



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118922781 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 08

(21) 申请号 202380029949.1

(22) 申请日 2023.03.16

(30) 优先权数据

2022-048073 2022.03.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/010281 2023.03.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/182136 JA 2023.09.28

(71) 申请人 住友电木株式会社

地址 日本

(72) 发明人 高桥丰诚 铃木咲子 高田涉

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 池兵

(51) Int.Cl.

G03F 7/023 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

H01L 21/768 (2006.01)

H01L 23/532 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

正型感光性树脂组合物、固化膜和半导体装置

(57) 摘要

一种正型感光性树脂组合物,其能够用于半导体装置的再布线层,该感光性树脂组合物包含(A)具有联苯酚结构的酚醛树脂、(B)交联剂和(C)感光剂,将该正型感光性树脂组合物在180°C固化而获得的固化物的拉伸断裂强度为100MPa以上。

1. 一种正型感光性树脂组合物,其能够用于半导体装置的再布线层,所述正型感光性树脂组合物的特征在于:

该感光性树脂组合物包含:

(A) 具有联苯酚结构的酚醛树脂;

(B) 交联剂;和

(C) 感光剂,

将该正型感光性树脂组合物在180°C固化而获得的固化物的拉伸断裂强度为100MPa以上。

2. 根据权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,其特征在于:

将该正型感光性树脂组合物在180°C固化而获得的固化物的拉伸伸长率为20%以上。

3. 根据权利要求1或2所述的正型感光性树脂组合物,其特征在于:

将该正型感光性树脂组合物在180°C固化而获得的固化物的玻璃化转变温度为200°C以上300°C以下。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其特征在于:

所述(A)具有联苯酚结构的酚醛树脂的重均分子量为12000以上500000以下。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其特征在于:

所述(B)交联剂包含1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其特征在于:

还包含(D)柔软性环氧树脂。

7. 根据权利要求6所述的正型感光性树脂组合物,其特征在于:

所述(D)柔软性环氧树脂为含有碳原子数4以上的具有醚键的亚烷基结构的环氧树脂。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其特征在于:

还包含(E)密合助剂。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其特征在于:

所述(C)感光剂包含热酸产生剂、光酸产生剂或它们的组合。

10. 一种固化膜,其特征在于:

通过使权利要求1至9中任一项所述的正型感光性树脂组合物固化而获得。

11. 一种半导体装置,其特征在于,包括:

半导体元件;和

设置在所述半导体元件的表面上的再布线层,

所述再布线层中的绝缘层由权利要求10所述的固化膜构成。

正型感光性树脂组合物、固化膜和半导体装置

技术领域

[0001] 本发明涉及正型感光性树脂组合物及其固化膜、以及具有该固化膜作为绝缘层的半导体装置。

背景技术

[0002] 在电气/电子领域中,有时为了形成绝缘层等固化膜而使用包含热固性树脂的感光性树脂组合物。因此,迄今为止一直在研究包含热固性树脂的感光性树脂组合物。已知利用包含热固性树脂的感光性树脂组合物来形成再布线层中的绝缘膜、和再布线层以外的部分的绝缘膜。

[0003] 作为一个例子,在专利文献1中记载了含有碱性水溶液可溶性树脂、交联剂、光聚合引发剂和由特定的通式表示的环氧树脂(热固性树脂)的感光性树脂组合物。在专利文献1中记载了该感光性树脂组合物的光敏度良好。并且,在专利文献1中记载了由该感光性树脂组合物形成的膜,在弯曲性、密合性、铅笔硬度、耐溶剂性、耐酸性、耐热性、镀金耐性等方面优异。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2016-80871号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的技术问题

[0008] 随着电子器件的高度化、复杂化,对电子器件要求比以往更高的可靠性。因此,要求通过固化膜的改良和用于形成该固化膜的感光性树脂组合物的改良,来提高电子器件的可靠性。并且,近年来,为了降低对半导体芯片的热损伤,要求使形成固化膜时的加热温度比较低(例如,为200℃左右)。

[0009] 本发明是鉴于上述技术问题而做出的,发现通过在正型感光性树脂组合物中,将特定的酚醛树脂、交联剂和感光剂组合使用,能够获得具有低温固化性并且固化物的机械特性优异,结果对基板的密合性优异的树脂膜,从而完成了本发明。

[0010] 用于解决技术问题的手段

[0011] 根据本发明,能够提供一种正型感光性树脂组合物,其能够用于半导体装置的再布线层,所述感光性树脂组合物包含:(A)具有联苯酚结构的酚醛树脂;(B)交联剂;和(C)感光剂,将该正型感光性树脂组合物在180℃固化而获得的固化物的拉伸断裂强度为100MPa以上。

[0012] 并且,通过本发明,能够提供一种通过使上述正型感光性树脂组合物固化而获得的固化膜。

[0013] 进一步,根据本发明,还能够提供一种半导体装置,其包括:半导体元件;和设置在所述半导体元件的表面上的再布线层,所述再布线层中的绝缘层由上述固化膜构成。

[0014] 发明效果

[0015] 采用本发明,能够提供具有低温固化性的正型感光性树脂组合物、和将其固化而获得的机械强度优异的固化膜。

附图说明

[0016] 图1是表示实施方式中的半导体装置的结构例的剖视图。

具体实施方式

[0017] 以下,对本发明的实施方式进行说明。此外,在本说明书中,数值范围“x~y”表示“x以上y以下”,下限值x和上限值y均包含在内。例如,“1~5质量%”表示“1质量%以上5质量%以下”。并且,在以下的附图中,对同样的构成要素标注相同的附图标记,并适当省略说明。并且,图是概略图,与实际尺寸比例不一致。

[0018] 在本说明书中的基团(原子团)的表述中,没有记载取代或未经取代的表述,包括不具有取代基的情况和具有取代基的情况这两者。例如,“烷基”不仅包含不具有取代基的烷基(未取代烷基),而且还包含具有取代基的烷基(取代烷基)。

[0019] [正型感光性树脂组合物]

[0020] 本实施方式的正型感光性树脂组合物为能够用于形成半导体装置的再布线层的树脂材料。本实施方式的正型感光性树脂组合物包含(A)酚醛树脂、(B)交联剂和(C)感光剂,酚醛树脂(A)为具有联苯酚结构的酚醛树脂,换言之,为联苯型酚醛树脂。

