



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119654696 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 18

(21) 申请号 202380056974.9

古正力亚

(22) 申请日 2023.07.24

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

(30) 优先权数据

公司 11243

2022-122934 2022.08.01 JP

专利代理师 钟海胜 郭玫

2023-018757 2023.02.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2025.01.26

H01L 21/02 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

H01L 21/3205 (2006.01)

PCT/JP2023/027080 2023.07.24

H01L 21/768 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

H01L 23/522 (2006.01)

W02024/029390 JA 2024.02.08

H01L 25/065 (2023.01)

H01L 25/07 (2006.01)

H01L 25/18 (2023.01)

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 茅场靖刚 冈太航 中村雄三

高村一夫 四釜拓生 田村佳保里

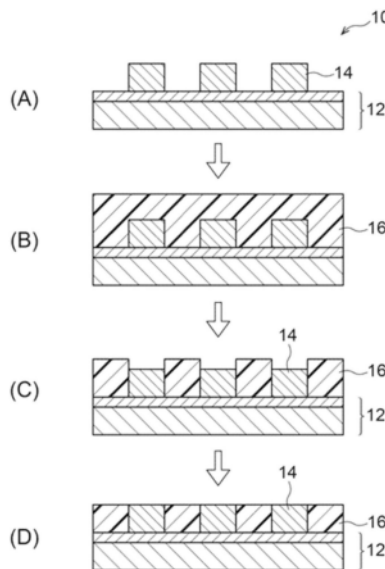
权利要求书3页 说明书38页 附图4页

## (54) 发明名称

基板层叠体的制造方法及半导体装置

## (57) 摘要

一种基板层叠体的制造方法及半导体装置, 该制造方法具有: 工序A, 准备具备基板及电极和有机材料层的基板层叠体; 工序B, 对基板层叠体的具有有机材料层一侧的面进行研磨; 及工序C, 对研磨后的基板层叠体进行加热。在工序A中准备的基板层叠体中的有机材料层设置于基板的具有电极一侧的面, 该有机材料层含有树脂等且固化率小于100%; 在将实施工序C前的基板层叠体中的电极与有机材料层的高低差设为a、将实施工序C后的电极与有机材料层的高低差设为b、将实施工序C前的有机材料层的膜厚设为c时, a、b及c满足下述式(1)。 $(b-a)/c=0.001\sim 0.500$  (1)。



1. 一种基板层叠体的制造方法,其具有:

工序A,准备具备基板及电极和有机材料层的基板层叠体,

工序B,对所述基板层叠体的具有有机材料层一侧的面进行研磨,及

工序C,对在所述工序B中研磨后的基板层叠体进行加热;

在工序A中准备的基板层叠体中的有机材料层设置于所述基板的至少具有电极一侧的面,并且,所述有机材料层含有树脂及树脂前体且固化率小于100%,

将实施所述工序C前的基板层叠体中的电极与有机材料层的高低差设为a、将实施所述工序C后的基板层叠体中的电极与有机材料层的高低差设为b、将实施所述工序C前的有机材料层的膜厚设为c时,a、b及c满足下述式(1),

$$\{(b-a)/c\}=0.001\sim 0.500 \quad (1)。$$

2. 根据权利要求1所述的基板层叠体的制造方法,其包括:工序D1,在实施所述工序B后,将实施工序C前的第一基板层叠体与在基板上配置有电极的第二基板层叠体接合而得到多层的基板层叠体。

3. 根据权利要求1所述的基板层叠体的制造方法,其包括:工序D2,将实施所述工序C后的第一基板层叠体与在基板上配置有电极的第二基板层叠体接合而得到多层的基板层叠体。

4. 根据权利要求2或3所述的基板层叠体的制造方法,其中,所述第一基板层叠体和所述第二基板层叠体具有至少一层绝缘层,所述第一基板层叠体的绝缘层和所述第二基板层叠体的绝缘层中的一者为由无机材料构成的层,所述第一基板层叠体的表面和所述第二基板层叠体的表面中的至少一者为有机材料层。

5. 根据权利要求4所述的基板层叠体的制造方法,其中,相对于所述第一基板层叠体的绝缘层和所述第二基板层叠体的绝缘层的总厚度,所述第一基板层叠体的绝缘层和所述第二基板层叠体的绝缘层中的有机材料层的总厚度为1/20以上且1/3以下。

6. 根据权利要求4所述的基板层叠体的制造方法,其中,在表面具有有机材料层的基板层叠体的所述绝缘层具有由无机材料构成的层。

7. 根据权利要求5所述的基板层叠体的制造方法,其中,所述第一基板层叠体的表面和所述第二基板层叠体的表面中的至少一者是由无机材料构成的层,有机材料层与由无机材料构成的层接合。

8. 根据权利要求4所述的基板层叠体的制造方法,其中,所述第一基板层叠体的绝缘层是具有由无机材料构成的层和有机材料层的2层结构的绝缘层,

所述第一基板层叠体依次具有第一基板、由无机材料构成的层和有机材料层。

9. 根据权利要求8所述的基板层叠体的制造方法,其中,所述第二基板层叠体的绝缘层是由无机材料构成的层、即单层的绝缘层。

10. 根据权利要求2所述的基板层叠体的制造方法,其中,实施所述工序D1而将实施工序C前的第一基板层叠体与第二基板层叠体接合,得到多层的基板层叠体之后,在所述工序C中,在大气压或减压下对所述多层的基板层叠体进行加热。

11. 根据权利要求2所述的基板层叠体的制造方法,其中,所述基板层叠体为半导体基板,所述第二基板层叠体为半导体芯片,

所述工序D1是在所述半导体基板上贴合2个以上所述半导体芯片而得到多层的基板层

叠体的工序,

在实施所述工序D1而得到多层的基板层叠体之后,在所述工序C中,对在所述工序D1中得到的多层的基板层叠体进行加热。

12. 根据权利要求2或3所述的基板层叠体的制造方法,其中,所述第二基板层叠体为半导体芯片,所述半导体芯片在一个表面具有电极,在另一个表面也具有电极。

13. 根据权利要求2所述的基板层叠体的制造方法,其中,所述第二基板层叠体为半导体芯片,所述半导体芯片在一个表面具有电极,在另一个表面也具有电极,

在所述工序D1中,将在所述一个表面具有电极、在另一个表面也具有电极的2个以上半导体芯片贴合于在所述工序B中研磨后的基板层叠体即半导体基板而得到多层的基板层叠体之后,

在所述工序C中,对经过了所述工序D1的多层的基板层叠体进行加热,并且,所述基板层叠体的制造方法具有2次以上的所述工序D1和所述工序C。

14. 根据权利要求1~3中任一项所述的基板层叠体的制造方法,其中,实施所述工序C后的基板层叠体中的有机材料层与电极的高低差为-100nm以上且200nm以下,

此处,在将基板的具有电极的面中的电极的厚度设为 $b_1$ 、将有机材料层的厚度设为 $b_2$ 时,高低差表示 $[b_1 - b_2]$ ,高低差为负表示电极的厚度小于有机材料层的厚度。

15. 根据权利要求1~3中任一项所述的基板层叠体的制造方法,其中,实施所述工序C前的基板层叠体中的有机材料层与电极的高低差为-100nm以上且0nm以下,实施所述工序C后的层叠体中的有机材料层与电极的高低差为0nm以上且150nm以下,

此处,在将基板的具有电极的面中的电极的厚度设为 $b_1$ 、将有机材料层的厚度设为 $b_2$ 时,高低差表示 $[b_1 - b_2]$ ,高低差为负表示电极的厚度小于有机材料层的厚度。

16. 根据权利要求1所述的基板层叠体的制造方法,其中,在所述工序C中,实施时的有机材料层的膜厚相对于实施所述工序C前的有机材料层的膜厚为105%以下。

17. 一种半导体装置,具有:

第一基板层叠体,其具备第一基板、在所述第一基板上的电极、和第一绝缘层,以及第二基板层叠体,其具备第二基板、在所述第二基板上的电极、和第二绝缘层;

在所述第一基板层叠体的一个表面具有有机材料层,

所述第一绝缘层和所述第二绝缘层中的至少一者为由无机材料构成的层,

所述第一基板层叠体的绝缘层和第二基板层叠体的绝缘层中,相对于包含由所述无机材料构成的层的绝缘层的总厚度,包含由无机材料构成的层的绝缘层中的有机材料层的总厚度为 $1/20$ 以上且 $1/3$ 以下,

