液を被膜面にスプレーする、被膜面を現像液中に浸漬する、あるいは浸漬しながら超音波をかける、基板を回転させながら現像液を被膜面にスプレーす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といった、現像時の条件は、未露光部が除去される条件であればよく、微細なパターンを加工するためや、パターン間の残渣を除去するために、未露光部が除去されてからもさらに現像を行うことが好ましい。

[0074] パターンの現像後は水にてリンス処理をしてもよい。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。

[0075] 現像時のパターンの解像度が向上するなど、現像条件の許容幅が増大する場合には、現像前にベーク処理をする工程を取り入れても差し支えない。この温度としては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。

[0076] パターンの現像後、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。また、加熱処理によって得られる硬化膜は耐熱性に

優れていることが重要である。ここで言う耐熱性とは、熱重量測定装置により熱重量減少を測定し、測定開始時重量に対し、重量減少が5%となった時の温度のことであり、硬化膜の耐熱性が300℃以上であることが好ましく、330℃以上であることがより好ましく、350℃以上であることがさらに好ましい。

[0077] 本発明の硬化物の形態は特に限定されず、膜状、棒状、球状、ペレット状など、用途に合わせて選択することができるが、特に膜状であることが好ましい。ここでいう膜状とは、フィルム、シート、板なども含まれる。もちろん、導通のためのビアホール形成、インピーダンスや静電容量あるいは内部応力の調整、または、放熱機能付与など、用途にあわせたパターン形成を行うこともできる。

[0078] 硬化膜の膜厚は、任意に設定することができるが、0.5 μm以上150 μm以下であることが好ましい。

[0079] また本発明の第1の接着剤パターン付積層基板の製造方法は、本発明の接着剤パターン付基板の製造方法により接着剤パターン付基板を作製し、得られた接着剤パターン付基板の接着剤パターン側の面に第二の基板を貼り合わせ、加熱により前記接着剤パターンを硬化させることを特徴とする。また本発明の第2の接着剤パターン付積層基板の製造方法は、本発明の接着剤パターン付基板の製造方法により接着剤パターン付基板を作製し、得られた接着剤パターン付基板の前記接着剤パターンを加熱により硬化させ、次に硬化した接着剤パターン付基板の接着剤パターン側の面に第二の基板を加熱圧着させることを特徴とする。硬化の条件としては、上記の硬化膜の製造方法と同様である。

[0080] 本発明の感光性接着剤シートおよびそれらから得られる硬化膜の用途は特に限定されないが、例えば、実装基板やウェハレベルパッケージなどの半導体を用いるシステム用の基板やパッケージに内蔵する表面保護膜、層間絶縁膜、回路基板の配線保護絶縁膜などのレジスト、多種の電子部品、装置への適用が可能である。また、その優れた耐熱性から、特に永久レジスト、すな

わち、パターン形成された層間絶縁膜として好ましく用いられる。

[0081] 本発明の感光性接着剤組成物、感光性接着剤シートおよびそれらから得られる硬化物、絶縁膜の用途は特に限定されないが、例えば、CCDやCMOSに代表されるイメージセンサーや、半導体微細加工技術を利用して機械的要素と電子回路要素を集積したMEMS技術を適用したジャイロセンサーや車載用レーダー、また、携帯機器に用いられるノイズフィルターなどの微細電子部品、装置への適用が可能である。また、その優れた耐熱性から、特に永久レジスト、すなわち、パターン形成された層間絶縁膜として好ましく用いられる。

### 実施例

[0082] 以下に実施例及び比較例を示して具体的に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではないことはもとよりである。

[0083] 各実施例および比較例で用いた(A)アルカリ可溶性ポリイミド樹脂溶液は以下の方法により合成した。

#### アルカリ可溶性ポリイミド樹脂溶液

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36.26g(0.099モル)、3-アミノフェノール3.93g(0.036モル)をγ-ブチロラクトン(以下、GBLとする。)163.39gに溶解させ、70℃で60分攪拌した。ここに、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン2.24g(0.009モル)、ポリプロピレングリコールジアミン24.00g(0.054モル)、GBL20.00gを加え15分攪拌した。ここにビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物55.84g(0.180モル)を加え、15分間攪拌後、220℃で5時間攪拌してアルカリ可溶性ポリイミド樹脂溶液(固形分濃度40質量%)を得た。得られた樹脂のイミド化率は95%であった。

