

(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
2024年8月2日(02.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/157914 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) H01L 21/316 (2006.01)
H01L 21/312 (2006.01) H01L 21/318 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001591

(22) 国際出願日: 2024年1月22日(22.01.2024)

(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 2023-008163 2023年1月23日(23.01.2023) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 塩島 太郎 (SHIOJIMA, Taro); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 國澤 主 (KUNISAWA, Tsukasa); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 野元 颯 (NOMOTO, Hayate); 〒6180021

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 佐藤 憲一郎 (SATO, Kenichiro); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 出口 英寛 (DEGUCHI, Hidenobu); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 七里 徳重 (SHICHIRI, Tokushige); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 浅野 元彦 (ASANO, Motohiko); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,

(54) Title: LAMINATED BODY, METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATED BODY, METHOD FOR MANUFACTURING ELEMENT, IMAGING DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURING IMAGING DEVICE, SEMICONDUCTOR DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 積層体、積層体の製造方法、素子の製造方法、撮像装置、撮像装置の製造方法、半導体装置及び半導体装置の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a laminated body that is not susceptible to the occurrence of warpage or breakage of an element when laminated to form a semiconductor device, exhibits high humidity resistance, and can ensure excellent connection reliability; a method for manufacturing the laminated body; a method for manufacturing an element using the laminated body; an imaging device with the laminated body; a method for manufacturing the imaging device; a semiconductor device with the laminated body; and a method for manufacturing the semiconductor device. The present invention provides a laminated body in which an organic layer is laminated on a first element, and an inorganic layer is laminated on the organic layer. In the laminated body, the organic layer has a 1% thermal weight loss temperature of 400 °C or higher, as measured with a temperature rise rate of 10 °C /min in a nitrogen atmosphere, the inorganic layer has a thickness of 1 nm or more and 1 μm or less, the inorganic layer includes an Si₃N₄ layer, and the inorganic layer exhibits internal stress in a compression direction.

(57) 要約: 本発明は、積層して半導体装置とした際に素子の反りや割れが発生し難く、高い耐湿性を有し、優れた接続信頼性を付与することができる積層体、該積層体の製造方法、該積層体を用いた素子の製造方法、該積層体を有する撮像装置、該撮像装置の製造方法、該積層体を有する半導体装置及び該半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。本発明は、第1の素子上に有機層、前記有機層上に無機層が積層された積層体であって、前記有機層は、窒素雰囲気下、昇温レート10°C/minの条件で測定された1%熱重量減少温度が400°C以上であり、前記無機層は、厚みが1nm以上1μm以下であり、前記無機層は、Si₃N₄層を含み、前記無機層は、圧縮方向の内部応力を有する積層体である。

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

明 細 書

発明の名称：

積層体、積層体の製造方法、素子の製造方法、撮像装置、撮像装置の製造方法、半導体装置及び半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体、積層体の製造方法、素子の製造方法、撮像装置、撮像装置の製造方法、半導体装置及び半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の高性能化に伴い、複数の半導体チップを積層させる三次元化が進行している。このような複数の半導体チップが積層した半導体装置の製造では、まず、2枚の電極が形成された素子や回路基板（以下、単に素子という）の電極面にダマシン法により、銅からなる接合電極が絶縁膜で囲まれた接合面を形成する。その後、接合面の接合電極同士が対向するように2枚の素子を重ね、熱処理を施すことにより半導体装置が製造される（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-191081号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記半導体装置の製造では、電極の接合の際に400℃、4時間という高温処理が行われるため、上記接合面の形成に用いられる絶縁層には高い耐熱性が要求される。そのため、従来の半導体装置では、絶縁層として Si_3N_4 や SiO_2 といった絶縁性の無機材料が用いられている。しかしながら、無機材料からなる絶縁層は基板に反りが発生しやすく、基板に反りが発生すると積層したときに電極の接続位置がズレたり、電極が割れたりしてしまうことか

ら、半導体装置の接続信頼性が低くなることがある。また、近年は半導体装置の高性能化が進み、基板が大型化、薄化してきていることから、基板の反りがより発生しやすくなってきており、特に基板が薄い場合は基板が割れてしまうこともある。

[0005] 高温処理による基板の反りや割れを抑えるためには、無機材料よりも柔軟性を有する有機化合物を有機層として絶縁層に用いることが考えられるが、有機化合物からなる絶縁層は熱に弱く、熱分解によって発生するアウトガスによって絶縁層の割れが生じやすくなることがあった。これに対して耐熱性の樹脂を絶縁層に用いることも検討されているが、樹脂は水分を透過しやすいことから高湿度環境に弱く、高湿度環境下で電極に水分が浸入すると、半導体装置の信頼性が低下してしまうこともある。

[0006] このような耐湿性の問題を解消する方法として、有機層上に薄い無機材料からなる無機層を積層することが提案されている。無機材料は耐湿性が高いため、無機層によって有機層を覆うことで、耐湿性を高めることができる。また、無機層を薄くすることで、有機層が高温処理による基板の反りや割れを抑える効果を妨げることがない。

しかしながら、有機層上に無機層を形成すると高温処理の際に無機層にクラックが生じ、半導体装置の信頼性が低下することがあった。

[0007] 本発明は、積層して半導体装置とした際に素子の反りや割れが発生し難く、高い耐湿性を有し、優れた接続信頼性を付与することができる積層体、該積層体の製造方法、該積層体を用いた素子の製造方法、該積層体を有する撮像装置、該撮像装置の製造方法、該積層体を有する半導体装置及び該半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は以下の開示 1～19 を含む。以下、本発明について詳述する。

[開示 1]

第 1 の素子上に有機層、前記有機層上に無機層が積層された積層体であって、

前記有機層は、窒素雰囲気下、昇温レート $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件で測定された 1% 熱重量減少温度が 400°C 以上であり、

前記無機層は、厚みが 1nm 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であり、

前記無機層は、 Si_3N_4 層を含み、

前記無機層は、圧縮方向の内部応力を有する積層体。

[開示 2]

前記無機層は、 SiO_2 層を含み、前記 Si_3N_4 層は前記 SiO_2 層上に積層されている、開示 1 記載の積層体。

[開示 3]

前記有機層は、硬化性樹脂組成物の硬化物である、開示 1 又は 2 記載の積層体。

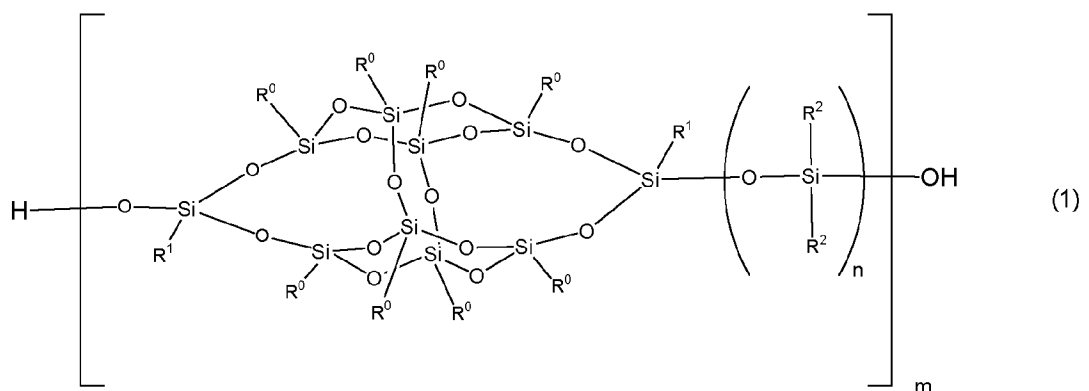
[開示 4]

前記有機層は、有機ケイ素化合物を含有する硬化性樹脂組成物の硬化物である、開示 3 記載の積層体。

[開示 5]

前記有機ケイ素化合物は、下記一般式 (1) で示される構造を有する、開示 4 記載の積層体。

[化 1]



ここで、 R^0 、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。前記脂肪族基及び前記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。 m 、 n はそれぞれ 1 以上の整数

を表す。

[開示6]

前記無機層表面からFT-IRで測定されたIRスペクトルにおいて、 775 cm^{-1} のピーク高さ(Si-O)をP775、 2180 cm^{-1} のピーク高さ(Si-H)をP2180としたとき、 $P2180/P775 < 0.045$ となる、開示5記載の積層体。

[開示7]

前記無機層表面からFT-IRで測定されたIRスペクトルにおいて、 775 cm^{-1} のピーク高さ(Si-O)をP775、 1200 cm^{-1} のピーク高さ(N-H)をP1200としたとき、 $P1200/P775 < 0.300$ となる、開示5又は6記載の積層体。

[開示8]

前記有機層は、厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上である、開示1～7のいずれかに記載の積層体。

[開示9]

前記第1の素子は第1面と第2面を有し、前記第1面は複数のチップを有しており、
前記第1面側に前記有機層及び前記無機層が積層された、開示1～8のいずれかに記載の積層体。

[開示10]

前記無機層上にさらに支持基板が積層された、開示1～9のいずれかに記載の積層体。

[開示11]

開示1～10のいずれかに記載の積層体を有する、撮像装置。

[開示12]

開示1～10のいずれかに記載の積層体を有する、半導体装置。

[開示13]

開示1～10のいずれかに記載の積層体の製造方法であって、前記第1の素

子上に硬化性樹脂組成物を成膜して前記有機層を形成する工程と、前記有機層上に化学的気相成長法によって圧縮方向の内部応力を有する前記無機層を形成する工程とを有する、積層体の製造方法。

[開示 14]

前記第 1 の素子は第 1 面と第 2 面を有し、前記第 1 面は複数のチップを有しており、前記有機層を形成する工程において前記第 1 面側に前記有機層を形成する、開示 13 記載の積層体の製造方法。

[開示 15]

前記無機層上にさらに支持基板を貼り合わせる工程を有する、開示 13 又は 14 記載の積層体の製造方法。

[開示 16]

開示 13～15 のいずれかに記載の製造方法で得られる積層体を用いて撮像装置を製造する工程を有する、撮像装置の製造方法。

[開示 17]

電極を有する基板の前記電極を有する面上に硬化性樹脂組成物を成膜し有機層を形成する工程と、
前記有機層上に化学的気相成長法によって圧縮方向の内部応力を有する無機層を形成する工程と、
前記有機層及び前記無機層に貫通孔を形成する工程と、
前記貫通孔を導電性材料で充填する工程と、
前記電極を有する基板の前記導電性材料を充填した側の表面を研磨して接合電極を形成する工程とを有する素子の製造方法。

[開示 18]

開示 17 記載の素子の製造方法で得られる素子を用いて撮像装置を製造する工程を有する、撮像装置の製造方法。

[開示 19]

