



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：200912527

(43)公開日：中華民國98(2009)年3月16日

(21)申請案號：097119322

(22)申請日：中華民國97(2008)年5月26日

(51)Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)**

G03F7/027 (2006.01)

(30)優先權主張：2007/05/25 日本
2007/06/04 日本

2007-139098
2007-148177

(71)申請人：住友電木股份有限公司 SUMITOMO BAKELITE COMPANY LIMITED
日本

(72)發明人：高橋豐誠 TAKAHASHI, TOYOSEI；高山梨惠 TAKAYAMA, RIE

(72)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6項 圖式數：3 共34頁

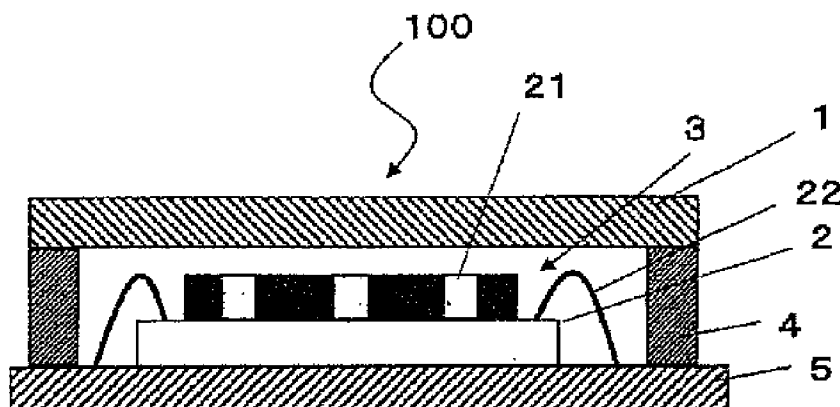
(54)名稱

樹脂組成物、樹脂間隔件用薄膜及半導體裝置

RESIN COMPOSITION, FILM FOR RESIN SPACER, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)摘要

本發明之樹脂組成物係做為用以形成在基板與半導體元件間之空隙部之樹脂間隔件所使用之樹脂組成物，其中，前述樹脂組成物係含有鹼溶性樹脂、光聚合性樹脂、光聚合起始劑與粒子狀之填充材，前述填充材之平均粒徑為0.05至0.35 μm 以下，前述填充材之含量為1至40重量%。此外，本發明之樹脂間隔件用薄膜係由上述之樹脂組成物所構成。



- 1：基板
- 2：半導體元件
- 3：空隙部
- 4：樹脂間隔件
- 5：中介層
- 21：受光部
- 22：接合緣
- 100：半導體裝置



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：200912527

(43)公開日：中華民國98(2009)年3月16日

(21)申請案號：097119322

(22)申請日：中華民國97(2008)年5月26日

(51)Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)**

G03F7/027 (2006.01)

(30)優先權主張：2007/05/25 日本
2007/06/04 日本

2007-139098
2007-148177

(71)申請人：住友電木股份有限公司 SUMITOMO BAKELITE COMPANY LIMITED
日本

(72)發明人：高橋豐誠 TAKAHASHI, TOYOSEI；高山梨惠 TAKAYAMA, RIE

(72)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6項 圖式數：3 共34頁

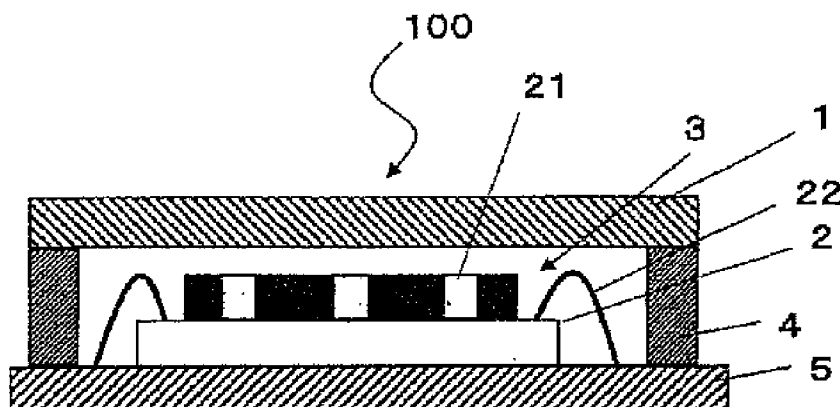
(54)名稱

樹脂組成物、樹脂間隔件用薄膜及半導體裝置

RESIN COMPOSITION, FILM FOR RESIN SPACER, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)摘要

本發明之樹脂組成物係做為用以形成在基板與半導體元件間之空隙部之樹脂間隔件所使用之樹脂組成物，其中，前述樹脂組成物係含有鹼溶性樹脂、光聚合性樹脂、光聚合起始劑與粒子狀之填充材，前述填充材之平均粒徑為0.05至0.35 μm 以下，前述填充材之含量為1至40重量%。此外，本發明之樹脂間隔件用薄膜係由上述之樹脂組成物所構成。



1：基板

2：半導體元件

3：空隙部

4：樹脂間隔件

5：中介層

21：受光部

22：接合緣

100：半導體裝置

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關樹脂組成物、樹脂間隔件用薄膜及半導體裝置。

【先前技術】

近年來，於半導體晶片等上黏接感光性薄膜，並經由曝光、顯影而形成圖案後，需要能與玻璃等透明基板壓合之感光性薄膜(例如：參照專利文獻 1：日本特開 2006-323089 號公報)。使用如此之感光性薄膜後，圖案化後之感光性薄膜即具有在半導體晶片與透明基板之間之間隔件(spacer)之作用。

目前對於此間隔件用之樹脂組成物，除了要求能依光微影(photolithography)法進行圖案化以外，另可保持間隔件之形狀之特性。

此外，如上述為了經過曝光、顯影之步驟，也要求間隔件用樹脂組成物具有優良之顯影性。

【發明內容】

本發明之目的在於提供：樹脂間隔件之形狀保持機能優良，且顯影性也優良之樹脂組成物、及使用該樹脂組成物之樹脂間隔件用薄膜。

此外，本發明之目的在於提供：半導體元件與基板之間隔著由上述樹脂組成物之硬化物所構成之樹脂間隔件而接合之半導體裝置。

為了達成上述目的，記載於下述[1]至[6]之本發明係：

[1] 一種樹脂組成物，其係做為用以形成在基板與半導體元件間之空隙部之樹脂間隔件所使用之樹脂組成物，其中，

前述樹脂組成物係含有鹼溶性樹脂、光聚合性樹脂與粒子狀之填充材，

前述填充材之平均粒徑為 0.05 至 $0.35\ \mu\text{m}$ ，

前述填充材之含量為 1 至 40 重量%。

[2] 如上述[1]之樹脂組成物，其中，前述填充材係含有氧化矽者。

[3] 如上述[1]之樹脂組成物，其中，前述樹脂組成物係進一步含有與前述鹼溶性樹脂不同之熱硬化性樹脂者。

[4] 一種樹脂間隔件用薄膜，係由上述[1]之樹脂組成物所構成者。

[5] 如上述[4]之樹脂間隔件用薄膜，其中，在以下述條件(1)至(3)測定後，前述樹脂間隔件用薄膜之彈性率在 500Pa 以上：

(1) 樹脂間隔件用薄膜之厚度： $100\ \mu\text{m}$

(2) 以 $700(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 照射紫外線後之樹脂間隔件用薄膜

(3) 測定溫度： 130°C 。

[6] 一種半導體裝置，係基板與半導體元件之間隔著由申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物之硬化物所構成之樹脂間隔件而接合。

