

(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
2018年3月15日(15.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/047770 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 23/12 (2006.01) H01L 21/56 (2006.01)
G03F 7/023 (2006.01)

〒1400002 東京都品川区東品川2丁目
5番8号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/031795

(22) 国際出願日: 2017年9月4日(04.09.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-175593 2016年9月8日(08.09.2016) JP

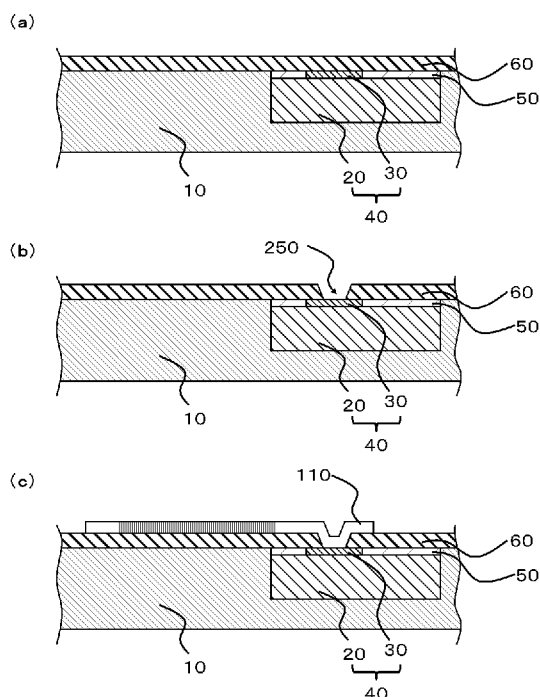
(71) 出願人: 住友ベークライト株式会社
(SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) [JP/JP];

(72) 発明者: 田中 裕馬(TANAKA Yuma); 〒1400002
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住
友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 岡
明 周作(OKAMYO Shusaku); 〒1400002 東京
都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベ
ークライト株式会社内 Tokyo (JP). 鋤持 友
規(KENMOCHI Tomonori); 〒1400002 東京
都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベ
ークライト株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031
東京都品川区西五反田7丁目9番2号 K
DX五反田ビル9階 Tokyo (JP).

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体装置の製造方法



(57) Abstract: This method for manufacturing a semiconductor device comprises: a step for preparing a structure wherein a plurality of semiconductor chips (40) having connection terminals (30) in the surfaces are buried in a sealing material (10); a step for forming a first insulating resin film (60) in a region of the surface of the structure, in said surface the connection terminals (30) of the semiconductor chips (40) being buried; a step for providing the first insulating resin film (60) and the structure with a first opening (250) from which parts of the connection terminals (30) are exposed; a step for forming a conductive film (110) so that the conductive film covers the exposed parts of the connection terminals (30) and the first insulating resin film (60); and a step for forming a second insulating resin film (70) on the surface of the conductive film (110) and providing the second insulating resin film (70) with a second opening (300) from which a part of the conductive film (110) is exposed. In the step for forming the second opening (300), the second opening (300) is formed outside the regions of the second insulating resin film (70), said regions being positioned above the semiconductor chips (40). In addition, this method is characterized in that a photosensitive resin composition which contains an alkali-soluble resin, and droplets of which have a surface tension of from 20 mN/m to 45 mN/m (inclusive) as determined by a hanging drop method is used as



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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

a resin material that constitutes the first insulating resin film (60).

(57) 要約: 表面に接続端子(30)を有した複数の半導体チップ(40)が、封止材(10)の内部に埋め込まれた構造体を準備する工程と、構造体における半導体チップ(40)の接続端子(30)が埋め込まれている側の面上における領域に第1の絶縁性樹脂膜(60)を形成する工程と、第1の絶縁性樹脂膜(60)および構造体に、接続端子(30)の一部を露出させる第1の開口部(250)を形成する工程と、露出した接続端子(30)と、第1の絶縁性樹脂膜(60)とを覆うように導電膜(110)を形成する工程と、導電膜(110)の表面に第2の絶縁性樹脂膜(70)を形成し、第2の絶縁性樹脂膜(70)に導電膜(110)の一部を露出させる第2の開口部(300)を形成する工程と、を含み、第2の開口部(300)を形成する工程において、第2の絶縁性樹脂膜(70)における半導体チップ(40)上に形成された領域の外部に第2の開口部(300)を形成する。また、第1の絶縁性樹脂膜(60)を構成する樹脂材料として、アルカリ可溶性樹脂を含む感光性樹脂組成物であって、かかる感光性樹脂組成物からなる液滴について、懸滴法により測定した該液滴の表面張力が、20 mN/m以上45 mN/m以下となるものを使用することを特徴としている。

明 細 書

発明の名称：半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器に対する小型化、軽量化および高機能化等への要求は、ますます高くなってきている傾向にある。これに伴い、かかる電子機器に搭載される半導体パッケージについても、さらなる小型化や高密度化が要求されている。かかる要求を満たす半導体パッケージを実現できる技術として、チップサイズよりも大きな再配線領域を設けることが可能なファンアウト型ウエハレベルパッケージ（ファンアウト型WLP）に関する提案が、ここ数年で数多くなされている（たとえば、特許文献1等）。

[0003] また、従来の代表的なファンアウト型WLPの製造プロセスにおいては、複数の半導体チップが封止材の内部に埋め込まれた構造体を作製した後、上記構造体における前記半導体チップに設けられた接続端子が配されている側の面上領域にワニス状の樹脂組成物を塗工することにより絶縁性樹脂膜を形成することが行われていた（たとえば、特許文献1等）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-236095号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、特許文献1等に記載されている従来の製造プロセスにより得られたファンアウト型WLPの信頼性について検討した。その結果、半導体チップを封止する封止材上に形成した絶縁性樹脂膜の内部にハジキが発生する等といった樹脂組成物の塗工ムラが生じ、これに起因して、該絶縁性樹脂膜の信頼性が低下することを見出した。

なお、本明細書において、絶縁性樹脂膜のハジキとは、絶縁性樹脂膜について厚みのムラが生じ、絶縁性樹脂膜の下地が露出することを示す。

[0006] そこで、本発明は、信頼性に優れた絶縁性樹脂膜を有するファンアウト型の半導体装置を歩留りよく作製する技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明によれば、表面に接続端子を有した複数の半導体チップが、封止材の内部に埋め込まれた構造体を準備する工程と、

前記構造体における前記半導体チップに設けられた接続端子が配されている側の面上領域に第1の絶縁性樹脂膜を形成する工程と、

前記第1の絶縁性樹脂膜および前記構造体に、前記接続端子の一部を露出させる第1の開口部を形成する工程と、

露出した前記接続端子と、前記第1の絶縁性樹脂膜の少なくとも一部とを覆うように導電膜を形成する工程と、

前記導電膜の表面に第2の絶縁性樹脂膜を形成する工程と、

前記第2の絶縁性樹脂膜における前記半導体チップ上に形成された領域の外部に、前記導電膜の一部を露出させる第2の開口部を形成する工程と、

を含み、

前記第1の絶縁性樹脂膜を構成する樹脂材料が、アルカリ可溶性樹脂を含む感光性樹脂組成物であって、

懸滴法により測定した前記感光性樹脂組成物からなる液滴の表面張力が、 20 mN/m 以上 45 mN/m 以下である、半導体装置の製造方法が提供される。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、信頼性に優れた絶縁性樹脂膜を有するファンアウト型の半導体装置を歩留りよく作製する技術を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかに

なる。

[0010] [図1]本実施形態に係る半導体装置の製造方法の一例を説明するための図である。

[図2]本実施形態に係る半導体装置の製造方法の一例を説明するための図である。

[図3]本実施形態に係る半導体装置の製造方法の一例を説明するための図である。

[図4]本実施形態に係る半導体装置の製造方法の一例を説明するための図である。

[図5]本実施形態に係る半導体装置の製造方法の一例を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。尚、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

[0012] (第1の実施形態)

図1～3は、いずれも、本実施形態に係る半導体装置100の製造方法の一例を説明するための図である。

本実施形態に係る半導体装置100の製造方法（以下、本製造方法とも示す。）は、図1～3に示すように、表面に接続端子30を有した複数の半導体チップ40が、封止材10の内部に埋め込まれた構造体を準備する工程と、上記構造体における半導体チップ40の接続端子30が埋め込まれている側の面上における領域に第1の絶縁性樹脂膜60を形成する工程と、第1の絶縁性樹脂膜60および構造体に、接続端子30の一部を露出させる第1の開口部250を形成する工程と、露出した接続端子30と、第1の絶縁性樹脂膜60とを覆うように導電膜110を形成する工程と、導電膜110の表面に第2の絶縁性樹脂膜70を形成し、第2の絶縁性樹脂膜70に導電膜110の一部を露出させる第2の開口部300を形成する工程と、を含むもの

である。ここで、本製造方法においては、上記第2の開口部300を形成する工程において、第2の絶縁性樹脂膜70における半導体チップ40上に形成された領域の外部に第2の開口部300を形成することを特徴としている。また、本製造方法においては、上記第1の絶縁性樹脂膜60を構成する樹脂材料として、アルカリ可溶性樹脂を含む感光性樹脂組成物であって、かかる感光性樹脂組成物からなる液滴について、懸滴法により測定した該液滴の表面張力が、 20 mN/m 以上 45 mN/m 以下となるものを使用することが特に重要である。

[0013] 以下、本製造方法について、図1～3を参照して詳説する。また、本実施形態に係る製造方法は、半導体チップ40における電極パッド30が配されている側とは反対側の面から、かかる半導体チップ40を封止することを特徴とした手法である。

[0014] まず、図1(a)に示すように、パッシベーション膜50を形成することにより予め不動態化しておいた半導体ウエハを、個片化することにより得られた複数の半導体チップ40が所定の間隔で配置され、かつ該半導体チップ40の端子面（電極パッド30が配されている側の面）が、粘着部材200の粘着面に貼り付けられた構造体を準備する。かかる構造体の作製方法は、半導体ウエハを粘着部材200の粘着面に貼り付けた状態で個片化する手法を用いてもよいし、外部で半導体ウエハを個片化してから、得られた複数の半導体チップ40を上記粘着部材200の粘着面に対してダイボンディングする手法を用いてもよい。なお、上記パッシベーション膜50を形成する材料としては、後述する第1の絶縁性樹脂膜60を形成するために用いる感光性樹脂組成物を用いることができる。

また、上記構造体において、複数の半導体チップ40は、それぞれの表面に設けられた電極パッド30がすべて同一方向を向くように、複数の半導体チップ40が封止材10の内部に埋め込まれていることが好ましい。

また、本製造方法において、上述した半導体チップ40に備わる電極パッド30上には、銅などの金属からなるピラー形状の導体部が形成されていて

もよい。さらに、かかる導体部の電極パッドが配されている側とは反対側の端面にはハンダバンプが形成されていてもよい。

[0015] 次に、図1(b)に示すように、粘着部材200に貼り付けられた複数の半導体チップ40を、半導体封止用樹脂組成物の硬化物により覆い封止する。なお、本実施形態において、半導体封止用樹脂組成物の硬化物とは、封止材を示す。かかる半導体封止用樹脂組成物としては、公知の材料を用いることができるが、たとえば、エポキシ樹脂と、無機充填材と、硬化剤とを含むエポキシ樹脂組成物等が挙げられる。

[0016] また、本製造方法において、半導体封止用樹脂組成物を用いて半導体チップ40を封止する方法としては、トランスファー成形法、圧縮成形法、インジェクション成形法、ラミネーション法等が挙げられる。中でも、未充填部分を残すことなく封止材10を形成する観点から、トランスファー成形法、圧縮成形法、またはラミネーション法が好ましい。そのため、本製造方法に使用する半導体封止用樹脂組成物は、顆粒状、粉粒状、タブレット状またはシート状の形態であることが好ましい。また、封止材10の成形時に半導体チップ40の位置ずれが発生することを抑制する観点から、圧縮成形法が特に好ましい。

[0017] 次に、図1(c)に示すように、粘着部材200を剥離する。こうすることで、表面に電極パッド30を有した複数の半導体チップ40が、封止材10の内部に埋め込まれた構造体を得ることができる。なお、粘着部材200は、当該粘着部材200と構造体との間の密着性を低減させた後に、当該構造体から剥離することが好ましい。具体的には、粘着部材200と構造体との接着部位に対して、たとえば、紫外線照射や熱処理を行うことにより、当該接着部位を形成している粘着部材200の粘着層を劣化させることで密着性を低減させる方法が挙げられる。なお、粘着部材200としては、半導体チップ40に接着するものであれば、特に限定されないが、たとえば、バックグラインドテープと、接着剤層とが積層されてなる部材が挙げられる。

ここで、図1(c)に示されている構造体は、半導体チップ40における

電極パッド30が配されている側とは反対側の面が封止材10に覆われた態様に係るものであるが、本製造方法においては、粘着部材200を剥離する前に、半導体チップ40における電極パッド30が配されている側とは反対側の面が露出するように封止材10を公知の方法で研磨除去する工程を有していてもよい。

[0018] 次に、図2(a)に示すように、得られた構造体において電極パッド30が埋め込まれている側の表面上に第1の絶縁性樹脂膜60を形成する。具体的には、上述した構造体における電極パッド30が埋め込まれている側の表面上に対し、ワニス状の樹脂組成物を塗布し、乾燥させることにより、第1の絶縁性樹脂膜60を形成する。かかる第1の絶縁性樹脂膜60の膜厚は、たとえば5 μ m以上300 μ m以下とすることができる。また、樹脂組成物の塗布方法としては、スピコート法、スリットコート法やインクジェット法等の公知の手法を採用することができるが、中でも、スピコート法を採用することが好ましい。

[0019] そして、本製造方法においては、上述したように、第1の絶縁性樹脂膜60を構成する樹脂材料として、アルカリ可溶性樹脂を含む感光性樹脂組成物であって、かかる感光性樹脂組成物からなる液滴について、懸滴法により測定した該液滴の表面張力が、20mN/m以上45mN/m以下となるものを使用することが重要である。こうすることで、封止材10上に形状信頼性に優れた第1の絶縁性樹脂膜60を歩留りよく形成することができる。また、本製造方法に用いる感光性樹脂組成物の詳細については、後述する。

[0020] 本製造方法においては、第1の絶縁性樹脂膜60を形成する前に、封止材10における該第1の絶縁性樹脂膜60を形成する側の表面に対してプラズマ処理を施すことが好ましい。こうすることで、第1の絶縁性樹脂膜60の濡れ性を向上させることができるため、結果として、封止材10と、第1の絶縁性樹脂膜60との密着性をより一層良好なものとするすることができる。かかるプラズマ処理には、たとえば処理ガスとして、アルゴンガス、酸化性ガス、またはフッ素系ガスを用いることができる。酸化性ガスとしては、O₂ガ

ス、 O_3 ガス、COガス、 CO_2 ガス、NOガス、 NO_2 ガスなどが挙げられる。処理ガスとしては、例えば、酸化性ガスを用いることが好ましい。また、酸化性ガスとしては、例えば、 O_2 ガスを用いることが好ましい。これにより、封止材10の表面に特定の官能基を形成できる。したがって、封止材10に対する、第1の絶縁性樹脂膜60の密着性、塗布性をより向上し、半導体装置の信頼性をより向上できる。

[0021] 本製造方法におけるプラズマ処理の条件は特に限定されないが、アッシング処理のほか、不活性ガス由来のプラズマに接触させる処理であってもよい。また、本製造方法に係るプラズマ処理は、処理対象にバイアス電圧を印加せずに行うプラズマ処理、または非反応性ガスを用いて行うプラズマ処理であることが好ましい。

また、本製造方法においては、上述したプラズマ処理に代えて、薬液処理を実施してもよいし、プラズマ処理と薬液処理の両方を実施してもよい。かかる薬液処理に使用することができる薬剤としては、たとえば、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム等のアルカリ性過マンガン酸塩水溶液が挙げられる。

[0022] 次に、図2(b)に示すように、第1の絶縁性樹脂膜60に、電極パッド30の一部を露出させる第1の開口部250を形成する。ここで、上記第1の開口部250の形成方法としては、露光現像法やレーザー加工法を用いることができる。また、形成した第1の開口部250については、かかる第1の開口部250を形成する際に生じたスミアを除去しておくデスミア処理を行うことが好ましい。このデスミア処理方法は、たとえば、以下の手法で行うことができる。まず、第1の開口部250を形成した第1の絶縁性樹脂膜60を有する構造体を、有機溶剤を含む膨潤液に浸漬し、次いでアルカリ性過マンガン酸塩水溶液に浸漬して処理する。上記過マンガン酸塩としてはたとえば過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム等を用いることができる。過マンガン酸塩として過マンガン酸カリウムを用いる場合、浸漬させる過マンガン酸カリウム水溶液の温度は、45℃以上であることが好ましく

、95℃以下であることが好ましい。過マンガン酸カリウム水溶液への浸漬時間は2分以上が好ましく、20分以下が好ましい。こうすることで、第1の絶縁性樹脂膜60と封止材10との密着性をより確実に向上させることができる。

[0023] デスミア処理は、上述した湿式法の処理のみでも十分であるが、上記湿式法に代えて、もしくは加えて、プラズマ照射を行ってもよい。このとき、処理ガスとしてはたとえばアルゴンガス、 O_2 ガス、 O_3 ガス、COガス、 CO_2 ガス、NOガス、 NO_2 ガス、またはフッ素系ガスを用いることができる。

[0024] 次に、図2(c)に示すように、露出した電極パッド30と、第1の絶縁性樹脂膜60とを覆うように導電膜110を形成する。導電膜110は、たとえば半田めっき膜や、錫めっき膜や、ニッケルめっき膜の上に金めっき膜を積層した2層構造のめっき膜、さらには無電解めっきにより形成したアンダーバンプメタル(UBM)膜とすることができる。また、導電膜110の膜厚は、たとえば、2 μm 以上10 μm 以下とすることができる。そして、得られた導電膜110については、最終的に得られる半導体装置100の耐久性を向上させる観点から、その表面に対し、上述した手法と同様の方法でプラズマ処理を施してもよい。

[0025] 上述しためっき処理方法としては、たとえば、電解めっき法または無電解めっき法を採用することができる。無電解めっき法を用いる場合、次の様に導電膜110を形成することが出来る。なお、ここではニッケルと金の2層からなる導電膜110を形成する例について説明するが、これに限定されない。