[0084] 実施例、比較例で用いた(A)アルカリ可溶性ポリイミド樹脂溶液以外の各材料は以下のとおりである。

(B) 一般式(1)で表される水酸基含有(メタ)アクリルアミド

・HEAA(商品名、KJケミカルズ(株)製、ヒドロキシエチルアクリルアミド)

(C) (メタ)アクリレート化合物

・DPE-6A(商品名、共栄社化学(株)製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)

・ATM-4P(商品名、新中村化学(株)製、プロピレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート)

・GMA(商品名、日油(株)製、グリシジルメタクリレート)

(D) 光重合開始剤

・NCI-831(商品名、(株)ADEKA製)

[0085] (E) 熱硬化性樹脂

・YL-980(商品名、三菱化学(株)製、4,4'-イソプロピリデンジフェノールと1-クロロ-2,3-エポキシプロパンの重縮合物)

・アデカレジンEP-4000L((株)ADEKA製、ビスフェノールA-プロピレングリコール型エポキシ樹脂)

・HMOM-TPHAP(商品名、本州化学工業(株)製、(1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンとホルムアルデヒドの反応物)とメタノールの反応物)

[0086] (F) 平均粒子径が1nm~100nmである無機フィラー

・平均粒子径10nmのSiO<sub>2</sub>(商品名:YA010C-MFF、(株)アドマテックス 平均粒子径10nm)

・平均粒子径50nmのSiO<sub>2</sub>(商品名:YA050C-LHD、(株)アドマテックス 平均粒子径50nm)

・平均粒子径100nmのSiO<sub>2</sub>(商品名:YA100-LJD、(株)アドマテックス 平均粒子径100nm)

・平均粒子径30nmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ALMIBK-H73、CIKナノテック(株) 平均粒子径30nm)

## [0087] 重合禁止剤

・ QS-30 (商品名、川崎化成工業 (株) 製、4-メトキシ-1-ナフトール)

シランカップリング剤

・ KBM-403 (商品名、信越化学工業 (株) 製、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)

・ KBM-1003 (商品名、信越化学工業 (株) 製、ビニルトリメトキシシラン)

その他

・ N-メチロールアクリルアミド (東京化成工業 (株) 製)

## [0088] &lt;実施例 1 &gt;

(A) アルカリ可溶性ポリイミド樹脂溶液 : 20 g (固形分として 8 g)、(B) 水酸基含有 (メタ) アクリルアミド HEAA : 1.0 g、(C) (メタ) アクリレート化合物として、TMP-A : 8 g、ATM-4P : 2.5 g、GMA : 2.5 g、(D) 光重合開始剤 NCI-831 : 0.7 g、(E) 熱硬化性樹脂として、YL-980 : 8 g、EP-4000L : 2 g、重合禁止剤 QS-30 : 0.08 g、シランカップリング剤 KBM-403 : 0.26 g を添加し、120 分間室温にて攪拌し調合液を調製した。

## [0089] &lt;実施例 2 ~ 12 &gt;、&lt;比較例 1 ~ 8 &gt;

<実施例 1 >と同様な方法で、表 1 に示す各材料および混合比で<実施例 2 ~ 12 >、<比較例 1 ~ 8 >の調合液を調製した。

## [0090] &lt;調合液の状態評価 &gt;

調合液を調製してから室温下 15 時間静置したのち、無機フィラー凝集物の有無を目視にて、以下の 1 ~ 4 の 4 段階で評価した。評点が大きいほど無機フィラーの分散状態が優れることを意味する。