【實施方式】

以下，詳細說明關於本發明之樹脂組成物、樹脂間隔件用薄膜及半導體裝置。

本發明之樹脂組成物係做為用以形成基板與半導體元件間之空隙部之樹脂間隔件所使用之樹脂組成物，其中，前述樹脂組成物係含有鹼溶性樹脂、光聚合性樹脂、光聚合起始劑與粒子狀之填充材，前述填充材之平均粒徑為 0.05 至 $0.35\mu\text{m}$ 以下，前述填充材之含量為 1 至 40 重量 %。

此外，本發明之樹脂間隔件用薄膜係由上述之樹脂組成物所構成者。

此外，本發明之半導體裝置，係基板與半導體元件之間隔著由申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之樹脂組成物之硬化物所構成之樹脂間隔件而接合者。

首先，說明關於樹脂組成物及樹脂間隔件用薄膜。

本發明之樹脂組成物如第 1 圖所示，係用以作為半導體裝置 100 之基板 1 與半導體元件 2 之間形成空隙部 3 用之樹脂間隔件 4 所使用者。

如此之樹脂組成物係含有鹼溶性樹脂、光聚合性樹脂與粒子狀之填充材，前述填充材之平均粒徑為 0.05 至 $0.35\mu\text{m}$ 以下，前述填充材之含量為 1 至 40 重量 % 者。藉此，樹脂間隔件 4 之形狀保持性優良，且顯影性(特別是減少顯影處理後之殘渣)優良。

前述樹脂組成物含有鹼溶性樹脂。藉此，可鹼顯影。前述鹼溶性樹脂可舉例如：甲酚型、酚型、雙酚 A 型、雙

酚 F 型、兒茶酚型、間苯二酚型、五倍子酚型等酚醛樹脂；
 酚芳烷基樹脂；羥苯乙烯樹脂；甲基丙烯酸樹脂、甲基丙
 烯酸酯樹脂等丙烯酸系樹脂；含有羥基、羧基等之環狀烯
 烴系樹脂；聚醯胺系樹脂(具體而言係，具有聚苯并噁唑
 (polybenzoxazole)構造及聚醯亞胺構造之至少一者，且在
 主鏈或側鏈上具有羥基、羧基、醚基或酯基之樹脂；具有
 聚苯并噁唑前驅物構造之樹脂；具有聚醯亞胺前驅物構造
 之樹脂；具有聚醯胺酸酯構造之樹脂等)等。

此外，前述鹼溶性樹脂較佳可舉例如：具有鹼溶性基
 及雙鍵之樹脂。

具有前述鹼溶性基及雙鍵之樹脂可舉例如：可藉由光
 及熱兩者硬化之硬化性樹脂。

前述鹼溶性基可舉例如：羥基、羧基等。此鹼溶性基
 也可有助於熱硬化反應。

如此之樹脂可舉例如：具有丙烯醯基、甲基丙烯醯基、
 乙烯基等光反應基之熱硬化性樹脂；或具有酚性羥基、醇
 性羥基、羧基、酸酐基等熱反應基之光硬化性樹脂等。再
 者，光硬化性樹脂也可進一步具有環氧基、胺基、異氰酸
 基等熱反應基。具體而言可舉例如：(甲基)丙烯酸改性酚
 樹脂、含(甲基)丙烯醯基之丙烯酸聚合物、含羧基之(環氧
 基)丙烯酸酯等。此外，也可為如含羧基之丙烯酸樹脂之熱
 塑性樹脂。

上述樹脂之中尤以(甲基)丙烯酸改性酚樹脂為佳。因
 使用含有鹼溶性基之樹脂，而在顯影處理時去除雙鍵部分

未反應之樹脂時，能應用對於環境造成之負擔更少之鹼水溶液，取代通常做為顯影液使用之有機溶劑，並且因雙鍵部分有助於硬化反應所以能維持樹脂組成物之耐熱性。

在此，當使用具有光反應基之熱硬化性樹脂時，前述光反應基之改性率(取代率)不特別限定，以具有前述鹼溶性基及雙鍵之樹脂之反應基全體之 20 至 80% 為佳、以 30 至 70% 特佳。令光反應基之改性量在上述範圍，即可提供解析度特別優良之樹脂組成物。

另一方面，當使用具有熱反應基之光硬化性樹脂時，前述熱反應基之改性率(取代率)不特別限定，以具有前述鹼溶性基及雙鍵之樹脂之反應基全體之 20 至 80% 為佳、以 30 至 70% 特佳。令熱反應基之改性量在上述範圍，即可提供解析度特別優良之樹脂組成物。

前述鹼溶性基及雙鍵之樹脂之重量平均分子量不特別限定，以在 30000 以下為佳、以 5000 至 150000 特佳。若重量平均分子量在前述範圍內，則樹脂間隔件用薄膜之製膜性特別優良。

在此，重量平均分子量可使用例如 G.P.C. (gel permeation chromatography，凝膠滲透層析法)進行評估，能預先藉由使用聚苯乙烯標準物質所畫成之校正曲線計算重量平均分子量。再者，使用四氫呋喃(THF)做為測定溶劑，在 40°C 之溫度條件下進行測定。

在此，鹼溶性樹脂之含量不特別限定，以前述樹脂組成物全體之 15 至 50 重量% 為佳、以 20 至 40 重量% 特佳。

特別是，在樹脂組成物之樹脂成分(除了填充材以外之所有成分)之中可為 10 至 80 重量%，且以 15 至 70 重量% 為佳。若鹼溶性樹脂之含量未達前述下限值，則光硬化性樹脂及熱硬化性樹脂之相溶性提高效果會有減低的情況，若超過前述上限值，則顯影性或藉由光微影技術所得之接著層之圖案化之解析度會降低。令鹼溶性樹脂之含量或樹脂組成物中之液狀成分量在上述範圍，則具有在依光微影法將樹脂圖案化後即熱壓合之機能。

前述樹脂組成物含有光聚合性樹脂。藉此，可與前述之鹼溶性樹脂一同更加提高圖案化性。

前述光聚合性樹脂可舉例如：在一分子中具有不飽和聚酯、丙烯鹽基或甲基丙烯鹽基至少 1 個以上之丙烯酸系單體或寡聚物等丙烯酸系化合物；苯乙烯等乙烯系化合物等，此等可單獨使用，此外，也可混合 2 種以上使用。

