



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0032009

(43) 공개일자 2016년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/037 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G03F 7/037 (2013.01)

C09J 7/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7034602

(22) 출원일자(국제) 2013년07월16일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2015년12월04일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/069303

(87) 국제공개번호 WO 2015/008330

국제공개일자 2015년01월22일

(71) 출원인

히타치가세이가부시끼가이샤

일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고

(72) 발명자

미네기시 도모노리

일본 이바라키켄 쓰쿠바시 와다이48 히타치가세이가부시끼가이샤내

미쓰쿠라 가즈유키

일본 이바라키켄 쓰쿠바시 와다이48 히타치가세이가부시끼가이샤내

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물, 필름상 접착제, 접착 시트, 접착제 패턴, 접착제층이 형성된 반도체 웨이퍼 및 반도체 장치

(57) 요약

본 발명은, (A) 말단기로서 페놀성 수산기를 가지는 알칼리 가용성 수지, (B) 방사선 중합성 화합물 및 (C) 광개시제를 함유하는 감광성 수지 조성물, 및 이것을 사용한 필름상(狀) 접착제, 접착 시트, 접착제 패턴, 접착제층이 형성된 반도체 웨이퍼 및 반도체 장치를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G03F 7/004 (2013.01)

G03F 7/027 (2013.01)

H01L 21/02304 (2013.01)

H01L 21/185 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 말단기로서 페놀성 수산기를 가지는 알칼리 가용성 수지;
 (B) 방사선 중합성 화합물; 및
 (C) 광 개시제
 를 함유하는 감광성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 알칼리 가용성 수지의 유리 전이 온도가 40℃~150℃인, 감광성 수지 조성물.

청구항 3

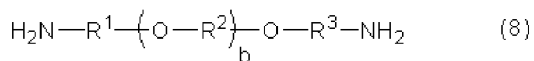
제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 알칼리 가용성 수지가 말단기 및 측쇄기로서 페놀성 수산기를 가지는 폴리에미드 수지인, 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 알칼리 가용성 수지가,
 테트라카르본산 이무수물;
 페놀성 수산기 함유 디아민을 디아민 전체의 10 몰%~80 몰% 함유하는 디아민; 및
 페놀성 수산기 함유 아민
 을 반응시켜 얻어지는 폴리에미드 수지인, 감광성 수지 조성물.

청구항 5

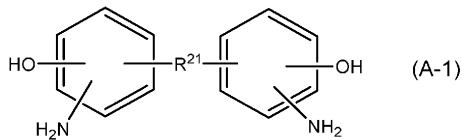
제4항에 있어서,
 상기 디아민이, 하기 일반식(8)으로 표시되는 지방족 에테르 디아민을 디아민 전체의 10 몰%~80 몰% 함유하는, 감광성 수지 조성물:



[상기 일반식(8) 중에서, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고, b는 2~80의 정수를 나타냄].

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서,
 상기 페놀성 수산기 함유 디아민이, 하기 일반식(A-1)으로 표시되는 페놀성 수산기 함유 디아민을 포함하는, 감광성 수지 조성물:



[상기 일반식(A-1) 중에서, R^{21} 은, 단결합 또는 2가의 유기기를 나타냄].

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리 가용성 수지가, 알칼리 가용성기로서 페놀성 수산기만을 가지는 폴리이미드 수지인, 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방사선 중합성 화합물이, 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트를 적어도 1종 함유하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

(D) 에폭시 수지를 더 함유하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 에폭시 수지가, 비스페놀 F형 에폭시 수지 및 비스페놀 A형 에폭시 수지 중 적어도 1종을 함유하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

(E) 에틸렌성 불포화기 및 에폭시기를 가지는 화합물을 더 함유하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

(F) 필러(filler)를 더 함유하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

(G) 경화촉진제를 더 함유하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

반도체칩끼리의 접속 및/또는 반도체칩과 반도체칩 탑재용 지지 부재와의 접속에 사용되는 접착제용의, 감광성 수지 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 필름상(狀)으로 형성하는 것에 의해 얻어지는, 필름상 접착제.

청구항 16

기재(基材); 및

상기 기재 상에 형성된 제15항에 기재된 필름상 접착제로 이루어지는 접착제층을 포함하는 접착 시트.

청구항 17

피착체 상에 적층된 제15항에 기재된 필름상 접착제로 이루어지는 접착제층을 노광하고, 노광 후의 상기 접착제층을 알칼리 현상액으로 현상 처리함으로써 얻어지는, 접착제 패턴.

청구항 18

반도체 웨이퍼; 및

상기 반도체 웨이퍼 상에 적층된 제15항에 기재된 필름상 접착제로 이루어지는 접착제층을 포함하는, 접착제층이 형성된 반도체 웨이퍼.

청구항 19

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 사용하여, 반도체칩끼리 접착된 구조, 및/또는 반도체칩과 반도체칩 탑재용 지지 부재가 접착된 구조를 가지는, 반도체 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 감광성 수지 조성물, 및 이것을 사용한 필름상(狀) 접착제, 접착 시트, 접착제 패턴, 접착제층이 형성된 반도체 웨이퍼 및 반도체 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 전자 부품의 고성능화 및 고기능화에 따라, 각종 형태를 가지는 반도체 패키지가 제안되어 있다. 반도체 패키지의 제조에는, 반도체칩과 반도체칩 탑재용 지지 부재를 접착하기 위해 접착제가 사용된다. 이 접착제에는, 통상, 접착성, 열압착성, 내열성, 내습성 등의 특성이 요구되고, 필름상으로 만들어 사용하는 경우에는 또한 접부성(貼付性)이 필요하다.

[0003] 반도체 패키지의 기능, 형태 및 조립 프로세스의 간략화의 방법에 따라서는, 전술한 특성에 더하여 패턴 형성이 가능한 감광성을 겸비하는 접착제가 필요한 경우가 있다. 감광성이란 광을 조사(照射)한 부분이 화학적으로 변화되고, 수용액 또는 유기용제에 불용화 또는 가용화되는 기능이다. 이 감광성을 가지는 감광성 접착제를 사용하면, 포토마스크를 통하여 노광 및 현상 처리를 행함으로써, 고정밀도의 접착제 패턴을 형성하는 것이 가능하게 되고, 형성된 접착제 패턴이 피착체에 대한 열압착성을 가지게 된다.

[0004] 감광성 접착제 조성물로서는, 종래, 포토레지스트, 폴리이미드 수지 전구체(前驅體)(폴리아미드산)를 베이스로 한 것(예를 들면, 특허 문헌 1, 2), 및 저Tg 폴리이미드 수지를 베이스로 한 것이 알려져 있다(특허 문헌 3). 또한, 작업 환경, 배수 처리 등의 관점에서, 알칼리 현상액에 의한 패턴 형성이 가능한 것이 주류를 이루고 있다.

[0005] 또한, 최근, 반도체 실장(實裝) 분야에 있어서, 플립 칩(flip chip) 실장 방식이 주목받고 있다. 플립 칩 실장 방식이란, 반도체칩끼리, 또는 반도체칩과 반도체칩 탑재용 지지 부재가, 복수의 도전성 범프를 통하여 접속되는 것이다. 플립 칩 실장 방식에서는, 각각의 접속 부재의 열팽창 계수 차이에 기초한 스트레스에 의해, 도전성 범프를 개재하는 기관과 반도체칩과의 접속 이상(異常)이 생기는 경우가 있다. 이에 따라, 상기 스트레스를 완화할 목적으로, 접속 부재 사이에 있어서, 수지를 충전함으로써 도전성 범프를 봉지(封止)하는 방식이 알려져 있다(예를 들면, 특허 문헌 4).

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2000-290501호 공보
(특허문헌 0002) 일본공개특허 평11-24257호 공보
(특허문헌 0003) 국제 공개 제07/004569호
(특허문헌 0004) 일본 특허 제3999840호 공보

발명의 내용

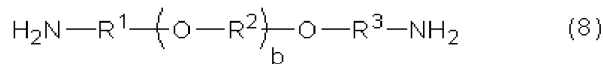
해결하려는 과제

- [0007] 반도체칩끼리의 접속, 또는 반도체칩과 반도체칩 탑재용 지지 부재와의 접속을 행하기 위한 재료에, 종래의 액상(液狀) 또는 필름상 접착제를 사용한 경우, 다음과 같은 문제가 있다. 예를 들면, 액상 접착제에서는, 최근의 박형화된 칩을 실장하는 경우에, 도포량이 지나치게 많으면, 본딩 시에 배어 나온 수지가 칩 측면으로 번져 올라와, 본딩 틀을 오염시킬 우려가 있다.
- [0008] 한편, 필름상 접착제에서는, 필름의 두께를 조정함으로써 최적 수지량을 부여하는 것을 용이하게 할 수 있는 반면, 가압착(假壓着) 공정으로 불리는 필름상 접착제를 기판에 접착하는 공정을 필요로 한다. 통상, 가압착 공정은, 접착 대상이 되는 칩 폭보다 큰 폭으로 슬릿된, 릴에 권취된 필름상 접착제를 준비하고, 칩 사이즈에 따라 기재(基材) 상의 필름상 접착제를 커팅하여, 수지가 반응하지 않는 정도의 온도에서 기판 상에 열압착한다. 그런데, 칩 탑재 위치에 필름을 양호한 정밀도로 공급하는 것은 곤란하며, 또한, 미소 칩 등에 대응한 가는 폭의 릴 가공은 곤란하다. 이에 따라, 일반적으로, 수율을 확보하기 위해서는, 가압착에서 접착 필름상 접착제를 칩 사이즈보다 크게 함으로써 대응하고 있다. 그러므로, 인접 부분과의 거리에 여유를 둘 필요가 있어, 고밀도화 실장에 대응하기 곤란한 문제가 있다.
- [0009] 상기 과제를 해결하기 위한 대책으로서, 웨이퍼 프로세스에서 접착제층을 형성하는 방법이 주목받고 있다. 웨이퍼 프로세스에 있어서 접착제층을 형성하기 위해서는, 종래의 감광 특성 및 접착성뿐만 아니라, 회로 유래의 단차에 기인하지 않는 평탄한 막형성성, 균일하며 고정밀도의 패턴 가공성, 또한 재배선 프로세스, 접속 단자 형성 프로세스, 다이싱(dicing) 프로세스 등으로의 적응성 등을 구비할 필요가 있다.
- [0100] 본 발명은, 전술한 바와 같은 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 필름상으로 형성하여 사용한 경우의 패턴 형성성, 필름 안정성 및 매립성이 우수하고, 또한 고온에서 접착했을 때 보이드(void)가 충분히 억제되는 감광성 수지 조성물, 및 이것을 사용한 필름상 접착제, 접착 시트, 접착제 패턴, 접착제층이 형성된 반도체 웨이퍼 및 반도체 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- ### 과제의 해결 수단
- [0011] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은, (A) 말단기로서 페놀성 수산기를 가지는 알칼리 가용성 수지, (B) 방사선 중합성 화합물 및 (C) 광 개시제를 함유하는 감광성 수지 조성물을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 의하면, 전술한 구성을 가지는 것에 의해, 미세하게 패터닝되어 피착체끼리를 접착한 경우라도, 경화 수지로 보호된 접속부의 고온 고습 하에서의 투습성을 충분히 낮게 할 수 있고, 또한 본 발명의 반도체 장치의 신뢰성 향상에 기여한다. 또한 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 전술한 구성을 가지는 것에 의해, 회로면을 가지는 반도체 웨이퍼의 회로면 상에 막이 형성되고, 노광 및 현상에 의해 패터닝된 후에, 회로면을 가지는 반도체칩 탑재용 지지 부재, 반도체칩 또는 반도체 웨이퍼로 이루어지는 피착체에 대한 열압착성을 가진다.
- [0013] 내(耐)리플로우(reflow)성 등의 접속 신뢰성을 더욱 향상시키는 관점에서, 상기 알칼리 가용성 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 40℃~150℃인 것이 바람직하고, 50℃~120℃인 것이 보다 바람직하며, 60℃~100℃인 것이 더욱 바람직하다. 알칼리 가용성 수지의 Tg를 전술한 범위로 함으로써, 감광성 수지 조성물을 필름상으로 형성하여 얻어지는 필름상 접착제를 피착체에 접합시킬 때의 충분한 열압착성을 확보할 수 있어, 접속 신뢰성을 더욱 향상시킬 수도 있다.

[0014] 또한, 고온 접착성 및 패턴 형성성의 관점에서, 상기 알칼리 가용성 수지는, 말단기 및 측쇄기로서 페놀성 수산기를 가지는 폴리이미드 수지인 것이 바람직하고, 알칼리 가용성기로서 페놀성 수산기만을 가지는 폴리이미드 수지인 것이 더욱 바람직하다.

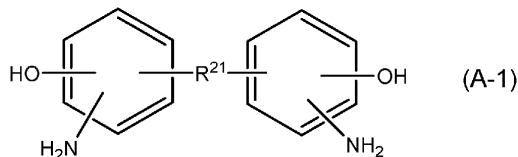
[0015] 또한, 열압착성, 고온 접착성, 패턴 형성성 및 저투습성의 관점에서, 상기 (A) 알칼리 가용성 수지가, 테트라카르본산 이무수물과, 페놀성 수산기 함유 디아민을 디아민 전체의 10 몰%~80 몰% 함유하는 디아민과, 페놀성 수산기 함유 아민을 반응시켜 얻어지는 폴리이미드 수지인 것이 바람직하다.

[0016] 또한, 열압착성, 고온 접착성, 패턴 형성성 및 저투습성의 관점에서, 상기 디아민이, 하기 일반식(8)으로 표시되는 지방족 에테르디아민을 디아민 전체의 10 몰%~80 몰% 함유하는 것이 바람직하다. 식중, $R^1 \sim R^3$ 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고, b는 2~80의 정수를 나타낸다.



[0017]

[0018] 또한, 열압착성, 고온 접착성, 패턴 형성성 및 저투습성의 관점에서, 상기 페놀성 수산기 함유 디아민이, 하기 일반식(A-1)으로 표시되는 페놀성 수산기 함유 디아민을 포함하는 것이 바람직하다. 식중, R^{21} 은, 단결합 또는 2가의 유기기를 나타낸다.



[0019]

[0020] 또한, 고온 접착성의 관점에서, 상기 (B) 방사선 중합성 화합물이, 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트를 적어도 1종 함유하는 것이 바람직하다. 이로써, 노광 후, 더욱 가열 경화된 후의 저장 탄성율을 상승시킬 수 있고, 그 결과, 저투습성을 향상시킬 수 있다.

[0021] 또한, (A) 성분, (B) 성분 및 (C) 성분을 함유하는 상기 감광성 수지 조성물은, 열압착성, 고온 접착성, 내습 신뢰성의 관점에서, (D) 에폭시 수지를 더 함유하는 것이 바람직하고, 열압착성, 고온 접착성, 내습 신뢰성의 관점에서, (E) 에틸렌성 불포화기 및 에폭시기를 가지는 화합물을 더 함유하는 것이 바람직하다. 특히, 감광성 수지 조성물이 (E) 에틸렌성 불포화기 및 에폭시기를 가지는 화합물을 포함하는 것에 의해, 열압착성을 향상시킬 수 있고, 그 결과, 저투습성을 향상시킬 수 있다.

[0022] 상기 에폭시 수지는, 고온 접착성, 패턴 형성성, 내습 신뢰성의 관점에서, 비스페놀 F형 에폭시 수지 및 비스페놀 A형 에폭시 수지 중 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다.

[0023] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 필름 형성성, 고온 접착성 및 저투습성의 관점에서, (F) 필러(filler)를 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 고온 접착성, 고내열성 및 내습 신뢰성의 관점에서, (G) 경화촉진제를 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0025] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 반도체칩끼리의 접속 및/또는 반도체칩과 반도체칩 탑재용 지지 부재와의 접속에 사용되는 접착제로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0026] 본 발명은 또한, 상기 감광성 수지 조성물을 필름상으로 형성하는 것에 의해 얻어지는 필름상 접착제를 제공한다.

[0027] 본 발명은 또한, 기재와 상기 기재 상에 형성된 상기 필름상 접착제로 이루어지는 접착제층을 구비하는 접착 시트를 제공한다.

[0028] 본 발명은 또한, 피착체 상에 적층된 상기 필름상 접착제로 이루어지는 접착제층을 노광하고, 노광 후의 접착제층을 알칼리 현상액으로 현상 처리함으로써 얻어지는 접착제 패턴을 제공한다.

[0029] 본 발명은 또한, 반도체 웨이퍼와, 상기 반도체 웨이퍼 상에 적층된 상기 필름상 접착제로 이루어지는 접착제층을 구비하는 접착제층이 형성된 반도체 웨이퍼를 제공한다.