開示 17 記載の素子の製造方法で得られる素子 2 つを、前記接続電極同士が接合するように貼り合わせる工程を有する、半導体装置の製造方法。

[0009] 本発明の積層体は、第1の素子上に有機層、上記有機層上に無機層が積層された積層体である。

上記有機層及び無機層は、複数の素子や基板が積層された半導体装置において、各素子や基板間の絶縁層としての役割を果たす。従来の絶縁層は製造時の高温処理に耐えるために硬い無機材料が用いられていたため、素子の変形した際に応力を緩和できず素子に反りや割れが生じやすかった。本発明の積層体では、絶縁層として応力の緩和が可能な柔軟性を有する有機化合物を用いることで、素子に反りや割れが生じ難く、その結果、素子の反りや割れに起因する電極のズレや割れを抑えて素子間の接続信頼性を高めることができる。また、有機層上に補助的な絶縁層として無機層を設けることで、大気中の水分が有機層単独のものよりも透過しにくくなるため、高温高湿下であっても高い接続信頼性を発揮することができる。なお、ここで有機層を構成する有機化合物は、有機ケイ素化合物等の有機無機ハイブリット化合物も含まれる。

[0010] 上記第1の素子は、特に限定されず、素子、配線が形成された回路基板を用いることができる。例えば、画素部（画素領域）が設けられたセンサ回路基板、固体撮像装置の動作に係る各種信号処理を実行するロジック回路等の周辺回路部が搭載された回路基板、記憶回路等の周辺回路が搭載された回路基板などを用いることができる。

[0011] 上記有機層は硬化性樹脂組成物の硬化物であることが好ましい。

上記有機層の材料として硬化性樹脂組成物を用いることで、硬化性樹脂組成物を塗布し成膜した後に、硬化させることによって有機層を形成できるため、従来の無機材料を用いた場合と比べて生産効率を向上させることができる。硬化性樹脂組成物を構成する硬化性樹脂は熱硬化性であっても光硬化性であってもよいが、耐熱性の観点から熱硬化性樹脂であることが好ましい。

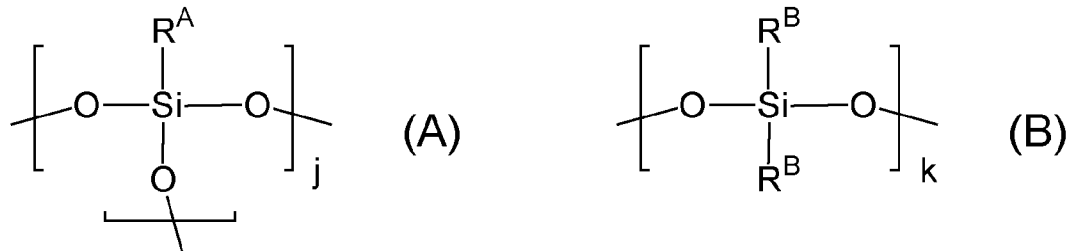
[0012] 上記有機層を構成する有機化合物は、400℃、4時間程度の高温処理に耐えられる耐熱性を有していれば特に限定されず、例えば、有機ケイ素化合物、ポリイミド等が挙げられる。なかでも、優れた耐熱性と柔軟性を有し、素

子の反りや割れをより抑えて接続信頼性を高められることから、上記有機層は、有機ケイ素化合物を含有する硬化性樹脂組成物の硬化物であることが好ましい。

[0013] 上記有機ケイ素化合物は、シルセスキオキサンであることが好ましい。

シルセスキオキサンは有機化合物と同程度の柔軟性を有しながらも高い耐熱性を有するため、シルセスキオキサンを主成分とした有機層を積層体の絶縁層とすることで、基板の反りや割れを抑えて電気的接続信頼性を高めることができる。上記シルセスキオキサンは、熱硬化性であれば特に限定されないが、より基板の反りや割れが抑えられることから、一分子内に下記構造式（A）及び（B）で表される構造を有することが好ましい。

[0014] [化2]



構造式（A）、（B）中、 R^{A} 、 R^{B} はそれぞれ独立して脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。 j 、 k は繰り返し単位であり、それぞれ1以上の整数を表す。

[0015] 上記有機ケイ素化合物は、反応性部位を有することが好ましい。

硬化性樹脂組成物の硬化性樹脂として反応性部位を有する有機ケイ素化合物を用いることで、素子の反りや割れをより抑えることができる。また、有機ケイ素化合物は耐熱性に優れるため、複数の積層体を積層させた半導体装置の製造時に行われる高温処理による有機層の分解をより抑えることができる。上記反応性部位としては例えば、水酸基、アルコキシ基等が挙げられる。

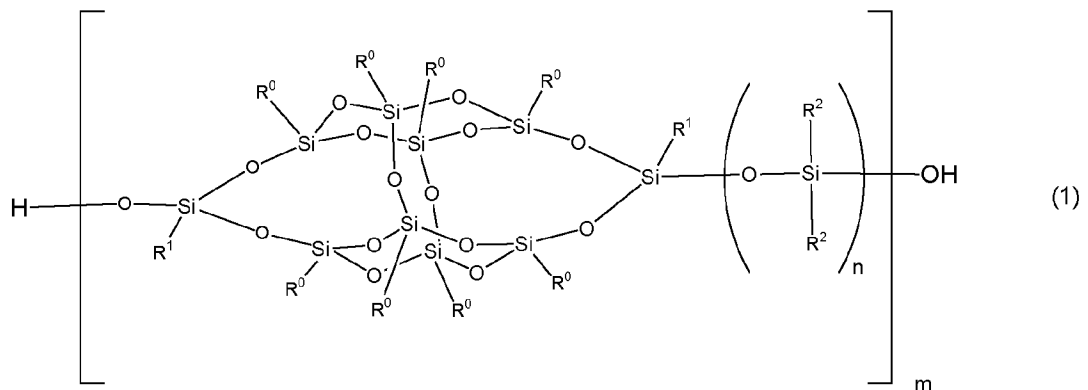
[0016] 上記反応性部位を有する有機ケイ素化合物の含有量は、上記硬化性樹脂組成物中の樹脂固形分100重量部中に、好ましくは80重量部以上、より好ましくは90重量部以上、更に好ましくは95重量部以上である。上記反応性部位を有する有機ケイ素化合物の含有量は、上記硬化性樹脂組成物中の樹脂

固形分量 100 重量部中に、好ましくは 100 重量部未満、より好ましくは 98 重量部以下である。

[0017] 上記有機ケイ素化合物は、下記一般式 (1) で表される構造を有することが好ましい。

有機ケイ素化合物が一般式 (1) の構造を有することで、素子の反りをより抑えることができる。なかでも、耐熱性がより向上し、かつ、素子の反りや割れを更に抑えられることから、上記有機ケイ素化合物は更に芳香環構造を有することがより好ましい。

[0018] [化3]



ここで、 R^0 、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。上記脂肪族基及び上記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。 m 、 n はそれぞれ1以上の整数を表す。

[0019] 上記一般式 (1) 中 R^0 はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。上記脂肪族基及び上記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。上記 R^0 はフェニル基、炭素数が1~20のアルキル基又はアリーラルアルキル基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。 R^0 がフェニル基、炭素数が1~20のアルキル基又はアリーラルアルキル基であることにより、より高い耐熱性を発揮することができる。

[0020] 上記一般式 (1) 中 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しく

は環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。上記脂肪族基及び上記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。上記R¹及びR²はフェニル基、炭素数が1～20のアルキル基又はアリールアルキル基であることが好ましく、フェニル基又はメチル基であることがより好ましい。R¹及びR²がフェニル基、炭素数が1～20のアルキル基又はアリールアルキル基であることにより、より高い耐熱性を発揮することができる。

[0021] 上記一般式(1)中、m、nはそれぞれ1以上の整数であり、繰り返し単位数を表す。上記mは好ましくは30以上、より好ましくは50以上であり、好ましくは100以下である。上記nは好ましくは1以上、より好ましくは3以上、更に好ましくは4以上であり、好ましくは8以下、より好ましくは6以下である。

[0022] 上記有機ケイ素化合物の含有量は、上記硬化性樹脂組成物の固形成分100重量%中において65重量%以上99重量%以下であることが好ましい。硬化性樹脂組成物中の固形成分中における有機ケイ素化合物の含有量が上記範囲であることで、素子の反りや割れを抑えて素子間の接続信頼性をより高めることができる。上記硬化性樹脂組成物の固形成分100重量%中における有機ケイ素化合物の含有量は、70重量%以上であることがより好ましく、75重量%以上であることが更に好ましく、98重量%以下であることがより好ましく、97重量%以下であることが更に好ましい。

[0023] 上記有機ケイ素化合物の重量平均分子量は特に限定されないが、5000以上150000以下であることが好ましい。有機ケイ素化合物の重量平均分子量が上記範囲であることで、塗布時の成膜性が上がって平坦化性能がより高まるとともに素子の反りや割れをより抑えることができる。上記有機ケイ素化合物の重量平均分子量は10000以上であることがより好ましく、30000以上であることが更に好ましく、100000以下であることがより好ましく、70000以下であることが更に好ましい。

なお、上記有機ケイ素化合物の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法によりポリスチレン換算分子量として測定され

る。溶出溶剤をTHFとして、カラムとしては、時間—MB—M6、 0×150 mm（ウォーターズ社製）又はその同等品を用い、ポリスチレン標準によって算出することができる。

[0024] 上記硬化性樹脂組成物は触媒を含有することが好ましい。

上記触媒は、硬化反応を促進する役割を有する。硬化性樹脂組成物が触媒を有することで、硬化性樹脂組成物をより完全に硬化させることができ、高温処理による有機層の分解をより抑えることができる。

上記触媒としては、例えば、ジブチルスズジラウレート、酢酸第一スズ等の有機スズ化合物、ナフテン酸亜鉛等の金属カルボキシレート、中心金属がジルコニウムであるアセチルアセトネート錯体、チタン化合物等が挙げられる。なかでもより硬化性樹脂組成物の硬化を促進できることから中心金属がジルコニウムであるアセチルアセトネート錯体が好ましい。なお、上記触媒は、硬化性樹脂組成物が硬化した後も存在する。つまり、上記硬化性樹脂組成物が触媒を含有する場合、得られる有機層にも触媒が含まれる。

[0025] 上記触媒の含有量は特に限定されないが、上記硬化性樹脂組成物中の硬化性樹脂100重量部に対して0.01重量部以上10重量部以下であることが好ましい。触媒の含有量を上記範囲とすることで、硬化性樹脂組成物の硬化をより促進することができ、高温処理による樹脂硬化物の分解をより抑えることができる。上記触媒の含有量は、0.1重量部以上であることがより好ましく、0.2重量部以上であることが更に好ましく、7重量部以下であることがより好ましく、5重量部以下であることが更に好ましい。

[0026] 上記硬化性樹脂組成物は、架橋剤を含有することが好ましい。

硬化性樹脂組成物に架橋剤を含有させることで、硬化性樹脂間を架橋剤が架橋して硬化物の架橋密度が上昇し、高温中の分解がより抑制される。その結果、素子の反りや割れを抑えて接続信頼性をより高めることができる。上記架橋剤としては、例えば、ジメトキシシラン化合物、トリメトキシシラン化合物、ジエトキシシラン化合物、トリエトキシシラン化合物等のアルコキシシラン化合物等又はテトラメトキシシラン化合物及びテトラエトキシシラン

