

(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2013-197441

(P2013-197441A)

(43) 公開日 平成25年9月30日(2013.9.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/60 (2006.01)	HO 1 L 21/92 6 O 2 K	4 J 0 0 2
CO 8 G 73/10 (2006.01)	CO 8 G 73/10	4 J 0 4 3
CO 8 L 79/08 (2006.01)	CO 8 L 79/08 Z	5 F 0 3 3
CO 8 K 3/00 (2006.01)	CO 8 K 3/00	
HO 1 L 23/532 (2006.01)	HO 1 L 21/90 S	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-64945 (P2012-64945)
 (22) 出願日 平成24年3月22日 (2012.3.22)

(71) 出願人 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 藤丸 浩一
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 松村 和行
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 野中 敏央
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 Fターム(参考) 4J002 CC02Y CD00X CM04W DJ016 FD016
 FD14Y GQ01

最終頁に続く

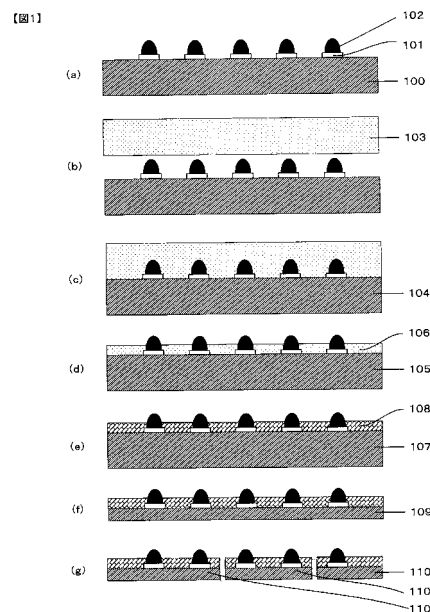
(54) 【発明の名称】 硬化物層付き回路基板の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 バンプ電極付き回路基板上にアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物をコーティング法やラミネート法により形成が可能であり、その後、アルカリエッチングを行うことにより形成したアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の厚みをコントロールすることができ、その後、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の硬化を行うことにより、アルカリエッチング液に不溶、かつ耐薬品性に優れた絶縁材料として用いる永久膜を形成するのに適した高信頼性のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物およびそれを用いた回路基板の製造方法を提供する。

【解決手段】 バンプ電極付き回路基板上にアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物 103 の層を形成させ、該アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物 103 の層をアルカリエッチングして任意の厚みに調整した後、該アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物 103 の層を硬化させることを特徴とする硬化物層付き回路基板の製造方法。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

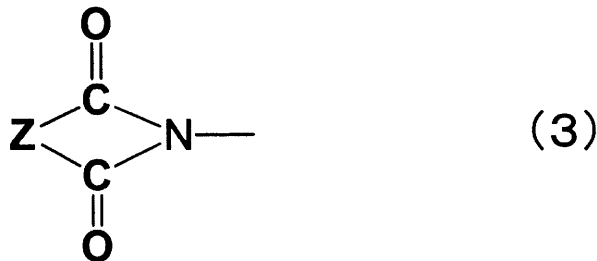
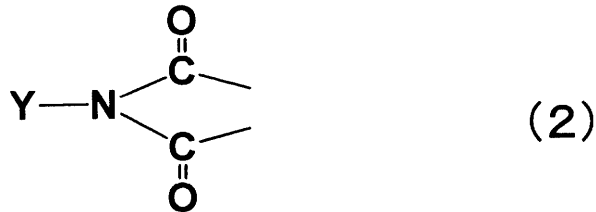
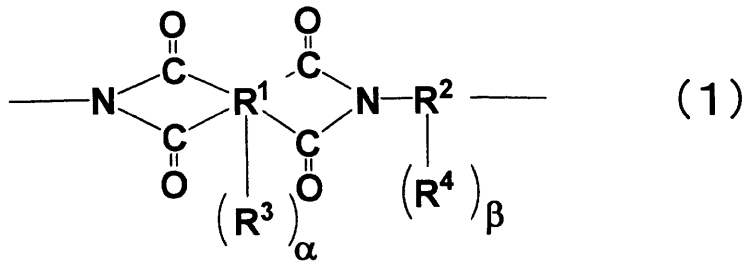
【請求項 1】

バンブ電極付き回路基板の上にアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物の層を形成させ、該アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物の層をアルカリエッチングして任意の厚みに調整した後、該アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物の層を硬化させることを特徴とする硬化物層付き回路基板の製造方法。

【請求項 2】

前記アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物が、(A)一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および/または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミド、(B)熱硬化性樹脂ならびに(C)硬化剤を含有することを特徴とする請求項1に記載の硬化物層付き回路基板の製造方法。

【化 1】



(上記一般式(1)~(3)中、Yはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する1価の有機基を表し、Zはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する2価の有機基を表す。また、R¹は4~14価の有機基を表し、R²は2~12価の有機基を表し、R³およびR⁴は、それぞれ独立にカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基を表す。また、 α および β はそれぞれ独立に0~10の整数を表す。)

【請求項 3】

10

20

30

40

50

前記(A)アルカリ可溶性ポリイミドが、フェノール性水酸基を有することを特徴とする請求項2に記載の硬化物層付き回路基板の製造方法。

【請求項4】

前記(A)アルカリ可溶性ポリイミドのガラス転移温度が160以上であることを特徴とする請求項2または3に記載の硬化物層付き回路基板の製造方法。

【請求項5】

さらに、(D)無機粒子を含有することを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の硬化物層付き回路基板の製造方法。

【請求項6】

前記アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物の層がシート状であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の硬化物層付き回路基板の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化物層付き回路基板の製造方法に関する。さらに詳しくは、 bumps 電極付き回路基板上にコーティング法やラミネート法によりアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の層を形成した後、アルカリエッチングを行うことにより形成したアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の層を任意の厚みにコントロールする。その後、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の層の硬化を行うことにより、絶縁材料として用いる永久膜を形成するのに適したアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の硬化物層が形成された bumps 電極付き回路基板の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

ポジ型あるいはネガ型の感光性レジストとして市販されているアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物は、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、回路基板の配線保護絶縁膜としての用途に利用されている。