まず、ニッケルめっき膜を形成する。無電解ニッケルめっきを行う場合、めっき液に図2(b)に示した構造体を浸漬する。こうすることにより、電極パッド30と、第1の絶縁性樹脂膜60の表面上に導電膜110を形成できる。めっき液は、ニッケル鉛、および還元剤として、たとえば次亜リン酸塩を含んだものを用いることができる。続いて、ニッケルめっき膜の上に無電解金めっきを行う。無電解金めっきの方法は特に限定されないが、たとえ

ば金イオンと下地金属のイオンとの置換により行う置換金めっきで行うことができる。

[0026] 次に、図3（a）に示すように、導電膜110の表面に第2の絶縁性樹脂膜70を形成する。その後、図3（b）に示すように、第2の絶縁性樹脂膜70における半導体チップ40上に形成された領域の外部に、導電膜110の一部を露出させる第2の開口部300を形成する。

なお、第2の絶縁性樹脂膜70および第2の開口部300の形成方法は、上記第1の絶縁性樹脂膜60および第1の開口部250の形成方法と、同様の手法を用いることができる。また、第2の絶縁性樹脂膜70を形成する材料としては、上記第1の絶縁性樹脂膜60を形成するために用いる感光性樹脂組成物を用いることができる。

[0027] 次に、図3（c）に示すように、第2の開口部300内に露出した導電膜110上に、ハンダバンプ80または、ボンディングワイヤの端部を溶融して融着させる。こうすることで、本実施形態に係る半導体装置100を得ることができる。

その後、図示しないが、少なくとも1つの半導体チップ40を含むように半導体装置100を、該半導体装置100に形成されたダイシングラインに沿って切断することにより、複数の半導体パッケージに個片化することができる。

[0028] また、本製造方法においては、図3（b）に示した構造体から出発して、導電膜（配線層）と、絶縁性樹脂膜とがこの順に、複数積層した多層配線構造を有した半導体装置を作製することもできる。本製造方法によれば、たとえば、4層の導電膜（配線層）と、5層の絶縁性樹脂膜とを備えた半導体装置を作製することもできる。この場合、導電膜（配線層）の形成方法は、導電膜110の形成方法と同様の手法を用いることができる。また、絶縁性樹脂膜の形成方法は、第1の絶縁性樹脂膜60の形成方法と同様の手法を用いることができる。

上述した多層配線構造を有した半導体装置を作製する場合においても、上

述した方法と同様の方法で、最外層にハンダバンプ80または、ボンディングワイヤの端部を溶融して導電膜（配線層）に融着させることにより、得られた半導体装置を電氣的に接続することができる。

[0029] また、上述した本製造方法は、図1（c）に示した構造体を出発して、かかる構造体における一方の表面にのみ絶縁性樹脂膜と導電膜（配線層）を形成する手法に関するものであるが、図1（c）に示した構造体が半導体チップ40における電極パッド30が配されている側とは反対側の面も露出した状態にある場合、構造体の両面に対して絶縁性樹脂膜を形成してもよい。

[0030] また、本製造方法は、チップサイズの半導体パッケージを作製するプロセスにも適用することができるが、半導体パッケージの生産性を向上させる観点から、背景技術の項で前述したウエハレベルパッケージを作製するプロセス、またはウエハサイズよりも大きな大面積パネルを用いることを前提としたパネルレベルパッケージを作製するプロセスに適用することが好ましい。

[0031] （第2の実施形態）

本実施形態に係る製造方法は、半導体チップ40における電極パッド30が配されている側の面から、かかる半導体チップ40を封止することを特徴とした手法である点で、第1の実施形態と異なる。ただし、本実施形態に係る製造方法においても、封止材10と第1の絶縁性樹脂膜60との密着性に優れた半導体装置を得ることができるという点で、第1の実施形態と同様の効果を奏する。

本製造方法について、図4～5を参照して説明する。なお、図4～5は、いずれも、本実施形態に係る半導体装置100の製造方法の一例を説明するための図である。

[0032] まず、下地基板の一方の表面上に離型フィルムを配置した支持体500を準備する。上記下地基板の具体例としては、パネル、ウエハ、ガラス基板、およびステンレス板等が挙げられる。

[0033] 次に、図4（a）に示すように、上述した支持体500の離型フィルム上に、電極パッド30上に金属のピラー130が形成されてなる半導体チップ

40を配置する。このとき、半導体チップ40が備える電極パッド30が、支持体500が配置されている側の面とは反対側の面を向くように、支持体500上に半導体チップ40を配置する。

[0034] 次に、図4（b）に示すように、半導体チップ40における電極パッド30が配されている側の面から、半導体封止用樹脂組成物を用いて該半導体チップ40を封止する。

[0035] 次に、図4（c）に示すように、半導体チップ40における電極パッド30上に形成されている金属のピラー130の表面が露出するように、封止材10を研磨除去する。

[0036] 次に、図4（d）に示すように、支持体500を分離して選択的に除去する。こうすることで、半導体チップ40と、電極パッド30と、金属のピラー130とが封止材10に埋め込まれており、かつ金属のピラー130における電極パッド30が配されている面とは反対側の面が露出した状態にある構造体を得ることができる。このとき、支持体500は、支持体500と封止材10との間の密着性を低減させてから剥離することが好ましい。具体的には、支持体500と封止材10との接着部位に対して、たとえば、紫外線照射や熱処理を行うことにより、支持体500における該接着部位を形成している材料を劣化させることで密着性を低減させてから剥離することが好ましい。

また、上述した選択的に除去するとは、支持体500の一部又は全部を除去することを指す。酸性液やアルカリ性液を用いて化学的にエッチングする方法、物理的に研磨する方法、物理的に剥離する方法、プラズマ照射法、レーザーアブレーション法等の手法を採用することができる。中でも、酸性液やアルカリ性液を用いて化学的にエッチング除去する方法が好適である。なお、このとき使用する上記酸性液の具体例としては、混酸、塩化第二鉄水溶液等が挙げられる。

また、本製造方法において、支持体500を剥離するタイミングは、図4（d）を参照して上述したタイミングに限られず、図5に示す半導体装置1

00を作製した後であってもよい。

[0037] 次に、本製造方法においては、図4（d）に示した構造体を出発して、第1の実施形態で述べた方法と同様の方法で、第1の絶縁性樹脂膜60、導電膜110及び第2の絶縁性樹脂膜70、ハンダバンプ80を形成する。こうすることで、図5に示す半導体装置100を得ることができる。

[0038] 次に、本製造方法に用いる感光性樹脂組成物、半導体封止用樹脂組成物、粘着部材200の構成について説明する。

[0039] ＜感光性樹脂組成物＞

本製造方法に用いる感光性樹脂組成物は、たとえば、第1の絶縁性樹脂膜60、第2の絶縁性樹脂膜70やパッシベーション膜50等の永久膜を形成するために用いられる。この場合、感光性樹脂組成物を硬化させることにより、永久膜を構成する硬化膜が得られることとなる。本実施形態においては、たとえば感光性樹脂組成物を塗布して得られる樹脂膜を露光および現像により所望の形状にパターンニングした後、当該樹脂膜を熱処理等によって硬化させることにより永久膜が形成される。

[0040] 本製造方法に用いる感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂を含む。そして、本製造方法に用いる感光性樹脂組成物は、懸滴法により測定した該感光性樹脂組成物からなる液滴の表面張力が、 20 mN/m 以上 45 mN/m 以下となるよう制御されたものである必要がある。こうすることで、第1の絶縁性樹脂膜60を形成するために用いる感光性樹脂組成物の封止材10に対する濡れ性を向上させることができる。そのため、本製造方法によれば、液滴の表面張力が上記数値範囲内にある感光性樹脂組成物を用いることにより、第1の絶縁性樹脂膜60を形成する際に、ハジキ等の該感光性樹脂組成物の塗工ムラに起因した不都合が生じることを効果的に抑制することができる。すなわち、本製造方法によれば、液滴の表面張力が上記数値範囲内にある感光性樹脂組成物を用いることにより、信頼性に優れた第1の絶縁性樹脂膜60を封止材10上に歩留りよく作製することが可能となる。

本製造方法に用いる感光性樹脂組成物によれば、従来の樹脂材料と比べて

、第1の絶縁性樹脂膜60を形成する際における封止材10に対する馴染みやすさ（塗布性）と、第1の絶縁性樹脂膜60の封止材10に対する接合強さ（密着性）とのバランスを高度に制御できるものと考えられる。特に、表面張力が上記数値範囲内にある感光性樹脂組成物によれば、ハジキ等の感光性樹脂組成物の塗工ムラに起因した不都合が生じることを抑制するという観点において、信頼性に優れた第1の絶縁性樹脂膜60を歩留りよく作製することができる。

これにより、第1の絶縁性樹脂膜60と、被着体である封止材10との接合界面に対して、両者を形成する材料の線膨張係数差により発生するせん断応力が作用した場合においても、結果として、かかる接合界面に剥離やクラックが生じることを防ぐことができる。具体的には、表面張力が上記数値範囲内にある感光性樹脂組成物を用いることにより、第1の絶縁性樹脂膜60と、被着体である封止材10との接合界面の剥離耐久性を、上記せん断応力に耐えうる程度まで向上させることができる。

[0041] ここで、懸滴法により測定した本製造方法に用いる感光性樹脂組成物からなる液滴の表面張力の下限値は、上述したように、 20 mN/m 以上であるが、好ましくは、 25 mN/m 以上である。こうすることで、感光性樹脂組成物の封止材10に対する濡れ性を向上させることが可能であり、結果として、互いに密着させる第1の絶縁性樹脂膜60と封止材10との接合界面における接着強さ（密着性）を向上させることができる。また、ハンドリング性を向上させることもできる。

[0042] 一方、懸滴法により測定した本製造方法に用いる感光性樹脂組成物からなる液滴の表面張力の上限值は、上述したように、 45 mN/m 以下であるが、 42 mN/m 以下であることが好ましく、 40 mN/m 以下であることがより好ましい。こうすることで、被着体である封止材10に対する感光性樹脂組成物の塗布性を向上させることができる。また、液滴の表面張力の上限值が上記数値範囲内となるように制御された場合、ハジキ等の感光性樹脂組成物の塗工ムラに起因した不都合が生じることを抑制したという観点において

、信頼性に優れた第1の絶縁性樹脂膜60を歩留りよく作製することができる。

[0043] また、本製造方法に用いる感光性樹脂組成物を、230℃、90分の条件で熱処理することにより得られた10mm×60mm×10μm厚の硬化物を試験片として用い、23℃、延伸速度5mm/分の条件でJIS K7161に準拠した方法により引張試験を行った際における、上記試験片の引張伸び率は、好ましくは、20%以上200%以上であり、さらに好ましくは、25%以上200%以上である。こうすることで、封止材10との接合界面に作用する界面応力による影響を受けにくい耐久性に優れた第1の絶縁性樹脂膜60を形成することができ、結果として、剥離やクラック等が生じることを抑制することができる。

[0044] また、本製造方法に用いる感光性樹脂組成物を、230℃、90分の条件で熱処理することにより得られた硬化物のガラス転移温度は、好ましくは、180℃以上であり、さらに好ましくは、200℃以上である。こうすることで、封止材10との密着性や耐熱性に非常に優れた樹脂膜を実現することができる。また、上記ガラス転移温度の上限値は、300℃以下程度であれば十分である。

[0045] また、本製造方法に用いる感光性樹脂組成物を、230℃、90分の条件で熱処理することにより得られた10mm×60mm×10μm厚の硬化物を試験片として用い、23℃、延伸速度5mm/分の条件でJIS K7161に準拠した方法により引張試験を行った際における、上記試験片の引張弾性率は、好ましくは、2GPa以上5GPa以下であり、さらに好ましくは、2.5GPa以上4GPa以下である。こうすることで、封止材10との接合界面に作用する界面応力による影響を受けにくい耐久性に優れた第1の絶縁性樹脂膜60を形成することができ、結果として、剥離やクラック等が生じることを抑制することができる。

[0046] また、本製造方法に用いる感光性樹脂組成物の硬化温度は、好ましくは、150℃以上250℃以下であり、さらに好ましくは、160℃以上230

℃以下である。こうすることで、封止材 10 との密着性や耐熱性に非常に優れた樹脂膜を実現することができる。

[0047] なお、本実施形態においては、たとえば感光性樹脂組成物の調製方法や、感光性樹脂組成物を構成する各原料成分の種類や配合割合をそれぞれ適切に選択することによって、懸滴法により測定した表面張力の値を所望の範囲内とすることが可能となる。具体的には、後述する特定のアルカリ可溶性樹脂を、特定の溶剤に対して溶解し、さらに、架橋剤、シランカップリング剤、溶解促進剤、界面活性剤といった各成分の種類、含有量を適切に制御することが好ましい。

感光性樹脂組成物の調製方法としては、たとえば各成分の混合を窒素雰囲気下にて行うことが重要であると考えられている。ただし、本実施形態に係る感光性樹脂組成物の調製方法は、これらに限定されるものではない。

[0048] 本発明者らは、感光性樹脂組成物からなる液滴の表面張力を、特定の数値範囲内に制御し、感光性樹脂組成物の封止材に対する塗布性、及び、感光性樹脂組成物の硬化物と封止材との密着性を向上し、さらに、半導体装置の信頼性を向上する方法について検討した。その結果、特定の構造単位を備えるアルカリ可溶性樹脂を、特定の溶剤に溶解させ、さらに、架橋剤、シランカップリング剤、溶解促進剤、界面活性剤といった添加物によって、アルカリ可溶性樹脂の分散性を向上させることが重要であることを知見した。

まず前提として、絶縁性樹脂膜の引張伸び率と、引張弾性率といった機械的特性を向上するために、アルカリ可溶性樹脂として、例えば、後述する特定の構造を備えるものを含むことが好ましい。

ここで、特定の構造を有するアルカリ可溶性樹脂をワニス状の感光性樹脂組成物中に良く分散させるため、後述する特定の溶剤を用いることが好ましい。

また、架橋剤として、例えば、異なる 2 種以上を組み合わせる用いることが好ましい。これにより、アルカリ可溶性樹脂同士の絡み合いを適切に制御できる。これにより、アルカリ可溶性樹脂の分散性を向上できる。

さらに、シランカップリング剤として、例えば、後述する特定の構造単位を含むものが好ましく、さらに、特定の構造のアルカリ可溶性樹脂と、特定の構造のシランカップリング剤とを組み合わせることが好ましい。

また、溶解促進剤として、例えば、後述する特定の構造単位を含むものが好ましい。これにより、感光性樹脂組成物中の原料成分同士の相溶性を向上できる。

さらに、界面活性剤として、例えば、後述する特定の官能基を備えるものを用いることが好ましい。

以上の要素を適切に制御する事によって、感光性樹脂組成物からなる液滴の表面張力を適切な数値範囲内に制御することができる。

[0049] 感光性樹脂組成物は、上述のとおり、アルカリ可溶性樹脂を含むものである。そして、かかる感光性樹脂組成物中には、該感光性樹脂組成物を塗布して得られる塗布膜を、リソグラフィによってパターンニングすることを可能とする観点から、感光剤が含まれていることが好ましい。

以下、感光性樹脂組成物を構成する各成分について詳述する。

[0050] (アルカリ可溶性樹脂)

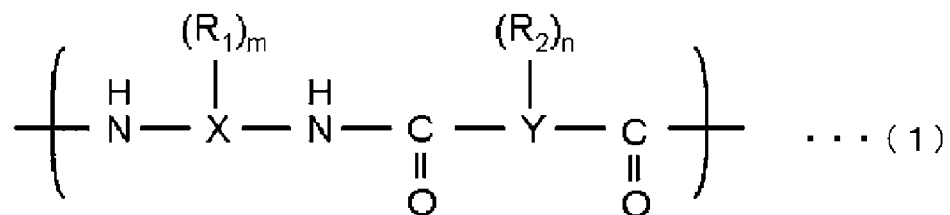
アルカリ可溶性樹脂の具体例としては、フェノール樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂（ポリヒドロキシスチレン）、（メタ）アクリル酸樹脂、（メタ）アクリル酸エステル樹脂等のアクリル樹脂、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびポリイミド前駆体等のアミド結合を有する前駆体、上記前駆体を脱水閉環して得られるポリイミドやポリベンゾオキサゾール等のアミド結合を有する樹脂、ノルボルネンやシクロアルカン等の環状オレフィンモノマーの重合体（環状オレフィン系樹脂）、およびこれらの共重合体等が挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。中でも、感光性樹脂組成物の現像性、硬化性、密着性および成膜性や、該樹脂膜を硬化させてなる硬化膜の機械的強度や耐熱性、さらには他の部材に対する密着性を向上させる観点から、フェノール樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオ

キサゾール前駆体、ノルボルネンやシクロアルカン等の環状オレフィンモノマーの重合体（環状オレフィン系樹脂）、およびこれらの共重合体からなる群より選択される１種または２種以上を含むことが好ましく、フェノール樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、およびこれらの共重合体からなる群より選択される１種または２種以上を含むことがより好ましい。これにより、絶縁樹脂膜のガラス転移温度、引張伸び率、引張弾性率といった機械的特性を向上でき、半導体装置の信頼性を向上できる。

また、感光性樹脂組成物により耐熱性および機械的特性のバランスに優れた硬化膜を形成する観点から、下記一般式（１）により示される繰り返し単位を有するアミド結合を有する前駆体が特に好ましい。

なお、本実施形態において、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリイミド前駆体は、ポリアミド樹脂の一種であり、アミド結合を備える。

[0051] [化1]



[0052] 式（１）中、XおよびYは、有機基である。R₁は、水酸基、－O－R₃、アルキル基、アシルオキシ基、またはシクロアルキル基であり、複数有する場合にはそれぞれ同一であっても異なっても良い。R₂は、水酸基、カルボキシル基、－O－R₃、または－COO－R₃であり、複数有する場合にはそれぞれ同一であっても異なっても良い。R₁およびR₂におけるR₃は、炭素数１～１５の有機基である。R₁として水酸基がない場合、R₂の少なくとも１つはカルボキシル基である。R₂としてカルボキシル基がない場合は、R₁の少なくとも１つは水酸基である。mは０～８の整数であり、nは０～８の整数である。