在上述光聚合性樹脂之中尤以以丙烯酸系化合物做為主成分之紫外線硬化性樹脂為佳。丙烯酸系化合物在照光時硬化速度快，因此，能以較少之曝光量將樹脂圖案化。

前述丙烯酸系化合物可舉例如：丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之單體等，具體而言可舉例如：二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸 1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯、二丙烯酸甘油酯、二甲基丙烯酸甘油酯、二丙烯酸 1,10-癸二醇酯、二甲基丙烯酸 1,10-癸二醇酯等 2 官能丙烯酸酯；三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三丙烯酸季戊四醇酯、三甲基

丙烯酸季戊四醇酯、六丙烯酸二季戊四醇酯、六甲基丙烯酸二季戊四醇酯等多官能丙烯酸酯等。

在上述之化合物之中尤以(甲基)丙烯酸酯為佳、以酯部位之碳數為 1 至 15 之丙烯酸酯或甲基丙烯酸烷酯特佳。藉此，能提高反應性，且感度因此提高。

此外，雖不特別限定，但前述光聚合性樹脂以在常溫為液狀為佳。藉此，能提高藉由紫外線硬化之反應性。此外，能使與其他調配成分(例如：鹼溶性樹脂)之混合作業變容易。常溫為液狀之光聚合性樹脂可舉例如：以前述丙烯酸化合物為主成分之紫外線硬化性樹脂等。

前述光聚合性樹脂之重量平均分子量不特別限定，以在 5000 以下為佳、以 150 至 3000 特佳。若重量平均分子量在前述範圍內，則樹脂間隔件用薄膜之感度特別優良。並且，樹脂間隔件用薄膜之解析度也優良。

在此，重量平均分子量可使用例如 G.P.C. 進行評估，能預先藉由使用聚苯乙烯標準物質所畫成校正曲線計算重量平均分子量。再者，使用四氫呋喃(THF)做為測定溶劑，在 40℃ 之溫度條件下進行測定。

在此，光聚合性樹脂之含量不特別限定，以前述樹脂組成物全體之 5 至 60 重量% 為佳、以 8 至 30 重量% 特佳。特別是，在樹脂組成物之樹脂成分(除了填充材以外之所有成分)之中可在 9 重量% 以上，且以在 13 重量% 以上為佳。

若前述光聚合性樹脂之含量超過前述上限值，則有時會損害樹脂組成物之耐熱性。此外，若前述光聚合性樹脂

之含量未達前述下限值，則有時會損害可撓性，此外有產生無法藉由照光(例如紫外線)充分進行樹脂之圖案化之情形之虞。因此，令前述光聚合性樹脂之含量在上述範圍，而可不損害雙方之平衡，例如耐熱性、可撓性之平衡，即可提供特別是在應用於接著薄膜時對於保護膜等之剝離性良好之樹脂組成物。

前述樹脂組成物係含有粒子狀之填充材，前述填充材之平均粒徑為 0.05 至 $0.35\mu\text{m}$ ，且前述填充材之含量為 1 至 40 重量%。藉此，能減少顯影處理後之殘渣，且樹脂間隔件之形狀保持性也優良，而顯影性與形狀保持性之平衡會變的特別優良。

如此之粒子狀之填充材可舉例如：酚樹脂、丙烯酸樹脂、聚醯胺、聚砜(polysulfone)、聚苯乙烯、氟樹脂等微粒子等有機填充材；如後述之無機填充材。此等之中尤以無機填充材為佳。藉此，能使耐熱性、尺寸安定性、耐濕性等提高。此外，在做為接著薄膜使用時能使對於保護膜之剝離性提高。

如此之無機填充材可舉例如：滑石、煅燒黏土、未煅燒黏土、雲母、玻璃等矽酸鹽；氧化鈦、氧化鋁、熔融氧化矽(熔融球狀氧化矽、熔融破碎氧化矽)、結晶氧化矽等氧化矽粉末等氧化物；碳酸鈣、碳酸鎂、水滑石(hydrotalcite)等碳酸鹽；氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鈣等氫氧化物；硫酸鋇、硫酸鈣、亞硫酸鈣等硫酸鹽或亞硫酸鹽；硼酸鋅、偏硼酸鋇、硼酸鋁、硼酸鈣、硼酸鈉等

硼酸鹽；氮化鋁、氮化硼、氮化矽等氮化物等。此等無機填充材可單獨或混合使用。此等之中尤以熔融氧化矽、結晶氧化矽等氧化矽粉末為佳、以球狀熔融氧化矽特佳。

此粒子狀之填充材之平均粒徑係 0.05 至 $0.35\ \mu\text{m}$ 。藉此，減少顯影處理後之殘渣之效果優良。若填充材之平均粒徑超過前述上限值，則有時減少顯影處理後之殘渣之效果會降低，若平均粒徑未達前述下限值，則有時作業性會降低。

前述粒子狀之填充材之平均粒徑，具體上以 0.1 至 $0.3\ \mu\text{m}$ 較佳、以 0.1 至 $0.25\ \mu\text{m}$ 特佳。藉此，除了可減少殘渣以外，另可提高在做為間隔件用薄膜時之可辨識性(可肉眼確認性)。

在此，填充材之平均粒徑係使用雷射繞射式粒度分布測定裝置(SALD-7000)，並使填充材分散於水中，而進行測定。在測定時係在實施 1 分鐘超音波處理後開始測定。

此外，此粒子狀之填充材之含量係前述樹脂組成物全體之 1 至 40 重量%。藉此，保持基板與半導體元件間之空隙之形狀保持性優良。若前述含量超過前述上限值，則有時減少顯影處理後之殘渣之效果會降低，若未達前述下限值，則有時形狀保持性會降低。

前述粒子狀之填充材之含量更具體而言以前述樹脂組成物全體之 3 至 38 重量% 為佳、以 5 至 35 重量% 特佳。

前述樹脂組成物雖不特別限定，但除了上述之鹼溶性樹脂、光聚合性樹脂及粒子狀之填充材以外，以另含有熱

硬化性樹脂、硬化劑(感光劑)、紫外線吸收劑、均染劑(leveling agent)等為佳。

前述熱硬化性樹脂(與前述鹼溶性樹脂之樹脂構造不同之熱硬化性樹脂)可賦予例如提高樹脂間隔件用薄膜之耐熱性之機能。

前述熱硬化性樹脂可舉例如：酚酚醛樹脂、甲酚酚醛樹脂、雙酚 A 型酚醛樹脂等酚醛型酚樹脂；甲階酚醛酚(resol phenol)樹脂等酚樹脂；雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂等雙酚型環氧樹脂；酚醛環氧樹脂、甲酚酚醛環氧樹脂等酚醛型環氧樹脂；聯苯型環氧樹脂、二苯乙烯型環氧樹脂、三酚甲烷型環氧樹脂、烷基改性三酚甲烷型環氧樹脂、含三吡核之環氧樹脂、二環戊二烯改性酚型環氧樹脂等環氧樹脂；脲(尿素)樹脂、三聚氰胺樹脂等具有三吡環之樹脂；不飽和聚酯樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂、聚胺酯樹脂、酞酸二烯丙酯樹脂、矽氧樹脂、具有苯并噁吡(benzoxazine)環之樹脂、氰酸酯樹脂等，此等可單獨或混合使用。此等之中尤以環氧樹脂特佳。藉此，可提高耐熱性及密著性。