【0003】

特にポリイミド含有感光性レジストは、電気特性および機械特性に優れ、かつ、300以上の高耐熱性を有することから有用であるとされている。ポリイミド含有感光性レジスト材料は一般に、液状とフィルム状のものがある。フィルム状の材料は液状のものと比較し、厚膜作製が可能であることや、生産効率が高いといった利点を備えている。これらの感光性レジストを用いた絶縁膜は次のようにして作製する。回路基板上に液状の場合は塗布し、フィルム状の場合はラミネートすることにより感光性レジストの層を形成する。その後、露光、現像を行うことにより回路基板上に感光性レジストからなる絶縁膜を形成する。

30

【0004】

これまでに、ポリイミド含有感光性レジストフィルムは提案されており、例えば、ポリイミド前駆体からポリイミドへの閉環反応に伴う膜の硬化収縮のない既閉環ポリイミドを含有する優れた耐熱性を有する膜を形成することが可能なポリイミド含有感光性レジストフィルム(例えば特許文献1および2参照)がある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-281597号公報

【特許文献2】特開2011-180472号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、感光性レジストおよびポリイミド含有感光性レジストフィルムを永久膜

50

として得られた半導体素子あるいは配線基板は、高温高湿試験、-50 ~ 125 の環境下におけるサーマルサイクル試験によりレジスト自体にクラックが生じたり、レジストと半導体ウェハあるいはガラスエポキシ等の基板との間に空隙が生じ、接着不良となり半導体パッケージとしての信頼性が低下するという問題が生じる。これらの問題は永久膜中に存在する光ラジカル発生剤、光酸発生剤などの光重合開始剤が、バンプ電極や配線の変色や腐食を進めることが原因である。

【0007】

かかる状況に鑑み、本発明は、バンプ電極付き回路基板上にアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物をコーティング法やラミネート法により形成が可能であり、その後、アルカリエッチングを行うことにより形成したアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の厚みをコントロールすることができ、その後、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の硬化を行うことにより、アルカリエッチング液に不溶、かつ耐薬品性に優れた絶縁材料として用いる永久膜を形成するのに適した高信頼性のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の硬化物層が形成されたバンプ電極付き回路基板の製造方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち本発明は、バンプ電極付き回路基板上にアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物の層を形成させ、該アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物の層をアルカリエッチングして任意の厚みに調整した後、該アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物の層を硬化させることを特徴とする硬化物層付き回路基板の製造方法である。

20

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、バンプ電極付き回路基板上にコーティング法やラミネート法によりアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の層を形成した後、アルカリエッチングを行うことにより形成したアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の層を任意の厚みにコントロールする。その後、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の層の硬化を行うことにより、絶縁材料として用いる永久膜を形成するのに適したアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の硬化物層が形成されたバンプ電極付き回路基板を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物を用いて永久膜を形成したバンプ電極付き回路基板の製造方法の一例を示す。

30

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明は、バンプ電極付き回路基板上にアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物の層を形成させ、該アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物の層をアルカリエッチングして任意の厚みに調整した後、該アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物の層を硬化させることを特徴とする硬化物層付き回路基板の製造方法である。

【0012】

本発明におけるアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物は(A)一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および/または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミド、(B)熱硬化性樹脂ならびに(C)硬化剤を含むことが好ましい。

40

【0013】

本発明におけるアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物は、硬化前の形状は限定されず、例えば、ワニス状やフィルム状、支持基材上に塗布されたシート状などが挙げられる。

【0014】

本発明のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物において好ましく用いられる(A)一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および/または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミドは、アルカリ水溶液でエ

50

ッティングするためにアルカリ可溶性の官能基を有する。アルカリ可溶性の官能基とは酸性を有する官能基であり、具体的には、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基およびチオール基などが挙げられる。ここで言うアルカリ可溶性とは、水酸化テトラメチルアンモニウムの 2.38% 水溶液 100g に対して、25℃ で 0.1g 以上溶解するものを指す。上記、アルカリ可溶性基の中でも、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の保存安定性や、導体である銅配線、アルミ配線、半田バンプへの腐食等の問題から、アルカリ可溶性基はフェノール性水酸基であることが好ましい。ポリイミドへのアルカリ可溶性基の導入は、ジアミン、テトラカルボン酸二無水物、または末端封止剤にアルカリ可溶性基を持たせることにより行うことができる。なお、ポリイミドのイミド化率が 100% 未満である場合には、テトラカルボン酸二無水物に由来するカルボキシル基が残るが、そのカルボキシル基はここでいうアルカリ可溶性基には含めない。

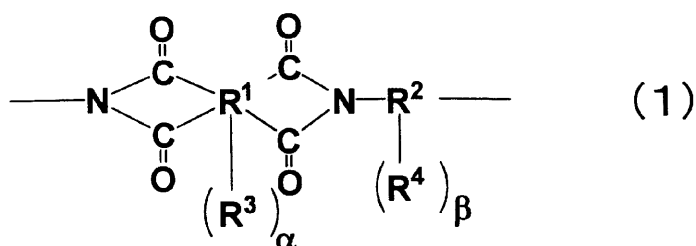
10

【0015】

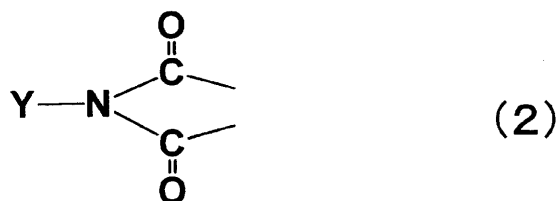
本発明において好ましく用いられる (A) 一般式 (1) で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式 (2) および / または (3) で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミドは、下記構造を有する。

【0016】

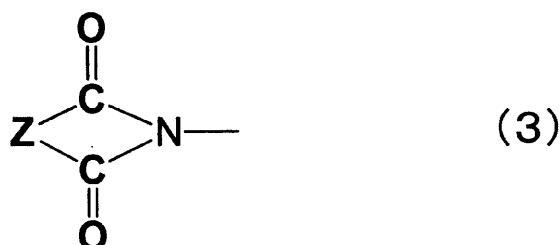
【化1】



20



30



40

【0017】

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

50

【0018】

また、 R^1 は4～14個の有機基を表し、 R^2 は2～12個の有機基を表し、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立にカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、およびチオール基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基を表す。また、 α および β はそれぞれ独立に0～10の整数を表す。