化合物の縮合より得られるシリケートオリゴマー等が挙げられる。なかでも架橋密度の向上と耐熱性向上の観点から、ポリアルコキシシランが好ましい。

[0027] 上記架橋剤の含有量は特に限定されないが、上記硬化性樹脂組成物中の硬化性樹脂100重量部に対して1重量部以上50重量部以下であることが好ましい。架橋剤の含有量を上記範囲とすることで、樹脂硬化物の架橋密度を好適な範囲とすることができる。上記架橋剤の含有量は、3重量部以上であることがより好ましく、3.2重量部以上であることが更に好ましく、30重量部以下であることがより好ましく、20重量部以下であることが更に好ましい。

[0028] 上記硬化性樹脂組成物は、耐熱性樹脂を含有することが好ましい。硬化性樹脂組成物に耐熱性樹脂を用いることで、厚みのある有機層とした場合であっても高温処理で膜割れが発生し難い硬化膜とすることができる。

[0029] 上記耐熱性樹脂はポリイミド、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、シアネート樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられ、特に耐熱性の観点からポリイミドが好ましい。

[0030] 上記耐熱性樹脂の重量平均分子量は特に限定されないが、5000以上150000以下であることが好ましい。耐熱性樹脂の重量平均分子量が上記範囲であることで、厚みのある有機層とした場合であってもより高温処理でより膜割れが発生し難い硬化膜とすることができる。上記耐熱性樹脂の分子量は10000以上であることがより好ましく、30000以上であることが更に好ましく、100000以下であることがより好ましく、70000以下であることが更に好ましい。

[0031] 上記耐熱性樹脂の含有量は、上記有機ケイ素化合物100重量部に対して0.5重量部以上50重量部以下であることが好ましい。耐熱性樹脂の含有量を上記範囲とすることで、厚みのある有機層とした場合であっても高温処理でより膜割れが発生し難い有機層とすることができる。上記耐熱性樹脂の含有量は、有機ケイ素化合物100重量部に対して0.7

重量部以上であることがより好ましく、0.75重量部以上であることが更に好ましく、1重量部以上であることが特に好ましく、20重量部以下であることがより好ましく、10重量部以下であることが更に好ましく、5重量部以下であることが特に好ましい。

[0032] 上記耐熱性樹脂がポリイミドである場合、上記ポリイミドはシロキサン結合を有することが好ましい。

上記ポリイミドがシロキサン結合を有することで、硬化性樹脂組成物が有機ケイ素化合物を含む場合に有機ケイ素化合物との相溶性が高まるため、塗布の際にポリイミドが析出することによる凹凸（面荒れ）をより抑えることができる。

[0033] 上記ポリイミドがシロキサン結合を有する場合、上記ポリイミドは、主鎖構造中の炭素原子とケイ素原子の比 C/Si が17以下であることが好ましい。

ポリイミドの主鎖構造中の炭素原子とケイ素原子の比が上記範囲となることで、硬化性樹脂組成物が有機ケイ素化合物を含む場合に有機ケイ素化合物との相溶性がより高まるため、塗布の際に面荒れをより抑えることができる。上記 C/Si は、16.5以下であることがより好ましく、16以下であることが更に好ましい。上記 C/Si の下限は特に限定されないが、実用上及び400℃耐熱性をより高める観点から4以上であることが好ましい。なお、上記ポリイミドの主鎖構造中の炭素原子とケイ素原子の比 C/Si は繰り返し単位内の C 、 Si の比であり、両末端の C 、 Si は含まない。また上記 C/Si は、 ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ 及び $^{29}Si-NMR$ によって上記ポリイミドの構造を得て、主鎖の繰り返し単位から C 原子と Si 原子の数を計測することで求めることができる。

[0034] 上記ポリイミドは複数の芳香環を有することが好ましい。

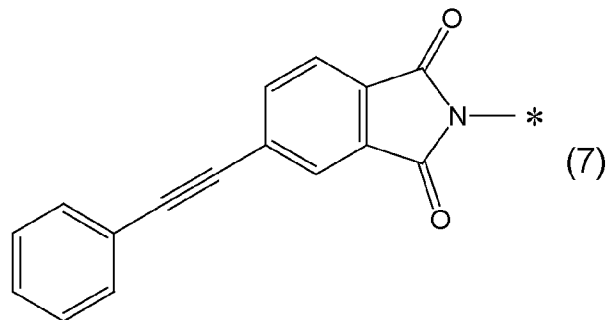
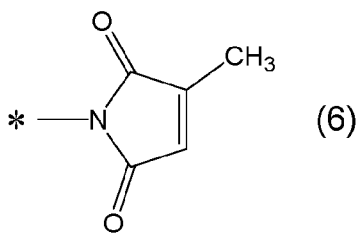
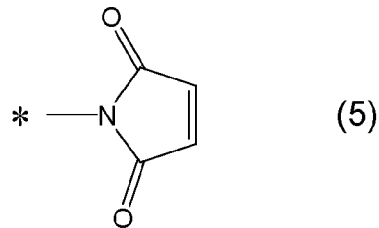
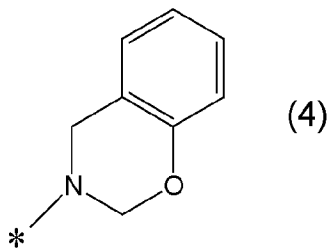
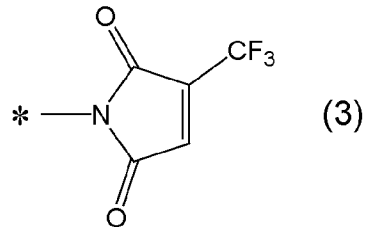
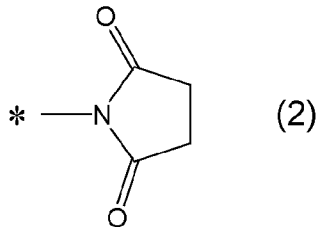
上記ポリイミドが複数の芳香環を有することで、厚みのある有機層とした場合であっても様々な条件下での高温処理で膜割れが発生し難い有機層とすることができる。

[0035] 上記ポリイミドは末端の少なくとも一方にオキサジン環又はイミド環構造を有することが好ましく、両末端にオキサジン環又はイミド環構造を有することがより好ましい。

上記ポリイミドが末端にオキサジン環又はイミド環構造を有することで、厚膜とした際の面荒れをより抑えることができる。なお上記オキサジン環及びイミド環構造は置換基を有していてもよい。

なかでも、上記ポリイミドは少なくとも一方の末端に下記式(2)～(7)のうちいずれかの構造を有することが更に好ましく、両末端が下記式(2)～(7)のうちいずれかの構造を有することが特に好ましい。なお、下記式中の「*」は上記ポリイミドの末端以外の部分との結合箇所を表す。

[0036] [化4]



[0037] 上記ポリイミドは重量平均分子量が1000以上50000以下であることが好ましい。

上記ポリイミドの重量平均分子量が上記範囲であることで、硬化性樹脂組成物が有機ケイ素化合物を含む場合に有機ケイ素化合物との相溶性が向上し、取り扱い性をより高めることができる。上記重量平均分子量は2000以上であることがより好ましく、3000以上であることが更に好ましく、35000以下であることがより好ましく、30000以下であることが更に好ましい。

なお、上記ポリイミドの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）法によりポリスチレン換算分子量として測定される。溶出溶剤をTHFとして、カラムとしては、時間-MB-M6、0×150mm（ウォーターズ社製）又はその同等品を用い、ポリスチレン標準によって算出することができる。

[0038] 上記ポリイミドの含有量は、上記有機ケイ素化合物100重量部に対して0.5重量部以上50重量部以下であることが好ましい。

ポリイミドの含有量を上記範囲とすることで、厚みのある有機層とした場合であっても高温処理でより膜割れが発生し難い有機層とすることができる。上記ポリイミドの含有量は、有機ケイ素化合物100重量部に対して0.7重量部以上であることが好ましく、0.75重量部以上であることがより好ましく、1重量部以上であることが更に好ましく、20重量部以下であることが好ましく、10重量部以下であることがより好ましく、5重量部以下であることが更に好ましい。

[0039] 上記硬化性樹脂組成物は必要に応じて溶媒、粘度調整剤、充填剤、密着付与剤等の他の添加剤を含有していてもよい。

[0040] 上記有機層は厚みが10 μ m以上であることが好ましい。

有機層の厚みを上記範囲とすることで、絶縁層としての役割を発揮できるとともに、素子の反りや割れを抑えて接続信頼性を高めることができる。また、従来の有機層上に無機層を形成した積層体は、有機層を厚膜とした際に特に無機層のクラックが生じやすかったが、本発明の積層体は、有機層を厚膜とした場合であっても無機層のクラックが生じにくく、高い耐湿性を発揮す

ることができる。上記有機層の厚みは $20\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0041] 上記有機層は、本発明の効果が著しく損なわれない限りにおいて、上記有機層の主成分である有機化合物以外の成分が含まれていてもよい。その場合、上記有機層中の主成分である有機化合物の含有量は、例えば好ましくは 90 重量%以上、より好ましくは 95 重量%以上、更に好ましくは 99 重量%以上であり、通常 100 重量%未満である。

[0042] 上記有機層は、窒素雰囲気下、昇温レート $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で測定された 1% 熱重量減少温度が 400°C 以上である。

有機層の 1% 熱重量減少温度が 400°C 以上であることで、高温処理を行った場合でも有機層の分解を抑えることができ、界面での気泡、クラックの発生や界面での剥離をより抑えることができる。また、有機層からの発生ガスによるCVD膜品質の悪化や、CVD成膜装置の汚染を抑制することができる。上記 1% 熱重量減少温度は、 420°C 以上であることが好ましく、 440°C 以上であることがより好ましく、 460°C 以上であることが更に好ましい。上記 1% 熱重量減少温度の上限は特に限定されず、高ければ高いほどよいものであるが、例えば、 500°C である。上記有機層の 1% 熱重量減少温度は、有機層の主成分である有機化合物の種類や配合する添加物によって調節することができ、例えば、硬化を促進させる触媒の種類及び配合量、熱分解を抑制する添加剤の種類及び配合量等が挙げられる。なお、上記 1% 熱重量減少温度は示差熱重量同時測定装置（TG-DTA；STA7200、日立ハイテクサイエンス社製又は同等品）を用いて、 $50\text{mL}/\text{min}$ での窒素フロー下、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定を行うことで得ることができる。

[0043] 上記無機層は Si_3N_4 層を含む。

無機層として Si_3N_4 を用いることで耐湿性が高まり、有機層及び電極への水分の侵入が抑えられることから、接続信頼性を高めることができる。従来

の電極を有する基板が複数積層した半導体装置では、絶縁層として無機層のみが用いられていたため、素子の反りを解消できず、素子の割れや接続信頼性の低下の原因となっていた。本発明の積層体では、絶縁層の大部分を有機層とし、無機層を最低限の厚みとしているため、素子の反りを解消しつつも耐湿性を高めることができる。上記 Si_3N_4 層の厚みは、 50nm 以上であることが好ましく、 100nm 以上であることがより好ましく、 500nm 以下であることが好ましく、 300nm 以下であることがより好ましい。なお、本明細書中において、 Si_3N_4 層とは、量論比 $\text{N}/\text{Si} = 1 \sim 2$ 程度（理論値は $\text{N}/\text{Si} = 1.33$ ）である層を指し、以下 SiN 層又は SiN 膜と表記されることもある。

