

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-141017

(P2009-141017A)

(43) 公開日 平成21年6月25日(2009.6.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/301 (2006.01)	HO 1 L 21/78 S	5 F O 4 7
HO 1 L 21/52 (2006.01)	HO 1 L 21/52 E	
	HO 1 L 21/78 F	
	HO 1 L 21/78 Q	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2007-313902 (P2007-313902)	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成19年12月4日 (2007.12.4)	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100140578 弁理士 沖田 英樹
		(72) 発明者	滴倉 一行 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社電子材料研究所内
		(72) 発明者	川守 崇司 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社電子材料研究所内

最終頁に続く

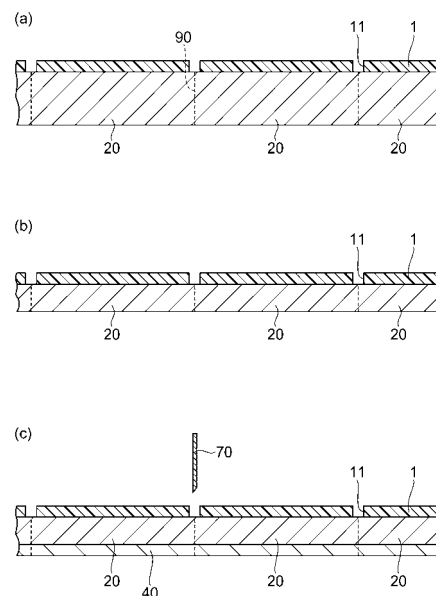
(54) 【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】ダイボンディングフィルムが回路面上に設けられた半導体ウェハをダイシングする工程を有する半導体装置の製造方法において、切断面におけるバリの発生を防止する。

【解決手段】半導体ウェハ2の回路面上に感光性接着剤からなるダイボンディングフィルム1を設ける工程と、露光及び現像により、ダイボンディングフィルム1を半導体ウェハ2のダイシングライン90が露出する開口11が形成されるようにパターニングする工程と、露出したダイシングライン90に沿って半導体ウェハ2をダイシングブレード70によって切断することにより、半導体ウェハ2を複数の半導体チップ20に切り分ける工程とを備える。

【選択図】 図2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

半導体ウェハの回路面上に感光性接着剤からなるダイボンディングフィルムを設ける工程と、

露光及び現像により、前記ダイボンディングフィルムを前記半導体ウェハのダイシングラインが露出する開口が形成されるようにパターンニングする工程と、

露出した前記ダイシングラインに沿って前記半導体ウェハをダイシングブレードによって切断することにより、前記半導体ウェハを複数の半導体チップに切り分ける工程と、を備える、半導体装置の製造方法。

**【請求項 2】**

前記感光性接着剤が、アルカリ可溶性ポリマーと、放射線重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有する請求項 1 記載の製造方法。

**【請求項 3】**

前記アルカリ可溶性ポリマーがカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する、請求項 2 記載の製造方法。

**【請求項 4】**

前記アルカリ可溶性ポリマーのガラス転移温度が 150 以下である、請求項 2 又は 3 記載の製造方法。

**【請求項 5】**

前記アルカリ可溶性ポリマーがポリイミドである、請求項 2 ~ 4 のいずれか一項に記載の製造方法。

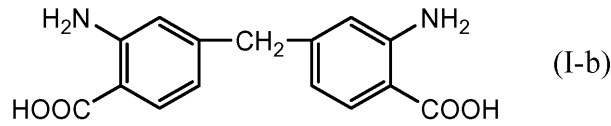
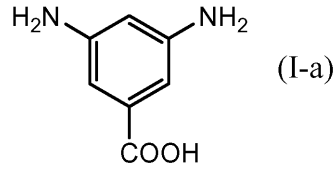
**【請求項 6】**

前記ポリイミドが、テトラカルボン酸二無水物と、下記化学式 ( I - a )、( I - b )、( II - a )、( II - b ) 又は ( II - c ) で表される芳香族ジアミンを含むジアミンとを反応させて得られるポリイミドである、請求項 5 記載の製造方法。

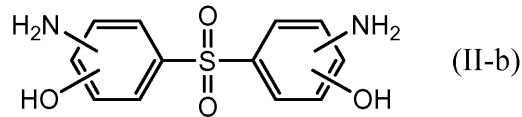
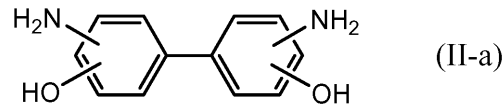
10

20

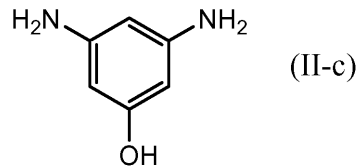
## 【化 1】



10



20



## 【請求項 7】

前記感光性接着剤が熱硬化性樹脂を更に含有する、請求項 2 ~ 6 のいずれか一項に記載の製造方法。 30

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の製造方法により得られる半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、半導体装置及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

40

## 【0002】

半導体装置の製造工程中のダイシングにおいて、半導体ウェハの回路面にダイボンディングフィルムを貼り付けた状態で半導体ウェハをダイボンディングフィルムとともに切断する場合がある。

## 【0003】

一方、感光性及び接着性を兼ね備える感光性接着剤がいくつか提案されている（特許文献 1 ~ 3 参照）。

【特許文献 1】特開 2000 - 290501 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 329233 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 24257 号公報

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかし、半導体ウェハをダイボンディングフィルムとともに切断する際、ダイボンディングフィルムの切断面においてバリが発生し易く、これが半導体装置製造の歩留まり低下の原因となる場合があった。

## 【0005】

そこで、本発明の目的は、ダイボンディングフィルムが回路面上に設けられた半導体ウェハをダイシングする工程を有する半導体装置の製造方法において、切断面におけるバリの発生を防止することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明に係る半導体装置の製造方法は、半導体ウェハの回路面上に感光性接着剤からなるダイボンディングフィルムを設ける工程と、露光及び現像により、ダイボンディングフィルムを半導体ウェハのダイシングラインが露出する開口が形成されるようにパターンニングする工程と、露出したダイシングラインに沿って半導体ウェハをダイシングブレードによって切断することにより、半導体ウェハを複数の半導体チップに切り分ける工程とを備える。

## 【0007】

上記本発明に係る製造方法においては、ダイボンディングフィルムをダイシングブレードによって切断することがないため、ダイボンディングフィルムの切断面におけるバリの発生が防止される。

## 【0008】

上記感光性接着剤は、アルカリ可溶性ポリマーと、放射線重合性化合物と、光重合開始剤とを含有することが好ましい。これにより、露光及び現像によってパターンニングされた後に被着体に対する接着性（再接着性）を感光性接着剤に特に容易に付与することができる。同様の観点から、アルカリ可溶性ポリマーはカルボキシ基又はフェノール性水酸基を有することがより好ましい。