此外，前述環氧樹脂以使用矽氧改性環氧樹脂更佳，其中，以併用在室溫為固態之環氧樹脂(特別是雙酚型環氧樹脂)、與在室溫為液狀之環氧樹脂(特別是在室溫為液狀之矽氧改性環氧樹脂)尤佳。藉此，能一面維持耐熱性，一面製造可撓性與解析度兩者皆優良之樹脂組成物。

前述熱硬化性樹脂之含量不特別限定，以前述樹脂組

成物全體之 10 至 40 重量% 為佳、以 15 至 35 重量% 特佳。若含量未達前述下限值，則有時提高耐熱性之效果會降低，若超過前述上限值，則有時提高樹脂組成物之韌性之效果會降低。

前述硬化劑(感光劑)可經由光聚合而賦予能將樹脂間隔件用薄膜有效地圖案化之機能。

前述硬化劑(感光劑)只要為使前述鹼溶性樹脂及光聚合性樹脂硬化者則不特別限定。

如此之硬化劑(感光劑)可舉例如：二苯基酮、乙醯苯、安息香、安息香異丁基醚、安息香安息香酸甲酯、安息香安息香酸、安息香甲基醚、苯甲基苯硫醚、苯偶醯(benzil)、二苯偶醯、聯乙醯(diacetyl)等。

此硬化劑(感光劑)之含量不特別限定，以前述樹脂組成物全體之 0.5 至 5 重量% 為佳、以 0.8 至 2.5 重量% 特佳。若硬化劑(感光劑)之含量未達前述下限值，則有時開始光聚合之效果會降低，若超過前述上限值，則反應性會變的過高，而有時在使用前之樹脂組成物之保存性和上述圖案化後之解析度會降低。因此，令硬化劑(感光劑)在上述範圍，即可提供兩者之平衡優良之樹脂組成物。

將如此之樹脂組成物在適當之有機溶劑(例如：N-甲基-2-吡咯啉酮、苯甲醚、甲乙酮、甲苯、醋酸乙酯等)中混合，並在例如支撐薄膜等上塗布、乾燥後，可得到樹脂間隔件用薄膜。

前述樹脂間隔件用薄膜之厚度約與所要求之樹脂間隔

件之厚度相同，雖不特別限定，但以 20 至 150 μm 為佳、以 30 至 80 μm 特佳。因令厚度在前述範圍內，當將樹脂間隔件應用於具有受光部之半導體裝置時，能拉開受光部與基板之距離。藉此，由於能轉移焦點，故能降低灰塵等附著於基板上時之影響。

此外，如此之樹脂間隔件用薄膜以滿足下述要件為佳。換言之，即以下述條件(1)至(3)測定後之前述樹脂間隔件用薄膜之彈性率在 500Pa 以上為佳、以 1000Pa 以上更佳、以 5000Pa 以上最佳。若前述彈性率在前述下限值以上，則樹脂間隔件之形狀保持性特優。前述彈性率之上限不特別限定，以在 200000Pa 以下為佳、以在 150000Pa 以下特佳。若彈性率之上限超過前述範圍，則無法充分緩和應力，而有時可靠性會降低：

- (1) 樹脂間隔件用薄膜之厚度：100 μm
- (2) 以 700(mJ/cm^2)照射紫外線後之樹脂間隔件用薄膜
- (3) 測定溫度：130 $^{\circ}\text{C}$ 。

在此，前述彈性率可藉由例如動態黏彈性測定裝置 Rheo Stress RS150(HAAKE 公司製)進行評估。具體而言，於 250mm $\times$ 200mm 大小之聚酯薄膜上形成膜厚 50 μm 之樹脂層(由前述樹脂組成物所構成之樹脂層)後，準備 3 片切成 30mm $\times$ 30mm 大小之樣品。在前述各樣品上，使用水銀燈照光，使樹脂層光硬化。令曝光量在波長 365nm 之光為 700mJ/ cm^2 。其次，從聚酯薄膜將樹脂層剝離，並將 3 片重疊後設置於上述之動態黏彈性測定裝置。在此，令設置樣品之

錐板(cone-plate)間之間隙為 $100\ \mu\text{m}$ (將上述樹脂層 3 片重疊，並擠壓板間成 $100\ \mu\text{m}$)。測定條件係以頻率 1Hz、升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ ，且令溫度範圍為室溫至 250°C 。

在此，前述彈性率以評估壓合基板之溫度下之彈性率為佳，一般在 80 至 180°C 之溫度範圍。其中發現，若在前述溫度範圍之平均值 130°C 下測出之彈性率在前述範圍內，則樹脂間隔件之形狀保持性優良。

此外，令樹脂間隔件用薄膜之厚度為 $100\ \mu\text{m}$ 之理由係因，雖原本宜為以與所使用之樹脂間隔件之厚度相同厚度進行評估者，但當樹脂間隔件之厚度薄時，由於有時彈性率之結果之安定性會不足，故將厚度統一成 $100\ \mu\text{m}$ 再評估彈性率。

再者，以實際之樹脂間隔件(樹脂間隔件用薄膜)之厚度所得之彈性率、與令厚度為上述之 $100\ \mu\text{m}$ 之樹脂間隔件用薄膜之彈性率實際上相同。

此外，以 $700(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 照射紫外光之理由係因使樹脂間隔件用薄膜充分光硬化之故。再者，當樹脂間隔件用薄膜之厚度改變時，宜調整曝光量。

其次，根據較佳之實施形態說明關於半導體裝置。

將上述之樹脂間隔件用薄膜 4' 接合於裝載有具受光部 21 之半導體裝置 2 之中介層(interposer)5 之一面側(第 2 圖 a 之上側面)上。

接著，為了於裝載半導體元件 2 之部分形成空隙部 3，即在樹脂間隔件 4 之部分以外設置遮罩 6，再照射紫外線

7(第 2 圖 b)。藉此，經照射紫外線 7 之部分(樹脂間隔件 4 之部分)進行光硬化。

接著，進行顯影處理而去除未照射紫外線 7 之部分。藉此而形成樹脂間隔件 4(空隙部 3)(第 2 圖 c)。

接著，於空隙部 3 裝載具有受光部 21 之半導體元件 2(第 2 圖 d)。

接著，以接合線 22 連接半導體元件 2 之機能面與中介層 5 之端子(第 2 圖 d)。

接著，在樹脂間隔件 4 之上端部(第 2 圖 d 中之上側)將基板 1 熱壓合，而可得到如第 1 圖所示之半導體裝置 100。在此，熱壓合通常大多在 80 至 180℃之溫度範圍內進行。因此，若 130℃中之樹脂間隔件用薄膜 4' 之彈性率在前述範圍內，則樹脂間隔件 4 之形狀保持性會變的特別優良。