[0030] 본 발명은 또한, 상기 감광성 수지 조성물을 사용하여, 반도체칩끼리가 접착된 구조, 및/또는 반도체칩과 반도체칩 탑재용 지지 부재가 접착된 구조를 가지는 반도체 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 의하면, 필름상으로 형성하여 사용한 경우의 패턴 형성성, 필름 안정성 및 매립성이 우수하고, 또한 고온에서 접착했을 때 보이드가 충분히 억제되는 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 감광성 수지 조성물이 사용된 필름상 접착제, 접착 시트, 접착제 패턴, 접착제층이 형성된 반도체 웨이퍼 및 반도체 장치를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 막 형성한 회로면은, 패턴닝에 의해, 접속 단자부의 크기 및 단자의 높이에 관계없이, 임의로 단자부를 노출시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 필름상 접착제의 일 실시형태를 나타낸 단면도이다.
 도 2는 본 발명의 접착 시트의 일 실시형태를 나타낸 단면도이다.
 도 3은 본 발명의 접착 시트의 일 실시형태를 나타낸 단면도이다.
 도 4는 본 발명의 접착제층이 형성된 반도체 웨이퍼의 일 실시형태를 나타낸 상면도이다.
 도 5는 도 4의 IV-IV선에 따른 단면도이다.
 도 6은 본 발명의 반도체 장치의 일 실시형태를 나타낸 단면도이다.
 도 7은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법의 일 실시형태를 나타낸 단면도이다.
 도 8은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법의 일 실시형태를 나타낸 단면도이다.
 도 9는 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법의 일 실시형태를 나타낸 단면도이다.
 도 10은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법의 일 실시형태를 나타낸 단면도이다.
 도 11은 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법의 일 실시형태를 나타낸 단면도이다.
 도 12는 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법의 일 실시형태를 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 필요에 따라 도면을 참조하면서, 본 발명을 실시하기 위한 형태에 대하여 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 그리고, 도면 중, 동일 요소에는 동일 부호를 부여하고, 중복되는 설명은 생략한다. 또한, 상하 좌우 등의 위치 관계는, 특별히 언급하지 않는 이상 도면에 나타낸 위치 관계에 기초한 것으로 하고, 도면의 치수 비율은 도시한 비율로 한정되는 것은 아니다. 또한 본 명세서에 있어서 「~」은, 그 전후에 기재되는 수치를 각각 최소값 및 최대값으로서 포함하는 범위를 나타낸 것으로 한다. 또한 본 명세서에 있어서, 「(메타)아크릴레이트」란, 「아크릴레이트」 및 그에 대응하는 「메타아크릴레이트」를 의미한다. 「(메타)아크릴산」 등의 다른 유사한 표시에서도 마찬가지이다.

[0034] 본 명세서에 있어서, 감광성 수지 조성물의 「칩부성」이란, 감광성 수지 조성물을 필름상으로 형성하는 것에 의해 얻어지는 필름상 접착제로 한 경우의 칩부성을 의미한다. 감광성 수지 조성물의 「고온 접착성」이란, 감광성 수지 조성물을 경화물로 한 경우의, 가열하에서의 접착성을 의미한다. 감광성 수지 조성물의 「패턴 형성성」이란, 피착체 상에 형성된 상기 필름상 접착제로 이루어지는 접착제층을, 포토마스크를 통하여 노광하고 알칼리 현상액에 의해 현상했을 때 얻어지는 접착제 패턴의 정밀도를 의미한다. 감광성 수지 조성물의 「열압착성」이란, 상기 접착제 패턴을 가열하에서 지지 부재 등에 압착(壓着)(열압착)했을 때의 접착 정도를 의미한다. 감광성 수지 조성물의 「내열성」이란, 상기 접착제 패턴을 지지 부재 등에 열압착하고, 경화시킨 후, 고온 하에 두었을 때의 내 박리성(剝離性)을 의미한다. 「내리플로우성」이란, 상기 감광성 접착제의 액자형 패턴을 지지 부재 등에 열압착하고, 경화시키고, 고온 고습 조건 하에서 소정 시간 정지(靜置)하고, 리플로우(reflow) 가열을 행한 후의 내 박리성을 의미한다.

[0035] (감광성 수지 조성물)

[0036] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (A) 말단기로서 폐놀성 수산기를 가지는 알칼리 가용성 수지(이하, 간단

히 (A) 성분으로 칭하는 경우가 있음), (B) 방사선 중합성 화합물(이하, 간단히 (B) 성분으로 칭하는 경우가 있음) 및 (C) 광 개시제(이하, 간단히 (C) 성분으로 칭하는 경우가 있음)를 함유한다.

[0037] <(A) 성분>

[0038] (A) 성분의 Tg는 150℃ 이하인 것이 바람직하고, 120℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 100℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이 Tg가 150℃ 이하이면, 감광성 수지 조성물을 필름상으로 한 필름상 접착제를 피착체에 저온으로 접합시킬 수 있어 반도체 웨이퍼의 휨의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 패턴 형성 후의 상기 접착제의 용융 점도를 저하시켜, 열압착성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0039] 또한, 필름상 접착제의 웨이퍼 이면(裏面)으로의 첩부 온도는, 20℃~150℃인 것이 바람직하고, 40℃~100℃인 것이 더욱 바람직하다. 전술한 범위 내에서는, 반도체 웨이퍼의 휨이 억제되는 경향이 있다. 상기 온도에서의 첩부를 가능하게 하기 위해서는, (A) 성분의 Tg를 150℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 Tg의 하한은 40℃ 이상인 것이 바람직하고, 60℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 70℃ 이상인 것이 가장 바람직하다. 상기 Tg가 40℃ 미만인 경우, 노광, 및 가열 경화 후의 탄성율을 향상시키기 위하여, 다른 경화 성분을 다량으로 배합할 필요가 있고, 취급성, 보존 안정성, 패턴 형성성, 열압착성, 내열성 및 저응력성을 저하시키는 경향이 있다.

[0040] 여기서, (A) 성분의 「Tg」란, (A) 성분을 필름화한 것에 대하여, 점탄성 아날라이저(레오메트릭스사 제조, 상품명: RSA-2)를 사용하여, 승온(昇溫) 속도 5℃/min, 주파수 1 Hz, 측정 온도 -150℃~300℃의 조건 하에서 측정했을 때의 tan δ 피크 온도이다.

[0041] (A) 성분의 중량 평균 분자량은, 5,000~500,000의 범위 내로 제어되는 것이 바람직하고, 10,000~300,000의 범위 내로 제어되는 것이 보다 바람직하고, 10,000~100,000의 범위 내로 제어되는 것이 더욱 바람직하다. 중량 평균 분자량이 전술한 범위 내에 있으면, 감광성 수지 조성물을 시트형 또는 필름상으로 했을 때의 강도, 가요성 및 택성(tackiness)이 양호하게 된다. 또한, 열 유동성이 양호하게 되므로, 기판 표면의 배선 단차(요철)에 대한 양호한 매립성을 확보하는 것이 가능하게 된다. 상기 중량 평균 분자량이 5,000 이상이면, 필름 형성성을 더욱 향상시킬 수 있다. 한편, 상기 중량 평균 분자량이 500,000 이하이면, 열 유동성 및 상기 매립성을 향상시키고, 또한, 패턴을 형성할 때의 감광성 수지 조성물의 알칼리 현상액에 대한 용해성을 더욱 향상시킬 수 있다. 여기서, 「중량 평균 분자량」이란, 고속 액체 크로마토그래피(시마즈 제작소사 제조, 상품명: C-R4A)를 사용하여, 폴리스티렌 환산으로 측정했을 때의 중량 평균 분자량을 의미한다.

[0042] (A) 성분의 Tg 및 중량 평균 분자량을 전술한 범위 내로 함으로써, 웨이퍼로의 첩부 온도를 낮게 억제할 수 있다. 또한, 반도체칩을 반도체칩 탑재용 지지 부재에 접착 고정시킬 때의 가열 온도(열압착 온도)도 낮게 할 수 있고, 반도체칩의 휨의 증대를 억제하면서, 고온 접착성을 부여할 수 있다. 또한, 첩부성, 열압착성 및 현상성을 유효하게 부여할 수 있다.

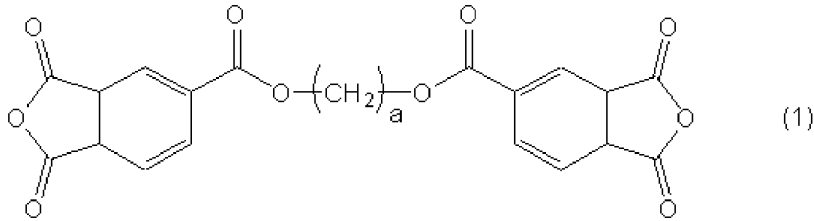
[0043] (A) 성분은, 말단기로서 페놀성 수산기를 가지는 것이면 되지만, 측쇄기도 알칼리 가용성기를 가지는 것이 바람직하다. 알칼리 가용성기로서는, 에틸렌글리콜기, 카복실기, 수산기, 술폰기, 페놀성 수산기를 예로 들 수 있으며, 이들 중에서도 페놀성 수산기가 바람직하다. 또한 (A) 성분에서의 알칼리 가용성기가 페놀성 수산기만인 것이 더욱 바람직하다.

[0044] (A) 성분으로서, 예를 들면, 폴리에스테르 수지, 폴리에테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리우레탄이미드 수지, 폴리우레탄아미드이미드 수지, 실록산폴리아미드 수지 및 폴리에스테르이미드 수지, 및 이들의 공중합체 및 이들의 전구체(폴리아미드산 등) 외에, 폴리벤조옥사졸 수지, 페녹시 수지, 폴리술폰 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리페닐렌술폰 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르케톤 수지, 중량 평균 분자량이 10,000~1,000,000인 (메타)아크릴 공중합체, 노볼락 수지 및 페놀 수지가 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0045] 이들 중에서도, 고온 접착성, 내열성 및 필름 형성성의 관점에서, (A) 성분은 폴리아미드 수지인 것이 바람직하다. 폴리아미드 수지는, 예를 들면, 테트라카르본산 이무수물과 디아민과 페놀성 수산기 함유 (단관능) 아민을 공지의 방법으로 축합 반응시켜 얻을 수 있다.

[0046] 상기 축합 반응에서의, 테트라카르본산 이무수물과 디아민과의 혼합 몰비는, 테트라카르본산 이무수물의 합계 1.0 mol에 대하여, 디아민의 합계가 0.5 mol~0.98 mol인 것이 바람직하고, 0.6 mol~0.95 mol인 것이 더욱 바람직하다.

- [0047] 상기 축합 반응에서의, 테트라카르본산 이무수물과 페놀성 수산기 함유 아민과의 혼합 물비는, 테트라카르본산 이무수물의 합계 1.0 mol에 대하여, 페놀성 수산기 함유 아민의 합계가 0.04 mol~1.0 mol인 것이 바람직하고, 0.1 mol~0.8 mol인 것이 더욱 바람직하다.
- [0048] 그리고, 테트라카르본산 이무수물, 디아민 및 페놀성 수산기 함유 아민의 첨가 순서는 임의로 할 수도 있다.
- [0049] 상기 축합 반응에 있어서는, 테트라카르본산 이무수물을, 디아민보다 과잉으로 사용하는 것이 바람직하다. 이로써, 테트라카르본산 이무수물 유래의 잔기를 말단에 가지는 올리고머가 증가하고, 이 테트라카르본산 이무수물 유래의 잔기가 후술하는 페놀성 수산기 함유 아민의 아미노기와 반응함으로써, 말단기로서 페놀성 수산기가 도입된다.
- [0050] 또한, 상기 축합 반응에서의 반응 온도는 80℃ 이하가 바람직하고, 0℃~60℃가 더욱 바람직하다. 반응이 진행됨에 따라 반응액의 점도가 서서히 상승하고, 폴리이미드 수지의 전구체인 폴리이미드산이 생성된다. 그리고, 수지 조성물의 다양한 특성의 저하를 억제하기 위하여, 전술한 테트라카르본산 이무수물은, 무수 아세트으로 재결정 정제 처리한 것이 바람직하다.
- [0051] 본 실시형태에서의 폴리이미드 수지란, 이미드기를 가지는 수지를 의미한다. 구체적으로는, 폴리이미드 수지, 폴리이미드이미드 수지, 폴리우레탄이미드 수지, 폴리에테리이미드 수지, 폴리우레탄이미드이미드 수지, 실록산 폴리이미드 수지, 폴리에스테리이미드 수지 등을 예로 들 수 있지만, 특별히 이들로 한정되지 않는다.
- [0052] 폴리이미드 수지는, 상기 축합 반응물(폴리이미드산)을 탈수 폐환시켜 얻을 수 있다. 탈수 폐환은, 가열 처리하는 열폐환법, 탈수제를 사용하는 화학 폐환법 등에 의해 행할 수 있다.
- [0053] 폴리이미드 수지의 원료로서 사용되는 테트라카르본산 이무수물로서는 특별히 제한은 없으며, 예를 들면, 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르본산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르본산 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 벤젠-1,2,3,4-테트라카르본산 이무수물, 3,4,3',4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 2,3,2',3'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 3,3,3',4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르본산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르본산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르본산 이무수물, 1,2,4,5-나프탈렌테트라카르본산 이무수물, 2,6-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르본산 이무수물, 2,7-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르본산 이무수물, 2,3,6,7-테트라클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르본산 이무수물, 페난트렌-1,8,9,10-테트라카르본산 이무수물, 피라진-2,3,5,6-테트라카르본산 이무수물, 티오펜-2,3,5,6-테트라카르본산 이무수물, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르본산 이무수물, 3,4,3',4'-비페닐테트라카르본산 이무수물, 2,3,2',3'-비페닐테트라카르본산 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)디메틸실란 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메틸페닐실란 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)디페닐실란 이무수물, 1,4-비스(3,4-디카르복시페닐디메틸실릴)벤젠 이무수물, 1,3-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,3,3-테트라메틸디시클로hex산 이무수물, p-페닐렌비스(트리멜리테이트 무수물), 에틸렌테트라카르본산 이무수물, 1,2,3,4-부탄테트라카르본산 이무수물, 데카하이드로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르본산 이무수물, 4,8-디메틸-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로나프탈렌-1,2,5,6-테트라카르본산 이무수물, 시클로펜탄-1,2,3,4-테트라카르본산 이무수물, 피롤리딘-2,3,4,5-테트라카르본산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산 이무수물, 비스(엑소-비시클로[2,2,1]헵탄-2,3-디카르본산 이무수물, 비시클로-[2,2,2]-옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르본산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페닐)페닐]프로판 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페닐)페닐]헥사플루오로프로판 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐술폰 이무수물, 1,4-비스(2-하이드록시헥사플루오로이소프로필)벤젠비스(트리멜리트산 무수물), 1,3-비스(2-하이드록시헥사플루오로이소프로필)벤젠비스(트리멜리트산 무수물), 5-(2,5-디옥스테트라하이드로퓨릴)-3-메틸-3-시클로hex센-1,2-디카르본산 이무수물, 테트라하이드로퓨란-2,3,4,5-테트라카르본산 이무수물 및 하기 일반식(1)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물이 있다. 하기 일반식(1) 중, a는 2~20의 정수를 나타낸다.



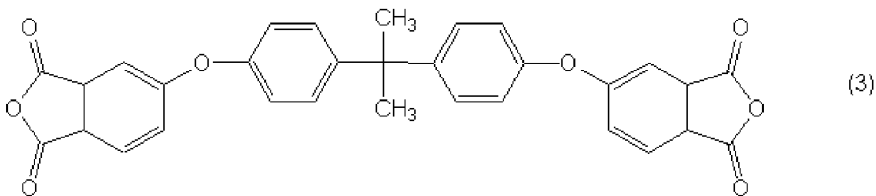
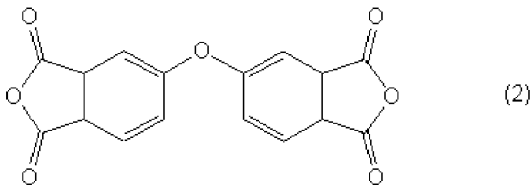
[0054]

[0055]

상기 일반식(1)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물은, 예를 들면, 무수 트리멜리트산 모노 클로라이드 및 대응하는 디올로부터 합성할 수 있으며, 구체적으로는 1,2-(에틸렌)비스(트리멜리테이트 무수물), 1,3-(트리메틸렌)비스(트리멜리테이트 무수물), 1,4-(테트라메틸렌)비스(트리멜리테이트 무수물), 1, 5-(펜타메틸렌)비스(트리멜리테이트 무수물), 1,6-(헥사메틸렌)비스(트리멜리테이트 무수물), 1,7-(헵타메틸렌)비스(트리멜리테이트 무수물), 1,8-(옥타메틸렌)비스(트리멜리테이트 무수물), 1,9-(노나메틸렌)비스(트리멜리테이트 무수물), 1,10-(데카메틸렌)비스(트리멜리테이트 무수물), 1,12-(도데카메틸렌)비스(트리멜리테이트 무수물), 1,16-(헥사데카메틸렌)비스(트리멜리테이트 무수물) 및 1,18-(옥타데카메틸렌)비스(트리멜리테이트 무수물)을 예로 들 수 있다.

[0056]

또한, 테트라카르본산 이무수물로서는, 용제로의 양호한 용해성 및 내습성, 및 파장이 365 nm인 광에 대한 투명성을 부여하는 관점에서, 하기 식(2) 또는 식(3)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물이 바람직하다.