【0019】

本発明において好ましく用いられる(A)一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および/または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミドの重量平均分子量は、10,000以上100,000以下であることが好ましい。可溶性ポリイミドが2種以上含まれる場合、そのうちの少なくとも1種の重量平均分子量が上記範囲であればよい。重量平均分子量が10,000以上だと、硬化膜の機械強度が向上し、サーマルサイクル試験でのクラック発生等が抑制され、高い信頼性を得ることができる。一方、重量平均分子量が100,000以下であると、後述の(B)熱硬化性樹脂、(C)硬化剤との相溶性が向上する。さらに、エッチング性が向上する点から、好ましくは50,000以下であることが好ましい。なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC法)によって測定し、ポリスチレン換算で算出する。

10

【0020】

本発明において好ましく用いられる(A)一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および/または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミドのガラス転移温度(T_g)は、160以上であることが好ましい。 T_g はより好ましくは180以上である。 T_g がこの範囲であると、サーマルサイクル試験でのクラック発生が抑制される。なお、本発明における T_g は、示差走査熱量測定法(DSC法)によって測定されるものであり、ポリイミド粉体について測定した時の熱量変化曲線を微分した曲線が最大値を示すときの温度が T_g である。

20

【0021】

(A)一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および/または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応により得られる。一般式(1)において、 R^1 はテトラカルボン酸二無水物の残基である。 R^1 は、芳香族基または環状脂肪族基を含む炭素原子数8～40の有機基であることが好ましい。

30

【0022】

テトラカルボン酸二無水物としては具体的には、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,1'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、9,9'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)フルオレン酸二無水物、9,9'-ビス{4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}フルオレン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5,6-ピリジントテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリントテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物や、ブタントテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタントテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族のテトラカルボン酸二無水物、および下記に示した構造の酸二無

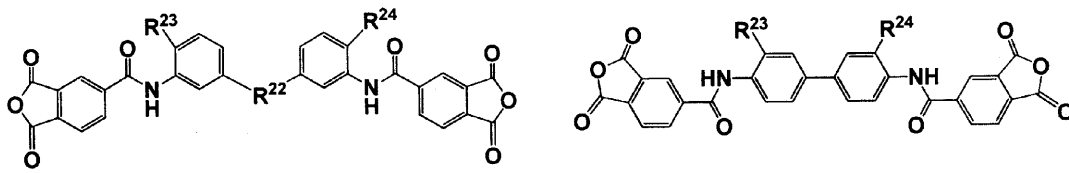
40

50

水物などを挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。

【0023】

【化2】



10

【0024】

ここで、 R^{22} は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 CO 、 COO および SO_2 より選ばれる基を、 R^{23} および R^{24} は、それぞれ、水素原子、水酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

【0025】

一般式(1)において、 R^2 はジアミンの残基である。 R^2 は、芳香族基または環状脂肪族基を含有する炭素原子数5~40の有機基であることが好ましい。

【0026】

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

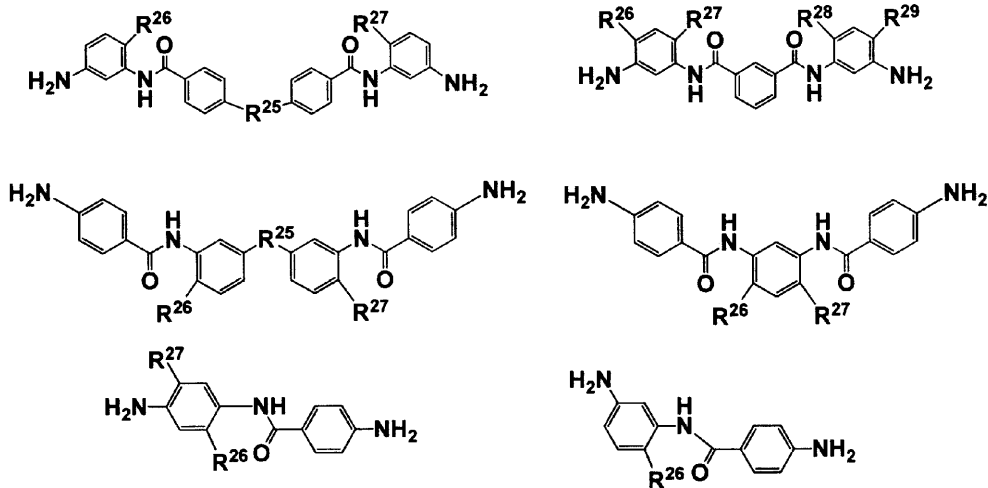
20

30

【0027】

40

【化3】



10

【0028】

ここで、 R^{25} は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 CO 、 COO および SO_2 より選ばれる基を、 $R^{26} \sim R^{29}$ はそれぞれ、水酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

【0029】

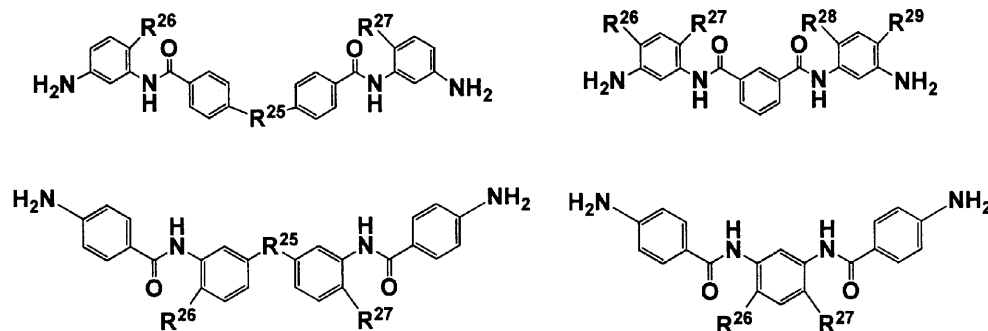
20

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

【0030】

【化4】

30



40

【0031】

ここで、 R^{25} は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ および SO_2 より選ばれる基を、 $R^{26} \sim R^{29}$ はそれぞれ、水酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