なお、式（１）により示されるポリアミド樹脂において、X、Y、R₁～R

3、 m および n は、それぞれ繰り返し単位毎に同一であってもよく、互いに異なっているもよい。

[0053] 式(1)で表される構造を有するアミド結合を有する前駆体において、加熱脱水または触媒を用いた脱水反応を生じさせることにより、ポリイミド樹脂もしくはポリベンゾオキサゾール樹脂、またはイミド結合とオキサゾール環を含む共重合体が生成される。アルカリ可溶性樹脂としてアミド結合を有する前駆体を用いる場合、アルカリ可溶性樹脂は、ポリイミド樹脂およびポリベンゾオキサゾール樹脂のうち的一方または双方をさらに含んでもよい。

[0054] 式(1)により示されるアミド結合を有する前駆体がポリベンゾオキサゾール前駆体である場合、 R_1 の少なくとも一つは水酸基である。この場合、加熱脱水または触媒を用いた脱水反応により、 R_1 とアミド構造との間において脱水閉環が起こり、オキサゾール環を有するポリベンゾオキサゾール樹脂が生成される。このとき、アルカリ可溶性樹脂には、ポリベンゾオキサゾール前駆体またはポリベンゾオキサゾール樹脂の少なくとも一方が含まれることとなる。

また、式(1)により示されるアミド結合を有する前駆体がポリイミド前駆体である場合、 R_2 の少なくとも一つはカルボキシル基である。この場合、加熱脱水または触媒を用いた脱水反応により、 R_2 とアミド構造との間において脱水閉環(イミド化)が起こり、ポリイミド樹脂が生成される。このとき、アルカリ可溶性樹脂には、ポリイミド前駆体またはポリイミド樹脂の少なくとも一方が含まれることとなる。

[0055] 式(1)で表される構造を有するアミド結合を有する前駆体の X としての有機基としては、たとえばベンゼン環、ナフタレン環またはビスフェノール構造等の構造からなる芳香族基、ピロール環またはフラン環等の構造からなる複素環式有機基、およびシロキサン基が挙げられる。

[0056] 式(1)で表される構造を有するアミド結合を有する前駆体における X は有機基である。ここで、 X としては、例えば、その構造単位中に芳香族環を

含むものが好ましい。これにより、絶縁樹脂膜のガラス転移温度、引張伸び率、引張弾性率といった機械的特性を向上でき、半導体装置の信頼性をさらに向上できる。

なお、本実施形態において、芳香族環とは、ベンゼン環；ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環などの縮合芳香環；ピリジン環、ピロール環などの複素芳香環などを示す。

[0057] 式(1)で表される構造を有するアミド結合を有する前駆体におけるYは有機基であり、このような有機基としてはXと同様のものが挙げられる。式(1)におけるYとしては、たとえばベンゼン環、ナフタレン環またはビスフェノール構造等の構造からなる芳香族基、ピロール環、ピリジン環またはフラン環等の構造からなる複素環式有機基、およびシロキサン基等が挙げられる。

[0058] 式(1)で表される構造を有するアミド結合を有する前駆体におけるYは有機基である。

ここで、Yとしては、例えば、その構造単位中に芳香族環を含むものが好ましい。これにより、絶縁樹脂膜のガラス転移温度、引張伸び率、引張弾性率といった機械的特性を向上でき、半導体装置の信頼性を向上できる。

ここで、式(1)で表される構造を有するアミド結合を有する前駆体において、X、Yが共に芳香族環を含むことが好ましい。これにより、前駆体の分子鎖同士が相互作用しやすくなり、絶縁樹脂膜のガラス転移温度、引張伸び率、引張弾性率といった機械的特性をさらに向上し、半導体装置の信頼性をさらに向上できる。

[0059] 式(1)で表されるアミド結合を有する前駆体の場合、硬化物の機械物性や耐熱性に影響を及ぼさない程度に、当該前駆体の末端のアミノ基を、アルケニル基、アルキニル基、および水酸基の内から選ばれた有機基を少なくとも1個有する脂肪族基または環式化合物基を含む酸無水物またはモノカルボン酸を用いて、アミドとして末端封止することもできる。さらに、式(1)で表されるアミド結合を有する前駆体は、該前駆体の少なくとも一方の末端

を、窒素含有環状化合物により末端封止した基を有したものであってもよい。これにより、金属配線（特に銅配線）等との密着性を向上することができる。

アルケニル基、アルキニル基、および水酸基の内から選ばれた有機基を少なくとも1個有する脂肪族基または環式化合物基を含む酸無水物またはモノカルボン酸としては、たとえばマレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、2, 3-ジメチルマレイン酸無水物、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、*exo*-3, 6-エポキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチル-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、イタコン酸無水物、ヘット酸無水物、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、4-エチニルフタル酸無水物、4-フェニルエチニルフタル酸無水物、4-ヒドロキシフタル酸無水物、4-ヒドロキシ安息香酸、および3-ヒドロキシ安息香酸を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせて用いてもよく、末端封止したアミド部分の一部が脱水閉環していてもよい。

[0060] また、式(1)で表されるアミド結合を有する前駆体の場合、当該前駆体の末端のカルボン酸残基を、アルケニル基、アルキニル基、および水酸基の内から選ばれた有機基を少なくとも1個有する脂肪族基または環式化合物基を含むアミン誘導体を用いて、アミドとして末端封止することもできる。

[0061] 式(1)で表されるアミド結合を有する前駆体の場合、硬化物の機械物性、耐熱性に影響を及ぼさない程度に、末端の少なくとも一方に、窒素含有環状化合物により末端封止した基を有してもよい。これにより、金属配線（特に銅配線）等との密着性を向上することができる。窒素含有環状化合物としては、たとえば1-(5-1H-トリアゾイル)メチルアミノ基、3-(1H-ピラゾイル)アミノ基、4-(1H-ピラゾイル)アミノ基、5-(1H-ピラゾイル)アミノ基、1-(3-1H-ピラゾイル)メチルアミノ基、1-(4-1H-ピラゾイル)メチルアミノ基、1-(5-1H-ピラゾイル)メチルアミノ基、(1H-テトラゾル-5-イル)アミノ基、1-(

1-H-テトラゾルー5-イル)メチルーアミノ基、および3-(1-H-テトラゾルー5-イル)ベンズーアミノ基が挙げられる。

[0062] 式(1)で表されるアミド結合を有する前駆体は、たとえば、該式(1)中においてXで表される基を含む構造を有するジアミン、ビス(アミノフェノール)またはジアミノフェノールなどから選ばれる化合物と、該式(1)中におけるYで表される基を含む構造を有するテトラカルボン酸無水物、トリメリット酸無水物、ジカルボン酸またはジカルボン酸ジクロライド、ジカルボン酸誘導体、ヒドロキシジカルボン酸、ヒドロキシジカルボン酸誘導体などから選ばれる化合物と、を反応させて合成することができる。なお、式(1)で表されるアミド結合を有する前駆体を得るためにジカルボン酸を用いる場合には、反応収率などを高めるため、1-ヒドロキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール等を予め反応させた活性エステルの型のジカルボン酸誘導体を用いてもよい。

また、式(1)で表されるアミド結合を有する前駆体を、たとえば、300~400℃で加熱した場合には、かかる前駆体が脱水閉環し、結果として、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、または両者の共重合体という形で耐熱性に優れた樹脂を得ることができる。

[0063] ここで、式(1)で表されるアミド結合を有する前駆体がポリベンゾオキサゾール前駆体である場合、該式(1)におけるR₁の少なくとも一つは水酸基である。この場合、加熱脱水または触媒を用いた脱水反応により、R₁とアミド構造との間において脱水閉環が起こり、オキサゾール環を有するポリベンゾオキサゾール樹脂が生成される。このとき、アルカリ可溶性樹脂には、ポリベンゾオキサゾール前駆体またはポリベンゾオキサゾール樹脂の少なくとも一方が含まれることとなる。

[0064] また、式(1)で表されるアミド結合を有する前駆体がポリイミド前駆体である場合、該式(1)におけるR₂の少なくとも一つはカルボキシル基である。この場合、加熱脱水または触媒を用いた脱水反応により、R₂とアミド構造との間において脱水閉環(イミド化)が起こり、ポリイミド樹脂が生成さ

れる。このとき、アルカリ可溶性樹脂には、ポリイミド前駆体またはポリイミド樹脂の少なくとも一方が含まれることとなる。

[0065] アルカリ可溶性樹脂におけるフェノール樹脂としては、たとえば、ノボラック型フェノール樹脂に代表されるフェノール化合物とアルデヒド化合物との反応物、またはフェノールアラルキル樹脂に代表されるフェノール化合物とジメタノール化合物またはその誘導体との反応物を用いることができる。これらの中でも、フェノール化合物とアルデヒド化合物を反応させて得られるフェノール樹脂を用いることが、現像工程における膜減りを抑える観点、熱安定性を向上させる観点、また製造コストの観点からとくに好ましい。

[0066] フェノール化合物としては、たとえばフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾールもしくは*p*-クレゾール等のクレゾール類、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノールもしくは3,5-キシレノール等のキシレノール類、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノールもしくは*p*-エチルフェノール等のエチルフェノール類、イソプロピルフェノール、ブチルフェノールもしくは*p*-*tert*-ブチルフェノール等のアルキルフェノール類、またはレゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、ピロガロールもしくはフロログルシン等の多価フェノール類を用いることができる。これらのフェノール化合物は、単独でまたは2種以上組合せて用いることができる。

[0067] アルデヒド化合物としては、アルデヒド基を有する有機基であればとくに限定されないが、たとえばホルマリン、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、またはサリチルアルデヒドを用いることができる。ベンズアルデヒドとしては、アルキル基、アルコキシ基もしくはヒドロキシ基のうちの少なくとも1種により置換されたもの、または無置換のものを使用することができる。これらのアルデヒド化合物は、単独でまたは2種以上を組合せて用いることができる。

本実施形態においては、たとえば上記フェノール化合物と上記アルデヒド化合物を酸触媒の下で反応させ合成することにより、アルカリ可溶性樹脂で

あるフェノール樹脂が得られる。酸触媒としては、とくに限定されないが、たとえばシュウ酸、硝酸、硫酸、硫酸ジエチル、酢酸、p-トルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸、またはベンゼンスルホン酸を用いることができる。

[0068] ジメタノール化合物としては、たとえば1, 4-ベンゼンジメタノール、1, 3-ベンゼンジメタノール、4, 4'-ビフェニルジメタノール、3, 4'-ビフェニルジメタノール、3, 3'-ビフェニルジメタノールもしくは2, 6-ナフタレンジメタノール等のジメタノール化合物、1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(メトキシメチル)ベンゼン、4, 4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニル、3, 4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニル、3, 3'-ビス(メトキシメチル)ビフェニルもしくは2, 6-ナフタレンジカルボン酸メチル等のビス(アルコキシメチル)化合物、または1, 4-ビス(クロロメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(クロロメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(ブロモメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(ブロモメチル)ベンゼン、4, 4'-ビス(クロロメチル)ビフェニル、3, 4'-ビス(クロロメチル)ビフェニル、3, 3'-ビス(クロロメチル)ビフェニル、4, 4'-ビス(ブロモメチル)ビフェニル、3, 4'-ビス(ブロモメチル)ビフェニルもしくは3, 3'-ビス(ブロモメチル)ビフェニル等のビス(ハルゲノアルキル)化合物を用いることができる。これらのジメタノール化合物は、単独でまたは2種以上を組合せて用いることができる。

[0069] アルカリ可溶性樹脂におけるヒドロキシスチレン樹脂としては、ヒドロキシスチレンやスチレンまたはこれらの誘導体を、ラジカル重合、カチオン重合やアニオン重合させることにより得られた重合反応物または共重合反応物を用いることができる。

[0070] アルカリ可溶性樹脂におけるフェノール樹脂としては、たとえば、ノボラック型フェノール樹脂に代表されるフェノール化合物とアルデヒド化合物との反応物、またはフェノールアラルキル樹脂に代表されるフェノール化合物とジメタノール化合物またはその誘導体との反応物を用いることができる。

これらの中でも、フェノール化合物とアルデヒド化合物を反応させて得られるフェノール樹脂を用いることが、現像工程における膜減りを抑える観点、熱安定性を向上させる観点、また製造コストの観点からとくに好ましい。

[0071] アルカリ可溶性樹脂がノルボルネンやシクロアルカン等の環状オレフィンモノマーの重合体（環状オレフィン系樹脂）である場合、かかる重合体の重合方法としては、付加重合法や、開環重合法が挙げられる。これらの重合体は、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよいし、交互共重合体であってもよい。

そして、上記環状オレフィンモノマーの具体例としては、シクロヘキセン、シクロオクテン等の単環体、ノルボルネン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、トリシクロペンタジエン、ジヒドロトリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエン、ジヒドロテトラシクロペンタジエン等の多環体が挙げられる。また、これらのモノマーに官能基が結合した置換体についても、本実施形態に係る環状オレフィンモノマーとして使用することができる。

また、本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂としては、耐熱性の観点からノルボルネン系樹脂であることが好ましい。以下、本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂がノルボルネン系樹脂である場合を例に挙げて、かかる環状オレフィン系樹脂について説明する。なお、上述したノルボルネン系樹脂は、例えば、開環メタセシス重合（ROMP）、ROMPと水素化反応との組み合わせ、ラジカルまたはカチオンによる重合、カチオン性パラジウム重合開始剤を用いた重合、これ以外の重合開始剤（例えば、ニッケルや他の遷移金属の重合開始剤）を用いた重合等、公知のすべての重合方法で得ることができる。

[0072] ここで、本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂が環状オレフィンモノマーの付加重合体である場合、かかる付加重合体の具体例としては、下記（１）～（３）に示すものが挙げられる。

（１）ノルボルネン型モノマーを付加（共）重合して得られるノルボルネン

型モノマーの付加（共）重合体。

（２）ノルボルネン型モノマーとエチレンや α -オレフィン類との付加共重合体。

（３）ノルボルネン型モノマーと非共役ジエン、および必要に応じて他のモノマーとの付加共重合体のような付加重合体。

上述した付加重合体は、金属触媒による配位重合、又はラジカル重合によって得られる。このうち、配位重合においては、モノマーを、遷移金属触媒存在下、溶液中で重合することによってポリマーを得ることができる。配位重合に用いる金属触媒の例としては、（トルエン）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケル、（メシレン）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケル、（ベンゼン）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケル、ビス（テトラヒドロ）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケル、ビス（エチルアセテート）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケル、ビス（ジオキサソ）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケルなどの公知の金属触媒が挙げられる。

[0073] 本実施形態に係る環状オレフィン系樹脂が環状オレフィンモノマーの開環重合体である場合、かかる開環重合体の具体例としては、下記（４）～（６）に示すものが挙げられる。

（４）ノルボルネン型モノマーの開環（共）重合体、および必要に応じて該（共）重合体を水素添加した樹脂。

（５）ノルボルネン型モノマーとエチレンや α -オレフィン類との開環共重合体、および必要に応じて該（共）重合体を水素添加した樹脂。

（６）ノルボルネン型モノマーと非共役ジエン、または他のモノマーとの開環共重合体。

上述した開環重合体は、公知の開環重合法により、チタンやタングステン化合物を触媒として、少なくとも一種以上のノルボルネン型モノマーを開環（共）重合して開環（共）重合体を製造し、次いで必要に応じて通常の水素添加方法により前記開環（共）重合体中の炭素－炭素二重結合を水素添加して熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂を製造することによって得られる。

[0074] また、本実施形態において上記ノルボルネン系樹脂は、必要に応じて、上記（１）～（６）に示した（共）重合体を水素添加したポリマーのような開環重合体としてもよい。

[0075] アルカリ可溶性樹脂の含有量は、感光性樹脂組成物の不揮発成分全量に対して、好ましくは、１０重量％以上７０重量％以下であり、より好ましくは、１５重量％以上６５重量％以下であり、さらに好ましくは、２０重量％以上５０重量％以下である。アルカリ可溶性樹脂の含有量を上記下限値以上とすることにより、感光性樹脂組成物の硬化性を向上させることができる。これにより、感光性樹脂組成物を用いて形成される永久膜の耐熱性や機械的強度、耐久性を向上させることができる。一方、アルカリ可溶性樹脂の含有量を上記上限値以下とすることにより、リソグラフィにおける解像性の向上を図ることができる。

なお、感光性樹脂組成物中における不揮発成分の割合（重量％）は、たとえば次のように測定することができる。まず、重量（ w_0 ）を測定したアルミカップ中に、試料として感光性樹脂組成物を１．０ｇ量り取る。このとき、試料とアルミカップの全重量を w_1 とする。次いで、アルミカップを、２１０℃に調整した熱風乾燥機中で常圧下、１時間保持した後、熱風乾燥機から取り出して室温まで冷却する。次いで、冷却した試料とアルミカップの全重量（ w_2 ）を測定する。そして、以下の式から感光性樹脂組成物中における不揮発成分の割合（重量％）を算出する。

$$\text{式：不揮発分（重量％）} = (w_2 - w_0) / (w_1 - w_0) \times 100$$

[0076] （感光剤）

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、感光剤を含有してもよい。かかる感光剤としては、光により酸を発生する化合物、すなわち光活性化化合物を用いることができる。

感光剤の具体例としては、感光性ジアゾキノン化合物、感光性ジアゾナフトキノン化合物、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩もしくはスルホニウム・ボレート塩などのオニウム塩、２－ニトロベンジル

エステル化合物、N-イミノスルホネート化合物、イミドスルホネート化合物、2,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン化合物、ジヒドロピリジン化合物等が挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。中でも、感度や溶剤溶解性に優れる感光性ジアゾキノン化合物や感光性ジアゾナフトキノン化合物が好ましい。これらの具体例としては、フェノール化合物の1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどが挙げられる。

[0077] 感光剤の含有量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、好ましくは、1重量部以上50重量部以下であり、より好ましくは、5重量部以上40重量部以下であり、さらに好ましくは、8重量部以上35重量部以下である。こうすることで、感光性樹脂組成物のパターンニング性能を良好なものとすることができる。

[0078] (架橋剤)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、架橋剤を含有してもよい。かかる架橋剤としては、アルカリ可溶性樹脂と反応可能な基を有する化合物であれば公知のものを使用することができる。架橋剤の具体例としては、エポキシ化合物、アルコキシメチル化合物、メチロール化合物、オキセタン化合物等が挙げられる。架橋剤としては、上記具体例のうち、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。なお、架橋剤としては、上記具体例のうち、例えば、構造の異なる2種以上を組み合わせ用いるのが好ましい。これにより、2種以上の架橋構造が適切に絡まり合うことで、アルカリ可溶性樹脂の分散性を向上できる。また、感光性樹脂組成物の硬化物の引張伸び率、引張弾性率といった機械的特性をさらに向上できる。