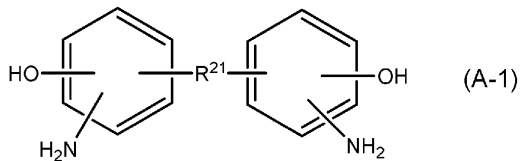
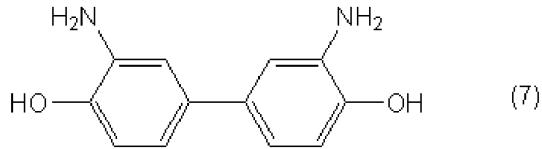
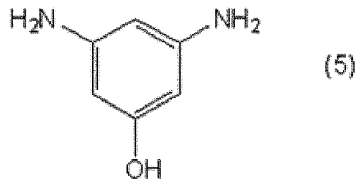
[0057]

[0058]

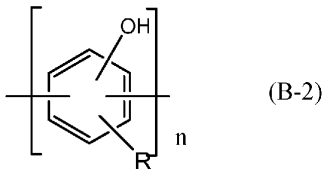
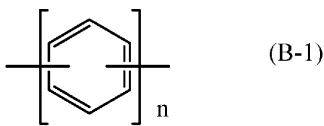
이상과 같은 테트라카르본산 이무수물은, 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0059]

상기 폴리이미드 수지의 원료로서 사용되는 디아민으로서, 카르복실기를 가지지 않고, 페놀성 수산기를 가지는 디아민을 적어도 1종 사용하는 것이 바람직하다. 카르복실기를 가지지 않고, 페놀성 수산기를 가지는 디아민을 사용함으로써, 폴리이미드 수지의 측쇄기로서 페놀성 수산기를 도입할 수 있다. 카르복실기를 가지지 않고, 페놀성 수산기를 가지는 디아민으로서, 예를 들면, 하기 식(5), 식(7) 및 식(A-1)으로 표시되는 방향족 디아민이 있고, Tg가 높은 폴리이미드 수지로 했을 때 양호한 패턴 형성성 및 열압착성을 얻는 관점에서, 하기 일반식(A-1)으로 표시되는 디아민이 더욱 바람직하다.



식(A-1) 중 R^{21} 은, 단결합 또는 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~30의 2가의 탄화수소기, 할로젠 원자에 의해 수소 원자의 일부 또는 전부가 치환되어 있는 탄소수 1~30의 2가의 탄화수소기, $-(C=O)-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$, $-NH-(C=O)-$, $-(C=O)-O-$, 하기 일반식(B-1)으로 표시되는 기 및 하기 일반식(B-2)으로 표시되는 기가 있다. 식(B-1) 및 식(B-2) 중, n 은 1~20의 정수를 나타내고, R 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

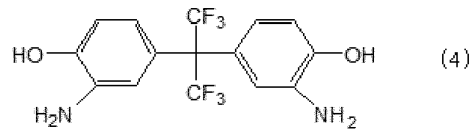


상기 R^{21} 은, 폴리이미드 수지의 T_g 를 상승시켰을 때의 패턴 형성성의 관점에서, $-C(CF_3)_2-$ 또는 $-C(CH_3)_2-$ 인 것이 바람직하다. 이와 같은 기를 가지는 상기 디아민을 사용함으로써, 패턴 형성 시에 폴리이미드의 이미드기끼리의 응집을 억제할 수 있고, 알칼리 현상액이 침투하기 쉬워짐으로써 패턴 형성성을 향상시킬 수 있다. 이로써, 폴리이미드의 T_g 를 상승시켜도 양호한 패턴 형성성을 얻는 것이 가능하게 되고, 내습 신뢰성이 더욱 향상시킨 감광성 수지 조성물의 실현이 가능하게 된다.

일반식(A-1)으로 표시되는 디아민은, 전체 디아민의 10 몰%~80 몰%로 하는 것이 바람직하고, 20 몰%~80 몰%로 하는 것이 보다 바람직하고, 30 몰%~70 몰%로 하는 것이 더욱 바람직하다. 폴리이미드 수지로서 카르복실기 함유 수지를 사용하면, 가열 건조 시에 배합되어 있는 에폭시 수지와 반응하여 폴리이미드 수지의 산가(酸價)가 크게 저하되는 경향이 있다. 이에 대하여, 폴리이미드 수지의 측쇄를 페놀성 수산기로 함으로써, 카르복실기의 경우와 비교하여 에폭시 수지와 반응이 진행되기 어려워진다. 그 결과, 패턴 형성성, 열압착성 및 고온 접착성뿐만 아니라, 상기 조성물을 바니스 또는 필름 형태로 했을 때의 안정성이 향상되는 것을 생각할 수 있다.

본 실시형태에 있어서는, 상기 페놀성 수산기를 가지는 디아민이, 하기 식(4)으로 표시되는, 플루오로알킬기를 가지는 디페놀디아민을 포함하는 것이 바람직하다. 폴리이미드쇄에 플루오로알킬기가 도입되는 것에 의해, 폴리이미드끼리의 분자쇄 응집력이 저하되어, 현상액이 침투하기 쉽게 된다. 그 결과, 상기 감광성 수지 조성물의 패턴 형성성(용해 현상성, 세선화(細線化))이 더욱 향상된다. 또한, 폴리이미드의 응집력의 저하에 의해, 열압

착성을 향상시킬 수 있고, 또한 폴리이미드의 Tg를 상승시켜도 양호한 패턴 형성성을 얻는 것이 가능하게 된다. 이로써, 내습 신뢰성 및 내리플로우성이 더욱 향상된 감광성 수지 조성물의 실현이 가능하게 된다.



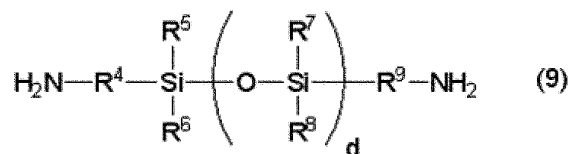
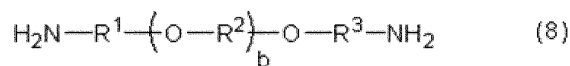
[0066]

[0067]

플루오로알킬기를 가지는 디페놀디아민은, 전체 디아민의 5 몰%~100 몰%로 하는 것이 바람직하고, 10 몰%~90 몰%로 하는 것이 보다 바람직하고, 10 몰%~80 몰%로 하는 것이 더욱 바람직하며, 20 몰%~80 몰%로 하는 것이 특히 바람직하고, 30 몰%~70 몰%로 하는 것이 가장 바람직하다.

[0068]

상기 폴리이미드 수지의 원료로서 사용되는 그 외의 디아민으로서는 특별히 제한은 없으며, 예를 들면, o-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 비스(4-아미노-3,5-디메틸페닐)메탄, 비스(4-아미노-3,5-디이소프로필페닐)메탄, 3,3'-디아미노디페닐디플루오로메탄, 3,4'-디아미노디페닐디플루오로메탄, 4,4'-디아미노디페닐디플루오로메탄, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐설피드, 3,4'-디아미노디페닐설피드, 4,4'-디아미노디페닐설피드, 3,3'-디아미노디페닐케톤, 3,4'-디아미노디페닐케톤, 4,4'-디아미노디페닐케톤, 2,2-비스(3-아미노페닐)프로판, 2,2'-(3,4'-디아미노디페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(3-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-(3,4'-디아미노디페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 3,3'-(1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴))비스아닐린, 3,4'-(1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴))비스아닐린, 4,4'-(1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴))비스아닐린, 2,2-비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판, 비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)설피드, 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)설피드, 비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)술폰, 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)술폰, 3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노페닐, 3,5-디아미노벤조산 등의 방향족 디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 2,2-비스(4-아미노페녹시페닐)프로판, 하기 일반식(8)으로 표시되는 지방족 에테르디아민 및 하기 일반식(9)으로 표시되는 실록산디아민이 있다. 하기 일반식(8) 중, R¹, R² 및 R³는 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고, b는 2~80의 정수를 나타낸다. 하기 일반식(9) 중, R⁴ 및 R⁹는 각각 독립적으로, 탄소수 1~5의 알킬렌기, 또는 페닐렌기를 나타내고, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로, 탄소수 1~5의 알킬기, 페닐기 또는 페녹시기를 나타내고, d는 1~5의 정수를 나타낸다. 그리고, 상기 페닐렌기는, 치환기를 가질 수도 있다.



[0069]

[0070]

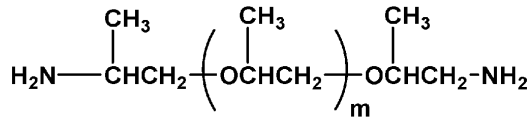
상기 디아민 중에서도, 다른 성분과의 상용성(相溶性), 유기용제 가용성 및 알칼리 가용성을 부여하는 점에서, 상기 일반식(8)으로 표시되는 지방족 에테르디아민이 바람직하고, 에틸렌글리콜계 디아민 또는 프로필렌글리콜계 디아민이 더욱 바람직하다.

[0071]

이와 같은 지방족 에테르디아민으로서 구체적으로는, 산테크노케미칼사에서 제조한 제파민 D-230, D-400, D-2000, D-4000, ED-600, ED-900, ED-2000, EDR-148, BASF사에서 제조한 폴리에테르아민 D-230, D-400, D-2000 등의 폴리옥시알킬렌디아민 등을 예로 들 수 있다. 이들 디아민은, 전체 디아민의 1 몰%~80 몰%인 것이 바람직하고, 10 몰%~80 몰%인 것이 보다 바람직하고, 10 몰%~60 몰%인 것이 더욱 바람직하다. 이 양이 1 몰% 이상이면, 고온 접착성 및 열 유동성의 부여가 보다 용이하게 되는 경향이 있고, 한편, 80 몰% 이하이면, 폴리이미드 수지의 Tg의 저하를 억제하고, 필름의 자기 지지성을 더욱 향상시킬 수 있는 경향이 있다.

[0072]

또한, 상기 지방족 에테르 디아민은, 패턴 형성성의 관점에서, 하기 일반식으로 표시되는 프로필렌에테르 골격을 가지고, 또한 분자량이 300~600인 것이 바람직하다. 이와 같은 디아민을 사용하는 경우, 필름의 자기 지지성, 고온 접착성, 내리플로우성 및 내습 신뢰성의 관점에서, 그 양은 전체 디아민의 80 몰% 이하인 것이 바람직하고, 60 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 접부성, 열압착성 및 고온 접착성의 관점에서, 전체 디아민의 10 몰% 이상인 것이 바람직하고, 20 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이 양이 전술한 범위에 있으면, 폴리이미드의 Tg를 전술한 범위로 조정할 수 있고, 접부성, 열압착성, 고온 접착성, 내리플로우성 및 기밀 봉지성을 부여하는 것이 가능하게 된다. 하기 식 중, m은 3~7의 정수를 나타낸다.



[0073]

[0074]

또한, 실온에서의 밀착성 및 접착성을 향상시키는 관점에서, 상기 일반식(9)으로 표시되는 실록산디아민이 바람직하다.

[0075]

상기 일반식(9)으로 표시되는 실록산디아민으로서 구체적으로는, 식(9) 중의 d가 1인 것으로서, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-비스(4-아미노페닐)디실록산, 1,1,3,3-테트라페녹시-1,3-비스(4-아미노에틸)디실록산, 1,1,3,3-테트라페닐-1,3-비스(2-아미노에틸)디실록산, 1,1,3,3-테트라페닐-1,3-비스(3-아미노프로필)디실록산, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-비스(2-아미노에틸)디실록산, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-비스(3-아미노프로필)디실록산, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-비스(3-아미노부틸)디실록산, 1,3-디메틸-1,3-디메톡시-1,3-비스(4-아미노부틸)디실록산 등을 예로 들 수 있고, d가 2인 것으로서, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸-1,5-비스(4-아미노페닐)트리실록산, 1,1,5,5-테트라페닐-3,3-디메틸-1,5-비스(3-아미노프로필)트리실록산, 1,1,5,5-테트라페닐-3,3-디메톡시-1,5-비스(4-아미노부틸)트리실록산, 1,1,5,5-테트라페닐-3,3-디메톡시-1,5-비스(5-아미노펜틸)트리실록산, 1,1,5,5-테트라메틸-3,3-디메톡시-1,5-비스(2-아미노에틸)트리실록산, 1,1,5,5-테트라메틸-3,3-디메톡시-1,5-비스(4-아미노부틸)트리실록산, 1,1,5,5-테트라메틸-3,3-디메톡시-1,5-비스(5-아미노펜틸)트리실록산, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸-1,5-비스(3-아미노프로필)트리실록산, 1,1,3,3,5,5-헥사에틸-1,5-비스(3-아미노프로필)트리실록산, 1,1,3,3,5,5-헥사프로필-1,5-비스(3-아미노프로필)트리실록산 등을 예로 들 수 있다. 상기 일반식(9)으로 표시되는 실록산디아민은, 예를 들면, BY16-871EG(상품명, 도레이·다우코닝사 제조)로서 입수 가능하다.

[0076]

상기 디아민은, 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 또한, 전술한 디아민의 양은, 전체 디아민의 1 몰%~80 몰%로 하는 것이 바람직하고, 2 몰%~50 몰%로 하는 것이 보다 바람직하고, 5 몰%~30 몰%로 하는 것이 더욱 바람직하다. 1 몰% 이상이면 실록산디아민을 첨가한 효과를 충분히 얻을 수 있고, 80 몰% 이하이면 다른 성분과의 상용성, 고온 접착성 및 현상성이 향상되는 경향이 있다.

[0077]

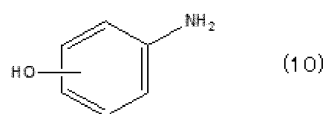
또한, 폴리이미드 수지의 조성을 결정할 때는, 그 Tg가, 전술한 바와 같이 150℃ 이하가 되도록 설계하는 것이 바람직하고, 폴리이미드 수지의 원료인 디아민으로서, 상기 일반식(8)으로 표시되는 지방족 에테르디아민을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0078]

상기 폴리이미드 수지의 합성 시에, 페놀성 수산기 함유 아민을 사용하면, 테트라카르본산 유래의 잔기와 페놀성 수산기 함유 아민의 아미노기가 반응함으로써, 말단기로서 페놀성 수산기를 도입할 수 있다. 이로써, 폴리머의 중량 평균 분자량을 저하시키고, 패턴 형성 시의 현상성 및 열압착성을 향상시킬 수 있다.

[0079]

페놀성 수산기 함유 아민으로서, 아미노페놀 유도체가 바람직하다. 아미노페놀 유도체로서는, o-아미노페놀, m-아미노페놀, p-아미노페놀, 2-아미노-m-크레졸 등의 아미노크레졸류, 2-아미노-4-메톡시벤젠 등의 아미노메톡시벤젠류, 4-하이드록시-2,5-디메틸아닐린 등의 -하이드록시디메틸아닐린류 등을 예로 들 수 있지만, 하기 식(10)으로 표시되는 화합물이 바람직하다. 그 중에서도 알칼리 현상액으로의 용해성과 바니스 도포 시의 안정성의 관점에서 아미노기의 메타 위치에 수산기를 가지는 것이 바람직하고, 이들 중에서도 m-아미노페놀이 폴리이미드 합성 시의 도입이 용이하므로, 특히 바람직하다.



[0080]

[0081]

말단기로서 페놀성 수산기를 가지는 폴리이미드 수지는, 패턴 형성성, 열압착성 및 고온 접착성뿐만 아니라, 상기 조성물을 바니스 또는 필름 형태로 했을 때의 안정성, 접착 단자와 같은 돌기 및 단차가 있는 기판으로의 도

포 또는 라미네이팅에 의한 매립성(평탄성)이 향상되므로, 바람직하다.

[0082] 전술한 폴리이미드 수지는, 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

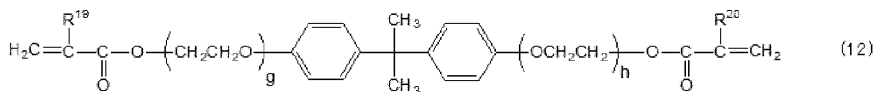
[0083] 상기 폴리이미드 수지는, 광경화성의 관점에서, 30 μ m의 필름상으로 형성했을 때의 파장 365 nm의 광에 대한 투과율이 10% 이상인 것이 바람직하고, 20% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이와 같은 폴리이미드 수지는, 예를 들면, 상기 식(2)으로 표시되는 산무수물과, 상기 일반식(8)으로 표시되는 지방족 에테르디아민 및/또는 상기 일반식(9)으로 표시되는 실록산디아민을 반응시킴으로써 합성할 수 있다.

[0084] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물에 있어서, (A) 성분의 함유량은, 감광성 수지 조성물의 고형분 전량을 기준으로 하여 10 질량%~90 질량%인 것이 바람직하고, 15 질량%~80 질량%인 것이 보다 바람직하고, 20 질량%~70 질량%인 것이 더욱 바람직하고, 30 질량%~60 질량%인 것이 특히 바람직하다. 이 함유량이 10 질량% 이상이면, 패턴 형성 시의 현상성이 보다 양호하게 되고,택성 등의 취급성이 보다 양호하게 되는 경향이 있다. 한편, 90 질량% 이하이면, 패턴 형성 시의 현상성 및 접착성이 보다 양호하게 되는 경향이 있다.