作为所述第一绝缘层的有机材料层与所述第二绝缘层直接接合。

18. 根据权利要求17所述的半导体装置,其中,所述第二绝缘层包含由无机材料构成的层。

19. 根据权利要求18所述的半导体装置,其中,所述第二绝缘层包含由无机材料构成的层,在所述第二基板层叠体的表面具有所述由无机材料构成的层。

20. 根据权利要求17所述的半导体装置,其中,所述第一绝缘层是具有由无机材料构成的层和有机材料层的2层结构的绝缘层,

第一基板层叠体依次具有第一基板、由无机材料构成的层和有机材料层。

21. 根据权利要求20所述的半导体装置, 其中, 所述第二绝缘层是由无机材料构成的层、即单层的绝缘层。

22. 根据权利要求17所述的半导体装置, 其中, 所述第一绝缘层所具有的有机材料层包含含有硅氧烷键的树脂。

## 基板层叠体的制造方法及半导体装置

### 技术领域

[0001] 本公开涉及基板层叠体的制造方法以及半导体装置。

### 背景技术

[0002] 随着电子设备的小型轻量化、高性能化的发展,要求在基板上配置有电极的半导体芯片等的高集成化。但是,仅进行电路的微细化时难以充分应对高集成化的要求。因此,近年来,提出了通过将多片半导体基板(以下,有时称为晶圆)与半导体芯片等纵向层叠,形成多层的三维结构,从而进行高集成化的方法。作为层叠半导体基板(晶圆)、半导体芯片等(后文中有时统称为“半导体基板等”)的方法,提出了使用粘接剂进行将基板层叠体的露出有金属和绝缘膜的面彼此接合的混合接合的方法等(例如,参照日本特开平4-132258号公报、日本特开2010-226060号公报和日本特开2016-47895号公报)。

### 发明内容

[0003] 发明所要解决的课题

[0004] 在具有电极与包含树脂及树脂前体的有机材料层的混合接合中,存在如下问题:由于电极与包含树脂及树脂前体的有机材料层之间的高低差而在互相相对的电极彼此间产生空隙,在接合面容易产生导通不良。

[0005] 本公开的一个实施方式的目的,在于,提供基板层叠体的制造方法以及半导体装置,该基板层叠体的制造方法能够制造在基板层叠体的混合接合时抑制了由互相相对的电极彼此产生空隙引起的导通不良的基板层叠体。

[0006] 用于解决课题的方案

[0007] 用于解决上述课题的具体方案包括以下的方式。

[0008] <1>一种基板层叠体的制造方法,其具有:工序A,准备具备基板及电极和有机材料层的基板层叠体;工序B,对所述基板层叠体的具有有机材料层一侧的面进行研磨;及工序C,对在所述工序B中研磨后的基板层叠体进行加热;在工序A中准备的基板层叠体中的有机材料层设置于所述基板的至少具有电极一侧的面,并且,所述有机材料层含有树脂及树脂前体且固化率小于100%,将实施所述工序C前的基板层叠体中的电极与有机材料层的高低差设为a、将实施所述工序C后的基板层叠体中的电极与有机材料层的高低差设为b、将实施所述工序C前的有机材料层的膜厚设为c时,a、b及c满足下述式(1)。

[0009] 
$$\{(b-a)/c\}=0.001 \sim 0.500 \quad (1)$$

[0010] <2>如<1>所述的基板层叠体的制造方法,其包括:工序D1,在实施所述工序B后,将实施工序C前的基板层叠体与在基板上配置有电极的第二基板层叠体接合而得到多层的基板层叠体。

[0011] <3>如<1>所述的基板层叠体的制造方法,其包括:工序D2,将实施所述工序C后的第一基板层叠体与在基板上配置有电极的第二基板层叠体接合而得到多层的基板层叠体。

[0012] <4>如<2>或<3>所述的基板层叠体的制造方法,其中,所述第一基板层叠体和所述

第二基板层叠体具有至少一层绝缘层,所述第一基板层叠体的绝缘层和所述第二基板层叠体的绝缘层中的一者为由无机材料构成的层,所述第一基板层叠体的表面和所述第二基板层叠体的表面中的至少一者为有机材料层。

[0013] <5>如<4>所述的基板层叠体的制造方法,其中,相对于所述第一基板层叠体的绝缘层和所述第二基板层叠体的绝缘层中的绝缘层的总厚度,所述第一基板层叠体的绝缘层和所述第二基板层叠体的绝缘层中的有机材料层的总厚度为1/20以上且1/3以下。

[0014] <6>如<4>或<5>所述的基板层叠体的制造方法,其中,在表面具有有机材料层的基板层叠体的所述绝缘层具有由无机材料构成的层。

[0015] <7>如<4>~<6>中任一项所述的基板层叠体的制造方法,其中,所述第一基板层叠体的表面和所述第二基板层叠体的表面中的至少一者是由无机材料构成的层,有机材料层与由无机材料构成的层接合。

[0016] <8>如<4>~<7>中任一项所述的基板层叠体的制造方法,其中,所述第一基板层叠体的绝缘层是具有由无机材料构成的层和有机材料层的2层结构的绝缘层,所述第一基板层叠体依次具有第一基板、由无机材料构成的层和有机材料层。

[0017] <9>如<8>所述的基板层叠体的制造方法,其中,所述第二基板层叠体的绝缘层是由无机材料构成的层、即单层的绝缘层。

[0018] <10>如<2>、<4>~<9>中任一项所述的基板层叠体的制造方法,其中,实施所述工序D1而得到多层的基板层叠体之后,在所述工序C中,在大气压或减压下对所述多层的基板层叠体进行加热。

[0019] <11>如<2>、<4>~<10>中任一项所述的基板层叠体的制造方法,其中,所述基板层叠体为半导体基板,所述第二基板层叠体为半导体芯片,所述工序D1是在所述半导体基板上贴合2个以上所述半导体芯片而得到多层基板层叠体的工序,在实施所述工序D1而得到多层的基板层叠体之后,在所述工序C中,对所述工序D1中得到的多层的基板层叠体进行加热。

[0020] <12>如<2>~<11>中任一项所述的基板层叠体的制造方法,其中,所述第二基板层叠体为半导体芯片,所述半导体芯片在一个表面具有电极,在另一个表面也具有电极。

[0021] <13>如<2>所述的基板层叠体的制造方法,其中,所述第二基板层叠体为半导体芯片,所述半导体芯片在一个表面具有电极,在另一个表面也具有电极,

[0022] 在所述工序D1中,将在所述一个表面具有电极、在另一个表面也具有电极的2个以上半导体芯片贴合于在所述工序B中研磨后的基板层叠体即半导体基板而得到多层的基板层叠体之后,

[0023] 在所述工序C中,对经过了所述工序D1的多层的基板层叠体进行加热,并且,

[0024] 所述基板层叠体的制造方法具有2次以上的所述工序D1和所述工序C。

[0025] <14>如<1>~<13>中任一项所述的基板层叠体的制造方法,其中,实施所述工序C后的基板层叠体中的有机材料层与电极的高低差为-100nm以上且200nm以下。

[0026] 此处,在将基板的具有电极的面中的电极的厚度设为 $b_1$ 、将有机材料层的厚度设为 $b_2$ 时,高低差表示 $[b_1-b_2]$ ,高低差为负表示电极的厚度小于有机材料层的厚度。

[0027] <15>如<1>~<14>中任一项所述的基板层叠体的制造方法,其中,实施所述工序C前的基板层叠体中的有机材料层与电极的高低差为-100nm以上且0nm以下,实施所述工序C

后的基板层叠体中的有机材料层与电极的高低差为0nm以上且150nm以下。

[0028] 此处,在将基板的具有电极的面中的电极的厚度设为 $b_1$ 、将有机材料层的厚度设为 $b_2$ 时,高低差表示 $[b_1 - b_2]$ ,高低差为负表示电极的厚度小于有机材料层的厚度。

[0029] <16>如<1>~<15>中任一项所述的基板层叠体的制造方法,其中,在所述工序C中,实施时的有机材料层的膜厚相对于实施所述工序C前的有机材料层的膜厚为105%以下。

[0030] 以下,列举本公开的基板层叠体的制造方法的其他优选方式。

[0031] <A>如<1>~<16>中任一项所述的基板层叠体的制造方法,其中,所述基板层叠体中的有机材料层的厚度方向的热膨胀系数为-10ppm/K以上且150ppm/K以下。

[0032] <B>如<1>~<16>中任一项所述的基板层叠体的制造方法,其中,所述基板层叠体中的有机材料层在23°C时的复合弹性模量为20GPa以下。

[0033] <C>如<1>~<16>中任一项所述的基板层叠体的制造方法,其中,在所述基板层叠体中的有机材料层的表面具有Si-OH基。

[0034] <D>如<1>~<16>中任一项所述的基板层叠体的制造方法,其中,在所述基板层叠体的有机材料层的表面上的硅量为0.1atm%以上且20atm%以下。

[0035] <E>如<1>~<16>中任一项所述的基板层叠体的制造方法,其中,在所述基板层叠体的有机材料层的表面上,氧原子数相对于硅原子数的比(O/Si)为1以上。

[0036] <17>一种半导体装置,具有:第一基板层叠体,其具备第一基板、在所述第一基板上的电极和第一绝缘层;以及第二基板层叠体,其具备第二基板、在所述第二基板上的电极和第二绝缘层,在所述第一基板层叠体的一个表面具有有机材料层,所述第一绝缘层和所述第二绝缘层中的至少一者为由无机材料构成的层,所述第一基板层叠体的绝缘层和第二基板层叠体的绝缘层中,相对于包含由所述无机材料构成的层的绝缘层的总厚度,包含由无机材料构成的层的绝缘层中的有机材料层的总厚度为1/20以上且1/3以下,作为所述第一绝缘层的有机材料层与所述第二绝缘层直接接合。