【0032】

さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲でシロキサン構造を有するジアミンを共重合してもよい。具体的には、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどを1~10モル%共重合したものなどがあげられる。

【0033】

本発明において好ましく用いられる(A)一般式(1)で表される構造単位を有し、か

50

つ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および/または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミドは、主鎖末端の少なくとも一部が1級モノアミンまたはジカルボン酸無水物で封止されている。この末端封止剤により、アルカリ可溶性ポリイミドの重量平均分子量を適切な範囲に調整することができる。さらに、アルカリ可溶性が向上する点から、末端封止剤がアルカリ可溶性基を有することが好ましい。

【0034】

一般式(2)において、Yは末端封止剤である1級モノアミンに由来する。末端封止剤の具体的な例としては、1級モノアミンとして、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノールなどが好ましい。

10

20

【0035】

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

【0036】

本発明において好ましく用いられる(A)一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および/または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミドは、ジアミンの一部を末端封止剤である1級モノアミンに置き換えて、または、テトラカルボン酸二無水物を、末端封止剤であるジカルボン酸無水物に置き換えて、公知の方法で合成される。例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とモノアミンを反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後ジアミンとモノアミンと縮合剤の存在下で反応させる方法などの方法を利用して、ポリイミド前駆体を得る。その後、公知のイミド化反応法を利用してポリイミドを合成することができる。

30

【0037】

本発明において好ましく用いられる(A)一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および/または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミドは、一般式(1)で表される構造単位のみからなるものであってもよいし、他の構造単位との共重合体であっても良い。その際、一般式(1)で表される構造単位をポリイミド全体の50mol%以上含有していることが好ましく、70mol%以上含有していることがより好ましい。共重合あるいは混合に用いられる構造単位の種類および量は、最終加熱処理によって得られるポリイミドの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

40

【0038】

また、(A)一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および/または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミドのイミド化率は、例えば、以下の方法で容易に求めることができる。ここで、イミド化率とは、前記のようにポリイミド前駆体を経てポリイミドを合成するにあたって、ポリイミ

50

ド前駆体のうち、何モル%がポリイミドに転換しているかを意味する。まず、ポリマーの赤外吸収スペクトルを測定し、ポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピーク(1780 cm^{-1} 付近、1377 cm^{-1} 付近)の存在を確認する。次に、そのポリマーについて、350 で1時間熱処理した後、再度、赤外吸収スペクトルを測定し、熱処理前と熱処理後の1377 cm^{-1} 付近のピーク強度を比較する。熱処理後のポリマーのイミド化率を100%として、熱処理前のポリマーのイミド化率を求める。ポリマーのイミド化率は90%以上であることが好ましい。

【0039】

(A)成分のアルカリ可溶性ポリイミドに導入された末端封止剤は、以下の方法で検出できる。例えば、末端封止剤が導入されたポリイミドを、酸性溶液に溶解して、ポリイミドの構成単位であるアミン成分とカルボン酸無水物成分に分解し、これをガスクロマトグラフィー(GC)や、NMR測定する。これとは別に、末端封止剤が導入されたポリイミドを直接、熱分解ガスクロマトグラフ(PGC)や赤外スペクトルおよび ^{13}C NMRスペクトルを用いて測定しても、検出可能である。

10

【0040】

本発明において好ましく用いられる(A)一般式(1)で表される構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式(2)および/または(3)で表される構造を有するアルカリ可溶性ポリイミドの含有量は、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の有機物全量に対して、アルカリエッチング性の発現する点から10重量%以上が好ましい。好ましくは20重量%以上50重量%以下である。この範囲で使用するによりアルカリエッチング性に優れ、硬化膜の耐薬品性、耐熱性、耐湿性などの特性が向上する。

20

【0041】

本発明のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物は、(B)熱硬化性樹脂を含有することが好ましい。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、レゾール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、フラン樹脂、シアン酸エステル樹脂等が挙げられる。これらの中でも、エポキシ樹脂はアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の硬化後の架橋密度を高め、耐リフロー性、接着性および高温条件下における絶縁信頼性が向上することから好ましく使用することができる。

【0042】

エポキシ化合物は液状エポキシ化合物と固形エポキシ化合物を使用することができる。

30

【0043】

ここで液状エポキシ化合物とは、25、 $1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ で150 Pa·s以下の粘度を示すものであり、固形エポキシ化合物とは25で150 Pa·sを越える粘度を示すものである。液状エポキシ化合物としては、例えばJER828、JER1750、JER152、JER630、YL980(以上商品名、三菱化学(株)製)、エピクロンHP-4032(以上商品名、DIC(株)製)などが挙げられるが、これらに限定されない。これらを2種以上組み合わせてもよい。また、固形エポキシ化合物としては、JER1002、JER1001、YX4000H、JER4004P、JER5050、JER154、JER157S70、JER180S70、YX4000H(以上商品名、三菱化学(株)製)、テピックS、テピックG、テピックP(以上商品名、日産化学工業(株)製)、エポトートYH-434L(商品名、新日鐵化学(株)製)、EPPN502H、NC3000(以上商品名、日本化薬(株)製)、エピクロンN695、エピクロンHP-7200(以上商品名、DIC(株)製)などが挙げられるが、これらに限定されない。これらを2種以上組み合わせてもよい。

40

【0044】

本発明において好ましく用いられる(B)熱硬化性樹脂の含有量は、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の有機物全量に対して、接着強度を発現する点から20重量%以上が好ましく、アルカリ可溶性ポリイミドおよび後述の(C)硬化剤と反応し密度の高い網目構造を形成のために30重量%以上がより好ましい。硬化後の耐リフロー性、高温条件下における絶縁信頼性の点から80重量%以下が好ましい。

50

【0045】

本発明のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物は（C）硬化剤を含有することが好ましい。硬化剤としては（B）熱硬化性樹脂にエポキシ樹脂を使用する場合、エポキシ樹脂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、これらの硬化剤は単独でも併用でもよい。

【0046】

これらの硬化剤のうち、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、硬化後の架橋密度を高め、耐リフロー性、接着性および高温条件下における絶縁信頼性が向上することから好ましく使用することができる。前記、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、フェノールアラルキル樹脂等が挙げられる。また、これらの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は、液状と固形の化合物を単独でも併用でもよい。