## 【0009】

アルカリ可溶性ポリマーのガラス転移温度は150以下であることが好ましい。これにより、ダイボンディングフィルムを半導体ウェハ等の被着体に、より低い温度で貼付けることが可能になる。

## 【0010】

アルカリ可溶性ポリマーはポリイミドであることが好ましい。ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物と、下記化学式（I - a）、（I - b）、（II - a）、（II - b）又は（II - c）で表される芳香族ジアミンを含むジアミンとを反応させて得られるものであることが好ましい。

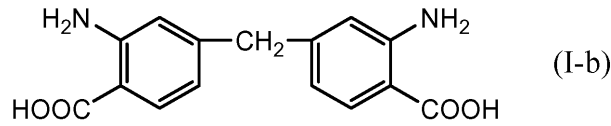
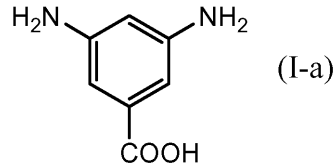
## 【0011】

10

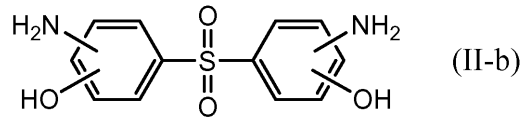
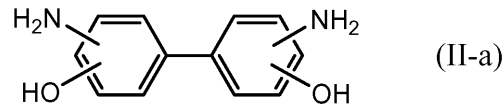
20

30

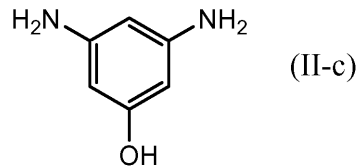
## 【化 1】



10



20



## 【 0 0 1 2 】

上記感光性接着剤は、熱硬化性樹脂を更に含有することが好ましい。

30

## 【 0 0 1 3 】

本発明に係る半導体装置は、以上のような製造方法によって得られるものである。本発明に係る半導体装置であれば、その製造工程中のダイシングにおけるバリの発生が抑制されるため、高い歩留まりで製造することが可能である。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 4 】

本発明によれば、ダイボンディングフィルムが回路面上に設けられた半導体ウェハをダイシングする工程を有する半導体装置の製造方法において、切断面におけるバリの発生が防止される。

## 【 0 0 1 5 】

40

また、ダイボンディングフィルムと半導体ウェハとは固さが大きく異なるため、これらを同時に切断する従来の方法の場合、ダイシングブレードが磨耗し易いという問題もあったが、本発明によればダイシングブレードの磨耗も抑制される。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 1 6 】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

## 【 0 0 1 7 】

図 1、2 及び 3 は、半導体装置の製造方法の一実施形態を示す端面図である。本実施形態に係る半導体装置の製造方法は、半導体ウェハ 2 の回路面 25 に感光性接着剤からなる

50

ダイボンディングフィルム 1 を設ける工程 ( 図 1 ( a )、( b ) ) と、露光及び現像により、ダイボンディングフィルム 1 を半導体ウェハ 2 のダイシングライン 9 0 が露出する開口 1 1 が形成されるようにパターンニングする工程 ( 図 1 ( c )、図 2 ( a ) ) と、半導体ウェハ 2 を回路面 2 5 とは反対側からの研磨により薄くする工程 ( 図 2 ( b ) ) と、露出したダイシングライン 9 0 に沿って半導体ウェハ 2 をダイシングブレード 7 0 によって切断することにより、半導体ウェハ 2 を複数の半導体チップ 2 0 に切り分ける工程 ( 図 2 ( c )、図 3 ( a ) ) とを備える。

【 0 0 1 8 】

図 1 ( a ) に示される半導体ウェハ 2 内には、ダイシングライン 9 0 によって区分された領域ごとに半導体チップ 2 0 が形成されている。この半導体チップ 2 0 の回路面 2 5 側の面に感光性接着剤からなるダイボンディングフィルム 1 が設けられる ( 図 1 ( b ) )。予めフィルム状に成形された感光性接着剤を準備し、これをダイボンディングフィルム 1 として用いて半導体ウェハ 2 に貼り付ける方法が簡便である。

10

【 0 0 1 9 】

ダイボンディングフィルム 1 を構成する感光性接着剤は、露光及び現像によってパターンニングされた後に被着体に対する接着性を有し、アルカリ現像が可能なネガ型の感光性樹脂である。より詳細には、ダイボンディングフィルム 1 を露光及び現像によってパターンニングして形成されるレジストパターンが、半導体チップ及びガラス基板等の被着体に対する接着性を有している。例えばレジストパターンに被着体を必要により加熱しながら圧着することにより、レジストパターンと被着体とを接着することが可能である。係る機能を有するダイボンディングフィルムに付与するための感光性接着剤の詳細については後述する。

20

【 0 0 2 0 】

半導体ウェハ 2 に積層されたダイボンディングフィルム 1 に対して、所定の位置に開口を形成しているマスク 3 を介して活性光線 ( 典型的には紫外線 ) を照射する ( 図 1 ( c ) )。これによりダイボンディングフィルム 1 が所定のパターンで露光される。

【 0 0 2 1 】

露光後、ダイボンディングフィルム 1 のうち露光されなかった部分をアルカリ現像液を用いた現像によって除去することにより、開口 1 1 が形成されるようにパターンニングされる ( 図 3 ( b ) )。開口 1 1 において半導体ウェハ 2 のダイシングライン 9 0 が露出する。なお、ネガ型に代えてポジ型の感光性接着剤を用いることも可能であり、その場合はダイボンディングフィルムのうち露光された部分が現像により除去される。

30

【 0 0 2 2 】

パターンニングの後、半導体ウェハ 2 の感光性接着剤 1 とは反対側の面を研磨して、半導体ウェハ 2 を所定の厚さまで薄くする ( 図 2 ( b ) )。研磨は、例えば、ダイボンディングフィルム 1 上に粘着フィルムを貼り付け、粘着フィルムによって半導体ウェハ 2 を研磨用の治具に固定して行われる。研磨の方法は、当該技術分野において通常用いられている機械研磨等の方法を採用することができる。

【 0 0 2 3 】

研磨後、半導体ウェハ 2 のダイボンディングフィルム 1 とは反対側の面にダイシングフィルム 4 0 を貼り付け、開口 1 1 において露出するダイシングライン 9 0 に沿って半導体ウェハ 2 をその回路面側から切断する ( 図 2 ( c ) )。このダイシングにより、半導体ウェハ 2 が複数の半導体チップ 2 0 に切り分けられる ( 図 3 ( a ) )。ダイシングは、例えば、ダイシングフィルム 4 0 によって全体をフレームに固定した状態で行われる。

40

【 0 0 2 4 】

ダイシングの後、半導体チップ 2 0 がその回路面に貼り付けられたダイボンディングフィルム 1 とともにピックアップされる ( 図 5 ( b ) )。ピックアップされた半導体チップ 2 0 は、半導体用の支持基材、又は他の半導体チップに対してダイボンディングフィルム 1 を介して接着される。その後、ワイヤボンディング、樹脂封止等の工程を経て半導体装置が得られる。

