

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月6日(06.10.2022)

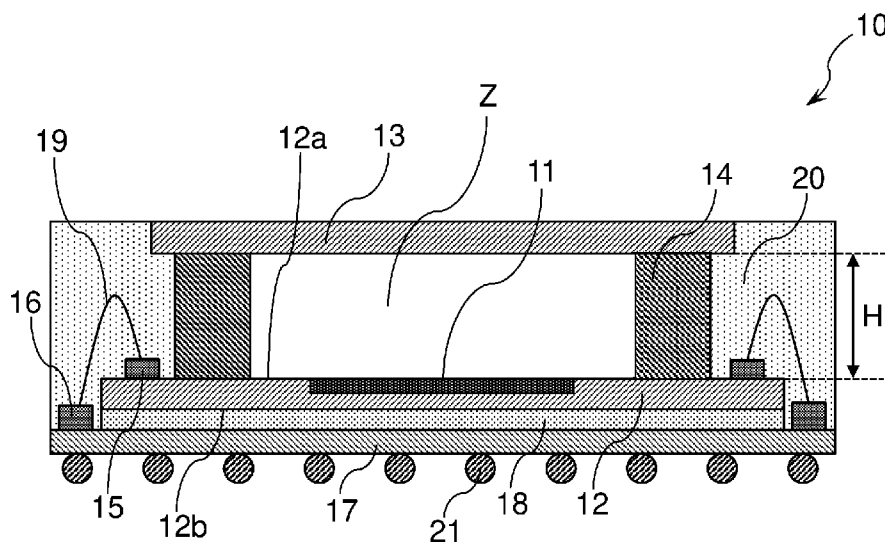


(10) 国際公開番号
WO 2022/210798 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 23/02 (2006.01) *H01L 27/146* (2006.01)
H01L 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/015715
- (22) 国際出願日: 2022年3月29日(29.03.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-054899 2021年3月29日(29.03.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島2-3-18 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 木下 大希 (KINOSHITA, Daiki); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 齋藤 悠太 (SAITO, Yuta); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はるか国際特許事務所 (HARUKA PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒1020085 東京都千代田区六番町3六番町SKビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, SOLID-STATE IMAGING DEVICE, AND ELECTRONIC APPARATUS

(54) 発明の名称: 光半導体装置及びその製造方法、固体撮像装置、並びに電子機器



(57) Abstract: An optical semiconductor device (10) comprises a semiconductor substrate (12), a transparent substrate (13), and an adhesive layer (14). The semiconductor substrate (12) is provided with a light-receiving element (11). The transparent substrate (13) is disposed facing a surface of the semiconductor substrate (12) on which the light-receiving element (11) is provided. The adhesive layer (14) is a layer adhering the semiconductor substrate (12) and the transparent substrate (13) together, and is provided surrounding the light-receiving element (11). The adhesive layer (14) has a refractive index less than or equal to 1.60.



WO 2022/210798 A1

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 光半導体装置 (10) は、半導体基板 (12) と、透明基板 (13) と、接着層 (14) とを備える。半導体基板 (12) には、受光素子 (11) が設けられている。透明基板 (13) は、半導体基板 (12) の受光素子 (11) が設けられた面に対向するように配置されている。接着層 (14) は、半導体基板 (12) と透明基板 (13) とを接着する層であり、かつ受光素子 (11) を囲むように設けられている。接着層 (14) の屈折率は、1.60以下である。

明 細 書

発明の名称：

光半導体装置及びその製造方法、固体撮像装置、並びに電子機器

技術分野

[0001] 本発明は、光半導体装置及びその製造方法、固体撮像装置、並びに電子機器に関する。

背景技術

[0002] CMOSセンサやCCDセンサ等のイメージセンサを構成する光半導体装置は、デジタルカメラやスマートフォン等に使用されており、近年では、自動車や工場の監視カメラの普及に伴い使用量が増大するとともに、小型化・高精細化がますます要求されてきている。

[0003] 光半導体装置は、例えば、受光素子が設けられた半導体基板とガラス基板とが接着剤で貼り合わされた中空構造を有する。中空構造を有する光半導体装置は、例えば、半導体基板上の周縁にエポキシ樹脂やアクリル樹脂等の液状接着剤を塗布し、封止基板となるガラス基板を設置した後に加熱して液状接着剤を硬化させて得られる（例えば、非特許文献1参照）。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：21st Electronics Packaging Technology Conference, 2019, p. 560-565

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、近年の光半導体装置の更なる小型化・高精細化の要求に伴って、非特許文献1に記載されているような従来の光半導体装置では撮像特性に影響を及ぼす場合があった。特に、強い光が入射した際に、撮像した画像に光学的ノイズ（詳しくは、フレア、ゴースト等）が発生し、本来の撮像特性を

十分に発揮できない課題があることが判明した。

[0006] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、光学的ノイズの発生を抑制できる光半導体装置及びその製造方法、並びに当該光半導体装置を有する固体撮像装置及び電子機器を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係る光半導体装置は、受光素子が設けられた半導体基板、前記半導体基板の前記受光素子が設けられた面に対向する透明基板、及び前記半導体基板と前記透明基板とを接着する接着層を備える。前記接着層は、前記受光素子を囲むように設けられている。前記接着層の屈折率は、1.60以下である。

[0008] 本発明の一実施形態に係る光半導体装置では、前記透明基板の前記半導体基板側の面と前記接着層の内壁面とがなす角度が、90°以上130°以下である。

[0009] 本発明の一実施形態に係る光半導体装置では、前記接着層の高さが、15 μm 以上300 μm 以下である。

[0010] 本発明の一実施形態に係る光半導体装置は、前記半導体基板の前記透明基板側とは反対側に設けられた配線基板を更に備える。

[0011] 本発明の一実施形態に係る光半導体装置では、前記半導体基板に電極パッドが設けられており、前記電極パッドと前記受光素子の間に前記接着層が配置されている。

[0012] 本発明の一実施形態に係る光半導体装置は、チップサイズパッケージ型である。

[0013] 本発明の一実施形態に係る光半導体装置では、前記接着層が、感光性組成物の硬化物から構成される硬化層を含む。

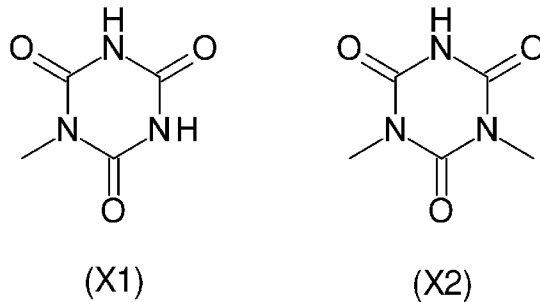
[0014] 本発明の一実施形態に係る光半導体装置では、前記感光性組成物が、ポリシロキサン化合物と、光重合開始剤とを含有し、前記ポリシロキサン化合物が、1分子中にカチオン重合性基とアルカリ可溶性基とを有する。

[0015] 本発明の一実施形態に係る光半導体装置では、前記カチオン重合性基が、

グリシジル基、脂環式エポキシ基及びオキセタニル基からなる群より選択される1種以上である。

[0016] 本発明の一実施形態に係る光半導体装置では、前記アルカリ可溶性基が、下記化学式(X1)で表される1価の有機基、及び下記化学式(X2)で表される2価の有機基からなる群より選択される1種以上である。

[0017] [化1]



[0018] 本発明の一実施形態に係る光半導体装置では、前記感光性組成物が、ラジカル重合性基を有する化合物を更に含有し、かつ前記光重合開始剤として光ラジカル重合開始剤を含有する。

[0019] 本発明に係る固体撮像装置は、本発明に係る光半導体装置を有する。

[0020] 本発明に係る電子機器は、本発明に係る固体撮像装置を有する。

[0021] 本発明に係る光半導体装置の製造方法は、接着層形成工程と、積層工程と、硬化工程とを備える。前記接着層形成工程では、透明基板上にパターン化された接着層を形成する。前記積層工程では、前記接着層が形成された前記透明基板と、受光素子が設けられた半導体基板とを、前記透明基板の前記接着層が形成された面と前記半導体基板の前記受光素子が設けられた面とが対向するように積層する。前記硬化工程では、前記接着層を硬化して前記透明基板と前記半導体基板とを接着する。本発明に係る光半導体装置の製造方法では、前記積層工程において、前記受光素子の周囲に前記接着層を配置する。硬化後の前記接着層の屈折率は、1.60以下である。

[0022] 本発明の一実施形態に係る光半導体装置の製造方法では、前記接着層形成工程において、フォトリソグラフィーにより、感光性組成物から構成される

膜を半硬化状態でパターン化する。

[0023] 本発明の一実施形態に係る光半導体装置の製造方法では、前記接着層形成工程において、前記感光性組成物から構成される前記膜を、青板ガラスを介して露光した後、露光後の前記膜を現像する。

[0024] 本発明の一実施形態に係る光半導体装置の製造方法では、前記感光性組成物が、ポリシロキサン化合物と、光ラジカル重合開始剤と、ラジカル重合性基を有する化合物とを含有し、前記ポリシロキサン化合物が、1分子中にカチオン重合性基とアルカリ可溶性基とを有する。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、光学的ノイズの発生を抑制できる光半導体装置及びその製造方法、並びに当該光半導体装置を有する固体撮像装置及び電子機器を提供できる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明に係る光半導体装置の一例を示す断面図である。

[図2]本発明に係る光半導体装置の他の例を示す部分拡大断面図である。

[図3]本発明に係る光半導体装置の他の例を示す断面図である。

[図4]本発明に係る光半導体装置の他の例を示す部分拡大断面図である。

[図5]本発明に係る光半導体装置の他の例を示す部分拡大断面図である。

[図6]本発明に係る光半導体装置の他の例を示す断面図である。

[図7]本発明に係る光半導体装置の一例を製造する際における、接着層形成後の透明基板を示す平面図である。

[図8]本発明に係る光半導体装置の一例を製造する際における、個片化後の透明基板を示す平面図である。

[図9]A、B及びCは、本発明に係る光半導体装置を製造する際の接着層形成工程の一例を示す工程別断面図である。

[図10]A、B及びCは、本発明に係る光半導体装置を製造する際の積層工程及び硬化工程の一例を示す工程別断面図である。

[図11]本発明に係る光半導体装置の一例を製造する際における、受光素子形

成後の半導体基板を示す平面図である。

[図12] A及びBは、本発明に係る光半導体装置を製造する際の積層工程の他の例を示す工程別断面図である。

[図13]スクリーン印刷法により接着層を形成する際に使用する印刷用マスクの一例を示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の好適な実施形態について詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、本明細書中に記載された学術文献及び特許文献の全てが、本明細書中において参考として援用される。

[0028] まず、本明細書中で使用される用語について説明する。「屈折率」とは、温度23℃の雰囲気下における波長404nmの光に対する屈折率をいう。屈折率の測定方法は、後述する実施例と同じ方法又はそれに準ずる方法である。

[0029] 「ポリシロキサン化合物」は、シロキサン単位(Si-O-Si)を構成要素とするポリシロキサン構造を有する化合物である。ポリシロキサン構造としては、鎖状ポリシロキサン構造(具体的には、直鎖状ポリシロキサン構造、分枝鎖状ポリシロキサン構造等)、及び環状ポリシロキサン構造が挙げられる。「光重合開始剤」とは、活性エネルギー線を照射することによって活性種(詳しくは、ラジカル、カチオン、アニオン等)を発生する化合物をさす。「光ラジカル重合開始剤」とは、活性エネルギー線を照射することによって、活性種としてラジカルを発生する化合物をさす。「光カチオン重合開始剤」とは、活性エネルギー線を照射することによって、活性種としてカチオン(酸)を発生する化合物をさす。活性エネルギー線としては、可視光線、紫外線、赤外線、電子線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線等が挙げられる。

[0030] 「カチオン重合性基」とは、カチオンの存在下で連鎖的に重合する官能基をさす。「アルカリ可溶性基」とは、アルカリと相互作用、又はアルカリと反応することにより、アルカリ性溶液に対する溶解性を高める官能基をさす。「脂環式エポキシ基」とは、脂環式構造を構成する炭素原子のうち、隣接

する2個の炭素原子に酸素原子1個が結合して形成される官能基をさし、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシル基等が挙げられる。「ラジカル重合性基」とは、ラジカル重合可能な不飽和結合を有する官能基をさす。「固形分」とは組成物中の不揮発成分であり、「固形分全量」とは、組成物の構成成分から溶媒を除外した全量を意味する。

[0031] 以下、化合物名の後に「系」を付けて、化合物及びその誘導体を包括的に総称する場合がある。また、化合物名の後に「系」を付けて重合体名を表す場合には、重合体の繰り返し単位が化合物又はその誘導体に由来することを意味する。また、アクリル及びメタクリルを包括的に「(メタ)アクリル」と総称する場合がある。また、アクリレート及びメタクリレートを包括的に「(メタ)アクリレート」と総称する場合がある。また、アクリロイル及びメタクリロイルを包括的に「(メタ)アクリロイル」と総称する場合がある。また、硬化後の接着層を、単に「接着層」と記載することがある。

[0032] 本明細書に例示の成分や官能基等は、特記しない限り、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0033] 以下の説明において参照する図面は、理解しやすくするために、それぞれの構成要素を主体に模式的に示しており、図示された各構成要素の大きさ、個数、形状等は、図面作成の都合上から実際とは異なる場合がある。また、説明の都合上、後に説明する図面において、先に説明した図面と同一構成部分については、同一符号を付して、その説明を省略する場合がある。

[0034] <第1実施形態：光半導体装置>

本発明の第1実施形態に係る光半導体装置は、受光素子が設けられた半導体基板、半導体基板の受光素子が設けられた面に対向する透明基板、及び半導体基板と透明基板とを接着する接着層を備える。接着層は、受光素子を囲むように設けられている。接着層の屈折率は、1.60以下である。

[0035] 第1実施形態に係る光半導体装置は、光学的ノイズの発生を抑制できる。その理由は、以下のように推測される。

[0036] 第1実施形態に係る光半導体装置では、接着層の屈折率が1.60以下で

あるため、接着層表面（詳しくは、接着層の内壁面）での光の反射率が比較的低い。このため、第1実施形態に係る光半導体装置では、受光素子へ入射する反射光（詳しくは、接着層の内壁面からの反射光）の光量が比較的少なくなり、その結果、反射光に起因する光学的ノイズが発生しにくくなる。よって、第1実施形態に係る光半導体装置は、光学的ノイズの発生を抑制できる。

[0037] 以下、第1実施形態に係る光半導体装置の具体例として、配線基板を更に備える光半導体装置（図1に示す光半導体装置10）及びチップサイズパッケージ（Chip Size Package）型の光半導体装置（図3に示す光半導体装置100）について、それぞれ図面を参照しながら説明する。

[0038] [光半導体装置10]

図1は、第1実施形態に係る光半導体装置の具体例である光半導体装置10を示す断面図である。図1に示す光半導体装置10は、半導体基板12と、透明基板13と、接着層14とを備える。半導体基板12の第1面12aには受光素子11が設けられている。また、光半導体装置10は、半導体基板12の第2面12b（半導体基板12の透明基板13側とは反対側）にダイボンド材18を介して接着された配線基板17（インターポーザー）を更に備える。なお、「半導体基板12の第1面12a」とは、半導体基板12の厚み方向に直交する2つの面のうちの一方の面を意味する。また、「半導体基板12の第2面12b」とは、半導体基板12の厚み方向に直交する2つの面のうちのもう一方の面を意味する。透明基板13は、半導体基板12の第1面12aに対向するように配置されている。接着層14は、半導体基板12と透明基板13とを接着する層であり、かつ受光素子11を囲むように設けられている。接着層14は、例えば四角筒状構造（図8参照）を有する。

[0039] 半導体基板12及び配線基板17には、それぞれ半導体基板用電極パッド15及び配線基板用電極パッド16が設けられている。半導体基板用電極パ

ッド15と配線基板用電極パッド16とは、金属製のワイヤ19を介して電気的に接続されている。接着層14は、半導体基板用電極パッド15と受光素子11との間に配置されており、接着層14の周辺部（ワイヤ19を含む領域）は、封止樹脂20で封止されている。また、配線基板17のダイボンド材18側とは反対側の面に、はんだボール21（外部接続端子）が形成されている。

[0040] 半導体基板12と透明基板13と接着層14とで囲まれた内部空間Zは、密閉された空間であってもよい。この場合、接着層14が、有効画素領域への湿気やダストの進入を防ぐ隔壁として機能する。接着層14に通気孔を形成する場合は、迷路状に接着層14を形成することで内部空間Zへの異物の侵入を防ぐことができる。

[0041] 内部空間Zが空気雰囲気である場合、接着層14の表面での光の反射率Rは、空気の屈折率を1、接着層14の屈折率をn1とした場合、 $R = (1 - n1)^2 / (1 + n1)^2$ で表されるため、接着層14の屈折率が低い程、接着層14の表面での光の反射率が低下し、フレアが改善する。具体的には、接着層14の屈折率は1.60以下であることが好ましく、1.55以下であることがより好ましく、1.53以下であることが更に好ましい。接着層14の屈折率の下限としては、特に限定されないが、例えば、1.30である。接着層14の屈折率は、接着層14の構成材料を変更することにより調整できる。例えば、後述するように、接着層14の構成材料として、ポリシロキサン化合物を使用すると、接着層14の屈折率を1.60以下に容易に調整できる。また、接着層14の構成材料として、後述する充填材を使用することにより、接着層14の屈折率を調整することもできる。

[0042] 接着層14の構成材料は、屈折率1.60以下に調整できる材料であれば、特に限定されないが、例えば、感光性組成物の硬化物や熱硬化性樹脂の硬化物等が挙げられ、パターン化の容易性の観点から、感光性組成物の硬化物が好ましい。つまり、パターン化の容易性の観点から、接着層14は、感光性組成物の硬化物から構成される硬化層であることが好ましい。感光性組成

物の中では、カチオン硬化系のエポキシ樹脂組成物やラジカル硬化系のアクリル樹脂組成物等の感光性組成物を用いることができ、特に接着性の観点からカチオン硬化性の化合物を含む感光性組成物が好ましい。感光性組成物の詳細は後述する。

[0043] 冷熱衝撃試験で評価される信頼性（以下、単に「信頼性」と記載することがある）に優れつつ、光学的ノイズの発生をより抑制できる光半導体装置を得るためには、接着層14の高さHは、500 μ m以下であることが好ましく、400 μ m以下であることがより好ましく、300 μ m以下であることが更に好ましく、150 μ m以下であることが更により好ましく、140 μ m以下、130 μ m以下、120 μ m以下、110 μ m以下又は100 μ m以下であってもよい。また、透明基板13に付着した異物の写り込みを抑制できる光半導体装置を得るためには、接着層14の高さHは、10 μ m以上であることが好ましく、12 μ m以上であることがより好ましく、15 μ m以上であることが更に好ましく、20 μ m以上であることが更により好ましく、25 μ m以上又は30 μ m以上であってもよい。

[0044] 信頼性に優れつつ、光学的ノイズの発生及び異物の写り込みをより抑制できる光半導体装置を得るためには、接着層14の高さHは、15 μ m以上300 μ m以下であることが好ましく、20 μ m以上150 μ m以下であることがより好ましく、30 μ m以上150 μ m以下であることが更に好ましく、30 μ m以上120 μ m以下であることが更により好ましく、30 μ m以上100 μ m以下であることが特に好ましい。

[0045] 歪みが低減された撮影画像を得るためには、接着層14の高さHのバラつきが少ないことが好ましい。具体的には、接着層14の高さHのバラつきは、接着層14の高さHの平均値（例えば、無作為に選択した10箇所の測定箇所）の平均値）に対し、20%以内であることが好ましく、10%以内であることがより好ましい。

[0046] 接着層14が四角筒状構造（図8参照）を有する場合、接着層14の4角の形状が曲形状であることが好ましい。接着層14の4角の形状が曲形状で

あると、はんだリフローや冷熱衝撃試験時において4角への応力集中が緩和され、接着層14の剥離やクラックを低減できる。はんだリフローや冷熱衝撃試験時において、接着層14の剥離やクラックをより低減するためには、接着層14の4角の外周側及び内周側の曲率半径は、いずれも0.01mm以上1.0mm以下であることが好ましい。

[0047] 接着層14の表面には、波形状の様に、水平方向と垂直方向の両方で段差があってもよい。このような形状により、はんだリフローや冷熱衝撃試験時において応力が緩和され、接着層14の信頼性が向上する。