【0047】

本発明において好ましく用いられる（C）硬化剤の含有量は、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の有機物全量に対して、硬化速度向上の点から5重量%以上が好ましく、（B）熱硬化性樹脂と反応し密度の高い網目構造を形成のために10重量%以上がより好ましい。硬化後の耐リフロー性、高温条件下における絶縁信頼性の点から40重量%以下が好ましい。

【0048】

前記（B）熱硬化性樹脂および（C）硬化剤の液状化合物は、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物全量に対し、含有比率が5重量%以上60重量%以下であることが好ましい。さらに、この含有比率が10重量%以上40重量%以下であることがより好ましい。この含有比率の範囲で液状化合物を含有することでアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物に適度な可塑性、可撓性を付与することができる。

【0049】

本発明のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物は、（D）無機粒子を含有することが好ましい。無機粒子を含有することによって、アルカリエッチング速度の調整を行うことができる。また、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物フィルムとした時のタック性を抑制する効果がある。さらには、硬化膜の耐薬品性、耐熱性、耐湿性などの特性を向上する効果がある。

【0050】

本発明において好ましく用いられる（D）無機粒子の平均粒子径は、20nm以上1μm以下であることが好ましい。アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物中の無機粒子は、凝集が完全にほぐれた1次粒子の状態にあるものと、複数個の1次粒子が凝集した状態にあるものが存在する。ここで、無機粒子の粒子径とは、凝集していない1次粒子はその粒子の粒子径であり、1次粒子が凝集したものはその凝集体を構成する1次粒子の粒子径である。レジスト組成物中の無機粒子の平均粒子径を測定する方法としては、SEM（走査型電子顕微鏡）やTEM（透過型電子顕微鏡）により直接粒子を観察し、粒子径の平均を計算する方法が挙げられる。（D）無機粒子の平均粒子径が20nm以上であると、粒子の体積に対する比表面積が小さくなるため、粒子の分散性が向上し、さらには、塗布後の表面の凹凸や、ピンホールを抑制し、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物フィルムを作製する際の

10

20

30

40

50

塗布性を向上することができる。一方、平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であると、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物溶液での無機粒子の沈降が抑制され、さらには、塗布後の表面の凹凸や、ピンホールを抑制し、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物フィルムを作製する際の塗布性を向上することができる。また、硬化膜の耐薬品性が向上する点から、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以下である。さらにアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物のアルカリエッチング性が向上する点から球状の無機粒子であることが好ましい。

【0051】

(D)無機粒子としては、例えば、タルク、焼成クレー、未焼成クレー、マイカ、ガラス等のケイ酸塩、酸化チタン、アルミナ、シリカ等の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム等の硫酸塩または亜硫酸塩、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム等のホウ酸塩、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素等の窒化物等を挙げることができる。これらの無機粒子は複数種含有してもよいが、信頼性、コストの点から、シリカ、酸化チタンが好ましい。これら無機粒子は分散性、沈降性を改善するために、シランカップリング剤等で表面処理が施されたものがさらに好ましい。シランカップリング剤としては、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物フィルムの樹脂成分との相溶性が良いものであれば良く、好ましくは、ビニル系、メタクリル系、アクリル系、エポキシ系またはアミノ系シランカップリング剤であり、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物フィルムを加熱硬化した際に、樹脂と無機粒子が共有結合する点から、ビニル系、メタクリル系、アクリル系またはエポキシ系がさらに好ましい。

10

20

【0052】

本発明において好ましく用いられる(D)無機粒子の含有量は、有機物および/または無機物を含むアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物全量に対して、0重量%以上80重量%以下である。好ましくは40重量%以上70重量%以下である。この範囲で使用することによりアルカリエッチング性に優れ、硬化膜の耐薬品性、耐熱性、耐湿性などの特性が向上する。

【0053】

さらに、本発明のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物は必要に応じて、有機粒子、架橋促進剤、イオン捕捉剤、酸化防止剤、着色剤、溶解調整剤、界面活性剤、消泡剤などを含有することもできる。また、シリコンウェハなどの下地基板との接着性を高めるために、シランカップリング剤、チタンキレート剤などを含有することもできる。

30

【0054】

次に、本発明のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物を用いてアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物フィルムを作製する方法について説明する。本発明のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物フィルムはアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の溶液(ワニス)を剥離性支持体上に塗布し、次いでこれを必要により乾燥することにより得られる。アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物ワニスは、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物に有機溶剤を添加することで得られる。ここで使用される有機溶剤としては、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物を溶解するものであればよい。

40

【0055】

有機溶剤としては、具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、イソブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのアセテート類、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセト

50

ン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、2-ヘプタノンなどのケトン類、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-2-ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、その他、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0056】

また、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物ワニスを通紙やフィルターを用いて濾過しても良い。濾過方法は特に限定されないが、保留粒子径 $0.4\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ のフィルターを用いて加圧濾過により濾過する方法が好ましい。

10

【0057】

本発明のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物フィルムは剥離性支持体上に形成されて用いられるのが好ましい。剥離性支持体は特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート(PEET)フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。剥離性支持体とアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物フィルムとの接合面には、密着性と剥離性を向上させるために、シリコン、シランカップリング剤、アルミキレート剤、ポリ尿素などの表面処理を施してもよい。また、剥離性支持体の厚みは特に限定されないが、作業性の観点から、 $10 \sim 100\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

20

【0058】

また、本発明のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物フィルムは、表面を保護するために、膜上に保護フィルムを有してもよい。これにより、大気中のゴミやチリ等の汚染物質からアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物フィルム表面を保護することができる。

【0059】

保護フィルムとしては、ポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルム等が挙げられる。保護フィルムは、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物フィルムとの接着力が小さいものが好ましい。

【0060】

アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物ワニスを剥離性支持体に塗布する方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター、バーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター、スリットダイコーターなどの方法が挙げられる。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

30

【0061】

乾燥には、オープン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度および乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物フィルムが未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、 40 から 120 の範囲で1分から数十分行うことが好ましい。また、これらの温度を組み合わせで段階的に昇温してもよく、例えば、 70 、 80 、 90 で各1分ずつ熱処理してもよい。