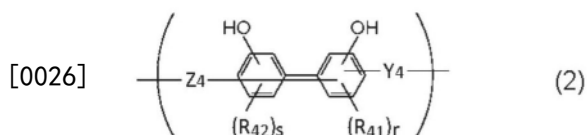
[0021] 就本实施方式的正型感光性树脂组合物而言,将该正型感光性树脂组合物在180℃固化而获得的固化物的拉伸断裂强度为100MPa以上。

[0022] 本发明人为了提高正型感光性树脂组合物的低温固化性并且改善所获得的固化膜的机械强度而进行了研究。其结果,发现了:通过采用正型感光性树脂组合物包含特定成分的构成,将该正型感光性树脂组合物在180℃固化而获得的固化物的拉伸断裂强度为100MPa以上,由此能够解决上述技术问题。

[0023] 以下,对本实施方式的正型感光性树脂组合物中所使用的各成分进行说明。

[0024] (酚醛树脂(A))

[0025] 本实施方式的正型感光性树脂组合物包含联苯型酚醛树脂(a1)作为酚醛树脂。作为联苯型酚醛树脂(a1),从提高低温时的固化性和固化膜的可靠性的观点出发,优选具有由下述式(2)表示的具有联苯酚骨架的结构单元的联苯型酚醛树脂。



[0027] 上述式(2)中, R_{41} 和 R_{42} 各自独立地为选自羟基、卤素原子、羧基、碳原子数1~20的饱和或不饱和的烷基、碳原子数1~20的烷基醚基、碳原子数3~20的饱和或不饱和的脂环式基团、或碳原子数6~20的具有芳香族结构的有机基团中的一价的取代基,这些可以经由酯键、醚键、酰胺键、羰基键键合, r 和 s 各自独立地为0~3的整数, Y_4 和 Z_4 各自独立地选自单键、或可以具有不饱和键的碳原子数1~10的脂肪族基团、碳原子数3~20的脂环式基团和碳原子数6~20的具有芳香族结构的有机基团, Z_4 与2个苯环中的任一个键合。

[0028] 在本实施方式中,从提高在200℃以下(例如,180℃)的低温时的固化性的观点出发,联苯型酚醛树脂(a1)的重均分子量为12000以上,优选为15000以上,更优选为18000以上,进一步优选为20000以上。并且,从保持适当的溶剂溶解性的观点出发,联苯型酚醛树脂(a1)的重均分子量为500000以下,优选为400000以下,更优选为300000以下,进一步优选为200000以下。

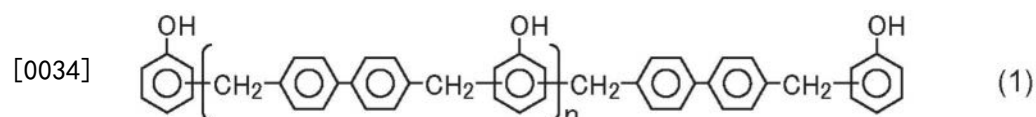
[0029] 具体而言,具有由式(2)表示的结构单元的联苯型酚醛树脂(a1)能够使用日本特开2018-155938号公报中记载的方法获得。

[0030] 从提高低温固化时的固化性的观点出发,相对于正型感光性树脂组合物的总固体成分,本实施方式的正型感光性树脂组合物中的联苯型酚醛树脂(a1)的含量优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上。并且,从韧性恶化的观点出发,相对于正型感光性树脂组合物的总固体成分,正型感光性树脂组合物中的联苯型酚醛树脂(a1)的含量优选为70质量%以下,更优选为60质量%以下,进一步优选为50质量%以下。

[0031] 从提高低温时的固化性和固化膜的可靠性的观点出发,本实施方式的正型感光性树脂组合物可以还包含上述联苯型酚醛树脂(a1)以外的酚醛树脂(a2)。

[0032] 作为酚醛树脂(a2),具体而言,可以举出苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、双酚酚醛清漆树脂、苯酚-联苯酚醛清漆树脂、烯丙基化酚醛清漆型酚醛树脂、亚二甲苯基酚醛清漆型酚醛树脂等酚醛清漆型酚醛树脂;酚醛清漆型酚醛树脂、甲阶型酚醛树脂、甲酚酚醛清漆树脂等酚化合物与醛化合物的反应物;酚芳烷基树脂等酚化合物与二甲醇化合物的反应物。

[0033] 其中,作为酚醛树脂(a2),从获得具有低温固化性的树脂组合物的观点出发,优选为具有由以下的式(1)表示的结构的树脂。



[0035] 上述式(1)中,从提高低温时的固化性的观点出发,n优选为6以上,更优选为10以上,进一步优选为14以上。

[0036] 并且,从溶剂溶解性的观点出发,n优选为72以下,更优选为54以下,进一步优选为36以下。

[0037] 从提高低温时的固化性的观点出发,联苯型酚醛树脂(a2)的重均分子量例如为500以上,优选为2000以上,更优选为3000以上,进一步优选为4000以上。并且,从溶剂溶解性的观点出发,联苯型酚醛树脂(a2)的重均分子量例如为50000以下,优选为20000以下,更优选为15000以下,进一步优选为10000以下。

[0038] 在正型感光性树脂组合物包含联苯型酚醛树脂(a2)的情况下,从提高低温固化时的韧性的观点出发,相对于正型感光性树脂组合物的总固体成分,联苯型酚醛树脂(a2)的含量优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量份以上。并且,从所获得的固化膜的机械特性的观点出发,相对于正型感光性树脂组合物的总固体成分,正型感光性树脂组合物中的联苯型酚醛树脂(a2)的含量优选为70质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为50质量份以下。

[0039] 本实施方式的正型感光性树脂组合物可以包含上述酚醛树脂(a1)和(a2)以外的热固性树脂。作为这样的树脂的具体例,可以举出上述联苯型酚醛树脂以外的酚醛树脂、羟基苯乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚苯并噁唑树脂、聚酰亚胺树脂、环状烯烃树脂。

[0040] 并且,从提高低温时的固化性和固化膜的可靠性的观点出发,相对于感光性树脂组合物的总固体成分,正型感光性树脂组合物中的酚醛树脂(A)的含量优选为30质量%以上,更优选为45质量%以上,进一步优选为50质量%以上,更进一步优选为55质量%以上。并且,从提高耐化学性和感光性的观点出发,相对于感光性树脂组合物的总固体成分,感光性树脂组合物中的成分(A)的含量优选为95质量份%以下,更优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下。其中,酚醛树脂(A)为本实施方式的正型感光性树脂组合物中所使用的酚醛树脂的合计量,酚醛树脂(A)由上述联苯型酚醛树脂(a1)和根据需要使用的酚醛树脂(a2)构成。