中でも、良好な耐熱性および機械特性の優れた硬化膜を形成する観点から、架橋剤としては、例えば、アルコキシメチル化合物またはメチロール化合物を含むことが好ましい。

上記架橋剤として好適なメチロール化合物としては、具体的には、パラキシレングリコールなどが挙げられる。

[0079] 上記架橋剤として使用可能なエポキシ化合物の具体例としては、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノールA（又はF）のグリシジルエーテル、等のグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、*o*-フタル酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル、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、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル（3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサン）カルボキシレート、ビス（3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、ジシクロペンタンジエンオキサイド、ビス（2,3-エポキシシクロペンチル）エーテルや、（株）ダイセル製のセロキサイド2021、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、セロキサイド8000、エポリードGT401などの脂環式エポキシ、2,2'-（（（（（1-（4-（2-（4-（オキシラン-2-イルメトキシ）フェニル）プロパン-2-イル）フェニル）エタン-1,1-ジイル）ビス（4,1-フェニレン））ビス（オキシ））ビス（メチレン））ビス（オキシラン）（たとえば、Techmore VG3101L（（株）プリンテック製））、エポライト100MF（共栄社化学工業（株）製）、エピオールTMP（日油（株）製）、1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル（新日本理化（株）製、昭和電工（株）製等）などの脂肪族グリシジルエーテル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビス（グリシジルオキシ）-1,1'-ビフェニルなどの芳香族グリシジルエーテル、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチル-1,5-ビス（3-（オキシラン-2-イル・メトキシ）プロピル）トリ・シロキサン（たとえば、DMS-E09（ゲレスト社製））等が挙げられる。また、たとえば

LX-01 (ダイソー (株) 製)、jER1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828、jER825 (商品名; 三菱化学 (株) 製) などのビスフェノールA型エポキシ樹脂、jER807 (商品名; 三菱化学 (株) 製) などのビスフェノールF型エポキシ樹脂、jER152、同154 (商品名; 三菱化学 (株) 製)、EPPN201、同202 (商品名; 日本化薬 (株) 製) などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂、EOCN102、同103S、同104S、1020、1025、1027 (商品名; 日本化薬 (株) 製)、jER157S70 (商品名; 三菱化学 (株) 製) などのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、アラルダイトCY179、同184 (商品名; ハンツマンアドバンスドマテリアル製)、ERL-4206、4221、4234、4299 (商品名; ダウケミカル社製)、エピクロン200、同400 (商品名; DIC (株) 製)、jER871、同872 (商品名; 三菱化学 (株) 製) などの環状脂肪族エポキシ樹脂、Poly [(2-oxiranyl)-1, 2-cyclohexanediol] 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1, 3-propanediol ether (3:1) 等の多官能脂環式エポキシ樹脂、EHPE-3150 ((株) ダイセル製) を使用することもできる。感光性樹脂組成物は、上記において例示したエポキシ化合物を一種または二種以上含むことが可能である。

[0080] 上記架橋剤として使用可能なオキセタン化合物の具体例としては、1, 4-ビス { [(3-エチル-3-オキセタニル) メトキシ] メチル } ベンゼン、ビス [1-エチル (3-オキセタニル)] メチルエーテル、4, 4'-ビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メトキシメチル] ビフェニル、4, 4'-ビス (3-エチル-3-オキセタニルメトキシ) ビフェニル、エチレングリコールビス (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジエチレングリコールビス (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ビス (3-エチル-3-オキセタニルメチル) ジフェノエート、トリメチロールプロパントリス (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ペンタ

エリスリトールテトラキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ポリ〔〔３－〔（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシ〕プロピル〕シラセスキオキサラン誘導体、オキセタニルシリケート、フェノールノボラック型オキセタン、１，３－ビス〔（３－エチルオキセタン－３－イル）メトキシ〕ベンゼン等が挙げられる。感光性樹脂組成物は、上記において例示したオキセタン化合物を一種または二種以上含むことが可能である。また、感光性樹脂組成物は、エポキシ化合物とオキセタン化合物を併用することもできる。

[0081] 上記架橋剤として使用可能なその他の具体例としては、１，４－ビス（メトキシメチル）ベンゼン、４，４’－ビフェニルジメタノール、４，４’－ビス（メトキシメチル）ビフェニル、本州化学社製のTMOM-BP、DML-DP、TMOM-BP-MF、三和ケミカル社製のニカラックMX-270、MX-290、MX-370等のメチロール又はアルコキシメチル基含有化合物、１，４－ビス〔〔（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシ〕メチル〕ベンゼン、ビス〔１－エチル（３－オキセタニル）〕メチルエーテル、４，４’－ビス〔（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシメチル〕ビフェニル等のオキセタニル基含有化合物等が挙げられる。これらは、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0082] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物において、架橋剤の含有量は、アルカリ可溶性樹脂１００重量部に対して、好ましくは１重量部以上１００重量部以下であり、より好ましくは２重量部以上５０重量部以下である。架橋剤の含有量が上記範囲内にある場合、耐薬品性および解像性に優れた硬化膜を形成することができるため好ましい。

[0083] （シランカップリング剤）

本実施形態に係る感光性樹脂材料は、シランカップリング剤を含有してもよい。かかるシランカップリング剤は、有機ケイ素を含有しているものが好ましい。こうすることで、感光性樹脂組成物により形成された樹脂膜の現像時および硬化後における他の部材に対する密着性を向上させることができる。

。

上記シランカップリング剤の具体例としては、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、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メ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、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、及びアミノ基を有するケイ素化合物と酸二無水物または酸無水物とを反応することにより得られるケイ素化合物などが挙げられる。

[0084] また、上記アミノ基を有するケイ素化合物の具体例としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

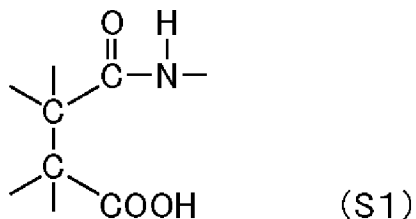
[0085] また、上記酸二無水物または酸無水物の具体例としては、無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、シアノ無水マレイン酸、シトコン酸、無水フタル酸、ピロメリット酸無水物、4,4'-ビフタル酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、4,4'-カルボニルジフタル酸無水物等などが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0086] アルカリ可溶性樹脂として、ポリベンゾオキサゾール前駆体またはポリイミド前駆体を含む場合、シランカップリング剤としては、例えば、下記式(S1)または式(S2)で示される構造単位を含むものが好ましい。なお、下記式(S1)、式(S2)において原子記号が記載されていない部分は任意であることを示す。

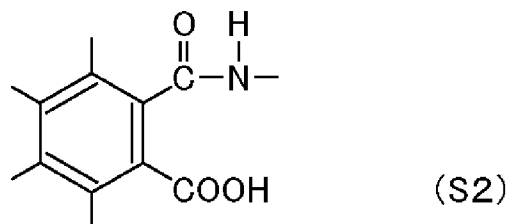
このような、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリイミド前駆体の構造単

位と近い構造のシランカップリング剤を含むことで、感光性樹脂組成物と、封止材とのアミド結合同士の強力に相互作用する。さらに、アルカリ可溶性樹脂、シランカップリング剤が芳香族環を備える態様においては、 π 電子のスタッキングによってさらに強力に相互作用する。したがって、アルカリ可溶性樹脂と、シランカップリング剤とが相互作用し、該シランカップリング剤と、封止材とが相互作用することで、感光性樹脂組成物の硬化物からなる絶縁性樹脂膜と、封止材との密着性を向上できる。また、絶縁性樹脂膜と、封止材との界面に剥離、クラックが生じにくくなり、半導体装置の信頼性を向上できる。

[0087] [化2]



[0088] [化3]



[0089] シランカップリング剤としては、上記具体例のうち、例えば、構造の異なる2種以上を含むのが好ましく、構造の異なる3種以上を含むのがより好ましい。これにより、封止材10の含有成分に対する、感光性樹脂組成物の親和性を向上できる。したがって、感光性樹脂組成物の硬化物と、封止材10との密着性、さらに半導体装置の信頼性をさらに向上できる。

構造の異なるシランカップリング剤としては、例えば、上記式(S1)で示される構造単位を含むものと、上記式(S2)で示される構造単位を含むものとを含有することが好ましい。

[0090] シランカップリング剤の含有量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対

して、好ましくは、0.05重量部以上50重量部以下であり、より好ましくは、0.1重量部以上20重量部以下であり、さらに好ましくは、0.5重量部以上10重量部以下である。シランカップリング剤の含有量が上記範囲内であることで、感光性樹脂組成物の保存性を向上させるとともに、他の部材に対する密着性に優れた樹脂膜を該組成物により形成することができる。

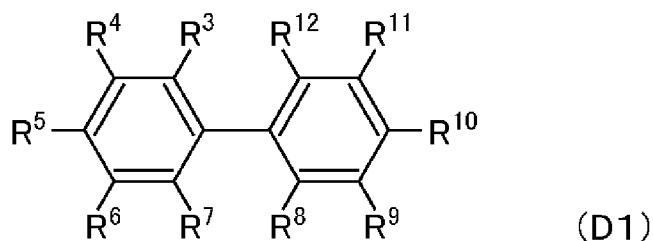
[0091] (溶解促進剤)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、溶解促進剤を含有してもよい。溶解促進剤は、感光性樹脂組成物を用いて形成された塗膜の露光部の現像液に対する溶解性を向上させ、パターニング時のスカムを改善することが可能な成分である。かかる溶解促進剤としては、フェノール性水酸基を有する化合物が好ましい。

[0092] アルカリ可溶性樹脂として、芳香族環を備えるポリベンゾオキサゾール前駆体、または、芳香族環を備えるポリイミド前駆体を含有する場合、溶解促進剤としては、例えば、ビフェノール型の骨格を備えるもの、または、ビスフェノールA型の骨格を備えるものが好ましい。これにより、アルカリ可溶性樹脂の骨格と、溶解促進剤とが相互作用し、アルカリ可溶性樹脂の分散性をより向上できる。

ここで、ビフェノール型の骨格を備える溶解促進剤としては、例えば、下記一般式(D1)で表されるものが好ましい、また、ビスフェノールA型の骨格を備えるものとしては、例えば、下記一般式(D2)で表されるものが好ましい。

[0093] [化4]

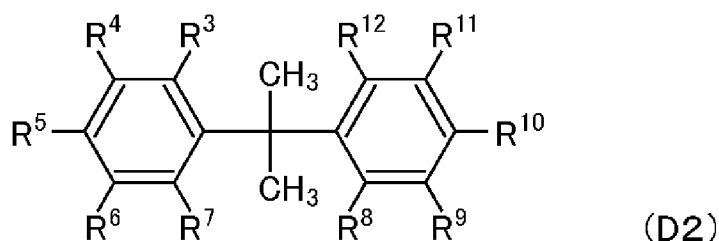


(上記一般式 (D 1) 中、

R^3 から R^{12} は、それぞれ独立して、水素、ヒドロキシル基、または、炭素数 1 以上 10 以下の有機基であり、

R^3 から R^7 のうち少なくとも 1 つ、及び、 R^8 から R^{12} のうち少なくとも 1 つは、ヒドロキシル基を含む。)

[0094] [化5]



(上記一般式 (D 2) 中、

R^3 から R^{12} は、それぞれ独立して、水素、ヒドロキシル基、または、炭素数 1 以上 10 以下の有機基であり、

R^3 から R^7 のうち少なくとも 1 つ、及び、 R^8 から R^{12} のうち少なくとも 1 つは、ヒドロキシル基を含む。)

[0095] 上記一般式 (D 1)、一般式 (D 2) における、 R^3 から R^{12} は、それぞれ独立して、水素、ヒドロキシル基、または、炭素数 1 以上 10 以下の有機基であり、例えば、水素、ヒドロキシル基、または、炭素数 1 以上 5 以下の有機基であることが好ましく、水素、ヒドロキシル基、または、炭素数 1 以上 3 以下の有機基であることが好ましい。

なお、 R^3 から R^{12} は 1 価の有機基である。ここで、1 価の有機基とは、原子価のことを示す。すなわち、 R^3 から R^{12} のそれぞれが他の原子と結合する結合手が 1 個であることを示す。

[0096] 上記一般式 (D 1)、一般式 (D 2) における、 R^3 から R^{12} を構成する有機基としては、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル

基、ノニル基、デシル基などのアルキル基；アリル基、ペンテニル基、ビニル基などのアルケニル基；エチニル基などのアルキニル基；メチリデン基、エチリデン基などのアルキリデン基；トリル基、キシリル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などのアリール基；ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基；アダマンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基；トリル基、キシリル基などのアルカリル基などが挙げられる。

[0097] 上記一般式（D 1）、一般式（D 2）において、 R^3 から R^7 のうち少なくとも1つ、及び、 R^8 から R^{12} のうち少なくとも1つは、ヒドロキシル基を含む。アルカリ可溶性樹脂の分散性を向上する観点から、例えば、 R^5 及び R^{10} がヒドロキシル基を含むことが好ましく、 R^5 及び R^{10} がヒドロキシル基であることがより好ましい。

[0098] （界面活性剤）

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、界面活性剤を含有してもよい。本実施形態に係る界面活性剤は、たとえば、フッ素基（たとえば、フッ素化アルキル基）、シラノール基を含む化合物、またはシロキサン結合を主骨格とする化合物を含むものである。

本実施形態においては上記界面活性剤として、フッ素系界面活性剤またはシリコーン系界面活性剤を用いることがより好ましく、フッ素系界面活性剤を用いることがとくに好ましい。かかるフッ素系界面活性剤の具体例としては、DIC社製のメガファックF-171、F-173、F-444、F-470、F-471、F-475、F-482、F-477、F-554、F-556およびF-557、住友スリーエム社製のノベックFC4430およびFC4432等が挙げられる。なお、フッ素系界面活性剤とは、フッ素基を備える界面活性剤を示す。

界面活性剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤を含むことが好ましい。これにより、感光性樹脂組成物中の原料成分のなじみを向上できる。したがって、アルカリ可溶性樹脂の分散性を向上できる。また、フッ素系界面活

性剤を含むことで、封止材 10 に対する、感光性樹脂組成物のなじみを向上できる。したがって、塗布性を向上できる。

[0099] 界面活性剤の含有量は、アルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対して、好ましくは、0.005 重量部以上 5 重量部以下であり、より好ましくは、0.01 重量部以上 2 重量部以下であり、最も好ましくは、0.01 重量部以上 1 重量部以下である。これにより、感光性樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜の平坦性を向上させることができる。

[0100] なお、感光性樹脂組成物は、上述の各成分以外に、必要に応じて硬化剤、酸化防止剤、フィラー、増感剤等の添加物を含んでいてもよい。

[0101] (溶剤)

感光性樹脂組成物は、溶剤を含有してもよい。この場合、感光性樹脂組成物は、たとえばワニス状となる。

かかる溶剤の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン (GBL)、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、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ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ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メチルエーテルアセテート (PGMEA)、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、およびピルビン酸エチル及びメチル-3-メトキシプロピオネート等が挙げられる。これらは、1 種を単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

溶剤としては、上記具体例のうち、例えば、エステル結合を備えるものが好ましい。また、エステル結合を備える溶剤としては、例えば、複素環式化合物が好ましい。複素環式化合物としては、例えば、ラクトン環を含むものが好ましい。

本発明者らは、アルカリ可溶性樹脂と、溶剤との組み合わせについて検討

した。その結果、アルカリ可溶性樹脂として、構造単位中に芳香族環を含むものは、溶剤に対する分散性が低かった。アルカリ可溶性樹脂の分散性が低い従来の感光性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物からなる液滴の表面張力は、上述した特定の数値範囲内とならない。この場合、感光性樹脂組成物の塗布性が低く、半導体装置を作成できなかった。また、塗布を工夫し、半導体装置を作製したとしても、絶縁性樹脂膜と、封止材との密着性が低く、さらに、半導体装置の信頼性が低下してしまうという不都合があった。そこで、本発明者らが、その構造単位中に芳香族環を含むアルカリ可溶性樹脂を好適に分散できる溶剤について検討した結果、上述する特定の官能基、構造を備える溶剤は、アルカリ可溶性樹脂の分散性に優れることが判明した。

[0102] 溶剤の含有量は、たとえばアルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対して、100 重量部以上であることが好ましく、130 重量部以上であることがより好ましい。また、溶剤の含有量は、たとえばアルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対して 300 重量部以下であることが好ましく、250 重量部以下であることがより好ましい。これにより、感光性樹脂組成物の作業性をより効果的に向上させることができる。

[0103] <半導体封止用樹脂組成物>

本実施形態に係る半導体封止用樹脂組成物としては、たとえば、熱硬化性樹脂と、無機充填材と、硬化剤とを含むエポキシ樹脂組成物が挙げられる。

[0104] (熱硬化性樹脂)

熱硬化性樹脂の具体例としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノール A ノボラック樹脂、トリアジン骨格含有フェノールノボラック樹脂などのノボラック型フェノール樹脂；未変性のレゾールフェノール樹脂、桐油、アマニ油、クルミ油などで変性した油変性レゾールフェノール樹脂などのレゾール型フェノール樹脂などのフェノール樹脂；ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、ビスフェノール E 型エポキシ樹脂、ビスフェノール M 型エポキシ樹脂、ビスフェノール P 型エポキシ樹脂、ビスフェノール

ールZ型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、アリールアルキレン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、フェノキシ型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ノルボルネン型エポキシ樹脂、アダマンタン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂；ユリア（尿素）樹脂、メラミン樹脂などのトリアジン環を有する樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；ビスマレイミド化合物などのマレイミド樹脂；ポリウレタン樹脂；ジアリルフタレート樹脂；シリコーン樹脂；ベンゾオキサジン樹脂；シアネートエステル樹脂；ポリイミド樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ベンゾシクロブテン樹脂、ノボラック型シアネート樹脂、ビスフェノールA型シアネート樹脂、ビスフェノールE型シアネート樹脂、テトラメチルビスフェノールF型シアネート樹脂等のビスフェノール型シアネート樹脂などが挙げられる。これらの中の1種類を単独で用いてもよいし、異なる重量平均分子量を有する2種類以上を併用してもよく、1種類または2種類以上と、それらのプレポリマーを併用してもよい。