[0044] 上記無機層は、 SiO_2 層を含み、上記 Si_3N_4 層は上記 SiO_2 層上に積層されていることが好ましい。

無機層に更に SiO_2 層を設け上記 Si_3N_4 層を SiO_2 層上に積層させる、つまり、有機層、 SiO_2 層、 Si_3N_4 層の順番で積層することで、耐湿性をより高めることができる。上記 SiO_2 層の厚みは、 50nm 以上であることが好ましく、 100nm 以上であることがより好ましく、 500nm 以下であることが好ましく、 300nm 以下であることがより好ましい。

[0045] 上記無機層は、厚みが 1nm 以上 $1\mu\text{m}$ 以下である。

無機層の厚みを上記範囲とすることで、有機層の素子の反りを抑える効果を維持したまま耐湿性を高めることができる。上記無機層の厚みは無機膜品質の安定性の観点から、 50nm 以上であることが好ましく、 100nm 以上であることがより好ましく、 700nm 以下であることが好ましく、 400nm 以下であることがより好ましい。

[0046] 上記無機層は、圧縮方向の内部応力を有する。

有機層上に薄い無機層を形成することで、絶縁層に柔軟性と耐湿性を付与することは従来検討されてきた。しかしながら、単に無機層を有機層上に設けるだけでは、無機層にクラックが発生してしまい、耐湿性の向上が不十分になることがあった。本発明では、無機層を圧縮方向に内部応力が発生するよ

うに形成することで、無機層と有機層との間の内部応力の差を小さくでき、無機層のクラックの発生を抑えることで十分な耐湿性を付与することができる。また、本発明は無機層のクラックを抑える効果が高いことから、特にクラックが生じやすい厚膜の無機層を用いた場合に大きな効果を発揮する。圧縮方向の内部応力を有する無機層は、例えば、化学的気相成長（CVD）法によって形成し、その際の形成条件を調節することで得ることができる。より具体的には、CVD法の中でも、比較的低温で成膜が可能であり、CVDプロセス中の熱などによる有機層へのダメージを低減しつつ、有機層に無機層を製膜することができるプラズマCVD法を用い、プラズマの成膜温度、チャンバー内圧力、印加電力、RF周波数のスイッチング頻度等の条件を調節することによって得ることができる。なお、圧縮方向の内部応力を有する無機層は、上記条件を意図的に調節すれば得られるものの、特に圧縮方向の内部応力を持たせることを意図していない場合は形成され難いものである。

[0047] ここで、圧縮方向の内部応力を有するとは、素子上に成膜された無機層が、常温かつ外力の加わっていない状態において素子の平面方向（厚み方向に対して垂直な方向）と平行な向きで中心部から外側に向かう方向に伸びようとする応力を有していることを示す。逆に、常温かつ外力の加わっていない状態において素子の平面方向と平行な向きで外側から中央に向かって縮もうとする応力を有する場合、引張方向の内部応力を有するとする。また、上記無機層が複数の層からなる場合、圧縮方向の内部応力を有するとは、それぞれの層が圧縮方向の内部応力を有することを意味する。上記内部応力は、以下の方法で測定することができる。

[0048] 薄膜ストレス測定装置（FLX2320-S、東朋テクノロジー社製又はその同等品）を用い、未処理のシリコンウエハの反り量、曲率半径を算出する。この時の曲率半径 R を R_1 とする。次いで曲率半径を算出したシリコンウエハ上に、PE-CVD（MPX-CVD、住友精密社製又はその同等品）を用い、100nmの無機膜を製膜する。無機膜を成膜後、再度薄膜ストレス測定装置で、無機成膜後の反り量、曲率半径を算出する。この時の曲率半径

Rを R_2 とする。無機成膜前後の曲率半径の変化を基に、下記数式（A）であらわされるストーニーの式から、無機膜の内部応力 S （Pa）を算出する。

[0049] [数1]

$$S = \frac{Eh^2}{(1-\nu)\delta Rt} \dots (A)$$

[0050] なお上記数式（A）におのの詳細は以下のとおりである。

$E / (1 - \nu)$: シリコンウエハの二軸弾性係数（Pa）であり、 1.805×10^{11} Paとする。

h : シリコンウエハの厚さ（m）であり、 $725 \mu\text{m}$ とする。

t : 無機膜の厚さ（m）であり、 100nm とする。

R : 基板の曲率半径であり、下記数式（B）から得られる。

[0051] [数2]

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \dots (B)$$

[0052] 上記数式（A）において、上記内部応力 S が負の値である場合は圧縮方向の内部応力を有し、正の値である場合は、引張方向の内部応力を有していることを表す。そのため、本発明の無機層の上記内部応力 S は 0MPa 未満である。上記内部応力は、高温下で内部応力が正方向に変動する温度依存性を考慮したうえでクラックを防止する観点から、 -50MPa 以下であることが好ましく、 -100MPa 以下であることがより好ましく、 -150MPa 以下であることが更に好ましい。また、内部応力によって発生するシワを抑制し、外観を良化する観点から、上記内部応力は -400Ma 以上であることが好ましく、 -350Mpa 以上であることがより好ましく、 -300MPa 以上であることが更に好ましい。

[0053] 上記無機層に圧縮方向の内部応力を付与するためのCVD法の具体的な条件の例としては、例えば、上記プラズマ成膜温度は 250°C 以上であることが好ましく、 300°C 以上であることがより好ましく、 350°C 以上であることが更に好ましく、 500°C 以下であることが好ましく、 450°C 以下であることがより好ましく、 400°C 以下であることが更に好ましい。

[0054] 上記チャンバー内圧力は、圧力が高いほど引張方向の内部応力を持ちやすいことから、50 Pa以上であることが好ましく、100 Pa以上であることがより好ましく、130 Pa以上であることが更に好ましく、200 Pa以下であることが好ましく、160 Pa以下であることがより好ましく、150 Pa以下であることが更に好ましい。

[0055] 上記印加電力及びRF周波数は、化学種を活性化状態とし、有機膜上で反応、成長させるトリガーとなるプラズマ発生のためのパラメーターである。上記RF周波数は通常高周波数である13.56 MHz (HF) 単一で用いられることが多いが、低周波数である380 kHz (LF) と併用されることもある。

上記無機層に圧縮方向の内部応力を付与する場合、上記RF周波数は低周波数である380 kHz 単一で電圧を印加することが好ましい。また、380 kHz と13.56 MHz を併用する場合は、13.56 MHz の印加時間 T_1 に対し380 kHz の印加時間 T_2 の関係が、 $T_2 > T_1$ であることが好ましく、 $T_2 > 3 \times T_1$ であることがより好ましく、 $T_2 > 6 \times T_1$ であることが更に好ましく、 $T_2 < 20 \times T_1$ 以下であることが好ましく、 $T_2 < 15 \times T_1$ であることがより好ましく、 $T_2 < 12 \times T_1$ であることが更に好ましい。

[0056] 上記印加電力は、13.56 MHz (HF) および380 kHz (LF) それぞれ、20 W以上が好ましく、30 W以上であることがより好ましく、50 W以上であることがさらに好ましく、200 W以下であることが好ましく、100 W以下であることがより好ましく、60 W以下であることが更に好ましい。また、HFとLFは同一であってもよく、異なってもよい。

[0057] 上記第1の素子は第1面と第2面を有し、上記第1面は複数のチップを有しており、上記第1面側に上記有機層及び上記無機層が積層されていてもよい。

上記第1の素子上に複数のチップが配置され、第1の素子のチップが配置された面上に従来の有機層及び無機層が積層される場合、チップによって凹凸

が形成されることから、有機層及び無機層を介して他の積層体や基板と接続する際に有機層の接続面が平坦とならずに接続信頼性が低下しやすい。本発明の積層体では、このような凹凸の大きい素子であっても有機層が凹凸を埋めて接続面が平坦となるため高い接続信頼性を発揮することができ、上記第1の素子及びチップの反りや割れを抑えることができる。

[0058] 上記チップとしては例えば、記憶回路素子、ロジック回路素子等が挙げられる。また、上記チップの数は2個以上であれば特に限定されない。

[0059] 本発明の積層体は、上記無機層上にさらに支持基板が積層されていてもよい。

無機層上に支持基板を積層することで本発明の積層体を含む電子部品、例えば撮像装置、半導体装置等の筐体への固定が容易となる。

上記支持基板としては、ガラス、単結晶シリコン等が挙げられる。

[0060] 上記有機層が上記シルセスキオキサン又は上記一般式(1)で表される構造を有する有機ケイ素化合物を含有する硬化性樹脂組成物の硬化物である場合、本発明の積層体は、上記無機層表面からFT-IRで測定されたIRスペクトルにおいて、 775 cm^{-1} のピーク高さ(Si-O)をP775、 2180 cm^{-1} のピーク高さ(Si-H)をP2180としたとき、 $P2180/P775 < 0.045$ となることが好ましい。

775 cm^{-1} のピークはケイ素-酸素結合の存在を示し、 2180 cm^{-1} のピークはケイ素-水素結合の存在を示している。

ケイ素-水素結合は水分を通しやすい性質を有しているため、ケイ素-水素結合が多く含まれていると耐湿性が低下する要因となる。そこで、 $P2180/P775$ が上記範囲である、つまりケイ素-酸素結合と比べた際のケイ素-水素結合の量を少なくすることで、無機層及び積層体の耐湿性をより高めることができる。上記 $P2180/P775$ は0.04未満であることがより好ましく、0.03未満であることが更に好ましい。上記 $P2180/P775$ の下限は特に限定されず、小さいほどよいものであるが、通常0より大きい。上記 $P2180/P775$ は、無機層の成膜条件によって調節す

ることができる。

なお、Si-O結合のピークが検出される理由としては、FT-IRにてIRスペクトルを測定する際に赤外光が表面近傍の2-3 μ mの深さまで潜り込むことで、下層の有機層のSi-Oを検出するためである。一方、Si-H結合のピークが検出される理由としては、CVD法でのSiN膜またはSiO₂成膜の反応中にSi₃N₄またはSiO₂となりきらず、原料であるSiH由来のSi-H結合が残留するためである。

[0061] 上記有機層が上記シルセスキオキサン又は上記一般式(1)で表される構造を有する有機ケイ素化合物を含有する硬化性樹脂組成物の硬化物である場合、本発明の積層体は、上記無機層表面からFT-IRで測定されたIRスペクトルにおいて、775 cm^{-1} のピーク高さ(Si-O)をP775、1200 cm^{-1} のピーク高さ(N-H)をP1200としたとき、 $P1200/P775 < 0.30$ となることが好ましい。