[0041] (交联剂(B))

[0042] 本实施方式的正型感光性树脂组合物包含具有能够与上述酚醛树脂(A)进行交联反应的反应性基团的交联剂(B)。作为这样的交联剂(B),优选使用2官能以上的尿素树脂系交联剂(b1)。

[0043] 作为2官能以上的尿素树脂系交联剂(b1),例如可以举出2~4官能的烷氧基甲基化甘脲化合物。烷氧基甲基化甘脲化合物是指甘脲化合物的氨基的氢原子被烷氧基羟甲基取代而得到的化合物。作为烷氧基甲基化甘脲的具体例,例如可以举出1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(丁氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(羟基甲基)甘脲、1,3-双(羟基甲基)脲、1,1,3,3-四(丁氧基甲基)脲、1,1,3,3-四(甲氧基甲基)脲、1,3-双(羟基甲基)-4,5-二羟基-2-咪唑啉酮和1,3-双(甲氧基甲基)-4,5-二甲氧基-2-咪唑啉酮等。

[0044] 在不损害正型感光性树脂组合物的低温固化性的范围内,交联剂(B)除了上述的22官能以上的尿素树脂系交联剂(b1)以外,还可以包含其他交联剂(b2)。作为其他交联剂(b2),例如可以举出1,2-苯二甲醇、1,3-苯二甲醇、1,4-苯二甲醇(对苯二甲醇)、1,3,5-苯三甲醇、4,4'-联苯二甲醇、2,6-吡啶二甲醇、2,6-双(羟基甲基)-对甲酚、4,4'-亚甲基双(2,6-二烷氧基甲基苯酚)等具有羟甲基的化合物;五羟基联苯等酚类;1,4-双(甲氧基甲基)苯、1,3-双(甲氧基甲基)苯、4,4'-双(甲氧基甲基)联苯、3,4'-双(甲氧基甲基)联苯、3,3'-双(甲氧基甲基)联苯、2,6-萘二甲酸甲酯、4,4'-亚甲基双(2,6-二甲氧基甲基苯酚)等具有烷氧基甲基的化合物;以六羟甲基三聚氰胺、六丁醇三聚氰胺等为代表的羟甲基三聚氰胺化合物;六甲氧基三聚氰胺等烷氧基三聚氰胺化合物;羟甲基苯并胍胺化合物、二羟甲基乙烯脲等羟甲基脲化合物;烷基化尿素树脂;二氰基苯胺、二氰基苯酚、氰基苯基磺酸等氰基化合物;1,4-亚苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯等异氰酸酯化合物;乙二醇二缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚、异氰脲酸三缩水甘油酯、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、萘系环氧树脂、联苯型环氧树脂、苯酚酚醛清漆树脂型环氧树脂等含有环氧基的化合物;N,N'-1,3-亚苯基二马来酰亚胺、N,N'-亚甲基二马来酰亚胺等马来酰亚胺化合物等。

[0045] 从提高正型感光性树脂组合物的低温固化时的韧性的观点出发,相对于正型感光性树脂组合物的总固体成分,2官能以上的尿素树脂系交联剂(b1)的含量优选为50质量%以上,更优选为55质量%以上,进一步优选为60质量%以上。并且,从保持正型感光性树脂

组合物的低温固化时的热机械特性的观点出发,相对于感光性树脂组合物的总固体成分,正型感光性树脂组合物中的2官能以上的尿素树脂系交联剂(b1)的含量优选为90质量%以下,更优选为85质量%以下,进一步优选为80质量%以下。

[0046] 从提高低温固化时的韧性的观点出发,相对于正型感光性树脂组合物的总固体成分,本实施方式的正型感光性树脂组合物中的交联剂(B)的含量优选为50质量%以上,更优选为55质量%以上,进一步优选为60质量%以上。并且,从保持低温固化时的热机械特性的观点出发,相对于正型感光性树脂组合物的总固体成分,正型感光性树脂组合物中的交联剂(B)的含量优选为90质量%以下,更优选为85质量%以下,进一步优选为80质量%以下。其中,交联剂(B)由上述2官能以上的尿素树脂系交联剂(b1)和根据需要使用的其他交联剂(b2)构成。

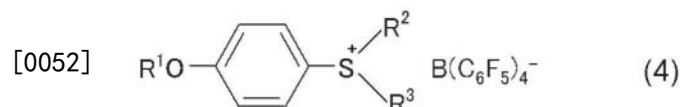
[0047] (感光剂(C))

[0048] 从稳定地形成固化膜的观点出发,本实施方式的正型感光性树脂组合物包含感光剂(C)。具体而言,感光剂(C)为能够通过吸收热能或光能而产生酸的酸产生剂。从提高低温时的固化性和耐化学性的观点出发,感光剂(C)包含能够通过热能而产生酸的热酸产生剂(c1)或能够通过光能而产生酸的光酸产生剂(c2)中的任一者或两者。

[0049] 作为热酸产生剂(c1),优选使用铈化合物或其盐。

[0050] 具体而言,铈化合物或其盐为具有铈离子作为阳离子部分的铈盐。此时,具体而言,铈化合物或其盐的阴离子部分为硼化物离子、锑离子、磷离子或三氟甲磺酸根离子等磺酸根离子,从提高低温时的反应速度的观点出发,优选为硼化物离子或锑离子,更优选为硼化物离子。这些阴离子可以具有取代基。

[0051] 铈化合物或其盐优选包含由下述式(4)表示的铈盐。



[0053] 上述通式(4)中,R¹为氢原子或一价的有机基团,从提高低温时的反应性的观点出发,优选为氢原子或酰基,更优选为酰基,进一步优选为CH₃C(=O)一基。

[0054] R²为一价的有机基团,从提高低温时的反应性的观点出发,优选为链状或具有支链的烃基或者可以具有取代基的苯甲基,更优选为可以由碳原子数1以上4以下的烷基取代的苯甲基或碳原子数1以上4以下的烷基,进一步优选为甲基或芳香环部分可以由甲基取代的苯甲基。