[0037] <18>如<17>所述的半导体装置,其中,所述第二绝缘层包含由无机材料构成的层。

[0038] <19>如<18>所述的半导体装置,其中,所述第二绝缘层包含由无机材料构成的层,在所述第二基板层叠体的表面具有所述由无机材料构成的层。

[0039] <20>如<17>所述的半导体装置,其中,所述第一绝缘层是具有由无机材料构成的层和有机材料层的2层结构的绝缘层,第一基板层叠体依次具有第一基板、由无机材料构成的层和有机材料层。

[0040] <21>如<20>所述的半导体装置,其中,所述第二绝缘层是由无机材料构成的层、即单层的绝缘层。

[0041] <22>如<17>~<21>中任一项所述的半导体装置,其中,所述第一绝缘层所具有的有机材料层包含含有硅氧烷键的树脂。

[0042] 以下,列举本公开的半导体装置的其他优选方式。

[0043] <F>如<17>所述的半导体装置,其中,所述第一绝缘层所具有的有机材料层在23°C时的复合弹性模量为20GPa以下。

[0044] <G>如<17>~<22>中任一项所述的半导体装置,其中,所述第一绝缘层所具有的有机材料层的热膨胀系数为-10ppm/K以上且150ppm/K以下。

[0045] <H>如<17>~<22>中任一项所述的半导体装置,其中,所述第一绝缘层所具有的有

机材料层的玻璃化转变温度为150℃以上。

[0046] <I>如<17>~<22>中任一项所述的半导体装置,其中,所述第一绝缘层所具有的有机材料层在200℃时的复合弹性模量为1GPa以下。

[0047] <J>如<17>~<22>中任一项所述的半导体装置,其中,在所述第一绝缘层所具有的有机材料层的表面上,氧原子数相对于硅原子数的比(O/Si)为1以上。

[0048] <K>如<17>~<22>中任一项所述的半导体装置,其中,所述第一基板层叠体在所述第一基板的一面具有电极和作为与所述第二基板层叠体接合的绝缘层的有机材料层,在所述第一基板的另一面具有电极和作为绝缘层的包含无机材料的层,所述第一基板的具有电极和有机材料层的面与所述第二基板层叠体的具有第二绝缘层的面直接接合,所述第一基板的具有包含无机材料的层的面与第三基板层叠体的具有有机材料层的面直接接合,所述第三基板层叠体在第三基板的一面具有电极和作为第三绝缘层的所述有机材料层。

[0049] 发明效果

[0050] 根据本公开的一个实施方式,能够提供基板层叠体的制造方法以及半导体装置,该基板层叠体的制造方法能够制造在基板层叠体的混合接合时抑制了由互相相对的电极彼此产生空隙引起的导通不良的基板层叠体。

## 附图说明

[0051] [图1]是表示经过本公开的基板层叠体的制造方法中的工序A、工序B和工序C来制作基板层叠体的过程的一例的概略工序图。

[0052] [图2]是表示实施工序C前的基板层叠体中的电极与树脂的高低差a、实施工序C后的基板层叠体中的电极与树脂的高低差b、以及实施工序C前的有机材料层的膜厚c的概略侧视图。

[0053] [图3]是表示使实施工序C而得到的基板层叠体与其他层叠体接合的状态的一例的概略截面图。

[0054] [图4]是表示在作为半导体基板的晶圆上粘贴有在单面具有电极的半导体芯片的状态的一例的概略截面图。

[0055] [图5]是表示在作为半导体基板的晶圆上粘贴有多个在单面具有电极的半导体芯片的状态的一例的概略截面图。

[0056] [图6A]是表示在基板的两面具有电极且具有贯通基板的电极的半导体芯片的一例的概略截面图。

[0057] [图6B]是表示在基板的两面具有电极且在基板的两面具有多个电极、电极的一部分是贯通基板的电极的半导体芯片的一例的概略截面图。

[0058] [图7]是表示在作为半导体基板的晶圆上粘贴有多个在两面具有电极的半导体芯片的状态的一例的概略截面图。

[0059] [图8]是表示在作为半导体基板的晶圆上粘贴多个在两面具有电极的半导体芯片,在所述半导体芯片上进一步层叠另一个在两面具有电极的半导体芯片的状态的一例的概略截面图。

[0060] [图9]是表示通过实施例3的制造方法得到的基板层叠体的概略截面图。

## 具体实施方式

[0061] 在本公开中,使用“~”表示的数值范围是指包含在“~”的前后记载的数值作为下限值和上限值的范围。

[0062] 在本公开中阶段性记载的数值范围中,由一个数值范围记载的上限值或下限值也可以替换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。另外,在本公开中记载的数值范围中,该数值范围的上限值或下限值也可以替换为实施例所示的值。

[0063] 在本公开中,“基板层叠体”是指具备电极和有机材料层的基板,“多层的基板层叠体”是指具有如下结构的基板层叠体:2个以上的基板层叠体通过本公开的基板层叠体的制造方法经由形成于基板上的有机材料层等绝缘层接合而成的结构;或者,电极彼此不經由有机材料层而直接接合的结构。需要说明的是,多层的基板层叠体可以具有3个以上的基板,也可以具有在基板上接合有多个作为具有电极的基板的半导体芯片的结构。

[0064] 在本公开中,“有机材料层”是指包含树脂等有机材料中的至少一种而形成的层。因此,“有机材料层”除了有机材料以外,还可以进一步包含无机填料、无机颜料等无机材料。

[0065] “有机材料层”在基板层叠体中作为“绝缘层”发挥功能。需要说明的是,本公开中的“绝缘层”是指导电性低的层,“绝缘层”可以是由“有机材料层”构成的层,也可以是包含“有机材料层”和“由无机材料构成的层”的层,还可以是不具有导电性的“由无机材料构成的层”。

[0066] “由无机材料构成的层”是指由Si、SiO<sub>2</sub>等无机材料形成的层。

[0067] 在本公开中,“低压”是指1MPa以下的压力。

[0068] 在本公开的各附图中使用同一符号表示的构成要素是指同一构成要素。附图中的尺寸未必表示实际的尺寸,有时根据需要进行放大或缩小来表述。

[0069] (基板层叠体的制造方法)

[0070] 本公开的基板层叠体的制造方法具有:工序A,准备具备基板及电极和有机材料层的基板层叠体;工序B,对所述基板层叠体的具有有机材料层一侧的面进行研磨;及工序C,对在所述工序B中研磨后的基板层叠体进行加热。在工序A中准备的基板层叠体中的有机材料层设置于所述基板的至少具有电极一侧的面,并且,该有机材料层含有树脂及树脂前体且固化率小于100%,将实施所述工序C前的基板层叠体中的电极与有机材料层的高低差设为a、将实施所述工序C后的基板层叠体中的电极与有机材料层的高低差设为b、将实施工序C前的有机材料层的膜厚设为c时,a、b及c满足下述式(1)。

[0071]  $(b-a)/c=0.001\sim 0.500$  (1)

[0072] 电极与树脂的高低差表示[电极的厚度]-[树脂的厚度],高低差为负表示树脂的厚度大于电极的厚度。

[0073] 在所述式(1)中,若 $(b-a)/c$ 小于0.001,则例如在电极使用铜的基板层叠体的情况下,由于铜与构成有机材料层的树脂的热膨胀率不同,在铜存在微小的凹部的情况下,在工序C的实施中,铜与铜的接合部的空隙也会变大,有时容易产生铜与铜的接合部的导通不良。

[0074] 在所述式(1)中,若 $(b-a)/c$ 超过0.500,则例如在电极使用铜的基板层叠体中,由于树脂膜的收缩率过大,因此在绝缘膜彼此的接合部容易产生间隙,有时接合部的导通

性降低。

[0075]  $(b-a)/c$  为 0.001 ~ 0.500, 优选为 0.005 ~ 0.200, 更优选为 0.005 ~ 0.100, 进一步优选为 0.010 ~ 0.050。

[0076] 参照图1, 具体说明本公开的基板层叠体的制造方法的一例。

[0077] 在图1中, 以在配置有电极14的基板12上形成有机材料层16的方式(图1的(A) ~ (B)) 为例进行说明, 但制造的顺序不限于图1所示的方式, 电极14和有机材料层16在基板12上的形成顺序是任意的。即, 如上所述, 本公开中的工序A是准备具备电极和有机材料层的基板层叠体的工序。例如, 通过在基板12上形成有机材料层16后, 利用光刻法形成槽或孔, 至少在槽或孔中形成电极并进行研磨, 从而能够得到与图1的(D) 相同的结构。