50

## 【0025】

半導体チップ20の接着は、例えば、ダイボンディングフィルム1が流動性を発現するような温度にまで加熱しながら熱圧着する方法により行われる。熱圧着後、必要によりダイボンディングフィルム1を加熱して更に硬化を進行させる。

## 【0026】

以下、上記実施形態に係る半導体装置の製造方法において用いられるダイボンディングフィルムを構成する感光性接着剤の好適な実施形態に関して説明する。

## 【0027】

本実施形態に係る感光性接着剤は、アルカリ可溶性ポリマーと、放射線重合性化合物と、光重合開始剤とを含有するネガ型の感光性樹脂である。

10

## 【0028】

アルカリ可溶性ポリマーは、アルカリ現像液に可溶であればよく、テトラメチルアンモニウムハイドライド水溶液に可溶であることが好ましい。例えば、カルボキシル基及び/又はフェノール性水酸基を有するポリマーであれば、アルカリ現像液への良好な溶解性を有する場合が多い。

## 【0029】

アルカリ可溶性ポリマーがカルボキシル基を有している場合、その酸価は好ましくは80~180mg/KOHである。酸価が80~180mg/KOHであることにより、アルカリ現像液によるパターン形成性、及び露光後の再接着性が特に良好になる。アルカリ可溶性ポリマーの酸価が80mg/KOH未満であるとアルカリ現像液への溶解性が低下する傾向があり、180mg/KOHを超えると現像中に感光性接着剤が被着体からはく離してしまう可能性が高くなる。同様の観点から、アルカリ可溶性ポリマーの酸価は150mg/KOH以下であることがより好ましい。特に、感光性接着剤が後述する熱硬化性樹脂を含有し、且つ、アルカリ可溶性ポリマーの酸価が80~180mg/KOHであることが好ましい。

20

## 【0030】

露光後の良好な接着性を確保するために、アルカリ可溶性ポリマーのガラス転移温度(Tg)は、30~150であることが好ましい。アルカリ可溶性ポリマーのTgが30未満であると、露光後の熱圧着時にボイドが生成しやすくなる傾向にある。Tgが150を超えると、露光前の被着体への貼付け温度及び露光後の圧着温度が高くなり周辺部材にダメージを与えやすくなる傾向にある。なお、上記Tgは粘弾性測定装置(レオメトリック社製)を用いてフィルム状の感光性接着剤の粘弾性の温度変化を測定したときのtanのピーク温度である。

30

## 【0031】

アルカリ可溶性ポリマーの重量平均分子量は5000~150000であることが好ましく、20000~500000がより好ましく、30000~40000が更に好ましい。アルカリ可溶性ポリマーの重量平均分子量が5000より小さいと感光性接着剤のフィルム形成性が低下する傾向にあり、150000を超えるとアルカリ現像液への溶解性が低下して、現像時間が長くなる傾向にある。アルカリ可溶性ポリマーの重量平均分子量を5000~150000とすることにより、露光後の再接着のための加熱温度を低くすることができるという効果も得られる。なお、上記の重量平均分子量は、高速液体クロマトグラフィー(例えば、島津製作所製「C-R4A」(商品名))を用いて測定される標準ポリスチレン換算値である。

40

## 【0032】

アルカリ可溶性ポリマーは、エチレン性不飽和基等の放射線重合性官能基を有してもよい。この場合、アルカリ可溶性ポリマーは放射線重合性化合物としても機能する。放射線重合性化合物として、放射線重合性官能基を有するアルカリ可溶性ポリマーのみを用いてもよいし、係るアルカリ可溶性ポリマーと、これとは別の放射線重合性化合物とを組合わせて用いてもよい。

## 【0033】

50

アルカリ可溶性ポリマーは、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド酸、ポリベンゾオキサゾール、アクリルポリマー、スチレン-マレイン酸共重合体、ノボラック樹脂及びポリノルボルネン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種のポリマーを含むことが好ましい。こららの中でも、ポリイミド、ポリアミド、ポリベンゾオキサゾール及びアクリルポリマーが好ましい。

【0034】

アルカリ可溶性ポリマーとして用いられるポリイミドは、主鎖中にイミド骨格を有する1種又は2種以上の重合体から構成される。ポリイミドはカルボキシル基及びノ又はフェノール性水酸基を有することが好ましい。

【0035】

カルボキシル基を有するポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物と、カルボキシル基及びアミノ基を有するジアミンとの反応により、得ることができる。フェノール性水酸基を有するポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物と、フェノール性水酸基及びアミノ基を有するジアミンとの反応により、得ることができる。これら反応により、ポリイミドにはジアミンに由来するカリボキシル基又はフェノール性水酸基が導入される。ジアミンの種類及びその仕込み比、反応条件等を適宜調整することにより、ポリイミドの酸価を所望の範囲に制御することができる。

【0036】

テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応(縮合反応)は、当業者には理解されるように、公知の方法により行うことができる。例えば、この反応においては、まず、有機溶媒中で、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを、等モル又はほぼ等モルの比率で、反応温度80以下、好ましくは0~60で付加反応させる。各成分の添加順序は任意である。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇し、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が生成する。生成したポリアミド酸を50~80の温度に加熱して解重合させることによって、その分子量を調整することもできる。生成したポリアミド酸を脱水閉環させることにより、ポリイミドが生成する。脱水閉環は、加熱による熱閉環法、又は脱水剤を使用する化学閉環法により行うことができる。

【0037】

テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの仕込み比に関して、より具体的には、テトラカルボン酸二無水物の合計量1.0molに対して、ジアミンの合計量を好ましくは0.5~2.0mol、より好ましくは0.8~1.0molの範囲内とする。ジアミンの比率が2.0molを超えると末端がアミノ基であるポリイミドオリゴマーが多く生成し、0.5molを下回ると末端がカルボキシル基であるポリイミドオリゴマーが多く生成する傾向にある。ポリイミドオリゴマーの量が多くなると、ポリイミドの重量平均分子量が低下して、感光性接着剤の耐熱性等の種々の特性の低下が生じ易くなる。上記仕込み比を調整することによって、ポリイミドの重量平均分子量を5000~150000の範囲内となるように調製することができる。

【0038】

ポリイミドの合成に使用されるジアミンとしては、アルカリ現像液への溶解性を特に良好なものとするために、上述の式(I-a)、(I-b)、(II-a)、(II-b)又は(II-c)で表される芳香族ジアミンが好ましい。

【0039】

ポリイミドのT<sub>g</sub>を低下させて熱応力を低減するため、ジアミンは、更に、下記一般式(III)で表される脂肪族エーテルジアミンを含むことが好ましい。式(III)中、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>及びQ<sup>3</sup>はそれぞれ独立に炭素数1~10のアルキレン基を示し、n<sub>1</sub>は1~80の整数を示す。