[0055] R³为一价的有机基团,从提高低温时的反应性的观点出发,优选为链状或具有支链的烃基,更优选为碳原子数1以上4以下的烷基,更优选为甲基。

[0056] 作为热酸产生剂(c1)的其他优选的例子,可以举出三苯基铈三氟甲磺酸盐等三苯基铈盐。

[0057] 作为光酸产生剂(c2),可以举出萘醌二叠氮化合物、二芳基铈盐、三芳基铈盐、二烷基苯甲酰甲基铈盐、二芳基碘鎓盐、芳基重氮盐、芳香族四羧酸酯、芳香族磺酸酯、硝基苄酯、芳香族N-乙二酰亚胺磺酸盐、芳香族磺酰胺、苯醌重氮磺酸酯等。其中,优选为萘醌二叠氮化合物。

[0058] 作为萘醌二叠氮化合物,例如可以使用三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯的萘

醌二叠氮加成物、四羟基二苯甲酮的萘醌二叠氮加成物等。其中,萘醌二叠氮的加成,例如能够通过使邻醌二叠氮磺酰氯类与羟基化合物或氨基化合物进行反应来制造。

[0059] 从提高低温时的固化性的观点出发,相对于正型感光性树脂组合物的总固体成分,正型感光性树脂组合物中的感光剂(C)的含量优选为3质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为8质量%以上。并且,从抑制可靠性降低的观点出发,相对于感光性树脂组合物的总固体成分,正型感光性树脂组合物中的感光剂(C)的含量优选为20质量%以下,更优选为18质量%以下,进一步优选为16质量份以下。其中,感光剂(C)由热酸产生剂(c1)和/或光酸产生剂(c2)构成。

[0060] 本实施方式的正型感光性树脂组合物优选组合包含上述的热酸产生剂(c1)和光酸产生剂(c2)作为感光剂(C)。由此,能够改善所获得的正型感光性树脂组合物的固化物的机械强度。在感光性树脂组合物组合包含热酸产生剂(c1)和光酸产生剂(c2)的情况下,以换算成它们的质量比的配合比例表示的热酸产生剂(c1):光酸产生剂(c2)例如为2:8~8:2、优选为3:7~7:3、更优选为4:6~6:4。

[0061] (柔软性环氧树脂(D))

[0062] 本实施方式的正型感光性树脂组合物优选包含柔软性环氧树脂(D)。由此,该感光性树脂组合物的固化物能够具有所期望的范围的拉伸断裂强度。作为柔软性环氧树脂(D),优选使用含有碳原子数4以上的具有醚键的亚烷基结构的环氧树脂(d1)。

[0063] 上述柔软性环氧树脂(d1)优选为环氧树脂的一部分或全部具有选自碳原子数2~20的亚烷基结构和碳原子数2~20的具有醚键的亚烷基结构的柔软结构的化合物。作为这样的柔软性环氧树脂(d1)的例子,可以举出DIC株式会社(DIC Corporation)制造的EXA-4850-150、EXA-4816和EXA-4822(含有具有醚键的亚烷基结构的环氧树脂);株式会社艾迪科(ADEKA CORPORATION)制造的EP-4000S、EP-4000SS、EP-4003S、EP-4010S和EP-4011S(含有具有醚键的亚烷基结构的环氧树脂);新日本理化株式会社(New Japan Chemical Co., Ltd.)制造的BE0-60E和BP0-20E(含有具有醚键的亚烷基结构的环氧树脂);三菱化学株式会社(Mitsubishi Chemical Corporation)制造的YX7105、YX7110和YX7400(含有具有醚键的亚烷基结构的环氧树脂)以及YX7180(含有具有醚键的亚烷基结构的苯氧基树脂)等。柔软性环氧树脂(d1)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0064] 在使用柔软性环氧树脂(d1)的情况下,从提高低温固化时的韧性的观点出发,相对于正型感光性树脂组合物的总固体成分,正型感光性树脂组合物中的柔软性环氧树脂(d1)的含量优选为3质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上。并且,从保持低温固化时的热机械特性的观点出发,相对于感光性树脂组合物的总固体成分,正型感光性树脂组合物中的柔软性环氧树脂(d1)的含量优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下。

[0065] 本实施方式的正型感光性树脂组合物可以包含上述环氧树脂(d1)以外的其他环氧树脂(d2)。作为其他环氧树脂(d2),可以举出双酚A型苯氧基树脂、双酚F型苯氧基树脂、双酚S型苯氧基树脂、双酚苯乙酮型苯氧基树脂、酚醛清漆型苯氧基树脂、联苯型苯氧基树脂、茛型苯氧基树脂、双环戊二烯型苯氧基树脂、降冰片烯型苯氧基树脂、萘型苯氧基树脂、蒽型苯氧基树脂、金刚烷型苯氧基树脂、萜烯型苯氧基树脂和三甲基环己烷型苯氧基树脂等。

[0066] (密合助剂(E))

[0067] 本实施方式的正型感光性树脂组合物优选包含密合助剂(E)。由此,例如能够进一步提高与基板的密合性。

[0068] 密合助剂(E)并无特别限定。例如,可以使用含氨基的硅烷偶联剂、含环氧基的硅烷偶联剂、含(甲基)丙烯酰基的硅烷偶联剂、含巯基的硅烷偶联剂、含乙烯基的硅烷偶联剂、含脲基的硅烷偶联剂、含硫化物基的硅烷偶联剂等硅烷偶联剂。

[0069] 在使用硅烷偶联剂的情况下,可以单独使用1种,也可以同时使用2种以上。

[0070] 作为含氨基的硅烷偶联剂,例如可以举出双(2-羟乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基-丙基三甲氧基硅烷等。

[0071] 作为含环氧基的硅烷偶联剂,例如可以举出 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙基丙基三甲氧基硅烷等。

[0072] 作为含(甲基)丙烯酰基的硅烷偶联剂,例如可以举出 γ -((甲基)丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、 ν -((甲基)丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、 γ -((甲基)丙烯酰氧基丙基)甲基二乙氧基硅烷等。

[0073] 作为含巯基的硅烷偶联剂,例如可以举出3-巯基丙基三甲氧基硅烷等。

[0074] 作为含乙烯基的硅烷偶联剂,例如可以举出乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷等。