[0078] 在图1的(A) 中, 首先, 准备配置有电极14的基板12。接着, 如图1的(B) 所示, 在基板12的一个面、即具有电极14的面形成有机材料层16。然后, 进行对工序A中准备的基板层叠体进行研磨的工序B。通过研磨, 如图1的(C) 所示, 电极14与有机材料层16的厚度变薄, 但与有机材料层16相比, 包含柔软的铜的电极14被更多地研磨, 有时在研磨后形成高低差。

[0079] 在本公开的基板层叠体的制造方法中, 在接下来的工序C中对在工序B中研磨后的基板层叠体进行加热。图1的(D) 表示加热后的基板层叠体的一例。有机材料层16的固化因加热而进行, 交联结构的形成密度变得更高, 由此引起有机材料层16的热收缩, 有机材料层16的厚度与加热前相比变薄, 有时电极14与有机材料层16的高低差缩小。需要说明的是, 在工序C中加热后, 也可以再次实施工序B来研磨基板层叠体。

[0080] 图2示出上述式(1) 中的实施工序C前的基板层叠体中的电极14与有机材料层16的高低差a、实施工序C后的基板层叠体中的电极14与有机材料层16的高低差b、以及实施工序C前的有机材料层16的膜厚c。在图2中, 将高低差放大显示。

[0081] 当对作为具有电极14和有机材料层16的基板12的基板层叠体10进行研磨时, 如图1的(C) 所示, 电极14相对于有机材料层16被研磨得更多而产生高低差(图2中所示的“a”)。若在产生了高低差的状态下将第一基板层叠体10与第二基板或层叠体贴合, 则有时因所述高低差而导致在接合部产生空隙。若产生空隙, 则有时对接合部的导通性造成障碍。

[0082] 需要说明的是, 以下, 有时将“其他基板或层叠体”、即与经过了工序B的第一基板层叠体10贴合的其他基板或其他层叠体称为“第二基板等”。

[0083] 在本公开的基板层叠体的制造方法中, 进行工序C, 即: 在实施工序B后, 在将第一基板层叠体与第二基板等贴合之前或贴合之后进行加热。通过进行工序C, 有机材料层中所含的未反应的树脂前体的反应进行, 固化进行, 交联密度提高, 有机材料层与电极的高低差缩小, 或者成为电极相对于有机材料层稍微突出的状态。

[0084] 该状态在本公开中由式(1) 来表示, 在由下述式(1) 表示的数值为 0.001 ~ 0.500 的范围内, 能够有效地抑制进行贴合时的空隙的产生。由此, 接合部的导通性变得更加良好。特别是, 近年来, 出于通过在烘箱中对多个基板一并(分批) 处理来缩短工序时间的目的, 直接接合时需要在低压下进行接合, 无法通过加压来抑制互相相对的电极彼此间的空隙, 由空隙引起的导通性降低这样的课题变得显著。根据本公开的基板层叠体的制造方法, 即使在这样的低压下也能够抑制由空隙引起的导通性的降低。

[0085] 以下, 举例按照工序顺序更详细地说明本公开的基板层叠体的制造方法。

[0086] <准备具备电极和有机材料层的基板层叠体的工序A>

[0087] 在本公开的基板层叠体的制造方法的工序A中,准备具备基板及电极和有机材料层的基板层叠体。在此,准备具备电极和有机材料层的基板层叠体的工序A包含:在基板上设置电极和有机材料层;准备预先形成有电极的基板,并设置有机材料层;在基板上形成有机材料层,然后形成电极;以及采购市售的“具备电极和有机材料层的基板层叠体”。需要说明的是,在基板上形成有机材料层之后形成电极的情况下,也可以包括在基板上形成有机材料层后,例如在具有有机材料层的基板上进行形成电极用的孔的加工之后,形成电极等其他加工。

[0088] 需要说明的是,在工序A中,在基板上设置电极和有机材料层的情况下,电极在基板上的形成和有机材料层的形成可以应用公知的方法。

[0089] 基板的材质没有特别限定,只要是通常使用的材质即可。作为基板的材质,优选包含选自自由Si、Al、Ti、Zr、Hf、Fe、Ni、Cu、Ag、Au、Ga、Ge、Sn、Pd、As、Pt、Mg、In、Ta和Nb组成的组中的至少1种元素。作为工序A中的基板的材质,例如可举出半导体:Si、InP、GaN、GaAs、InGaAs、InGaAlAs、SiC、氧化物、碳化物、氮化物:硼硅酸玻璃(Pyrex(注册商标))、石英玻璃( $\text{SiO}_2$ )、蓝宝石、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、AlN、压电体、电介质: $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、金刚石、金属:Al、Ti、Fe、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Ta、Nb等。

[0090] 作为材质,可以根据目的使用树脂,例如选自聚二甲基硅氧烷(PDMS)、环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺、苯并环丁烯树脂、聚苯并噁唑等中的树脂。

[0091] 基板也可以是多层结构。

[0092] 作为多层结构的基板的结构,例如可举出在硅基板等的表面形成有氧化硅、氮化硅、SiCN(碳氮化硅)等无机物层的结构,在硅基板等的表面形成有聚酰亚胺树脂、聚苯并噁唑树脂、酰亚胺交联硅氧烷树脂、环氧树脂、环氧改性硅氧烷、聚对二甲苯(parylene)树脂、CYCLOTENE(Dow, Chem)、酚醛树脂等有机物层的结构、在硅基板上形成有无机物和有机物的复合体的结构。

[0093] 另外,多层结构的基板可以包含通过CVD法、溶胶凝胶法、有机聚合物涂布法形成的low-k膜。作为通过CVD法形成的膜,可举出黑金刚石(Applied Materials公司),作为通过溶胶凝胶法形成的膜,可举出乙烯交联硅氧烷、乙烷交联硅氧烷等有机交联硅氧烷,作为通过有机聚合物涂布法形成的膜,可举出SiLK(商品名:陶氏化学公司)、Aurora、氟代聚酰亚胺等树脂。

[0094] 进而,基板可以包含感光性聚酰亚胺、感光性苯并环丁烯、感光性CYCLOTENE(苯并环丁烯)等感光性树脂膜。

[0095] 关于适用于基板的各材料,主要可以用于以下用途。

[0096] 应用了Si的基板可用于半导体存储器、LSI的层叠、CMOS图像传感器、MEMS密封、光学器件、LED等用途。

[0097] 应用了 $\text{SiO}_2$ 的基板可用于半导体存储器、LSI的层叠、MEMS密封、微流路、CMOS图像传感器、光学器件、LED等。

[0098] 应用了PDMS的基板可用于微流路等。

[0099] 应用了InGaAlAs、InGaAs、InP的基板可用于光学器件等。

[0100] 应用了InGaAlAs、GaAs、GaN的基板可用于LED等。

[0101] 在工序A中,在基板上形成电极的情况下,可以在基板的至少一面具有电极,也可

以在基板的两面具有电极。关于在基板的两面具有电极的结构,在后面叙述。

[0102] 电极可以在基板的面上形成为凸状,也可以以贯通基板的状态形成,还可以以埋入基板的状态形成。

[0103] 如后所述,在一面具有电极的基板由于在基板的具有电极的表面形成有机材料层,因此电极优选在基板的面上形成为凸状。

[0104] 作为电极的材料,例如可举出铜、焊料、锡、金、银、铝、钴、钎等。

[0105] 作为在基板上形成电极时的电极的形成方法,可举出电镀、化学镀、溅射、喷墨法等。

[0106] 基板的厚度根据目的而适当选择,其中,优选为 $0.5\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ ,更优选为 $1\mu\text{m} \sim 900\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $2\mu\text{m} \sim 900\mu\text{m}$ 。

[0107] 基板的形状没有特别限制。例如,在基板为硅基板的情况下,也可以是形成有层间绝缘层(Low-k膜)的硅基板,另外,也可以在硅基板形成有微细的槽(凹部)、微细的贯通孔等。

[0108] 接合面的绝缘层的表面粗糙度(Ra)没有特别限制,从将形成有电极的基板与其他形成有电极的基板接合时容易能够在低温下进行后述的临时固定的方面考虑,接合面的绝缘层的表面粗糙度(Ra)优选为 $1.2\text{nm}$ 以下。

[0109] 基板的表面粗糙度可以通过利用扫描型探针显微镜(SPM)的形态观察来评价。具体而言,使用作为SPM的SPA400(日立高新技术制),以动态力显微镜模式在 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ 见方区域进行测定,由此求出表面粗糙度。

[0110] 基板的表面的水滴接触角优选分别独立地为 $90^\circ$ 以下,从将形成有电极的基板与其他形成有电极的基板接合时容易能够在低温下进行临时固定的方面出发,基板的表面的水滴接触角更优选为 $90^\circ$ 以下。

[0111] 具体而言,水滴接触角的测定通过在 $23^\circ\text{C}$ 、湿度50%的条件下使用固液界面解析系统(Drop Master 500图像处理式、协和界面科学株式会社制)测定水的静态接触角而求出。