[0048] 接着層14の幅は、例えば10 μ m以上200 μ m以下であり、好ましくは20 μ m以上150 μ m以下である。

[0049] 半導体基板12としては、例えばイメージセンサ基板等が挙げられる。半導体基板12の厚みは、例えば50 μ m以上800 μ m以下である。

[0050] 透明基板13としては、例えば、ガラス基板、透明プラスチック基板（より具体的には、アクリル樹脂基板、ポリカーボネート基板等）等を用いることができ、信頼性の観点からガラス基板が好ましい。ガラスの種類は特に限定されないが、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、無アルカリガラス等が挙げられる。透明基板13の厚みは、例えば50 μ m以上2000 μ m以下である。

[0051] 必要に応じて透明基板13の表面に、赤外線反射膜（又は赤外線カットフィルター）、反射防止膜（ARコート）、無反射膜、保護膜、強化膜、遮蔽膜、導電膜、帯電防止膜、ローパスフィルター、ハイパスフィルター、バンドパスフィルター等の機能をもつ被覆膜が形成されていてもよい。特に、反射防止膜や赤外線反射膜（又は赤外線カットフィルター）は、撮影画像の光学的ノイズが低減するため好ましい。

[0052] 上記被覆膜の具体例としては、シリカ（SiO₂）、酸化チタン（TiO₂）、アルミナ（Al₂O₃）、ジルコニア（ZrO₂）、酸化タンタル（Ta₂O₅）、酸化ニオブ（Nb₂O₅）、酸化ランタン（La₂O₃）、酸化イットリウム（Y₂O₃）、酸化マグネシウム（MgO）、酸化ハフニウム（HfO₂）

、酸化クロム (Cr_2O_3)、フッ化マグネシウム (MgF_2)、酸化モリブデン (MoO_3)、酸化タングステン (WO_3)、酸化セリウム (CeO_2)、酸化バナジウム (VO_2)、酸化チタンジルコニウム (ZrTiO_4)、硫化亜鉛 (ZnS)、クリオライト (Na_3AlF_6)、チオライト ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$)、フッ化イットリウム (YF_3)、フッ化カルシウム (CaF_2)、フッ化アルミニウム (AlF_3)、フッ化バリウム (BaF_2)、フッ化リチウム (LiF)、フッ化ランタン (LaF_3)、フッ化ガドリニウム (GdF_3)、フッ化ディスプロシウム (DyF_3)、フッ化鉛 (PbF_3)、フッ化ストロンチウム (SrF_2)、アンチモン含有酸化スズ (ATO)、酸化インジウムスズ (ITO) 等からなる単層の薄膜； SiO_2 と Al_2O_3 の多層膜、 SiO_x - TiO_x 系多層膜、 SiO_2 - Ta_2O_5 系多層膜、 SiO_x - LaO_x - TiO_x 系多層膜等の多層膜； In_2O_3 - Y_2O_3 固容体膜、アルミナ固容体膜等の固容体膜；金属薄膜；コロイド粒子分散膜；ポリメチルメタクリレート膜 (PMMA膜)、ポリカーボネート膜 (PC膜)、ポリスチレン膜、メチルメタクリレートスチレン共重合体膜、ポリアクリレート膜等の樹脂膜等が挙げられる。

[0053] 特に、被覆膜として反射防止膜を使用する場合には、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 CaF_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgS_2 、 ZrO_2 、 NiO 及び MgF_2 からなる群より選ばれる1種以上の無機材料を含む多層膜を使用することが好ましい。

[0054] これらの被覆膜は、透明基板13の両面又は片面に設ける事ができる。両面に設ける場合は、被覆膜の種類は同じものであっても異なるものであってもよい。1つの面に同じ機能を有する異種の被覆膜を積層させることも可能である。また、1つの面に異なる機能を有する異種の被覆膜を積層することも可能である。積層数についても特に限定されず、数層から数十層の多層にすることができる。

[0055] 受光素子11には、複数のフォトダイオード (図示せず) が形成されている。フォトダイオード上には、カラーフィルター層 (図示せず) 及びマイク

ロレンズ（図示せず）が形成されている。カラーフィルターは、個々のフォトダイオードに対応するよう区画され、光の三原色のいずれか一色に色付けされている。マイクロレンズは、半球状の形状をしており、入射した光を個々のフォトダイオードへ集光する。

[0056] ダイボンド材 18 は、特に限定されないが、温度 260℃ 程度のリフローでの劣化が少ないエポキシ樹脂やシリコン樹脂等の熱硬化性樹脂が好ましい。

[0057] 配線基板 17 は、ガラスエポキシ樹脂基材等と金属配線とを有する多層配線基板であり、その表面及び内部には、配線や層間接続ビアが形成されている。配線基板 17 の半導体基板 12 が設置される面には、半導体基板 12 上の半導体基板用電極パッド 15 とワイヤ 19 で接続するための配線基板用電極パッド 16 が配設されている。配線基板 17 の半導体基板 12 側とは反対側の面には、外部接続端子であるはんだボール 21 が形成されている。配線基板 17 は、半導体基板 12 の変形を抑制する支持基板としての機能も持つ。

[0058] 封止樹脂 20 としては、特に限定されないが、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂等の熱硬化性樹脂が好ましく、樹脂の強靱性や耐熱性の観点からエポキシ樹脂が好ましい。フレア等の光学ノイズの低減の観点から、封止樹脂 20 は、黒色に着色されていることが好ましい。また、ハンドリング性の観点から、封止樹脂 20 は、シリカ等の充填剤を含有し、硬化前においてチクソ性を有していることが好ましい。

[0059] 図 1 では、接着層 14 が断面視矩形形状の構造を有しているが、接着層 14 の断面形状はこれに限定されない。例えば、図 2 に示すように、透明基板 13 の半導体基板 12 側の面 13a と接着層 14 の内壁面 14a とがなす角 T A の角度が、90° を超えていてもよい。なお、以下の説明において、透明基板の半導体基板側の面と接着層の内壁面とがなす角（図 2 では角 T A）の角度を「テーパー角」と記載することがある。

[0060] 接着層 14 に入射した光が受光素子 11 へ反射することを抑制することに

より、光学的ノイズの発生をより抑制できる光半導体装置を得るためには、テーパー角は、 90° 以上であることが好ましく、 90° 超であることがより好ましく、 95° 以上であることが更に好ましく、 100° 以上であることが更により好ましく、 110° 以上であってもよい。また、接着層14と半導体基板12との接着面積を十分に確保することにより、信頼性に優れる光半導体装置を得るためには、テーパー角は、 130° 以下であることが好ましく、 125° 以下であることがより好ましく、 120° 以下であることが更に好ましい。

[0061] 光学的ノイズの発生をより抑制しつつ、信頼性に優れる光半導体装置を得るためには、テーパー角は、 90° 以上 130° 以下であることが好ましく、 90° 以上 125° 以下であることがより好ましく、 95° 以上 125° 以下であることが更に好ましく、 100° 以上 125° 以下であることが更により好ましく、 100° 以上 120° 以下又は 110° 以上 120° 以下であってもよい。

[0062] [光半導体装置100]

次に、第1実施形態に係る光半導体装置の別の具体例として、チップサイズパッケージ型(CSP型)の光半導体装置100について、図面を参照しながら説明する。以下の説明において、光半導体装置10と重複する内容については、その説明を省略する場合がある。

[0063] 図3は、光半導体装置100を示す断面図である。光半導体装置100は、第1面12aに受光素子11が設けられた半導体基板12と、透明基板13と、半導体基板12と透明基板13とを接着する接着層14とを備える点について、上述の光半導体装置10と同じである。また、光半導体装置100は、透明基板13が半導体基板12の第1面12aに対向するように配置され、接着層14が受光素子11を囲むように設けられている点についても上述の光半導体装置10と同じである。

[0064] 光半導体装置100はCSP型であるため、光半導体装置100の幅と半導体基板12の幅とは、ほぼ等しい。また、光半導体装置100には、光半

導体装置 10 が有する配線基板、配線基板用電極パッド及びワイヤがないため、封止樹脂による封止も不要である。光半導体装置 100 では、半導体基板 12 の第 2 面 12 b に外部接続端子であるはんだボール 21 が設けられている。光半導体装置 100 は、CSP 型の構造とすることで、装置を小型化できるところに利点がある。光半導体装置 100 は、配線基板を持たないため、半導体基板 12 とはんだボール 21 とを別途電氣的に接続する必要がある。以下、半導体基板 12 とはんだボール 21 とを電氣的に接続する方法の例を説明するが、これらに限定されるものではない。

[0065] 上記電氣的に接続する方法として、例えば、図 4 に示すように、スルーシリコンビア 200 を設ける方法が挙げられる。図 4 の構成では、半導体基板 12 の接着層 14 側とは反対側の面に、絶縁層 201、再配線層 203 及びソルダーレジスト 202 がこの順に設けられている。はんだボール 21 は、ソルダーレジスト 202 の開口部に形成され、再配線層 203 を介して半導体基板 12 の接着層 14 側の面に形成された電極パッド 204 と電氣的に接続される。

[0066] 絶縁層 201 としては、絶縁性の高い材料であれば特に限定されないが、シリコン酸化膜 (SiO₂ 膜)、シリコン窒化膜 (SiN 膜)、シリコン酸窒化膜 (SiON 膜)、SiOC 膜、HSQ (Hydrogen Silsesquioxane) 膜、MSQ (Methyl Silsesquioxane) 膜等が挙げられる。また、絶縁層 201 の形成方法としては、CVD 法や塗布法等が挙げられる。

[0067] ソルダーレジスト 202 としては、実装時における耐熱性と絶縁性を有する材料であれば特に限定されないが、エポキシ樹脂やアクリル樹脂等が挙げられ、中でも耐熱性や絶縁性が高い観点からエポキシ樹脂が好ましい。また、ソルダーレジスト 202 の形成方法としては、フォトリソグラフィーやスクリーン印刷法等が挙げられる。

[0068] 再配線層 203 の材料としては、導電性を有する材料であれば特に限定されないが、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、タングステン (W)、金 (

Au)、チタン(Ti)、ニッケル(Ni)等が挙げられる。また、再配線層203の形成方法としては、ウェットエッチング法、ドライエッチング法、リフトオフ法等が挙げられる。

[0069] また、上記電氣的に接続する方法の別の例としては、図5に示すように、半導体基板12の外周部に沿うように再配線層203を形成し、この再配線層203を介してはんだボール21と電極パッド204とを電氣的に接続する方法が挙げられる。

[0070] 光半導体装置100のその他の点については、上述した〔光半導体装置10〕の項で説明した内容と同じである。

[0071] 以上、図面を参照しながら、第1実施形態に係る光半導体装置の構成について説明したが、本発明は、上述した例に限定されない。例えば、本発明に係る光半導体装置は、接着層が2層以上の積層構造であってもよい。

[0072] 接着層が2層以上の積層構造を有する光半導体装置の例としては、図6に示す光半導体装置300が挙げられる。光半導体装置300では、接着層14が、透明基板13側から順に第1接着層141及び第2接着層142を有する。第1接着層141は、例えば後述する特定感光性組成物の硬化物から構成される硬化層である。第2接着層142は、例えば液状接着剤の硬化物から構成される硬化層（より詳しくは、液状接着剤をパターン化せずに硬化して形成した硬化層）である。

[0073] なお、接着層が2層以上の積層構造を有する光半導体装置の場合、本明細書では、接着層の高さは、接着層を構成する各層の高さの合計（合計高さ）を意味する。また、接着層が2層以上の積層構造を有する光半導体装置の場合、接着層を構成する各層の屈折率がいずれも1.60以下であることが好ましい。

[0074] [感光性組成物]

次に、第1実施形態に係る光半導体装置の接着層の材料として使用可能な感光性組成物について説明する。接着層の材料として使用可能な感光性組成物としては、活性エネルギー線が照射された場合に、光重合開始剤から生成

したカチオンやラジカルによって感光性基が架橋し、硬化反応が進行する感光性組成物であれば、特に限定されない。感光性基としては、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基、アルコキシシリル基等のカチオン重合性基や、ラジカル重合可能な不飽和結合を有するラジカル重合性基等が挙げられる。ラジカル重合性基の具体例としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基等が挙げられる。感光性組成物中に含まれる感光性基含有化合物は、1分子中に、カチオン重合性基とラジカル重合性基の両方を有していてもよく、いずれか一方のみを有していてもよい。また、カチオン重合性基を有する化合物と、ラジカル重合性基を有する化合物とを併用してもよい。

[0075] 接着層の屈折率を低減することで光学的ノイズの発生をより抑制できる上、耐熱性に優れた接着層を形成するためには、感光性組成物がポリシロキサン化合物を含有することが好ましい。以下、ポリシロキサン化合物を含有する感光性組成物について、好ましい例を説明する。

[0076] 接着層の材料として好ましい感光性組成物（以下、「特定感光性組成物」と記載することがある）は、カチオン重合性基とアルカリ可溶性基とを1分子中に有するポリシロキサン化合物（以下、「成分（A）」と記載することがある）と、光重合開始剤（以下、「成分（B）」と記載することがある）とを含有する。

[0077] {成分（A）}

成分（A）としては、1分子中にカチオン重合性基とアルカリ可溶性基とを有するポリシロキサン化合物である限り、特に限定されない。成分（A）が1分子中にカチオン重合性基とアルカリ可溶性基とを有することにより、現像性及び硬化性の双方に優れた特定感光性組成物が得られる。成分（A）は、1分子中に複数個のカチオン重合性基を有することが好ましい。成分（A）が1分子中に複数個のカチオン重合性基を有する場合、架橋密度の高い接着層が得られ、その結果、接着層の耐熱性がより向上する傾向がある。複数個のカチオン重合性基は、同種でもよく、2種以上の異なる官能基でもよい。また、成分（A）は、1分子中に複数個のアルカリ可溶性基を有するこ

とが好ましい。成分（A）が1分子中に複数個のアルカリ可溶性基を有する場合、現像時に非露光部の除去性が高くなるため、現像性がより向上する傾向がある。複数個のアルカリ可溶性基は、同種でもよく、2種以上の異なる官能基でもよい。

[0078] 成分（A）は、鎖状ポリシロキサン構造を有していてもよく、環状ポリシロキサン構造を有していてもよい。耐熱性により優れる接着層を形成するためには、成分（A）が、環状ポリシロキサン構造を有することが好ましい。また、成分（A）が環状ポリシロキサン構造を有していると、特定感光性組成物の製膜性及び現像性が高くなる傾向がある。

[0079] 成分（A）は、主鎖にポリシロキサン構造を有していてもよく、側鎖にポリシロキサン構造を有していてもよい。耐熱性により優れる接着層を形成するためには、成分（A）が、主鎖にポリシロキサン構造を有することが好ましい。耐熱性に更に優れる接着層を形成するためには、成分（A）が、主鎖に環状ポリシロキサン構造を有することが好ましい。

[0080] 環状ポリシロキサン構造は、単環構造でもよく、多環構造でもよい。多環構造は多面体構造でもよい。環を構成するシロキサン単位のうち、T単位（ $XSiO_{3/2}$ ）又はQ単位（ $SiO_{4/2}$ ）の含有率が高いほど、得られる接着層は、硬度が高くなり、耐熱性に優れる傾向がある。一方、M単位（ $X_3SiO_{1/2}$ ）又はD単位（ $X_2SiO_{2/2}$ ）の含有率が高いほど、得られる接着層は、より柔軟であり、かつ残留応力を低減できる傾向がある。

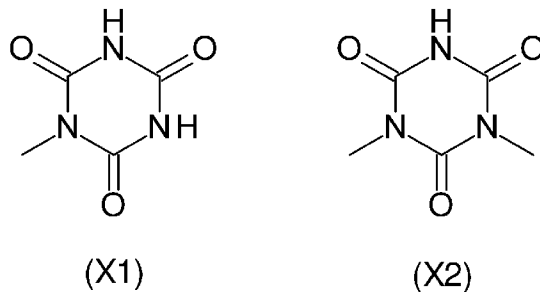
[0081] 成分（A）が主鎖にポリシロキサン構造を有するポリマーである場合、当該ポリマーの重量平均分子量は、10000以上50000以下であることが好ましく、20000以上40000以下であることがより好ましい。重量平均分子量が10000以上である場合、得られる接着層の耐熱性がより向上する傾向がある。一方、重量平均分子量が50000以下である場合、現像性がより向上する傾向がある。

[0082] 成分（A）が有するカチオン重合性基としては、例えば、エポキシ基、ビニルエーテル基、オキセタンル基、及びアルコキシシリル基が挙げられる。

特定感光性組成物の保存安定性の観点から、カチオン重合性基としては、グリシジル基、脂環式エポキシ基及びオキセタニル基からなる群より選択される1種以上が好ましく、グリシジル基及び脂環式エポキシ基からなる群より選択される1種以上がより好ましい。中でも脂環式エポキシ基は、光カチオン重合性に優れるため、特に好ましい。

[0083] 成分(A)が有するアルカリ可溶性基としては、例えば、下記化学式(X1)で表される1価の有機基(以下、「X1基」と記載することがある)、下記化学式(X2)で表される2価の有機基(以下、「X2基」と記載することがある)、フェノール性水酸基、カルボキシ基等が挙げられる。なお、X1基は、N-モノ置換イソシアヌル酸由来の1価の有機基である。また、X2基は、N,N'-ジ置換イソシアヌル酸由来の2価の有機基である。

[0084] [化2]



[0085] 耐熱性により優れる接着層を形成するためには、成分(A)が有するアルカリ可溶性基としては、X1基及びX2基からなる群より選択される1種以上が好ましい。

[0086] カチオン重合性基をポリシロキサン化合物中へ導入する方法は特に限定されないが、化学的に安定なケイ素-炭素結合(Si-C結合)によってカチオン重合性基をポリシロキサン化合物中へ導入できることから、ヒドロシリル化反応を用いる方法が好ましい。換言すれば、成分(A)は、ヒドロシリル化反応により有機変性され、ケイ素-炭素結合を介してカチオン重合性基が導入されたポリシロキサン化合物であることが好ましい。アルカリ可溶性基も、ヒドロシリル化反応により、ケイ素-炭素結合を介してポリシロキサ

ン化合物に導入されていることが好ましい。

[0087] 成分(A)は、例えば、下記の化合物(α)、化合物(β)及び化合物(γ)を出発物質とするヒドロシリル化反応により得られる。

・化合物(α): 1分子中に少なくとも2個のSiH基(ヒドロシリル基)を有するポリシロキサン化合物

・化合物(β): 1分子中に、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合と、カチオン重合性基とを有する化合物

・化合物(γ): 1分子中に、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合と、アルカリ可溶性基とを有する化合物

[0088] (化合物(α))

化合物(α)は、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有するポリシロキサン化合物であり、例えば、国際公開第96/15194号に記載の化合物で、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有するもの等が使用できる。化合物(α)の具体例としては、直鎖構造を有するヒドロシリル基含有ポリシロキサン、分子末端にヒドロシリル基を有するポリシロキサン、ヒドロシリル基を有する環状ポリシロキサン(以下、単に「環状ポリシロキサン」と記載することがある)等が挙げられる。環状ポリシロキサンは、多環構造を有していてもよく、多環構造は多面体構造であってもよい。耐熱性及び機械強度の高い接着層を形成するためには、化合物(α)として、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する環状ポリシロキサンを用いることが好ましい。化合物(α)は、好ましくは1分子中に3個以上のSiH基を有する環状ポリシロキサンである。耐熱性及び耐光性の観点から、Si原子上に存在する基は、水素原子及びメチル基のいずれかであることが好ましい。

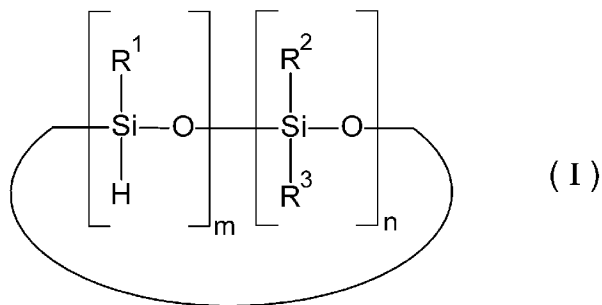
[0089] 直鎖構造を有するヒドロシリル基含有ポリシロキサンとしては、ジメチルシロキサン単位とメチルヒドロジェンシロキサン単位及び末端トリメチルシロキサン単位との共重合体、ジフェニルシロキサン単位とメチルヒドロジェンシロキサン単位及び末端トリメチルシロキサン単位との共重合体、メチルフェニルシロキサン単位とメチルヒドロジェンシロキサン単位及び末端ト