4 : 沈殿物およびゲル状の凝集物が全く見られず、粘度変化のなかったもの

3 : 調製直後と比較すると粘度の上昇が見られるものの、凝集物が見られな

かったもの

2：無機フィラーが沈降し分離したもの

1：無機フィラーが凝集し調合液が濁ったものまたはゲル化して流動性が失われたもの

[0091] <感光性接着剤シートの作製>

<実施例1～12>、<比較例1～8>で調製した調合液のうち、調合液の状態評価が1であったもの（無機フィラーが凝集したもの）以外について、粒子径 $2\mu\text{m}$ のフィルターを用いて加圧濾過し、感光性接着剤組成物を得た。得られた感光性接着剤組成物を、コンマロールコーターを用いて、厚さ $50\mu\text{m}$ のPETフィルム（支持体）上に塗布し、 $80^\circ\text{C}$ で7分間乾燥を行った後、保護フィルムとして、厚さ $50\mu\text{m}$ のPPフィルムをラミネートし、厚みが $30\mu\text{m}$ の感光性接着剤シートを得た。

[0092] <感光性接着剤シートの評価>

次に、<実施例1～12>および<比較例1、2、4、7>で得られたそれぞれの感光性接着剤シートを用いて、4インチシリコンウエハ上に、以下の方法でパターンを形成し、残像後の剥離状態、残膜率、解像度および1週間後の接着性を評価し、評価結果を表1、2にまとめた。

[0093] <パターン形成方法>

作製した感光性接着剤シート上の保護フィルムを剥離し、該剥離面を、シリコンウエハ上に、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 $70^\circ\text{C}$ 、ロール温度 $70^\circ\text{C}$ 、真空度 $150\text{Pa}$ 、貼付速度 $5\text{mm}/\text{秒}$ 、貼付圧力 $0.1\text{MPa}$ の条件でラミネートした。次に支持体を剥離し、剥離したウエハ上の感光性接着剤シートへ露光装置に $L/S=500/500$ 、 $200/200$ 、 $100/100$ 、 $50/50$ 、 $45/45$ 、 $40/40$ 、 $35/35$ 、 $30/30$ 、 $25/25$ 、 $20/20\mu\text{m}$ のパターンを有するマスクをセットし、マスクと感光性接着剤シート表面が接触する条件下で、超高圧水銀灯のL39フィルター透過光を、露光量 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$ （h線換算）で露光を行った。露光後、 $120^\circ\text{C}$ のホット

プレートで5分間加熱した。次に、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、240秒間のシャワー現像により、未露光部を除去し、水にてリンス処理を60秒間行った。その後、スピン乾燥を行い、パターンを得た。

[0094] <解像度の評価>

上記のパターン形成方法で得られた各パターン基板を、光学顕微鏡（（株）ニコン製、ECLIPSE L300）を用いて倍率100倍で観察し、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。L/S=500/500でもツマってしまうものについては×とした。

[0095] <残像後の剥離状態>

残像後の剥離状態を目視にて、以下の1～3の3段階で評価した。評点が大きいほど残像時の基板密着性が高く、現像後の剥離状態が優れることを意味する。

3：シリコンウェハ上に残っているパターンが95%以上。

2：シリコンウェハ上に残っているパターンが50%以上95%未満。

1：シリコンウェハ上に残っているパターンが50%未満。

[0096] <残膜率>

上記のパターン形成方法で得られた各パターンの残膜率を以下の式によって算出した。

$$\text{残膜率 (\%)} = \text{パターン形成後の膜厚} \div \text{感光性接着剤シートの膜厚} \times 100$$

パターン形成後の膜厚は、パターンを横切るようにシリコンウェハを割り、顕微鏡での断面観察から測定した。残膜率は以下の1～4の4段階で評価した。評点が大きいほど残膜率が高く、優れることを意味する。

4：残膜率が90%以上

3：残膜率が70%以上90%未満

2：残膜率が50%以上70%未満

1 : 残膜率が50%未満

[0097] <1週間後の接着性>

ウエハ上にパターンを形成し室温にて1週間静置後、ウエハ上のパターンとガラス基板を接触させ100℃、0.4MPaにて1分間加熱プレスをした。プレス後の基板を縦置きにし、1週間後の接着性を以下の1, 3の2段階で評価した。評点が大きいほど1週間後の接着性が優れ、保存安定性に優れたパターンを形成できることを意味する。

3 : ガラス基板が落下せず、接着が確認できた。

1 : ガラス基板が落下し、接着が確認できなかった。

[0098]

[表1]