[0075] 作为含脲基的硅烷偶联剂,例如可以举出3-脲基丙基三乙氧基硅烷等。

[0076] 作为含硫化物基的硅烷偶联剂,例如可以举出双(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)二硫化物、双(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)四硫化物等。

[0077] 作为含酸酐的硅烷偶联剂,例如可以举出3-三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐、3-三乙氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐、3-二甲基甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐等。

[0078] 作为密合助剂,不仅可以举出硅烷偶联剂,还可以举出钛偶联剂和锆偶联剂等。

[0079] 在使用密合助剂的情况下,可以单独使用1种密合助剂,也可以同时使用2种以上的密合助剂。

[0080] 在使用密合助剂的情况下,相对于酚醛树脂(A)100质量份,密合助剂的含量优选为0.3~15质量份,更优选为0.4~12质量份,进一步优选为0.5~10质量份。

[0081] (表面活性剂)

[0082] 本实施方式的正型感光性树脂组合物可以包含表面活性剂。通过包含表面活性剂,能够提高涂布时的润湿性,能够获得均匀的树脂膜和固化膜。作为表面活性剂,可以举出氟系表面活性剂、有机硅系表面活性剂、烷基系表面活性剂和丙烯酸系表面活性剂等。

[0083] 表面活性剂优选包含含有氟原子和硅原子中的至少任一者的表面活性剂。由此,除了能够获得均匀的树脂膜(提高涂布性),能够提高显影性以外,还能够有助于提高接合强度。作为这样的表面活性剂,例如优选为含有氟原子和硅原子中的至少任一者的非离子系表面活性剂。关于能够用作表面活性剂的市售品,例如可以举出DIC株式会社制造的

“MEGAFACE”系列的、F-251、F-253、F-281、F-430、F-477、F-551、F-552、F-553、F-554、F-555、F-556、F-557、F-558、F-559、F-560、F-561、F-562、F-563、F-565、F-568、F-569、F-570、F-572、F-574、F-575、F-576、R-40、R-40-LM、R-41、R-94等含有氟的低聚物结构的表面活性剂、株式会社尼欧 (NEOS COMPANY LIMITED) 制造的ftergent 250、ftergent 251等含氟的非离子系表面活性剂、瓦克化学股份有限公司 (Wacker Chemie AG) 制造的SILFOAM(注册商标)系列(例如SD 100TS、SD 670、SD 850、SD 860、SD 882)等有机硅系表面活性剂。

[0084] 在正型感光性树脂组合物包含表面活性剂的情况下,感光性树脂组合物可以包含1种或2种以上的表面活性剂。

[0085] 在感光性树脂组合物包含表面活性剂的情况下,相对于酚醛树脂(A)100质量份,表面活性剂的量例如为0.001~1质量份,优选为0.005~0.5质量份。

[0086] (溶剂)

[0087] 本实施方式的正型感光性树脂组合物优选包含溶剂。由此,能够通过涂布法将感光性树脂膜容易形成在阶差基板上。在本实施方式的正型感光性树脂组合物包含溶剂的情况下,本实施方式的正型感光性树脂组合物例如为清漆状。

[0088] 溶剂通常包含有机溶剂。只要能够溶解或分散上述的各成分,并且实质上不与各构成成分进行化学反应,有机溶剂就没有特别限定。

[0089] 作为有机溶剂,例如可以列举丙酮、甲基乙基酮、甲苯、丙二醇甲基乙基醚、丙二醇二甲醚、丙二醇1-单甲基醚2-乙酸酯、二甘醇乙基甲基醚、二甘醇单乙基醚乙酸酯、二甘醇二甲醚、正丁基醚乙酸酯、苄醇、碳酸丙烯酯、乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、双丙甘醇甲基-正丙基醚、乙酸丁酯、 γ -丁内酯等。这些可以单独使用,也可以组合使用多种。

[0090] 在使用溶剂的情况下,以使正型感光性树脂组合物中的不挥发成分的浓度优选成为30~75质量%、更优选成为35~70质量%的方式使用。通过在该范围,能够使各成分充分地溶解或分散。并且,能够确保良好的涂布性,进而实现旋涂时的平坦性的优化。而且,通过调节不挥发成分的含量,能够适当地控制正型感光性树脂组合物的粘度。

[0091] (其他成分)

[0092] 本实施方式的正型感光性树脂组合物,除了包含上述的成分以外,还可以根据需要包含上述的成分以外的成分。作为这样的成分,例如可以举出抗氧化剂、二氧化硅等填料、敏化剂、成膜剂等。

[0093] (正型感光性树脂组合物的特性)

[0094] 本实施方式的正型感光性树脂组合物,通过包含上述成分,能够使将该正型感光性树脂组合物在180℃固化而获得的固化物的拉伸断裂强度为100MPa以上。

[0095] 从抑制脆性破裂的观点出发,本实施方式的正型感光性树脂组合物的固化膜的拉伸断裂强度的下限值为100MPa以上,优选为105MPa以上,更优选为110MPa以上。并且,从更稳定地获得固化膜的观点出发,固化膜的拉伸断裂强度的上限值例如为200MPa以下,优选为180MPa以下,更优选为150MPa以下。

[0096] 本实施方式的正型感光性树脂组合物,通过包含上述成分,能够使在以下条件1测定的正型感光性树脂组合物的固化膜的拉伸伸长率为20%以上。

[0097] (条件1)

[0098] (i) 将该正型感光性树脂组合物在200℃、180分钟的条件下固化而形成上述固化膜,从上述固化膜制作6.5mm×20mm×10μm厚度的试样。

[0099] (ii) 根据JIS K7161,在23℃、试验速度5mm/min的条件下实施上述试样的拉伸试验并求出上述拉伸伸长率。

[0100] 从抑制脆性破裂的观点出发,本实施方式的正型感光性树脂组合物的固化膜的拉伸伸长率的下限值为20%以上,优选为25%以上,更优选为30%以上,更进一步优选为40%以上。并且,从更稳定地获得固化膜的观点出发,固化膜的拉伸伸长率的上限值为100%以下,优选为190%以下,更优选为80%以下,进一步优选为70%以下。

[0101] 在本实施方式中,从提高耐热性的观点出发,正型感光性树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度(Tg)优选为200℃以上,更优选为220℃以上。并且,从抑制脆性恶化的观点出发,正型感光性树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度优选为300℃以下,更优选为280℃以下,进一步优选为260℃以下。