【0040】

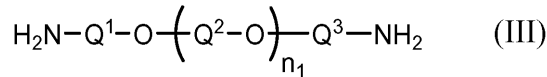
10

20

30

40

## 【化 2】

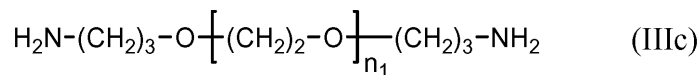
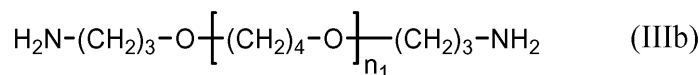
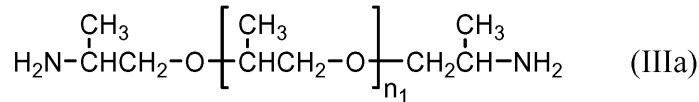


## 【0041】

式(III)の脂肪族エーテルジアミンとしては、より具体的には、下記化学式(IIIa)、(IIIb)又は(IIIc)で表されるものが挙げられる。これらの中でも、露光前の低温での貼付け性及び露光後の被着体に対する良好な接着性を確保できる点で、式(IIIa)の脂肪族エーテルジアミンが好ましい。

## 【0042】

## 【化 3】



## 【0043】

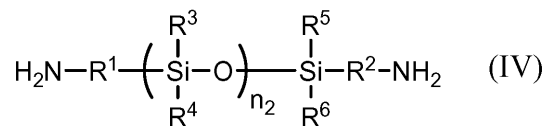
脂肪族エーテルジアミンの市販品としては、例えば、サンテクノケミカル(株)製のジェファミン「D-230」、「D-400」、「D-2000」、「D-4000」、「ED-600」、「ED-900」、「ED-2001」、「EDR-148」(以上商品名)、BASF(製)のポリエーテルアミン「D-230」、「D-400」、「D-2000」(以上商品名)が挙げられる。

## 【0044】

更に、露光後の再接着性を更に高めるために、下記一般式(IV)で表されるシロキサンジアミンを使用することが好ましい。式(IV)中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ はそれぞれ独立に炭素数1~5のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ はそれぞれ独立に炭素数1~5のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、 $n_2$ は1~5の整数を示す。

## 【0045】

## 【化 4】



## 【0046】

化学式(IV)で表されるシロキサンジアミンとしては、例えば、式中の $n_2$ が1のとき、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(4-アミノフェニル)ジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェノキシ-1,3-ビス(4-アミノエチル)ジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(3-アミノブチル)ジシロキサン、1,3-ジメチル-1,3-ジメトキシ-1,3-ビス(4-アミノブチル)ジシロキサンが挙げられる。 $n_2$ が2のとき、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチル-1,5-ビス(4-アミノフェニル)トリシロキサン、1,1,5,5-テトラフェニル-3,3-ジメチル-

10

20

30

40

50

1, 5 - ビス(3 - アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラフェニル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス(4 - アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラフェニル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス(5 - アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス(2 - アミノエチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス(4 - アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス(5 - アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチル - 1, 5 - ビス(3 - アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサエチル - 1, 5 - ビス(3 - アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサプロピル - 1, 5 - ビス(3 - アミノプロピル)トリシロキサンが挙げられる。

10

## 【0047】

これらのジアミンは単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。例えば、式(I a)、(I b)、(II - a)、(II - b)又は(II - c)で表される芳香族ジアミンを全ジアミンの10~50モル%、一般式(IV)で表されるシロキサンジアミンを全ジアミンの1~20モル%(更に好ましくは5~10モル%)、一般式(III)で表される脂肪族エーテルジアミンを全ジアミンの10~90モル%とすることが好ましい。式(I a)又は(I b)で表される芳香族ジアミンを上記比率で用いることにより、通常、ポリイミドの酸価を80~180mg/KOH又は80~150mg/KOHとすることができる。シロキサジアミンが全ジアミンの1モル%未満であると、露光後の再接着性が低下する傾向にあり、20モル%を超えるとアルカリ現像液への溶解性が低下する傾向にある。また、脂肪族エーテルジアミンが全ジアミンの10モル%未満であると、ポリイミドのTgが高くなって低温加工性(低温での貼付け性)が低下する傾向にあり、90モル%を超えると、露光後の熱圧着時にボイドが発生しやすくなる傾向にある。

20

## 【0048】

ジアミンは、上記以外のジアミンを更に含んでもよい。例えば、o - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、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エーテメタン、ビス(4 - アミノ - 3, 5 - ジメチルフェニル)メタン、ビス(4 - アミノ - 3, 5 - ジイソプロピルフェニル)メタン、3, 3' - ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルジフルオロメタン、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, 3' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - ジアミノジフェニルケトン、3, 4' - ジアミノジフェニルケトン、4, 4' - ジアミノジフェニルケトン、2, 2 - ビス(3 - アミノフェニル)プロパン、2, 2' - (3, 4' - ジアミノジフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - (3, 4' - ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3' - (1, 4 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン))ビスアニリン、3, 4' - (1, 4 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4' - (1, 4 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン))ビスアニリン、2, 2 - ビス(4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4 - (3 - アミノエノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4 - (4 - アミノエノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4 - (3 - アミノエノキシ)フェニ

30

40

50

ル)スルホン、ビス(4-(4-アミノエノキシ)フェニル)スルホン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン及び2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパンが挙げられる。

【0049】

ポリイミドを合成する際の原料として用いるテトラカルボン酸二無水物は、接着剤の諸特性の低下を抑えるため、無水酢酸からの再結晶により精製されていることが好ましい。あるいは、テトラカルボン酸二無水物は、その融点よりも10~20低い温度で12時間以上加熱することにより乾燥されていてもよい。テトラカルボン酸二無水物の純度は、示差走査熱量計(DSC)によって測定される吸熱開始温度と吸熱ピーク温度との差によって評価することができ、再結晶や乾燥等によりこの差が20以内、より好ましくは10以内となるように精製されたカルボン酸二無水物をポリイミドの合成のために用いることが好ましい。吸熱開始温度及び吸熱ピーク温度は、DSC(パーキンエルマー社製DSC-7型)を用いて、サンプル量:5mg、昇温速度:5/min、測定雰囲気:窒素の条件で測定される。

10

【0050】

テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニル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(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、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)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、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,2',3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,8,9,10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2,3,5,6-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、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,2',3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェニルジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリート無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ-ビスシクロ[2,2,1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸二無水物、ビスシクロ-[2,2,2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-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[4-(3,4-ジカルボキシフェニル)フェニル]プロ

20

30

40

50

パン二無水物、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、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェニル)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1,4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、1,3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、及びテトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