[0105] 熱硬化性樹脂の含有量は、半導体封止用樹脂組成物全量に対して、好ましくは、1質量%以上38質量%以下であり、さらに好ましくは、1.5質量%以上35質量%以下であり、より好ましくは、2質量%以上30質量%以下であり、最も好ましくは、3質量%以上25質量%以下である。熱硬化性樹脂の含有量を上記数値範囲以上とすることにより、熱硬化性樹脂の流動性低下を抑制することができる。また、熱硬化性樹脂の含有量を上記数値範囲以下とすることにより、熱硬化性樹脂の熱放散性の低下を抑制できる。

[0106] また、上記熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂を用いることが好ましい。上記エポキシ樹脂としては、その分子量、分子構造に関係なく、1分子内にエポキシ基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般を使用することが可能である。このようなエポキシ樹脂の具体例としては、ビフェ

ニル型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂等の結晶性エポキシ樹脂；クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；フェニレン骨格含有フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、フェニレン骨格含有ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂等のフェノールアラルキル型エポキシ樹脂；トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、アルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂等の 3 官能型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂、テルペン変性フェノール型エポキシ樹脂等の変性フェノール型エポキシ樹脂；トリアジン核含有エポキシ樹脂等の複素環含有エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは 1 種類を単独で用いても 2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0107] 半導体封止用樹脂組成物中には、硬化剤を含有させてもよい。上記硬化剤は、熱硬化性樹脂と反応して硬化させるものであればよい。ここで、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合に使用可能な硬化剤の具体例としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の炭素数 2 ～ 20 の直鎖脂肪族ジアミン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、パラキシレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 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スルホン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキサン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルメタン、1, 5-ジアミノナフタレン、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン、1, 1'-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、ジシアノジアミド等のアミノ類；アニリン変性レゾール樹脂やジメチルエーテルレゾール樹脂等のレゾール型フェノール樹脂；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、tert-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂；フ

エニレン骨格含有フェノールアラルキル樹脂、ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル樹脂等のフェノールアラルキル樹脂；ナフタレン骨格やアントラセン骨格のような縮合多環構造を有するフェノール樹脂；ポリパラオキシスチレン等のポリオキシスチレン；ヘキサヒドロ無水フタル酸（HHPA）、メチルテトラヒドロ無水フタル酸（MTHPA）などの脂環族酸無水物、無水トリメリット酸（TMA）、無水ピロメリット酸（PMDA）、ベンゾフェノンテトラカルボン酸（BTDA）などの芳香族酸無水物などを含む酸無水物等；ポリサルファイド、チオエステル、チオエーテルなどのポリメルカプタン化合物；イソシアネートプレポリマー、ブロック化イソシアネートなどのイソシアネート化合物；カルボン酸含有ポリエステル樹脂などの有機酸類等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。中でも封止材10の耐湿性、信頼性を向上させる観点から、1分子内に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有する化合物が好ましく、その具体例としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、tert-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂；レゾール型フェノール樹脂；ポリパラオキシスチレン等のポリオキシスチレン；フェニレン骨格含有フェノールアラルキル樹脂、ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル樹脂等が挙げられる。

[0108] 半導体封止用樹脂組成物には、硬化促進剤を含有させてもよい。上記硬化促進剤は、たとえば、エポキシ基等の官能基と硬化剤との硬化反応を促進させるものであればよく、その具体例としては、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7等のジアザビシクロアルケン及びその誘導体；トリブチルアミン、ベンジルジメチルアミン等のアミン系化合物；2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物；トリフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン等の有機ホスフィン類；テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラ安息香酸ボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラナフトイックアシッドボレート

、テトラフェニルホスホニウム・テトラナフトイルオキシボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラナフチルオキシボレート等のテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート；ベンゾキノンをアダクトしたトリフェニルホスフィン等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0109] また、半導体封止用樹脂組成物には、上記の成分以外に、必要に応じて、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；カーボンプラック等の着色剤；天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪酸もしくはその金属塩類、パラフィン、パラフィン酸化物または酸化ポリエチレンといったパラフィン系ワックスなどの離型剤；シリコーンオイル、シリコーンゴム等の低応力剤；ハイドロタルサイト等のイオン捕捉剤；水酸化アルミニウム等の難燃剤；酸化防止剤等の各種添加剤を配合させてもよい。

半導体封止用樹脂組成物がパラフィン系ワックスなどの離型剤を含む場合、従来の感光性樹脂組成物と、半導体封止用樹脂組成物との親和性が悪く、塗布性に劣るという不都合があった。しかしながら、本実施形態にかかる感光性樹脂組成物は、半導体封止用樹脂組成物との親和性が高いため、半導体封止用樹脂組成物が離型剤を含む場合でも好適な塗布性を発現できる観点で都合がよい。

また、半導体封止用樹脂組成物は、例えば、シランカップリング剤を含むことが好ましい。これにより、封止用樹脂組成物と、感光性樹脂組成物との親和性を向上でき、感光性樹脂組成物の塗布性を向上できる。なお、感光性樹脂組成物が、上記式（S1）または式（S2）で示される構造単位を含む場合、封止用樹脂組成物は、シランカップリング剤としてアミノシランを含むことが好ましい。これにより、封止用樹脂組成物と、感光性樹脂組成物との中に含まれるシランカップリング剤同士がアミド結合に由来する相互作用をし、さらに塗布性を向上できる。

[0110] <粘着部材200>

本実施形態に係る粘着部材200は、半導体チップ40を接着できるもの

であれば、特に限定されないが、たとえば、支持フィルムと粘着剤層で構成されているものでもよい。

[0111] 支持フィルムの構成材料は、特に限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、ポリオレフィン、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリウレタン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ポリスチレン、ビニルポリイソプレン、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、フッ素樹脂からなる群より選択される1種以上の樹脂を含有するものであることが好ましい。

[0112] また、支持フィルムの表面は粘着剤層との密着性を高めるため、化学的または物理的表面処理を施すことができる。なお、支持フィルムには、発明の効果を損なわない範囲で、各種添加剤（充填材、可塑剤、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤）が含まれていてもよい。

[0113] また、粘着部材200の粘着剤層としては、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、シリコーン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤等を含む第一樹脂組成物で構成されているものを用いることができ、これらの中でもアクリル系粘着剤が好ましい。

[0114] 以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

実施例

[0115] 以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

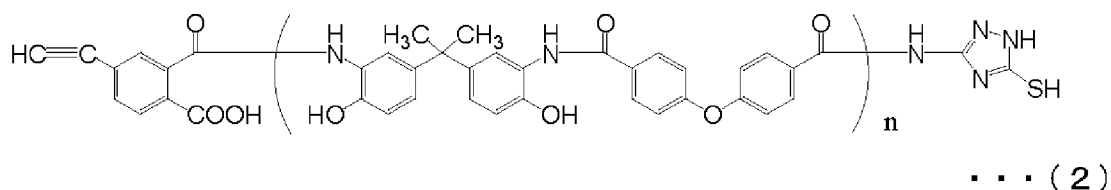
[0116] <合成例1>

・アルカリ可溶性樹脂（A-1）の合成

温度計、攪拌機、原料投入口および乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口のガラス製セパラブルフラスコ内に、206.6g (0.8mol) のジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸と245.0g (1.6mol) の1-ヒドロキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール・一水和物とを反応させて得られたジカルボン酸誘導体の混合物422.8g (0.8mol) と、232.5g (0.9mol) の2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンと、23.2g (0.200mol) の3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾールと、を入れた。その後、上記セパラブルフラスコ内に1583gのN-メチル-2-ピロリドンを加え、各原料成分を溶解させた。次に、オイルバスを用い、90℃で5時間反応させた。次いで、上記セパラブルフラスコ内に68.9g (0.4mol) の4-エチニルフタル酸無水物と、68.9gのN-メチル-2-ピロリドンとを加え、90℃で3時間攪拌しながら反応させた後、23℃まで冷却して反応を終了させた。

[0117] セパラブルフラスコ内にある反応混合物を濾過して得られた濾過物を、水／イソプロパノール＝3／1（容積比）の溶液に投入した。その後、沈殿物を濾別し、水で充分洗浄した後に、真空条件下、かかる沈殿物を乾燥させた。このようにして、下記式（2）で表されるポリベンゾオキサゾール前駆体であるポリアミド樹脂を、アルカリ可溶性樹脂（A-1）として得た。また、得られたアルカリ可溶性樹脂（A-1）の重量平均分子量は、17,040であった。

[0118] [化6]



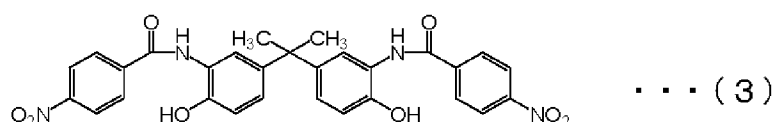
[0119] <合成例2>

・アルカリ可溶性樹脂（A-2）の合成

温度計、攪拌機、原料投入口および乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口のガラス製セパラブルフラスコ内に、129.2g (0.5mol) の2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを入れた。その後、上記セパラブルフラスコ内に1290mLのアセトンを加え、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを溶解させた。次に、予め185.6g (1.0mol) の4-ニトロベンゾイルクロリドをアセトン100mLに溶解させて得られた溶液を、温度が20℃未満となるように冷却しながら上記セパラブルフラスコ内に30分かけて滴下混合した。次いで、得られた混合液の温度を40℃に加熱してから2時間攪拌した後に、138.0g (1.0mol) の炭酸カリウムを徐々に添加してから、さらに2時間攪拌した。その後、混合液を加熱することなく、室温でさらに18時間攪拌した。次に、混合液を激しく攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加した後、55℃に加温してさらに30分間攪拌した。攪拌終了後、混合液を室温まで冷却してから、かかる混合液のpHが6.0~7.0の範囲になるよう10重量%の塩酸水溶液を用いてpH調整を行った。次に、混合液中に析出した析出物を濾別して得られた濾液を水で洗浄した後、60~70℃の温度で乾燥させ、ビス-N, N'-(パラ-ニトロベンゾイル)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの固体を得た。

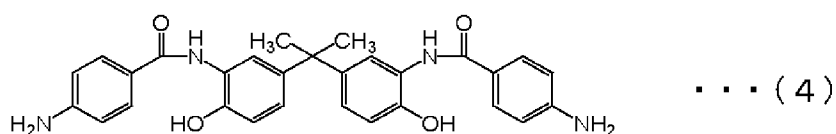
[0120] 次に、3340gのアセトンと1670gのメタノールとからなる混合溶媒に得られた固体557gを加え、50℃に加熱することで、かかる固体を完全に溶解させた。次に、50℃の純水3340mLを30分かけて添加してから、65℃まで加熱した。その後、室温までゆっくり冷却して析出した結晶を濾別してから70℃で乾燥させることにより精製し、下記式(3)で表されるビス-N, N'-(パラ-ニトロベンゾイル)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを得た。

[0121] [化7]



[0122] 次に、1 Lのフラスコ内に、上述した方法で得られた278 gのビス-N, N'-(パラ-ニトロベンゾイル)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを入れた後に、かかるフラスコ内に、5重量%のパラジウム-炭素触媒14 gと、酢酸エチル2500 gとをさらに加えることで懸濁液を得た。次に、上記フラスコ内に水素ガスをパージし、50~55℃の温度となるように加熱しながら、35分間振盪させることで還元反応を行った。反応終了後、35℃まで冷却するとともに、フラスコ内の懸濁液に窒素ガスをパージした。次に、懸濁液を濾別することで、上記パラジウム-炭素触媒を除去した後、得られた濾液をエバポレーターにかけることで、溶媒成分を蒸発させた。このようにして得られた生成物を、90℃で乾燥させることにより、下記式(4)で表されるビス-N, N'-(パラ-アミノベンゾイル)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを得た。

[0123] [化8]

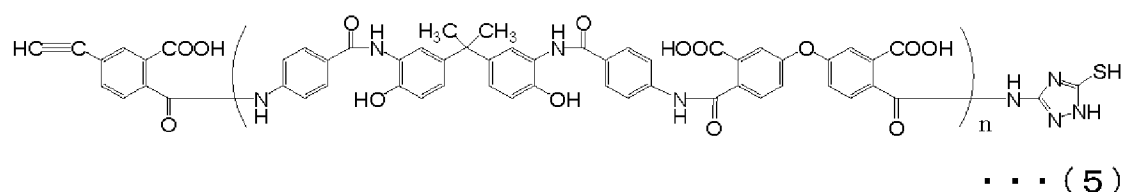


[0124] 温度計、攪拌機、原料投入口および乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口のガラス製セパラブルフラスコ内に、上述した方法により得られたビス-N, N'-(パラ-アミノベンゾイル)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン446.9 g (0.9 mol)と、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール23.2 g (0.200 mol)とを入れた。次に、かかるセパラブルフラスコ内に、705 gのγ-ブチロラクトンを添加し溶解させた。次に、セパラブルフラスコ内に、248.2 g (0.8 mol)の4, 4'-オキシジフタル酸無水物と、372 gのγ-ブチロラクトンとを加えてから、23℃で18時間攪拌混合した。その後、N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール35.7 g (0.3 mol)を加えて、23℃でさらに5時間攪拌混合してから反応を終了した。

[0125] セパラブルフラスコ内にある反応混合物を濾過して得られた濾過物を、水

／イソプロパノール＝３／１（容積比）の溶液に投入した。その後、沈殿物を濾別し、水で充分洗浄した後に、真空条件下、かかる沈殿物を乾燥させた。このようにして、下記式（５）で表されるポリイミド前駆体及びポリベンゾオキサゾール前駆体であるポリアミド樹脂を、アルカリ可溶性樹脂（Ａ－２）として得た。また、得られたアルカリ可溶性樹脂（Ａ－２）の重量平均分子量は、１５，２００であった。

[0126] [化9]



[0127] <合成例３>

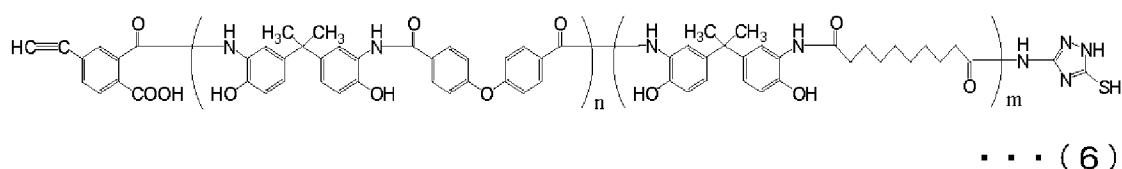
・アルカリ可溶性樹脂（Ａ－３）の合成

温度計、攪拌機、原料投入口および乾燥窒素ガス導入管を備えた４つ口のガラス製セパラブルフラスコ内に、２３２．５ｇ（０．９ｍｏｌ）の２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパンと、２３．２ｇ（０．２００ｍｏｌ）の３－アミノ－５－メルカプト－１，２，４－トリアゾールとを入れた。次に、かかるセパラブルフラスコ内に、５９７ｇのＮ－メチルー２－ピロリドンを追加し溶解させた。次に、１１８．０ｇ（０．４ｍｏｌ）の４，４’－オキシジベンゾイルクロリドと、９５．７ｇ（０．４ｍｏｌ）のセバシン酸ジクロリドとをＮ－メチルー２－ピロリドン４９９ｇに予め溶解させて得た溶液を、温度が２０℃未満になるよう冷却しながら上記セパラブルフラスコ内に３０分かけて滴下した。滴下終了後、室温で２４時間攪拌した。次に、６８．９ｇ（０．４ｍｏｌ）の４－エチニルフタル酸無水物と、６８．９ｇのＮ－メチルー２－ピロリドンとを加え、さらに２４時間攪拌混合してから反応を終了させた。

[0128] セパラブルフラスコ内にある反応混合物を濾過して得られた濾過物を、水／イソプロパノール＝３／１（容積比）の溶液に投入した。その後、沈殿物を

濾別し、水で充分洗浄した後に、真空条件下、かかる沈殿物を乾燥させた。このようにして、下記式（６）で表されるポリベンゾオキサゾール前駆体であるポリアミド樹脂を、アルカリ可溶性樹脂（Ａ－３）として得た。また、得られたアルカリ可溶性樹脂（Ａ－３）の重量平均分子量は、１７，０４０であった。

[0129] [化10]



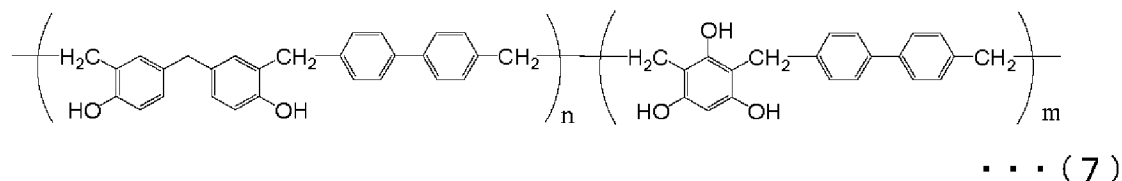
[0130] ＜合成例４＞

・アルカリ可溶性樹脂（Ａ－４）の合成

温度計、攪拌機、原料投入口および乾燥窒素ガス導入管を備えた４つ口のガラス製丸底フラスコ内に、１００．１ｇ（０．５０ｍｏｌ）の４，４－ジヒドロキシジフェニルメタンと、６３．１ｇ（０．５０ｍｏｌ）のフロログルシノールと、１６９．６ｇ（０．７ｍｏｌ）の４，４’－ビス（メトキシメチル）ビフェニルと、７．７ｇ（０．０５ｍｏｌ）のジエチル硫酸と、３４０ｇのγ－ブチロラクトンとを仕込んだ後、かかる丸底フラスコを油浴し、反応液を還流させながら１００℃で６時間の重縮合反応を行った。次に、得られた反応液を室温まで冷却した後、８００ｇのγ－ブチロラクトンを丸底フラスコ内に添加し均一になるまで攪拌混合した。その後、丸底フラスコ内にある反応液を水１０Ｌに滴下混合することにより、樹脂成分を析出させた。次に、析出した樹脂成分を濾別して回収した後、５０℃での真空乾燥を行うことにより、下記式（７）で表されるフェノール樹脂を、アルカリ可溶性樹脂（Ａ－４）として得た。得られたアルカリ可溶性樹脂（Ａ－４）の重量平均分子量は、９，８００であった。