リメチルシロキシ単位との共重合体、並びにジメチルヒドロジェンシリル基によって末端が封鎖されたポリシロキサン等が例示される。

[0090] 分子末端にヒドロシリル基を有するポリシロキサンとしては、ジメチルヒドロジェンシリル基によって末端が封鎖されたポリシロキサン、並びにジメチルヒドロジェンシロキシ単位 ($\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位) と、 SiO_2 単位、 $\text{SiO}_{3/2}$ 単位及び SiO 単位からなる群より選択される 1 種以上のシロキサン単位とからなるポリシロキサン等が例示される。

[0091] 環状ポリシロキサンは、例えば下記一般式 (I) で表される。

[0092] [化3]



[0093] 一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 以上 20 以下の 1 価の有機基を表し、 m は 2 以上 10 以上の整数を表し、 n は 0 以上 10 以下の整数を表す。ヒドロシリル化反応を容易に行うためには、 m が 3 以上であることが好ましい。ヒドロシリル化反応を容易に行うためには、 $m+n$ が 3 以上 12 以下であることが好ましい。ヒドロシリル化反応をより容易に行うためには、 n が 0 であることが好ましい。

[0094] R^1 、 R^2 及び R^3 としては、C、H 及び O からなる群より選択される元素により構成される有機基が好ましい。 R^1 、 R^2 及び R^3 の例としては、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、オキシアルキル基、アリール基等が挙げられる。中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等の鎖状アルキル基；シクロヘキシル基、ノルボルニル基等の環状アルキル基；又はフェニル基が好ましい。環状ポリシロキサンの入手容易性の観点から、 R^1 、 R^2 及び R^3 としては、

炭素原子数 1 以上 6 以下の鎖状アルキル基、又はフェニル基が好ましい。ヒドロシリル化反応を容易に行うためには、 R^1 、 R^2 及び R^3 としては、鎖状アルキル基が好ましく、炭素原子数 1 以上 6 以下の鎖状アルキル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

[0095] 一般式 (1) で表される環状ポリシロキサンとしては、1, 3, 5, 7-テトラヒドロジェン-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1-プロピル-3, 5, 7-トリヒドロジェン-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 5-ジヒドロジェン-3, 7-ジヘキシル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5-トリヒドロジェン-1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタヒドロジェン-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、及び1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサヒドロジェン-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシクロヘキサシロキサン等が例示される。中でも、入手容易性及びSiH基の反応性の観点から、1, 3, 5, 7-テトラヒドロジェン-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン（一般式 (1) において、 $m=4$ 、 $n=0$ であり、 R^1 がメチル基である化合物）が好ましい。

[0096] 化合物 (α) は、公知の合成方法により得られる。例えば、一般式 (1) で表される環状ポリシロキサンは、国際公開第 96/15194 号等に記載の方法により合成できる。多面体骨格を有する環状ポリシロキサンは、例えば、特開 2004-359933 号公報、特開 2004-143449 号公報、特開 2006-269402 号公報等に記載の方法により合成できる。また、化合物 (α) として、市販のポリシロキサン化合物を用いてもよい。

[0097] 特定感光性組成物の現像性を高めつつ、耐熱性により優れる接着層を形成するためには、成分 (A) における化合物 (α) 由来の構造単位の含有率は、成分 (A) 100 重量%に対して、10 重量%以上 50 重量%以下であることが好ましく、15 重量%以上 45 重量%以下であることがより好ましい。

[0098] (化合物 (β))

化合物 (β) は、1分子中に、SiH基 (ヒドロシリル基) との反応性を有する炭素-炭素二重結合と、カチオン重合性基とを有する化合物であり、ポリシロキサン化合物にカチオン重合性基を導入するための化合物である。化合物 (β) におけるカチオン重合性基は、前述の成分 (A) が有するカチオン重合性基と同じであり、好ましい態様も同じである。すなわち、化合物 (β) は、カチオン重合性基として、グリシジル基、脂環式エポキシ基及びオキセタニル基からなる群より選択される1種以上を有することが好ましく、グリシジル基及び脂環式エポキシ基からなる群より選択される1種以上を有することがより好ましく、脂環式エポキシ基を有することが更に好ましい。

[0099] SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を含む基 (以下、単に「アルケニル基」と記載することがある) としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、アリルオキシ基 ($-O-CH_2-CH=CH_2$)、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル基、3-アリルオキシ-2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、ビニルエーテル基等が挙げられる。SiH基との反応性の観点から、化合物 (β) は、アルケニル基として、ビニル基、アリル基及びアリルオキシ基からなる群より選択される1種以上を有することが好ましく、ビニル基及びアリル基からなる群より選択される1種以上を有することがより好ましい。

[0100] 化合物 (β) の具体例としては、1-ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサン、アリルグリシジルエーテル、アリルオキセタニルエーテル、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート等が挙げられる。カチオン重合における反応性の観点から、化合物 (β) としては、脂環式エポキシ基及びグリシジル基からなる群より選択される

1種以上の官能基を有する化合物が好ましく、脂環式エポキシ基を有する化合物がより好ましい。カチオン重合における反応性をより高めるためには、化合物(β)としては、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート及び1-ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサンからなる群より選択される1種以上の化合物が好ましく、1-ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサンがより好ましい。

[0101] 特定感光性組成物の現像性を高めつつ、耐熱性により優れる接着層を形成するためには、成分(A)における化合物(β)由来の構造単位の含有率は、成分(A)100重量%に対して、20重量%以上50重量%以下であることが好ましく、22重量%以上45重量%以下であることがより好ましい。

[0102] (化合物(γ))

化合物(γ)は、1分子中に、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合と、アルカリ可溶性基とを有する化合物であり、ポリシロキサン化合物にアルカリ可溶性基を導入するための化合物である。化合物(γ)におけるアルカリ可溶性基は、前述の成分(A)が有するアルカリ可溶性基と同じであり、好ましい態様も同じである。すなわち、化合物(γ)は、アルカリ可溶性基として、X1基及びX2基からなる群より選択される1種以上を有することが好ましい。

[0103] 化合物(γ)は、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を含む基(アルケニル基)を有する。化合物(γ)が有するアルケニル基の例としては、前述の化合物(β)が有するアルケニル基として例示したのと同じアルケニル基が挙げられ、好ましい態様も同じである。すなわち、化合物(γ)は、アルケニル基として、ビニル基、アリル基及びアリルオキシ基からなる群より選択される1種以上を有することが好ましく、ビニル基及びアリル基からなる群より選択される1種以上を有することがより好ましい。

[0104] 化合物(γ)は、1分子中に2個以上のアルケニル基を有していてもよい。化合物(γ)が1分子中に複数個のアルケニル基を含む場合は、ヒドロシ

リル化反応により複数個の化合物 (α) を架橋できるため、得られる硬化物の架橋密度が高くなり、硬化物の耐熱性が向上する傾向がある。

[0105] 化合物 (γ) の具体例としては、ジアリルイソシアヌレート、モノアリルイソシアヌレート、2, 2' -ジアリルビスフェノールA、ビニルフェノール、アリルフェノール、ブテン酸、ペンテン酸、ヘキセン酸、ヘプテン酸、ウンデシレン酸等が挙げられる。

[0106] 現像性により優れる特定感光性組成物を得るためには、化合物 (γ) としては、ジアリルイソシアヌレート、モノアリルイソシアヌレート及び2, 2' -ジアリルビスフェノールAからなる群より選択される1種以上が好ましく、ジアリルイソシアヌレート及びモノアリルイソシアヌレートからなる群より選択される1種以上がより好ましい。化合物 (γ) としてモノアリルイソシアヌレートを使用すると、アルカリ可溶性基としてX1基を有する成分(A)が得られる。また、化合物 (γ) としてジアリルイソシアヌレートを使用すると、アルカリ可溶性基としてX2基を有する成分(A)が得られる。

[0107] 現像性により優れる特定感光性組成物を得るためには、成分(A)における化合物 (γ) 由来の構造単位の含有率は、成分(A)100重量%に対して、5重量%以上50重量%以下であることが好ましく、10重量%以上30重量%以下であることがより好ましい。

[0108] (他の出発物質)

ヒドロシリル化反応において、上記の化合物 (α)、化合物 (β) 及び化合物 (γ) に加えて、他の出発物質を用いてもよい。例えば、他の出発物質として、上記の化合物 (β) 及び化合物 (γ) とは異なるアルケニル基含有化合物 (以下、「他のアルケニル基含有化合物」と記載することがある) を用いてもよい。

[0109] 成分(A)にラジカル重合性基を導入するためには、他のアルケニル基含有化合物として、1分子中にアルケニル基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物 (以下、「化合物 (δ) 」と記載することがある) を用いること

が好ましい。化合物 (δ) を用いれば、成分 (A) に (メタ) アクリロイル基が導入されるため、成分 (A) を光ラジカル重合させることが可能となる。

[0110] 化合物 (δ) の具体例としては、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、2-ブテニルアクリレート、2-ブテニルメタクリレート等が挙げられる。

[0111] 耐熱性により優れる接着層を得るためには、他のアルケニル基含有化合物として、1分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物（以下、「化合物 (ϵ) 」と記載することがある）を用いることが好ましい。化合物 (ϵ) を用いれば、ヒドロシリル化反応の際、架橋点が増えるため、得られる接着層の耐熱性がより向上する傾向がある。

[0112] 化合物 (ϵ) の具体例としては、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、1, 1, 2, 2-テトラアリロキシエタン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルモノベンジルイソシアヌレート、ジアリルモノメチルイソシアヌレート、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、1, 3-ビス (アリルオキシ) アダマンタン、1, 3-ビス (ビニルオキシ) アダマンタン、1, 3, 5-トリス (アリルオキシ) アダマンタン、1, 3, 5-トリス (ビニルオキシ) アダマンタン、ジシクロペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、1, 5-ヘキサジエン、1, 9-デカジエン、ジアリルエーテル、及びこれらのオリゴマーが挙げられる。

[0113] 得られる接着層の耐熱性を更に向上させるためには、化合物 (ϵ) としては、トリアリルイソシアヌレート及びジアリルモノメチルイソシアヌレートからなる群より選択される1種以上が好ましく、ジアリルモノメチルイソシアヌレートがより好ましい。

[0114] 得られる接着層の耐熱性を更に向上させつつアルカリ現像性を高めるため

には、成分（A）における化合物（ ε ）由来の構造単位の含有率は、成分（A）100重量%に対して、5重量%以上30重量%以下であることが好ましく、8重量%以上20重量%以下であることがより好ましい。

[0115] （ヒドロシリル化反応）

成分（A）を得るためのヒドロシリル化反応の順序及び方法は特に限定されない。例えば、上述した化合物（ α ）、化合物（ β ）、化合物（ γ ）、及び必要に応じて任意成分である他の出発物質を用いて、国際公開第2009/075233号に記載の方法に準じたヒドロシリル化反応により、成分（A）が得られる。上述した化合物（ α ）、化合物（ β ）、化合物（ γ ）、及び必要に応じて任意成分である他の出発物質を用いて得られる成分（A）は、例えば、1分子中に複数個のカチオン重合性基と複数個のアルカリ可溶性基とを有し、かつ主鎖にポリシロキサン構造を有するポリマーである。

[0116] ヒドロシリル化反応における各化合物の割合は特に限定されないが、出発物質のアルケニル基の総物質質量AとSiH基の総物質質量Bとが、 $1 \leq B/A \leq 30$ を満たすことが好ましく、 $1 \leq B/A \leq 10$ を満たすことがより好ましい。

[0117] ヒドロシリル化反応には、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等のヒドロシリル化触媒を用いてもよい。ヒドロシリル化触媒と助触媒とを併用してもよい。ヒドロシリル化触媒の添加量（物質質量）は特に限定されないが、出発物質に含まれるアルケニル基の総物質質量に対して、好ましくは 10^{-8} 倍以上 10^{-1} 倍以下、より好ましくは 10^{-6} 倍以上 10^{-2} 倍以下である。

[0118] ヒドロシリル化の反応温度は適宜に設定すればよく、好ましくは 30°C 以上 200°C 以下、より好ましくは 50°C 以上 150°C 以下である。ヒドロシリル化反応における気相部の酸素濃度は3体積%以下が好ましい。ヒドロシリル化反応促進の観点からは、気相部には0.1体積%以上3体積%以下の酸素が含まれていてもよい。

[0119] ヒドロシリル化反応には、溶媒を使用してもよい。溶媒としては、1種単

独溶媒、又は2種以上を混合した混合溶媒が使用できる。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒等を使用できる。反応後の留去が容易であることから、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、又はクロロホルムが好ましい。ヒドロシリル化反応においては、必要に応じて、ゲル化抑制剤を用いてもよい。

[0120] 接着層の屈折率を低減することで光学的ノイズの発生をより抑制できる上、耐熱性に優れる接着層を形成するためには、特定感光性組成物における成分(A)の含有率は、特定感光性組成物の固形分全量に対して、20重量%以上95重量%以下であることが好ましい。

[0121] {成分(B)}

成分(B)としては、光カチオン重合開始剤及び光ラジカル重合開始剤からなる群より選択される1種以上が好ましい。特定感光性組成物は、カチオン重合性基を有する成分(A)を含有するため、特定感光性組成物が成分(B)として光カチオン重合開始剤を含有すると、成分(A)を光カチオン重合により架橋させることができる。また、(メタ)アクリロイル基が導入された成分(A)を使用する場合や、後述する成分(C)を使用する場合は、特定感光性組成物が成分(B)として光ラジカル重合開始剤を含有すると、成分(A)や成分(C)を光ラジカル重合により架橋させることができる。特定感光性組成物は、成分(B)として、光カチオン重合開始剤及び光ラジカル重合開始剤の両方を含有していてもよい。

[0122] (光カチオン重合開始剤)

光カチオン重合開始剤としては、例えば、公知の光カチオン重合開始剤を使用することができる。例えば、光カチオン重合開始剤として、特開2000-1648号公報、特表2001-515533号公報、国際公開第20

02/83764号等において好適とされている各種の化合物が挙げられるが、特に限定されない。光カチオン重合開始剤としては、スルホネートエステル系化合物、カルボン酸エステル系化合物又はオニウム塩系化合物が好ましく、オニウム塩系化合物がより好ましく、スルホニウム塩系化合物が更に好ましい。

[0123] スルホネートエステル系化合物としては、種々のスルホン酸誘導体を使用することができ、例えば、ジスルホン系化合物、ジスルホニルジアゾメタン系化合物、ジスルホニルメタン系化合物、スルホニルベンゾイルメタン系化合物、イミドスルホネート系化合物、ベンゾインスルホネート系化合物、ピロガロールトリスルホネート系化合物及びベンジルスルホネート系化合物が挙げられる。

[0124] スルホネートエステル系化合物の具体例としては、ジフェニルジスルホン、ジトシルジスルホン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（クロルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（キシリルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）メタン、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドメチルスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトシルスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメチルスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドカンファースルホネート、コハク酸イミドフェニルスルホネート、コハク酸イミドトシルスルホネート、コハク酸イミドトリフルオロメチルスルホネート、コハク酸イミドカンファースルホネート、フタル酸イミドトリフルオロスルホネート、シス-5-ノルボルネン-エンド-2,3-ジカルボン酸イミドトリフルオロメチルスルホネート、ベンゾイントシラート、1,2-ジフェニル-2-ヒドロキシピロピルトシラート、1,2-ジ（4-メチルメルカプトフェニル）-2-ヒドロキシピロピルトシラート、ピロガロールメチルスルホネート、ピロガロールエチルスルホネート、2,6-ジニトロフェニルメチルトシラート、o-ニトロフェニルメチルトシラート及びp-ニトロフェニルトシラート等が挙げ

られる。

[0125] これらは、1種のみ又は2種以上を組み合わせて使用することができる。
本発明においては、光カチオン重合開始剤としてカルボン酸エステル系化合物も同様に使用することができる。

[0126] オニウム塩系化合物としては、スルホニウム塩系化合物及びヨードニウム塩系化合物が挙げられる。スルホニウム塩系化合物及びヨードニウム塩系化合物が有する陰イオンとしては、テトラフルオロボレート (BF_4^-)、ヘキサフルオロホスフェート (PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモネート (SbF_6^-)、ヘキサフルオロアルセネート (AsF_6^-)、ヘキサクロルアンチモネート (SbCl_6^-)、テトラフェニルボレート、テトラキス(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロメチルフェニル)ボレート、フルオロアルキルフルオロホスフェート、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン (CF_3SO_3^-)、フルオロスルホン酸イオン (FSO_3^-)、トルエンスルホン酸イオン等が挙げられる。

[0127] 光カチオン重合開始剤を、発生する酸の酸強度が強いものから順に並べると、 SbF_6^- を陰イオンとして含む化合物、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ を陰イオンとして含む化合物、 PF_6^- を陰イオンとして含む化合物、 CF_3SO_3^- を陰イオンとして含む化合物、 HSO_4^- を陰イオンとして含む化合物となる。発生する酸の酸強度が強い光カチオン重合開始剤を使用すると、残膜率が高くなる傾向がある。光カチオン重合開始剤から発生する酸の pK_a は、好ましくは3未満、より好ましくは1未満である。

[0128] 特定感光性組成物における光カチオン重合開始剤の含有量は、特に制限はない。硬化速度及び硬化物の物性バランスの観点から、光カチオン重合開始剤の含有量は、特定感光性組成物100重量部に対して、0.1重量部以上20重量部以下であることが好ましく、0.5重量部以上10重量部以下であることがより好ましい。

[0129] 必要に応じて特定感光性組成物に熱カチオン重合開始剤(熱によりカチオ

ンを発生する化合物)を配合することもできる。熱カチオン重合開始剤としては、スルホニウム塩系化合物、ヨードニウム塩系化合物、ベンゾチアゾニウム塩系化合物、アンモニウム塩系化合物、ホスホニウム塩系化合物等が挙げられ、これらの中でも、スルホニウム塩系化合物、ベンゾチアゾニウム塩系化合物が好ましく用いられる。

[0130] (光ラジカル重合開始剤)

光ラジカル重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、ベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、 α -ジケトン系化合物、ビミダゾール系化合物、多核キノン系化合物、トリアジン系化合物、オキシムエステル系化合物、チタノセン系化合物、キサントン系化合物、チオキサントン系化合物、ケタール系化合物、アゾ系化合物、過酸化物、2,3-ジアルキルジオン系化合物、ジスルフィド系化合物、フルオロアミン系化合物等が挙げられる。パターンニング性の観点から、光ラジカル重合開始剤としては、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、及びオキシムエステル系化合物からなる群より選択される1種以上が好ましく、アセトフェノン系化合物がより好ましい。

[0131] アセトフェノン系化合物としては、例えば、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4'-i-プロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2'-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2,2-ジメトキシアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-メチル-1-(4'-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4'-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。

[0132] アシルフォスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、2,4,6-

トリメチルベンゾイルージフェニルフォスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ーフェニルフォスフィンオキシド等が挙げられる。

[0133] オキシムエステル系化合物としては、例えば、1, 2-オクタジオン1- [4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)等が挙げられる。

[0134] ベンゾイン系化合物としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。

[0135] ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンジルジメチルケトン、ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等が挙げられる。

[0136] α -ジケトン系化合物としては、例えば、メチルベンゾイルホルメート等が挙げられる。

[0137] ビイミダゾール系化合物としては、例えば、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロ

フェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4, 6 - トリクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス (2 - ブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4 - ジブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4, 6 - トリブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール等が挙げられる。

[0138] 多核キノン系化合物としては、例えば、アントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - t - ブチルアントラキノン、1, 4 - ナフトキノン等が挙げられる。

[0139] キサントン系化合物としては、例えば、キサントン、チオキサントン、2 - クロロチオキサントン等が挙げられる。

[0140] トリアジン系化合物としては、例えば、1, 3, 5 - トリス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、1, 3 - ビス (トリクロロメチル) - 5 - (2' - クロロフェニル) - s - トリアジン、1, 3 - ビス (トリクロロメチル) - 5 - (4' - クロロフェニル) - s - トリアジン、1, 3 - ビス (トリクロロメチル) - 5 - (2' - メトキシフェニル) - s - トリアジン、1, 3 - ビス (トリクロロメチル) - 5 - (4' - メトキシフェニル) - s - トリアジン、2 - (2' - フリルエチリデン) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4' - メトキシチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3', 4' - ジメトキシチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4' - メトキシナフチル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (2' - ブロモ - 4' - メチルフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (2' - チオフェニルエチリデン)