[0112] 图1的(A)是表示配置有工序A中准备的电极的基板的概略截面图。在图1的(A)所示的例子中,在基板12的一个面具有电极14。

[0113] 工序A可以包括:在基板的至少具有电极一侧的面设置含有树脂和树脂前体且固化率小于100%的有机材料层而形成基板层叠体的工序。

[0114] 例如,图1的(B)示出了将有机材料层16设置在基板12上的具有电极14一侧的面上状态。

[0115] (有机材料层)

[0116] 有机材料层只要是含有通过加热而固化的树脂和树脂前体,且通过加热而能够收缩的有机材料层就没有特别限制。

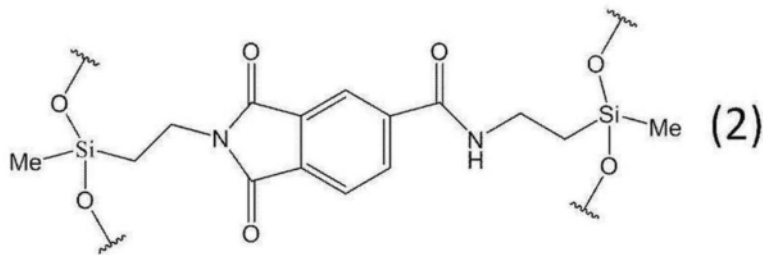
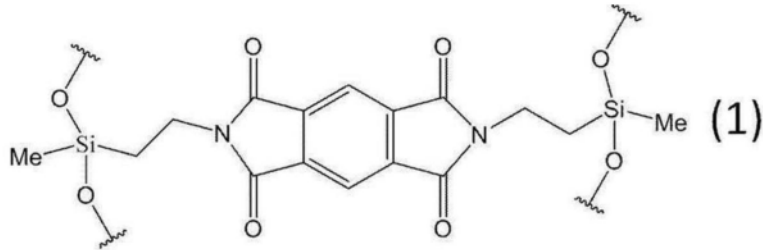
[0117] 作为形成有机材料层的材料,例如可举出:通过交联而形成聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚对二甲苯、聚亚芳基醚、四氢萘、八氢萘等键或结构的材料;形成聚苯并噁唑、聚苯并噁嗪等含氮环结构的材料、通过交联而形成Si-O等键或结构的材料、硅氧烷改性化合物等有机材料。

[0118] 有机材料也可以含有芳香环结构。另外,树脂材料可举出可均聚或共聚的聚合性

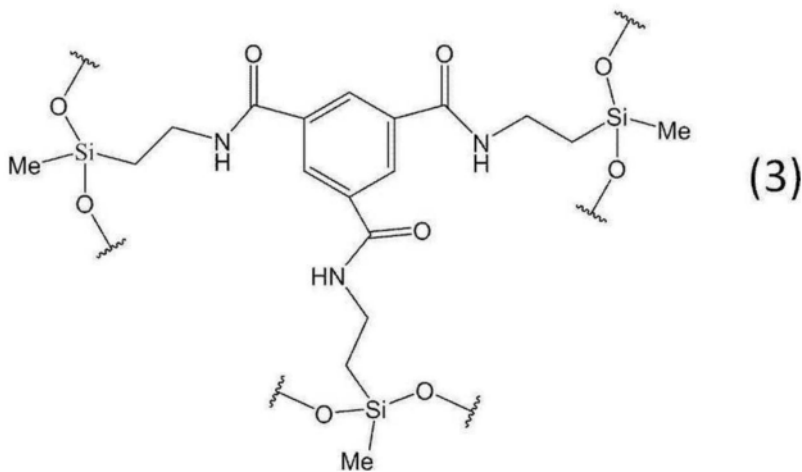
化合物、该聚合性化合物与交联剂的组合等。另外,形成有机材料层的材料也可以是具有感光性的材料、即光固化性的材料。

[0119] 作为具有Si-O键(硅氧烷键)的结构,例如可举出以下所示的式(1)~式(3)所表示的结构。

[0120] [化1]



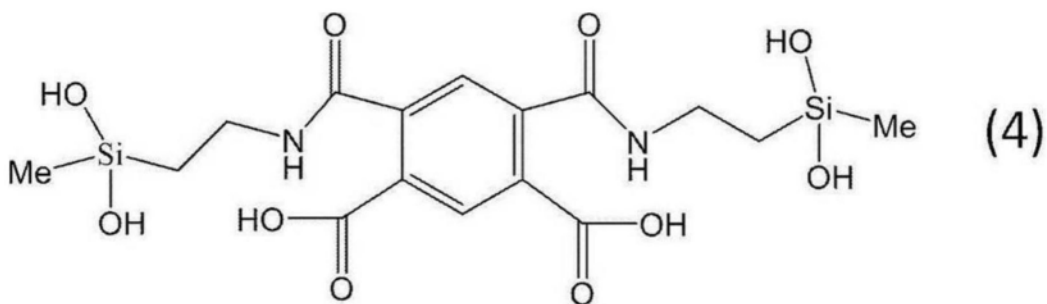
[0121]



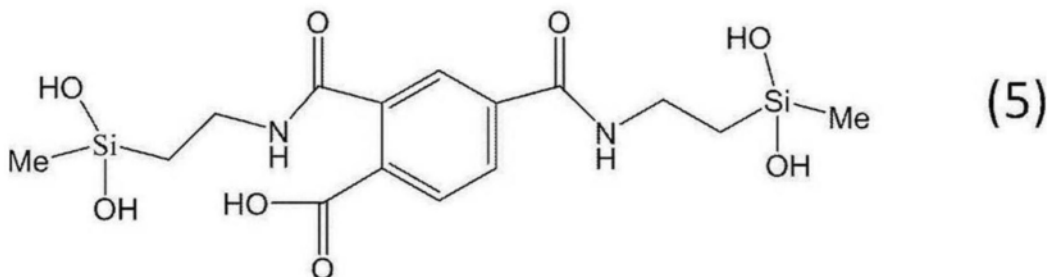
[0122] 在具有Si-O键(硅氧烷键)的结构中,与Si键合的基团可以被亚烷基、亚苯基等取代。例如,可以是具有 $(-O-)_x(R_1)_ySi-(R_2)-Si(R_1)_y(-O-)_x$ 等的结构( $R_1$ 表示甲基等, $R_2$ 表示亚烷基、亚苯基等。 $x$ 和 $y$ 各自独立地为0以上的整数,并且 $x+y$ 为3)。

[0123] 作为通过交联而形成Si-O键的材料,例如可举出以下所示的式(4)及式(5)所表示的化合物。另外,式(1)及式(2)所表示的结构例如可通过将式(4)及式(5)所表示的化合物加热使其反应而生成。

[0124] [化2]



[0125]



[0126] 例如,有机材料层中所含的材料包含通过交联而形成聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺等键或结构的材料的情况下,优选包含下述化合物(A)和交联剂(B),该化合物(A)具有包含伯氮原子及仲氮原子中的至少一种的阳离子性官能团,重均分子量为90万以上且40万以下;该交联剂(B)在分子内具有3个以上的-C(=O)OX基(X为氢原子或碳原子数1以上且6以下的烷基),3个以上的-C(=O)OX基中的1个以上且6个以下为-C(=O)OH基,重均分子量为200以上且600以下。

[0127] (化合物(A))

[0128] 化合物(A)是具有包含伯氮原子和仲氮原子中的至少一种的阳离子性官能团、且重均分子量为90以上且40万以下的化合物。作为阳离子性官能团,只要是能够带正电荷且包含伯氮原子及仲氮原子中的至少1种的官能团,就没有特别限定。

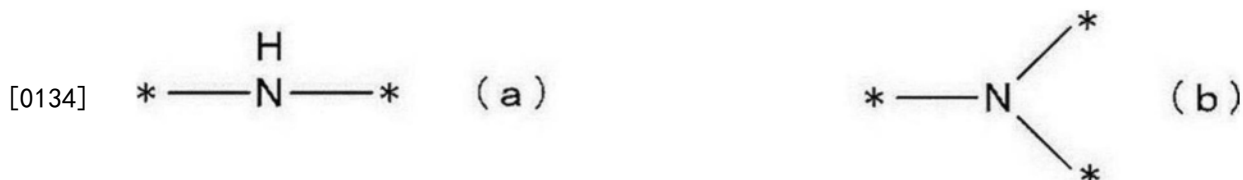
[0129] 进而,化合物(A)除了伯氮原子和仲氮原子以外,还可以包含叔氮原子。

[0130] 本公开中,“伯氮原子”是指仅与2个氢原子和除氢原子以外的1个原子键合的氮原子(例如伯氨基(-NH<sub>2</sub>基)中所含的氮原子)、或仅与3个氢原子和除氢原子以外的1个原子键合的氮原子(阳离子)。

[0131] 另外,“仲氮原子”是指仅与1个氢原子和除氢原子以外的2个原子键合的氮原子(即,下述式(a)所示的官能团中所含的氮原子)、或仅与2个氢原子和除氢原子以外的2个原子键合的氮原子(阳离子)。