[0102] 其中,正型感光性树脂组合物的固化物的Tg,根据使用热机械分析装置(TMA),在开始温度30℃、测定温度范围30~440℃、升温速度10℃/min的条件下对规定的试验片(宽度3mm×长度10mm×厚度0.005~0.015mm)进行测定而获得的结果来计算。

[0103] [固化树脂膜]

[0104] 通过将本实施方式中的感光性树脂组合物固化而获得树脂膜。并且,本实施方式中的树脂膜为感光性树脂组合物的干燥膜或固化膜。即,树脂膜是通过使感光性树脂组合物干燥或固化而成的,优选是通过使感光性树脂组合物固化而成的。

[0105] 该树脂膜例如能够用于形成永久膜、抗蚀剂等电子装置用的树脂膜。其中,从能够在低温获得树脂膜的观点、具有优异的加工性的观点、和能够获得可靠性优异的树脂膜的观点出发,优选用于形成永久膜的用途。

[0106] 根据本实施方式,例如对于使用感光性树脂组合物而获得的树脂膜,也能够获得在作为用于制作电子装置等而有用的树脂膜的方面要求的加工性或可靠性优异的膜。

[0107] 上述永久膜由树脂膜构成,该树脂膜通过对感光性树脂组合物进行预烘烤、曝光和显影,将其图案化为所期望的形状之后,进行后烘烤使其固化而获得。永久膜能够用于缓冲涂布膜等电子装置的保护膜、再布线用绝缘膜等层间膜、挡料(dam material)等。

[0108] 抗蚀剂由树脂膜构成,该树脂膜例如通过利用旋涂、辊涂、流涂、浸涂、喷涂、刮涂等方法将负型感光性树脂组合物涂布于被抗蚀剂遮蔽的对象上,并从负型感光性树脂组合物中除去溶剂而获得。

[0109] 图1是表示具有本实施方式中的树脂膜的电子装置的结构例的剖视图。

[0110] 图1所示的电子装置100可以为包括上述树脂膜的电子装置。具体而言,电子装置100中的钝化膜32、绝缘层42和绝缘层44中的1个以上可以为树脂膜。其中,树脂膜优选为上述的永久膜。

[0111] 电子装置100例如为半导体芯片。在该情况下,例如可以通过将电子装置100经由凸点52搭载在配线基板上而获得半导体封装件。电子装置100包括:设置有晶体管等半导体元件的半导体基板;和设置在半导体基板上的多层布线层(未图示)。在多层布线层中的最上层,设置有层间绝缘膜30和设置在层间绝缘膜30上的最上层布线34。最上层布线34例如由铝A1构成。并且,在层间绝缘膜30上和最上层布线34上设置有钝化膜32。在钝化膜32的一

部分,设置有最上层布线34露出的开口。

[0112] 在钝化膜32上设置有再布线层40。再布线层40具有:设置在钝化膜32上的绝缘层42;设置在绝缘层42上的再布线46;和设置在绝缘层42上和再布线46上的绝缘层44。在绝缘层42形成有与最上层布线34连接的开口。再布线46形成在绝缘层42上和设置于绝缘层42的开口内,并与最上层布线34连接。在绝缘层44设置有与再布线46连接的开口。

[0113] 在设置于绝缘层44的开口内,例如隔着UBM(Under Bump Metallurgy:凸点下冶金)层50形成有凸点52。电子装置100例如经由凸点52与配线基板等连接。

[0114] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但是这些为本发明的例示,也可以采用上述以外的各种各样的构成。

[0115] 实施例

[0116] 以下,通过实施例和比较例对本发明进行说明,但是本发明并不受这些限定。

[0117] (实施例1~7、比较例1)

[0118] 按照表1中记载的配合,制备了感光性树脂组合物。具体而言,首先,将按照表1配合的各成分在氮气气氛下搅拌混合之后,用孔径0.2 μ m的聚乙烯制的过滤器进行过滤,从而获得了清漆状的感光性树脂组合物。以下示出表1中记载的各成分的详细情况。

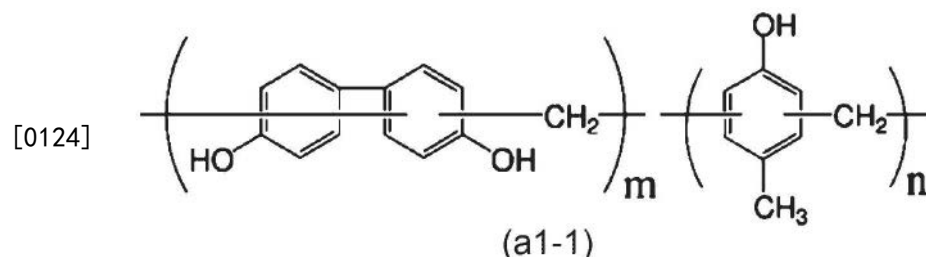
[0119] (酚醛树脂(A))

[0120] (联苯型酚醛树脂(a1))

[0121] • 酚醛树脂a1-1:通过以下方法制造的具有式(a1-1)的联苯型酚醛树脂、住友电木株式会社(Sumitomo Bakelite Co.,Ltd.)制造、PR-X21024、 $M_w=45000$

[0122] (酚醛树脂a1-1的制造)

[0123] 向具有温度计、搅拌机、原料投入口和干燥氮气导入管的4个口的玻璃制圆底烧瓶内加入4,4'-联苯酚186.2g(1.00mol)、对甲酚86.5g(0.8mol)、甲醛28.5g(0.94mol)、对甲苯磺酸15.5g(0.09mol)和308g的 γ -丁内酯之后,一边使氮气流过,一边在油浴中使反应液在该圆底烧瓶内回流,并且在100 $^{\circ}$ C进行5.5小时的缩聚反应。接着,将所获得的反应液冷却至室温之后,添加411g的丙酮,并搅拌混合至均匀。之后,通过将在圆底烧瓶内的反应液滴加混合至水10L中,使树脂成分析出。接着,对所析出的树脂成分进行过滤并回收之后,在60 $^{\circ}$ C进行真空干燥,从而获得由下述式(a1-1)表示的酚醛树脂。所获得的酚醛树脂(a1-1)的重均分子量为45000。