40

【0062】

次に本発明の硬化物層付き回路基板の製造方法について説明する。またその例として図1を用いて説明する。

【0063】

まずパンプ電極付き回路基板の上にアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物の層を形成させる方法について説明する。

【0064】

50

はじめにバンブ電極付き回路基板を準備する。図1においては(a)中の、金スタッドバンブ電極付き半導体基板100がこれに該当する。

【0065】

アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物の層としては、アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物ワニス、またはそれを用いたアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物フィルムを用いることが好ましく、アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物フィルムであればシート状であるためより好ましい。図1においては(b)中のアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物103がこれに該当する。

【0066】

アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物ワニスを用いる場合は、まずワニスをバンブ電極付き回路基板上に塗布する。塗布方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷などの方法が挙げられる。また、塗布膜厚は、乾燥後の膜厚がバンブ電極高さ以上になるように塗布することが好ましい。次に、アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物ワニスを塗布した基板を乾燥して、アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物被膜を得る。乾燥はオープン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度および乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物被膜が未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、50～150の範囲で1分から数時間行うのが好ましい。

【0067】

一方、アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物フィルムを用いる場合は、保護フィルムを有する場合にはこれを剥離し、アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物フィルムとバンブ電極付き回路基板を対向させ、熱圧着により貼り合わせて、アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物被膜を得る。アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物被膜の厚みは、バンブ電極の圧着による変形あるいはバンブ電極への無機微粒子の埋没を抑制できる点からバンブ電極高さ以上にすることが好ましい。熱圧着は、熱平板プレス処理、熱真空平板プレス処理、熱ロールラミネート処理、熱真空ロールラミネート処理等によって行うことができる。これらの熱圧着は組み合わせることもできる。貼りあわせ後に平坦な面が必要な場合においては熱平板プレス処理、熱真空平板プレス処理を行うことが好ましい。貼り合わせ温度は、基板への密着性、埋め込み性の点から40以上が好ましい。また、貼り合わせ時にアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物フィルムが硬化し、エッチング工程におけるエッチング速度低下やエッチングムラを防ぐために、貼り合わせ温度は150以下が好ましい。このようにしてバンブ電極がアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物で埋没された回路基板を得る。図1においては(c)中の金スタッドバンブ電極がアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物で埋没された回路基板104がこれに該当する。

【0068】

アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物、アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物フィルムのいずれの場合にも用いられるバンブ電極付き回路基板は、シリコンやゲルマニウムのIV族半導体ウェハ、ガリウムヒ素、SiC、窒化ガリウムなどの化合物半導体ウェハ有機系回路基板、無機系回路基板、およびこれらの基板に回路の構成材料が配置されたものなどが挙げられ、いずれもバンブ電極を有している。バンブ電極の材質は銀、金、銅、半田などが挙げられる。半田材料としては、Sn-Ag系、Sn-Ag-Cu系、Sn-Pb系やBiなどを含むものが挙げられる。

【0069】

有機系回路基板の例としては、ガラス布・エポキシ銅張積層板などのガラス基材銅張積層板、ガラス不織布・エポキシ銅張積層板などのコンジット銅張積層板、ポリエーテルイミド樹脂基板、ポリエーテルケトン樹脂基板、ポリサルフォン系樹脂基板などの耐熱・熱可塑性基板、ポリエステル銅張フィルム基板、ポリイミド銅張フィルム基板などのフレキシブル基板が挙げられる。また、無機系回路基板の例は、アルミナ基板、窒化アルミニウム基板、炭化ケイ素基板、窒化ケイ素基板などのセラミック基板、アルミニウムベース

10

20

30

40

50

基板、鉄ベース基板などの金属系基板が挙げられる。回路の構成材料の例は、銀、金、銅などの金属を含有する導体、無機系酸化物などを含有する抵抗体、ガラス系材料および/または樹脂などを含有する低誘電体、樹脂や高誘電率無機粒子などを含有する高誘電体、ガラス系材料などを含有する絶縁体などが挙げられる。

【0070】

次にアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物の層をアルカリエッチングして任意の厚みに調整する方法について説明する。剥離性支持体を有している場合にはこれを剥離して、アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物のアルカリエッチングを行う。アルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物のアルカリエッチングは、アルカリエッチング液を用いてアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物皮膜表面から徐々に除去することにより行われる。アルカリエッチング液としては、テトラメチルアンモニウムの水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを含有してもよい。

10

20

【0071】

アルカリエッチングは上記のアルカリエッチング液を被膜面にスプレーする、アルカリエッチング液中に浸漬する、あるいは浸漬しながら超音波をかける、基板を回転させながらアルカリエッチング液をスプレーするなどの方法によって行うことができる。アルカリエッチングによるアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物の厚みのコントロールは処理時間や処理液温度といったエッチング時の条件を変更することにより行うことができる。

【0072】

アルカリエッチング後は水にてリンス処理をしてもよい。ここでもリンス処理はアルカリエッチングにて行われた各種方法にて行うことができる。また、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えてリンス処理をしても良い。

30

【0073】

アルカリエッチング時の速度の調整のために、アルカリエッチング前にベーク処理をする工程を取り入れても差し支えない。この温度としては50~180の範囲が好ましく、特に60~120の範囲がより好ましい。時間は5秒~数時間が好ましい。

【0074】

アルカリエッチング後のアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物被膜中に残存する溶媒、揮発分、水を低減する観点から、60~200の範囲で加熱乾燥することが好ましい。時間は1分~数時間が好ましい。このようにしてアルカリエッチング後のアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物被膜が形成された回路基板を得る。図1においては、(d)中のアルカリエッチング後のアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物被膜が形成された回路基板105がこれに該当する。

40

【0075】

次にアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物の層を硬化させる方法について説明する。上記のようにして得られた任意の厚みにコントロールしたアルカリ可溶性熱硬化性樹脂組成物被膜が形成された基板を温度をかけて硬化膜にする。温度としては120から400であることが好ましい。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分から5時間実施することが好ましい。一例としては、13

50

0、200 で各30分ずつ熱処理する。あるいは室温より250 まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。この際、加熱温度は150 以上、300 以下の温度が好ましく、180 以上、250 以下であることがさらに好ましい。このような熱硬化工程後のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物は、アルカリエッチング液に不溶でかつ耐薬品性を有する絶縁性に優れた硬化膜となる。このようにして熱硬化後のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物被膜が形成された回路基板を得る。図1においては、(e)中の熱硬化後のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物被膜が形成された回路基板107がこれに該当する。