由於本發明之半導體裝置 100 使用有如上述之樹脂間隔件用薄膜 4'，故製造半導體裝置 100 時之圖案化性及顯影性(已抑制殘渣)皆優良，且將基板 1 熱壓合時之形狀保持性也相當優良。換言之，為達成顯影性、與形狀保持性兩者並存者。

此外，由於半導體裝置 100 在上述之樹脂間隔件 4 形成有空隙部 3，故樹脂間隔件 4 之厚度精度優良。此外，由於樹脂間隔件 4 之形狀保持性優良，故半導體裝置 100 之可靠性優良。

此外，也可得到做為其他半導體裝置之實施形態之如

第 3 圖所示之半導體裝置 100。在如第 3 圖所示之半導體裝置 100 中，於半導體元件 2 上之受光部 21 之外圍部配置有與前述同樣之樹脂間隔件 4。在樹脂間隔件 4 之上部(第 3 圖中之上側)熱壓合有基板 1。如此，並非覆蓋半導體元件 2 全體，而是以覆蓋受光部 21 之方式配置基板 1。於半導體元件 2 上之端部(較樹脂間隔件 4 為外側之部位)配置有接合線 22，並與中介層 5 進行電連接。根據第 3 圖所示之半導體裝置 100，即可將半導體裝置更小型化。並且，將受光部 21 以基板 1 覆蓋而成為中空構造，即可降低下個步驟之清淨度之等級。並且，如為第 3 圖所示之半導體裝置 100 即可將樹脂間隔件 4 之厚度薄化，因此也可提高可靠性。

(實施例)

以下，根據實施例及比較例詳細說明本發明，但本發明並非受此等所限定。

(實施例 1)

1. 鹼溶性樹脂之合成(具有鹼溶性基及雙鍵之樹脂(可藉由光及熱兩者硬化之硬化性樹脂：甲基丙烯酸改性雙酚 A 型酚醛樹脂：MPN))

將雙酚 A 型酚醛樹脂(PHENOLITE LF-4871，大日本油墨化學(股)製)之固形分 60% MEK 溶液 500g 投入 2L 燒瓶中，並在其中添加做為觸媒之三丁胺 1.5g、及做為阻聚劑之氫醌 0.15g 後，加熱至 100℃。費時 30 分鐘將甲基丙烯酸環氧丙酯 180.9g 滴入至其中，並在 100℃ 下攪拌 5 小時

使其反應，藉此得到非揮發分 74% 之甲基丙烯酸改性雙酚 A 型酚醛樹脂(甲基丙烯酸改性率 50%)。

2. 樹脂清漆之調製

秤量做為鹼溶性樹脂(可藉由光及熱兩者硬化之硬化性樹脂)之上述合成之甲基丙烯酸改性雙酚 A 型酚醛樹脂(MPN)31.74 重量%、做為光聚合性樹脂之室溫下為液狀之丙烯酸樹脂單體(新中村化學公司製，NK 酯 3G)9.83 重量%、做為熱硬化性樹脂之雙酚 A 型酚醛型環氧樹脂(大日本油墨化學工業公司製，EPICLON N-865)19.84 重量%、矽氧環氧樹脂(Toray Dow Corning Silcone 公司製，BY16-115)3.63 重量%、與做為粒子狀之填充材之氧化矽(日本觸媒公司製，KE-P30，平均粒徑： $0.28\mu\text{m}$ ，最大粒徑： $0.9\mu\text{m}$)33.71 重量%，並且添加甲乙酮(MEK，大伸化學公司製)，而調製成使樹脂成分濃度達 71%。然後，攪拌至雙酚 A 型酚醛型環氧樹脂(N-865)溶解。

其次，使用顆粒磨機(顆粒直徑 $400\mu\text{m}$ ，處理速度 $6\text{g}/\text{s}$ ，5 次)，使氧化矽分散。

然後，進一步添加硬化劑(感光劑)(Ciba Speciality Chemicals 公司製，Irgacure 651)1.25 重量%，以攪拌翼(450rpm)攪拌 1 小時，藉此得到樹脂清漆。

3. 樹脂間隔件用薄膜之製造

將上述之樹脂清漆塗布於聚酯薄膜(厚度 $25\mu\text{m}$)上，並在 80°C 乾燥 15 分，藉此得到樹脂間隔件用薄膜。此樹脂間隔件用薄膜曝光後(曝光量 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$)在 130°C 之彈

性率如下述表 1 所示在 500Pa 以上。再者，彈性率係將 3 片經波長 365nm 之光以 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射的樹脂間隔件用薄膜重疊後，藉由動態黏彈性測定裝置 Rheo Stress RS150 (HAAKE 公司製，測定頻率：1Hz，縫隙間隔： $100\mu\text{m}$ ，測定溫度範圍：室溫至 200°C ，升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$) 測定，求出在 130°C 之彈性率。

4. 半導體裝置之製造

將上述之樹脂間隔件用薄膜積層於半導體晶片上並曝光顯影，而形成樹脂間隔件(空隙部)後， 120°C 下在樹脂間隔件之上端部將玻璃基板熱壓合。其次，切割半導體晶片(單片化)，而得到半導體裝置。

(實施例 2)

除了使用下述之物做為填充材以外，與實施例 1 同樣進行。

氧化矽係使用氧化矽(TOKUYAMA 公司製，NSS-3N，平均粒徑： $0.125\mu\text{m}$ ，最大粒徑： $0.35\mu\text{m}$)。此樹脂間隔件用薄膜曝光後(曝光量 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$)在 130°C 之彈性率如下述表 1 所示，為 500Pa 以上。

(實施例 3)

除了使用下述之物做為填充材以外，與實施例 1 同樣進行。

氧化矽係使用氧化矽(DENKA 公司製，SFP-20M，平均粒徑： $0.33\mu\text{m}$ ，最大粒徑： $0.8\mu\text{m}$)。此樹脂間隔件用薄膜曝光後(曝光量 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$)在 130°C 之彈性率如下述表 1

所示，為 500Pa 以上。

(實施例 4)

除了使用下述之物做為填充材以外，與實施例 1 同樣進行。

氧化矽係使用氧化矽(日本觸媒公司製，KE-S30，平均粒徑： $0.24\mu\text{m}$ ，最大粒徑： $0.9\mu\text{m}$)。此樹脂間隔件用薄膜曝光後(曝光量 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$)在 130°C 之彈性率如下述表 1 所示，為 500Pa 以上。

(實施例 5)

除了改變填充材之調配量，而將所有調配改變成如下述以外，與實施例 1 同樣進行。

使用上述合成之甲基丙烯酸改性雙酚 A 型酚醛樹脂(MPN)37.20 重量% 做為鹼溶性樹脂(可藉由光及熱兩者硬化之硬化性樹脂)、酚醛樹脂(住友 BAKELITE 公司製，PR53647)2.30 重量%、在室溫為液狀之丙烯酸樹脂單體(新中村化學公司製，NK 酯 3G)9.20 重量% 做為光聚合性樹脂、氧化矽(TOKUYAMA 公司製，NSS-3N，平均粒徑： $0.125\mu\text{m}$ ，最大粒徑： $0.35\mu\text{m}$)28.10 重量% 做為粒子狀之填充材、雙酚 A 型酚醛型環氧樹脂(大日本油墨化學工業公司製，EPICLON N-865)18.60 重量% 做為熱硬化性樹脂、矽氧環氧樹脂(Toray Dow Corning Silicone 公司製，BY16-115)3.40 重量%、與硬化劑(感光劑)(Ciba Speciality Chemicals 公司製，Irgacure 651)1.20 重量%。此樹脂間隔件用薄膜曝光後(曝光量 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$)在 130°C 之彈性率