[0132] 另外,“叔氮原子”是指仅与除氢原子以外的3个原子键合的氮原子(即,作为下述式(b)所示的官能团的氮原子)、或仅与1个氢原子和除氢原子以外的3个原子键合的氮原子(阳离子)。

[0133] [化3]



[0135] 式(a)及式(b)中,\*表示与氢原子以外的原子的键合位置。

[0136] 此处,所述式(a)所示的官能团可以是构成仲氨基(-NHR<sup>a</sup>基;这里,R<sup>a</sup>表示烷基)的一部分的官能团,也可以是聚合物的骨架中所含的2价连接基团。

[0137] 另外,所述式(b)所示的官能团(即,叔氮原子)可以是构成叔氨基(-NR<sup>b</sup>R<sup>c</sup>基;这里,R<sup>b</sup>和R<sup>c</sup>各自独立地表示烷基)的一部分的官能团,也可以是聚合物的骨架中所含的3价的连接基团。

[0138] 化合物(A)的重均分子量为90以上且40万以下。

[0139] 作为化合物(A),例如可举出脂肪族胺、具有硅氧烷键(Si-O键)和氨基的化合物、分子内不具有Si-O键而具有环结构的胺化合物等。化合物(A)为脂肪族胺时,重均分子量优选为1万以上且20万以下。化合物(A)为具有硅氧烷键(Si-O键)和氨基的化合物时,重均分子量优选为130以上且10000以下,更优选为130以上且5000以下,进一步优选为130以上且2000以下。化合物(A)为分子内不具有Si-O键而具有环结构的胺化合物时,重均分子量优选为90以上且600以下。

[0140] 需要说明的是,本公开中,重均分子量是指,对于单体以外,通过GPC(凝胶渗透色谱)法测定的聚乙二醇换算的重均分子量。

[0141] 具体而言,重均分子量如下计算:使用硝酸钠浓度0.1mol/L的水溶液作为展开溶剂,使用分析装置Shodex DET RI-101和2种分析柱(东曹制TSKgel G6000 PWXL-CP和TSKgel G3000 PWXL-CP)以流速1.0mL/min检测折射率,以聚乙二醇/聚环氧乙烷作为标准品,利用分析软件(Waters制Empower3)计算。

[0142] 另外,化合物(A)可以根据需要进一步具有阴离子性官能团、非离子性官能团等。

[0143] 所述非离子性官能团可以为氢键受体基团,也可以为氢键供体基团。作为所述非离子性官能团,例如可举出羟基、羰基、醚基(-O-)等。

[0144] 所述阴离子性官能团只要是能够带有负电荷的官能团就没有特别限制。作为阴离子官能团,可举出例如羧酸基、磺酸基和硫酸基等。

[0145] 作为化合物(A),可举出脂肪族胺,更具体而言,可举出亚乙基亚胺、亚丙基亚胺、亚丁基亚胺、亚戊基亚胺、亚己基亚胺、亚庚基亚胺、亚辛基亚胺、三亚甲基亚胺、四亚甲基亚胺、五亚甲基亚胺、六亚甲基亚胺、八亚甲基亚胺等亚烷基亚胺的聚合物即聚亚烷基亚胺;聚烯丙胺;聚丙烯酰胺。

[0146] 聚亚乙基亚胺(PEI)可以通过日本特公昭43-8828号公报、日本特公昭49-33120号公报、日本特开2001-213958号公报、国际公开第2010/137711号小册子等中记载的公知的方法来制造。对于聚亚乙基亚胺以外的聚亚烷基亚胺,也可以通过与聚亚乙基亚胺同样的方法来制造。

[0147] 化合物(A)也优选为上述聚亚烷基亚胺的衍生物(聚亚烷基亚胺衍生物;特别优选聚亚乙基亚胺衍生物)。作为聚亚烷基亚胺衍生物,只要是能够使用上述聚亚烷基亚胺制造的化合物就没有特别限制。具体而言,可举出在聚亚烷基亚胺中导入了烷基(优选碳原子数

为1~10的烷基)、芳基等的聚亚烷基亚胺衍生物、在聚亚烷基亚胺中导入羟基等交联性基团而得到的聚亚烷基亚胺衍生物等。

[0148] 这些聚亚烷基亚胺衍生物可以使用上述聚亚烷基亚胺通过通常进行的方法来制造。具体而言,例如可以依据日本特开平6-016809号公报等中记载的方法来制造。

[0149] 另外,作为聚亚烷基亚胺衍生物,还优选通过使含阳离子性官能团的单体与聚亚烷基亚胺反应而提高聚亚烷基亚胺的支化度从而得到的高支链型的聚亚烷基亚胺。

[0150] 作为得到高支链型的聚亚烷基亚胺的方法,例如可举出:使含阳离子性官能团的单体与骨架中具有多个仲氮原子的聚亚烷基亚胺反应,用含阳离子性官能团的单体取代所述多个仲氮原子中的至少1个的方法;使含阳离子性官能团的单体与末端具有多个伯氮原子的聚亚烷基亚胺反应,用含阳离子性官能团的单体取代所述多个伯氮原子中的至少1个的方法等。

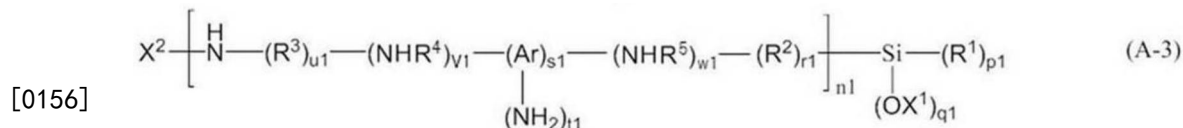
[0151] 作为为了提高支化度而导入的阳离子性官能团,可举出氨基乙基、氨基丙基、二氨基丙基、氨基丁基、二氨基丁基、三氨基丁基等,从减小阳离子性官能团当量、增大阳离子性官能团密度的方面出发,优选氨基乙基。

[0152] 另外,前述聚亚乙基亚胺及其衍生物可以为市售品。作为市售品,例如可举出由株式会社日本触媒、BASF公司、MP-Biomedicals公司等市售的聚亚乙基亚胺及其衍生物等,也可以从这些中适当选择来使用。

[0153] 作为化合物(A),除了所述脂肪族胺以外,还可举出具有Si-O键和氨基的化合物。作为具有Si-O键和氨基的化合物,例如可举出硅氧烷二胺、具有氨基的硅烷偶联剂、具有氨基的硅烷偶联剂的硅氧烷聚合物等。

[0154] 作为具有氨基的硅烷偶联剂,例如可举出由下述式(A-3)表示的化合物。

[0155] [化4]



[0156]

$$p1=0-2, q1=1-3, n1=1-3, r1=0-1, s1=0-1, t1=0-1, u1=0-1, v1=0-1, w1=0-1, p1+q1=3$$

[0157] 式(A-3)中, $R^1$ 表示可被取代的碳原子数1~4的烷基。 $R^2$ 及 $R^3$ 分别独立地表示可被取代(骨架中可包含羰基、醚基等)的碳原子数1~12的亚烷基、醚基或羰基。 $R^4$ 及 $R^5$ 分别独立地表示可被取代的碳原子数1~4的亚烷基或单键。Ar表示2价或3价的芳香环。 $X^1$ 表示氢或可被取代的碳原子数1~5的烷基。 $X^2$ 表示氢、环烷基、杂环基、芳基或可以被取代(骨架中可以包含羰基、醚基等)的碳原子数1~5的烷基。多个 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $X^1$ 可以相同也可以不同。

[0158] 作为 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 中的烷基及亚烷基的取代基,可分别独立地举出氨基、羟基、烷氧基、氰基、羧酸基、磺酸基、卤素等。

[0159] 作为Ar中的2价或3价的芳香环,例如可举出2价或3价的苯环。作为 $X^2$ 中的芳基,可举出例如苯基、甲基苄基和乙烯基苄基等。

[0160] 作为由式(A-3)表示的硅烷偶联剂的具体例,可举出N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基异丁基二甲基甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基异丁基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-11-氨基十一烷基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅