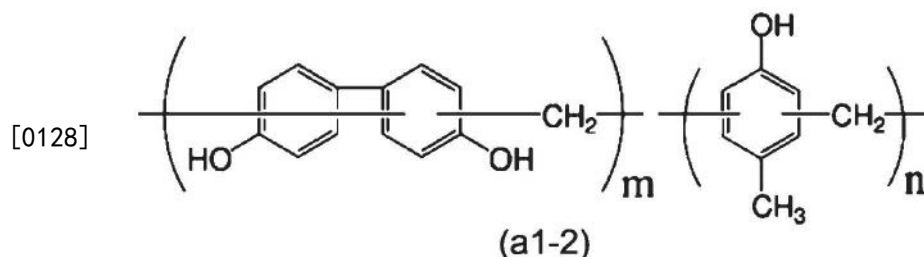


[0125] • 酚醛树脂a1-2:通过以下方法制造的具有式(a1-2)的联苯型酚醛树脂、住友电木株式会社制造、 $M_w=45000$

[0126] (酚醛树脂a1-1的制造)

[0127] 向具有温度计、搅拌机、原料投入口和干燥氮气导入管的4个口的玻璃制圆底烧瓶内加入4,4'-联苯酚186.2g(1.00mol)、对甲酚86.5g(0.8mol)、甲醛24.0g(0.8mol)、草酸二

水合物11.3g (0.09mol) 和308g的 γ -丁内酯之后,一边使氮气流过,一边在油浴中使反应液在该圆底烧瓶内回流,并且在100°C进行6小时的缩聚反应。接着,将所获得的反应液冷却至室温之后,添加411g的丙酮,并搅拌混合至均匀。之后,通过将在圆底烧瓶内的反应液滴加混合至水10L中,使树脂成分析出。接着,对所析出的树脂成分进行过滤并回收之后,在60°C进行真空干燥,从而获得由下述式(a1-2)表示的酚醛树脂。所获得的酚醛树脂(a1-2)的重均分子量为11000。



[0129] (交联剂(B))

[0130] (尿素树脂系交联剂(b1))

[0131] 交联剂b1-1:1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲、DAITO CHEMIX Co.,Ltd.制造、CROLIN-318

[0132] 交联剂b1-2:1,3,4,6-四(丁氧基甲基)甘脲、株式会社三和化学(Sanwa Chemical Co.,Ltd.)制造、NIKALAC MX-279

[0133] 交联剂b1-3:1,3-双(甲氧基甲基)-4,5-二甲氧基-2-咪唑啉酮、株式会社三和化学制造、NIKALAC MX-280

[0134] (环氧树脂系交联剂(b2))

[0135] 交联剂b2-1:苯氧基型环氧树脂、三菱化学株式会社(Mitsubishi Chemical Corporation)制造、YX-7105

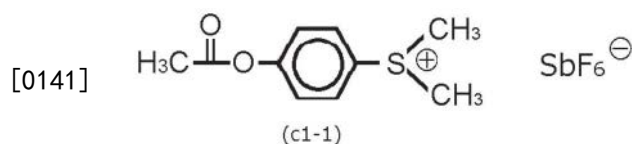
[0136] 交联剂b2-2:环氧树脂(双酚A型苯氧基)、三菱化学株式会社制造、JER-1256

[0137] 交联剂b2-3:双酚A型环氧树脂、株式会社大阪曹达(OSAKASODA CO.,LTD.)制造、LX-01

[0138] (感光剂(C))

[0139] (热酸产生剂(c1))

[0140] • 热酸产生剂c1-1:由式(c1-1)表示的化合物(三进化学工业株式会社(SANSHIN CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.)制造、SAN-AID SI-150)



[0142] (光酸产生剂(c2))

[0143] • 光酸产生剂c2-1:4,4'-(1-{4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基}亚乙基(ethyldiene))二苯酚的3-重氮-3,4-二氢-4-氧-1-萘磺酸酯、DAITO CHEMIX Co.,Ltd.制造、DS-427

[0144] (密合助剂)

[0145] • 密合助剂1:3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、信越化学工业株式会社(Shin-

Etsu Chemical Co.,Ltd.) 制造、KBM-403E

[0146] (表面活性剂)

[0147] • 表面活性剂1:氟系表面活性剂、3M Japan Limited制造、FC4432(10%GBL)

[0148] (溶剂)

[0149] • 溶剂1: γ -丁内酯、三和油化工业株式会社(SANWAYUKA INDUSTRY CORPORATION)制造

[0150] 对所获得的树脂组合物测定了以下的物性。

[0151] (低温固化性(固化温度))

[0152] 将上述获得的感光性树脂组合物以干燥后的膜厚成为10 μ m的方式旋涂在8英寸的硅晶圆上,在惰性烘箱(光洋热系统株式会社(Koyo Thermo Systems Co.,Ltd.)制造、产品型号CLH-21CD-(V)-S)中,在氮气气氛下,按照下述的温度设定和测定内部温度进行热处理,从而使其固化。将固化温度示于表1中。

[0153] • 180 $^{\circ}$ C固化:常温(30 $^{\circ}$ C)→花费30分钟升温至180 $^{\circ}$ C→在180 $^{\circ}$ C维持2小时→花费30分钟降温至常温

[0154] (拉伸断裂伸长率)

[0155] 将在各例中所获得的感光性树脂组合物在180 $^{\circ}$ C、120分钟的条件下进行固化而形成固化膜。从所获得的固化膜制作出6.5mm $\times$ 20mm $\times$ 10 μ m厚度的试验片。

[0156] 根据JIS K7161,在株式会社ORIENTEC(ORIENTEC CO.,LTD.)制造的拉伸试验机(Tensilon RTA-100)、23 $^{\circ}$ C、试验速度5mm/min的条件下实施试样的拉伸试验。对1个试样进行8次测定,将其平均值(表1中的“ave.”)作为拉伸伸长率(%)。将结果示于表1中。

[0157] (断裂应力)

[0158] 使用株式会社ORIENTEC制造的拉伸试验机(Tensilon RTC-1210A),在23 $^{\circ}$ C的气氛中对上述的试验片实施拉伸试验(拉伸速度:5mm/分钟)。从膜断裂时的强度计算出膜强度(MPa)。将结果示于表1中。

[0159] (玻璃化转变温度(Tg)、线膨胀系数(CTE))