【0076】

硬化膜の膜厚は、任意に設定することができるが、0.5 μm以上100 μm以下であることが好ましい。

10

【0077】

得られた硬化膜が形成された基板は、必要に応じバックグラインドにより薄板にする。図1においては、(f)中のバックグラインド後の熱硬化済みアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物被膜が形成された回路基板109がこれに該当する。

【0078】

得られた硬化膜が形成された基板は、ブレードダイシング、レーザーダイシング等を行うことにより個片の半導体素子や回路基板を得ることができる。図1においては、(g)中の半導体素子110がこれに該当する。

【0079】

このようにして得られた半導体素子や回路基板は電気光学装置、半導体回路基板及びこれらを含む電子部品は全て半導体装置に使用される。

20

【実施例】

【0080】

以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0081】

<合成したポリイミドのイミド化率>

まず、ポリマーの赤外吸収スペクトルを測定し、ポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピーク(1780 cm⁻¹付近、1377 cm⁻¹付近)の存在を確認した。次に、そのポリマーについて、350 で1時間熱処理した後、再度、赤外吸収スペクトルを測定し、熱処理前と熱処理後の1377 cm⁻¹付近のピーク強度を比較した。熱処理後のポリマーのイミド化率を100%として、熱処理前のポリマーのイミド化率を求めた。

30

【0082】

<合成したポリイミドのT_g>

ポリイミド粉体を示差走査熱量計(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、EXSTAR DSC6220)を用いて、昇温速度20 /分で測定を行い、熱量変化曲線を微分した曲線が最大値を示すときの温度をポリイミドのT_gとした。

【0083】

<合成したポリイミドのアルカリ可溶性評価>

水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38%水溶液100gに対して、合成したポリイミド粉体が、25 で0.1g以上溶解したものをアルカリ可溶性と評価し、それ以外をアルカリ不溶性と評価した。

40

【0084】

<信頼性試験>

半導体素子20個を-50 で5分間維持後、125 で5分間維持を1サイクルとして、これを10個については1000サイクル、残りの10個については2000サイクルをそれぞれ繰り返した。次に、半導体素子を液晶基板に組み込み液晶パネルを作製し、表示テストを行った。1000サイクル、2000サイクルの各々について、問題なく表示された個数を調査した。結果を表1に示す(1000サイクル、2000サイクル)。

50

【0085】

各実施例および比較例で用いたポリイミドは以下の方法により合成した。

【0086】

合成例 1

乾燥窒素気流下、2, 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(以下、BAHFとする)30.95 g(0.0845モル)、1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.24 g(0.005モル)をN - メチル - 2 - ピロリドン(以下、NMPとする)100 gに溶解させた。ここにビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物(以下、ODPAとする)31.02 g(0.1モル)をNMP 30 gとともに加えて、20 で1時間攪拌し、次いで50 で4時間攪拌した。ここに、3 - アミノフェノール2.5 g(0.02モル)を加え、50 で2時間攪拌後、180 で5時間攪拌して樹脂溶液を得た。次に、樹脂溶液を水3 Lに投入して白色沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80 の真空乾燥機で5時間乾燥した。得られた樹脂粉体のイミド化率は94%であり、Tgは197、アルカリ可溶性であった。

10

【0087】

合成例 2

乾燥窒素気流下、BAHF 20.14 g(0.055モル)、1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.24 g(0.005モル)、ポリオキシプロピレンジアミン(三井化学ファイン(株)製)7.14 g(0.03モル)、末端封止剤として、3 - アミノフェノール2.5 g(0.02モル)をNMP 100 gに溶解させた。ここにODPA 31.02 g(0.1モル)をNMP 30 gとともに加えて、50 で4時間攪拌した。その後、180 で5時間攪拌して樹脂溶液を得た。次に、樹脂溶液を水3 Lに投入して白色沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80 の真空乾燥機で5時間乾燥した。得られた樹脂粉体のイミド化率は95%であり、Tgは140、アルカリ可溶性であった。

20

【0088】

合成例 3

乾燥窒素気流下、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル11.41 g(0.057モル)、1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.24 g(0.005モル)および末端封止剤として、アニリン6.98 g(0.075モル)をNMP 100 gに溶解させた。ここに、ODPA 31.02 g(0.1モル)をNMP 30 gとともに加えて、20 で1時間攪拌し、次いで50 で4時間攪拌した。その後、キシレンを15 g添加し、水をキシレンとともに共沸しながら、180 で5時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3 Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80 の真空乾燥機で5時間乾燥した。得られたポリマー粉体のイミド化率は94%であった。Tgは203、アルカリ不溶性であった。

30

【0089】

実施例 1

(A)成分として合成例1で得られたポリイミド25 g、(B)成分として157S70(商品名、三菱化学(株)製、固形エポキシ樹脂)27 g、YL980(商品名、三菱化学(株)製、液状エポキシ樹脂)23 g、(C)成分としてTD2131(商品名、DIC(株)製、固形フェノール樹脂)10 g、MEH-8005(商品名、明和化成(株)製、液状フェノール樹脂)10 gおよび(D)成分としてSX009-KJA(商品名、アドマテックス(株)製、平均粒子径50 nm、球状シリカ、シリカ50重量%のメチルイソブチルケトン分散液)300 g、有機溶剤としてプロピレングリコールモノメチルアセテート100 gを調合し、溶媒以外の添加物を固形分とし、固形分濃度が50%となるように調整したアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物ワニスを得た。得られたワニスを、コンマロールコーター(塗工機)を用いて、剥離性支持体である厚さ50 μmのポリエチレンテレフタレートフィルム、セラピールHP2(S)(商品名、東レフィルム加工(株)

40

50

製、非シリコーン系、重剥離グレード)の処理面に塗布し、80 で10分間乾燥を行った。乾燥後のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の厚みは50 μmとした。この上に、保護フィルムとして厚さ25 μmのポリエチレンテレフタレートフィルムSR-1(商品名、大槻工業(株)製、片面離型処理)をラミネートし、保護フィルム、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物、剥離性支持体からなるシートAを得た。