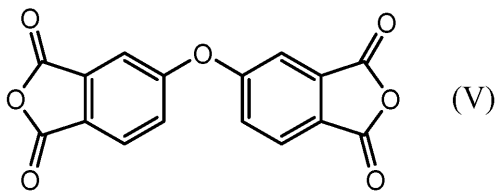
【0051】

特に、溶剤への良好な溶解性を付与するため、下記化学式(V)又は(VI)で表されるテトラカルボン酸二無水物が好ましい。この場合、これらの式で表されるテトラカルボン酸二無水物の割合を、全テトラカルボン酸二無水物100モル%に対して50モル%以上とすることが好ましい。この割合が50モル%未満であると、溶解性向上効果が低下する傾向にある。

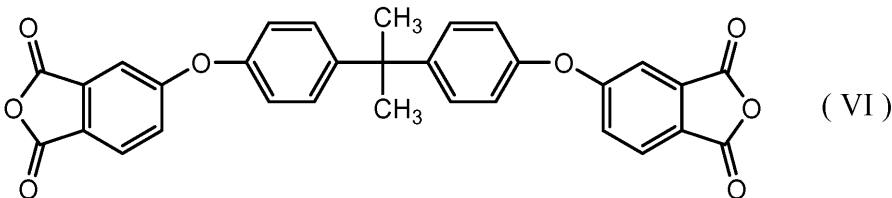
10

【0052】

【化5】



20



【0053】

以上のようなテトラカルボン酸二無水物は、単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

30

【0054】

放射線重合性化合物は、紫外線や電子ビームなどの放射線の照射により、重合する化合物である。放射線重合性化合物は、アクリート基及びメタクリレート基のようなエチレン性不飽和基を有する化合物であることが好ましい。放射線重合性化合物の具体例としては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、ペンテニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、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グジアクリレート、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グジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサ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、スチレン、ジビニルベンゼン、4-ビニルトルエン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、

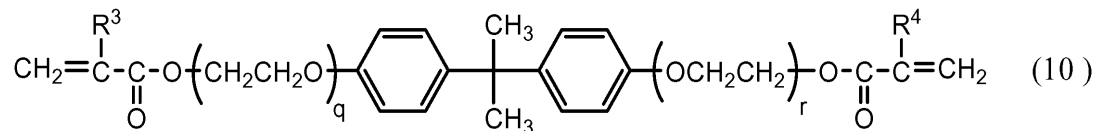
40

50

2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、1, 3 - アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロパン、1, 2 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、トリス( - ヒドロキシエチル) イソシアヌレートのトリアクリレート、下記一般式(10)で表される化合物、ウレタンアクリレート若しくはウレタンメタクリレート、及び尿素アクリレートが挙げられる。式(10)中、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、q及びrはそれぞれ独立に1以上の整数を示す。

【0055】

【化6】



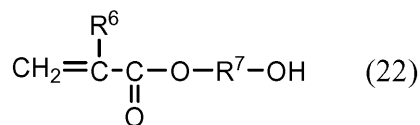
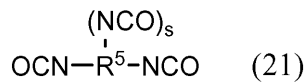
10

【0056】

ウレタンアクリレート及びウレタンメタクリレートは、例えば、ジオール類、下記一般式(21)で表されるイソシアネート化合物、及び下記一般式(22)で表される化合物の反応により生成する。

【0057】

【化7】



20

【0058】

式(21)中、sは0又は1を示し、R<sup>5</sup>は炭素原子数が1~30の2価又は3価の有機基を示す。式(22)中、R<sup>6</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>7</sup>はエチレン基又はプロピレン基を示す。

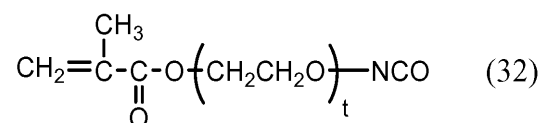
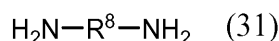
30

【0059】

尿素メタクリレートは、例えば、下記一般式(31)で表されるジアミンと、下記一般式(32)で表される化合物との反応により生成する。

【0060】

【化8】



40

【0061】

式(31)中、R<sup>8</sup>は炭素原子数が2~30の2価の有機基を示す。式(32)中、tは0又は1を示す。

【0062】

以上のような化合物の他、官能基を含むビニル共重合体に、少なくとも1個のエチレン性不飽和基と、オキシラン環、イソシアネート基、水酸基、及びカルボキシル基等の官能

50

基とを有する化合物を付加反応させて得られる、側鎖にエチレン性不飽和基を有する放射線重合性共重合体等などを使用することができる。

【0063】

これらの放射線重合性化合物は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。なかでも上記一般式(10)で示される放射線重合性化合物は硬化後の耐溶剤性を付与できる点で好ましく、ウレタンアクリレート及びウレタンメタクリレートは硬化後の可とう性を付与できる点で好ましい。

【0064】

放射線重合性化合物の分子量は2000以下が好ましい。分子量が2000を超えると、感光性接着剤のアルカリ現像液への溶解性が低下する傾向にあり、また、接着フィルムのタック性が低下して、半導体ウェハ等の被着体に低温で貼付けることが困難となる傾向にある。

10

【0065】

放射線重合性化合物の含有量は、アルカリ可溶性ポリマー100重量部に対して20~80重量部であることが好ましく、30~60重量部であることが更に好ましい。放射線重合性化合物の量が80重量部を超えると、重合した放射線重合性化合物が原因となって熱圧着後の接着性が低下する傾向にある。5重量部未満であると、露光後の耐溶剤性が低くなり、パターンを形成するのが困難となる傾向にある。

【0066】

光重合開始剤は、パターン形成時の感度を良くするために、300~400nmにおいて吸収帯を有することが好ましい。光重合開始剤の具体例としては、ベンゾフェノン、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1,2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、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ノン-1,2,4-ジエチルチオキサントン、2-エチルアントラキノン及びフェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル及びベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン及びエチルベンゾイン等のベンゾイン、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-フェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体及び2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン及び1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド及びビス(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等のビスアシルフォスフィンオキサイドが挙げられる。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

20

30

40

【0067】

光重合開始剤の量は、特に制限はないが、アルカリ可溶性ポリマー100重量部に対して通常0.01~30重量部である。

【0068】

感光性接着剤は、熱硬化性樹脂を更に含有することが好ましい。本明細書において熱硬化性樹脂とは、熱により架橋反応を起こしうる反応性化合物をいう。このような化合物としては、例えば、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、

50

ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、キシレン樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、ケトン樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、ポリイソシアネート樹脂、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌラートを含有する樹脂、トリアリルトリメリタートを含有する樹脂、シクロペンタジエンから合成された熱硬化性樹脂、芳香族ジシアナミドの三量化による熱硬化性樹脂等が挙げられる。中でも、高温において優れた接着力を持たせることができる点で、エポキシ樹脂、シアネート樹脂及びビスマレイミド樹脂が好ましく、取り扱い性及びポリイミドとの相溶性の点からエポキシ樹脂が特に好ましい。これら熱硬化性樹脂は単独で又は二種類以上を組み合わせることができる。