[0160] 在180 $^{\circ}$ C、120分钟的条件制作出在各例中所获得的感光性树脂组合物的固化膜,从所得到的固化膜获得宽度3mm $\times$ 长度10mm $\times$ 厚度10mm的试验片。

[0161] 对各例的试验片,使用热机械分析装置(TMA、精工仪器株式会社(Seiko Instruments Inc.)制造、SS6000),在开始温度30 $^{\circ}$ C、测定温度范围30~440 $^{\circ}$ C、升温速度10 $^{\circ}$ C/min的条件下进行测定,根据测定结果求出Tg($^{\circ}$ C)和在50~100 $^{\circ}$ C的温度区域的线膨胀系数(ppm/ $^{\circ}$ C)。将结果示于表1中。

[0162] (显影性)

[0163] 使用旋涂机将上述获得的感光性树脂组合物分别涂布在8英寸的硅晶圆上之后,用加热板在100 $^{\circ}$ C进行4分钟的预烘烤,获得膜厚约6.0 μ m的涂膜。使用i线步进机(尼康株式会社(Nikon Corporation)制造•NSR-4425i),通过凸版印刷株式会社(TOPPAN INC.)制造的掩模(试验图No.1:描绘有宽度0.88~50 μ m的残留图案和去除图案),改变曝光量向该涂膜进行照射。

[0164] 接着,使用2.38%的氢氧化四甲铵水溶液作为显影液,调节显影时间以使得预烘烤后的膜厚与显影后的膜厚的差为1.0 μ m,进行2次旋覆浸没显影而将曝光部溶解除去后,

用纯水冲洗10秒钟。利用以能够形成100 μm 的正方形的通孔(via hole)的图案的最低曝光量+100mJ/cm²的能量进行了曝光的图案,对线图案的分辨率进行评价。关于分辨率,确认在10 μm 间隔的线图案中是否开口。在开口的情况下评价为“A”,在没有开口的情况下评价为“B”,并将其结果示于表1中。

[0165]

表1

<树脂组合物的组成>		单位	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1
联苯型 酚醛树脂 (a1)	联苯型酚醛树脂 (a1-2)	质量份	100	100	100	100	100	100	100	-
	联苯型酚醛树脂 (a1-1)	质量份	-	-	-	-	-	-	-	100
尿素树脂系 交联剂 (b1)	交联剂 (b1-1)	质量份	36	-	-	36	36	-	-	36
	交联剂 (b1-2)	质量份	-	36	-	-	-	36	36	-
	交联剂 (b1-3)	质量份	-	-	36	-	-	-	-	-
	交联剂 (b2-1)	质量份	30	30	30	-	-	-	-	30
环氧树脂系 交联剂 (b2)	交联剂 (b2-2)	质量份	-	-	-	30	-	30	-	-
	交联剂 (b1-3)	质量份	-	-	-	-	30	-	30	-
热酸产生剂 (c1)	热酸产生剂 (c1-1)	质量份	10	10	10	10	10	10	10	10
光酸产生剂 (c2)	光酸产生剂 (c2-1)	质量份	15	15	15	15	15	15	15	15
密合助剂	密合助剂1	质量份	3	3	3	3	3	3	3	3
表面活性剂	表面活性剂1	质量份	0	0	0	0	0	0	0	0
溶剂	溶剂1	质量份	292	292	292	292	292	292	292	292
<树脂组合物的物性>										
固化温度/时间		°C/min	180/120	180/120	180/120	180/120	180/120	180/120	180/120	200/120
玻璃化转变温度 (Tg)		°C	245	257	245	246	260	255	262	215
拉伸断裂伸长率		%	45	47	45	46	48	48	49	20
断裂强度		MPa	115	119	120	114	112	121	119	135
线膨胀系数 (CTE)		ppm/°C	45	46	44	44	47	42	44	43
显影性		-	A	A	A	A	A	A	A	A

[0166] 本申请以2022年3月24日申请的日本申请特愿2022-048073号为基础要求优先权，将其公开的全部内容援用于此。

[0167] 附图标记说明

[0168] 30层间绝缘膜,32钝化膜,34最上层布线,40再布线层,42、44绝缘层,46再布线,50UBM层,52凸点,100电子装置。

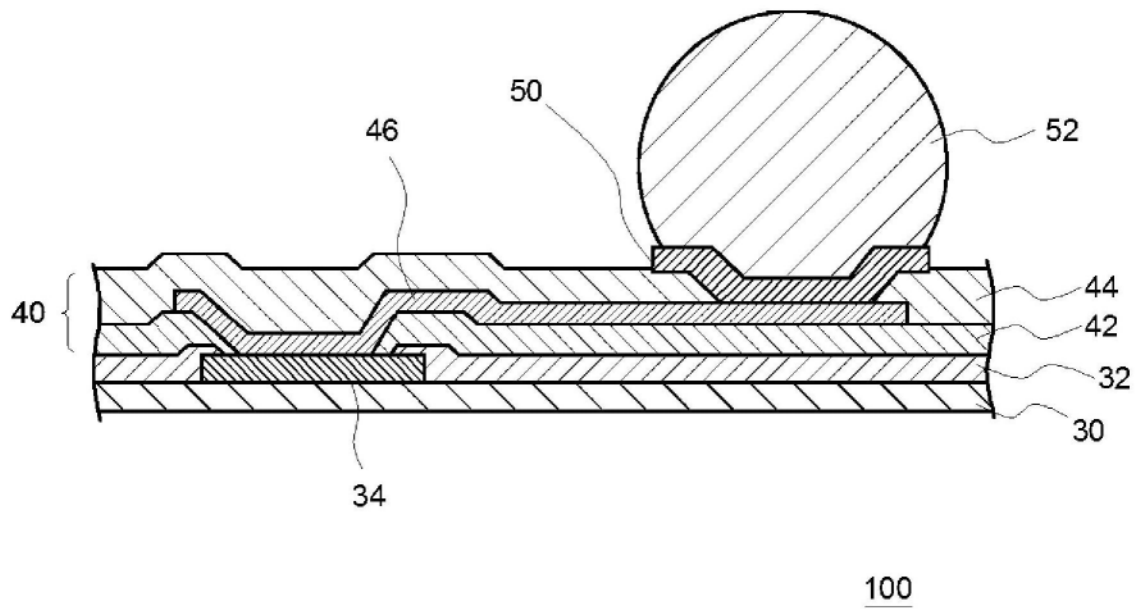


图1