如下述表 1 所示，為 500Pa 以上。

(實施例 6)

除了使用下述之物做為鹼溶性樹脂以外，與實施例 2 同樣進行。

鹼溶性樹脂係使用 Cyclomer P ACA200M(DAICEL 化學工業(股)製，固形分濃度 50% 之丙二醇單甲醚溶液。此樹脂間隔件用薄膜曝光後(曝光量 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$)在 130°C 之彈性率如下述表 1 所示，為 500Pa 以上。

(實施例 7)

除了改變填充材之調配量，而將所有調配改變成如下述以外，與實施例 2 同樣進行。

使用上述合成之甲基丙烯酸改性酚醛樹脂(MPN)40.0 重量% 做為鹼溶性樹脂(可藉由光及熱兩者硬化之硬化性樹脂)、在室溫為液狀之丙烯酸樹脂單體(新中村化學公司製，NK 酯 3G)12.5 重量% 做為光聚合性樹脂、氧化矽(TOKUYAMA 公司製，NSS-3N，平均粒徑： $0.125\mu\text{m}$ ，最大粒徑： $0.35\mu\text{m}$)16.6 重量% 做為粒子狀之填充材、雙酚 A 型酚醛型環氧樹脂(大日本油墨化學工業公司製，EPICLON N-865)24.9 重量% 做為熱硬化性樹脂、矽氧環氧樹脂(Toray Dow Corning Silicone 公司製，BY16-115)4.5 重量%、與硬化劑(感光劑)(Ciba Speciality Chemicals 公司製，Irgacure 651)1.5 重量%。此樹脂間隔件用薄膜曝光後(曝光量 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$)在 130°C 之彈性率如下述表 1 所示，為 500Pa 以上。

(實施例 8)

除了改變填充材之調配量，而將所有調配改變成如下述以外，與實施例 2 同樣進行。

使用上述合成之甲基丙烯酸改性酚醛樹脂(MPN) 42.3 重量% 做為鹼溶性樹脂(可藉由光及熱兩者硬化之硬化性樹脂)、在室溫為液狀之丙烯酸樹脂單體(新中村化學公司製，NK 酯 3G)13.2 重量% 做為光聚合性樹脂、氧化矽(TOKUYAMA 公司製，NSS-3N，平均粒徑： $0.125\mu\text{m}$ ，最大粒徑： $0.35\mu\text{m}$)11.7 重量% 做為粒子狀之填充材、雙酚 A 型酚醛型環氧樹脂(大日本油墨化學工業公司製，EPICLON N-865)26.4 重量% 做為熱硬化性樹脂、矽氧環氧樹脂(Toray Dow Corning Silicone 公司製，BY16-115)4.8 重量%、與硬化劑(感光劑)(Ciba Speciality Chemicals 公司製，Irgacure 651)1.6 重量%。此樹脂間隔件用薄膜曝光後(曝光量 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$)在 130°C 之彈性率如下述表 1 所示，為 500Pa 以上。

(實施例 9)

除了改變填充材之調配量，而將所有調配改變成如下述以外，與實施例 2 同樣進行。

使用上述合成之甲基丙烯酸改性酚醛樹脂(MPN) 45.0 重量% 做為鹼溶性樹脂(可藉由光及熱兩者硬化之硬化性樹脂)、在室溫為液狀之丙烯酸樹脂單體(新中村化學公司製，NK 酯 3G)14.0 重量% 做為光聚合性樹脂、氧化矽(TOKUYAMA 公司製，NSS-3N，平均粒徑： $0.125\mu\text{m}$ ，最大

粒徑： $0.35\mu\text{m}$)6.2 重量% 做為粒子狀之填充材、雙酚 A 型酚醛型環氧樹脂(大日本油墨化學工業公司製，EPICLON N-865)28.0 重量% 做為熱硬化性樹脂、矽氧環氧樹脂(Toray Dow Corning Silicone 公司製，BY16-115)5.1 重量%、與硬化劑(感光劑)(Ciba Speciality Chemicals 公司製，Irgacure 651)1.7 重量%。此樹脂間隔件用薄膜曝光後(曝光量 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$)在 130°C 之彈性率如下述表 1 所示，為 500Pa 以上。

(比較例 1)

除了使用下述之物做為填充材以外，與實施例 1 同樣進行。

氧化矽係使用氧化矽(Admatechs 製，SO-E2，平均粒徑： $0.5\mu\text{m}$ ，最大粒徑： $2\mu\text{m}$)。此樹脂間隔件用薄膜曝光後(曝光量 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$)在 130°C 之彈性率為 500Pa 以上。

(比較例 2)

除了不使用填充材，而將所有調配改變成如下述以外，與實施例 1 同樣進行。

使用上述合成之甲基丙烯酸改性雙酚 A 型酚醛樹脂(MPN)59.90 重量% 做為鹼溶性樹脂(可藉由光及熱兩者硬化之硬化性樹脂)、在室溫為液狀之丙烯酸樹脂單體(新中村化學公司製，NK 酯 3G)11.40 重量% 做為光聚合性樹脂、雙酚 A 型酚醛型環氧樹脂(大日本油墨化學工業公司製，EPICLON N-865)23.00 重量% 做為熱硬化性樹脂、矽氧環氧樹脂(Toray Dow Corning Silicone 公司製，BY16-115)

4.20 重量%、與硬化劑(感光劑)(Ciba Speciality Chemicals 公司製, Irgacure 651)1.50 重量%。此樹脂間隔件用薄膜曝光後(曝光量 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$)在 130°C 之彈性率未達 500Pa。

對於在各實施例及比較例中所得之樹脂間隔件用薄膜及半導體裝置進行以下評估。將評估項目與內容一同表示。所得之結果如表 1 所示。

1. 校準性

於半導體晶片上積層(溫度 60°C ，速度 $0.3\text{m}/\text{分鐘}$)樹脂間隔件用薄膜，並使用曝光機 PLA-600FA(Canon 公司製)，而評估是否也可由半導體晶片表面積層有圖案之樹脂間隔件用薄膜上以肉眼確認。各符號係如下述。

◎：直到邊界部分之圖案形狀皆顯明。

○：圖案形狀雖可辨識，但邊界部分有些微不明。

△：圖案雖隱約可見，但形狀無法辨識。

×：完全看不出圖案。

2. 顯影性

於半導體晶片上積層(溫度 60°C ，速度 $0.3\text{m}/\text{分鐘}$)樹脂間隔件用薄膜，並使用圖案遮罩進行曝光(曝光量： $700\text{mJ}/\text{cm}^2$)使殘留成格子狀樹脂間隔件，使用 3% TMAH 進行顯影(顯影液壓力： 0.2MPa ，顯影時間：150 秒)。以電子顯微鏡($\times 5000$ 倍)觀察所得之格子圖案部分，評估有無殘渣。各符號係如下述。