【0090】

得られたシートAから、保護フィルムSR-1を剥離してアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物面を露出させ、貼り合わせ装置(タカトリ(株)製、VTM-200M)にセットした。次いで、貼り合わせ装置ステージ上に固定されたパンプ電極付き回路基板(8インチシリコンウェハ、Auスタッドパンプ、パンプ高さ40 μm、パンプ径50 μm、パンプピッチ100 μm)のパンプ電極形成面にアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物面を温度80、貼り合わせ速度2 mm/sでラミネートした。ウェハ周囲の余分なアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物はカッター刃にて切断し、パンプ電極が剥離性支持体セラピールHP2(S)を具備したアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物で埋め込まれた回路基板を得た。

10

【0091】

次に得られた回路基板の剥離性支持体セラピールHP2(S)を剥離した後、水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38%水溶液を用いてアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物のディップエッチングを4分間行った。その後、超音波照射の下、水でリンス処理を行った後、回路基板を60 で20分乾燥した。ここで、アルカリエッチング性として、アルカリエッチング前後のアルカリ可溶熱硬化性樹脂の厚さを測定し、エッチングにより厚さの減少があったものを と評価し、それ以外をxと評価した。

20

【0092】

このようにして得られたアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物被膜が形成された回路基板をイナートオープンにて、室温から200 昇温時間1h、200 保持時間1hにてアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物の硬化を行った。

【0093】

次に、得られた回路基板をテーブルフレーム、およびダイシングテープに固定した。固定は、ウェハマウンター装置(テクノビジョン(株)製、FM-114)を用い、パンプ電極とは反対側のウェハ基板面にダイシングテープ(リンテック(株)製、D-650)を貼り合わせることによって行った。

30

【0094】

次いで、以下のような切削条件でブレードダイシングを行った。

ダイシング装置：DAD-3350(DISCO(株)製)

半導体チップサイズ：7.5×7.5 mm

ブレード：NBC-ZH2040-SE27HDEF

スピンドル回転数：30000 rpm

切削速度：25 mm/s

切削深さ：ダイシングテープの深さ10 μmまで切り込む

カット：ワンパスフルカット

カットモード：ダウンカット

切削水量：3.7 L/分

切削水および冷却水：温度23、電気伝導度0.5 M・cm(超純水に炭酸ガスを注入)。

40

【0095】

その結果、個片の半導体素子を(7.3 mm角)を得た。得られた半導体素子の信頼性試験を実施した。結果を表1に示す。

【0096】

実施例2、3、比較例1

(A)~(D)成分の混合比を表1に記載のように変更した以外は実施例1と同様にして、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

50

【 0 0 9 7 】

【 表 1 】

【表1】

				実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物(重量%)	有機成分	(A)成分	合成例1のポリイミド	35	—	35	—
			合成例2のポリイミド	—	35	—	—
			合成例3のポリイミド	—	—	—	35
		(B)成分	157S70	20	20	20	20
			YL980	25	25	25	25
			TD2131	10	10	10	10
	(C)成分	MEH-8005	10	10	10	10	
無機粒子		(D)成分	SX009-KJA	60	60	0	60
評価	アルカリエッチング性	エッチング前被膜厚さ(μm)	50	50	50	50	
		エッチング後被膜厚さ(μm)	25	25	20	50	
		評価	○	○	○	×	
	信頼性試験(10個中、問題なく表示された個数)	1000サイクル	10	10	10	—	
		2000サイクル	10	7	5	—	

10

20

【 0 0 9 8 】

比較例1においては、アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物が用いられなかったためアルカリエッチングによる熱硬化性樹脂組成物の厚みのコントロールができず、バンプ電極が熱硬化性樹脂組成物に埋没した状態となり信頼性評価を実施できなかった。

【符号の説明】

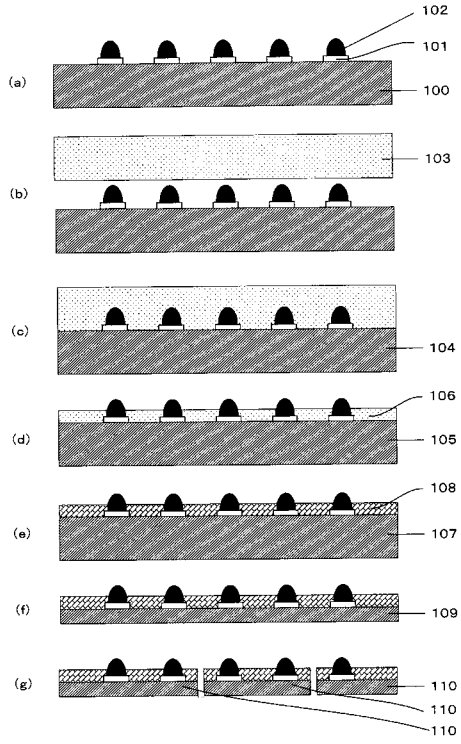
【 0 0 9 9 】

- 1 0 0 金スタッドバンプ電極付き半導体基板
- 1 0 1 アルミ電極
- 1 0 2 金スタッドバンプ
- 1 0 3 アルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物
- 1 0 4 金スタッドバンプ電極がアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物で埋没された回路基板
- 1 0 5 アルカリエッチング後のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物被膜が形成された回路基板
- 1 0 6 アルカリエッチング後のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物被膜
- 1 0 7 熱硬化後のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物被膜が形成された回路基板
- 1 0 8 熱硬化後のアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物被膜
- 1 0 9 バックグラインド後の熱硬化済みアルカリ可溶熱硬化性樹脂組成物被膜が形成された回路基板
- 1 1 0 半導体素子

30

【 図 1 】

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/768 (2006.01) H 0 1 L 21/88 T
H 0 1 L 23/522 (2006.01)
H 0 1 L 21/3205 (2006.01)

Fターム(参考) 4J043 PA04 PB03 PB11 PB14 PB17 QB31 RA05 RA34 SA06 SA47
SA54 SA61 SA71 SA85 SB02 TA14 TA22 UA131 UA132 UB061
UB122 VA021 VA022 XA19 XB07 XB08 XB09 ZA22 ZB50
5F033 QQ09 QQ19 QQ31 QQ74 RR21 SS21 SS22 VV07