ー4, 6ービス(トリクロロメチル)ーsートリアジン等が挙げられる。

[0141] 特定感光性組成物における光ラジカル重合開始剤の含有量は、特に制限はない。硬化速度及び硬化物の物性バランスの観点から、光ラジカル重合開始剤の含有量は、特定感光性組成物100重量部に対して、0.1重量部以上20重量部以下であることが好ましく、0.5重量部以上10重量部以下であることがより好ましい。

[0142] 必要に応じて特定感光性組成物に熱ラジカル重合開始剤(熱によりラジカルを発生する化合物)を配合することもできる。熱ラジカル重合開始剤の具体例としては、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、過酸化水素、tーブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジ-tーブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、tーブチルパーオキシアセテート、tーブチルパーオキシピバレート、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等を挙げることができる。これらの熱ラジカル重合開始剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0143] {溶媒}

特定感光性組成物は、溶媒を含有してもよい。例えば、上述の成分(A)、成分(B)、及び必要に応じて使用する後述の他の成分を、溶媒中に溶解又は分散させることにより、特定感光性組成物が得られる。

[0144] 溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、1,4ージオキサン、1,3ージオキサラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；プロピレングリコール1ーモノメチルエーテル2ーアセタート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のグリコール系溶媒；イソ酪酸イソブ

チル等のエステル系溶媒；クロロホルム、塩化メチレン、1，2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒等が挙げられる。特定感光性組成物の塗布性（製膜安定性）の観点から、溶媒としては、エステル系溶媒が好ましく、イソ酪酸イソブチルがより好ましい。

[0145] 特定感光性組成物の塗布性（製膜安定性）の観点から、溶媒の量は、100重量部の成分（A）に対して、0.5重量部以上100重量部以下であることが好ましく、1重量部以上50重量部以下であることがより好ましい。

[0146] {他の成分}

特定感光性組成物は、本発明の目的及び効果を損なわない範囲において、固形分（溶媒以外の成分）として、上述の成分（A）及び成分（B）以外の成分（他の成分）を含有してもよい。ただし、接着層の屈折率を低減することで光学的ノイズの発生をより抑制できる上、耐熱性に優れる接着層を形成するためには、成分（A）及び成分（B）の合計含有率が、特定感光性組成物の固形分全量に対して、50重量%以上であることが好ましく、60重量%以上であることがより好ましく、70重量%以上100重量%以下であることが更に好ましい。

[0147] 他の成分としては、ラジカル重合性基を有する化合物、反応性希釈剤、増感剤、高分子分散剤、熱可塑性樹脂、充填材、塩基性化合物、接着性改良剤、カップリング剤（シランカップリング剤等）、酸化防止剤、ラジカル禁止剤、離型剤、難燃剤、難燃助剤、界面活性剤、消泡剤、乳化剤、レベリング剤、はじき防止剤、イオントラップ剤（アンチモン-ビスマス等）、チクソ性付与剤、粘着性付与剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、熱安定化剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、金属不活性化剤、熱伝導性付与剤、物性調整剤等が挙げられる。

[0148] （ラジカル重合性基を有する化合物）

特定感光性組成物は、他の成分として、ラジカル重合性基を有する化合物（以下、「成分（C）」と記載することがある）を含有していてもよい。成

分（C）は、他の成分（成分（A）及び成分（B）以外の成分）であるため、ラジカル重合性基を有し、かつシロキサン単位を有しない化合物である。成分（C）を含有する特定感光性組成物は、パターンニングする際の深部硬化性（深部まで光架橋させることができる特性）に優れる傾向がある。また、成分（C）を含有する特定感光性組成物を用いて、フォトリソグラフィーにより上述した接着層を形成すると、テーパー角を 90° 超の範囲に容易に調整できる。なお、ラジカル重合性基が導入された成分（A）を含む特定感光性組成物を用いてフォトリソグラフィーにより上述した接着層を形成しても、テーパー角を 90° 超の範囲に調整できる。ただし、感光性組成物を用いてフォトリソグラフィーにより上述した接着層を形成する際に、テーパー角を 95° 以上に容易に調整するためには、用いる感光性組成物が、成分（A）、成分（B）及び成分（C）を含有し、かつ成分（B）として光ラジカル重合開始剤を含有する感光性組成物であることが好ましい。

[0149] 成分（C）としては、ラジカル重合可能な不飽和結合（エチレン性不飽和結合等）を有する化合物が挙げられる。エチレン性不飽和結合としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基等が挙げられる。

[0150] 成分（C）の具体例としては、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸ビニル、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸変性アリルグリシジルエーテル（ナガセケムテックス社製「デナコール（登録商標）アクリレートDA111」）、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物、エポキシ（メタ）アクリレート系化合物、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ノンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、トリス（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート等が挙げられる。

[0151] なお、成分（C）は、硬化性が高いため、フォトリソグラフィ以外の方法（例えば、スクリーン印刷法、3Dプリンティング等）によりパターンニングする際の感光性組成物の材料としても適している。

[0152] 光学的ノイズの発生をより抑制しつつ、信頼性に優れた光半導体装置を得るためには、特定感光性組成物における成分（C）の含有率は、特定感光性組成物の固形分全量に対して、1重量%以上50重量%以下であることが好ましく、5重量%以上40重量%以下であることがより好ましく、10重量%以上30重量%以下であることが更に好ましい。

[0153] （反応性希釈剤）

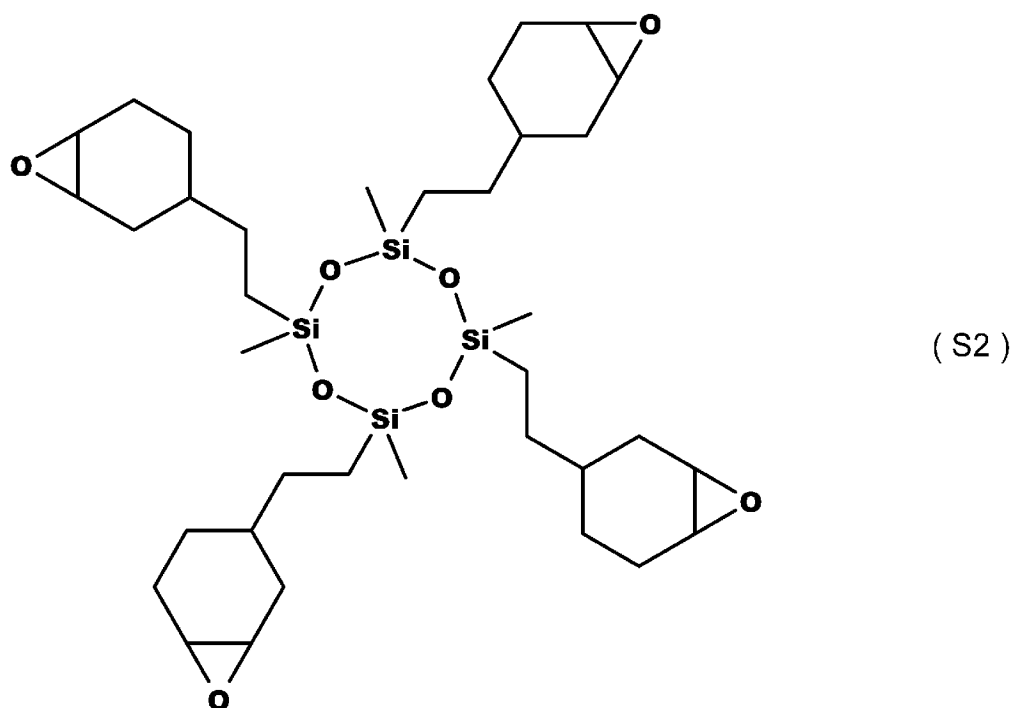
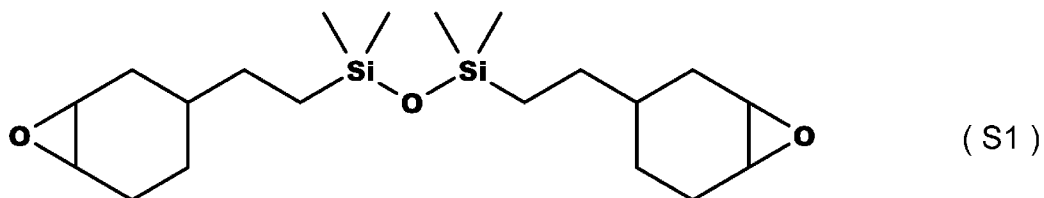
特定感光性組成物は、反応性希釈剤を含有してもよい。反応性希釈剤は、特定感光性組成物を低粘度化しつつ硬化反応に関与する成分である。特定感光性組成物が反応性希釈剤を含有することにより、得られる接着層の硬化収縮の低減や、接着層の機械的強度の制御が可能となる。

[0154] 反応性希釈剤としては、例えば、1分子中に2個以上のカチオン重合性基を有する化合物が用いられる。反応性希釈剤のカチオン重合性基の例としては、前述の成分（A）が有するカチオン重合性基として例示したものが挙げられる。反応性希釈剤のカチオン重合性基は、成分（A）のカチオン重合性基と同種でもよく、異なる種類でもよい。カチオン重合反応性を高める観点から、反応性希釈剤は、カチオン重合性基として脂環式エポキシ基を有することが好ましい。特に好ましい形態では、成分（A）がカチオン重合性基として脂環式エポキシ基を含有し、かつ反応性希釈剤が1分子中に2個以上の脂環式エポキシ基を有する。

[0155] 1分子中に2個以上の脂環式エポキシ基を有する化合物としては、3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（ダイセル社製「セロキサイド（登録商標）2021P」）、 ϵ -カプロラクトン変性3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（ダイセル社製「セロキサイド（登録商標）2081」）、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル

) アジペート、下記化学式 (S1) で表されるエポキシ変性鎖状シロキサン化合物 (信越化学社製「X-40-2669」)、及び下記化学式 (S2) で表されるエポキシ変性環状シロキサン化合物 (信越化学社製「KR-470」) 等が挙げられる。

[0156] [化4]



[0157] 反応性希釈剤の含有率は、特定感光性組成物の硬化速度向上と硬化物の物性バランスとを両立させる観点から、特定感光性組成物の固形分全量に対して、2重量%以上50重量%以下であることが好ましく、3重量%以上40重量%以下であることがより好ましい。

[0158] (増感剤)

特定感光性組成物は、増感剤を含有してもよい。増感剤を用いることにより、パターンニング時の露光感度が向上する。増感剤としては、アントラセン系化合物が好ましい。アントラセン系化合物の具体例としては、アントラセン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジメチルアントラセン、9,10-ジブトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、1,4-ジメトキシアントラセン、9-メチルアントラセン、2-エチルアントラセン、2-*t*-ブチルアントラセン、2,6-ジ-*t*-ブチルアントラセン、9,10-ジフェニル-2,6-ジ-*t*-ブチルアントラセン等が挙げられる。中でも、特定感光性組成物との相溶性の観点から、9,10-ジブトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセンが好ましい。

[0159] 特定感光性組成物における増感剤の含有量は、特に制限はないが、硬化性及び硬化物の物性バランスの観点から、100重量部の成分(A)に対して、0.01重量部以上20重量部以下であることが好ましく、0.1重量部以上15重量部以下であることがより好ましい。

[0160] (高分子分散剤)

特定感光性組成物は、高分子分散剤を含有してもよい。高分子分散剤としては、酸性官能基を有する化合物が好ましい。酸性官能基としては、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基が挙げられ、カルボキシ基が好ましい。高分子分散剤の酸価としては、10mg KOH/g以上100mg KOH/g以下が好ましい。高分子分散剤としては、ウレタン系化合物、ポリイミド系化合物、アルキド系化合物、エポキシ系化合物、ポリエステル系化合物、メラミン系化合物、フェノール系化合物、アクリル系化合物、塩化ビニル系化合物、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体系化合物、ポリアミド系化合物、ポリカーボネート系化合物等の化合物が挙げられる。中でも、アクリル系化合物及びポリエステル系化合物からなる群より選択される1種以上が好ましい。

[0161] (熱可塑性樹脂)

特定感光性組成物は、熱可塑性樹脂を含有してもよい。熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シクロオレフィン系樹脂、オレフィンマレイミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ゴム状樹脂等が挙げられる。熱可塑性樹脂は、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシ基、イソシアネート基、ヒドロキシ基、アルコキシシリル基等の架橋性基を有していてもよい。

[0162] (充填材)

特定感光性組成物は、充填材を含有してもよい。特に、スクリーン印刷や3Dプリンティングで接着層を形成する場合は、充填材を添加しチクソ性を発現させることが好ましい。充填材としては、特に限定されないが、例えば、シリカ系充填材（石英、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカ等）、窒化ケイ素、銀粉、アルミナ、水酸化アルミニウム、酸化チタン、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、カーボンブラック、グラファイト、ケイソウ土、白土、クレイ、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、無機バルーン等の無機フィラーをはじめとして、エポキシ系充填材等の有機系充填材も使用できる。これらの中でも、少量の添加でチクソ性を発現させることが可能であることから、ヒュームドシリカが好ましい。ヒュームドシリカとしては、例えば日本アエロジル社製の各種グレードを用いることができる。

[0163] (塩基性化合物)

特定感光性組成物は、塩基性化合物を含有してもよい。塩基性化合物はクエンチャーとして作用する。すなわち、塩基性化合物を適切な量にて特定感光性組成物に配合することによって、光硬化反応が、非露光部にまで及ぶことを防ぐことができる。これによって、露光部と非露光部とのコントラスト

が明確になり、結果として解像度が向上する。

[0164] 塩基性化合物の配合量は、成分（A）100重量部に対して、好ましくは0.001重量部以上2.0重量部以下であり、より好ましくは0.01重量部以上1.0重量部以下である。塩基性化合物の配合量が0.001重量部以上であれば、クエンチャーとしての機能を十分に発揮させることができる。塩基性化合物の配合量が2.0重量部以下であれば、感度を向上させることができる。

[0165] 光カチオン重合開始剤に対する塩基性化合物の重量比（塩基性化合物／光カチオン重合開始剤）は、例えば0.001以上0.2以下であり、好ましくは0.01以上0.15以下である。当該重量比が0.001以上であれば、クエンチャーとしての機能を十分に発揮させることができる。当該重量比が0.2以下であれば、十分に架橋を行うことができる。

[0166] 塩基性化合物としては、特に制限されないが、第一級、第二級及び第三級の脂肪族アミン系化合物、混成アミン系化合物、芳香族アミン系化合物、複素環アミン系化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。この中でも芳香族アミン系化合物及び複素環アミン系化合物が、塩基性化合物として好適に使用できる。

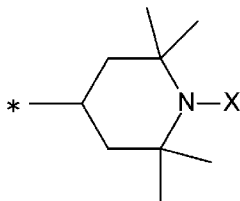
[0167] 上記芳香族アミン系化合物及び上記複素環アミン系化合物としては、アニリン、ピロール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピラゾール、フラザン、ピロリン、ピロリジン、イミダゾリン、イミダゾリジン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピラゾリン、ピラゾリジン、ペペリジン、ペペラジン、モルホリン、インドール、イソインドール、1H-インダゾール、インドリン、キノリン、シンノリン、キナゾリン、キノキサリン、フタラジン、プリン、プテリジン、カルバゾール、フェナントリジン、アクリジン、フェナジン、1,10-フェナントロリン、アデニン、アデノシン、グアニン、グアノシン、ウラシル及びウリジン、並びにそれらの誘導体（例えば、ビス（2-モルホリノエチル）エーテル等）等が例示される。また、上記複素環アミン系化合物としては、2,6-ルチジンも挙げられる

。

[0168] 塩基性化合物としては、1種が用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0169] また、塩基性化合物のうち、下記一般式(11)で表される構造を有するヒンダードアミン類は酸化防止剤としても用いられるため、添加することで接着層の耐熱性及び耐光性を向上させることもできる。

[0170] [化5]



(II)

[0171] 一般式(11)中、Xは、水素原子；炭素原子数1以上20以下のアルキル基；炭素原子数3以上20以下のシクロアルキル基；又は炭素原子数2以上20以下のアシル基を表す。また、一般式(11)中の*は、他の構造との結合部位を表す。溶解性、並びにクエンチャー及び酸化防止剤としての性能の観点から、Xとしては、炭素原子数1以上20以下のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0172] Xが、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数3以上20以下のシクロアルキル基又は炭素原子数2以上20以下のアシル基である化合物の具体例としては、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートとメチル1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケートの混合物、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)2-n-ブチル-2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)4-メトキシベンジリデンマロネート、テトラキス(1, 2,

2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノール及び3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンとの混合エステル化物等が挙げられる。

[0173] Xが水素原子である化合物の具体例としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール及び1-トリデカノールとの混合エステル化物、ジメチルサクシネートと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとからなるエステル化合物、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1, 2-ジブromoエタンとの重合物等が挙げられる。

[0174] (接着性改良剤)

特定感光性組成物は、接着性改良剤を含有していてもよい。接着性改良剤としては、例えば、種々のカップリング剤、エポキシ化合物、オキセタン化合物、フェノール樹脂、クマロン-インデン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペン-フェノール樹脂、 α -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、ポリエチルメチルスチレン及び芳香族ポリイソシアネート等を挙げるができる。

[0175] カップリング剤としては、例えばシランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤としては、分子中に反応性官能基と加水分解性のケイ素含有基とを各々少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されない。反応性官能基としては、取扱い性の観点から、エポキシ基、(メタ)アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基及びカルバメート基からなる群より選ばれる1種以上の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の

観点から、エポキシ基、メタクリル基又はアクリル基が特に好ましい。加水分解性のケイ素含有基としては、取扱い性の観点からアルコキシシリル基が好ましく、反応性の観点からメトキシシリル基又はエトキシシリル基が特に好ましい。

[0176] 好ましいシランカップリング剤としては、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トリエトキシシラン、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、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基を有するアルコキシシラン系化合物；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等の(メタ)アクリル基を有するアルコキシシラン系化合物；トリス[3-(トリメトキシシリルプロピル)]イソシアヌレート； γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等が例示できる。これらのシランカップリング剤は、1種が使用されてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0177] シランカップリング剤の添加量は適宜設定され得るが、カチオン重合性基を有する化合物100重量部に対して、好ましくは0.1重量部以上20重量部以下であり、より好ましくは0.3重量部以上10重量部以下であり、更に好ましくは0.5重量部以上5重量部以下である。

[0178] (酸化防止剤)

特定感光性組成物は、酸化防止剤を含有してもよい。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤等の一般に用いられている酸化防止剤の他、クエン酸、リン酸及び硫黄系酸化防止剤等が挙げられる。上記ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、BASF社から入手できるIRGANOX(登録商標)1010をはじめとして、各種のものが用いられ得る。

上記硫黄系酸化防止剤としては、メルカプタン系化合物、メルカプタン系化合物の塩、スルフィド系化合物（スルフィドカルボン酸エステル系化合物等）、ポリスルフィド系化合物、ジチオカルボン酸塩系化合物、チオウレア系化合物、チオホスフェイト系化合物、スルホニウム系化合物、チオアルデヒド系化合物、チオケトン系化合物、メルカプタール系化合物、メルカプトール系化合物、モノチオ酸系化合物、ポリチオ酸系化合物、チオアミド系化合物及びスルホキッド系化合物等が挙げられる。また、これらの酸化防止剤としては、1種が使用されてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0179]（ラジカル禁止剤）

特定感光性組成物は、ラジカル禁止剤を含有してもよい。ラジカル禁止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-3-メチルフェノール（BHT）、2, 2'-メチレン-ビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、テトラキス（メチレン-3（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）メタン等のフェノール系ラジカル禁止剤；フェニル-β-ナフチルアミン、α-ナフチルアミン、N, N'-第二ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤等が挙げられる。また、これらのラジカル禁止剤としては、1種が使用されてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0180] なお、接着層の材料としては、上述した特定感光性組成物以外にも、成分（A）以外のカチオン重合性化合物を含む感光性組成物を使用することもできる。成分（A）以外のカチオン重合性化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、2, 2'-ビス（4-グリシジルオキシシクロヘキシル）プロパン、ビニルシクロヘキサジジオキサイド、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）-5, 5-スピロ-（3, 4-エポキシシクロヘキサ