775 cm^{-1} のピークはケイ素-酸素結合の存在を示し、1200 cm^{-1} のピークは窒素-水素結合の存在を示している。

窒素-水素結合は水分を通しやすい性質を有し、またSiN膜中においては不純物となるため、窒素-水素結合が多く含まれていると耐湿性が低下したり、高温下での性能変化の要因となる。そこで、 $P1200/P775$ が上記範囲である、つまりケイ素-酸素結合と比べて窒素-水素結合の量を少なくすることで、無機層及び積層体の耐湿性をより高めることができる。上記 $P1200/P775$ は0.28未満であることがより好ましく、0.25未満であることが更に好ましい。上記 $P1200/P775$ の下限は特に限定されず、小さいほどよいものであるが、通常0より大きい。上記 $P1200/P775$ は、無機層の成膜条件によって調節することができる。

なお、Si-O結合のピークが検出される理由としては、FT-IRにてIRスペクトルを測定する際に赤外光が表面近傍の2-3 μ mの深さまで潜り込むことで、下層の有機層のSi-Oを検出するためである。一方、N-H結合のピークが検出される理由としては、CVD法でのSiN膜成膜の反応

中に Si_3N_4 となりきらず、原料である NH_3 または原料ガス由来の N-H 結合が残留するためである。

[0062] 上記P 2 1 8 0 / P 7 7 5 及びP 1 2 0 0 / P 7 7 5 は、具体的には以下の方法で測定することができる。

無機層成膜後の素子をフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) の全反射 (ATR) 法により吸収スペクトルを測定する。このとき測定範囲は 525 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} とし、分解能は 4 cm^{-1} として測定する。得られた吸収スペクトルにおいて、 775 cm^{-1} のピーク高さ (Si-O) をP 7 7 5、 2180 cm^{-1} のピーク高さ (Si-H) をP 2 1 8 0、 1200 cm^{-1} のピーク高さ (N-H) をP 1 2 0 0 とし、P 2 1 8 0 又はP 1 2 0 0 をP 7 7 5 で除することで、P 2 1 8 0 / P 7 7 5 及びP 1 2 0 0 / P 7 7 5 を得る。

[0063] ここで、本発明の積層体の一例を表した模式図を図1に示す。図1に示すように、本発明の積層体は、第1の素子1上に有機層2と無機層3が積層された構造となっており、有機層2と無機層3が複数の積層体を積層した際に絶縁層として働く。従来の有機化合物を絶縁層に用いた積層体は、複数を積層させて半導体装置とする際に、加熱処理による素子の反りを抑える効果は高いものの、大気中の水分を透過しやすかった。本発明の積層体では、有機層2の上に Si_3N_4 を含む薄い無機層3を積層させることで、水分の透過を抑えることができる。更に、本発明の積層体は、無機層3が圧縮方向の内部応力を有しているため、有機層2と無機層3との間の内部応力の差が小さくなり、無機層のクラックの発生を抑えることができる。その結果、水分がより透過し難くなるため、高い接続信頼性を発揮することができる。なお、本発明の積層体は、無機層3の厚みが薄いため、有機層2が素子の反りを解消する際に妨げとならない。また、図1では有機層2及び無機層3は単層となっているが、複数の層から成っていてもよい。

[0064] また、更なる本発明の積層体の一例を表した模式図を図2、3に示す。図2に示すように本発明の積層体は、第1の素子1の1つの面 (第1面) 上に複

数のチップ4を有し、第1の素子の第1面上に有機層2、無機層3が積層された積層体であってもよい。また、図3に示すように無機層3上に支持基板5が積層されていてもよい。

[0065] 本発明の積層体の製造方法であって、第1の素子上に硬化性樹脂組成物を成膜して前記有機層を形成する工程と、前記有機層上に化学的気相成長法によって圧縮方向の内部応力を有する前記無機層を形成する工程とを有する、積層体の製造方法もまた、本発明の1つである。

[0066] 本発明の積層体の製造方法は、まず、第1の素子上に硬化性樹脂組成物を成膜して上記有機層を形成する工程を行う。

従来の無機材料を絶縁層に用いた積層体は化学的気相成長法（CVD）やスパッタリング等の時間を要する方法で製造されていた。本発明の積層体は絶縁層の主成分が有機化合物であるため、溶液を塗布、乾燥することで製造できるため、接続信頼性の向上だけでなく生産効率を高めることもできる。上記第1の素子及び硬化性樹脂組成物は、本発明の積層体における第1の素子及び硬化性樹脂組成物と同様である。

[0067] 上記成膜の方法は特に限定されず、スピンコート法等従来公知の方法を用いることができる。

溶剤乾燥条件は特に限定されないが、残存溶剤を減らし有機層の耐熱性を向上させる観点から、好ましくは70℃以上、より好ましくは100℃以上、好ましくは250℃以下、より好ましくは200℃以下の温度で、例えば30分、より好ましくは1時間程度加熱することが好ましい。

硬化条件は特に限定されないが、硬化反応を十分に進行させ、耐熱性をより向上させる観点から、好ましくは200℃以上、より好ましくは220℃以上、好ましくは400℃以下、より好ましくは300℃以下の温度で、例えば1時間以上、より好ましくは2時間以上程度加熱することが好ましい。加熱時間の上限は特に限定されないが、有機層の熱分解を抑制する観点から3時間以下であることが好ましい。

[0068] 本発明の積層体の製造方法は、上記第1の素子が第1面と第2面を有し、上

記第1面は複数のチップを有し、上記有機層を形成する工程において上記第1面側に上記有機層を形成することが好ましい。

このような工程で有機層を形成したうえで、後述する無機層を形成することで、図2のような構造の積層体を製造することができる。

[0069] 本発明の積層体の製造方法は、次いで、上記有機層上に化学的気相成長法によって圧縮方向の内部応力を有する上記無機層を形成する工程を行う。

有機層上に化学的気相成長（CVD）法によって無機層を形成し、その際の条件を調節することで圧縮方向の内部応力を有する無機層とすることができる。上記無機層及び上記CVD法の条件については、本発明の積層体における無機層及びCVD法の具体的な条件と同様である。

[0070] 本発明の積層体の製造方法は、上記無機層上にさらに支持基板を貼り合わせる工程を有することが好ましい。

上記支持基板を張り合わせる工程を行うことで、図3のような構造の積層体を製造することができる。

[0071] 本発明の積層体の用途は特に限定されないが、積層した際に素子の反りや割れが発生し難く、高い耐湿性を有し、優れた接続信頼性を付与することができることから、撮像装置や半導体装置に好適である。このような、本発明の積層体を有する撮像装置、本発明の積層体を有する半導体装置及び本発明の積層体の製造方法で得られる積層体を用いて撮像装置を製造する工程を有する、撮像装置の製造方法もまた、本発明の1つである。

[0072] 本発明の積層体は、複数の積層体が積層された素子の材料としても用いられるものである。

電極を有する基板の前記電極を有する面上に硬化性樹脂組成物を成膜し有機層を形成する工程と、前記有機層上に化学的気相成長法によって圧縮方向の内部応力を有する無機層を形成する工程と、前記有機層及び前記無機層に貫通孔を形成する工程と、前記貫通孔を導電性材料で充填する工程と、前記電極を有する基板の前記導電性材料を充填した側の表面を研磨して接合電極を形成する工程とを有する素子の製造方法もまた、本発明の1つである。

[0073] 本発明の素子の製造方法は、まず、電極を有する基板の上記電極を有する面上に硬化性樹脂組成物を成膜し有機層を形成する工程と、上記有機層上に化学的気相成長法によって圧縮方向の内部応力を有する無機層を形成する工程とを行う。

上記有機層を形成する工程及び無機層を形成する工程は、本発明の積層体の製造方法と同様である。

[0074] 上記電極を有する基板は、特に限定されず、素子、配線及び電極が形成された回路基板を用いることができる。例えば、画素部（画素領域）が設けられたセンサ回路基板、固体撮像装置の動作に係る各種信号処理を実行するロジック回路等の周辺回路部が搭載された回路基板などを用いることができる。

[0075] 上記電極を有する基板が有する電極の材料は特に限定されず、金、銅、アルミニウム等の従来公知の電極材料を用いることができる。

[0076] 本発明の素子の製造方法は、次いで、上記有機層及び上記無機層に貫通孔を形成する工程を行う。

上記基板の電極上の有機層及び無機層を除去して貫通孔を設け、そこに導電材料を充填することで他の基板と接続するための接続電極が形成される。上記貫通孔はパターンニングされていてもよい。上記貫通孔を形成する方法は特に限定されず、CO₂レーザー等のレーザー照射やエッチング等によって形成することができる。なお上記貫通孔は基板の電極面上に他の層が形成されている場合、上記他の層も貫通して素子の電極面が露出するように形成される。

[0077] 本発明の素子の製造方法は、次いで、必要に応じてバリアメタル層を形成する工程を行う。

バリアメタル層は貫通孔に充填された導電性材料（例えばCu電極の場合Cu原子）の有機層中への拡散を防ぐ役割を有する。貫通孔の表面にバリアメタル層を設けることで、貫通孔を埋める導電性材料は電極と接する面以外がバリアメタル層で覆われることになるため、導電性材料の有機層への拡散による短絡、導通不良をより抑制することができる。上記バリアメタル層はス

パターニングや蒸着等によって形成することができる。

[0078] 上記バリアメタル層の材料は、タンタル、窒化タンタル、窒化チタン、酸化ケイ素、窒化ケイ素などの公知の材料を用いることができる。

[0079] 上記バリアメタル層の厚みは特に限定されないが、より積層体の接続信頼性を高める観点から1 nm以上であることがより好ましく、10 nm以上であることが更に好ましく、100 nm以下であることがより好ましく、50 nm以下であることが更に好ましい。

[0080] 本発明の素子の製造方法は、次いで、各前記貫通孔を導電性材料で充填する工程を行う。上記導電性材料を充填する方法としてはメッキなどを用いることができる。

上記導電性材料は、本発明の積層体の電極を有する基板が有する電極の材料と同様のものを用いることができる。

[0081] 本発明の素子の製造方法は、次いで、上記電極を有する基板の上記導電性材料を充填した側の表面を研磨して接合電極を形成する工程を行う。

研削によって不要な部分に形成された上記導電性材料を除去することで、他の素子の電極と接続する接合電極が形成される。上記研磨は、上記無機層が露出するまで、導電性材料で形成された層を平坦化除去することが好ましい。

上記研磨方法は特に限定されず、例えば化学的機械研磨法などを用いることができる。

[0082] 本発明の素子の製造方法で得られる素子の用途は特に限定されないが、素子を積層させた半導体装置を有する撮像装置に好適である。このような、本発明の素子の製造方法で得られる素子を用いて撮像装置を製造する工程を有する、撮像装置の製造方法もまた本発明の1つである。

[0083] 本発明の素子の製造方法で得られる素子は、複数の素子を接合電極によって積層させた半導体装置の製造に用いられるものである。

このような、本発明の素子の製造方法で得られる素子2つを、前記接続電極同士が接合するように貼り合わせる工程を有する、半導体装置の製造方法もま

た、本発明の1つである。

[0084] 上記接続電極同士が接合するように貼り合わせる工程において接続電極を接続させる方法としては、熱処理によって電極及び接続電極を溶融させて接続する方法等が挙げられる。上記熱処理は通常400℃、4時間程度である。