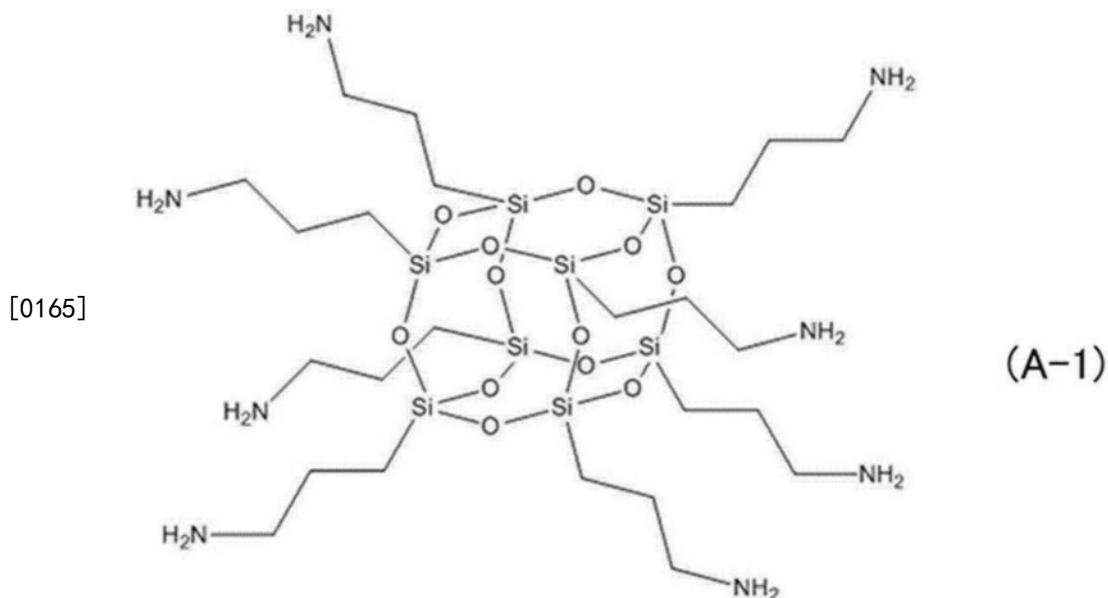
烷、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、(氨基乙基氨基乙基)苄基三乙氧基硅烷、甲基苄基氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、苄基氨基乙基氨基丙基三乙氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、(氨基乙基氨基乙基)苄乙基三甲氧基硅烷、(氨基乙基氨基甲基)苄乙基三甲氧基硅烷、N-[2-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基氨基]乙基]乙二胺、3-氨基丙基二乙氧基甲基硅烷、3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷、3-氨基丙基二甲基甲氧基硅烷、三甲氧基[2-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基]硅烷、二氨基甲基甲基二乙氧基硅烷、甲基氨基甲基甲基二乙氧基硅烷、对氨基苄基三甲氧基硅烷、N-甲基氨基丙基三乙氧基硅烷、N-甲基氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、(苄基氨基甲基)甲基二乙氧基硅烷、乙酰胺基丙基三甲氧基硅烷及它们的水解物。

[0161] 作为式(A-3)以外的包含氨基的硅烷偶联剂,例如可举出N,N-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺、N,N'-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺、双[(3-三乙氧基甲硅烷基)丙基]胺、哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷、双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]脲、双(甲基二乙氧基甲硅烷基丙基)胺、2,2-二甲氧基-1,6-二氮杂-2-硅杂环辛烷、3,5-二氨基-N-(4-(甲氧基二甲基甲硅烷基)苯基)苯甲酰胺、3,5-二氨基-N-(4-(三乙氧基甲硅烷基)苯基)苯甲酰胺、5-(乙氧基二甲基甲硅烷基)苯-1,3-二胺、及它们的水解物。

[0162] 所述具有氨基的硅烷偶联剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。另外,也可以组合使用具有氨基的硅烷偶联剂和不具有氨基的硅烷偶联剂。例如,为了改善与金属的密合性,可以使用具有巯基的硅烷偶联剂。

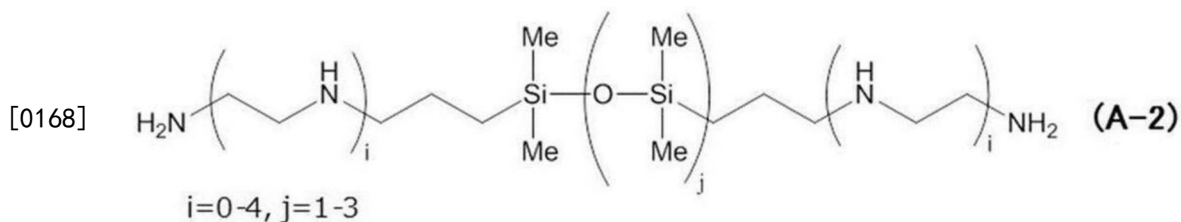
[0163] 另外,也可以使用由这些硅烷偶联剂经由硅氧烷键(Si-O-Si)形成的聚合物(硅氧烷聚合物)。例如,由3-氨基丙基三甲氧基硅烷的水解物可得到具有线性硅氧烷结构的聚合物、具有支链状硅氧烷结构的聚合物、具有环状硅氧烷结构的聚合物、具有笼状硅氧烷结构的聚合物等。笼状硅氧烷结构例如由下述式(A-1)表示。

[0164] [化5]



[0166] 作为硅氧烷二胺,例如可举出下述式(A-2)所表示的化合物。另外,式(A-2)中,i为0~4的整数,j为1~3的整数,Me为甲基。

[0167] [化6]



[0169] 另外,作为硅氧烷二胺,可举出1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷(式(A-2)中, $i=0, j=1$ )、1,3-双(2-氨基乙基氨基)丙基四甲基二硅氧烷(式(A-2)中, $i=1, j=1$ )。

[0170] 作为化合物(A),除了所述的脂肪族胺和具有Si-O键和氨基的化合物以外,还可举出分子内不具有Si-O键而具有环结构的胺化合物。其中,优选分子内不具有Si-O键而具有环结构的重均分子量90以上且600以下的胺化合物。作为分子内不具有Si-O键而具有环结构的重均分子量为90以上且600以下的胺化合物,可举出脂环式胺、芳香环胺、杂环(heterocycle)胺等。分子内可以具有多个环结构,多个环结构可以相同也可以不同。作为具有环结构的胺化合物,由于能够获得更加热稳定的化合物,因此更优选具有芳香环的化合物。

[0171] 另外,作为分子内不具有Si-O键而具有环结构的重均分子量90以上且600以下的胺化合物,从容易与交联剂(B)一起形成酰胺、酰胺酰亚胺、酰亚胺等热交联结构、能够提高耐热性的方面考虑,优选具有伯氨基的化合物。进而,作为所述胺化合物,从容易与交联剂(B)一起增多酰胺、酰胺酰亚胺、酰亚胺等热交联结构的数量、能够进一步提高耐热性的方面出发,优选具有2个伯氨基的二胺化合物、具有3个伯氨基的三胺化合物等。

[0172] 作为脂环式胺,例如可举出环己胺、二甲基氨基环己烷等。

[0173] 作为芳香环胺,例如可举出:二氨基二苯基醚、苯二甲胺(优选为对苯二甲胺)、二氨基苯、二氨基甲苯、亚甲基二苯胺、二甲基二氨基联苯、双(三氟甲基)二氨基联苯、二氨基二苯甲酮、二氨基苯甲酰苯胺、双(氨基苯基)苄、双(氨基苯氧基)苯、双(氨基苯氧基)联苯、二羧基二氨基二苯基甲烷、二氨基间苯二酚、二羟基联苯胺、二氨基联苯胺、1,3,5-三氨基苯氧基苯、2,2'-二甲基联苯胺、三(4-氨基苯基)胺、2,7-二氨基苄、1,9-二氨基苄、二苄基胺等。

[0174] 作为杂环胺的杂环,可举出包含硫原子作为杂原子的杂环(例如噻吩环)、或包含氮原子作为杂原子的杂环(例如吡咯环、吡咯烷环、吡啶环、咪唑环、三唑环等5元环;异氰尿酸酯环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、哌啶环、哌嗪环、三嗪环等6元环;吡啶环、吡啶啉环、喹啉环、吡啶啉环、嘌呤环、喹啉啉环等稠环等)等。

[0175] 例如,作为具有含有氮的杂环的杂环胺,可举出三聚氰胺、三聚氰酸二酰胺、蜜白胺、蜜勒胺、三(4-氨基苯基)胺等。

[0176] 进而,作为具有杂环和芳香环这两者的胺化合物,可举出N2,N4,N6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺等。

[0177] 化合物(A)由于具有伯氨基或仲氨基,因此通过与可能存在于第一基板和第二基板的表面的羟基、环氧基、羧基、氨基、巯基等官能团的静电相互作用,或者通过紧密地形成与所述官能团的共价键,从而能够将基板彼此牢固地粘接。

[0178] 另外,化合物(A)由于具有伯氨基或仲氨基,因此容易溶解于后述的极性溶剂(D)。通过使用容易溶解于极性溶剂(D)的化合物(A),从而与硅基板等基板的亲水性表面的亲和

性变高,因此容易形成平滑的膜,能够减薄将多个基板层叠体混合接合的接合部的厚度。

[0179] 作为化合物(A),从形成平滑的薄膜的观点出发,优选脂肪族胺或具有Si-O键和氨基的化合物,从耐热性的观点出发,更优选具有Si-O键和氨基的化合物。

[0180] 在化合物(A)包含具有Si-O键和氨基的化合物的情况下,若化合物(A)中的伯氮原子及仲氮原子的合计数与硅原子数的比率(伯氮原子及仲氮原子的合计数/硅原子数)为0.2以上且5以下,则从形成平滑的薄膜的方面考虑是优选的。