ン) - 1, 3-ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、1, 2-シクロプロパンジカルボン酸ビスグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル社製「セロキサイド(登録商標)2021P」)、 ϵ -カプロラクトン変性3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル社製「セロキサイド(登録商標)2081」)、上記化学式(S1)で表されるエポキシ変性鎖状シロキサン化合物(信越化学社製「X-40-2669」)、及び上記化学式(S2)で表されるエポキシ変性環状シロキサン化合物(信越化学社製「KR-470」)等が挙げられる。

[0181] また、ディスプレイ、スクリーン印刷、3Dプリンティング等によって接着層を形成する場合は、接着層の材料として、アルカリ可溶性基を有しないポリシロキサン化合物を含む感光性組成物を使用することもできる。アルカリ可溶性基を有しないポリシロキサン化合物としては、例えば、アルカリ可溶性基を有しないこと以外は上述した成分(A)と同じ構造の化合物が挙げられる。

[0182] また、接着層の材料としては、熱硬化性樹脂を使用することもできる。特に、ディスプレイ、スクリーン印刷、3Dプリンティング等によって接着層を形成する場合は、接着層の材料としては、熱硬化性樹脂が好ましい。

[0183] 接着層の材料として使用できる熱硬化性樹脂は、任意の加熱方法によって硬化反応が起こる樹脂である限り、特に限定されない。上記熱硬化性樹脂の具体例としては、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアラミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても構わない。これらのうち、熱硬化性樹脂を熱硬化させて得られる硬化物の耐熱性、耐光性の観点からシリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂が好ましく、

耐光性が特に高い観点からシリコン樹脂がより好ましい。

[0184] 硬化収縮を低減するためには、熱硬化性樹脂としては、アルケニル基を2つ以上有する有機化合物と、ヒドロシリル化触媒と、1分子中にSiH基を2個以上有する化合物とを必須成分とする付加型シリコン樹脂が好ましい。

[0185] 熱硬化性樹脂には、上述した感光性組成物を混合することができる。また、接着性改良剤、充填材、酸化防止剤等の上述した各成分を必要に応じて混合することができる。熱硬化性樹脂を用いてスクリーン印刷や3Dプリンティングで接着層を形成する場合、熱硬化性樹脂に充填材を添加しチクソ性を発現させることが好ましい。充填材は上述したものを使用でき、中でもヒュームドシリカが好ましい。ヒュームドシリカとしては、例えば日本アエロジル社製の各種グレードを用いることができる。

[0186] [光半導体装置の好ましい態様]

光学的ノイズの発生を更に抑制しつつ信頼性に優れる上、異物の写り込みを抑制できる光半導体装置を得るためには、第1実施形態に係る光半導体装置は、下記条件1を満たすことが好ましく、下記条件2を満たすことがより好ましく、下記条件3を満たすことが更に好ましく、下記条件4を満たすことが更に好ましい。

条件1：接着層の高さが15 μ m以上300 μ m以下であり、かつテーパ角が90°以上130°以下である。

条件2：接着層の高さが15 μ m以上300 μ m以下であり、かつテーパ角が95°以上125°以下である。

条件3：接着層の高さが30 μ m以上150 μ m以下であり、かつテーパ角が95°以上125°以下である。

条件4：接着層の高さが30 μ m以上150 μ m以下であり、かつテーパ角が100°以上125°以下である。

[0187] また、光学的ノイズの発生を更に抑制できる上、耐熱性に優れる接着層を有する光半導体装置を得るためには、第1実施形態に係る光半導体装置は、

下記条件 i を満たすことが好ましく、下記条件 i i を満たすことがより好ましく、下記条件 i i i を満たすことが更に好ましく、下記条件 i v を満たすことが更に好ましい。

条件 i : 接着層が感光性組成物の硬化物から構成される硬化層であり、かつ当該感光性組成物が、成分 (A)、成分 (B) としての光ラジカル重合開始剤、及び成分 (C) を含有する。

条件 i i : 上記条件 i を満たし、かつ当該感光性組成物が、成分 (B) として、光カチオン重合開始剤を更に含む。

条件 i i i : 上記条件 i i を満たし、かつ成分 (C) が (メタ) アクリロイル基を有する化合物である。

条件 i v : 上記条件 i i i を満たし、かつ当該感光性組成物が、反応性希釈剤を更に含む。

[0188] また、光学的ノイズの発生及び異物の写り込みを更に抑制しつつ信頼性に優れる上、耐熱性に優れる接着層を有する光半導体装置を得るためには、第 1 実施形態に係る光半導体装置は、上記条件 1 及び i を満たすことが好ましく、上記条件 2 及び i i を満たすことがより好ましく、上記条件 3 及び i i i を満たすことが更に好ましく、上記条件 4 及び i v を満たすことが更に好ましい。

[0189] [光半導体装置の用途]

第 1 実施形態に係る光半導体装置の用途としては、例えば、固体撮像装置、LED、レーザーダイオード、フォトダイオード、フォトランジスタ等が挙げられる。

[0190] 上記固体撮像装置 (第 1 実施形態に係る光半導体装置を有する固体撮像装置) は、例えば、可視光、赤外光、紫外光、X線等の光をセンシングする用途に適用可能である。適用分野としては、例えば、鑑賞、交通、家電、医療、セキュリティ、製造、スポーツ等の分野が挙げられる。ただし、上記の分野に限定するものではない。

[0191] 例えば、鑑賞の分野においては、鑑賞用の画像を撮影するための電子機器

(より具体的には、デジタルカメラ、スマートフォンに付属するカメラ等)に、上記固体撮像装置が適用可能である。

[0192] 例えば、交通の分野においては、自動車に搭載される先進運転支援システムや自動運転システム等に関わる、自動車の周囲や車内等を撮影する電子機器(より具体的には、車載用センサ等)、走行車両や道路を監視する電子機器(より具体的には、監視カメラ等)、車両間等の距離の測定を行う電子機器(より具体的には、測距センサ等)に上記固体撮像装置が適用可能である。

[0193] 例えば、家電の分野においては、テレビ受像機、冷蔵庫、エアコンディショナー等の家電において、人の動きや位置を撮影して、その動きや位置に従った機器操作、パラメータ制御等を行うための電子機器に上記固体撮像装置が適用可能である。

[0194] 例えば、医療の分野においては、内視鏡や赤外光の受光によって血管撮影を行う電子機器に上記固体撮像装置が適用可能である。

[0195] 例えば、セキュリティの分野においては、防犯用途の監視カメラや、顔認証や虹彩認証等の人物認証用途のカメラ等に上記固体撮像装置が適用可能である。

[0196] 例えば、製造の分野においては、ICチップ、自動車、食品、医薬品等の製造ラインにおいて、シリアル番号の読み取り、形状異常検査、充填量検査等を実施するための電子機器に上記固体撮像装置が適用可能である。

[0197] 例えば、スポーツの分野においては、スポーツ用途向けのアクションカメラやウェアラブルカメラ等に上記固体撮像装置が適用可能である。

[0198] <第2実施形態：光半導体装置の製造方法>

次に、本発明の第2実施形態に係る光半導体装置の製造方法について、適宜図面を参照しながら説明する。第2実施形態に係る光半導体装置の製造方法は、上述した第1実施形態に係る光半導体装置の好適な製造方法である。以下の説明において、第1実施形態と重複する内容については、その説明を省略する場合がある。

[0199] 第2実施形態に係る光半導体装置の製造方法は、接着層形成工程と、積層工程と、硬化工程とを備える。接着層形成工程では、透明基板上にパターン化された接着層を形成する。積層工程では、接着層が形成された透明基板と、受光素子が設けられた半導体基板とを、透明基板の接着層が形成された面と半導体基板の受光素子が設けられた面とが対向するように積層する。積層工程において、透明基板と半導体基板とが接着層を介して積層される。硬化工程では、接着層を硬化して透明基板と半導体基板とを接着する。第2実施形態に係る光半導体装置の製造方法では、積層工程において、受光素子の周囲に接着層を配置する。硬化後の接着層の屈折率は、1.60以下である。第2実施形態に係る光半導体装置の製造方法によれば、上述した第1実施形態に係る光半導体装置を容易に製造できる。

[0200] 以下、第2実施形態に係る光半導体装置の製造方法の具体例として、図1に示す光半導体装置10の製造方法の一例（以下、「製造方法M1」と記載することがある）、及び図3に示す光半導体装置100の製造方法の一例（以下、「製造方法M2」と記載することがある）について、それぞれ図面を参照しながら説明する。

[0201] [製造方法M1]

まず、製造方法M1について、図7～図10を参照しながら説明する。図7は、製造方法M1により光半導体装置を製造する際における、接着層形成後の透明基板（大判の透明基板）を示す平面図である。図8は、製造方法M1により光半導体装置を製造する際における、個片化後の透明基板を示す平面図である。図9A～Cは、製造方法M1が備える接着層形成工程を示す工程別断面図である。図10A～Cは、製造方法M1が備える積層工程及び硬化工程を示す工程別断面図である。

[0202] 製造方法M1では、まず、大判の透明基板13上に、半硬化状態の接着層14を、四角筒状に多数パターン化した状態で形成する（図7）。以下、半硬化状態の接着層を、「半硬化接着層」と記載することがある。なお、「半硬化状態」とは、後述する硬化工程において、接着層の硬化が更に進行する

余地が残された状態をさす。透明基板 1 3 上に半硬化接着層 1 4 を形成した後、図 7 の分割線 4 0 0 に沿ってダイシングして、半硬化接着層 1 4 が形成された透明基板 1 3 を個片化する（図 8）。ダイシングする際は、例えば、ダイシングテープ（図示せず）に大判の透明基板 1 3 を貼り付けて固定し、ダイシングブレード（図示せず）により切断する。この際、ダイシングテープに、透明基板 1 3 の半硬化接着層 1 4 が形成された面とは反対側の面を貼り合わせてもよく、半硬化接着層 1 4 が形成された面を貼り合わせてもよい。

[0203] 大判の透明基板 1 3 上に半硬化接着層 1 4 を形成する工程（接着層形成工程）では、例えば、フォトリソグラフィーにより、感光性組成物から構成される膜（詳しくは、加熱後の感光性組成物から構成される塗膜）を半硬化状態でパターン化する。フォトリソグラフィーによれば、寸法精度に優れた半硬化接着層 1 4 を多数形成できる。

[0204] フォトリソグラフィーにより半硬化接着層 1 4 を形成する方法について、図 9 A～C を参照しながら説明する。まず、感光性組成物を透明基板 1 3 上に塗布し、感光性組成物から構成される膜（塗膜）を形成する。この際の塗布方法は、特に限定されず、例えば、スピンコート法、スリットコート法等の一般的な塗布方法を使用できる。次いで、塗膜を加熱して、塗膜中の溶媒を除去し、透明基板 1 3 上に薄膜 4 0 1（加熱後の塗膜）を形成する（図 9 A）。塗膜の加熱温度は適宜設定され得るが、好ましくは 6 0 °C 以上 2 0 0 °C 以下である。

[0205] 次いで、所定の位置に開口部 4 0 2 a が形成されたフォトマスク 4 0 2 を、薄膜 4 0 1 上に配置し、薄膜 4 0 1 に活性エネルギー線 E を照射する（図 9 B）。これにより、開口部 4 0 2 a の下部に位置する薄膜 4 0 1（露光部 4 0 1 a）のみが露光され、光硬化反応が進行する。露光の際の積算露光量は特に制限されないが、好ましくは 1 m J / c m ² 以上 8 0 0 0 m J / c m ² 以下であり、より好ましくは 3 m J / c m ² 以上 3 0 0 0 m J / c m ² 以下である。

- [0206] 薄膜401を露光する際は、青板ガラスを介して薄膜401を露光することが好ましい。青板ガラスを介して薄膜401を露光すると、光重合開始剤に対して活性の高い短波長の光をカットすることができ、薄膜401の表層において反応基が残存し軟質化する。これにより、半導体基板12（図10A参照）との密着性を有する半硬化接着層14を容易に形成できる。青板ガラスを介して薄膜401を露光する方法としては、青板ガラス製のフォトマスク402を使用する方法、及びフォトマスク402と青板ガラスとを重ねた状態で、薄膜401に活性エネルギー線Eを照射する方法が挙げられる。
- [0207] 露光後、必要に応じて所定の温度でベイクを行い、薄膜401の半硬化状態を維持しつつ硬化反応を進めることもできる。
- [0208] 次に、露光後の薄膜401を現像する。薄膜401の現像方法は特に限定されない。例えば、浸漬法又はスプレー法により薄膜401にアルカリ現像液を接触させ、非露光部401bを溶解及び除去することにより、透明基板13上にパターン化された半硬化接着層14が形成される（図9C）。アルカリ現像液は、一般に使用されるものを特に限定なく使用できる。アルカリ現像液の具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液、コリン水溶液等の有機アルカリ水溶液；水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸リチウム水溶液等の無機アルカリ水溶液等が挙げられる。露光部401aと非露光部401bとのコントラストを高める観点から、アルカリ濃度は、25重量%以下が好ましく、10重量%以下がより好ましく、5重量%以下が更に好ましい。溶解速度の調整等を目的として、アルカリ現像液にアルコールや界面活性剤が配合されていてもよい。また、薄膜401にアルカリ現像液を接触させた後に、薄膜401を水洗して、乾燥させてもよい。
- [0209] 光ラジカル重合性の感光性組成物から構成される薄膜401を露光すると、露光部401aのうちフォトマスク402に比較的近い領域では、酸素阻害により、露光部401aに隣接する非露光部401bのラジカル重合が抑制されやすい。一方、光ラジカル重合性の感光性組成物から構成される薄膜

401を露光した際、露光部401aのうちフォトマスク402から比較的遠い領域では、酸素阻害の影響を受けにくいいため、露光部401aに隣接する非露光部401bのラジカル重合が抑制されにくい。このため、光ラジカル重合性の感光性組成物から構成される薄膜401をフォトリソグラフィーによりパターンニングすると、現像後の半硬化接着層14では、透明基板13側の幅が、透明基板13側とは反対側（表層）の幅よりも大きくなる傾向がある。よって、光ラジカル重合性の感光性組成物から構成される薄膜401をフォトリソグラフィーによりパターンニングすると、上述したテーパ角を90°より大きくすることができる。テーパ角は、例えば、薄膜401とフォトマスク402との間隔G（図9B参照）及び積算露光量のうちの少なくとも一方を変更することにより調整できる。間隔Gは、例えば、50μm以上2000μm以下である。

[0210] 上述したように、テーパ角を95°以上に容易に調整するためには、透明基板13上に塗布する感光性組成物が、成分（A）、成分（B）及び成分（C）を含有し、かつ成分（B）として光ラジカル重合開始剤を含有する感光性組成物であることが好ましい。

[0211] 次に、半硬化接着層14が形成され、かつ個片化された透明基板13（図8参照）と、半導体基板12とを積層する工程（積層工程）について説明する。まず、半導体基板積層物を準備する。半導体基板積層物としては、図10Aに示すように、受光素子11が設けられた半導体基板12と配線基板17とがダイボンド材18を介して接着され、かつ半導体基板用電極パッド15と配線基板用電極パッド16とがワイヤ19を介して電氣的に接続された積層物を使用できる。

[0212] そして、図10Aに示すように、半硬化接着層14が形成された透明基板13と、半導体基板積層物とを、透明基板13の半硬化接着層14が形成された面と半導体基板12の受光素子11が設けられた面とが対向するように配置した後、これらを積層する（図10B）。積層工程では、受光素子11の周囲に半硬化接着層14を配置する。

[0213] 次に、硬化工程について説明する。まず、積層工程で得られた積層体に対して、例えば荷重をかけながら加熱し、透明基板 13 と半導体基板積層物とを熱圧着する。この際の加熱温度は、例えば 80℃以上 200℃以下である。そして、熱圧着後の積層体を、例えば温度 100℃以上 300℃以下で加熱する。以上の硬化工程により、半硬化接着層 14 が硬化し、透明基板 13 と半導体基板 12 とが接着層 14 を介して接着する。次いで、図 10C に示すように、接着層 14 の周辺部（ワイヤ 19 を含む領域）を封止樹脂 20 で封止し、配線基板 17 の半導体基板 12 側とは反対側の面にはんだボール 21 を形成して、光半導体装置 10 が得られる。

[0214] なお、製造方法 M1 では、透明基板 13 上に半硬化接着層 14 を形成したが、半導体基板 12 上に半硬化接着層 14 を形成し、上述と同様の手順で積層工程及び硬化工程を行ってもよい。

[0215] [製造方法 M2]

次に、製造方法 M2 について、図 7、図 11 及び図 12 を参照しながら説明する。図 11 は、製造方法 M2 により光半導体装置を製造する際における、受光素子形成後の半導体基板を示す平面図である。図 12 A 及び B は、製造方法 M2 が備える積層工程を示す工程別断面図である。

[0216] 製造方法 M2 では、まず、製造方法 M1 と同じ方法で接着層形成工程を行う。詳しくは、製造方法 M1 と同じ方法で、大判の透明基板 13 上に、半硬化接着層 14 を四角筒状に多数パターン化した状態で形成する（図 7 参照）。また、別途、複数個の受光素子 11 が設けられた大判の半導体基板 12（図 11 参照）を準備する。

[0217] 次に、積層工程について説明する。図 12 A に示すように、半硬化接着層 14 が形成された大判の透明基板 13 と、複数個の受光素子 11 が設けられた大判の半導体基板 12 とを、透明基板 13 の半硬化接着層 14 が形成された面と半導体基板 12 の受光素子 11 が設けられた面とが対向するように配置した後、これらを積層する（図 12 B）。積層工程では、受光素子 11 の周囲に半硬化接着層 14 を配置する。

[0218] 次に、硬化工程について説明する。まず、積層工程で得られた積層体に対して、例えば荷重をかけながら加熱し、透明基板13と半導体基板12とを熱圧着する。この際の加熱温度は、例えば80℃以上200℃以下である。そして、熱圧着後の積層体を、例えば温度100℃以上300℃以下で加熱する。以上の硬化工程により、半硬化接着層14が硬化し、透明基板13と半導体基板12とが接着層14を介して接着する。

[0219] 次に、図12Bの分割線500に沿ってダイシングした後、半導体基板12の透明基板13側とは反対側の面にはんだボール21を形成して、図3に示す光半導体装置100が得られる。

[0220] なお、製造方法M2では、透明基板13上に半硬化接着層14を形成したが、半導体基板12上に半硬化接着層14を形成し、上述と同様の手順で積層工程及び硬化工程を行ってもよい。また、個片化した半導体基板12と、個片化した透明基板13とを用いて、上述と同様の手順で積層工程及び硬化工程を行ってもよい。

[0221] <他の接着層形成方法>

以上、第2実施形態に係る光半導体装置の製造方法について説明したが、上述した第1実施形態に係る光半導体装置を製造する方法は、上述した第2実施形態に係る製造方法に限定されない。例えば、スクリーン印刷法や3Dプリンティングにより接着層を形成してもよい。

[0222] [スクリーン印刷法]

スクリーン印刷法で接着層を形成する場合、使用する感光性組成物は、印刷後の形状維持性の観点から、チクソ性を有していることが好ましい。チクソ性の発現のために、微粒子等が添加された感光性組成物を用いることもできる。

[0223] スクリーン印刷法で使用する印刷用マスクとしては、図13に示すような、複数個の開口部600aにメッシュを有する印刷用マスク600が好ましい。開口部600aは、四角筒状構造の接着層を形成するために、額縁状に形成されている。印刷用マスク600のメッシュ数（本／インチ）としては

、特に限定されないが、50本/インチ以上500本/インチ以下が好ましい。開口部600a以外の箇所については、乳化剤で固めるか、又は金属で覆う。これにより、感光性組成物が開口部600aのみを通過できる。

[0224] 感光性組成物をスクリーン印刷する際は、透明基板上に所定のクリアランスで印刷用マスクを設置し、所定の印刷速度（スキージ速度）で感光性組成物を透明基板上に印刷する。クリアランス、スキージ印圧、スキージ角度及びスキージ速度は、所望の膜厚及び形状が得られるように適宜設定することができる。なお、スクリーン印刷は、大気圧下で行っても真空下で行っても構わない。

[0225] スクリーン印刷後、接着層が形成された透明基板に所定の積算露光量で光を照射し、硬化を進める。接着性を確保するために、接着層を半硬化状態にとどめておくことが好ましい。この際、青板ガラスを介して露光することが好ましい。