[0085] ここで、本発明の半導体装置の製造方法で得られる半導体装置の一例を表した模式図を図4に示す。図4に示すように、本発明の半導体装置の製造方法で得られる半導体装置は、電極7を有する基板6、10が有機層2及び無機層3を介して接着されており、電極を有する基板6、10上の電極7は、有機層2及び無機層3に設けられた貫通孔8に充填された導電性材料を通して電氣的に接続された構造となっている。有機層2を薄い無機層3で覆うことにより、有機層2単独の場合と比べて耐湿性を向上させることができ、接続信頼性を高めることができる。また、半導体装置は貫通孔8の表面にバリアメタル層9が設けられていてもよい。貫通孔8の表面にバリアメタル層9を形成することで、貫通孔8内に充填される導電性材料が有機層2に拡散し難くなるため、短絡や導通不良をより抑えることができる。

発明の効果

[0086] 本発明によれば、積層して半導体装置とした際に素子の反りや割れが発生し難く、高い耐湿性を有し、優れた接続信頼性を付与することができる積層体、該積層体の製造方法、該積層体を用いた素子の製造方法、該積層体を有する撮像装置、該撮像装置の製造方法、該積層体を有する半導体装置及び該半導体装置の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0087] [図1]本発明の積層体の一例を表した模式図である。

[図2]本発明の積層体の一例を表した模式図である。

[図3]本発明の積層体の一例を表した模式図である。

[図4]本発明の半導体装置の製造方法で得られる半導体装置の一例を表した模式図である。

発明を実施するための形態

[0088] 以下に実施例を掲げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0089] (実施例1)

(1) 有機ケイ素化合物Aの製造

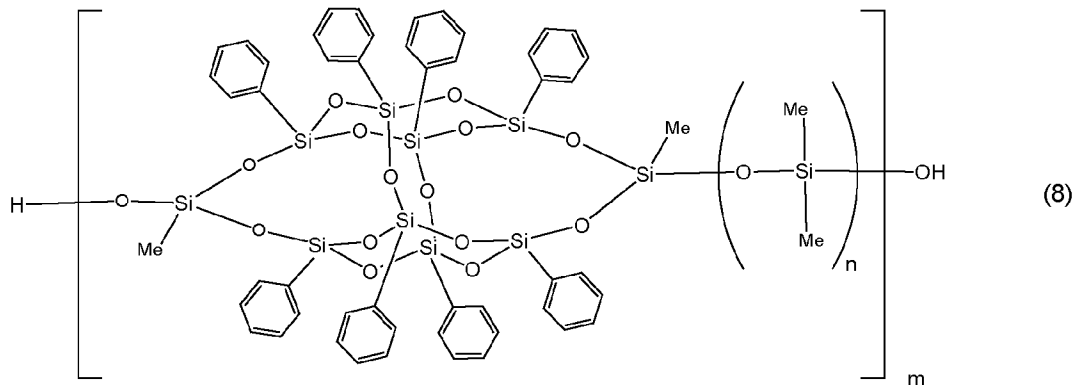
還流冷却器、温度計、及び滴下漏斗を取り付けた反応容器に、フェニルトリメトキシシラン（東京化成工業社製 分子量198.29）65.4g、水酸化ナトリウム8.8g、水6.6g、及び2-プロパノール263mLを加えた。窒素気流下、攪拌しながら加熱を開始した。還流開始から6時間攪拌を継続したのち室温で1晩静置した。そして反応混合物を濾過器に移し、窒素ガスで加圧して濾過した。得られた固体を2-プロピルアルコールで1回洗浄、濾過したのち80℃で減圧乾燥を行うことにより、無色固体（DD-ONa）33.0gを得た。

[0090] 滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積300mLの3つ口フラスコに、化合物（DD-ONs）11.6g、テトラヒドロフラン100g、およびトリエチルアミン3.0gを仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温でメチルトリクロロシラン4.5g：30mmolを滴下した。その後、室温で3時間攪拌した。反応液に水50gを投入して、生成した塩化ナトリウムを溶解するとともに、未反応のメチルトリクロロシランを加水分解した。このようにして得られた反応混合物を分液し、有機層を1Nの塩酸で1回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で1回洗浄し、更にイオン交換水で3回水洗を繰り返した。洗浄後の有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して、7.1gの白色粉末状固体（DD(Me)-OH）を得た。

[0091] 100mLフラスコに冷却管、メカニカルスターラー、ディーンスターク管、オイルバス、温度計保護管を取り付け、フラスコ内部を窒素置換した。DD(Me)-OH5.0g、オクタメチルシクロテトラシロキサン（D4）11.6g、硫酸3.9g、トルエン52g、4-メチルテトラヒドロピラン13gをフラスコに入れた。100℃で5時間攪拌したのち、反応混合物

へ水を注ぎ、水層をトルエンで抽出した。合わせた有機層を水、炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄したのち、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残留物を2-プロパノール：酢酸エチル＝50：7（重量比）の比率で混合した溶液に再沈殿させて精製し、乾燥させることで下記式（8）の構造を有し、mが27、nが平均4である有機ケイ素化合物A（重量平均分子量：36000）を得た。

[0092] [化5]

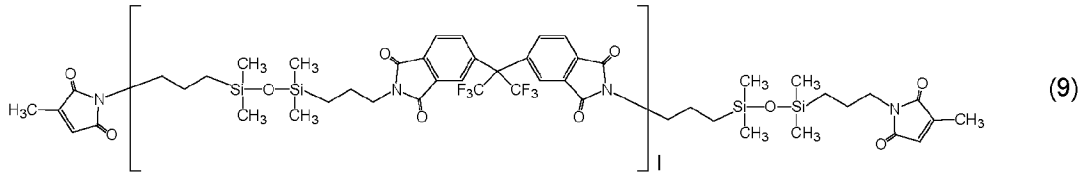


[0093] (2) 添加剤Aの製造

100 mL フラスコに冷却管、メカニカルスターラー、ディーンスターク管、オイルバス、温度計保護管を取り付けた。4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物 (6FDA) (ダイキン工業社製) 11.1 g、ビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサン (PAM-E、信越シリコーン社製) 7.8 g、アニソール 92.1 g をフラスコに投入し、攪拌した。100°C で1時間フラスコを加熱した後、170°C のオイルバスで1時間還流した。溶液を室温まで冷まし、シトラコン酸無水物 (東京化成工業社製) 1.3 g を加え、120°C で10分攪拌した後、170°C のオイルバスで1時間還流して下記式 (9) の構造を有する添加剤A (重量平均分子量：9900) を得た。なお、下記式 (9) 中の | は繰り返し単位数を表す。

[0094]

[化6]



[0095] (3) 硬化性樹脂組成物の製造

得られた有機ケイ素化合物100重量部、触媒（ZC-162、中心金属がジルコニウムであるアセチルアセトネート錯体、マツモトファインケミカル社製）0.2重量部、架橋剤（メチルシリケート51、コルコート社製）3.2重量部、添加剤A1重量部に溶剤（シクロペンタノン、東京化成工業社製）を含有量が65重量%となるように加えて混合することで硬化性樹脂組成物を得た。

[0096] (4) 積層体の製造

8インチのシリコンウエハ（表面粗さ $<0.1\mu\text{m}$ ）中央に得られた硬化性樹脂組成物15gを吐出した。その後、スピコーター（ACT-4001；ACTIVE社製）を用いて回転数500rpmで12秒間スピコートを行い、125℃のオーブンで10分間溶剤乾燥させることで85 μm の樹脂膜を得た。この樹脂膜を300℃で1時間加熱処理し、有機層を得た。得られた有機層付きのシリコンウエハを真空プロセス高速加熱炉（VPO-650、ユニテンプ社製）によって窒素雰囲気下400℃で1時間熱処理した。次いで、PE-CVD（品番MPX-CVD、住友精密社製）を用い、表3で示す条件で所定の時間CVDによる無機成膜を行い、有機層上に厚み400nmのSiN層（無機層）を形成することで積層体を得た。なお、表3において「上部RF Power」の「HF」とは13.56MHzでの成膜時の電力を表し、「LF」は380kHzでの成膜時の電力を表す。また、「Switching mode」の「First」は13.56MHzと380kHzを交互に印加する際に先に印加することを表し、「End」は後に印加することを表す。更に、「膜応力」における「Compress

s i v e」は圧縮方向の力であることを表し、「T e n s i l e」は引張方向の力であることを表す。

[0097] (5) 1%熱重量減少温度の測定

上記方法により有機層の単層体をそれぞれ作製した。得られた単層体について示差熱重量同時測定装置 (TG-DTA; STA7200、日立ハイテクサイエンス社製) を用いて、50 mL/minでの窒素フロー下、10°C/minの昇温速度で加熱したときに、重量減少率が1%となった時の温度を測定した。結果を表1に示した。

[0098] (6) 内部応力の測定

薄膜ストレス測定装置 (FLX2320-S, 東朋テクノロジー社製) を用い、未処理のシリコンウエハの反り量、曲率半径を算出した。この時の曲率半径RをR₁とした。次いで曲率半径を算出したシリコンウエハ上に、PECVD (品番MPX-CVD、住友精密社製) を用い、表2で示す条件で100 nmの無機膜を製膜した。無機膜を成膜後、再度薄膜ストレス測定装置で、無機成膜後の反り量、曲率半径を算出した。この時の曲率半径RをR₂とした。無機成膜前後の曲率半径の変化から、下記数式 (A) であらわされるストーニーの式から、無機膜応力S (Pa) を算出した。結果を表1に示した。なお、表中において、膜応力の数値が負の値である場合は、圧縮方向の内部応力を有し、正の値である場合は、引張方向の内部応力を有していることを表す。

[0099] [数3]

$$S = \frac{Eh^2}{(1-\nu)\delta Rt} \dots (A)$$

[0100] なお数式 (A) において、

E / (1 - ν) : シリコンウエハの二軸弾性係数 (Pa) であり、1.805 × 10¹¹ Paとした。

h : シリコンウエハの厚さ (m) であり、725 μmとした。

t : 無機膜の厚さ (m) であり、100 nmとした。

R : 基板の曲率半径であり、下記数式 (B) から得られる。

[0101] [数4]

$$\frac{I}{R} = \frac{I}{R_2} - \frac{I}{R_1} \dots (B)$$

[0102] (7) P 2 1 8 0 / P 7 7 5、P 1 2 0 0 / P 7 7 5 の測定

無機成膜後の基板をフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) の全反射 (ATR) 法により吸収スペクトルを測定した。このとき測定範囲は 525 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} とし、分解能は 4 cm^{-1} として測定した。得られた吸収スペクトルにおいて、 775 cm^{-1} のピーク高さ (Si-O) を P 7 7 5、 2180 cm^{-1} のピーク高さ (Si-H) を P 2 1 8 0 とし、P 2 1 8 0 を P 7 7 5 で除し、P 2 1 8 0 / P 7 7 5 を得た。同じように 1200 cm^{-1} のピーク高さ (N-H) を P 1 2 0 0 とし、P 7 7 5 で除することにより P 1 2 0 0 / P 7 7 5 を得た。

[0103] (実施例 2 ~ 1 9、比較例 1 ~ 6)