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
組成比	(A) アルカリ可溶性ポリイミド樹脂溶液 (濃度40wt%)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	(B) 一般式(1)で表される水酸基含有(メタ)アクリルアミド	1	4	8	8	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	(C) (メタ)アクリレート化合物	8	8	8	8						
	(D) 光重合開始剤	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	(E) 熱硬化性樹脂	2	2	2	2						
	(F) 平均粒子径が1nm~100nmである無機フィラー										
	重合禁止剤	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	シランカップリング剤	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
	感光性接着剤組成物の総質量に対する(B)成分の割合(質量%)	3.0	11.1	20.0	20.0	11.1	9.5	6.1	3.7	6.1	6.1
	(F) フィラーの質量100質量部に対する(B)水酸基含有(メタ)アクリルアミドの割合(質量部)	-	-	-	-	-	70	14	5.8	14	14
	無機フィラーを除く感光性接着剤組成物100質量部に対する(F)無機フィラーの量(質量部)	-	-	-	-	-	15.7	76.2	177.5	76.2	76.2
	調合液の状態評価(無機フィラーの凝集物の有無)						4	4	3	4	4
	現像後の剥離状態	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	残膜率	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4
	解像度 (L/S (μm/μm))	40/40	35/35	30/30	30/30	25/25	35/35	50/50	100/100	50/50	200/200
1週間後の接着性	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	

[0099]

[表2]

	実施例				比較例							
	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8		
(A) アルカリ可溶性ポリイミド樹脂溶液 (濃度 40wt%)	20	35	20	20	20	20	20	20	20	20		
(B) 一般式(1)で表される水酸基含有(メタ)アクリルアミド	3.5	4							8	3.5		
一般式(1)で表されない水酸基含有(メタ)アクリルアミド												
(C) (メタ)アクリレート化合物	5	2	8	5	5	5	5	6	8	5		
DPE-6A												
ATM-4P	3.5	14	6.5	3.5	3.5	3.5	3.5	4.5	2.5	3.5		
GMA	2.5		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	4	2.5	2.5		
(D) 光重合開始剤	0.7	1.5	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7		
YL-980	8		8	8	8	8	8	8	8	8		
EP-4000L			2	2				2	2	1		
(E) 熱硬化性樹脂		5										
HMCMA-TPHAP		25			5		25	60		25		
10nm SiO <sub>2</sub>												
50nm SiO <sub>2</sub>												
100nm SiO <sub>2</sub>												
30nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5											
重合禁止剤	0.08	0.15	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08		
QS-30	0.26	0.26	0.26		0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26		
KBM-403	0.26	0.26			0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26		
KBM-1003												
KBM-573				0.26								
感光性接着剤組成物の総質量に対する (B) 成分の割合 (質量%)	9.5	6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
(F) フィラーの質量100質量部に対する (D) 水酸基含有(メタ)アクリルアミドの割合 (質量部)	70	70	-	-	0	0	0	0	-	0		
無機フィラーを除く感光性接着剤組成物100質量部に対する (F) 無機フィラーの量 (質量部)	15.7	59.3	-	-	17.7	88.3	82.5	167.6	-	76.2		
調合液の状態評価 (無機フィラーの凝集物の有無)	4	4	-	-	1	2	1	1	-	1		
現像後の剥離状態	3	3	1	3	-	3	-	-	1	-		
残膜率	4	4	-	4	-	3	-	-	-	-		
解像度 (L/S (μm/μm))	500/500	40/40	-	200/200	-	1	-	-	-	-		
1週間後の接着性	3	3	-	1	-	1	-	-	-	-		

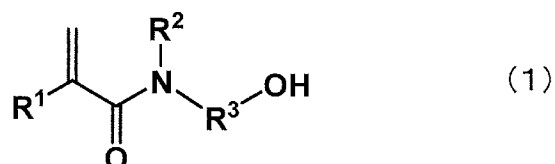
[0100] <比較結果>

表 1, 2 に示されるように上記<実施例 1 ~ 12>は、<比較例 1, 7>の比較例品に比べて、現像後の剥離状態が優れていること、<比較例 2, 4>の比較例品に比べて、1週間後の接着性に優れていることがわかる。また、無機フィラーを含有する<実施例 6 ~ 12>は、比較例<3 ~ 6, 8>と比べて、無機フィラーの分散が良好な調合液を得られていることがわかる。