○：無殘渣

×：有殘渣

再者，圖案遮罩係製作成樹脂寬 1.2mm、間隔 5mm 之格子狀。

3. 圖案化性

於半導體晶片上積層(溫度 60℃，速度 0.3m/分鐘)樹脂間隔件用薄膜，並使用圖案遮罩進行曝光(曝光量：700mJ/cm²)使殘留成格子狀之樹脂間隔件，使用 3% TMAH 進行顯影(顯影液壓力：0.2MPa，顯影時間：150 秒)並圖案化，再以肉眼觀察圖案化部之狀態。各符號係如下述。

○：圖案未剝離。

△：圖案部分剝離，但有部分未殘留圖案。

×：圖案完全剝離。

再者，圖案遮罩係製作成樹脂寬 1.2mm、間隔 5mm 之格子狀。

4. 形狀保持性

將評估上述顯影性後之半導體晶片之形成成格子狀之樹脂間隔件之中央部切割，藉此製作具有框狀之樹脂間隔件之半導體元件。形狀保持性係在 120℃ 以肉眼觀察在此樹脂間隔件上將玻璃基板熱壓合時之樹脂間隔件之流量(破壞程度)而進行評估。各符號係如下述。

◎：熱壓合前後之樹脂間隔件之尺寸無變化。

○：熱壓合後之樹脂間隔件有些許流動，且其尺寸些許產生變化，但形狀無顯著變化。

△：熱壓合後之樹脂間隔件流動，且尺寸產生變化。

×：熱壓合後之樹脂間隔件大幅流動，且尺寸、形狀皆大幅產生變化。

[表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	比較例 1	比較例 2
調配	鹼溶性樹脂	甲基丙烯酸改性 雙酚 A 型酚醛 (MPN)(wt%)	31.74	31.74	31.74	37.20		40.0	42.3	45.0	31.74	59.90
		酚醛 (wt%) (商品名: PR53647)				2.30						
		含羧基及(甲基)丙 烯鹽基之丙烯酸樹 脂(商品名: P Cyclomer ACA200M)					31.74					
	光聚合性樹脂	三乙二醇二甲基丙 烯酸酯(商品名: NK 36)(wt%)	9.83	9.83	9.83	9.20	9.83	12.5	13.2	14.0	9.83	11.40
	熱硬化性樹脂	雙酚 A 型酚醛型環 氧樹脂(商品名: N- 865)(wt%)	19.84	19.84	19.84	18.60	19.84	24.9	26.4	28.0	19.84	23.00
評估	硬化劑	BY 16-115(wt%)	3.63	3.63	3.63	3.40	3.63	4.5	4.8	5.1	3.63	4.20
		威光劑(商品名: Irgacure 651) (wt%)	1.25	1.25	1.25	1.20	1.25	1.5	1.6	1.7	1.25	1.50
	填充材	氧化矽(商品名: KE- P30)(wt%)	33.71									
		氧化矽(商品名: NSS-3N)(wt%)		33.71		28.10	33.71	16.6	11.7	6.2		
		氧化矽(商品名: SFP-20M)(wt%)			33.71							
評估	在 130℃ 之彈性率 (CLM: >500Pa)	氧化矽(商品名: KE- S30)(wt%)										
		氧化矽(商品名: SO- E2)(wt%)									33.71	
	顯影性		○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
	形狀保持性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
	圖案化性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
評估	投率性		○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎
	在 130℃ 之彈性率 (CLM: >500Pa)		1390	1420	1300	1290	1300	1030	850	520	500 以上	未達 500

由表 1 顯而易見地，實施例 1 至 9 之顯影性(殘渣少)及樹脂間隔件之形狀保持性皆優良。

此外，實施例 1 至 9 之圖案化性也優良。

此外，實施例 2、5、6、7、8 及 9 之校準性也特別優良。

(產業上之可利用性)

根據本發明，可得到樹脂間隔件之形狀保持機能優良，且顯影性也優良之樹脂組成物、及使用該樹脂組成物之樹脂間隔件用薄膜。

此外，根據本發明，可得到半導體元件與基板隔著由上述樹脂組成物之硬化物所構成之樹脂間隔件而接合，且可靠性優良之半導體裝置。因此，具有產業上之可利用性。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係表示半導體裝置之一例之剖面圖。

第 2 圖(a)至(d)係表示半導體裝置之製造步驟之示意剖面圖。

第 3 圖係表示其他半導體裝置之一例之剖面圖。

【主要元件符號說明】

1	基板	2	半導體元件
3	空隙部	4	樹脂間隔件
4'	樹脂間隔件用薄膜	5	中介層
6	遮罩	7	紫外線
21	受光部	22	接合線
100	半導體裝置		

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97119322

※申請日：97.05.26

※IPC 分類：G03F 7/00 P. 2006-01

一、發明名稱：(中文/英文)

7/027

樹脂組成物、樹脂間隔件用薄膜及半導體裝置

RESIN COMPOSITION, FILM FOR RESIN SPACER, AND
SEMICONDUCTOR DEVICE

二、中文發明摘要：

本發明之樹脂組成物係做為用以形成在基板與半導體元件間之空隙部之樹脂間隔件所使用之樹脂組成物，其中，前述樹脂組成物係含有鹼溶性樹脂、光聚合性樹脂、光聚合起始劑與粒子狀之填充材，前述填充材之平均粒徑為 0.05 至 $0.35\mu\text{m}$ 以下，前述填充材之含量為 1 至 40 重量%。此外，本發明之樹脂間隔件用薄膜係由上述之樹脂組成物所構成。

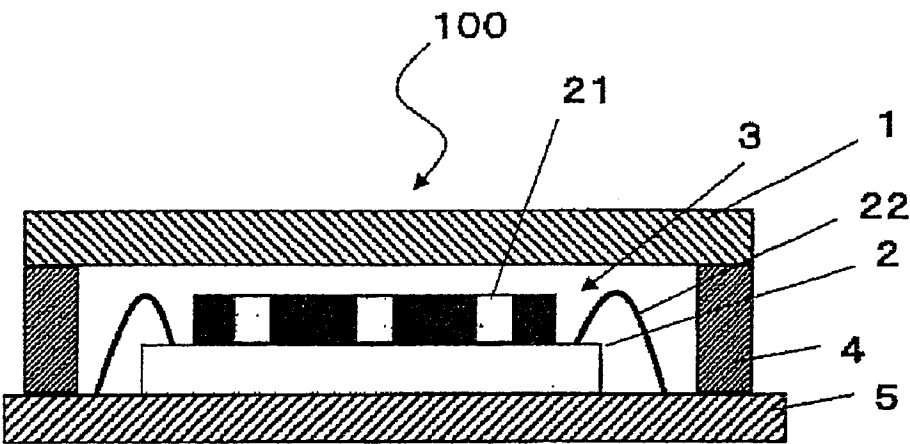
三、英文發明摘要：

This invention provides a resin composition for use in making a resin spacer for forming a gap portion in between a substrate and a semiconductor element, the resin composition containing an alkali soluble resin, photo-polymerizing resin, photo-polymerizing initiator, and a filler containing particles. The filler has an average particle size of $0.05\sim 0.35\mu\text{m}$ or smaller, and its content in the composition is $1\sim 40\%$ wt. The film for resin spacer of this invention is constituted by the above resin composition.