有機層、無機層の構成及び成膜条件を表 1 ~ 3 の通りとした以外は実施例 1 と同様の条件にて積層体を得て、1%熱重量減少温度、内部応力及び P 2 1 8 0 / P 7 7 5、P 1 2 0 0 / P 7 7 5 を測定した。なお比較例 6 については触媒としてジブチルスズジラウレート (東京化成工業社製) を用いた。また、実施例 1 6、1 8、1 9 では架橋剤としてエチルシリケート 4 8 (コロコート社製) また、樹脂 B 及び添加剤 B ~ D については、以下の方法で得られる樹脂、添加剤又は市販品を用いた。更に、成膜条件 1 0 ~ 1 2 では成膜装置として PD-220NL (Samco 社製) を用いた。

[0104] (樹脂 B の製造)

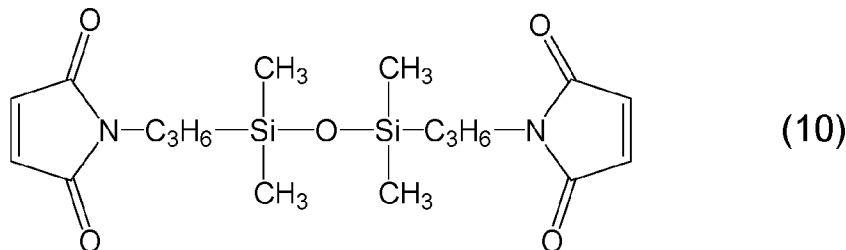
100 mL フラスコに冷却管、メカニカルスターラー、ディーンスターク管、オイルバス、温度計保護管を取り付け、フラスコ内部を窒素置換した。D D (Me) -OH 5.0 g、オクタメチルシクロテトラシロキサン (D 4) 11.2 g、硫酸 3.9 g、トルエン 52.0 g、4-メチルテトラヒドロピラン 13.0 g をフラスコに入れた。100°C で 5 時間攪拌したのち、反応混合物へ水を注ぎ、水層をトルエンで抽出した。合わせた有機層を水、炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄したのち、無水硫酸ナトリウム

で乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残留物を2-プロパノール：酢酸エチル＝50：7（重量比）の比率で混合した溶液に再沈殿させて精製し、乾燥させることで上記式（8）の構造を有し、mが36、n（DMS鎖数）が平均3である有機ケイ素化合物（樹脂B、重量平均分子量46000）を得た。

[0105]（添加剤Bの製造）

100 mL フラスコに冷却管、メカニカルスターラー、ディーンスターク管、オイルバス、温度計保護管を取り付けた。ビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサン（PAM-E、信越シリコン社製）3.9 g、アニソール36.3 g、マレイン酸無水物（東京化成工業社製）3.53 gをフラスコに投入し、攪拌した。170℃のオイルバスで2時間還流し、得られた合成液を室温に冷ましたのち、メンブレンフィルター（品番：ADVANTEC T080A075C 東洋濾紙社製）を用いてろ過し、析出物として下記式（10）の構造を有する添加剤Bを得た。

[0106] [化7]



[0107]（添加剤C、D）

添加剤C、Dとしてそれぞれ下記の添加剤を用いた。

添加剤C：TC-401（マツモトファインケミカル社製）

添加剤D：BYK-320（BYK社製）

[0108] <評価>

実施例及び比較例で得られた積層体について以下の評価を行った。結果を表1、2に示した。なお、比較例6については樹脂膜の熱分解量が多く、CV成膜ができなかったため評価を行っていない。

[0109]（成膜時のクラックの評価）

上記積層体の製造において、形成された無機層を目視にて観察し、下記基準で成膜時のクラックを評価した。

○：クラック無し

×：クラック有り

[0110] (耐熱性の評価)

積層体を真空プロセス高速加熱炉（VPO-650、ユニテンプ社製）によって窒素雰囲気下400℃で3時間熱処理した。熱処理後の積層体について、下記基準で厚膜時膜割れを評価した。

○：加熱処理後に割れ無し

△：加熱処理後に端部に2mm程度のクラックが発生した

×：加熱処理後に割れが発生した

[0111] (耐湿性の評価)

積層体を温度85℃、湿度85%の環境下で500時間静置した。その後積層体を目視にて観察し、下記基準で耐湿性を評価した。

◎：端部からの水の侵入跡が見られなかった

○：端部から水の侵入跡が2mm未満だった

△：端部から水の侵入痕が2mm以上4mm未満だった

×：端部から水の侵入跡が4mm以上だった

[0112]

[0113] [表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
構成	外層	成膜条件	6	7	8	9	12	
		種類	SiN	SiN	SiN	SiN	SiO ₂	-
	無機層	製膜時間	31	15	31	29	5	-
		膜応力	61	152	183	739	277	-
		厚み	400	200	400	400	200	-
		成膜条件	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-
		製膜時間	-	-	-	-	-	-
	内層	膜応力	-	-	-	-	-	-
		厚み	-	-	-	-	-	-
	無機層	P2180/P775	0.025	0.025	0.044	0.073	0.200	-
		P1200/P775	0.200	0.210	0.240	0.240	0.030	-
	有機層	主ポリマ-	種類	A	A	A	A	A
			含有量	100	100	100	100	100
架橋剤		メチルシリケート51	0	0	3.2	3.2	0	3.2
		エチルシリケート48	0	0	0	0	0	0
触媒		シリコニア系触媒	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0
		スズ系触媒	0	0	0	0	0	0.2
		添加剤A	1	1	1	1	1	1
		添加剤B	0	0	0	0	0	0
添加剤C		0	0	0	0	0	0	
添加剤D		0	0	0	0	0	0	
厚み	30	30	85	85	30	85		
1%熱重量減少温度	469	469	475	475	469	370		
評価	成膜時のクラック	×	×	×	×	×	-	
	耐熱性	×	×	×	×	×	-	
	耐湿性	×	×	×	×	×	-	

[0114]

[表3]

成膜条件	層	成膜層	成膜装置	チャンバー内圧力(Pa)	温度		ガス流量										上部RF Power (印加電圧)		Switching mode (RF周波数)		成膜速度 (nm/min)	膜応力 (MPa)
					上部	下部	SiO ₂		Si ₃ N ₄				上部RF Power (印加電圧)		Switching mode (RF周波数)							
					電極(℃)	電極(℃)	O ₂ (sccm)	TEOS (sccm)	C-He (sccm)	SiH ₄ (sccm)	NH ₃ (sccm)	SN2 (sccm)	N ₂ (sccm)	HF (W)	LF (W)	13.56MHz (sec)	380KHz (sec)					
1	単層	SiN	MPX-CVD	130	250	350	-	-	-	5	5	5	-	2000	30	30	4	44	12	184 Compressive		
2	単層	SiN	MPX-CVD	130	250	350	-	-	5	5	5	-	2000	30	30	4	6	12	7.2 Compressive			
3	単層	SiN	MPX-CVD	130	250	350	-	-	5	5	5	-	2000	30	30	4	28	12	129 Compressive			
4	単層	SiN	MPX-CVD	130	250	350	-	-	5	5	5	-	2000	0	50	-	-	18	53 Compressive			
5	内層	SiO ₂	MPX-CVD	140	250	350	750	25	500	-	-	-	-	-	475	100	-	-	207	327 Compressive		
	外層	SiN	MPX-CVD	130	250	350	-	-	5	5	5	-	2000	30	30	4	44	12	184 Compressive			
6	単層	SiN	MPX-CVD	130	250	350	-	-	5	5	5	-	2000	30	30	4	8	13	61 Tensile			
7	単層	SiN	MPX-CVD	130	250	350	-	-	5	5	5	-	2000	30	30	5	4	13	152 Tensile			
8	単層	SiN	MPX-CVD	130	250	350	-	-	5	5	5	-	2000	30	30	8	6	13	183 Tensile			
9	単層	SiN	MPX-CVD	130	250	350	-	-	5	5	5	-	2000	30	0	-	-	14	739 Tensile			
10	単層	SiN	PD-220NL	160	250	350	-	-	-	-	-	-	600	270	0	-	-	12	201 Compressive			
11	単層	SiO ₂	PD-220NL	65	250	350	195	5	-	-	-	-	-	250	0	-	-	19	300 Compressive			
12	単層	SiO ₂	PD-220NL	80	250	350	195	5	-	-	-	-	-	30	0	-	-	38	277 Tensile			

産業上の利用可能性

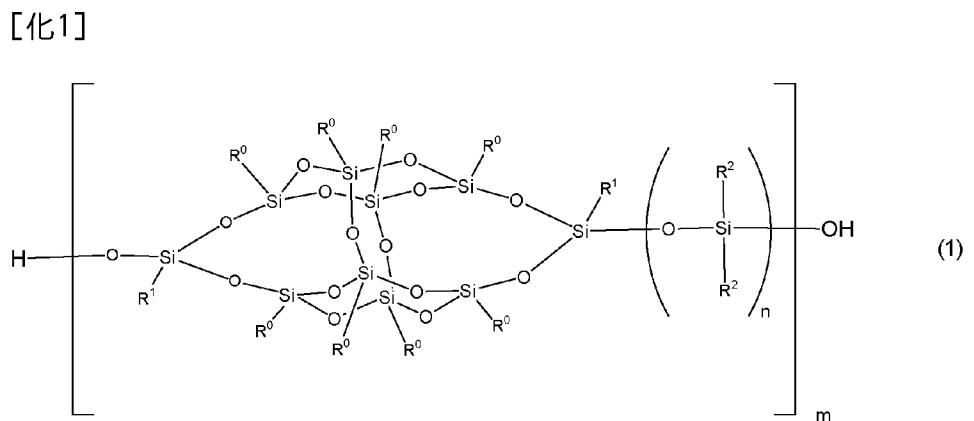
[0115] 本発明によれば、積層して半導体装置とした際に素子の反りや割れが発生し難く、高い耐湿性を有し、優れた接続信頼性を付与することができる積層体、該積層体の製造方法、該積層体を用いた素子の製造方法、該積層体を有する撮像装置、該撮像装置の製造方法、該積層体を有する半導体装置及び該半導体装置の製造方法を提供することができる。

符号の説明

- [0116]
- 1 第1の素子
 - 2 有機層
 - 3 無機層
 - 4 チップ
 - 5 支持基板
 - 6 電極を有する基板
 - 7 電極
 - 8 貫通孔
 - 9 バリアメタル層
 - 10 電極を有する基板

請求の範囲

- [請求項1] 第1の素子上に有機層、前記有機層上に無機層が積層された積層体であって、
前記有機層は、窒素雰囲気下、昇温レート10°C/minの条件で測定された1%熱重量減少温度が400°C以上であり、
前記無機層は、厚みが1nm以上1μm以下であり、
前記無機層は、Si₃N₄層を含み、
前記無機層は、圧縮方向の内部応力を有する積層体。
- [請求項2] 前記無機層は、SiO₂層を含み、前記Si₃N₄層は前記SiO₂層上に積層されている、請求項1記載の積層体。
- [請求項3] 前記有機層は、硬化性樹脂組成物の硬化物である、請求項1又は2記載の積層体。
- [請求項4] 前記有機層は、有機ケイ素化合物を含有する硬化性樹脂組成物の硬化物である、請求項3記載の積層体。
- [請求項5] 前記有機ケイ素化合物は、下記一般式(1)で示される構造を有する、請求項4記載の積層体。