**【0069】**

エポキシ樹脂としては、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物が好ましい。硬化性や硬化物特性の点からは、フェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂が極めて好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA、AD、S又はFのグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAのグリシジルエーテル、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体のグリシジルエーテル、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加体のグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン樹脂のグリシジルエーテル、3官能型又は4官能型のグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂のグリシジルエーテル、ダイマー酸のグリシジルエステル、3官能型又は4官能型のグリシジリアミン、ナフタレン樹脂のグリシジリアミンが挙げられる。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせることができる。

**【0070】**

シアネート樹脂としては、例えば、2,2'-ビス(4-シアネートフェニル)イソプロピリデン、1,1'-ビス(4-シアネートフェニル)エタン、ビス(4-シアネート-3,5-ジメチルフェニル)メタン、1,3-ビス[4-シアネートフェニル-1-(1-メチルエチリデン)]ベンゼン、シアネートフェノール-ジシクロペンタジエンアダクト、シアネートフェノール-ジシクロペンタジエンノボラック、ビス(4-シアネートフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアネートフェニル)エーテル、レゾルシノールジシアネート、1,1,1-トリス(4-シアネートフェニル)エタン、2-フェニル-2-(4-シアネートフェニル)イソプロピリデンが挙げられる。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせることができる。

**【0071】**

ビスマレイミド樹脂としては、例えば、o-、m-又はp-ビスマレイミドベンゼン、4-ビス(p-マレイミドクミル)ベンゼン、1,4-ビス(m-マレイミドクミル)ベンゼン、及び下記一般式(40)、(41)、(42)又は(43)で表されるマレイミド化合物が挙げられる。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせることができる。

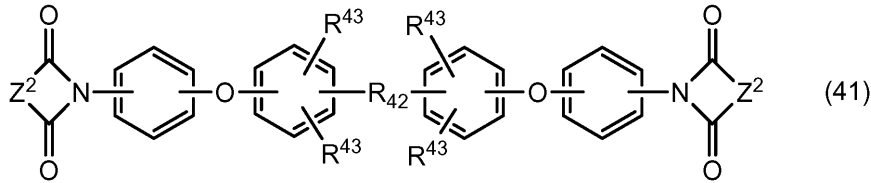
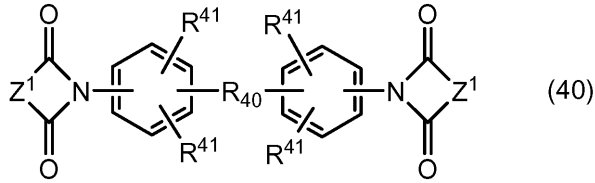
**【0072】**

10

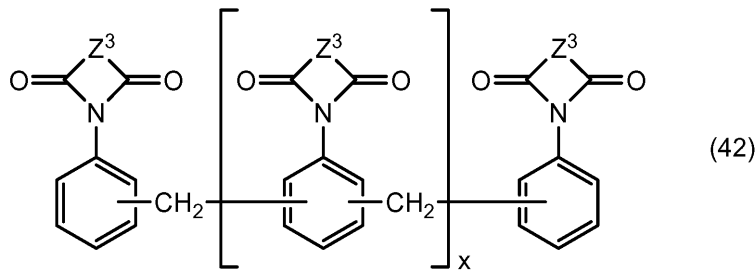
20

30

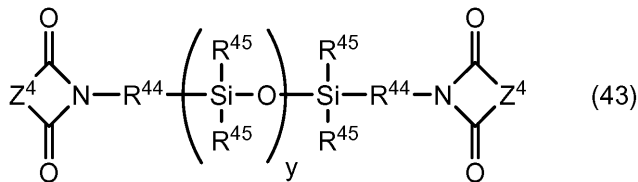
## 【化 9】



10



20



## 【0073】

式(40)において、 $R^{40}$ は $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 又は $-C(CF_3)_2-$ を示し、4つの $R^{41}$ はそれぞれ独立に水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、2つの $Z^1$ はそれぞれ独立にエチレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す。

30

## 【0074】

式(41)において、 $R^{42}$ は $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 又は $-C(CF_3)_2-$ を示し、4つの $R^{43}$ はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、2つの $Z^2$ はそれぞれ独立にエチレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す。

## 【0075】

式(42)において、 $x$ は0~4の整数を示し、複数の $Z^3$ はそれぞれ独立にエチレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す。

40

## 【0076】

式(43)において、2つの $R^{44}$ はそれぞれ独立に2価の炭化水素基を示し、複数の $R^{45}$ はそれぞれ独立に1価の炭化水素基を示し、2つの $Z^4$ はそれぞれ独立にエチレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示し、 $y$ は1以上の整数を示す。

## 【0077】

式(40)~(43)における $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 及び $Z^4$ としては、マレイン酸残基、シトラコン酸残基などが挙げられる。

## 【0078】

式(41)で表されるビスマレイミド樹脂としては、例えば、4,4-ビスマレイミドジフェニルエーテル、4,4-ビスマレイミドジフェニルメタン、4,4-ビスマレイミ

50

ド - 3 , 3' - ジメチル - ジフェニルメタン、4 , 4 - ビスマレイミドジフェニルスルホン、4 , 4 - ビスマレイミドジフェニルスルフィド、4 , 4 - ビスマレイミドジフェニルケトン、2' - ビス(4 - マレイミドフェニル)プロパン、4 - ビスマレイミドジフェニルフルオロメタン、及び1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 , 2 - ビス(4 - マレイミドフェニル)プロパンが挙げられる。

【0079】

式(42)で表されるビスマレイミド樹脂としては、例えば、ビス[4 - (4 - マレイミドフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4 - (4 - マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4 - (4 - マレイミドフェノキシ)フェニル]フルオロメタン、ビス[4 - (4 - マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (3 - マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (4 - マレイミドフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4 - (4 - マレイミドフェノキシ)フェニル]ケトン、2 - ビス[4 - (4 - マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、及び1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 , 2 - ビス[4 - (4 - マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンが挙げられる。

10

【0080】

熱硬化性樹脂を用いる場合、これを硬化させるために、硬化剤、硬化促進剤、触媒等の添加剤を感光性接着剤中に適宜加えることができる。触媒を添加する場合は助触媒を必要に応じて使用することができる。

【0081】

エポキシ樹脂を使用する場合、エポキシ樹脂の硬化剤又は硬化促進剤を使用することが好ましく、これらを併用することがより好ましい。硬化剤としては、例えば、フェノール系化合物、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド、脂肪族酸無水物、脂環族酸無水物、芳香族酸無水物、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド、三フッ化ホウ素アミン錯体、イミダゾール類、第3級アミン、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物等が挙げられる。これらの中でも、アルカリ現像液への溶解性に優れる点から、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物が好ましい。

20

【0082】

上記分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、*t*-ブチルフェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジェンクレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジェンフェノールノボラック樹脂、キシリレン変性フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、トリスフェノールノボラック樹脂、テトラキスフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ポリ-p-ビニルフェノール樹脂、フェノールアルキル樹脂等が挙げられる。