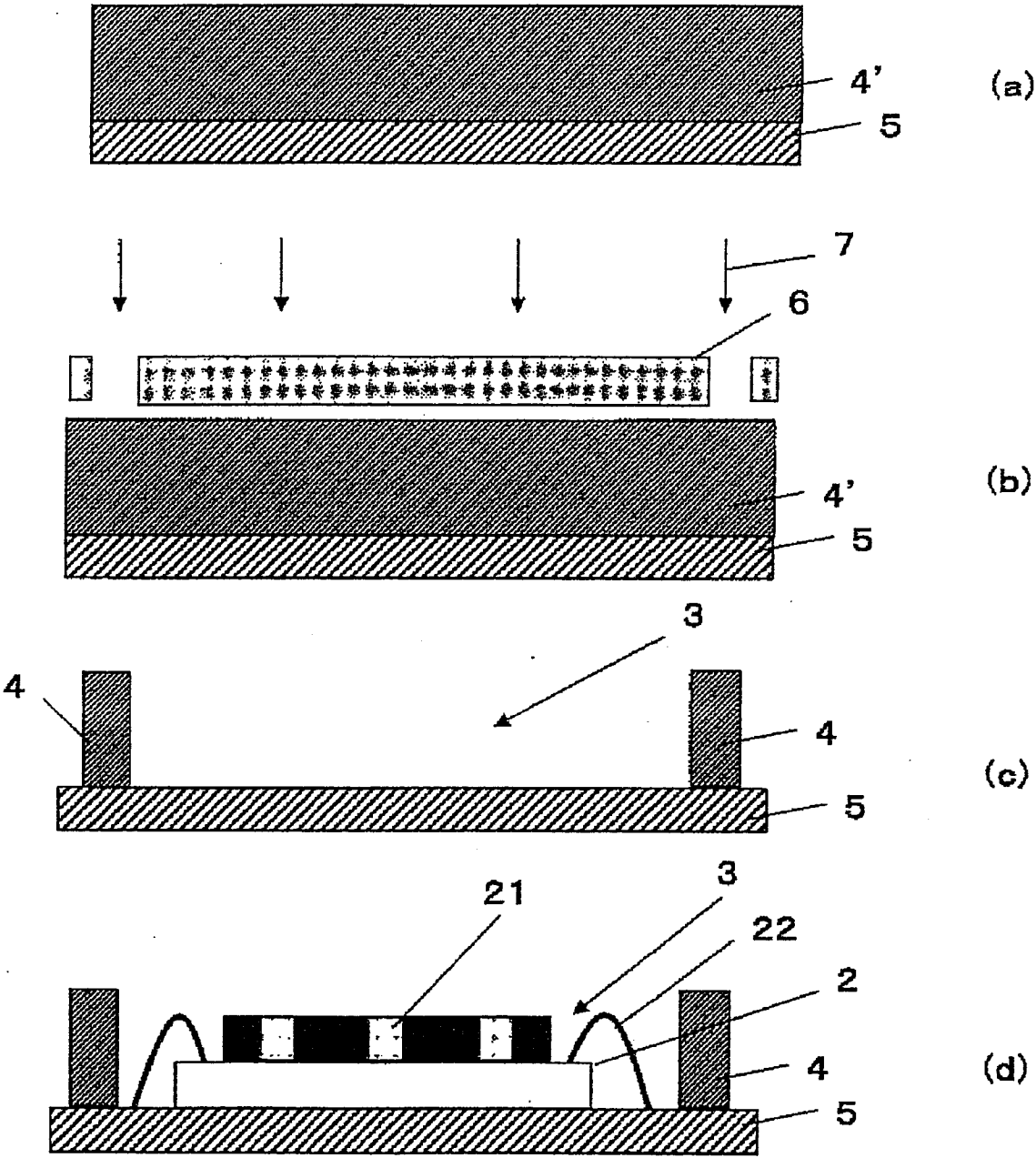
七、申請專利範圍：

1. 一種樹脂組成物，其係做為用以形成基板與半導體元件間之空隙部之樹脂間隔件所使用之樹脂組成物，其中，
 前述樹脂組成物係含有鹼溶性樹脂、光聚合性樹脂與粒子狀之填充材，
 前述填充材之平均粒徑為 0.05 至 $0.35\ \mu\text{m}$ ，
 前述填充材之含量為 1 至 40 重量%。
2. 如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中，前述填充材係含有氧化矽者。
3. 如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中，前述樹脂組成物係進一步含有與前述鹼溶性樹脂不同之熱硬化性樹脂者。
4. 一種樹脂間隔件用薄膜，係由申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物所構成者。
5. 如申請專利範圍第 4 項之樹脂間隔件用薄膜，其中，在以下述條件(1)至(3)測定後，前述樹脂間隔件用薄膜之彈性率係 500Pa 以上：
 - (1)樹脂間隔件用薄膜之厚度： $100\ \mu\text{m}$
 - (2)以 $700(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 照射紫外線後之樹脂間隔件用薄膜
 - (3)測定溫度： 130°C 。
6. 一種半導體裝置，係基板與半導體元件之間隔著由申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物之硬化物所構成之樹脂間隔件而接合。

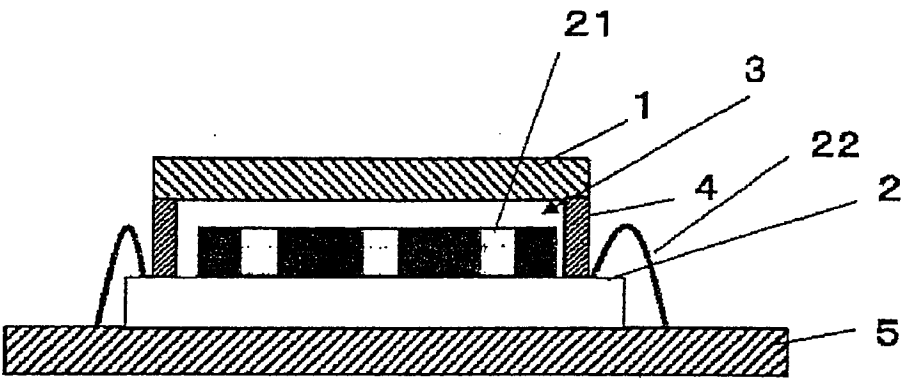
八、圖式：



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	基板	2	半導體元件
3	空隙部	4	樹脂間隔件
5	中介層	21	受光部
22	接合線	100	半導體裝置

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式。