[0226] [3Dプリンティング]

3Dプリンティングとは、Additive Manufacturingをさし、3次元（3D）の固形対象物をCAD等のデジタルファイルから作製するプロセスである。具体的には、ASTM F2792-12a記載の7つの様式を用いることができ、7つの様式としては、材料噴射法、材料押出法、粉末床溶融結合法、指向エネルギー堆積法、シート積層法、結合剤噴射法、及び液槽光重合法が挙げられる。この7様式の中でも、直接透明基板に接着層を形成できることから、材料噴射法、材料押出法が好ましく、感光性組成物を用いて微細加工できる観点から材料噴射法が特に好ましい。

[0227] 材料噴射法はインクジェット方式であり、この方式では、透明基板ヘインクジェットノズルから液状の感光性組成物を微細なドロップ状で吐出し、露光して感光性組成物を硬化させるというプロセスを繰り返し、3次元の造形物を形成する。

[0228] 3Dプリンティングで接着層を形成する場合、例えばインクジェットノズルが透明基板上の接着層が形成される領域を動き、インクジェットノズルか

ら液状の感光性組成物を透明基板上に噴出する。そして、噴出した感光性組成物を露光し、感光性組成物を硬化させ、接着層を1層ずつ構築する。このプロセスを反復することによって、所望の厚みまで多層化し、接着層を形成する。

[0229] 材料噴射法を用いて接着層を形成する場合、大判の透明基板に多数の接着層を形成してもよく、個片化後の透明基板に接着層を形成してもよい。

[0230] 材料噴射法において、原理的に作製困難な形状（後に積層する層が水平方向に大きくはみ出すハングオーバーの程度が大きい形状等）の接着層を形成する場合、サポート材を用いることができる。用いるサポート材の材料には特に制限はなく、感光性組成物でもよいし、ワックスや水溶性の材料でもよい。接着層を形成する工程において、上述したテーパー角を90°より小さくする際や、接着層の側面に凹凸形状を形成する際に、サポート材を用いてもよい。

[0231] また、3Dプリンティングにより感光性組成物を用いて接着層を形成する際には、後の積層工程で接着性を発現させるために、積算露光量を調整する等して感光性組成物を半硬化状態とどめることが好ましい。

実施例

[0232] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0233] <屈折率の測定方法>

まず、接着層（後述する調製方法で得られた各感光性組成物の硬化物から構成される硬化層）の屈折率の測定方法について説明する。ガラス基板（詳しくは、真空蒸着により表面をMo（モリブデン）でコートしたガラス基板）上に、得られる硬化層の厚みが50 μ mになるように感光性組成物をスピンコートして、ガラス基板上に塗膜を形成した。次いで、ホットプレートを用いて、塗膜を、温度80°Cで10分加熱し、引き続き温度120°Cで10分加熱した。次いで、加熱後の塗膜（薄膜）を、積算露光量1000mJ/cm²の条件で露光した後、温度25°Cの雰囲気下で5分間静置した。次いで

、ホットプレートを用いて、5分間静置した後の薄膜を、温度120℃で10分加熱した。次いで、カッターナイフを用いて、加熱後の薄膜を、ガラス基板から剥離した後、オーブンを用いて温度200℃の条件で2時間加熱して、屈折率を測定するためのフィルム状試料（感光性組成物の硬化物から構成される硬化層）を得た。得られたフィルム状試料について、プリズムカブラ（Metoricon社製「2010/M」）を用いて温度23℃の雰囲気下における波長404nmの光に対する屈折率を測定した。なお、屈折率の測定では、各フィルム状試料について、halfモードで5回連続測定した。そして、得られた5個の測定値の算術平均値を後述する表1に記載の「屈折率」とした。

[0234] <ポリマー（ポリシロキサン化合物）の合成>

以下、ポリマーP1及びP2の合成方法について説明する。なお、ポリマーP1及びP2の重量平均分子量は、東ソー社製「HLC-8420GPC」（カラム：Shodex GPC KD-806M（2本）、TSK gel SuperAWM-H（2本））を用い、N,N-ジメチルホルムアミドを溶媒として、流速1.0mL/分で測定したクロマトグラムから、標準ポリスチレン換算により算出した。

[0235] [ポリマーP1の合成]

ジアリルイソシアヌレート40gとジアリルモノメチルイソシアヌレート29gと1,4-ジオキサン264gとの混合物に、白金-ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（ユミコアプレシャスメタルズ・ジャパン社製「Pt-VTSC-3X」、白金を3重量%含有する溶液）124mgを加えて溶液S1を得た。また、別途、1,3,5,7-テトラヒドロジェン-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン88gをトルエン176gに溶解させて溶液S2を得た。

[0236] そして、酸素を3体積%含有する窒素雰囲気下、溶液S2を温度105℃に加熱した状態で、溶液S2に溶液S1を3時間かけて滴下し、滴下終了後、温度105℃に保持しつつ30分間攪拌して、溶液S3を得た。なお、得

られた溶液S3に含まれる化合物のアルケニル基の反応率を、 $^1\text{H-NMR}$ で測定したところ、当該反応率は95%以上であった。

[0237] また、別途、1-ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサン62gをトルエン62gに溶解させて溶液S4を得た。

[0238] そして、酸素を3体積%含有する窒素雰囲気下、溶液S3を温度105°Cに加熱した状態で、溶液S3に、溶液S4を1時間かけて滴下し、滴下終了後、温度105°Cに保持しつつ30分間攪拌して、溶液S5を得た。なお、得られた溶液S5に含まれる化合物のアルケニル基の反応率を、 $^1\text{H-NMR}$ で測定したところ、当該反応率は95%以上であった。

[0239] 次に、溶液S5を冷却した後、溶液S5から溶媒（トルエン、キシレン及び1,4-ジオキサン）を減圧留去し、ポリマーP1（重量平均分子量30000のポリシロキサン化合物）を得た。ポリマーP1は、1分子中に複数個のカチオン重合性基（具体的には脂環式エポキシ基）と複数個のアルカリ可溶性基（具体的にはX2基）とを有し、かつ主鎖に環状ポリシロキサン構造を有していた。

[0240] [ポリマーP2の合成]

溶液S1、S2及びS4として、それぞれ以下の溶液を使用したこと以外は、ポリマーP1と同じ合成方法でポリマーP2（重量平均分子量1000のポリシロキサン化合物）を得た。

溶液S1：ジアリルモノメチルイソシアヌレート50gとトルエン100gとの混合物に、白金-ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（ユミコアプレシャスメタルズ・ジャパン社製「Pt-VTSC-3X」、白金を3重量%含有する溶液）87mgを加えた溶液

溶液S2：1,3,5,7-テトラヒドロジェン-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン94gをトルエン186gに溶解させた溶液

溶液S4：1-ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサン55gをトルエン55gに溶解させた溶液

[0241] ポリマーP2は、1分子中に複数個のカチオン重合性基（具体的には脂環式エポキシ基）を有し、かつ主鎖に環状ポリシロキサン構造を有していた。

[0242] <他の材料の準備>

感光性組成物の材料として、上記ポリマー以外に、以下の材料を準備した。

- ・三菱ケミカル社製「JER（登録商標）XY8000」（水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、以下、「XY8000」と記載する）
- ・三菱ケミカル社製「JER（登録商標）828」（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、以下、「828」と記載する）
- ・ダイセル社製「セロキサイド（登録商標）2021P」（3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、以下、「2021P」と記載する）
- ・ペンタエリスリトールテトラアクリレート（東京化成工業社製、以下、「PETA」と記載する）
- ・サンアプロ社製「CPI-210S」（スルホニウム塩系の光カチオン重合開始剤、以下、「CPI-210S」と記載する）
- ・2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（東京化成工業社製の光ラジカル重合開始剤、以下、「DMPA」と記載する）
- ・BASF社製「IRGANOX（登録商標）1010」（酸化防止剤、以下、「1010」と記載する）
- ・日本アエロジル社製「R976」（ヒュームドシリカ、以下、「R976」と記載する）
- ・石原産業社製「TTO-55（S）」（酸化チタン微粒子、以下、「TTO-55（S）」と記載する）
- ・ビス（2-モルホリノエチル）エーテル（東京化成工業社製の塩基性化合物、以下、「BME」と記載する）
- ・イソ酪酸イソブチル（東京化成工業社製の溶媒、以下、「IBIB」と記載する）

[0243] <感光性組成物の調製>

表 1 に記載の材料を、表 1 に記載の配合量で配合し、実施例及び比較例で使用する感光性組成物 PS 1 ～ PS 5 をそれぞれ得た。なお、表 1 において、「—」は、当該材料を配合しなかったことを意味する。また、表 1 の「屈折率」は、当該感光性組成物を用いて上記<屈折率の測定方法>に記載の方法で測定した屈折率である。

[0244] [表1]

感光性組成物		PS1	PS2	PS3	PS4	PS5
各材料の配合量(単位:重量部)	ポリマーP1	75	—	—	—	75
	ポリマーP2	—	100	—	—	—
	XY8000	—	—	100	—	—
	828	—	—	—	100	—
	2021P	7	10	10	10	7
	PETA	—	—	—	—	20
	CPI-210S	2	2	2	2	2
	DMPA	—	—	—	—	2
	1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	R976	—	5	5	—	—
	TTO-55(S)	—	—	—	10	—
	BME	0.15	—	—	—	0.15
	IBIB	28.5	—	—	—	26.5
屈折率		1.52	1.52	1.56	1.62	1.51

[0245] <光半導体装置の作製>

以下、実施例 1 ～ 2 2 及び比較例 1 の光半導体装置の作製方法について説明する。

[0246] [実施例 1]

透明基板であるガラス基板 (10 cm × 10 cm、厚み 0.4 mm) 上に、感光性組成物 PS 1 をスピンコート法によって塗布して、塗膜を形成した。次いで、塗膜が形成されたガラス基板を、ホットプレートを用いて 80℃ で 10 分加熱した後、引き続き 120℃ で 10 分加熱し、厚み 50 μm の薄膜が形成されたガラス基板を得た。得られた薄膜に対して、手動露光機 (大日本科研社製「MA-1300」、ランプ: 高圧水銀ランプ) を用いて、四

角筒状構造の接着層を複数個得るためのパターンが形成された青板ガラス製フォトマスク（線幅 $100\mu\text{m}$ の額縁状の透光領域が複数個形成された青板ガラス製フォトマスク）を通して積算露光量 $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件で露光した。露光の際、薄膜と青板ガラス製フォトマスクとの間隔G（図9B参照）を $100\mu\text{m}$ とした。

[0247] 次いで、露光後の薄膜を、アルカリ現像液としてのTMAH水溶液（温度： 23°C 、TMAHの濃度： 2.38 重量%）に3分間浸漬し、更に純水で1分間洗浄した。これによりガラス基板上の薄膜がパターン化されて、四角筒状構造を有する半硬化接着層が複数個設けられたガラス基板を得た。次いで、ガラス基板の半硬化接着層が設けられていない面にダイシングフィルムを仮接着した後、ダイシングブレードで半硬化接着層ごとに切断し、ダイシングフィルムを剥がして、個片化された半硬化接着層付きガラス基板（以下、単に「半硬化接着層付きガラス基板」と記載する）を得た。

[0248] 次いで、得られた半硬化接着層付きガラス基板と、半導体基板積層物とを積層し、積層体を形成した。この際、半導体基板積層物の受光素子が設けられた面と、半硬化接着層付きガラス基板の半硬化接着層が設けられた面とが、対向するように積層した。なお、上記半導体基板積層物としては、受光素子が設けられた半導体基板と配線基板とがダイボンド材を介して接着され、かつ半導体基板上の電極パッドと配線基板上の電極パッドとが金属製ワイヤを介して電氣的に接続された半導体基板積層物を用いた。

[0249] 次いで、半硬化接着層付きガラス基板と半導体基板積層物との積層体に対して、温度 120°C のホットプレート上で 500g の荷重を30秒間かけることで、半導体基板積層物とガラス基板とを半硬化接着層を介して熱圧着した。次いで、半導体基板積層物とガラス基板とを熱圧着させた後の積層体を、オープン中において、温度 200°C で2時間加熱し、半硬化接着層を硬化させた。次いで、接着層（硬化後の接着層）の周辺部（ワイヤを含む領域）を封止樹脂で封止し、配線基板の半導体基板側とは反対側の面にはんだボールを形成して、実施例1の光半導体装置を得た。実施例1の光半導体装置は

、図1に示す構造を有していた。また、実施例1の光半導体装置では、接着層の高さが50 μ mであった。

[0250] [実施例2]

スクリーン印刷機のステージ上に、透明基板であるガラス基板(10cm \times 10cm、厚み0.4mm)を真空吸着させた後、メッシュ数250本/インチの印刷用マスク(四角筒状構造の接着層を複数個得るための印刷用マスク)の上に感光性組成物PS2を塗布した。次いで、ガラス基板の上方に印刷高さ(クリアランス)100 μ mを確保して上記印刷用マスクを設置し、印刷速度30mm/秒でガラス基板上に感光性組成物PS2をスクリーン印刷し、ガラス基板上に厚み100 μ mの印刷層を形成した。次いで、得られた印刷層に対して、手動露光機(大日本科研社製「MA-1300」、ランプ:高圧水銀ランプ)を用いて、青板ガラスを通して積算露光量1500mJ/cm²の条件で露光し、四角筒状構造を有する半硬化接着層が複数個設けられたガラス基板を得た。次いで、ガラス基板の半硬化接着層が設けられていない面にダイシングフィルムを仮接着した後、上記実施例1と同じ手順で個片化からはんだボール形成まで行い、実施例2の光半導体装置を得た。実施例2の光半導体装置は、図1に示す構造を有していた。

[0251] [実施例3]

感光性組成物PS2の代わりに感光性組成物PS3を用いたこと以外は、実施例2と同じ方法で実施例3の光半導体装置を得た。実施例3の光半導体装置は、図1に示す構造を有していた。

[0252] [実施例4~22]

感光性組成物の種類、露光の際の薄膜と青板ガラス製フォトマスクとの間隔G、及び接着層の高さを、後述する表2に示すとおりとしたこと以外は、実施例1と同じ方法で実施例4~22の光半導体装置をそれぞれ得た。実施例4~22の光半導体装置は、いずれも図1に示す構造を有していた。

[0253] [比較例1]

感光性組成物PS2の代わりに感光性組成物PS4を用いたこと以外は、

実施例 2 と同じ方法で比較例 1 の光半導体装置を得た。比較例 1 の光半導体装置は、図 1 に示す構造を有していた。

[0254] <光半導体装置の評価>

[目視による評価]

まず、上記手順で得られた実施例 1 ~ 2 2 及び比較例 1 の光半導体装置について、いずれも光半導体装置としての動作に支障がないことを確認した。次いで、これらの光半導体装置について、撮影画像を目視で確認し、撮像性能を評価した。接着層の屈折率が 1.60 を超える比較例 1 では、ゴーストやフレアの発生が確認されたが、接着層の屈折率が 1.60 以下である実施例 1 ~ 2 2 では、ゴーストやフレアが発生しなかった。

[0255] [ゴースト指数による評価]

まず、評価対象の光半導体装置（実施例 1 及び 4 ~ 2 2 のいずれか）について、ゴーストフレア評価システム（壺坂電機社製「GCS-2T」）を用いて、所定の閾値（光源の明るさに対して 1 億分の 1）を超えた画素数（以下、「異常画素数」と記載する）を求めた後、異常画素数を全画素数で除した値（異常画素数 / 全画素数）を算出した。以下、異常画素数を全画素数で除した値（異常画素数 / 全画素数）を、異常画素数比率と記載することがある。

[0256] そして、実施例 1 の異常画素数比率を 100 として、実施例 4 ~ 2 2 の異常画素数比率を規格化し、規格化した値（以下、「ゴースト指数」と記載する）を、ゴースト発生を抑制できる性能の指標とした。ゴースト指数が小さいほど、ゴースト発生を抑制できる性能が高いと評価した。

[0257] [冷熱衝撃試験による信頼性評価]

まず、ヒートショック試験装置（日立ジョンソンコントロールズ空調社製「コスモピア（登録商標）S」）を用いて、評価対象の光半導体装置（実施例 1 及び 4 ~ 2 2 のいずれか）を、 -50°C の雰囲気下で 30 分保持した後、 125°C の雰囲気下で 30 分保持する操作を 1 サイクルとして、500 サイクル行った。次いで、光学顕微鏡により光半導体装置をガラス基板側から

観察し、接着層のクラック箇所の数と、接着層の剥離箇所の数とを計数した。そして、下記基準で信頼性について判定した。判定がAの場合、「信頼性に優れている」と評価した。一方、判定がBの場合、「信頼性に優れていない」と評価した。

[0258] (信頼性の判定基準)

A：接着層のクラック箇所の数と、接着層の剥離箇所の数との合計が10箇所未満である。

B：接着層のクラック箇所の数と、接着層の剥離箇所の数との合計が10箇所以上である。

[0259] 実施例1及び4～22について、使用した感光性組成物の種類、露光の際の薄膜と青板ガラス製フォトマスクとの間隔、テーパ角、接着層の高さ、ゴースト指数、及び信頼性の判定結果を、表2にそれぞれ示す。なお、テーパ角及び接着層の高さは、いずれも各光半導体装置を厚み方向に切断した断面の電子顕微鏡画像（サンプル数：5）から得られた値の算術平均値である。また、表2において、「間隔G」は、露光の際の薄膜と青板ガラス製フォトマスクとの間隔である。

[0260]

[表2]

	感光性組成物の種類	間隔G [μm]	接着層の高さ[μm]	テーパ 角[$^{\circ}$]	ゴースト 指数	信頼性の 判定結果
実施例 1	PS1	100	50	80	100	A
実施例 4	PS1	300	50	85	96	A
実施例 5	PS1	600	50	90	88	A
実施例 6	PS5	200	50	95	79	A
実施例 7	PS5	400	50	100	76	A
実施例 8	PS5	600	50	110	74	A
実施例 9	PS5	800	50	120	71	A
実施例 10	PS5	1000	50	130	68	B
実施例 11	PS1	600	30	90	84	A
実施例 12	PS5	400	30	100	73	A
実施例 13	PS5	600	30	110	70	A
実施例 14	PS5	800	30	120	67	A
実施例 15	PS1	600	100	90	90	A
実施例 16	PS5	400	100	100	78	A
実施例 17	PS5	600	100	110	76	A
実施例 18	PS5	800	100	120	74	A
実施例 19	PS1	600	150	90	91	A
実施例 20	PS5	400	150	100	80	A
実施例 21	PS5	600	150	110	78	A
実施例 22	PS5	800	150	120	76	A

[0261] 表2に示すように、テーパ角が 90° 以上 130° 以下である実施例5～22は、テーパ角が 90° 未満である実施例1及び4に比べ、ゴースト指数が小さく、ゴースト発生を抑制できる性能が高かった。

符号の説明

[0262] 10、100、300 光半導体装置

11 受光素子

12 半導体基板

- 1 3 透明基板
- 1 4 接着層
- 1 5 半導体基板用電極パッド（電極パッド）
- 1 7 配線基板

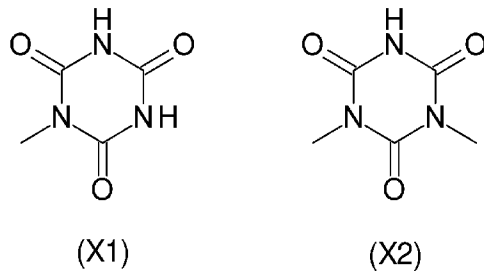
請求の範囲

- [請求項1] 受光素子が設けられた半導体基板、
前記半導体基板の前記受光素子が設けられた面に対向する透明基板、及び
前記半導体基板と前記透明基板とを接着する接着層を備える光半導体装置であって、
前記接着層は、前記受光素子を囲むように設けられており、
前記接着層の屈折率が、1.60以下である、光半導体装置。
- [請求項2] 前記透明基板の前記半導体基板側の面と前記接着層の内壁面とがなす角度が、90°以上130°以下である、請求項1に記載の光半導体装置。
- [請求項3] 前記接着層の高さが、15 μ m以上300 μ m以下である、請求項1又は2に記載の光半導体装置。
- [請求項4] 前記半導体基板の前記透明基板側とは反対側に設けられた配線基板を更に備える、請求項1～3のいずれか一項に記載の光半導体装置。
- [請求項5] 前記半導体基板には電極パッドが設けられており、
前記電極パッドと前記受光素子の間に前記接着層が配置されている、請求項4に記載の光半導体装置。
- [請求項6] チップサイズパッケージ型である、請求項1～3のいずれか一項に記載の光半導体装置。
- [請求項7] 前記接着層は、感光性組成物の硬化物から構成される硬化層を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の光半導体装置。
- [請求項8] 前記感光性組成物は、ポリシロキサン化合物と、光重合開始剤とを含有し、
前記ポリシロキサン化合物は、1分子中にカチオン重合性基とアルカリ可溶性基とを有する、請求項7に記載の光半導体装置。
- [請求項9] 前記カチオン重合性基は、グリシジル基、脂環式エポキシ基及びオキセタンル基からなる群より選択される1種以上である、請求項8に