30

【0083】

硬化促進剤としては、エポキシ樹脂の硬化を促進するものであれば特に制限はなく、例えば、イミダゾール類、ジシアンジアミド誘導体、ジカルボン酸ジヒドラジド、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール - テトラフェニルボレート、1 , 8 - ジアザビスシクロ[5 . 4 . 0]ウンデセン - 7 - テトラフェニルボレート等が挙げられる。

40

【0084】

エポキシ樹脂の硬化剤の量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0 ~ 200重量部が好ましく、硬化促進剤の量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0 ~ 50重量部が好ましい。

【0085】

熱硬化性樹脂としてシアネート樹脂を使用する場合、触媒及び必要に応じて助触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えば、コバルト、亜鉛、銅等の金属塩や金属錯体などが挙げられ、助触媒としてはアルキルフェノール、ビスフェノール化合物、フェノ

50

ールノボラック等のフェノール系化合物などが好ましい。

【0086】

熱硬化性樹脂としてビスマレイミド樹脂を使用する場合、その硬化剤としてラジカル重合剤を使用することが好ましい。ラジカル重合剤としては、例えば、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。このとき、ラジカル重合剤の使用量は、ビスマレイミド樹脂100重量部に対して0.01~1.0重量部が好ましい。

【0087】

感光性接着剤は、接着強度を上げる等の目的で、適宜カップリング剤を含有していてもよい。カップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタン系カップリング剤等が挙げられるが、中でもシランカップリング剤が高い接着力を付与できる点で好ましい。

【0088】

カップリング剤を用いる場合、その使用量は、ポリイミド100重量部に対して、0~50重量部が好ましく、0~20重量部がより好ましい。50重量部を超えると感光性接着剤の保存安定性が低下する傾向にある。

【0089】

シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(1,3ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、ポリオキシエチレンプロピルトリアルコキシシラン、及びポリエトキシジメチルシロキサンが挙げられる。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせで使用することができる。

【0090】

感光性接着剤は、フィラーを含有してもよい。フィラーとしては、例えば、銀粉、金粉、銅粉等の金属フィラー、シリカ、アルミナ、窒化ホウ素、チタニア、ガラス、酸化鉄、ほう酸アルミ、セラミック等の非金属無機フィラー、カーボン、ゴム系フィラー等の有機フィラーなどが挙げられる。

【0091】

上記フィラーは所望する機能に応じて使い分けることができる。例えば、金属フィラーは、接着フィルムに導電性又はチキソ性を付与する目的で添加され、非金属無機フィラーは、接着フィルムに低熱膨張性、低吸湿性を付与する目的で添加され、有機フィラーは接着フィルムに靱性を付与する目的で添加される。これら金属フィラー、非金属無機フィラー及び有機フィラーは単独で又は二種類以上を組み合わせで使用することができる。フィラーを用いた場合の混合、混練は、通常の手攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル等の分散機を適宜、組み合わせで行うことができる。

【0092】

フィラーを用いる場合、その量は、アルカリ可溶性ポリマー100重量部に対し、1000重量部以下が好ましく、500重量部以下がより好ましい。下限は特に制限はないが、一般に1重量部である。フィラーの量が1000重量部を超えると接着性が低下する傾向がある。

10

20

30

40

50

## 【0093】

感光性接着剤の露光後の100における貯蔵弾性率は0.01~10MPaであることが好ましい。この貯蔵弾性率が0.01MPa未満であるとパターン形成後の熱圧着の際に加えらる熱及び圧力に対する耐性が低下して、パターンが潰れ易くなる傾向にあり、10MPaを超えると露光後の再接着性が低下して、パターン形成後に被着体に熱圧着する際、十分な接着力を得るために要する温度が高くなる傾向がある。

## 【0094】

上記貯蔵弾性率の値は、露光された感光性接着剤からなる試験片の動的粘弾性を測定することにより得られる。動的粘弾性は、昇温速度：5 /分、周波数：1Hz、測定温度：-50 ~ 200 の条件で測定される。測定装置としては、例えば、レオメトリックス社製粘弾性アナライザー「RSA-2」が用いられる。

10

## 【0095】

動的粘弾性測定のための試験片は、典型的には以下のようにして準備される。まず、PETフィルム及びこれの一面上に形成された厚さ約40μmの接着フィルムを有する接着シートを35mm×10mmの大きさに切り出し、高精度平行露光機（オーク製作所）を用いて露光量：1000mJ/cm<sup>2</sup>の条件でPETフィルム側から紫外線を照射する。露光後、PETフィルムをはく離して上記試験片が得られる。

## 【0096】

感光性接着剤の、露光後、更に加熱硬化された後の260における貯蔵弾性率は1MPa以上であることが好ましい。この貯蔵弾性率が1MPa未満であると、感光性接着剤を用いて得た半導体装置を基板に半田付けで実装する際、高温の加熱によるはく離又は破壊を抑制することが困難になる傾向にある。

20

## 【0097】

上記貯蔵弾性率の値は、露光後、更に加熱硬化された後の感光性接着剤からなる試験片の動的粘弾性を測定することにより得られる。動的粘弾性は、昇温速度：5 /分、周波数：1Hz、測定温度：-50 ~ 300 の条件で測定される。測定装置としては、例えば、レオメトリックス社製粘弾性アナライザー「RSA-2」が用いられる。

## 【0098】

上記動的粘弾性測定のための試験片は、典型的には、露光後の動的粘弾性測定のための試験片の作製の説明において上述した条件と同様の条件で露光された接着フィルムを、さらに160のオープン中で3時間の加熱により硬化させて得られる。

30

## 【0099】

露光後、更に加熱硬化された後の熱重量分析における感光性接着剤の質量減少率が5%となる温度（以下「5%質量減少温度」という。）は、260以上であることが好ましい。5%質量減少温度が260を下回ると、感光性接着剤を用いて得た半導体装置を基板に半田付けで実装する際、高温の加熱によるはく離又は破壊を抑制することが困難になる傾向にある。また、加熱時に発生する揮発成分による周辺材料、又は部材を汚染する可能性が高くなる。

## 【0100】

5%質量減少温度は、昇温速度：10 /分、空気流量：80mL/分、測定温度：40 ~ 400 の条件で行われる熱重量分析において、初期の質量に対する質量減少率が5%となる温度である。熱重量分析のための試料は、露光後、更に加熱硬化された後の貯蔵弾性率についての説明において上述の条件と同様の条件で露光及び加熱された接着フィルムを、乳鉢を用いて細かく砕いて準備される。測定装置としては、例えば、エスアイアイナノテクノロジー株式会社製示差熱重量同時測定装置「EXSTAR 6300」が用いられる。

40

## 【0101】

以上の諸特性は、ポリイミド、放射線重合性化合物及び光重合開始剤、さらに必要に応じて熱硬化性樹脂及びフィラーを用いて感光性接着剤を調製し、これらの種類、及び配合比を調整することで達成できる。