[0131]

[化11]



[0132] <合成例 5>

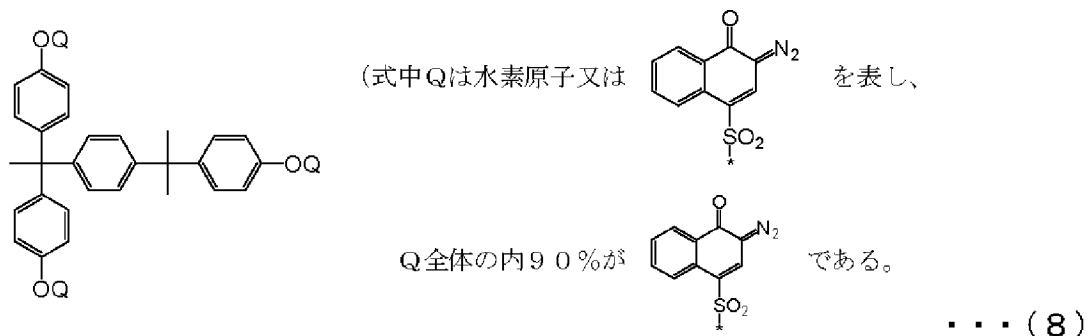
・感光剤（B－1）の合成

温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口のセパラブルフラスコ内に、11.04 g (0.026 mol) の Tris P-P A (本州化学社製) と、18.81 g (0.070 mol) の1,2-ナフトキノーン-2-ジアジド-4-スルホニルクロライドと、170 g のアセトンとを入れて、攪拌することにより溶解させた。

次いで、ウォーターバスを用いて、反応溶液の温度が35℃以上にならないようにフラスコを冷やししながら、かかるフラスコ内に、トリエチルアミン7.78 g (0.077 mol) およびアセトン5.5 g の混合溶液をゆっくり滴下混合した。滴下後、室温で3時間反応させ、1.05 g (0.017 mol) の酢酸を添加しさらに30分反応させた。

次いで、セパラブルフラスコ内にある反応混合物を濾過して得られた濾液を、990 mL の水と10 mL の酢酸とからなる混合溶液に投入した。その後、沈殿物を濾別し、水で充分洗浄した後に、真空条件下、かかる沈殿物を乾燥させた。このようにして、下記式(8)で表されるジアゾナフトキノン化合物を、感光剤（B－1）として得た。

[0133] [化12]

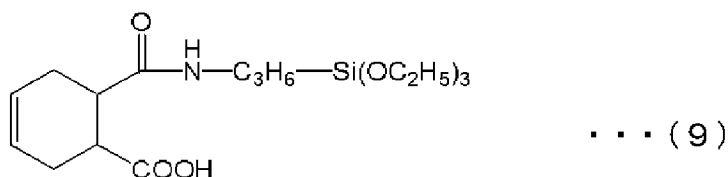


[0134] <合成例 6>

・シランカップリング剤 (D-2) の合成

攪拌機および冷却管を備えた適切なサイズの反応容器内で、45.6 g (300 mmol) のシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物を 970 g の γ -ブチラクトンに溶解させ、恒温槽を用いて溶液の温度が 30℃となるように温度調整を行った。次いで、62 g (280 mmol) の 3-アミノプロピルトリエトキシシランを 60 分かけて、反応容器内に滴下混合した。滴下終了後、30℃で 18 時間攪拌混合することにより、下記式 (9) で表されるシランカップリング剤 (D-2) を得た。

[0135] [化13]

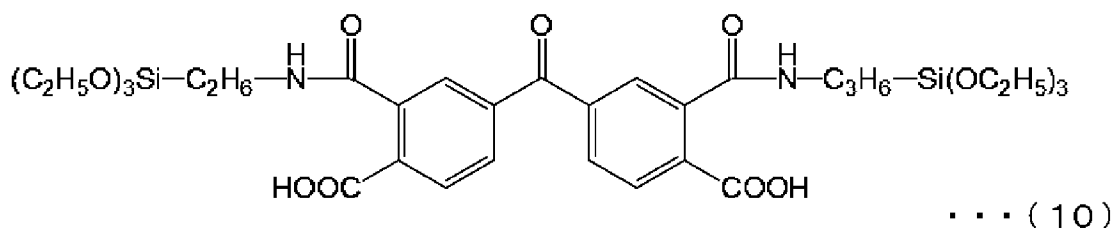


[0136] <合成例 7>

・シランカップリング剤 (D-3) の合成

攪拌機および冷却管を備えた適切なサイズの反応容器内で、32.2 g (100 mmol) の、3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を 669 g の γ -ブチラクトンに溶解させ、恒温槽を用いて溶液の温度が 30℃となるように温度調整を行った。次いで、42.1 g (190 mmol) の 3-アミノプロピルトリエトキシシランを 60 分かけて、反応容器内に滴下混合した。滴下終了後、30℃で 18 時間攪拌混合することにより、下記式 (10) で表されるシランカップリング剤 (D-3) を得た。

[0137] [化14]



[0138] <感光性樹脂組成物の作製>

各実施例、各比較例の半導体装置の製造に用いた感光性樹脂組成物を作製した。以下、詳細を説明する。

まず、下記表 1 に示す配合量に従って溶剤（G）以外の各原料成分を、調合後の粘度が約 500 mPa・s となるように、下記表 1 に示す量の溶剤（G）に溶解させてから、窒素雰囲気下で攪拌した。その後、孔径 0.2 μ m のポリエチレン製フィルターで濾過して得られた濾液を、ワニス状の感光性樹脂組成物として得た。

感光性樹脂組成物の原料成分を下記に示す。

[0139] [アルカリ可溶性樹脂（A）]

- ・アルカリ可溶性樹脂 A-1：上記合成例 1 により得られたアルカリ可溶性樹脂（A-1）（ポリアミド樹脂）
- ・アルカリ可溶性樹脂 A-2：上記合成例 2 により得られたアルカリ可溶性樹脂（A-2）（ポリアミド樹脂）
- ・アルカリ可溶性樹脂 A-3：上記合成例 3 により得られたアルカリ可溶性樹脂（A-3）（ポリアミド樹脂）
- ・アルカリ可溶性樹脂 A-4：上記合成例 4 により得られたアルカリ可溶性樹脂（A-4）（フェノール樹脂）
- ・アルカリ可溶性樹脂 A-5：ポリヒドロキシスチレン樹脂（丸善石油社製、マルカリンカー S-1P）

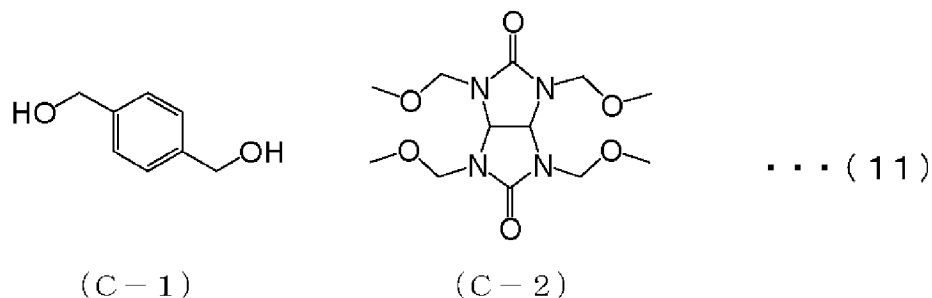
[0140] [感光剤（B）]

- ・感光剤 B-1：上記合成例 5 により得られた感光剤（B-1）（ジアゾナフトキノン化合物）

[0141] [熱架橋剤（C）]

- ・熱架橋剤 C-1：パラキシレングリコール（東京化成工業社製、下記式（11）中の（C-1））
- ・熱架橋剤 C-2：テトラメトキシメチルグリコールウリル（三和ケミカル社製、ニカラック MX-270、下記式（11）中の（C-2））

[0142] [化15]



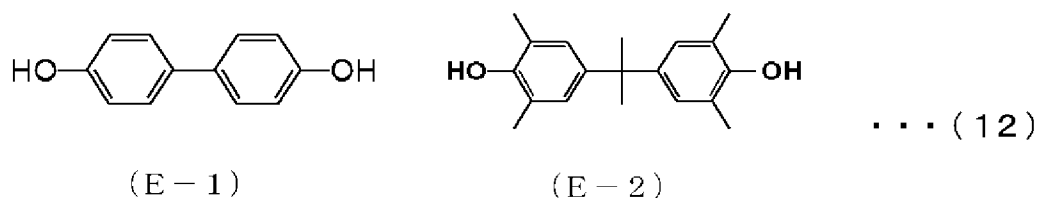
[0143] [シランカップリング剤 (D)]

- ・シランカップリング剤D-1 : 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越シリコーン社製)
- ・シランカップリング剤D-2 : 上記合成例6により得られたシランカップリング剤
- ・シランカップリング剤D-3 : 上記合成例7により得られたシランカップリング剤

[0144] [溶解促進剤 (E)]

- ・溶解促進剤E-1 : 4, 4'-ビフェノール (本州化学社製、下記式 (12) 中の (E-1))
- ・溶解促進剤E-2 : 2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン (本州化学社製、Bis-26X-A、下記式 (12) 中の (E-2))

[0145] [化16]



[0146] [界面活性剤 (F)]

- ・界面活性剤F-1 : フッ素系界面活性剤 (D I C社製、メガファックF-556)

- ・界面活性剤 F-2 : フッ素系界面活性剤 (住友スリーエム社製、FC4430)

[0147] [溶剤 (G)]

- ・溶剤 G-1 : γ -ブチロラクトン (GBL)
- ・溶剤 G-2 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)
- ・溶剤 G-3 : ホルムアミド

[0148] 得られた各実施例および比較例 1 に係るワニス状の感光性樹脂組成物について、下記に示す測定及び評価を行った。測定結果及び評価結果は、下記表 1 に示す。

[0149] ・液滴の表面張力 : 得られた各実施例および比較例 1 に係るワニス状の感光性樹脂組成物について、以下に詳細を示す懸濁法により、かかる感光性樹脂組成物からなる液滴の表面張力を測定した。なお、単位は、 mN/m である。

まず、ワニス状の感光性樹脂組成物を 18 G のニードルがついたシリンジに充填し、全自動接触角計 (協和界面化学社製、DM-901) を用いて、かかる感光性樹脂組成物からなる $5 \mu\text{L}$ の液滴を作成した。次いで、 Young-Laplace 法により、作製した液滴の形状を解析して該液滴の表面張力を測定した。

[0150] ・硬化物のガラス転移温度 (T_g) : 得られた実施例 1 ~ 11 および比較例 1 に係るワニス状の感光性樹脂組成物を、窒素雰囲気下、 230°C 、90 分の条件で熱処理して硬化させることにより、該感光性樹脂組成物の硬化物からなる試験片 ($30\text{mm} \times 5\text{mm} \times 10 \mu\text{m}$ 厚) を得た。次いで、熱機械分析装置 (セイコーインスツルメンツ社製、TMA/SS6000) を用いて、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で得られた試験片の熱膨張率を測定した。次いで、得られた測定結果に基づき、熱膨張率の変曲点から硬化物のガラス転移温度 (T_g) を算出した。なお、単位は、 $^\circ\text{C}$ である。

[0151] ・硬化物の引張伸び率 : 得られた実施例 1 ~ 11 および比較例 1 に係るワニ

ス状の感光性樹脂組成物を、窒素雰囲気下、230℃、90分の条件で熱処理して硬化させることにより、該感光性樹脂組成物の硬化物からなる試験片（10mm×60mm×10μm厚）を得た。次に、得られた試験片について、引張試験機（オリエンテック社製、テンシロンRTC-1210A）を用い、23℃雰囲気下、JIS K7161に準拠した方法で引張試験を実施し、試験片の引張伸び率を測定した。なお、引張伸び率の単位は、%である。また、引張試験における延伸速度は、5mm/分とした。評価結果を下記表1に示す。

[0152] ・硬化物の引張弾性率：得られた実施例1～11および比較例1に係るワニス状の感光性樹脂組成物を、窒素雰囲気下、230℃、90分の条件で熱処理して硬化させることにより、該感光性樹脂組成物の硬化物からなる試験片（10mm×60mm×10μm厚）を得た。次に、得られた試験片について、引張試験機（オリエンテック社製、テンシロンRTC-1210A）を用い、23℃雰囲気下、JIS K7161に準拠した方法で引張試験を実施し、得られた測定結果に基づいて応力-歪曲線を作成した。次に、作成した応力-歪曲線の初期の勾配から、引張弾性率を算出した。なお、引張弾性率の単位は、GPaである。また、引張試験における延伸速度は、5mm/分とした。評価結果を下記表1に示す。

[0153] また、得られた実施例12に係るワニス状の感光性樹脂組成物について、ワニス状の感光性樹脂組成物を、窒素雰囲気下、温度180℃、90分の条件で熱処理して硬化させた以外は、上記実施例1～11および比較例1に係るワニス状の感光性樹脂組成物と同様の条件で硬化物のガラス転移温度、引張伸び率、引張弾性率を算出した。

評価結果を下記表1に示す。

[0154] また、得られた実施例13に係るワニス状の感光性樹脂組成物について、ワニス状の感光性樹脂組成物を、窒素雰囲気下、温度250℃、90分の条件で熱処理して硬化させた以外は、上記実施例1～11および比較例1に係るワニス状の感光性樹脂組成物と同様の条件で硬化物のガラス転移温度、引

張伸び率、引張弾性率を算出した。

評価結果を下記表 1 に示す。

[0155] <半導体装置の作製>

各実施例に係る半導体装置は、以下の方法で作製した。

[0156] ・半導体チップ内蔵封止材樹脂基板の作製

まず、表面にアルミ回路を備えており、かつ 10 mm × 10 mm の大きさにダイシングした模擬素子ウエハを、熱剥離性フィルムを貼った SUS 製のキャリアーにおける上記フィルムが貼り付けられている側の面上に、縦横それぞれ 10 mm の間隔を空けて配置した。このとき、模擬素子ウエハにおいてアルミ回路が、上記熱剥離性フィルムと対向する側の面を向くように、かかる模擬素子ウエハを配置する。次に、圧縮成形機を用いて、金型温度 125℃、成形圧力 5 MPa、硬化時間 10 分の条件で、模擬素子ウエハを埋設するように、エポキシ樹脂組成物（住友ベークライト社製）の硬化物からなる封止材を成形した。なお、エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂として多官能エポキシ樹脂と、硬化剤として多官能フェノール樹脂と、無機充填材としてシリカと、カップリング剤としてアミノシランカップリング剤と、離型剤としてパラフィン系ワックスとを含むものであった。

次に、200℃に熱したホットプレートを用いて熱剥離性フィルムを、加熱しながらキャリアーから剥離し、その後、175℃、4 時間の条件で後硬化（ポストキュア）することにより、図 1（c）に示す半導体チップを内蔵した封止材樹脂基板（複数の半導体チップが封止材の内部に埋め込まれた構造体、以下、チップ内蔵封止材樹脂基板ともいう。）を得た。

[0157] ・第 1 の絶縁性樹脂膜の形成

まず、上述した方法で得られたチップ内蔵封止材樹脂基板における半導体チップが配されている側の面に対して、バッチ式プラズマ処理装置（March 社製、AP-1000）を用い、出力エネルギー 800 W、ガス量 200 sccm、時間 1 分の条件で、酸素プラズマ処理を施した。次に、スピナーを用いて、チップ内蔵封止材樹脂基板における半導体チップが配さ

れている側の面に対して、上述した方法で作製したワニス状の感光性樹脂組成物を塗布した後、ホットプレートで120℃、4分間のプリベーク処理を行うことにより、膜厚約9.0μmの樹脂膜を形成した。次いで、半導体チップのアルミ回路に対し、フォトマスクを介して、ブロードバンド露光機（マイクロテック社製、MA-8 SUS）を用いて十分な露光処理を行った。その後、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中において、樹脂膜の膜厚に関し、プリベーク後の膜厚と現像後の膜厚との差が1.5μmとなるように、現像時間を調節しながら2回のパドル現像処理を行うことで露光部を溶解除去してから、純水で10秒間リンスした。その後、酸素雰囲気下、230℃、90分の条件で熱処理して硬化させることにより、アルミ回路の一部を露出させるように開口部が設けられた絶縁性樹脂膜を作製した。以下、上記絶縁性樹脂膜を備えたチップ内蔵封止材樹脂基板のことを、樹脂膜付き封止材基板とも示す。

なお、実施例12は、実施例1と同じ感光性樹脂組成物を用いて、樹脂膜の硬化条件を酸素雰囲気下、温度180℃で30分間とすることで絶縁性樹脂膜を作製した。

また、実施例13は、実施例1と同じ感光性樹脂組成物を用いて、樹脂膜の硬化条件を酸素雰囲気下、温度250℃で30分間とすることで絶縁性樹脂膜を作製した。

[0158] ・配線層の形成

上述した方法で得られた樹脂膜付き封止材基板における、開口部内に露出したアルミ回路と、絶縁性樹脂膜との上部に、スパッタ装置とレジストとを用いて、500ÅのTi膜と、3000ÅのCu膜とをこの順で取り付けてなるスパッタ膜を形成した。次に、上記スパッタ膜上に、Cuを用いて厚み7μmのめっき膜を形成した。その後、レジストを除去してから、上記スパッタ層を薬液でエッチングすることにより、Cuからなる配線層（Cu配線層）を有したCu配線層付き封止材基板を得た。

[0159] ・第2の絶縁性樹脂膜の形成

上述した方法で得られたCu配線層付き封止材基板におけるCu配線層が配されている側の面に対して、バッチ式プラズマ処理装置（March社製、AP-1000）を用い、出力エネルギー800W、ガス量200sccm、時間1分の条件で、酸素プラズマ処理を施した。次に、スピncóターを用いて、Cu配線層付き封止材基板におけるCu配線層が配されている側の面に対して、上述した方法で作製したワニス状の感光性樹脂組成物を塗布した後、ホットプレートで120℃、4分間のプリベーク処理を行うことにより、膜厚約11.0μmの樹脂膜を形成した。次いで、Cu配線層付き封止材基板において半導体チップが配されている領域外に形成されているCu配線層の一部に、フォトリソマスクを介して、ブロードバンド露光機（マイクロテック社製、MA-8 SUS）を用いて十分な露光処理を行った。その後、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中において、樹脂膜の膜厚に関し、プリベーク後の膜厚と現像後の膜厚との差が1.5μmとなるように、現像時間を調節しながら2回のパドル現像処理を行うことで露光部を溶解除去してから、純水で10秒間リンスした。その後、酸素雰囲気下、230℃、90分の条件で熱処理して硬化させることにより、Cu配線層の一部を露出させるように開口部が設けられた絶縁性樹脂膜を作製し、所望の半導体装置を得た。