記載の光半導体装置。

[請求項10] 前記アルカリ可溶性基は、下記化学式（X1）で表される1価の有機基、及び下記化学式（X2）で表される2価の有機基からなる群より選択される1種以上である、請求項8又は9に記載の光半導体装置。

[化1]



[請求項11] 前記感光性組成物は、ラジカル重合性基を有する化合物を更に含有し、かつ前記光重合開始剤として光ラジカル重合開始剤を含有する、請求項8～10のいずれか一項に記載の光半導体装置。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか一項に記載の光半導体装置を有する固体撮像装置。

[請求項13] 請求項12に記載の固体撮像装置を有する電子機器。

[請求項14] 透明基板上にパターン化された接着層を形成し、
前記接着層が形成された前記透明基板と、受光素子が設けられた半導体基板とを、前記透明基板の前記接着層が形成された面と前記半導体基板の前記受光素子が設けられた面とが対向するように積層し、
前記接着層を硬化して前記透明基板と前記半導体基板とを接着する、光半導体装置の製造方法であって、
前記透明基板と前記半導体基板とを積層する際、前記受光素子の周囲に前記接着層を配置し、
硬化後の前記接着層の屈折率が、1.60以下である、光半導体装置の製造方法。

[請求項15] 前記パターン化された接着層を形成する際、フォトリソグラフィー

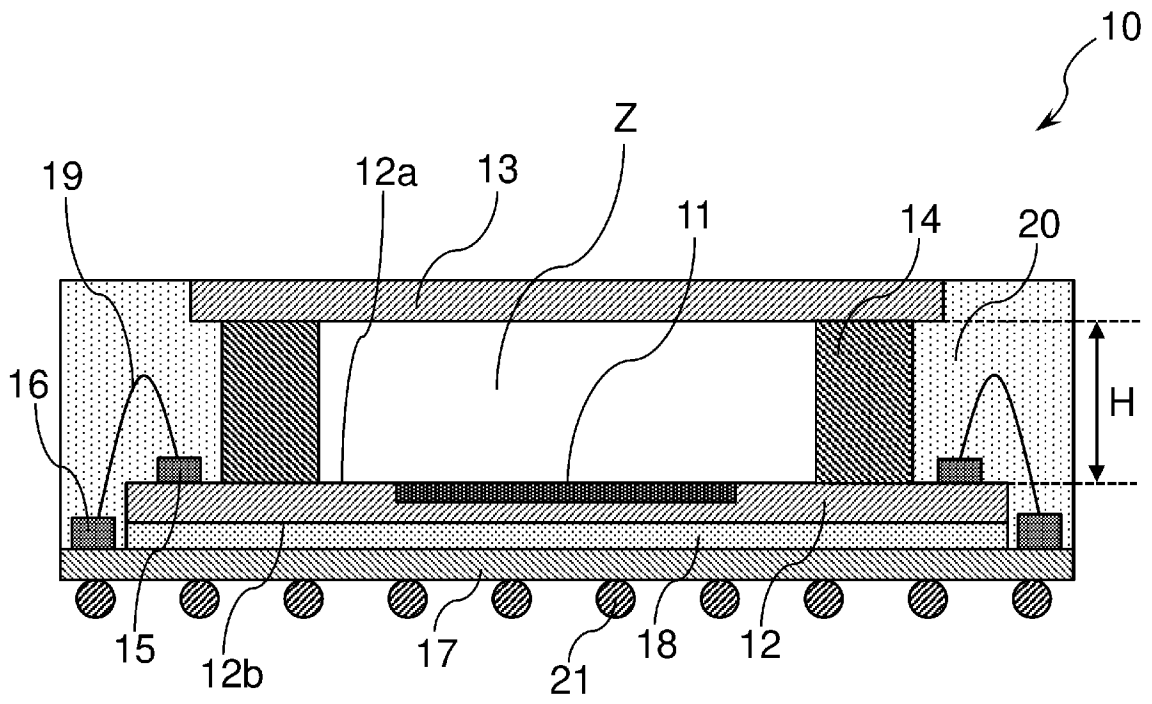
により、感光性組成物から構成される膜を半硬化状態でパターン化する、請求項 14 に記載の光半導体装置の製造方法。

[請求項16] 前記パターン化された接着層を形成する際、前記感光性組成物から構成される前記膜を、青板ガラスを介して露光した後、露光後の前記膜を現像する、請求項 15 に記載の光半導体装置の製造方法。

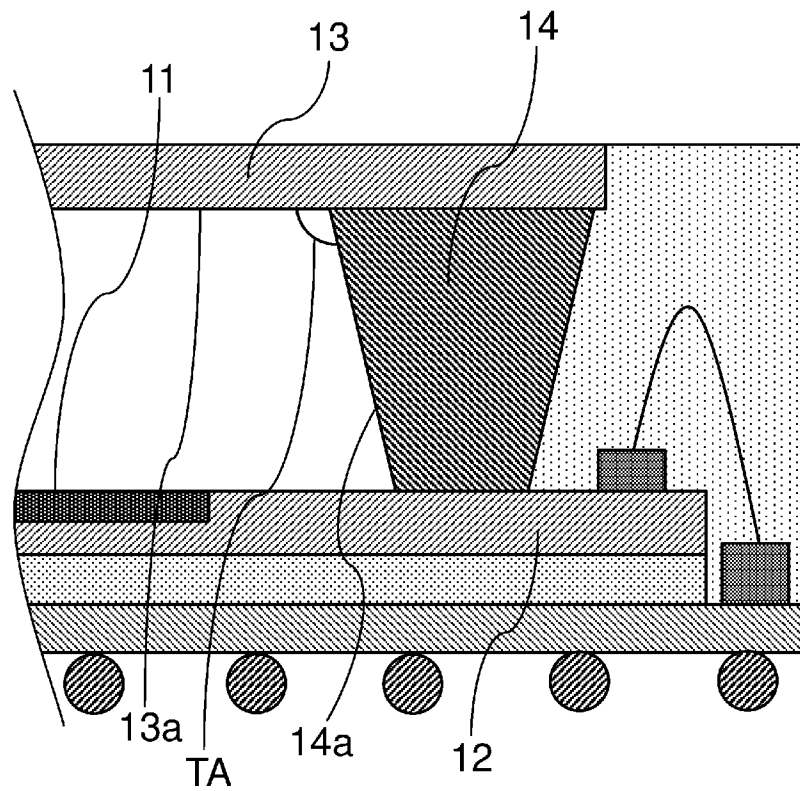
[請求項17] 前記感光性組成物は、ポリシロキサン化合物と、光ラジカル重合開始剤と、ラジカル重合性基を有する化合物とを含有し、

前記ポリシロキサン化合物は、1分子中にカチオン重合性基とアルカリ可溶性基とを有する、請求項 15 又は 16 に記載の光半導体装置の製造方法。

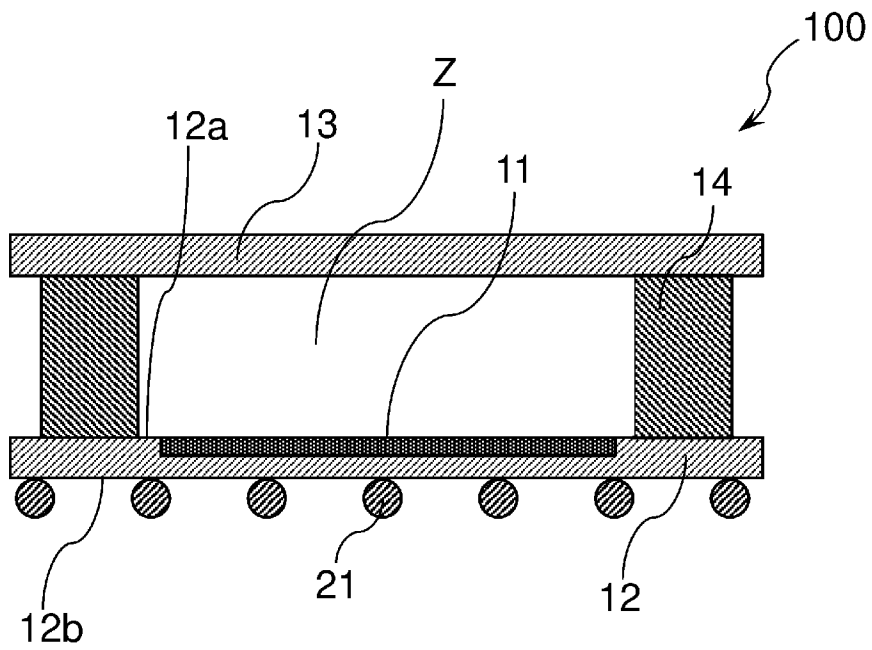
[図1]



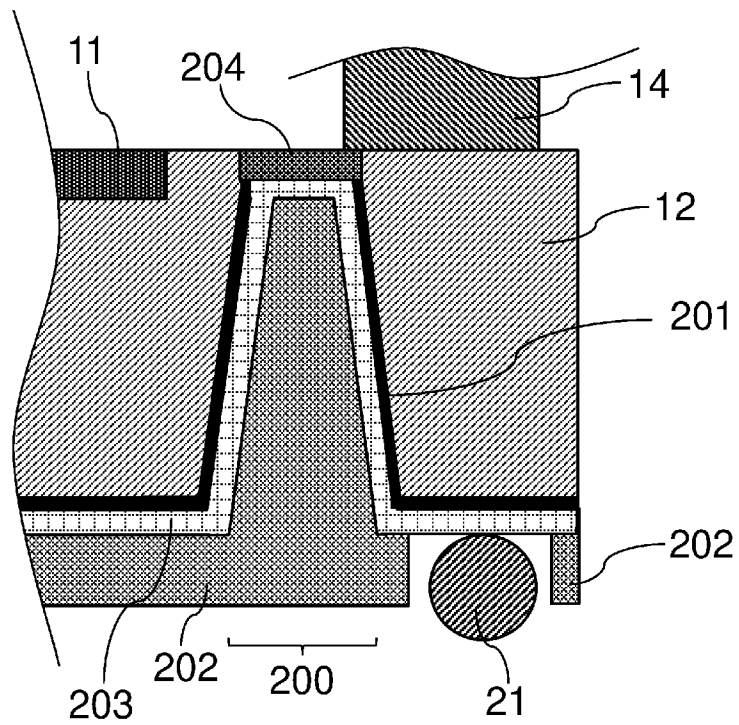
[図2]



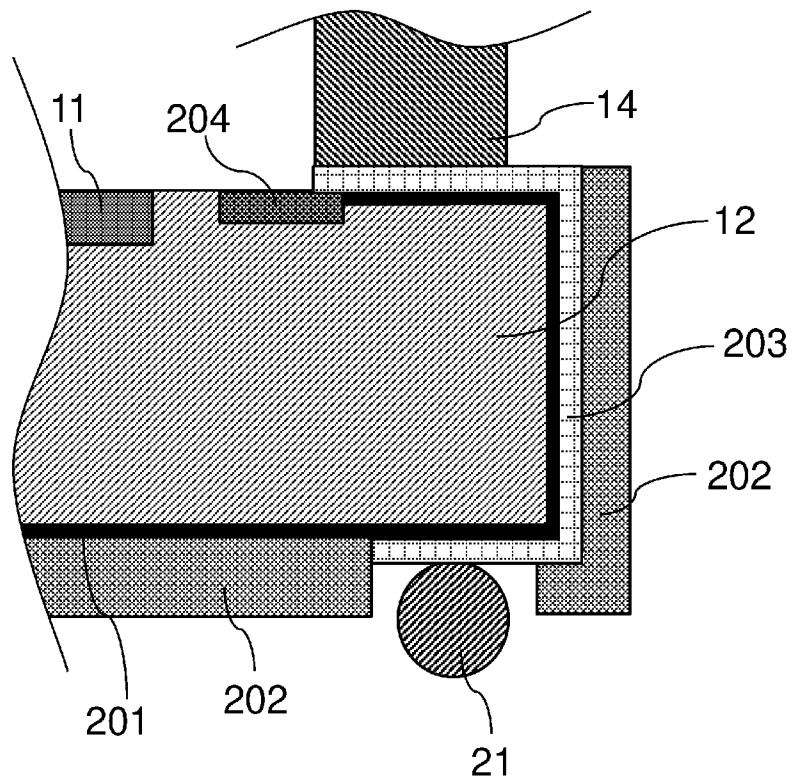
[図3]



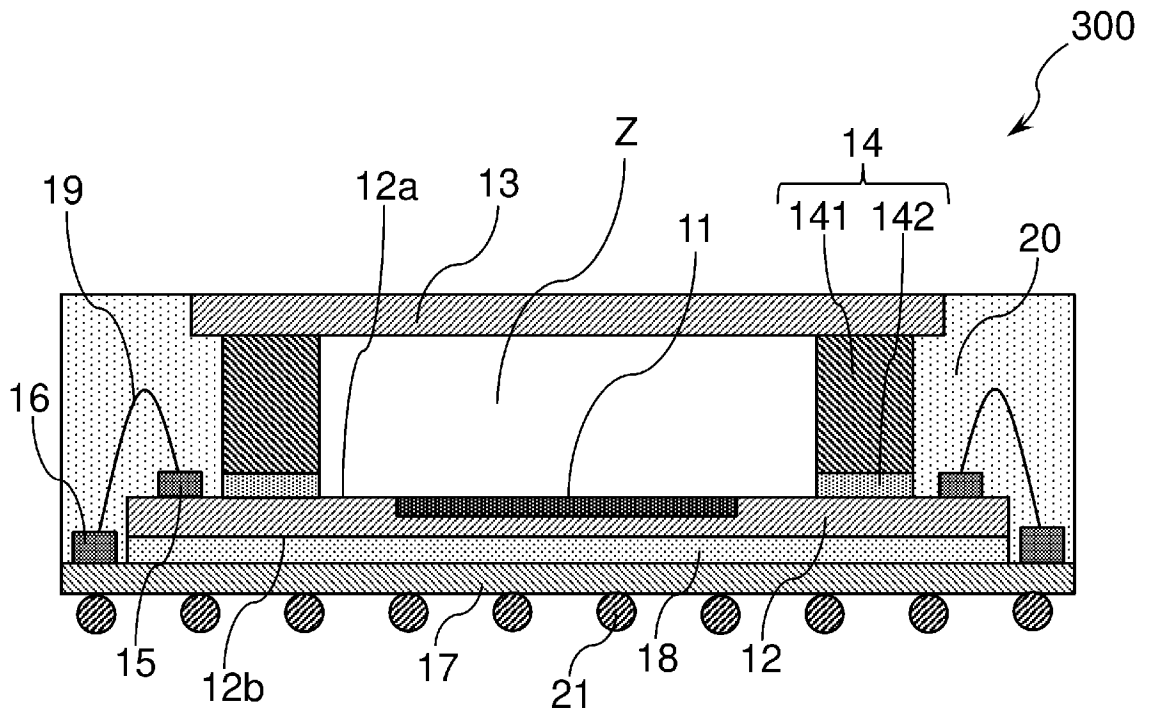
[図4]



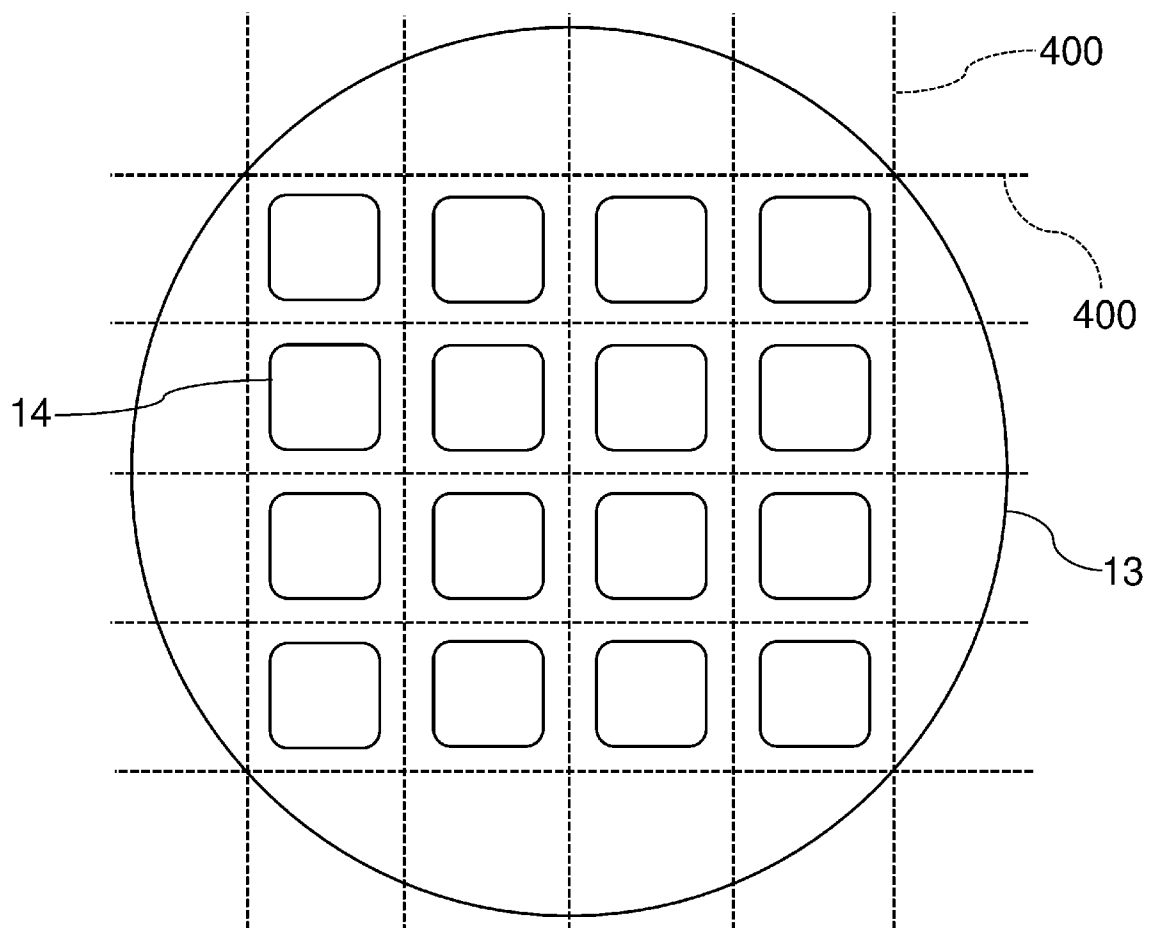
[図5]



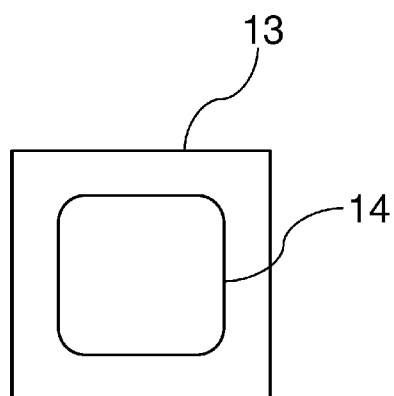
[図6]