[0085] (A) 성분으로서 폴리이미드 수지를 배합할 때 폴리이미드 수지의 알칼리 용해성이 부족한 경우, 용해 조제로서, 카르복실기 및/또는 수산기를 가지는 수지, 및/또는, 친수성기를 가지는 수지를 첨가할 수도 있다. 친수성기를 가지는 수지로서는, 알칼리 가용성의 수지이면 특별히 한정되지 않지만, 에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜과 같은 글리콜기를 가지는 수지 등을 예로 들 수 있다.

[0086] <(B) 성분>

[0087] (B) 성분으로서, 예를 들면, 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물이 있다. 에틸렌성 불포화기로서는, 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 말레이미드기, 나드이미드기, (메타)아크릴로일기 등이 있다. 반응성의 관점에서, 에틸렌성 불포화기로서는(메타)아크릴로일기가 바람직하고, (B) 성분은 2관능 이상의 (메타)아크릴레이트인 것이 바람직하다. 이와 같은 (메타)아크릴레이트로서는, 특별히 제한은 없고, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 1,4-부탄디올디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 1,3-아크릴로일옥시-2-하이드록시프로판, 1,2-메타크릴로일옥시-2-하이드록시프로판, 메틸렌비스아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 트리스(β -하이드록시에틸)이소시아누레이트의 트리아크릴레이트, 하기 일반식(12)으로 표시되는 화합물, 우레탄 아크릴레이트, 우레탄 메타크릴레이트, 요소 아크릴레이트 등을 예로 들 수 있다. 하기 일반식(12) 중, R¹⁹ 및 R²⁰은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, g 및 h는 각각 독립적으로, 1~20의 정수를 나타낸다.



[0088]

[0089] 전술한 방사선 중합성 화합물은, 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 그 중에서도, 상기 일반식(12)으로 표시되는 글리콜 골격을 가지는 방사선 중합성 화합물은, 알칼리 가용성 및 경화 후의 내용제성을 충분히 부여 가능한 점에서 바람직하다. 또한, 이소시아누르산 E0 변성 디/트리 아크릴레이트 및 이소시아누르산 E0 변성 디/트리 메타크릴레이트는, 패턴 형성성, 경화 후의 고접착성, 내열성 및 내습 신뢰성을 충분히 부여 가능한 점에서 바람직하다.

[0090] 또한, (B) 성분은, 3관능 이상의 아크릴레이트 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 이 경우에, 경화 후의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있는 동시에, 가열시의 아웃 가스를 억제할 수 있다. 또한, 경화 후의 저장 탄성율을 상승시킬 수 있고, 양호한 내습 신뢰성을 얻을 수 있다.

[0091] 또한, 관능기 당량이 높은 방사선 중합성 화합물을 병용함으로써, 저응력화 및 저취화하는 것이 가능하게 된다. 관능기 당량이 높은 방사선 중합성 화합물은, 중합 관능기 당량이 300 g/eq 이하인 것이 바람직하고, 250 g/eq 이하인 것이 보다 바람직하고, 200 g/eq 이하인 것이 더욱 바람직하다. 특히, 중합 관능기 당량이 200 g/eq 이하인, 글리콜 골격과 우레탄 결합 및/또는 이소시아누르 환을 가지는 방사선 중합성 화합물을 사용함으로써, 감

광성 수지 조성물의 현상성 및 접착성을 향상시키고, 또한 저응력화 및 저휘화가 가능하게 된다.

[0092] 또한, (B) 성분으로서, 중합 관능기 당량이 300 g/eq 이상인 방사선 중합성 화합물과 중합 관능기 당량이 300 g/eq 미만인 방사선 중합성 화합물을 병용할 수도 있다. 이 경우에, (B) 성분으로서 우레탄 결합 및/또는 이소시아누르 환을 가지는 방사선 중합성 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0093] (B) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여 10질량부~500질량부인 것이 바람직하고, 20질량부~250질량부인 것이 보다 바람직하고, 30질량부~150질량부인 것이 더욱 바람직하고, 40질량부~100질량부인 것이 특히 바람직하다. 이 함유량이 500 질량부 이하이면, 중합에 의한 열 용융 시의 유동성의 저하를 억제하고, 열압착시의 접착성이 향상되는 경향이 있다. 한편, 10 질량부 이상이면, 노광에 의한 광경화 후의 내용제성이 향상되어, 패턴을 더욱 용이하게 형성할 수 있다. 즉, 현상 전후의 막 두께 변화가 작아져, 잔사가 적은 경향이 있다. 또한, 열압착시에 쉽게 용융하지 않아, 패턴의 변형을 방지할 수 있다.

[0094] <(C) 성분>

[0095] (C) 성분으로서, 감도 향상의 점을 고려하여, 파장이 365 nm인 광에 대한 분자 흡광 계수가 1000 ml/g·cm 이상인 것이 바람직하고, 2000 ml/g·cm 이상인 것이 더욱 바람직하다. 그리고, 분자 흡광 계수는, 샘플의 0.001 질량%의 아세토니트릴 용액을 조제하고, 이 용액에 대하여 분광 광도계(히타치 하이테크놀로지스사 제조, 상품명: U-3310)를 사용하여 흡광도를 측정함으로써 구해진다.

[0096] 감광성 수지 조성물을 막 두께 30 μ m 이상의 접착체층으로 만드는 경우, (C) 성분은, 고감도의 관점에서, 옥심에스테르 골격을 가지는 것이 바람직하다. 이와 같은 (C) 성분으로서, 예를 들면, 1-[4-(페닐티오)페닐]옥탄-1,2-디온-2-(0-벤조일옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심) 등을 예로 들 수 있다. 또한, 내부 경화성 향상의 관점에서, 광조사에 의해 브리팅하는 것도 바람직한 예로서 들 수 있다. 이와 같은 (C) 성분으로서, 예를 들면, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1,2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 1-하이드록시-시클로헥실-페닐-케톤, 2-메틸-1-(4-(메틸티오)페닐)-2-모르폴리노프로판-1,2,4-디에틸티옥산톤, 2-에틸안트라퀴논, 페난트렌퀴논 등의 방향족 케톤, 벤질디메틸케탈 등의 벤질유도체, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디(m-메톡시페닐)이미다졸 2량체, 2-(o-플루오로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체, 2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체, 2-(p-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체, 2,4-디(p-메톡시페닐)-5-페닐이미다졸 2량체, 2-(2,4-디메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체 등의 2,4,5-트리아릴이미다졸 2량체, 9-페닐아크리딘, 1,7-비스(9,9'-아크리디닐)헵탄 등의 아크리딘 유도체, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 등의 비스아실포스핀옥사이드 중에서 UV 조사(照射)에 의해 광 퇴색하는 화합물이 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0097] (C) 성분은, 후술하는 (D) 에폭시 수지(이하 (D) 성분으로 칭하는 경우가 있음) 또는 (E) 에틸렌성 불포화기 및 에폭시기를 가지는 화합물(이하 (E) 성분으로 칭하는 경우가 있음)의 중합, 부가 반응 등의 경화 반응을 촉진하는 기능을 방사선의 조사에 의해 발현하는 광 개시제를 함유하고 있어도 된다. 이와 같은 광 개시제로서는, 예를 들면, 방사선 조사에 의해 염기를 발생하는 광 염기 발생제, 및 방사선 조사에 의해 산을 발생하는 광 산 발생제가 있고, 광 염기 발생제가 특히 바람직하다.

[0098] 방사선으로서, 예를 들면, 전리성(電離性) 방사선 및 비전리성 방사선이 있고, 구체적으로는 ArF, KrF 등의 엑시머레이저 광, 전자선 극단 자외선, 진공 자외광, X선, 이온 빔, i선, 및 g선 등의 자외광 등을 예로 들 수 있다.

[0099] 광 염기 발생제를 사용함으로써, 생성된 염기가 (D) 성분 또는 (E) 성분의 경화 촉매로서 효율적으로 작용한다. 그 결과, 감광성 수지 조성물의 가교 밀도가 더 한층 높아져, 상기 감광성 접착 조성물의 피착체로의 고온 접착성 및 내습성이 향상된다. 또한, 상기 감광성 수지 조성물에 광 염기 발생제를 함유시키는 것에 의해, 고온 방치시의 아웃 가스를 더욱 저감시킬 수 있다. 또한, 경화 프로세스를 저온화 및 단시간화시킬 수 있다.

[0100] 또한, 상기 염기가, (A) 성분과 (D) 성분 및/또는 (E) 성분과의 반응 후에 잔존하는 (A) 성분 중의 카르복실기 및/또는 수산기를 저감시킬 수 있다. 이에 따라, 내습성, 접착성 및 패턴 형성성이 향상된다.

[0101] 광 염기 발생제는, 방사선 조사 시에 염기를 발생하는 화합물이면 특히 제한없이 사용할 수 있다. 발생하는 염기는, 반응성 및 경화 속도의 점을 고려하여 강염기성 화합물인 것이 바람직하다.

[0102] 이와 같은 방사선 조사 시에 발생하는 염기로서, 예를 들면, 이미다졸, 2,4-디메틸이미다졸, 1-메틸이미다졸

등의 이미다졸 유도체, 피페라진, 2,5-디메틸피페라진 등의 피페라진 유도체, 피페리딘, 1,2-디메틸피페리딘 등의 피페리딘 유도체, 프롤린 유도체, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리에탄올아민 등의 트리알킬아민 유도체, 4-메틸아미노피리딘, 4-디메틸아미노피리딘 등의 4번 위치에 아미노기 또는 알킬아미노기가 치환한 피리딘 유도체, 피롤리딘, n-메틸피롤리딘 등의 피롤리딘 유도체, 디하이드로피리딘 유도체, 트리에틸렌디아민, 1,8-디아자비스시클로(5,4,0)운데센-1(DBU) 등의 지환식 아민 유도체, 및 벤질메틸아민, 벤질디메틸아민, 벤질디에틸아민 등의 벤질아민 유도체가 있다.

[0103] 전술한 바와 같은 염기를 방사선 조사에 의해 발생하는 광 염기 발생제로서는, 예를 들면, Journal of Photopolymer Science and Technology 1999년, 12권, 313~314 페이지, Chemistry of Materials 1999년, 11권, 170~176페이지 등에 기재되어 있는 4급 암모늄염 유도체를 사용할 수 있다. 이들은, 방사선 조사에 의해 고염기성 트리알킬아민을 생성하므로, 에폭시 수지의 경화에는 가장 적합하다.

[0104] 또한, Journal of American Chemical Society 1996년, 118권 12925페이지, Polymer Journal 1996년, 28권 795 페이지 등에 기재되어 있는 카르바민산 유도체도 사용할 수 있다.

[0105] 또한, 방사선 조사에 의해 1급 아미노기를 발생하는 옥심 유도체, 광 라디칼 발생제로서 시판되고 있는 2-메틸-1-(4-(메틸티오)페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온(지바·재팬사 제조, 상품명: 이르가큐어 907), 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1(지바·재팬사 제조, 상품명: 이르가큐어369), 2-(디메틸아미노)-2-((4-메틸페닐)메틸)-1-(4-(4-모르폴리닐)페닐)-1-부타논(지바·재팬사 제조, 상품명: 이르가큐어379), 3,6-비스-(2-메틸-2-모르폴리노프로피오닐)-9-N-옥틸카르바졸(ADEKA사 제조, 상품명: 옵토머-N-1414), 헥사아릴비스이미다졸 유도체(할로겐, 알콕시기, 니트로기, 시아노기 등의 치환기가 페닐기로 치환되어 있어도 됨), 벤조이소옥사졸론 유도체 등을 사용할 수 있다.

[0106] 상기 광 염기 발생제로서는, 고분자의 주쇄(主鎖) 및/또는 측쇄에 염기를 발생하는 기를 도입한 화합물을 사용할 수도 있다. 이 경우에, 접착제로서의 접착성, 유동성 및 내열성의 관점에서, 중량 평균 분자량이 1,000~100,000인 것이 바람직하고, 5,000~30,000인 것이 더욱 바람직하다.

[0107] 상기 광 염기 발생제는, 실온에서 방사선을 조사하지 않는 상태에서는, 후술하는 (D) 성분 및 (E) 성분과 반응성을 나타내지 않기 때문에, 실온에서의 저장 안정성이 매우 우수하다.

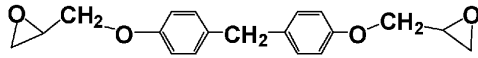
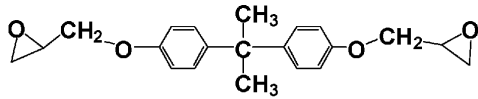
[0108] <(D) 성분>

[0109] 또한 본 실시형태의 감광성 수지 조성물에는, (D) 에폭시 수지(이하 (D) 성분으로 칭하는 경우가 있음)을 함유시킬 수도 있다. (D) 성분으로서는, 고온 접착성 및 내리플로우성의 관점에서, 분자 내에 적어도 2개 이상의 에폭시기를 포함하는 것이 바람직하고, 패턴 형성성 및 열압착성의 점을 고려하며, 실온(25℃)에서 액상, 또는 반고형, 구체적으로는 연화 온도가 50℃ 이하인 글리시딜에테르형 에폭시 수지가 더욱 바람직하다. 이와 같은 수지로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 비스페놀 A형, AD형, S형 또는 F형의 글리시딜에테르, 물첨가 비스페놀 A형의 글리시딜에테르, 에틸렌옥시드 부가체 비스페놀 A형의 글리시딜에테르, 프로필렌옥시드 부가체 비스페놀 A형의 글리시딜에테르, 3관능형 또는 4관능형의 글리시딜에테르, 다이머산의 글리시딜에스테르, 및 3관능형 또는 4관능형의 글리시딜아민이 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0110] (D) 성분으로서는, 5% 질량 감소 온도가 150℃ 이상인 것이 바람직하고, 180℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 200℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 260℃ 이상인 것이 특히 바람직하다. 5% 질량 감소 온도가 150℃ 이상이면, 저아웃가스성, 고온 접착성 및 내리플로우성이 향상된다.

[0111] 상기 5% 질량 감소 온도단, 샘플을 시차 열중량 동시 측정 장치(에스아이아이·나노테크놀로지사 제조, 상품명: TG/DTA6300)를 사용하여, 승온 속도 10℃/min, 질소 플로우(400 ml/min) 하에서 측정했을 때의 5% 질량 감소 온도이다.

[0112] 상기 (D) 성분으로서, 하기 식으로 표시되는 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 에폭시 수지를 사용함으로써 5% 질량 감소 온도, 패턴 형성성, 고온 접착성, 내리플로우성 및 내습 신뢰성을 충분히 부여할 수 있다.



[0113]

[0114]

또한, (D) 성분으로서는, 불순물 이온인, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토류 금속 이온 및 할로젠 이온, 특히 염소 이온, 가수분해성 염소 등을 300 ppm 이하로 저감시킨 고순도품을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 불순물 이온을 저감시킨 것을 사용함으로써, 이렉트로마이그레이션(electromigration) 방지 및 금속 도체 회로의 부식 방지를 더욱 확실하게 행할 수 있다.

[0115]

(D) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여 5질량부~300질량부인 것이 바람직하고, 10질량부~100질량부인 것이 더욱 바람직하다. 이 함유량이 300 질량부 이하이면, 알칼리 수용액으로의 용해성이 향상되고, 패턴 형성성이 향상되는 경향이 있다. 한편, 상기 함유량이 5 질량부 이상이면, 충분한 열압착성 및 고온 접착성을 용이하게 얻을 수 있는 경향이 있다.

[0116]

(D) 성분과, 후술하는 (E) 성분과의 총량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여 20 질량부 이상인 것이 바람직하고, 30 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, (A) 성분의 Tg가 70℃ 이상인 경우에는, (D) 성분과 (E) 성분과의 총량은, 30 질량부 이상인 것이 바람직하고, 40 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 50 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. (D) 성분과 (E) 성분과의 총량을 전술한 범위로 함으로써, 패턴 형성 후의 용융 점도를 저하시킬 수 있고, 패턴 형성성, 열압착성, 고온 접착성 및 내습 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

[0117]

<(E) 성분>

[0118]

또한 본 실시형태의 감광성 수지 조성물에는, (E) 에틸렌성 불포화기 및 에폭시기를 가지는 화합물을 함유시킬 수도 있다. (E) 성분은, (B) 성분 및 (D) 성분과는 상이한 것이다. (E) 성분에서의 에틸렌성 불포화기로서는, 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 말레이미드기, 나드이미드기, (메타)아크릴로일기 등을 예로 들 수 있고, 반응성의 관점에서, (메타)아크릴로일기가 바람직하다.

[0119]

(E) 성분으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 4-하이드록시부틸아크릴레이트글리시딜에테르 및 4-하이드록시부틸메타크릴레이트글리시딜에테르 외에, 에폭시기와 반응하는 관능기 및 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물과, 다관능성 에폭시 수지를 반응시켜 얻어지는 화합물 등을 예로 들 수 있다. 상기 에폭시기와 반응하는 관능기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 이소시아네이트기, 카르복실기, 페놀성 수산기, 수산기, 산무수물, 아미노기, 티올기, 아미드기 등을 예로 들 수 있다. 이들 화합물은, 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0120]

(E) 성분은, 예를 들면, 트리페닐포스핀 및/또는 테트라부틸암모늄브로마이드의 존재 하, 1분자 중에 적어도 2개 이상의 에폭시기를 가지는 다관능성 에폭시 수지와, 에폭시기 1 당량에 대하여 0.1 당량~0.9 당량의 (메타)아크릴산을 반응시키는 것에 의해 얻어지는 것을 사용할 수 있다. 또한, 디부틸주석디라우레이트의 존재 하, 다관능성 이소시아네이트 화합물과 하이드록시기 함유 (메타)아크릴레이트와 하이드록시기 함유 에폭시 화합물을 반응시키는 것에 의해 얻어지거나, 또는 다관능성 에폭시 수지와 이소시아네이트기 함유 (메타)아크릴레이트를 반응시키는 것에 의해 얻어지는, 글리시딜기 함유 우레탄(메타)아크릴레이트 등을 사용할 수도 있다.