[0160] 得られた半導体装置、および上述した半導体装置の製造方法に基づく手法で作製した構造体について、下記に示す測定及び評価を行った。測定結果及び評価結果は、下記表1に示す。

[0161] ・感光性樹脂組成物の封止材に対する塗布性：まず、上述した方法と同様の方法で、大きさが35mm×35mm×300μm厚の半導体チップ内蔵封止材樹脂基板を作製した。次に、得られた半導体チップ内蔵封止材樹脂基板における半導体チップが配されている側の面に対して、バッチ式プラズマ処理装置（March社製、AP-1000）を用い、出力エネルギー800W、ガス量200sccm、時間1分の条件で、酸素プラズマ処理を施した。次に、スピncóターを用いて、半導体チップ内蔵封止材樹脂基板におけ

る半導体チップが配されている側の面に対して、膜厚が $10\mu\text{m}$ となるように上述した方法で作製した実施例1～13、比較例1に係るワニス状の感光性樹脂組成物を塗布した。その後、ホットプレートで 120°C 、4分間のプリベーク処理を行うことにより、評価用の構造体を得た。かかる構造体における感光性樹脂組成物からなる樹脂膜の外観を、以下の基準に基づいて評価した。なお、半導体装置の製造工程上、半導体チップ内蔵封止材樹脂基板は、端から 5mm の領域を切断して用いる。このため、 5mm 以内の領域にハジキが発生しているものは実用上問題が無い。

◎：半導体チップ内蔵封止材樹脂基板の表面全域に良好な形状の樹脂膜が形成されていた。

○：半導体チップ内蔵封止材樹脂基板の端から 5mm 以内の領域にハジキが発生していることが確認されたが、実用上問題ない程度のレベルであった。

×：半導体チップ内蔵封止材樹脂基板の端から 5mm より大きく離れた領域に実用上問題があるレベルのハジキが発生していることが確認された。

[0162] ・感光性樹脂組成物の硬化物と封止材との密着性：まず、上述した方法と同様の方法で、大きさが $35\text{mm}\times 35\text{mm}\times 300\mu\text{m}$ 厚の半導体チップ内蔵封止材樹脂基板を作製した。次に、得られた半導体チップ内蔵封止材樹脂基板における半導体チップが配されている側の面に対して、バッチ式プラズマ処理装置（March社製、AP-1000）を用い、出力エネルギー 800W 、ガス量 200sccm 、時間1分の条件で、酸素プラズマ処理を施した。次に、スピンコーターを用いて、半導体チップ内蔵封止材樹脂基板における半導体チップが配されている側の面に対して、膜厚が $10\mu\text{m}$ となるように上述した方法で作製した実施例1～13に係るワニス状の感光性樹脂組成物を塗布してから、ホットプレートで 120°C 、4分間のプリベーク処理を行った。その後、窒素雰囲気下、 230°C 、90分の条件で熱処理して硬化させることにより、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂膜を得た。

次に、得られた上記樹脂膜に対して、カッターを用いて、縦横に 1mm 間隔で11個ずつ切れこみを入れた。このようにして、100個の独立した樹

脂膜を有する構造体を得た。次に、得られた構造体に対して、プレッシャークッカーテスト装置を用いて、125℃、相対湿度100%、300時間の処理（プレッシャークッカー処理）を行なった。次に、上記処理後の構造体における樹脂膜に対して、接着力が3N/10mm以上のセロテープ（商標登録）を十分に貼り付けてから該テープを剥離するという剥離試験を実施した。以下の表1は、上記剥離試験により剥離した樹脂膜の数を示す。

なお、比較例1に係るワニス状の感光性樹脂組成物は、半導体チップ内蔵封止材樹脂基板に対して、ハジキが生じるため、膜厚が10μmとなるように塗布できなかった。したがって、密着性の評価は行わなかった。

[0163] ・半導体装置の信頼性：上述した方法で得られた各10個ずつの実施例1～13に係る半導体装置に対し、熱サイクル試験機にて-65℃～150℃の温度域で500サイクルの冷熱サイクル試験を行った。次いで、冷熱サイクル試験後の半導体装置について、その断面を切り出し、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂膜と、封止材との間の界面について、剥離及びクラックの有無を確認した。

評価結果は下記の通りとした。

◎：10個すべての半導体装置において剥離及びクラックが観察されなかった。

○：10個中1個の半導体装置において剥離またはクラックが観察された。

△：10個中2個の半導体装置において剥離またはクラックが観察されたが、歩留り上問題の無いものであった。

×：10個中3個以上の半導体装置において剥離またはクラックが観察された。

なお、比較例1に係るワニス状の感光性樹脂組成物は、半導体チップ内蔵封止材樹脂基板に対して、ハジキが生じるため、膜厚約9.0μmとなるように塗布できなかった。したがって、半導体装置を作成できなかったため、信頼性の評価は行わなかった。

[0164] 上記評価項目に関する評価結果を、以下の表1に各成分の配合比率と共に

[0166] 上記表 1 から分かつとおり、懸滴法により測定した液滴の表面張力が所定の条件を満たす感光性樹脂組成物を用いて形成した絶縁性樹脂膜を備えた半導体装置は、いずれも、封止材と該絶縁性樹脂膜との接合界面における剥離及びクラックの有無という点において、信頼性に優れたものであることが確認された。

また、比較例 1 の感光性樹脂組成物を用いた場合、ハジキが発生してしまうことに起因し、封止材上に所望の絶縁性樹脂膜を形成することはできなかった。すなわち、比較例 1 の感光性樹脂組成物を用いた場合、所望の半導体装置を作製することはできなかった。

[0167] (比較例 2)

また、比較例 2 の半導体装置として、上述した実施例 1 と同じ感光性樹脂組成物を用いて、酸素プラズマ処理を行わずに、実施例 1 と同様の方法で半導体装置を作製した。

具体的には、第 1 の絶縁性樹脂膜を形成する際、チップ内蔵封止材樹脂基板における半導体チップが配されている側の面に対して、酸素プラズマ処理を行わなかった。また、第 2 の絶縁性樹脂膜を形成する際に、Cu 配線層付き封止材基板における Cu 配線層が配されている側の面に対して、酸素プラズマ処理を行わなかった。これら以外については、実施例 1 と同様の方法で半導体装置を作成し、比較例 2 の半導体装置を得た。

[0168] 比較例 2 の半導体装置に係る、感光性樹脂組成物の封止材に対する塗布性を評価した。具体的には、半導体チップ内蔵封止材樹脂基板における半導体チップが配されている側の面に対して、酸素プラズマ処理を施さず、実施例 1 と同様の方法で、感光性樹脂組成物の封止材に対する塗布性を評価した。評価結果を下記表 2 に示す。

[0169] また、比較例 2 の半導体装置に係る、感光性樹脂組成物の硬化物と封止材との密着性を評価した。具体的には、半導体チップ内蔵封止材樹脂基板における半導体チップが配されている側の面に対して、酸素プラズマ処理を施さず、実施例 1 と同様の方法で、感光性樹脂組成物の硬化物と封止材との密着

性を評価した。評価結果を下記表 2 に示す。

[0170] また、比較例 2 の半導体装置の信頼性を上述した実施例 1 と同様の方法で評価した。評価結果を下記表 2 に示す。

[0171] [表2]

			比較例2
感光性樹脂組成物の配合組成 [重量部]	アルカリ可溶性樹脂 (A)	アルカリ可溶性樹脂A-1	100
		アルカリ可溶性樹脂A-2	-
		アルカリ可溶性樹脂A-3	-
		アルカリ可溶性樹脂A-4	-
		アルカリ可溶性樹脂A-5	-
	感光剤(B)	感光剤B-1	15
	熱架橋剤(C)	熱架橋剤C-1	5
		熱架橋剤C-2	5
	シランカップリング剤 (D)	シランカップリング剤D-1	4
		シランカップリング剤D-2	1
		シランカップリング剤D-3	1
	溶解促進剤(E)	溶解促進剤E-1	5
		溶解促進剤E-2	5
	界面活性剤(F)	界面活性剤F-1	0.01
		界面活性剤F-2	-
溶剤(G)	溶剤G-1	160	
	溶剤G-2	-	
	溶剤G-3	-	
感光性樹脂組成物の硬化温度[℃]			230
液滴の表面張力[mN/m]			36
硬化物のガラス転移温度(T _g)[℃]			250
硬化物の引張伸び率[%]			60
硬化物の引張弾性率[GPa]			3.5
感光性樹脂組成物の封止材に対する塗布性			○
感光性樹脂組成物の硬化物と封止材との密着性			90
半導体装置の信頼性			×

[0172] 上記表 1 表 2 より、各実施例の半導体装置は、比較例 2 の半導体装置と比べて、感光性樹脂組成物の封止材に対する塗布性、感光性樹脂組成物の硬化物と封止材との密着性、及び、半導体装置の信頼性に優れることが確認された。

[0173] この出願は、2016年9月8日に出願された日本出願特願2016-175593号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] 表面に接続端子を有した複数の半導体チップが、封止材の内部に埋め込まれた構造体を準備する工程と、
- 前記構造体における前記半導体チップに設けられた接続端子が配されている側の面上領域に第1の絶縁性樹脂膜を形成する工程と、
- 前記第1の絶縁性樹脂膜および前記構造体に、前記接続端子の一部を露出させる第1の開口部を形成する工程と、
- 露出した前記接続端子と、前記第1の絶縁性樹脂膜の少なくとも一部とを覆うように導電膜を形成する工程と、
- 前記導電膜の表面に第2の絶縁性樹脂膜を形成する工程と、
- 前記第2の絶縁性樹脂膜における前記半導体チップ上に形成された領域の外部に、前記導電膜の一部を露出させる第2の開口部を形成する工程と、
- を含み、
- 前記第1の絶縁性樹脂膜を構成する樹脂材料が、アルカリ可溶性樹脂を含む感光性樹脂組成物であって、
- 懸滴法により測定した前記感光性樹脂組成物からなる液滴の表面張力が、 20 mN/m 以上 45 mN/m 以下である、半導体装置の製造方法。
- [請求項2] 前記アルカリ可溶性樹脂が、フェノール樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、環状オレフィン系樹脂、およびこれらの共重合体からなる群より選択される1種または2種以上を含む、請求項1に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項3] 前記アルカリ可溶性樹脂が、前記ポリイミド前駆体、または、前記ポリベンゾオキサゾール前駆体を含み、
- 前記ポリイミド前駆体及び前記ポリベンゾオキサゾール前駆体は、その構造単位中に芳香族環を含む、請求項2に記載の半導体装置の製

造方法。

- [請求項4] 前記感光性樹脂組成物を、230℃、90分の条件で熱処理することにより得られた10mm×60mm×10μm厚の硬化物を試験片として用い、23℃、延伸速度5mm/分の条件でJIS K7161に準拠した方法により引張試験を行った際における、前記試験片の引張伸び率が20%以上200%以下である、請求項1乃至3のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項5] 前記感光性樹脂組成物を、230℃、90分の条件で熱処理することにより得られた硬化物のガラス転移温度が180℃以上である、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項6] 前記第2の絶縁樹脂膜を構成する樹脂材料が、前記感光性樹脂組成物である、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項7] 前記第1の絶縁性樹脂膜を形成する工程の前に、前記封止材の表面に対してプラズマ処理を施す工程をさらに含む、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項8] 前記封止材が、エポキシ樹脂と、無機充填材と、硬化剤とを含むエポキシ樹脂組成物の硬化物である、請求項1乃至7のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項9] 前記感光性樹脂組成物は、感光剤をさらに含み、
前記感光剤は、光活性化化合物である、請求項1乃至8のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項10] 前記感光性樹脂組成物は、架橋剤をさらに含み、
前記架橋剤は、エポキシ化合物、アルコキシメチル化合物、メチロール化合物、及び、オキセタン化合物から選択される1種又は2種以上である、請求項1乃至9のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項11] 前記架橋剤は、構造の異なる2種以上を含む、請求項10に記載の

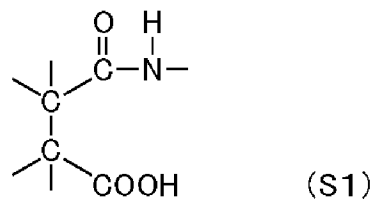
半導体装置の製造方法。

[請求項12]

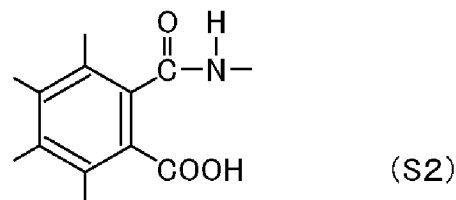
前記感光性樹脂組成物は、シランカップリング剤をさらに含み、

前記シランカップリング剤は、下記式（S 1）または下記式（S 2）で示される構造単位を含む、請求項 1 乃至 1 1 のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

[化1]



[化2]



[請求項13]

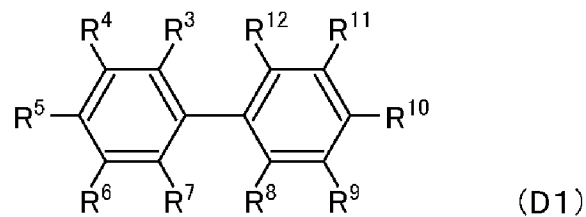
前記シランカップリング剤は、構造の異なる 2 種以上を含む、請求項 1 2 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項14]

前記感光性樹脂組成物は、溶解促進剤を更に含み、

前記溶解促進剤は、下記一般式（D 1）または下記一般式（D 2）で表されるものを含む、請求項 1 から 1 3 のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

[化3]



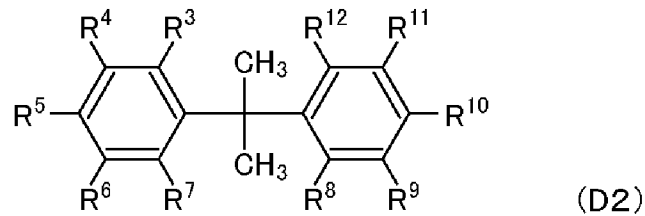
（上記一般式（D 1）中、

R^3 から R^{12} は、それぞれ独立して、水素、ヒドロキシル基、また

は、炭素数 1 以上 10 以下の有機基であり、

R^3 から R^7 のうち少なくとも 1 つ、及び、 R^8 から R^{12} のうち少なくとも 1 つは、ヒドロキシル基を含む。）

[化4]



(上記一般式 (D 2) 中、

R^3 から R^{12} は、それぞれ独立して、水素、ヒドロキシル基、または、炭素数 1 以上 10 以下の有機基であり、

R^3 から R^7 のうち少なくとも 1 つ、及び、 R^8 から R^{12} のうち少なくとも 1 つは、ヒドロキシル基を含む。）

[請求項15]

前記感光性樹脂組成物は、界面活性剤を更に含み、

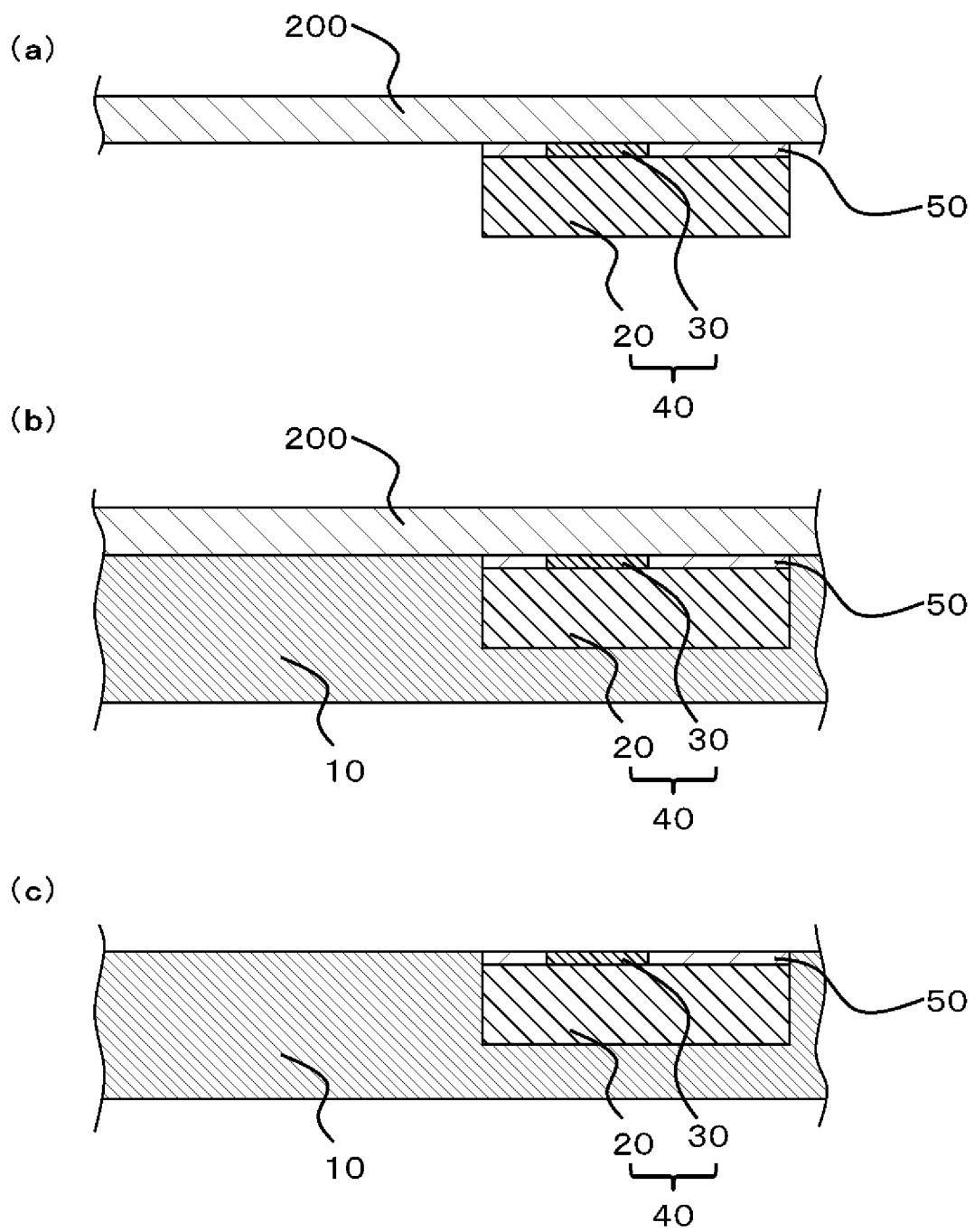
前記界面活性剤は、フッ素系界面活性剤を含む、請求項 1 乃至 14 のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項16]