ここで、R⁰、R¹及びR²はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。前記脂肪族基及び前記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。m、nはそれぞれ1以上の整数を表す。

- [請求項6] 前記無機層表面からFTIRで測定されたIRスペクトルにおいて

、 775 cm^{-1} のピーク高さ (S i - O) を P 7 7 5、 2180 cm^{-1} のピーク高さ (S i - H) を P 2 1 8 0としたとき、 $P 2 1 8 0 / P 7 7 5 < 0.045$ となる、請求項5記載の積層体。

[請求項7] 前記無機層表面から F T - I R で測定された I R スペクトルにおいて、 775 cm^{-1} のピーク高さ (S i - O) を P 7 7 5、 1200 cm^{-1} のピーク高さ (N - H) を P 1 2 0 0としたとき、 $P 1 2 0 0 / P 7 7 5 < 0.300$ となる、請求項5又は6記載の積層体。

[請求項8] 前記有機層は、厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上である、請求項1～7のいずれかに記載の積層体。

[請求項9] 前記第1の素子は第1面と第2面を有し、前記第1面は複数のチップを有しており、
前記第1面側に前記有機層及び前記無機層が積層された、請求項1～8のいずれかに記載の積層体。

[請求項10] 前記無機層上にさらに支持基板が積層された、請求項1～9のいずれかに記載の積層体。

[請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の積層体を有する、撮像装置。

[請求項12] 請求項1～10のいずれかに記載の積層体を有する、半導体装置。

[請求項13] 請求項1～10のいずれかに記載の積層体の製造方法であって、前記第1の素子上に硬化性樹脂組成物を成膜して前記有機層を形成する工程と、前記有機層上に化学的気相成長法によって圧縮方向の内部応力を有する前記無機層を形成する工程とを有する、積層体の製造方法。

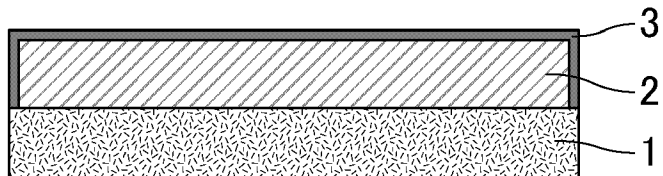
[請求項14] 前記第1の素子は第1面と第2面を有し、前記第1面は複数のチップを有しており、前記有機層を形成する工程において前記第1面側に前記有機層を形成する、請求項13記載の積層体の製造方法。

[請求項15] 前記無機層上にさらに支持基板を貼り合わせる工程を有する、請求項13又は14記載の積層体の製造方法。

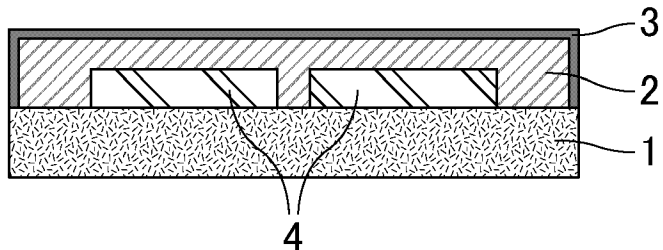
[請求項16] 請求項13～15のいずれかに記載の製造方法で得られる積層体を用いて撮像装置を製造する工程を有する、撮像装置の製造方法。

- [請求項17] 電極を有する基板の前記電極を有する面上に硬化性樹脂組成物を成膜し有機層を形成する工程と、
前記有機層上に化学的気相成長法によって圧縮方向の内部応力を有する無機層を形成する工程と、
前記有機層及び前記無機層に貫通孔を形成する工程と、
前記貫通孔を導電性材料で充填する工程と、
前記電極を有する基板の前記導電性材料を充填した側の表面を研磨して接合電極を形成する工程とを有する素子の製造方法。
- [請求項18] 請求項17記載の素子の製造方法で得られる素子を用いて撮像装置を製造する工程を有する、撮像装置の製造方法。
- [請求項19] 請求項17記載の素子の製造方法で得られる素子2つを、前記接続電極同士が接合するように貼り合わせる工程を有する、半導体装置の製造方法。

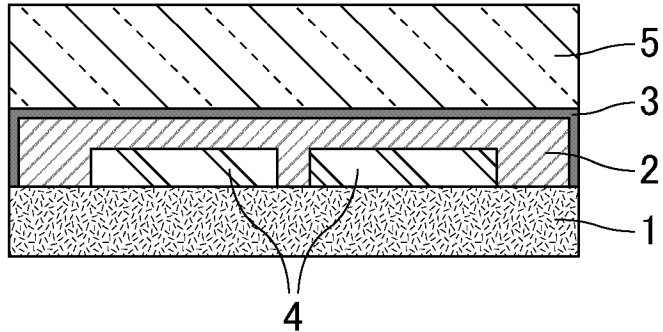
[図1]



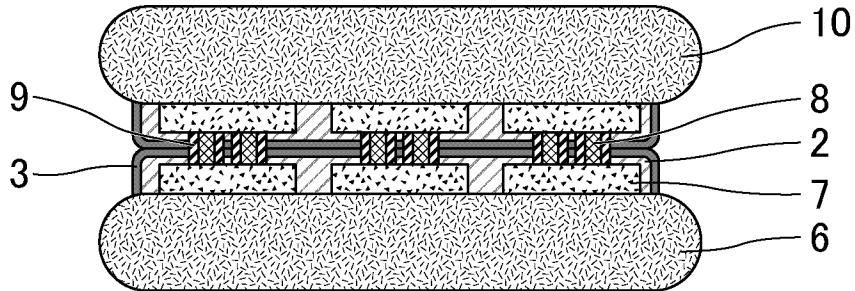
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 9/00</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/312</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/316</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/318</i> (2006.01)i FI: B32B9/00 A; H01L21/312 B; H01L21/312 C; H01L21/316 X; H01L21/318 B		
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) B32B9/00; H01L21/312; H01L21/316; H01L21/318		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
A	JP 2009-152485 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 09 July 2009 (2009-07-09) claims, fig. 1-20	1-19
A	JP 11-271123 A (DENSO CORPORATION) 05 October 1999 (1999-10-05) claims, fig. 1-7	1-19
A	JP 6-260397 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 16 September 1994 (1994-09-16) claims, fig. 1-7	1-19
A	JP 2007-125626 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 24 May 2007 (2007-05-24) claims, fig. 1-26	1-19
A	JP 7144624 B2 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 29 September 2022 (2022-09-29) claims, examples, fig. 1, 2	1-19
A	JP 2019-196936 A (HITACHI AUTOMOTIVE SYSTEMS, LTD.) 14 November 2019 (2019-11-14) claims, fig. 1-8	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "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 11 March 2024		Date of mailing of the international search report 26 March 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001591

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-149751 A (OLYMPUS CORPORATION) 09 June 2005 (2005-06-09) claims, fig. 1-8	1-19
A	JP 2022-504537 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E. V.) 13 January 2022 (2022-01-13) claims, fig. 1-9	1-19
A	WO 2009/041528 A1 (CITIZEN HOLDINGS CO., LTD.) 02 April 2009 (2009-04-02) claims, fig. 1-9	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/001591

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-152485 A	09 July 2009	(Family: none)	
JP 11-271123 A	05 October 1999	US 6450025 B1 claims, fig. 1-6	
JP 6-260397 A	16 September 1994	(Family: none)	
JP 2007-125626 A	24 May 2007	(Family: none)	
JP 7144624 B2	29 September 2022	US 2023/0245936 A1 claims, examples, fig. 1, 2 WO 2021/261403 A1 EP 4169971 A1 CN 115244670 A KR 10-2023-0028205 A	
JP 2019-196936 A	14 November 2019	WO 2019/215981 A1	
JP 2005-149751 A	09 June 2005	US 2005/0109768 A1 claims, fig. 1-8 EP 1531651 A2	
JP 2022-504537 A	13 January 2022	US 2021/0257502 A1 EP 3864713 A2	
WO 2009/041528 A1	02 April 2009	US 2010/0196685 A1 claims, fig. 1-9 EP 2196870 A1 CN 101809512 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 9/00(2006.01)i; H01L 21/312(2006.01)i; H01L 21/316(2006.01)i; H01L 21/318(2006.01)i FI: B32B9/00 A; H01L21/312 B; H01L21/312 C; H01L21/316 X; H01L21/318 B		
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）） B32B9/00; H01L21/312; H01L21/316; H01L21/318 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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
A	JP 2009-152485 A (セイコーエプソン株式会社) 09.07.2009 (2009-07-09) 特許請求の範囲、図1-20	1-19
A	JP 11-271123 A (株式会社デンソー) 05.10.1999 (1999-10-05) 特許請求の範囲、図1-7	1-19
A	JP 6-260397 A (凸版印刷株式会社) 16.09.1994 (1994-09-16) 特許請求の範囲、図1-7	1-19
A	JP 2007-125626 A (株式会社東芝) 24.05.2007 (2007-05-24) 特許請求の範囲、図1-26	1-19
A	JP 7144624 B2 (積水化学工業株式会社) 29.09.2022 (2022-09-29) 特許請求の範囲、実施例、図1-2	1-19
A	JP 2019-196936 A (日立オートモティブシステムズ株式会社) 14.11.2019 (2019-11-14) 特許請求の範囲、図1-8	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	11.03.2024	国際調査報告の発送日 26.03.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 増永 淳司 4S 4511 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

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
A	JP 2005-149751 A (オリンパス株式会社) 09.06.2005 (2005 - 06 - 09) 特許請求の範囲、図1 - 8	1-19
A	JP 2022-504537 A (フラウンホーファーゲゼルシャフト・ツール・フェルデルン グ・デル・アンゲヴァンテン・フォルシュング・アインゲトラーゲネル・フェライ ン) 13.01.2022 (2022 - 01 - 13) 特許請求の範囲、図1 - 9	1-19
A	WO 2009/041528 A1 (シチズンホールディングス株式会社) 02.04.2009 (2009 - 04 - 02) 特許請求の範囲、図1 - 9	1-19

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/001591

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-152485 A	09.07.2009	(ファミリーなし)	
JP 11-271123 A	05.10.1999	US 6450025 B1 Claims, Figs.1-6	
JP 6-260397 A	16.09.1994	(ファミリーなし)	
JP 2007-125626 A	24.05.2007	(ファミリーなし)	
JP 7144624 B2	29.09.2022	US 2023/0245936 A1 Claims, Examples, Figs.1-2 WO 2021/261403 A1 EP 4169971 A1 CN 115244670 A KR 10-2023-0028205 A	
JP 2019-196936 A	14.11.2019	WO 2019/215981 A1	
JP 2005-149751 A	09.06.2005	US 2005/0109768 A1 Claims, Figs.1-8 EP 1531651 A2	
JP 2022-504537 A	13.01.2022	US 2021/0257502 A1 EP 3864713 A2	
WO 2009/041528 A1	02.04.2009	US 2010/0196685 A1 Claims, Figs.1-9 EP 2196870 A1 CN 101809512 A	