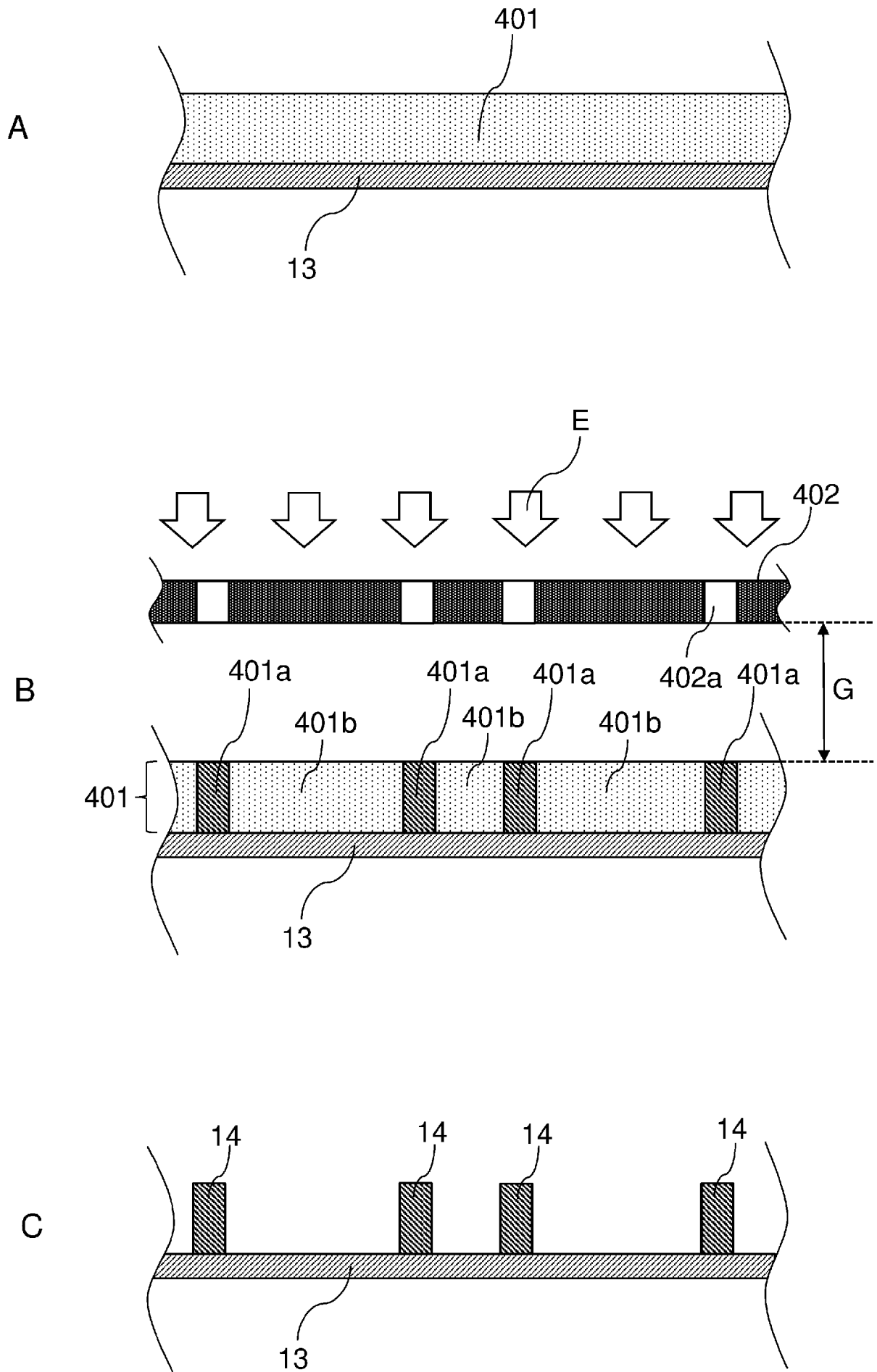
[図7]



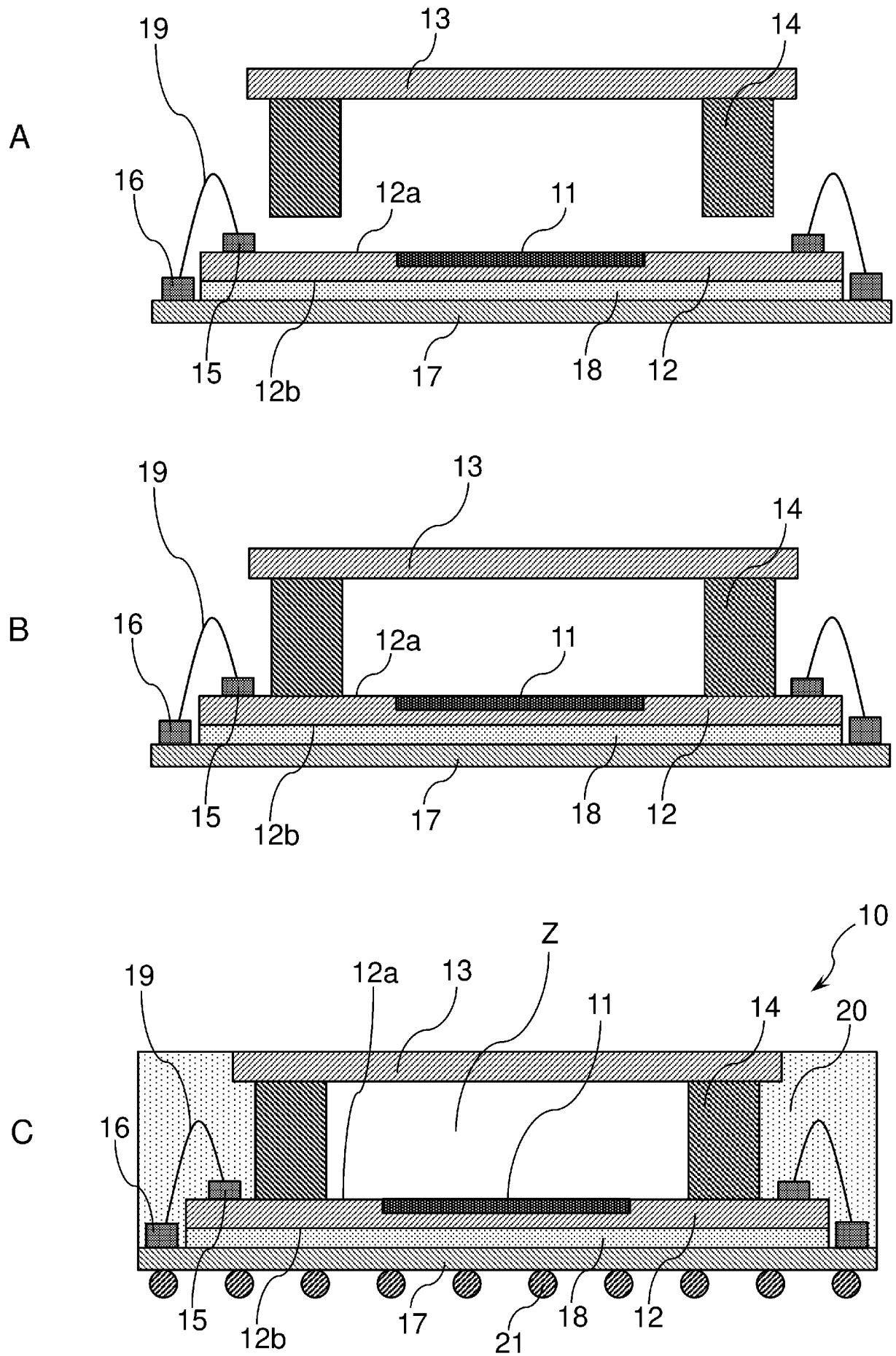
[図8]



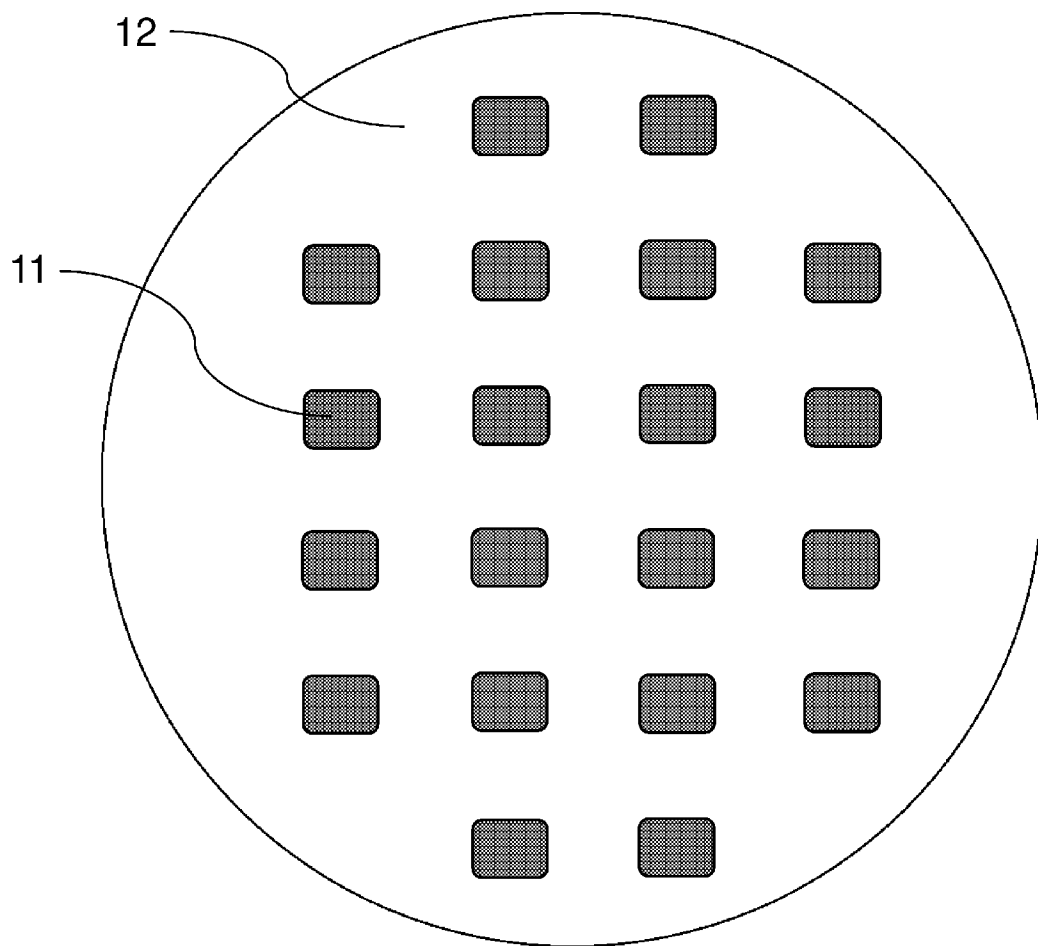
[図9]



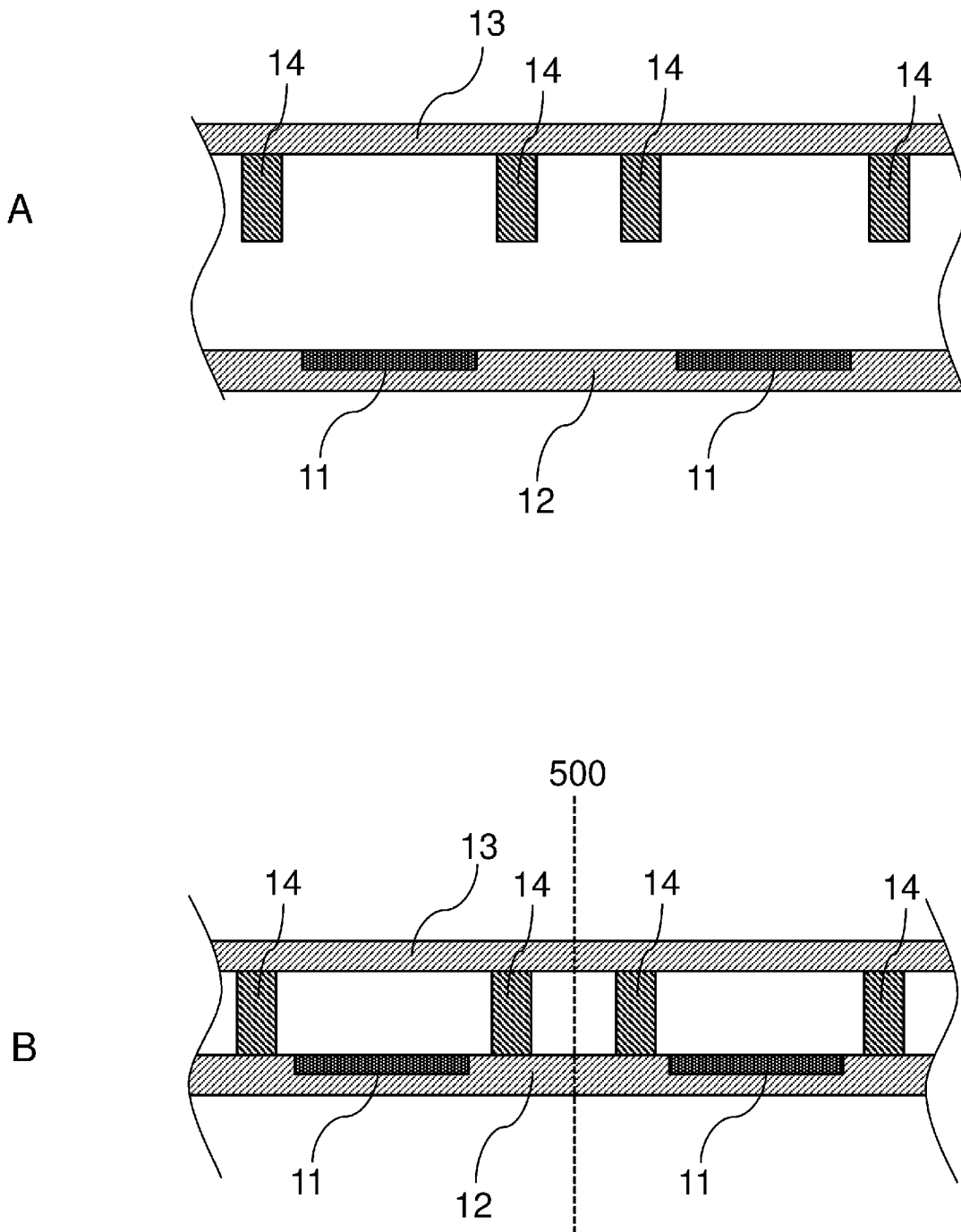
[図10]



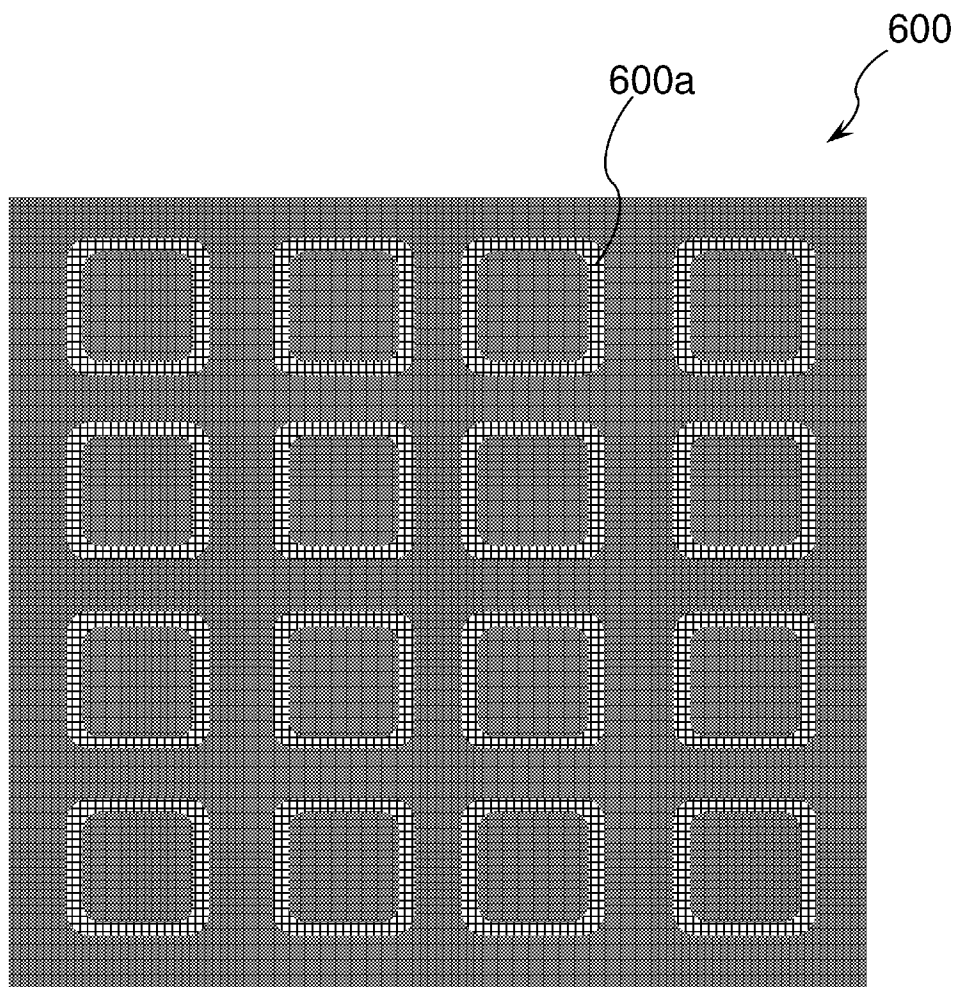
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/015715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 23/02</i> (2006.01); <i>H01L 31/02</i> (2006.01); <i>H01L 27/146</i> (2006.01); FI: H01L23/02 F; H01L31/02 B; H01L27/146 D		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L23/02; H01L31/02; H01L27/146		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-296453 A (SHARP CORP.) 21 October 2004 (2004-10-21) paragraphs [0017], [0056], [0068]-[0080], fig. 1-4	1-13
Y	JP 2017-3947 A (FUJIKURA LTD.) 05 January 2017 (2017-01-05) paragraphs [0067]-[0068], [0103]-[0119], fig. 5	1-17
Y	JP 2015-170638 A (RICOH CO., LTD.) 28 September 2015 (2015-09-28) fig. 8	4, 5, 7-13
Y	JP 2020-24984 A (KANEKA CORP.) 13 February 2020 (2020-02-13) paragraphs [0009]-[0027], [0032], [0071], [0089]-[0098]	8-17
Y	JP 2015-89951 A (CANON COMPONENTS, INC.) 11 May 2015 (2015-05-11) paragraph [0038]	16, 17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 June 2022		Date of mailing of the international search report 14 June 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/015715

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2004-296453	A	21 October 2004	US 2004/0164981 A1 paragraphs [0019], [0057], [0089]-[0106], fig. 2-5 EP 1445803 A2 TW 200425494 A KR 10-0604190 B1 CN 1519948 A	
JP	2017-3947	A	05 January 2017	US 2017/0227811 A1 paragraphs [0062]-[0063], [0099]-[0115], fig. 5 CN 106796366 A	
JP	2015-170638	A	28 September 2015	(Family: none)	
JP	2020-24984	A	13 February 2020	(Family: none)	
JP	2015-89951	A	11 May 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 23/02(2006.01)i; H01L 31/02(2006.01)i; H01L 27/146(2006.01)i FI: H01L23/02 F; H01L31/02 B; H01L27/146 D		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L23/02; H01L31/02; H01L27/146 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-296453 A (シャープ株式会社) 21.10.2004 (2004 - 10 - 21) 段落[0017], [0056], [0068]-[0080], 図1-4	1-13
Y	JP 2017-3947 A (株式会社フジクラ) 05.01.2017 (2017 - 01 - 05) 段落[0067]-[0068], [0103]-[0119], 図5	1-17
Y	JP 2015-170638 A (株式会社リコー) 28.09.2015 (2015 - 09 - 28) 図8	4, 5, 7-13
Y	JP 2020-24984 A (株式会社カネカ) 13.02.2020 (2020 - 02 - 13) 段落[0009]-[0027], [0032], [0071], [0089]-[0098]	8-17
Y	JP 2015-89951 A (キヤノン・コンポーネンツ株式会社) 11.05.2015 (2015 - 05 - 11) 段落[0038]	16, 17
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 06.06.2022	国際調査報告の発送日 14.06.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 靖史 5F 5895 電話番号 03-3581-1101 内線 3516	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/015715

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2004-296453 A	21.10.2004	US 2004/0164981 A1 段落[0019],[0057],[0089]- [0106], 図2-5 EP 1445803 A2 TW 200425494 A KR 10-0604190 B1 CN 1519948 A	
JP 2017-3947 A	05.01.2017	US 2017/0227811 A1 段落[0062]-[0063], [0099]-[0115], 図5 CN 106796366 A	
JP 2015-170638 A	28.09.2015	(ファミリーなし)	
JP 2020-24984 A	13.02.2020	(ファミリーなし)	
JP 2015-89951 A	11.05.2015	(ファミリーなし)	