[0121]

(E) 성분은, 5% 질량 감소 온도가 150℃ 이상인 것이 바람직하고, 180℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 200℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 260℃ 이상인 것이 특히 바람직하다. 상기 온도가 150℃ 이상이면, 보존 안정성, 접착성, 조립 가열성 및 조립 후의 패키지의 저아웃가스성, 내열성 및 내습성이 향상된다.

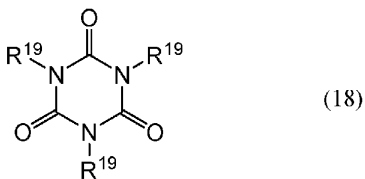
[0122]

또한, (E) 성분으로서는, 불순물 이온인 알칼리 금속 이온, 알칼리 토류 금속 이온, 할로젠 이온, 특히 염소 이온, 가수분해성 염소 등을 1000 ppm 이하로 저감시킨 고순도품인 것이 바람직하다. 이들 불순물 이온을 저감시킨 것을 사용함으로써, 이렉트로마이그레이션 방지 및 금속 도체 회로의 부식 방지를 더욱 확실하게 행할 수 있다. 예를 들면, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토류 금속 이온, 할로젠 이온 등을 저감시킨 다관능성 에폭시 수지를 원료로서 사용함으로써 상기 불순물 이온 농도를 만족시키는 것이 가능하다.

[0123]

상기 내열성 및 순도를 만족시키는 (E) 성분으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 원료로서, 비스페놀 A형, AD형, S형 또는 F형의 글리시딜에테르, 물 첨가 비스페놀 A형의 글리시딜에테르, 에틸렌옥시드 부가체 비스페놀 A 및/또는 F형의 글리시딜에테르, 프로필렌옥시드 부가체 비스페놀 A 및/또는 F형의 글리시딜에테르, 페놀 노볼락 수

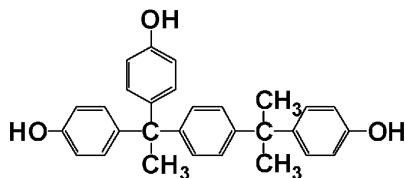
열압작성, 저응력성 및 접착성을 개선하고, 패턴 형성시에는 현상성을 유지하는 관점에서, (E) 성분의 에폭시기 및 에틸렌성 불포화기의 수는, 각각 3개 이하인 것이 바람직하고, 특히 에틸렌성 불포화기의 수는 2개 이하인 것이 바람직하다. 이와 같은 (E) 성분으로서는 특별히 한정되지 않지만, 하기 일반식(13)~일반식(18)으로 표시되는 화합물 등이 바람직하게 사용된다. 하기 일반식(13)~일반식(18)에 있어서, R^{12} 및 R^{16} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{10} , R^{11} , R^{13} 및 R^{14} 는 2가의 유기기를 나타내고, R^{15} , R^{17} , R^{18} 및 R^{19} 는 에폭시기를 가지는 유기기 또는 에틸렌성 불포화기를 가지는 유기기를 나타낸다.



상기 (E) 성분으로서는, 상기 일반식(13) 또는 일반식(14)으로 표시되는 화합물이 바람직하게 사용된다. 이들을 사용함으로써, 열압착성이 향상된다.

본 실시형태에 있어서, (E) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여 5질량부~300질량부인 것이 바람직하고, 10질량부~200질량부인 것이 보다 바람직하고, 20질량부~100질량부인 것이 더욱 바람직하다. 이 함유량이 300 질량부 이하이면, 필름 형성시에 텍소(thixo)성이 향상되고 필름 형성을 용이하게 행할 수 있고, 또한, 텍성이 저하하여 취급성이 보다 용이해지는 경향이 있다. 또한, 패턴 형성시에는 현상성이 향상되는 경향이 있고, 광경화 후의 용융 점도가 높아짐으로써 열압착시에 패턴이 쉽게 변형되지 않는다. 한편, 상기 (E) 성분의 함유량이 5 질량부 이상이면, 첨가의 효과를 충분히 얻기 쉽고, 상기 (E) 성분은 패턴 형성성을 유지하면서 광경화 시의 스페이서가 되어, 가공 밀도를 저감할 수 있으므로, 열압착성을 대폭 향상시킬 수 있다.

- [0128] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, 경화성 성분으로서, (E) 성분 이외에, 경화제를 포함할 수도 있다.
- [0129] 경화제로서는, 예를 들면, 페놀계 화합물, 지방족 아민, 지환족 아민, 방향족 폴리아민, 폴리아미드, 지방족 산무수물, 지환족 산무수물, 방향족 산무수물, 디시안디아미드, 유기산 디하이드라지드, 3불화 붕소 아민 착체, 이미다졸류 및 제3급 아민이 있다.
- [0130] 상기 경화제 중에서도 페놀계 화합물(상기 (A) 성분과는 상이한 것임)이 바람직하고, 분자 중에 적어도 2개 이상의 페놀성 수산기를 가지는 페놀계 화합물이 더욱 바람직하다. 페놀계 화합물을 사용함으로써 패턴 형성성이 향상된다. 이와 같은 화합물로서는, 예를 들면, 페놀 노볼락, 크레졸 노볼락, tert-부틸페놀 노볼락, 디시클로펜타디엔크레졸 노볼락, 디시클로펜타디엔페놀 노볼락, 크실렌 변성 페놀 노볼락, 나프톨계 화합물, 트리스페놀계 화합물, 테트라키스 페놀 노볼락, 비스페놀 A 노볼락, 폴리-p-비닐페놀 및 페놀 아랄킬 수지를 예로 들 수 있다.
- [0131] 상기 페놀계 화합물 중에서도, 수평균 분자량이 400~4,000의 범위 내의 것이 바람직하다. 이로써, 반도체 장치 조립 가열 시에, 반도체칩, 장치 등의 오염의 원인이 되는 가열시의 아웃 가스를 억제할 수 있다. 상기 페놀계 화합물의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여 1질량부~100질량부인 것이 바람직하고, 2질량부~50질량부인 것이 보다 바람직하고, 2질량부~30질량부인 것이 더욱 바람직하다. 이 함유량이 100 질량부 이하이면, 노광 시의 에틸렌성 불포화기 및 에폭시기를 가지는 화합물 및 방사선 중합성 화합물의 반응성이 향상되는 경향이 있다. 또한, 수지의 산가(酸價)가 감소함으로써 현상 후의 막 두께의 감소 또는 팽윤(膨潤)을 억제할 수 있다. 또한, 현상액의 수지 패턴으로의 침투가 감소함으로써, 그 후의 가열 경화시 및 조립 열이력에서의 아웃 가스가 적어지게 되고, 내열 신뢰성 및 내습 신뢰성이 향상되는 경향이 있다. 한편, 상기 함유량이 1 질량부 이상이면, 보다 충분한 고온 접착성을 얻기 쉬운 경향이 있다.
- [0132] 상기 페놀 화합물로서, 5% 질량 감소 온도가 높고, 패턴 형성성을 충분히 부여 가능한 점에서, 하기 식으로 표시되는 페놀 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 페놀 화합물은, 수지 조성물 중의 (A) 성분의 측쇄의 카르복실기 및 페놀성 수산기 및 페놀성 화합물의 페놀성 수산기의 몰 당량과, (D) 성분 및 (E) 성분의 에폭시기의 몰 당량과의 비[에폭시기/(카르복실기 및/또는 페놀성 수산기)]가 0.5~1.5인 것이 바람직하고, 0.7~1.4인 것이 보다 바람직하고, 0.9~1.2인 것이 더욱 바람직하다. 상기 에폭시기/(카르복실기 및/또는 페놀성 수산기)의 비가 0.5 이상이면 고온 접착성, 내리플로우성 및 내습 신뢰성이 향상되는 경향이 있고, 1.5 이하이면 패턴 형성성, 고온 접착성 및 내습 신뢰성이 향상되는 경향이 있다.



- [0133]
- [0134] <(F) 성분>

- [0135] 또한 본 실시형태의 감광성 수지 조성물에는, F) 필러(filler)(이하 (F) 성분으로 칭하는 경우가 있음)를 함유시킬 수도 있다. (F) 성분으로서는, 예를 들면, 은분(銀粉), 금분, 동분, 니켈분 등의 금속 필러, 알루미늄나, 산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 규산 칼슘, 규산 마그네슘, 산화 칼슘, 산화 마그네슘, 산화 알루미늄, 질화 알루미늄, 결정성 실리카, 비정성 실리카, 질화 붕소, 티타니아, 유리, 산화철, 세라믹 등의 무기 필러, 및 카본, 고무계 필러 등의 유기 필러가 있으며, 종류, 형상 등에 구애받지 않고 특별히 제한없이 사용할 수 있다.
- [0136] 상기 (F) 성분은, 원하는 기능에 따라, 구분하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 금속 필러는, 수지 조성물에 도전성, 열전도성, 텍소성 등을 부여하고, 무기 필러는, 접착제층에 열전도성, 저열팽창성, 저흡습성(吸濕性) 등을 부여한다. 또한, 유기 필러는 접착제층에 인성(靱性) 등을 부여한다.
- [0137] 이들 금속 필러, 무기 필러 또는 유기 필러는, 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 그 중에서도, 금속 필러, 무기 필러 또는 절연성 필러가 바람직하다. 이들 필러를 사용함으로써, 반도체 장치용 접착 재료에 요구되는, 도전성, 열전도성, 저흡습 특성, 절연성 등이 부여된다. 또한 무기 필러 및 절연성의 필러 중에서는, 실리카 필러가 더욱 바람직하다. 실리카 필러는, 수지 바니스에 대한 분산성이 양호하고, 또한 열에 의해 높은 접착력을 부여할 수 있다.

- [0138] 상기 (F) 성분은, 평균 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 이하, 또한 최대 입자 직경이 $30\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 평균 입자 직경이 $5\mu\text{m}$ 이하, 또한 최대 입자 직경이 $20\mu\text{m}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 평균 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 이하이며, 또한 최대 입자 직경이 $30\mu\text{m}$ 이하이면, 파괴 인성 향상의 효과를 더욱 충분히 얻을 수 있는 경향이 있다. 또한, 평균 입자 직경 및 최대 입자 직경의 하한은 특별히 제한은 없지만, 취급성의 관점에서, 어느쪽도 $0.001\mu\text{m}$ 이상이 바람직하다.
- [0139] 상기 (F) 성분의 함유량은, 부여하는 특성 또는 기능에 따라, 결정되지만, 수지 성분과 필러와의 질량의 합계에 대하여 0 질량%~50 질량%가 바람직하고, 1 질량%~40 질량%가 보다 바람직하고, 3 질량%~30 질량%가 더욱 바람직하다. 필러를 증량시키는 것에 의해, 저알파화, 저흡습화 및 고탄성율화가 도모되고, 다이싱(dicing)성(다이스(dicer) 날에 의한 절단성), 와이어 본딩성(조음과 효율) 및 가열시의 접착 강도를 유효하게 향상시킬 수 있다.
- [0140] 상기 (F) 성분의 함유량이 50 질량% 이하이면, 열압착성 및 패턴 형성성을 얻기 쉬운 경향이 있다. 요구되는 특성의 밸런스를 가질 수 있도록, 필러의 최적의 함유량을 결정한다. 필러를 사용한 경우의 혼합 및 혼련은, 통상의 교반기, 회계기, 3롤, 볼밀(ball mill) 등의 분산기를 적절하게 조합하여 행할 수 있다.
- [0141] <(G) 성분>
- [0142] 또한 본 실시형태의 감광성 수지 조성물에는, (G) 경화촉진제(이하 (G) 성분으로 칭하는 경우가 있음)를 함유시킬 수도 있다. (G) 성분으로서, 가열에 의해 에폭시의 경화 및/또는 중합을 촉진하는 것이면 특별히 제한은 없다. (G) 성분으로서, 예를 들면, 방향족 질소 함유 화합물, 디시안디아미드 유도체, 디카르본산 디하이드라지드, 트리페닐포스핀, 테트라페닐포스포늄테트라페닐보레이트 및 1,8-디아자비스클로[5.4.0]운데센-7-테트라페닐보레이트가 있다. 그 중에서도 이미다졸 화합물 또는 이들의 염이, 촉진 효과와 안정성이 양립 가능한 점에서, 바람직한 것으로서 예로 들고 있다. 특히 효과가 높고, 바람직한 것으로서, 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸-테트라페닐보레이트 등을 예로 들 수 있다. 이들 (G) 성분의 감광성 수지 조성물에서의 경화촉진제의 함유량은, (D) 에폭시 수지 100 질량부에 대하여 0.01질량부~50질량부가 바람직하다.
- [0143] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물에는, 각종 커플링제를 첨가할 수도 있다. 상기 커플링제를 사용함으로써, 이종(異種) 재료 사이의 계면 결합성이 향상된다. 커플링제로서는, 예를 들면, 실란계, 티탄계 또는 알루미늄계가 있고, 그 중에서도 효과가 높은 점에서, 실란계 커플링제가 바람직하고, 에폭시기 등의 열경화성기 또는 메타크릴레이트, 아크릴레이트 등의 방사선 중합성기를 가지는 화합물이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 실란계 커플링제의 비점(沸点) 및/또는 분해 온도는 150°C 이상인 것이 바람직하고, 180°C 이상인 것이 보다 바람직하고, 200°C 이상인 것이 더욱 바람직하다. 즉, 비점 및/또는 분해 온도가 200°C 이상이며, 또한 에폭시기 등의 열경화성기 또는 메타크릴레이트, 아크릴레이트 등의 방사선 중합성기를 가지는 실란계 커플링제가 가장 바람직하게 사용된다. 상기 커플링제의 사용량은, 그 효과, 내열성 및 비용의 면을 고려하여, 사용하는 (A) 성분 100 질량부에 대하여, 0.01질량부~20질량부로 하는 것이 바람직하다.
- [0144] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물에는, 또한 이온 포착제를 첨가할 수도 있다. 상기 이온 포착제에 의해, 이온 불순물을 흡착되어, 흡습(吸濕) 시의 절연 신뢰성이 향상된다. 이와 같은 이온 포착제로서는, 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 트리아진티올 화합물, 페놀계 환원제 등의, 동이 이온화되어 용출되는 것을 방지하기 위한 동해 방지제로서 알려진 화합물, 분말형의 비스무트계, 안티몬계, 마그네슘계, 알루미늄계, 지르코늄계, 칼슘계, 티탄계, 주석계, 이들의 혼합계 등의 무기 화합물이 있다.
- [0145] 상기 이온 포착제의 구체예로서는, 특별히 한정되지 않지만, 도아 합성사에서 제조한 무기 이온 포착제, 상품명: IXE-300(안티몬계), IXE-500(비스무트계), IXE-600(안티몬, 비스무트 혼합계), IXE-700(마그네슘, 알루미늄 혼합계), IXE-800(지르코늄계) 및 IXE-1100(칼슘계)이 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다. 상기 이온 포착제의 사용량은, 첨가에 의한 효과, 내열성, 비용 등의 점을 고려하여, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 0.01질량부~10질량부가 바람직하다.
- [0146] 본 실시형태에서는, 필요에 따라 증감제를 병용할 수 있다. 이 증감제로서는, 예를 들면, 캠퍼퀴논, 벤질, 디아세틸, 벤질디메틸케탈, 벤질디에틸케탈, 벤질디(2-메톡시에틸)케탈, 4,4'-디메틸벤질-디메틸케탈, 안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논, 1-하이드록시안트라퀴논, 1-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 1-브로모안트라퀴논, 티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 2-니트로티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2,4-디이소프로필티옥산톤, 2-클로로-7-트리플로오로메틸티옥산톤,

티옥산톤-10,10-디옥시드, 티옥산톤-10-옥사이드, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르, 벤조페논, 비스(4-디메틸아미노페닐)케톤, 4,4'-비스디에틸아미노벤조페논 및 아지드기를 포함하는 화합물이 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0147] 본 실시형태에서는, 필요에 따라 열라디칼 발생제를 사용할 수 있다. 열라디칼 발생제로서는, 유기 과산화물인 것이 바람직하다. 유기 과산화물로서는, 1분간 반감기 온도가 120℃ 이상인 것이 바람직하고, 150℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 유기 과산화물은, 감광성 수지 조성물의 조제 조건, 제막 온도, 경화(접착) 조건, 그 외에 프로세스 조건, 저장 안정성 등을 고려하여 선택된다.