## 請求の範囲

[請求項1] (A) アルカリ可溶性ポリイミド、(B) 下記一般式(1)で表される水酸基含有(メタ)アクリルアミド、(C) (メタ)アクリレート化合物、(D) 光重合開始剤および(E) 熱硬化性樹脂を含有する感光性接着剤組成物。

[化1]

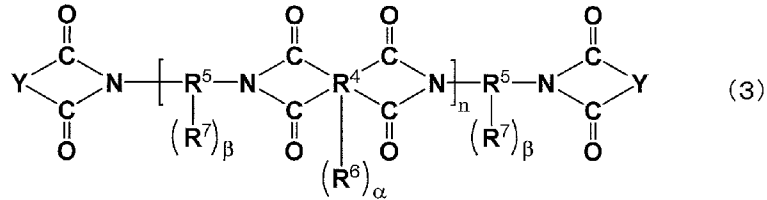
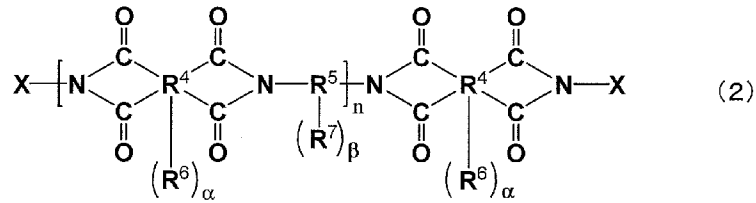


(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表し、R<sup>3</sup>は炭素数2~4のアルキレン基を表す。)

[請求項2] 前記(A) アルカリ可溶性ポリイミドが、主鎖末端に、カルボキシ基、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有するポリイミドを含有する請求項1に記載の感光性接着剤組成物。

[請求項3] 前記(A) アルカリ可溶性ポリイミドが、下記一般式(2)または下記一般式(3)で表されるポリイミドを含有する請求項1または2に記載の感光性接着剤組成物。

[化2]



(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。また、R<sup>4</sup>は4～14価の有機基を表し、R<sup>5</sup>は2～12価の有機基を表し、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>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の整数を表し、nは3～200の整数を表す。)

[請求項4] さらに(F)平均粒子径が1nm～100nmである無機フィラーを含有する請求項1～3のいずれかに記載の感光性接着剤組成物。

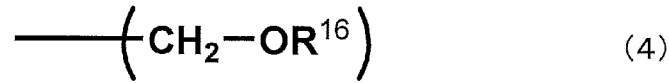
[請求項5] 前記(F)平均粒子径が1nm～100nmである無機フィラーが、金属酸化物である請求項4に記載の感光性接着剤組成物。

[請求項6] 前記(F)平均粒子径が1nm～100nmである無機フィラーが、酸化ケイ素、酸化チタンまたはチタン酸バリウムである請求項4または5に記載の感光性接着剤組成物。

[請求項7] 前記(E)熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、下記一般式(4)で表される基を有する化合物またはベンゾオキサジン化合物である請求項

1～6のいずれかに記載の感光性接着剤組成物。

[化3]



(式中、R<sup>16</sup>は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数4～20の脂環式炭化水素基またはR<sup>17</sup>CO基を表す。また、R<sup>17</sup>は炭素数1～20のアルキル基を表す。)

- [請求項8] 前記(E)熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂である請求項1～7のいずれかに記載の感光性接着剤組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載の感光性接着剤組成物の硬化物。
- [請求項10] 請求項1～8のいずれかに記載の感光性接着剤組成物からなる感光性接着剤シート。
- [請求項11] 基板、請求項10に記載の感光性接着剤シートおよび支持体をこの順に有する積層基板。
- [請求項12] 基板上に請求項10に記載の感光性接着剤シートを積層し、感光性接着剤シートを露光して次に現像する接着剤パターン付基板の製造方法。
- [請求項13] 請求項12に記載の製造方法により接着剤パターン付基板を作製する工程、得られた接着剤パターン付基板の接着剤パターン側の面に第二の基板を貼り合わせ、加熱により前記接着剤パターンを硬化させる工程からなる接着剤パターン付積層基板の製造方法。
- [請求項14] 請求項12に記載の製造方法により接着剤パターン付基板を作製する工程、前記接着剤パターンを加熱により硬化させる工程、接着剤パターン付基板の接着剤パターン側の面に第二の基板を加熱圧着させる工程からなる接着剤パターン付積層基板の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/009092