前記感光性樹脂組成物は、溶剤を更に含み、

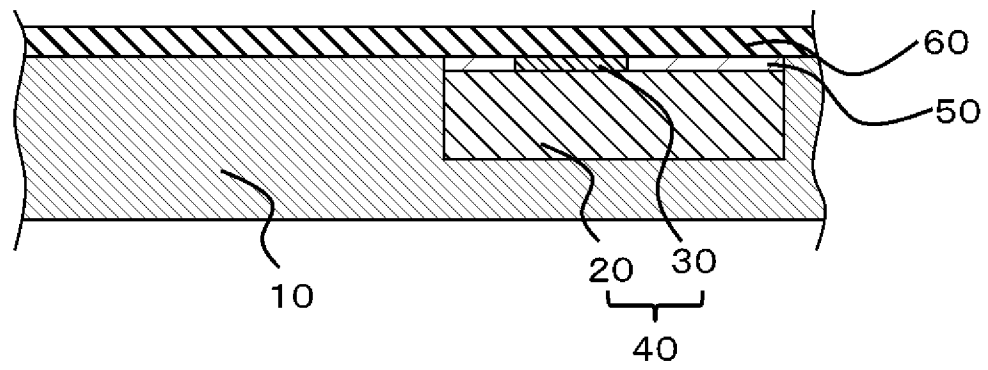
前記溶剤は、エステル結合を備える、請求項 1 乃至 15 のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

[図1]

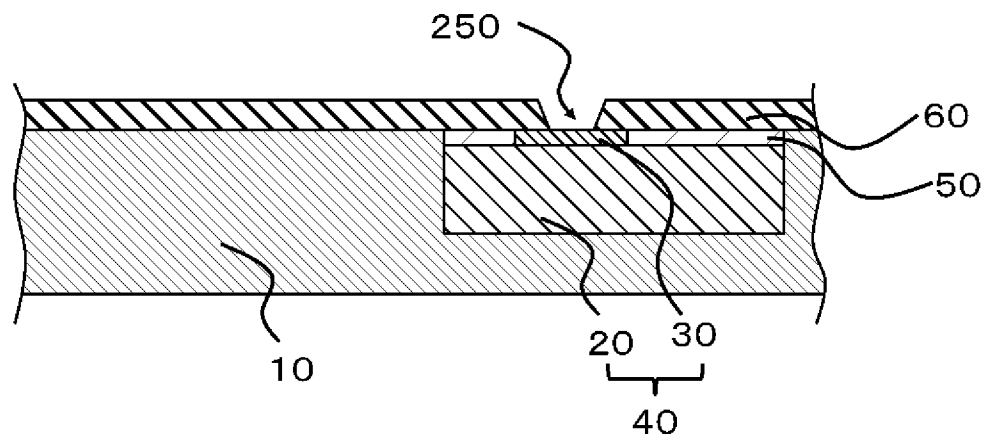


[図2]

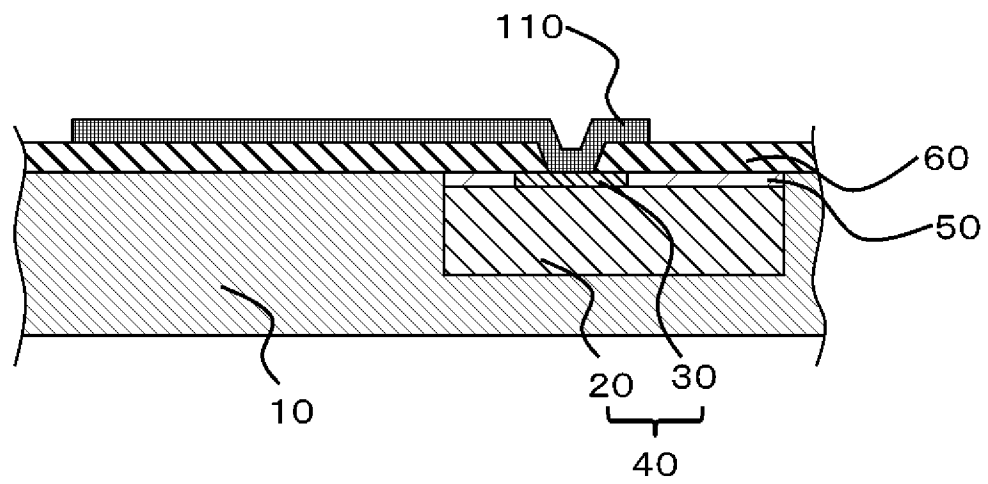
(a)



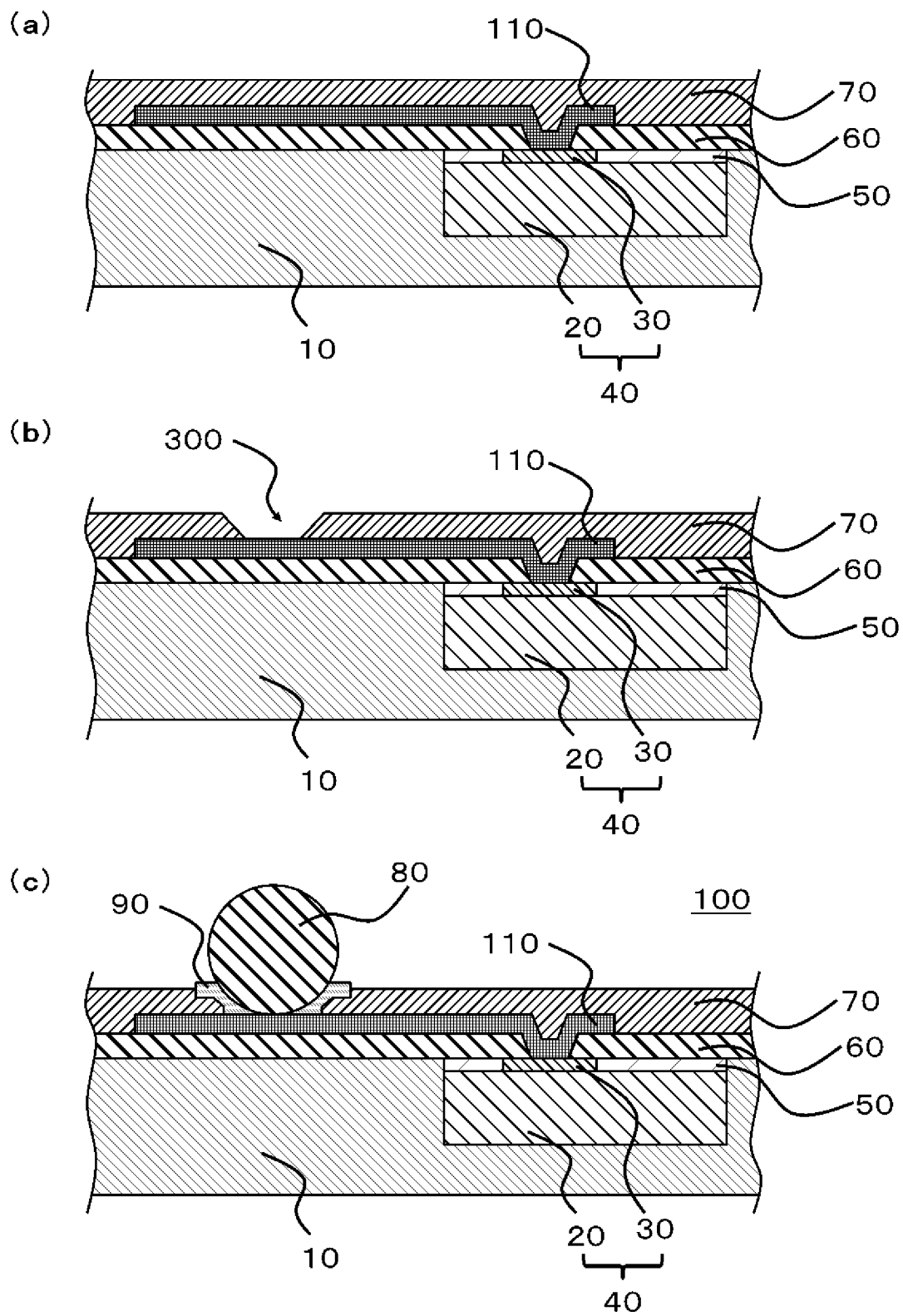
(b)



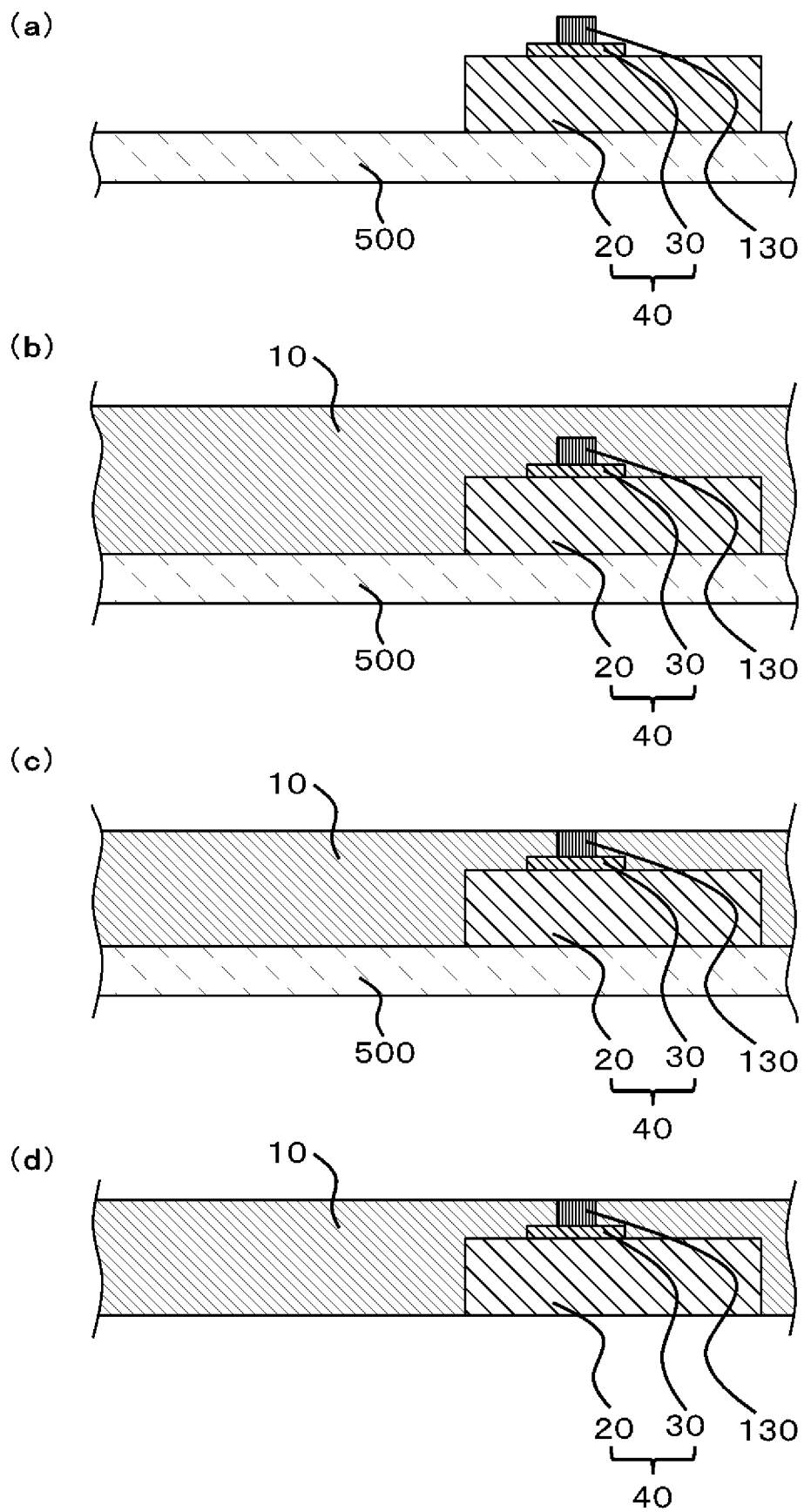
(c)



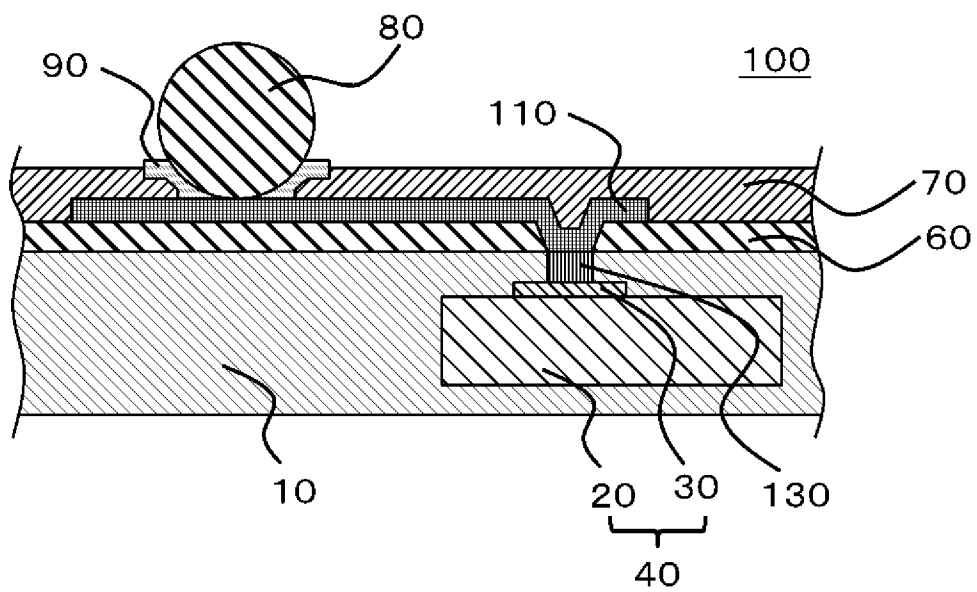
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/031795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L23/12(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, H01L21/56(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L23/12, G03F7/023, H01L21/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-173253 A (Tera Probe, Inc.), 01 October 2015 (01.10.2015), paragraphs [0105] to [0123]; fig. 12 & US 2015/0235845 A1 paragraphs [0114] to [0132]; fig. 11	1-16
Y	JP 2009-283931 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 December 2009 (03.12.2009), paragraphs [0008] to [0009], [0023] to [0027], [0038]; fig. 1 (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
24 October 2017 (24.10.17)

Date of mailing of the international search report
07 November 2017 (07.11.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/031795

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/069091 A1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 08 May 2014 (08.05.2014), paragraphs [0022] to [0035], [0068], [0071], [0073], [0075], [0097] to [0101], [0130] to [0133]; fig. 2 & TW 201426167 A	2-5, 7, 9-16
Y	JP 2015-53469 A (Nitto Denko Corp.), 19 March 2015 (19.03.2015), paragraphs [0075], [0112] to [0119]; fig. 3A to 3D & TW 201513196 A	7, 12-15
Y	JP 2016-23226 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 08 February 2016 (08.02.2016), abstract; paragraphs [0143], [0154] to [0155] (Family: none)	12-15
Y	JP 2008-506010 A (Promerus L.L.C.), 28 February 2008 (28.02.2008), paragraph [0062] & US 2006/0008734 A1 paragraph [0067] & US 2009/0215976 A1 & WO 2006/017035 A1 & EP 1778759 A1 & DE 602005011017 D & KR 10-2007-0056062 A & AT 414118 T & HK 1101405 A & KR 10-0971299 B1 & TW 200613897 A	14-15
Y	JP 2015-64576 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 09 April 2015 (09.04.2015), paragraphs [0010] to [0014], [0071]; fig. 1 (Family: none)	15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L23/12(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, H01L21/56(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L23/12, G03F7/023, H01L21/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

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 2015-173253 A（株式会社テラプローブ）2015.10.01, 段落[0105]-[0123]、図12 & US 2015/0235845 A1、段落[0114]-[0132]、図11	1-16
Y	JP 2009-283931 A（日立化成工業株式会社）2009.12.03, 段落[0008]-[0009], [0023]-[0027], [0038]、図1（ファミリーなし）	1-16

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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

24.10.2017

国際調査報告の発送日

07.11.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

豊島 洋介

5D

9850

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2014/069091 A1 (住友ベークライト株式会社) 2014. 05. 08, 段落[0022]-[0035], [0068], [0071], [0073], [0075], [0097]-[0101], [0130]-[0133]、図 2 & TW 201426167 A	2-5, 7, 9-16
Y	JP 2015-53469 A (日東電工株式会社) 2015. 03. 19, 段落[0075], [0112]-[0119]、図 3A-3D & TW 201513196 A	7, 12-15
Y	JP 2016-23226 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2016. 02. 08, [要約], 段落[0143], [0154]-[0155] (ファミリーなし)	12-15
Y	JP 2008-506010 A (プロメラス, エルエルシー) 2008. 02. 28, 段落[0062] & US 2006/0008734 A1、段落[0067] & US 2009/0215976 A1 & WO 2006/017035 A1 & EP 1778759 A1 & DE 602005011017 D & KR 10-2007-0056062 A & AT 414118 T & HK 1101405 A & KR 10-0971299 B1 & TW 200613897 A	14-15
Y	JP 2015-64576 A (住友ベークライト株式会社) 2015. 04. 09, 段落[0010]-[0014], [0071]、図 1 (ファミリーなし)	15