50

## 【0102】

フィルム状の感光性接着剤（ダイボンディングフィルム）は、例えば、アルカリ可溶性ポリマー、放射線重合性化合物、光重合開始剤、及び必要に応じて他の成分を有機溶媒中で混合し、混合液を混練してワニス調製し、基材上にこのワニスの層を形成させ、加熱によりワニス層を乾燥した後に基材を必要により除去する方法で得ることができる。

## 【0103】

上記の混合及び混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル等の分散機を適宜、組み合わせて行うことができる。熱硬化性樹脂を用いる場合には、乾燥中に熱硬化性樹脂が十分には反応しない温度で、かつ、溶媒が十分に揮散する条件で乾燥する。具体的には、通常60～180 で、0.1～90分間加熱することによりワニス層を乾燥する。

10

## 【0104】

熱硬化性樹脂が十分には反応しない温度とは、具体的には、DSC（例えば、パーキンエルマー社製「DSC-7型」（商品名））を用いて、サンプル量10mg、昇温速度5/min、測定雰囲気：空気、の条件で測定したときの反応熱のピーク温度以下の温度である。

## 【0105】

ワニスの調製に用いる有機溶媒、すなわちワニス溶剤は、材料を均一に溶解又は分散できるものであれば、特に制限はない。例えば、ジメチルホルムアミド、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ジオキサン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、及びN-メチルピロリジノンが挙げられる。

20

## 【0106】

ワニス層の厚みは好ましくは1～100μmである。この厚みが1μm未満であると被着体を固定する機能が低下する傾向にあり、100μmを超えると得られる接着フィルム1中の残存揮発分が多くなる傾向にある。

## 【0107】

接着フィルムの残存揮発分は好ましくは10質量%以下である。この残存揮発分が10%を超えると組立のための加熱の際に溶媒の揮発による発泡に起因して接着フィルム内部にポイドが残存し易くなり、耐湿信頼性が低下し易くなる傾向にある。また、加熱の際に発生する揮発成分による周辺材料又は部材を汚染する可能性も高くなる。この残存揮発成分は、50mm×50mmサイズに切断した接着フィルムの初期の質量をM1とし、この接着フィルムを160 のオープン中で3時間加熱した後の質量をM2としたときに、残存揮発分（質量%）= {(M2 - M1) / M1} × 100により算出される。

30

## 【0108】

接着フィルムを形成するために用いられる基材は、上記の乾燥条件に耐えるものであれば特に限定されるものではない。例えば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリエーテルナフタレートフィルム、メチルペンテンフィルムを基材3として用いることができる。基材3としてのフィルムは2種以上組み合わせた多層フィルムであってもよく、表面がシリコン系、シリカ系等の離型剤などで処理されたものであってもよい。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【0109】

【図1】半導体装置の製造方法の一実施形態を示す端面図である。

【図2】半導体装置の製造方法の一実施形態を示す端面図である。

【図3】半導体装置の製造方法の一実施形態を示す端面図である。

## 【符号の説明】

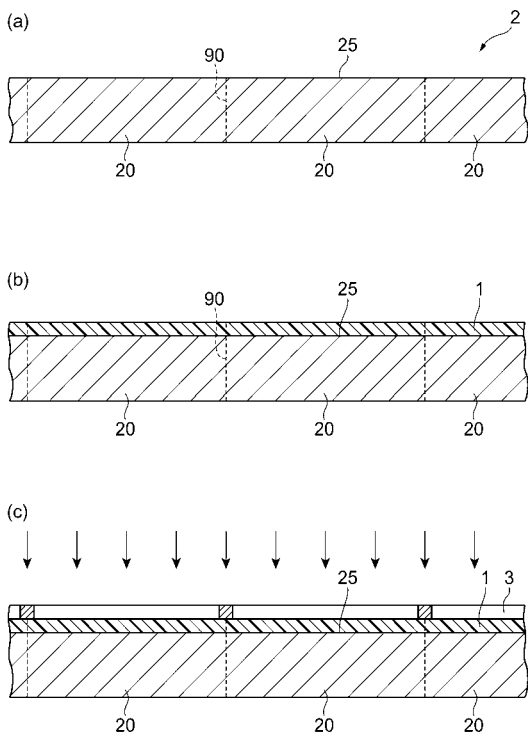
## 【0110】

1...ダイボンディングフィルム、2...半導体ウェハ、11...開口、20...半導体チップ

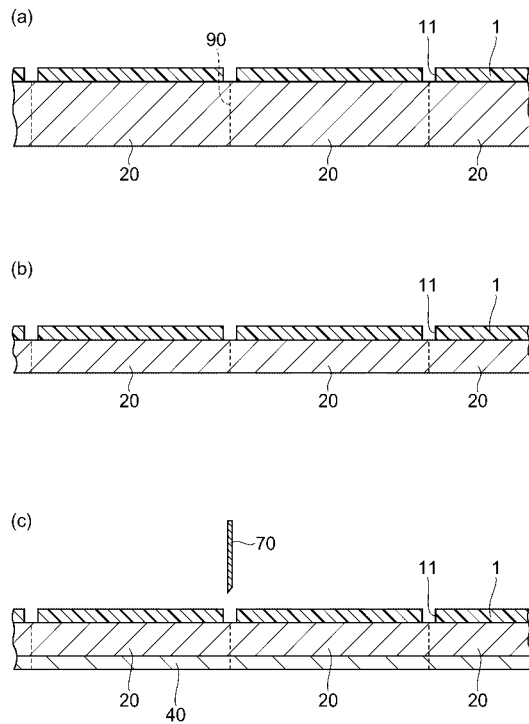
50

、 25 ... 回路面、 40 ... ダイシングフィルム、 90 ... ダイシングライン。

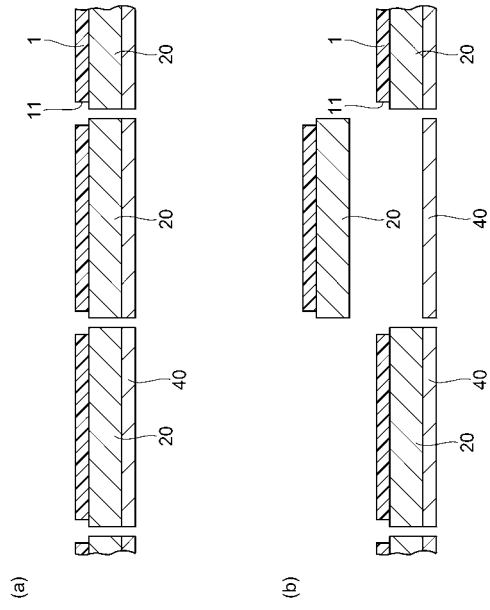
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 増子 崇

茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社電子材料研究所内

(72)発明者 加藤木 茂樹

茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社電子材料研究所内

Fターム(参考) 5F047 BA24 BB19