[0148] 사용 가능한 유기 과산화물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산), 디쿠밀퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시-2-에틸헥사네이트, tert-헥실퍼옥시-2-에틸헥사네이트, 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(tert-헥실퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 및 비스(4-tert-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트가 있고, 이들 중의 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0149] 상기 열라디칼 발생제의 첨가량은, 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물의 전량에 대하여, 0.01 질량%~20 질량%가 바람직하고, 0.1 질량%~10 질량%가 보다 바람직하고, 0.5 질량%~5 질량%가 더욱 바람직하다. 0.01 질량% 이상이면 경화성이 향상되고, 첨가 효과를 충분히 얻을 수 있는 경향이 있다. 또한, 5 질량% 이하이면 아웃 가스가 감소하고, 보존 안정성이 향상되는 경향이 있다.

[0150] 상기 열라디칼 발생제로서는, 반감기 온도가 120℃ 이상의 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 퍼헥사25B(일유(日油)사 제조), 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산(1분간 반감기 온도: 180℃), 파크밀D(일유사 제조) 및 디쿠밀퍼옥사이드(1분간 반감기 온도: 175℃)가 있다.

[0151] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물에는, 퀴논류, 다가 페놀류, 페놀류, 포스파이트류, 유탄류 등의 중합 금지제 또는 산화 방지제를, 경화성을 손상시키지 않는 범위에서 더 첨가할 수도 있다. 이들 성분을 첨가하는 것에 의해, 더욱 높은 보존 안정성, 프로세스 적응성 및 산화 방지성이 부여된다.

[0152] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물에 있어서, 내습 신뢰성 및 취급성의 향상 및 가열 경화 후의 휨 억제에 관점에서, (A) 알칼리 가용성 수지의 Tg는, 40℃~150℃인 것이 바람직하고, 또한 가열 경화된 후의 110℃에서의 저장 탄성율이 10 MPa 이상인 것이 바람직하다. 이와 같은 Tg를 가지는 알칼리 가용성 수지를 함유하고, 또한 가열 경화된 후의 110℃에서의 저장 탄성율 10 MPa 이상을 만족시키는 감광성 수지 조성물로서는, 예를 들면, 이하의 성분을 조합시켜 사용함으로써 얻을 수 있다. 즉, Tg가 40℃~150℃인 (A) 알칼리 가용성 수지 100 질량부에 대하여, 방사선 중합성기 당량이 400 g/eq 이하, 바람직하게는 250 g/eq 이하인 (B) 방사선 중합성 화합물을 20질량부~500질량부, 더욱 바람직하게는 40질량부~200질량부, (C) 광 개시제를 0.5질량부~20질량부, 바람직하게는 1질량부~10질량부, 에폭시기 당량이 400 g/eq 이하, 바람직하게는 250 g/eq 이하인 (D) 에폭시 수지를 5 질량부~300질량부, 바람직하게는 10질량부~100질량부 및 방향환 또는 이소시아누르환을 가지는 (E) 에틸렌성 불포화기 및 에폭시기를 가지는 화합물을 5질량부~200질량부, 바람직하게는 10질량부~100질량부를 배합한 것이 있다.

[0153] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물에 있어서, 내습 신뢰성 및 취급성의 향상 및 가열 경화 후의 휨 억제에 관점에서, 노광 후, 또한 가열 경화된 후의 110℃에서의 저장 탄성율이 1 GPa 이하인 것이 바람직하다. 이와 같은 조건을 만족시키는 감광성 수지 조성물로서는, 예를 들면, Tg가 40℃~150℃인 (A) 알칼리 가용성 수지 100 질량부에 대하여, 방사선 중합성기 당량이 400 g/eq 이하, 바람직하게는 250 g/eq 이하인 (B) 방사선 중합성 화합물을 20질량부~500질량부, 바람직하게는 40질량부~200질량부, (C) 광 개시제를 0.5질량부~20질량부, 바람직하게는 1질량부~10질량부, 에폭시기 당량이 400 g/eq 이하, 바람직하게는 250 g/eq 이하인 (D) 에폭시 수지를 5질량부~300질량부, 바람직하게는 10질량부~100질량부, 및 방향환 또는 이소시아누르환을 가지는 (E) 에틸렌성 불포화기 및 에폭시기를 가지는 화합물을 5질량부~200질량부, 바람직하게는 10질량부~100질량부를 배합한 것이 있다.

[0154] (필름상 접착제)

[0155] 상기 감광성 수지 조성물을 필름상으로 형성하는 것에 의해, 필름상 접착제를 얻을 수 있다. 도 1은, 본 발명의 필름상 접착제의 실시형태를 나타낸 단면도이다. 도 1에 나타난 필름상 접착제(1)는, 상기 감광성 수지 조성물을 필름상으로 형성한 것이다.

- [0156] 필름상 접착제(1)는, 예를 들면, 도 2에 나타난 기재(3) 상에 상기 감광성 수지 조성물을 도포하고, 건조시킴으로써 필름상으로 형성된다. 이와 같이 하여, 기재(3)와, 기재(3) 상에 형성된 상기 필름상 접착제로 이루어지는 접착제층(1)을 구비하는 접착 시트(100)를 얻을 수 있다. 도 2는, 본 발명의 접착 시트(100)의 일 실시형태를 나타낸 단면도이다. 도 2에 나타난 접착 시트(100)는, 기재(3)와, 이것의 한쪽 면 상에 설치된 필름상 접착제로 이루어지는 접착제층(1)으로 구성된다.
- [0157] 도 3은, 본 발명의 접착 시트의 다른 일 실시형태를 나타낸 단면도이다. 도 3에 나타난 접착 시트(110)는, 기재(3)와, 이것의 한쪽 면 상에 설치된 필름상 접착제로 이루어지는 접착제층(1)과 커버 필름(2)으로 구성된다.
- [0158] 필름상 접착제(1)는, 예를 들면, 이하의 방법으로 얻을 수 있다. 먼저, (A) 성분, (B) 성분, (C) 성분 및 필요에 따라 첨가되는 다른 성분을, 유기용매 중에서 혼합하고, 혼합액을 혼련하여 바니스를 조제한다. 다음으로, 기재(3) 상에 이 바니스를 도포하여 바니스의 층을 형성하고, 가열에 의해 바니스층을 건조한 후에 기재(3)를 제거한다. 이 때, 기재(3)를 제거하지 않고, 접착 시트(100)의 상태로 보존하거나 또는 사용할 수도 있다. 또한, 접착제층(1)의 기재(3)가 설치되어 있는 면과는 반대 면에 커버 필름(2)을 적층한 후에, 접착 시트(110)의 상태로 보존하거나 또는 사용할 수도 있다.
- [0159] 바니스의 조제에 사용하는 유기용매, 즉 바니스 용제는, 재료를 균일하게 용해 또는 분산할 수 있는 것이면, 특별히 제한은 없다. 바니스 용제로서는, 예를 들면, 디메틸포름아미드, 톨루엔, 벤젠, 크실렌, 메틸에틸케톤, 테트라하이드로퓨란, 에틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 디옥산, 시클로헥사논, 아세트산 에틸 및 N-메틸피롤리딘(N-메틸-2-피롤리돈)이 있다.
- [0160] 상기 혼합 및 혼련은, 통상의 교반기, 피계기, 3롤, 볼밀 등의 분산기를 적절하게 조합하여 행할 수 있다. 상기 가열에 의한 건조는, (B) 성분이 충분하게는 반응하지 않는 온도에서, 또한 용매가 충분히 휘산하는 조건 하에서 행한다. 상기 「B」 성분이 충분하게는 반응하지 않는 온도」란, 구체적으로는, DSC(예를 들면, 퍼킨엘머사 제조, 상품명: DSC-7형)을 사용하여, 샘플량: 10 mg, 승온 속도: 5℃/min, 측정 분위기: 공기의 조건 하에서 측정했을 때의 반응열의 피크 온도 이하의 온도이다. 구체적으로는, 통상 60℃~180℃에서, 0.1분~90분간 가열함으로써 바니스층을 건조시킨다. 건조 전의 바니스층의 두께는, 1μm~200μm가 바람직하다. 이 두께가 1μm 미만이면, 접착 고정 기능이 충분하지 않게 되는 경향이 있고, 200μm를 넘으면, 후술하는 잔존 휘발분이 많아지는 경향이 있다.
- [0161] 얻어진 필름상 접착제의 잔존 휘발분은 10 질량% 이하가 바람직하다. 이 잔존 휘발분이 10 질량%를 넘으면, 조립 가열시의 용매 휘발에 의한 발포가 원인이 되어, 접착제층 내부에 보이드가 잔존하기 용이하게 되어, 내습성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 가열시에 발생하는 휘발 성분에 의해, 주변 재료 또는 부재가 오염될 가능성도 높아지는 경향이 있다. 그리고, 상기한 잔존 휘발 성분의 측정 조건은 다음과 같다. 즉, 50 mm×50 mm 사이즈로 절단한 필름상 접착제(1)에 대하여, 초기의 질량을 M1으로 하고, 이 필름상 접착제(1)를 160℃의 오븐 중에서 3시간 가열한 후의 질량을 M2로 하고, 이하의 식에 의해 잔존 휘발분(%)을 구한다.
- [0162] 잔존 휘발분(%)=(M1-M2)/M1×100
- [0163] 기재(3)는, 전술한 건조 조건에 견디는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 폴리에스테르 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리이미드 필름, 폴리에테르이미드 필름, 폴리에테르나프탈레이트 필름 및 메틸렌렌 필름을 기재(3)로서 사용할 수 있다. 기재(3)로서의 필름은 2종 이상 조합한 다층 필름일 수도 있고, 표면이 실리콘계, 실리카계 등의 이형제(離型劑) 등으로 처리된 것일 수도 있다.
- [0164] (접착제층이 형성된 반도체 웨이퍼)
- [0165] 도 4는, 본 발명의 접착제층이 형성된 반도체 웨이퍼의 일 실시형태를 나타낸 상면도이며, 도 5는 도 4의 IV-IV선에 따라 절단한 단면도이다. 도 4 및 도 5에 나타난 접착제층이 형성된 반도체 웨이퍼(20)는, 반도체 웨이퍼(8)와, 이것의 한쪽 면 상에 설치된 필름상 접착제(접착제층)(1)를 구비한다.
- [0166] 접착제층이 형성된 반도체 웨이퍼(20)는, 반도체 웨이퍼(8) 상에, 필름상 접착제(1)를 가열하면서 라미네이팅함으로써 얻어진다. 필름상 접착제(1)는, 예를 들면, 실온(25℃)~150℃ 정도의 저온에서 반도체 웨이퍼(8)에 접부하는 것이 가능하다.
- [0167] (반도체 장치)
- [0168] 도 6은, 본 발명의 반도체 장치의 일 실시형태를 나타낸 단면도이다. 도 6에 나타난 반도체 장치(230)는, 접속 전극부(제1 접속부: 도시하지 않음)를 가지는 지지 부재(제1 피착체)(13)와, 접속용 단자(제2 접속부: 도시하지

얇음)를 가지는 반도체칩(제2 피착체)(14)과, 절연재로 이루어지는 접착제층(1)과, 도전재로 이루어지는 도전층(9)을 구비하고 있다. 지지 부재(13)는, 반도체칩(14)과 대향하는 회로면(18)을 가지고 있고, 반도체칩(14)과 소정 간격을 두고 배치되어 있다. 접착제층(1)은, 지지 부재(13)와 반도체칩(14)의 사이에 있어서, 각각과 접하여 형성되어 있고, 소정의 패턴을 가지고 있다. 도전층(9)은, 지지 부재(13)와 반도체칩(14)의 사이에서의, 접착제층(1)이 배치되어 있지 않은 부분에 형성되어 있다. 반도체칩(14)의 접속용 단자는, 도전층(9)을 통하여 지지 부재(13)의 접속 전극부와 전기적으로 접속되어 있다.

- [0169] 이하에서, 도 7~도 12를 사용하여, 도 6에 나타난 반도체 장치(230)의 제조 방법에 대하여 상세하게 설명한다. 도 7~도 12는, 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법의 실시형태를 나타낸 단면도이다. 본 실시형태의 반도체 장치의 제조 방법은, 이하의 (제1 공정)~(제5 공정)를 구비한다.
- [0170] (제1 공정) 접속용 전극부를 가지는 반도체 웨이퍼(12) 상에 접착제층(1)을 설치하는 공정(도 7 및 도 8).
- [0171] (제2 공정) 접착제층(1)을 노광 및 현상에 의해, 접속 단자가 노출되는 개구(11)가 형성되도록 패터닝하는 공정(도 9 및 도 10).
- [0172] (제3 공정) 개구(11)에 도전재를 충전하여 도전층(9)을 형성하는 공정(도 11).
- [0173] (제4 공정) 반도체 웨이퍼(12)와 접착제층(1) 및 도전층(9)의 사이의 적층체를 반도체칩(14)마다 분리하는 (다이싱) 공정(도 12).
- [0174] (제5 공정) 접속용 전극부를 가지는 지지 부재(13)를 개편화된 반도체칩(14)과 접착제층(1)과의 적층체의 접착제층(1) 측에 직접 접착하는 동시에, 지지 부재(13)의 접속 전극부와 반도체칩(14)의 접속용 단자를 도전층(9)을 통하여 전기적으로 접속하는 공정(도 6).
- [0175] 이하에서, (제1 공정)~(제5 공정)에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0176] (제1 공정)
- [0177] 도 7에 나타난 접속용 전극부를 가지는 반도체 웨이퍼(12)의 회로면 상에, 접착제층(1)을 적층한다(도 8). 적층 방법으로서, 사전에 필름상으로 형성된 필름상 접착제를 준비하고, 이것을 반도체 웨이퍼(12)에 첩부하는 방법이 간편하지만, 스핀 코팅법 등을 사용하여, 감광성 수지 조성물을 함유하는 액상의 바니시를 반도체 웨이퍼(12) 상에 도포하고, 가열 건조시키는 방법에 의해 적층할 수도 있다.
- [0178] 본 실시형태에 따른 감광성 수지 조성물은, 노광 및 현상에 의해 패터닝된 후에 피착체에 대한 접착성을 가지고, 알칼리 현상이 가능한 감광성 수지 조성물이다. 더욱 상세하게는, 감광성 수지 조성물을 노광 및 현상에 의해 패터닝하여 형성되는 레지스트 패턴(접착제 패턴)이, 반도체칩, 기판 등의 피착체에 대한 접착성을 가지고 있다. 예를 들면, 레지스트 패턴에 피착체를 필요에 따라 가열하면서 압착함으로써, 레지스트 패턴과 피착체를 접착할 수 있다.
- [0179] (제2 공정)
- [0180] 반도체 웨이퍼(12) 상에 설치된 접착제층(1)에 대하여, 소정의 위치에 개구가 형성되어 있는 마스크(4)를 통하여 활성 광선(전형적으로는 자외선)을 조사한다(도 9). 이로써, 접착제층(1)이 소정의 패턴으로 노광된다.
- [0181] 노광 후, 접착제층(1) 중 노광되지 않은 부분을, 알칼리 현상액을 사용한 현상에 의해 제거함으로써, 반도체 웨이퍼(12)의 접속 단자가 노출되는 개구(11)가 형성되도록 접착제층(1)이 패터닝된다(도 10). 그리고, 네가티브형 감광성 수지 조성물 대신, 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용하는 것도 가능하며, 그런 경우에는 접착제층(1) 중 노광된 부분이 현상에 의해 제거된다.
- [0182] (제3 공정)
- [0183] 얻어진 레지스트 패턴의 개구(11)에 도전재를 충전하여 도전층(9)을 형성한다(도 11). 도전재의 충전 방법은, 그라비아 인쇄, 룰에 의한 압입(押入), 감압 충전 등의 각종 방법을 채용할 수 있다. 여기서 사용하는 도전재는, 예를 들면, 땀납, 금, 은, 니켈, 동, 백금, 팔라듐 등의 금속, 산화 루테튬 등의 금속 산화물 등으로 이루어지는 전극 재료 또는 상기 금속의 범프가 있다. 이들 외에도, 예를 들면, 적어도 도전성 입자와 수지 성분을 함유하여 이루어지는 것이 있다. 도전성 입자로서는, 예를 들면, 금, 은, 니켈, 동, 백금, 팔라듐 등의 금속, 산화 루테튬 등의 금속 산화물, 유기 금속 화합물 등의 도전성 입자가 사용된다. 또한, 수지 성분으로서, 예를 들면, 에폭시 수지, 그 경화제 등의 전술한 경화성 수지 조성물이 사용된다.