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
G03F7/004(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C09J179/08(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/037(2006.01)i  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
G03F7/004, C08F2/44, C08G59/40, C09J4/02, C09J7/02, C09J11/06, C09J163/00, C09J179/08, G03F7/027, G03F7/037

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAplus/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/008330 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 January 2015 (22.01.2015), claims; examples; paragraph [0037] & US 2016/0160102 A1 claims; examples; paragraph [0052] & KR 10-2016-0032009 A	1-14
Y	JP 2012-144690 A (Nitto Denko Corp.), 02 August 2012 (02.08.2012), claims; examples & US 2013/0293949 A1 claims; examples & WO 2012/086465 A1 & TW 201231603 A & CN 103298897 A & KR 10-2013-0143090 A & TW 201634620 A	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 23 May 2017 (23.05.17)	Date of mailing of the international search report 06 June 2017 (06.06.17)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009092

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/005079 A1 (Toray Industries, Inc.), 12 January 2012 (12.01.2012), claims; examples & US 2013/0105998 A1 claims; examples & JP 5935323 B2 & EP 2592126 A1 & CN 102985505 A & KR 10-2013-0096644 A & TW 201202846 A	1-14
A	JP 06-342211 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 December 1994 (13.12.1994), claims; examples & US 6162580 A1 claims; examples & EP 718696 A2 & DE 69331471 T & KR 10-0127278 B	1-14
A	JP 2011-002694 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2015-113430 A (JSR Corp.), 22 June 2015 (22.06.2015), claims; examples (Family: none)	1-14
A	WO 2004/109403 A1 (Toray Industries, Inc.), 16 December 2004 (16.12.2004), claims; examples & US 2006/0159839 A1 claims; examples & EP 1630605 A1 & KR 10-2006-0020650 A & CN 1833204 A & TW 200502320 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C09J179/08(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/037(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/004, C08F2/44, C08G59/40, C09J4/02, C09J7/02, C09J11/06, C09J163/00, C09J179/08, G03F7/027, G03F7/037

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2015/008330 A1 (日立化成株式会社) 2015.01.22, 請求の範囲, 実施例, [0037] & US 2016/0160102 A1, Claims, Examples, [0052] & KR 10-2016-0032009 A	1-14
Y	JP 2012-144690 A (日東電工株式会社) 2012.08.02, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2013/0293949 A1, Claims, Examples & WO 2012/086465 A1 & TW 201231603 A & CN 103298897 A	1-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日  
23.05.2017

国際調査報告の発送日  
06.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 高橋 純平	2H	5706
電話番号 03-3581-1101 内線 3231		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& KR 10-2013-0143090 A & TW 201634620 A	
A	WO 2012/005079 A1 (東レ株式会社) 2012. 01. 12, 請求の範囲, 実施例 & US 2013/0105998 A1, Claims, Examples & JP 5935323 B2 & EP 2592126 A1 & CN 102985505 A & KR 10-2013-0096644 A & TW 201202846 A	1-14
A	JP 06-342211 A (旭化成工業株式会社) 1994. 12. 13, 特許請求の範囲, 実施例 & US 6162580 A1, Claims, Examples & EP 718696 A2 & DE 69331471 T & KR 10-0127278 B	1-14
A	JP 2011-002694 A (株式会社日本触媒) 2011. 01. 06, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2015-113430 A (J S R株式会社) 2015. 06. 22, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2004/109403 A1 (東レ株式会社) 2004. 12. 16, 請求の範囲, 実施例 & US 2006/0159839 A1, Claims, Examples & EP 1630605 A1 & KR 10-2006-0020650 A & CN 1833204 A & TW 200502320 A	1-14