- [0184] (제4 공정)
- [0185] 반도체 웨이퍼(12)와 접착제층(1) 및 도전층(9)과의 적층체를 다이싱에 의해 반도체칩(14)마다 분리한다(도 12).
- [0186] (제5 공정)
- [0187] 접속용 전극부를 가지는 지지 부재(13)를 개편화된 반도체칩(14)과 접착제층(1)과의 적층체의 접착제층(1) 측에 직접 접착하는 동시에, 지지 부재(13)의 접속 전극부와 반도체칩(14)의 접속용 단자를 도전층(9)을 통하여 전기적으로 접속한다. 그리고, 반도체칩(14)에서의 접착제층(1)과 반대측의 회로면 상에, 패턴화된 접착제층(버퍼 코팅막)이 형성되어 있어도 된다.
- [0188] 반도체칩(14)의 접착은, 예를 들면, 접착제층(1)(감광성 수지 조성물)이 유동성을 발현하는 온도까지 가열하면서 열압착하는 방법에 의해 행해진다. 열압착 후, 필요에 따라 접착제층(1)을 가열하여 경화 반응을 더 진행시킬 수도 있다.
- [0189] 반도체칩(14)에서의 접착제층(1)과 반대측의 회로면(이면)에는, 이면 보호 필름을 첨부하는 것이 바람직하다.
- [0190] 이상의 방법에 의해, 도 6에 나타난 반도체 장치(230)를 얻을 수 있다. 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법은, 이상 설명한 실시형태로 한정되지 않고, 본 발명의 취지를 이탈하지 않는 한 적절하게 변경할 수 있다.
- [0191] 예를 들면, 상기 제조 방법은, 제4 공정에 있어서, 웨이퍼 사이즈의 지지 부재(13) 상에 반도체 웨이퍼(12)와 접착제층(1)과의 적층체를, 반도체 웨이퍼(12)와 접착제층(1)과의 적층체의 접착제층(1) 측에 직접 접착하는 동시에, 지지 부재(13)의 접속 단자와 반도체 웨이퍼(12)의 접속용 전극부를 도전층(9)을 통하여 전기적으로 접속하고, 제5 공정에 있어서, 반도체 웨이퍼(12)와 접착제층(1)과 지지 부재(13)와의 적층체를 반도체칩(14)마다 분리하는 방법이라도 된다.
- [0192] 상기 제조 방법에서는, 반도체 웨이퍼(12)와 지지 부재(13)와의 접속까지의 공정(제4 공정)을 웨이퍼 사이즈로 행할 수 있으므로, 작업 효율의 점에 있어서 바람직하다. 그리고, 반도체 웨이퍼(12)에서의 접착제층(1)과 반대측의 회로면(이면)에는, 이면 보호 필름을 첨부하는 것이 바람직하다.
- [0193] 또한, 지지 부재(13)는 반도체칩 또는 반도체 웨이퍼일 수도 있으며, 이 경우에는 반도체 웨이퍼끼리, 반도체칩(14)과 반도체 웨이퍼(지지 부재(13)), 또는 반도체칩끼리를 접착함으로써 반도체 장치(반도체 적층체)를 구성할 수 있다. 이 적층체에는, 관통 전극을 형성하는 것도 가능하다. 또한, 상기 제조 방법은, 제1공정에 있어서, 접속용 전극부에 이미 도전층(9)이 형성되어 있는 반도체 웨이퍼를 사용할 수도 있다. 이 경우에는, 제2 공정에 있어서 개구(11)를 도전층(9)이 노출되도록 형성하고, 제3 공정을 생략하여 제4 공정으로 진행할 수 있다.
- [0194] [실시예]
- [0195] 이하에서, 실시예를 들어 발명에 대하여, 보다 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0196] <(A) 성분: 알칼리 가용성 수지>
- [0197] (PI-1)
- [0198] 교반기, 온도계, 질소 치환 장치(질소 유입관) 및 수분 수용기가 형성된 환류 냉각기를 구비한 300 mL의 플라스크 내에, 디아민인 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판(센츨렐유리사 제조, 상품명: BIS-AP-AF, 분자량: 366)을 14.64 g(0.04 mol), 폴리옥시프로필렌디아민(BASF사 제조, 상품명: D-400, 분자량: 433)을 17.32 g(0.04 mol), 3,3'-(1,1,3,3-테트라메틸디실록산-1,3-디일)비스프로필아민(도레이·다우코닝사 제조, 상품명: BY16-871EG, 분자량: 248.5)을 2.485 g(0.01 mol), m-아미노페놀을 2.183 g(0.02 mol) 및 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(이하 「NMP」로 약칭함)을 80 g 투입하고, 교반하여 디아민을 용매에 용해시켰다.
- [0199] 상기 플라스크를 빙욕 중에서 냉각하면서, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(이하 「ODPA」로 약칭함) 31 g(0.1 mol)을, 플라스크 내의 용액에 소량씩 첨가하였다. 첨가 종료 후, 질소 가스를 불어넣으면서 용액을 180℃로 승온시키고 5시간 보온하여, 폴리이미드 수지 PI-1을 얻었다. PI-1의 GPC 측정을 행한 바, 폴리스티렌 환산으로 중량 평균 분자량(Mw)=25,000이었다. 또한, PI-1의 Tg는 75℃였다. ¹H-NMR에 의해 잔존하는 카르복실기가 없는 것을 확인하였다.

- [0200] (PI-2)
- [0201] 교반기, 온도계, 질소 치환 장치(질소 유입관) 및 수분 수용기가 형성된 환류 냉각기를 구비한 300 mL의 플라스크 내에, 디아민인 BIS-AP-AF를 21.96 g(0.06 mol), D-400을 8.66 g(0.02 mol), BY16-871EG를 2.485 g(0.01 mol), m-아미노페놀을 2.183 g(0.02 mol) 및 용매인 NMP를 80 g 투입하고, 교반하여 디아민을 용매에 용해시켰다.
- [0202] 상기 플라스크를 빙욕 중에서 냉각하면서, ODPA 31 g(0.1 mol)을, 플라스크 내의 용액에 소량씩 첨가하였다. 첨가 종료 후, 질소 가스를 불어넣으면서 용액을 180℃로 승온시키고 5시간 보온하여, 폴리이미드 수지 PI-2를 얻었다. PI-2의 GPC 측정을 행한 바, 폴리스티렌 환산으로 중량 평균 분자량(Mw)=28,000이었다. 또한, PI-2의 Tg는 100℃였다. ¹H-NMR에 의해 잔존하는 카르복실기가 없는 것을 확인하였다.
- [0203] (PI-3)
- [0204] 교반기, 온도계, 질소 치환 장치(질소 유입관) 및 수분 수용기가 형성된 환류 냉각기를 구비한 플라스크 내에, 디아민인 5,5'-메틸렌비스(안트라닐산)(와카야마정화(精化) 제조, 상품명: MBAA, 분자량: 286)를 5.72 g(0.02 mol), D-400을 25.98 g(0.06 mol), BY16-871EG를 2.48 g(0.01 mol) 및 용매인 NMP를 110 g 투입하고, 교반하여 디아민을 용매에 용해시켰다.
- [0205] 상기 플라스크를 빙욕 중에서 냉각하면서, ODPA 31g(0.1 mol)을, 플라스크 내의 용액에 소량씩 첨가하였다. 첨가 종료 후, 질소 가스를 불어넣으면서 용액을 180℃로 승온시키고 5시간 보온하여, 폴리이미드 수지 PI-3을 얻었다. PI-3의 GPC 측정을 행한 바, 폴리스티렌 환산으로 Mw=30,000이었다. 또한, PI-3의 Tg는 45℃였다.
- [0206] (PI-4)
- [0207] 교반기, 온도계, 질소 치환 장치(질소 유입관) 및 수분 수용기가 형성된 환류 냉각기를 구비한 플라스크 내에, 디아민인 MBAA를 5.72 g(0.02 mol), D-400을 12.99 g(0.03 mol), BY16-871EG를 2.48 g(0.01 mol), 1,4-부탄디올비스(3-아미노프로필)에테르(도요 화성(化成) 제조, 상품명: B-12, 분자량: 204.31)를 8.17 g(0.04 mol) 및 용매인 NMP를 110 g 투입하고, 교반하여 디아민을 용매에 용해시켰다.
- [0208] 상기 플라스크를 빙욕 중에서 냉각하면서, ODPA 27.9 g(0.09 mol) 및 TAA(무수 트리멜리트산) 3.84 g(0.02 mol)을, 플라스크 내의 용액에 소량씩 첨가하였다. 첨가 종료 후, 질소 가스를 불어넣으면서 용액을 180℃로 승온시키고 5시간 보온하여, 폴리이미드 수지 PI-4를 얻었다. PI-4의 GPC 측정을 행한 바, 폴리스티렌 환산으로 Mw=21,000이었다. 또한, PI-4의 Tg는 55℃였다.
- [0209] (PI-5)
- [0210] 교반기, 온도계, 질소 치환 장치(질소 유입관) 및 수분 수용기가 형성된 환류 냉각기를 구비한 300 mL의 플라스크 내에, 디아민인 BIS-AP-AF를 7.32 g(0.02 mol), D-400을 12.99 g(0.03 mol), B-12를 6.12 g(0.03 mol), BY16-871EG를 2.485 g(0.01 mol) 및 용매인 NMP를 80 g 투입하고, 교반하여 디아민을 용매에 용해시켰다.
- [0211] 상기 플라스크를 빙욕 중에서 냉각하면서, ODPA 31g(0.1 mol)을, 플라스크 내의 용액에 소량씩 첨가하였다. 첨가 종료 후, 질소 가스를 불어넣으면서 용액을 180℃로 승온시키고 5시간 보온하여, 폴리이미드 수지 PI-5를 얻었다. PI-5의 GPC 측정을 행한 바, 폴리스티렌 환산으로 중량 평균 분자량(Mw)=32,000이었다. 또한, PI-5의 Tg는 55℃였다. 여기서 Tg는, 다음과 같이 하여 구하였다. 얻어진 폴리이미드 수지를, 건조 후의 막 두께가 40 μ m로 되도록, 각각 기재(박리제 처리 PET 필름) 상에 도포하고, 오븐 중에서 80℃에서 20분간 가열하고, 이어서, 120℃에서 20분간 가열하여, 기재 상에 필름화했다. 이것을 기재로부터 박리하고, 100~200 μ m의 두께가 되도록 적층한 것에 대하여, 점탄성 아날라이저(레오메트릭스사 제조, 상품명: RSA-2)를 사용하여, 승온 속도 5℃/min, 주파수 1 Hz, 측정 온도 -150℃~300℃의 조건 하에서 측정했을 때의 tan δ 피크 온도를 Tg로서 구하였다.
- [0212] <(E) 성분: 에틸렌성 불포화기 및 에폭시기를 가지는 화합물>
- [0213] (E-1)
- [0214] 교반기, 온도계 및 질소 치환 장치를 구비한 500 mL 플라스크 내에, 교반하면서 액상의 고순도 비스페놀 A 비스클리시딜에테르 에폭시 수지(토토 화성 제조, 상품명: YD-825GS, 에폭시 당량 178 g/eq) 178 g(1.0 당량), 아크릴산 36 g(0.5 당량), 트리페닐포스핀 0.5 g 및 하이드로퀴논 0.15 g을 투입하고, 100℃에서 7시간 반응시켜, 분자 내에 탄소-탄소 이중 결합 및 에폭시기를 가지는 화합물 E-1을 얻었다. E-1을 수산화 칼륨의 에탄올 용액

으로 적정하고, 산가가 0.3 KOHmg/g 이하인 것을 확인하였다. (5% 질량 감소 온도: 300℃, 에폭시기 수: 약 1, (메타)아크릴로 일 기수: 약 1)

<감광성 수지 조성물의 조제>

상기에서 얻어진 폴리이미드 수지, 에틸렌성 불포화기 및 에폭시기를 가지는 화합물 및 하기에 나타낸 다른 화합물을 사용하여, 하기 표 1 및 표 3에 나타낸 조성비(단위: 질량부)에 의해 각 성분을 배합하여, 실시예 1~5 및 비교예 1~5의 감광성 수지 조성물(접착제층 형성용 바니시)을 얻었다.

표 1 및 표 3에 있어서, 각 기호는 이하에 기재한 것을 의미한다.

<(B) 성분>

M-313: 토아 합성사 제조, 이소시아누르산 EO 변성 디 및 트리 아크릴레이트(방사선 중합성기 당량: 약 160 g/eq, 5% 질량 감소 온도: > 400℃).

<(C) 성분>

I-819: 지바·재팬사 제조, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드(5% 질량 감소 온도: 210℃, 365 nm에서의 분자 흡광 계수: 2300 ml/g·cm).

I-OXE02: 지바·재팬사 제조, 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심).

NMP: 간토 화학사 제조, N-메틸-2-피롤리돈.

<(D) 성분>

YDF-870GS: 토토 화학사 제조, 비스페놀 F형 비스글리시딜에테르(에폭시 당량: 165 g/eq, 5% 질량 감소 온도: 270℃).

<(F) 성분>

R-972: 일본 에어로질사 제조, 소수성 폼드 실리카(평균 입자 직경: 약 16 nm)

<(G) 성분>

G-1: 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸.

G-2: 2-에틸-4-메틸이미다졸-테트라페닐보레이트.

그리고, 5% 질량 감소 온도는 이하의 조건 하에서 측정하였다. 즉, 샘플을, 시차 열중량 동시 측정 장치(에스아이아이·나노테크놀로지사 제조, 상품명 「TG/DTA6300」)를 사용하여, 승온 속도 10℃/min, 질소 플로우(400 ml/분) 하에서 5% 질량 감소 온도를 측정하였다. 또한, 분자 흡광 계수는, 샘플의 0.001 질량% 아세토니트릴 용액을 조제하고, 이 용액에 대하여 분광 광도계(히타치 하이테크놀로지스사 제조, 「U-3310」(상품명))를 사용하여 흡광도를 측정하여 구하였다.

또한, 후술하는 평가 시험 방법에 의해, 실시예 1~5 및 비교예 1~5에서 얻어진 감광성 수지 조성물을 평가했다. 그 결과를, 표 2 및 표 4에 나타내었다.

[표 1]

	(A) 성분	(B) 성분	(C) 성분	(D) 성분	(E) 성분	(F) 성분	(G) 성분
실시예 1	PI-1 (100)	M-313 (80)	I-819 (2) I-OXE-02 (1)	YDF-870GS (30)	E-1 (30)	R-972 (10)	G-1 (1)
실시예 2	PI-2 (100)	M-313 (80)	I-819 (2) I-OXE-02 (1)	YDF-870GS (30)	E-1 (30)	R-972 (10)	G-1 (1)
실시예 3	PI-1 (100)	M-313 (80)	I-819 (3)	YDF-870GS (30)	E-1 (30)	R-972 (10)	G-1 (1)
실시예 4	PI-1 (100)	M-313 (80)	I-819 (3)	YDF-870GS (30)	E-1 (30)	R-972 (10)	G-2 (1)
실시예 5	PI-1 (100)	M-313 (80)	I-819 (3)	YDF-870GS (30)	E-1 (30)	R-972 (10)	없음

[0235] [표 2]

	(A) 성분 의 T _g (°C)	패턴 형성성	필름 안정성	접속단자가 형성된 기판 의 매립성	경화 후의 T _g (°C)	고온접착성		내리플로우성
						접착력 (MPa)	보이드	
실시예 1	75	A	A	A	125	9.3	A	A
실시예 2	100	A	A	A	180	>10	A	A
실시예 3	75	A	A	A	130	>10	A	A
실시예 4	75	A	A	A	125	>10	A	A
실시예 5	75	A	A	A	115	6.4	B	B

[0236]

[0237]

알칼리 가용성 수지에서의 알칼리 가용성기가 페놀기만인 실시예 1~5의 감광성 수지 조성물은, 라인 폭/스페이스 폭=30 μ m/30 μ m 이하의 세선 패턴이 형성 가능하고, 또한 접속 단자가 형성된 기판의 매립성도 양호했다. 따라서, 실시예 1~5의 감광성 수지 조성물은, 반도체칩끼리의 접속용 재료, 및/또는 반도체칩과 반도체칩 탑재용 지지 부재와의 접속용 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한 실시예 1~5의 감광성 수지 조성물은 필름의 안정성도 우수했다. 그 중에서도 (G) 성분을 가한 실시예 1~4의 감광성 수지 조성물은 내리플로우성이 보다 양호하며, 보이드리스(voidless)에서의 접착이 가능했다.

[0238] [표 3]

	(A) 성분	(B) 성분	(C) 성분	(D) 성분	(E) 성분	(F) 성분	(G) 성분
비교예 1	PI-3 (100)	M-313 (80)	I-819 (2) I-OXE-02 (1)	YDF-870GS (30)	E-1 (30)	R-972 (10)	G-1 (1)
비교예 2	PI-4 (100)	M-313 (80)	I-819 (2) I-OXE-02 (1)	YDF-870GS (30)	E-1 (30)	R-972 (10)	G-1 (1)
비교예 3	PI-5 (100)	M-313 (80)	I-819 (2) I-OXE-02 (1)	YDF-870GS (30)	E-1 (30)	R-972 (10)	G-1 (1)
비교예 4	PI-3 (100)	M-313 (80)	I-819 (2) I-OXE-02 (1)	YDF-870GS (30)	E-1 (30)	R-972 (10)	없음
비교예 5	PI-3 (100)	M-313 (80)	I-819 (2) I-OXE-02 (1)	なし	なし	R-972 (10)	없음

[0239]

[0240] [표 4]

	(A) 성분 의 T _g (°C)	패턴 형성성	필름 안정성	접속단자가 형성된 기판 의 매립성	경화 후의 T _g (°C)	고온접착성		내리플로우성
						접착력 (MPa)	보이드	
비교예 1	45	C	D	C	70	9.2	B	C
비교예 2	55	D	D	B	75	6.2	C	C
비교예 3	55	B	C	B	75	8.1	B	B
비교예 4	45	C	D	C	70	6.8	C	C
비교예 5	45	C	D	C	55	3.8	C	C

[0241]

[0242] <접착 시트>

[0243]

얻어진 감광성 수지 조성물을, 건조 후의 막 두께가 40 μ m로 되도록, 각각 기재(박리제 처리 PET 필름) 상에 도포하고, 오븐 중에서 80℃에서 20분간 가열하고, 이어서, 120℃에서 20분간 가열하여, 기재 상에 감광성 수지 조성물로 이루어지는 접착체층을 형성하였다. 이와 같이 하여, 기재 및 상기 기재 상에 형성된 접착체층을 가지는 접착 시트를 얻었다.

[0244] <평가 시험>

[0245]

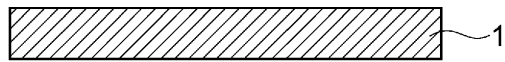
지지대 상에 실리콘 웨이퍼(6 인치 직경, 두께 400 μ m)를 올리고, 그 위에, 상기 접착 시트를, 접착체층이 실리콘 웨이퍼의 표면(지지대와는 반대측의 면)과 접하도록, 롤 가압(온도 80℃, 선압 39.2N/cm(4 kgf/cm), 이송 속도 0.5 m/분)에 의해 적층하였다. 이와 같이 하여, 실리콘 웨이퍼 및 접착 시트로 이루어지는 적층체의 샘플을 얻었다. 상기에서 얻어진 적층체에 대하여, 이하의 평가 시험을 행하였다.

- [0246] (고온 접착성)
- [0247] 얻어진 적층체를, 접착 시트 측으로부터, 고정밀 평행 노광기(오크제작소 제조, 상품명: EXM-1172-B- ∞)에 의해 1000 mJ/cm^2 로 노광하고, 80°C 의 핫 플레이트 상에서 30초간 가열하였다. 기재(PET 필름)를 박리 제거한 후, 컨베이어 현상기(야코사 제조)를 사용하여, 테트라메틸암모늄하이드록시드(TMAH) 2.38 질량% 용액을 현상액으로 하고, 온도 26°C , 스프레이 압 0.18 MPa 의 조건 하에서 스프레이 현상 한 후, 온도 25°C 의 순수에 의해 스프레이 압 0.02 MPa 의 조건 하에서 6분간 수세하고, 120°C 에서 1분간 건조시켰다. 이와 같이 하여, 실리콘 웨이퍼 상에, 감광성 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 경화물층을 형성하였다.
- [0248] 얻어진 실리콘 웨이퍼 및 경화물층으로 이루어지는 적층체를, $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 의 크기로 개편화했다. 개편화한 적층체를 핫 플레이트 상에서, 120°C 에서 10분간 건조시킨 후, 유리 기판($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.55 \text{ mm}$) 상에, 경화물층이 유리 기판과 접하도록 하여 적층하고, $18.6 \text{ N}(2 \text{ kgf})$ 로 가압하면서, 150°C 에서 10초간 압착했다. 이와 같이 하여, 실리콘 웨이퍼, 경화물층 및 유리 기판으로 이루어지고, 이들이 전술한 순서로 적층된 적층체의 샘플을 얻었다.
- [0249] 얻어진 샘플을, 오븐 중에서 180°C , 3시간의 조건 하에서 가열하고, 또한 260°C 의 열판 상에서 10초간 가열한 후, 전단(剪斷) 접착력 시험기(Dage사 제조, 상품명: Dage-4000)를 사용하여 접착력을 측정하였다. 측정 결과를 표 2 및 표 4에 나타내었다. 또한 유리를 통해 관찰하여, 경화물층과 유리 기판의 계면에 보이드가 발생하고 있지 않은가 확인하였다. 보이드가 전혀 발생하고 있지 않은 것을 A, 작은 보이드의 발생을 관찰할 수 있는 것을 B, 큰 보이드의 발생 또는 다수의 보이드를 관찰할 수 있는 것을 C로 표기하여 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2 및 표 4에 나타내었다.
- [0250] (패턴 형성성)
- [0251] 상기 고온 접착성의 평가 시험과 동일한 방법으로, 실리콘 웨이퍼 상에 접착 시트를 적층하였다. 얻어진 적층체를, 접착 시트 측으로부터, 네가티브형 패턴용 마스크(히타치 가세이사 제조, 상품명: No. G-2)를 통하여, 전술한 시험과 마찬가지로 노광하였다. 이어서, 상기 시험과 마찬가지로, 핫 플레이트 상에서 방치한 후, 기재를 제거하고, 현상, 수세 및 건조를 행하였다. 이와 같이 하여, 실리콘 웨이퍼 상에, 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 접착제 패턴을 형성하였다.
- [0252] 형성된 접착제 패턴을 육안으로 관찰하여, 라인 폭/스페이스 폭= $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ 이하의 세선 패턴이 형성되어 있는 경우를 A, $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ 초과 $60\mu\text{m}/60\mu\text{m}$ 이하의 세선 패턴이 형성되어 있는 경우를 B, $60\mu\text{m}/60\mu\text{m}$ 초과 $400\mu\text{m}/400\mu\text{m}$ 이하의 세선 패턴이 형성되어 있는 경우를 C, 패턴이 형성되지 않은 경우를 D로 표시하여, 패턴 형성성의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2 및 표 4에 나타내었다.
- [0253] (필름 안정성 시험)
- [0254] 패턴 형성성의 평가 시험과 동일한 방법으로, 실리콘 웨이퍼 상에 접착 시트를 적층하였다. 이 상태에서 실온 하에서, 2주간 방치하고 나서 패턴 형성성의 평가 시험과 동일하게, 실리콘 웨이퍼 상에, 감광성 수지 조성물의 접착제 패턴의 형성을 시도했다. 이 때 형성된 접착제 패턴을 육안으로 관찰하고, 패턴 형성성의 평가 시험과 동일하게, 라인폭/스페이스폭= $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ 이하의 세선 패턴이 형성되어 있는 경우를 A, $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ 초과 $60\mu\text{m}/60\mu\text{m}$ 이하의 세선 패턴이 형성되어 있는 경우를 B, $60\mu\text{m}/60\mu\text{m}$ 초과 $400\mu\text{m}/400\mu\text{m}$ 이하의 세선 패턴이 형성되어 있는 경우를 C, 패턴이 형성되지 않은 경우를 D로 표시하여, 패턴 형성성의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2 및 표 4에 나타내었다.
- [0255] (내리플로우성)
- [0256] 상기 고온 접착성의 평가 시험과 동일한 방법으로, 실리콘 웨이퍼 및 경화물 층으로 이루어지는 적층체를, $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 의 크기로 개편화했다. 유리 기판 대신에 프린트 기판(유리 에폭시 기판 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 0.15 \text{ mm}$)을 사용하여, 개편화한 실리콘 칩, 접착제 패턴 및 프린트 기판으로 이루어지고, 이들이 전술한 순서로 적층된 적층체의 샘플을 얻었다. 얻어진 샘플을, 오븐 중에서 180°C , 3시간의 조건 하에서 가열하였다. 가열 후의 샘플을, 온도 85°C , 습도 60%의 조건 하에서 168시간 처리한 후, 온도 25°C , 습도 50%의 환경 하에 둔 후, 250°C , 10초의 IR(적외선) 리플로우를 행하고, 박리의 유무를 외관 관찰 및 초음파 탐사 장치(SAT)로 관찰했다. 전혀 박리를 관찰할 수 없는 것을 A, 외관 관찰에서는 박리를 확실하게는 관찰할 수 없었지만 SAT 촬상에 의해 박리를 관찰할 수 있는 것을 B, 외관 관찰로 박리를 확실하게 관찰할 수 있는 것을 C로 표시하여, 내리플로우성의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2 및 표 4에 나타내었다.

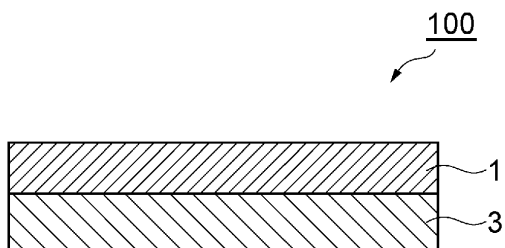
- [0257] (접속 단자가 형성된 기판의 매립성)
- [0258] 지지대 상에 접속 단자가 형성된 실리콘 칩(1 cm×1 cm, 두께 400 μ m, 단자부는 40 μ m×40 μ m, 높이 40 μ m, 100 μ m 피치로 칩의 페리페럴(peripheral)부를 따라 2열 등간격으로 존재)을 올리고, 그 위에, 상기 접착 시트를, 접착제층이 실리콘 웨이퍼의 단자 측과 접하도록, 진공 라미네이터(온도 80℃, 압력 0.5 MPa, 시간 30초)에 의해 라미네이팅했다. 기재(PET 필름)를 박리 제거한 후, 노출된 접착제층의 외관을 광학 현미경에 의해 관찰하고, 보이드의 발생이 없이 라미네이팅할 수 있는지 확인하였다. 단자 주위에 보이드의 발생이 없는 양호한 것을 A, 단자 주변부에만 보이드가 관찰된 것을 B, 단자 주위에 뿐만 아니라 전체면에 현저한 보이드가 관찰된 것을 C(불가)로 하였다.
- [0259] (경화 후의 Tg)
- [0260] 지지대 상에 테플론(등록상표) 시트를 올리고, 그 위에, 상기 접착 시트를, 롤 가압(온도 60℃, 선압 39.2N/cm(4 kgf/cm), 이송 속도 0.5 m/분)에 의해 적층하였다. 얻어진 적층체를, 기재가 형성된 접착 시트 측으로부터, 고정밀 평행 노광기(오크제작소 제조, 상품명: EXM-1172-B- ∞)에 의해 1000 mJ/cm²로 노광하고, 80℃의 핫 플레이트 상에서 30초간 가열하였다. 접착제층으로부터 기재(PET 필름)를 박리 제거한 후, 컨베이어 현상기(야코사 제조)를 사용하여, 테트라메틸암모늄하이드록시드(TMAH) 2.38 질량% 용액을 현상액으로 하고, 온도 26℃, 스프레이 압 0.18 MPa의 조건 하에서 1분간 접착제층을 현상액에 노출한 후, 온도 25℃의 순수에 의해 스프레이 압 0.02 MPa의 조건 하에서 6분간 수세했다. 얻어진 필름을 핫 플레이트 상에서, 120℃에서 10분간 건조시킨 후, 두께가 80 μ m로 되도록 롤 가압(온도 100℃, 선압 39.2 N/cm(4 kgf/cm), 이송 속도 0.5 m/분)에 의해 적층하였다. 반복 적층할 때는, 한쪽 테플론(등록상표) 시트를 박리 제거하여, 접착제층끼리가 적층하도록 하였다. 이로써, 테플론(등록상표) 시트, 접착제층 및 테플론(등록상표) 시트로 이루어지는, 적층체의 샘플을 얻었다. 한쪽 테플론(등록상표) 시트를 박리 제거한 후, 오븐 중에서 180℃, 3시간의 조건 하에서 가열하였다. 가열 후의 샘플을, 5 mm 폭의 사각형으로 절단하고, 다른 한쪽의 테플론(등록상표) 시트를 박리한 후에, 점탄성 아날라이저(레오메트릭스사 제조, 상품명: RSA-2)를 사용하여, 승온 속도 5℃/min, 주파수 1 Hz, 측정 온도 -50℃~300℃의 조건 하에서 측정하고, 얻어진 tan δ 피크 온도를 Tg로 하였다. 평가 결과를 표 2 및 표 4에 나타내었다.
- [0261] [산업상 이용가능성]
- [0262] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 충분한 내습 신뢰성을 가지는 접착제 패턴을 형성할 수 있으므로, 고정밀도의 반도체 패키지의 제조에 사용하는 접착제로서 바람직하게 사용된다. 또한, 본 발명의 필름상 접착제 및 접착 시트는, 기판, 유리, 실리콘 웨이퍼 등의 피착체 또는 지지 부재 상에 적용했을 때, 액상 수지 조성물을 사용하는 경우보다 위치맞춤 정밀도가 우수하다. 또한, 본 발명의 필름상 접착제 및 접착 시트는, 노광에 의한 패턴화의 해상도를 향상시킬 수 있고, 또한 패턴 형성 후의 기판, 유리, 반도체칩 등의 피착체와의 저온 열압착성을 가지는 동시에, 열경화 후의 우수한 내열성을 가진다. 따라서, 본 발명의 필름상 접착제 및 접착 시트는, 반도체칩, 광학 소자, 고체 촬상 소자 등의 보호의 용도, 미세한 접착 영역이 요구되는 접착제 및 버퍼 코트 용도에 바람직하게 사용할 수 있다.
- 부호의 설명**
- [0263] 1: 필름상 접착제(접착제층), 2: 커버 필름, 3: 기재, 4: 마스크, 8: 반도체 웨이퍼, 9: 도전층, 11: 개구, 12: 반도체 웨이퍼, 13: 지지 부재, 14: 반도체칩, 18: 회로면, 20: 접착제층이 형성된 반도체 웨이퍼, 100, 110: 접착 시트, 230: 반도체 장치.

도면

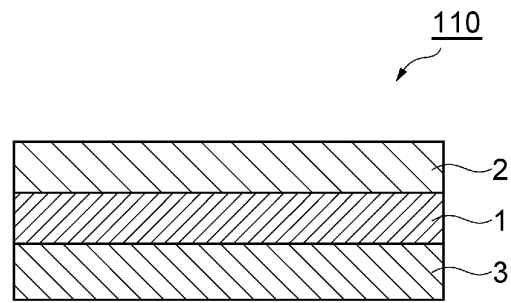
도면1



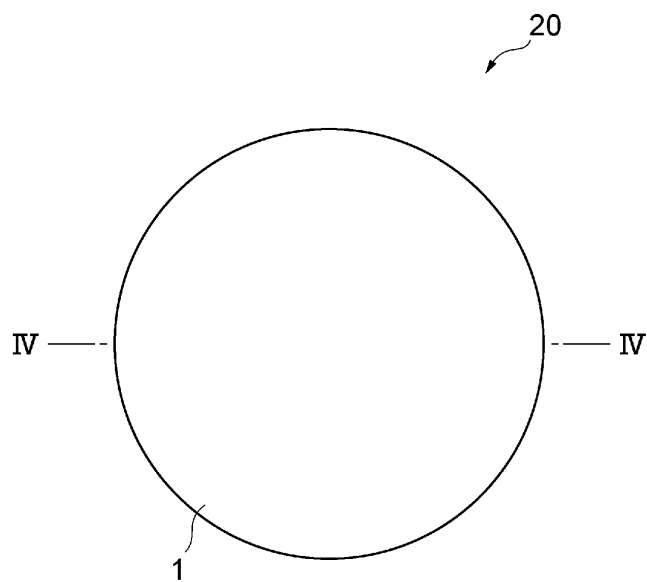
도면2



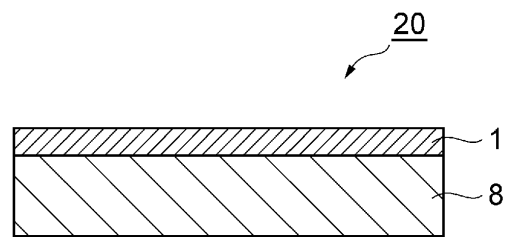
도면3



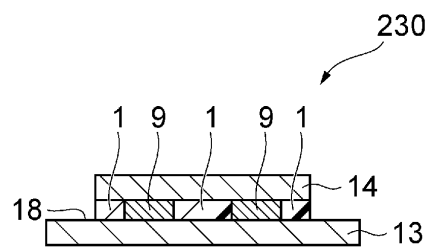
도면4



도면5



도면6



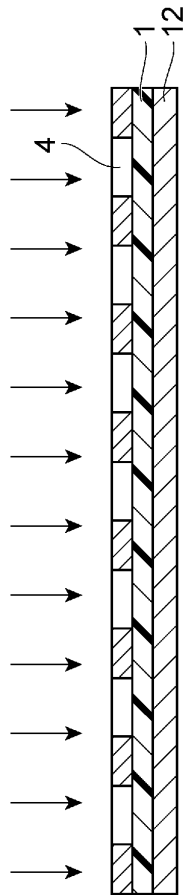
도면7



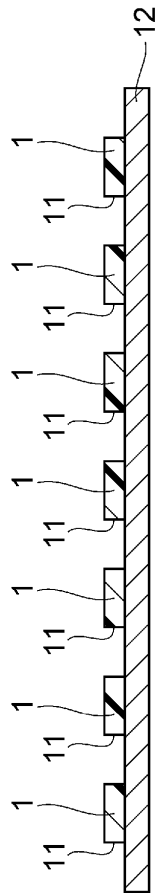
도면8



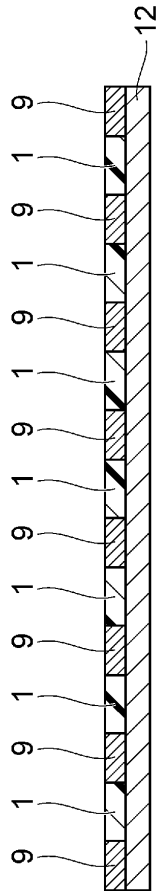
도면9



도면10



도면11



도면12