[0181] 在化合物(A)包含具有Si-O键和氨基的化合物的情况下,从基板彼此的粘接性的方面出发,在具有Si-O键和氨基的化合物中,优选与Si键合的甲基等非交联性基团以摩尔比计满足(非交联性基团)/Si<2的关系。可推测通过满足该关系,从而所形成的膜的交联(Si-O-Si键与酰胺键、酰亚胺键等的交联)密度提高,基板彼此具有充分的粘接力,能够抑制基板的剥离。

[0182] 如上所述,化合物(A)具有包含伯氮原子和仲氮原子中的至少一者的阳离子性官能团。在此,在化合物(A)包含伯氮原子的情况下,伯氮原子在化合物(A)中的全部氮原子中所占的比例优选为20摩尔%以上,更优选为25摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上。另外,化合物(A)可以具有包含伯氮原子且不包含伯氮原子以外的氮原子(例如,仲氮原子、叔氮原子)的阳离子性官能团。

[0183] 另外,在化合物(A)包含仲氮原子的情况下,仲氮原子在化合物(A)中的全部氮原子中所占的比例优选为5摩尔%以上且50摩尔%以下,更优选为10摩尔%以上且45摩尔%以下。

[0184] 另外,化合物(A)除了包含伯氮原子和仲氮原子以外,还可以包含叔氮原子,在化合物(A)包含叔氮原子的情况下,叔氮原子在化合物(A)中的全部氮原子中所占的比例优选为20摩尔%以上且50摩尔%以下,更优选为25摩尔%以上且45摩尔%以下。

[0185] 本公开中,接合部中的源自化合物(A)的成分的含量没有特别限制,例如,相对于接合部整体,可以设为1质量%以上且82质量%以下,优选为5质量%以上且82质量%以下,更优选为13质量%以上且82质量%以下。

[0186] (交联剂(B))

[0187] 交联剂(B)是在分子内具有3个以上的-C(=O)OX基(X为氢原子或碳原子数1以上且6以下的烷基)、3个以上的-C(=O)OX基(以下也称为“COOX”)中的1个以上且6个以下为-C(=O)OH基(以下也称为“COOH”)、且重均分子量为200以上且600以下的化合物。

[0188] 交联剂(B)为分子内具有3个以上的-C(=O)OX基(X为氢原子或碳原子数1以上且6以下的烷基)的化合物,优选为分子内具有3个以上且6个以下的-C(=O)OX基的化合物,更优选为分子内具有3个或4个-C(=O)OX基的化合物。

[0189] 交联剂(B)中,作为-C(=O)OX基中的X,可举出氢原子或碳原子数1以上且6以下的烷基,其中,优选氢原子、甲基、乙基、丙基。需要说明的是,-C(=O)OX基中的X彼此可以相同,也可以不同。

[0190] 交联剂(B)为分子内具有1个以上且6个以下的X为氢原子的-C(=O)OH基的化合物,优选为分子内具有1个以上且4个以下的-C(=O)OH基的化合物,更优选为分子内具有2个以上且4个以下的-C(=O)OH基的化合物,进一步优选为分子内具有2个或3个-C(=O)OH基的化合物。

[0191] 交联剂(B)是重均分子量为200以上且600以下的化合物。优选为200以上且400以下的化合物。

[0192] 交联剂(B)优选在分子内具有环结构。作为环结构,可举出脂环结构、芳香环结构等。另外,交联剂(B)也可以在分子内具有多个环结构,多个环结构可以相同也可以不同。

[0193] 作为脂环结构,例如可举出碳原子数为3以上且8以下的脂环结构、优选碳原子数为4以上且6以下的脂环结构,环结构内可以是饱和的,也可以是不饱和的。更具体而言,作为脂环结构,可举出环丙烷环、环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环等饱和脂环结构;环丙烯环、环丁烯环、环戊烯环、环己烯环、环庚烯环、环辛烯环等不饱和脂环结构。

[0194] 作为芳香环结构,只要是显示芳香性的环结构就没有特别限定,例如可举出苯环、萘环、蒽环、茚环等苯系芳香环、吡啶环、噻吩环等芳香族杂环、茛环、莨环等非苯系芳香环等。

[0195] 作为交联剂(B)在分子内具有的环结构,例如优选为选自由环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、苯环及萘环组成的组中的至少1种,从进一步提高接合部的耐热性的方面出发,更优选苯环及萘环中的至少一者。

[0196] 如上所述,交联剂(B)可以在分子内具有多个环结构,在环结构为苯的情况下,可以具有联苯结构、二苯甲酮结构、二苯基醚结构等。

[0197] 交联剂(B)优选在分子内具有氟原子,更优选在分子内具有1个以上且6个以下的氟原子,进一步优选在分子内具有3个以上且6个以下的氟原子。例如,交联剂(B)可以在分子内具有氟烷基,具体而言,可以具有三氟烷基或六氟异丙基。

[0198] 此外,作为交联剂(B),可举出脂环羧酸、苯羧酸、萘羧酸、二邻苯二甲酸、氟代芳香环羧酸等羧酸化合物;脂环羧酸酯、苯羧酸酯、萘羧酸酯、二邻苯二甲酸酯、氟代芳香环羧酸酯等羧酸酯化合物。需要说明的是,羧酸酯化合物是在分子内具有羧基(-C(=O)OH基)、且在3个以上的-C(=O)OX基中至少1个X为碳原子数1以上且6以下的烷基(即,具有酯键)的化合物。本公开中,通过交联剂(B)为羧酸酯化合物,从而可抑制由化合物(A)与交联剂(B)的缔合所导致的凝聚,凝聚体及凹坑变少,膜厚的调整变得容易。

[0199] 作为所述羧酸化合物,优选为包含4个以下的-C(=O)OH基的4元以下的羧酸化合物,更优选为包含3个或4个-C(=O)OH基的3元或4元的羧酸化合物。

[0200] 作为所述羧酸酯化合物,优选为分子内含有3个以下的羧基(-C(=O)OH基)且含有3个以下的酯键的化合物,更优选为分子内含有2个以下的羧基且含有2个以下的酯键的化合物。

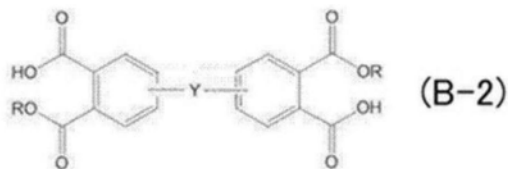
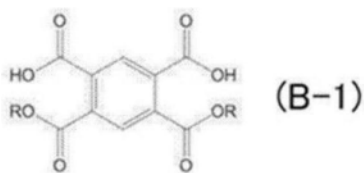
[0201] 另外,所述羧酸酯化合物中,3个以上的-C(=O)OX基中,X为碳原子数1以上且6以下的烷基时,X优选为甲基、乙基、丙基、丁基等,从进一步抑制由化合物(A)与交联剂(B)的缔合导致的凝聚的方面出发,优选为乙基或丙基。

[0202] 作为所述羧酸化合物的具体例,虽并不限定于这些,但可举出1,2,3,4-环丁烷四甲酸、1,2,3,4-环戊烷四甲酸、1,3,5-环己烷三甲酸、1,2,4-环己烷三甲酸、1,2,4,5-环己烷四甲酸、1,2,3,4,5,6-环己烷六甲酸等脂环羧酸;1,2,4-苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、均苯四甲酸、苯五甲酸、苯六甲酸等苯羧酸;1,4,5,8-萘四甲酸、2,3,6,7-萘四甲酸等萘羧酸;3,3',5,5'-四羧基二苯基甲烷、联苯-3,3',5,5'-四甲酸、联苯-3,4',5-三甲酸、联苯-3,

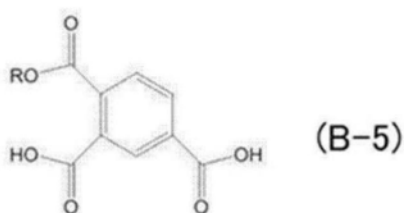
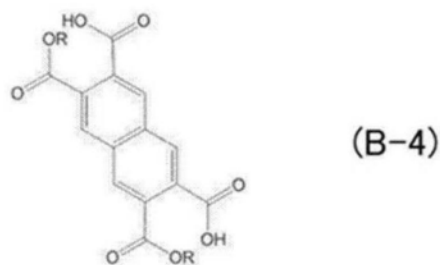
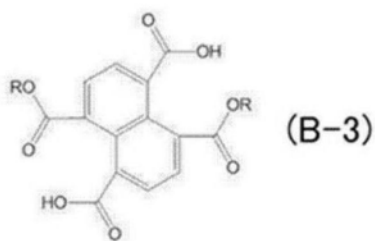
3',4,4'-四甲酸、二苯甲酮-3,3',4,4'-四甲酸、4,4'-氧代二邻苯二甲酸、3,4'-氧代二邻苯二甲酸、1,3-双(邻苯二甲酸)四甲基二硅氧烷、4,4'-(乙炔-1,2-二基)二邻苯二甲酸(4,4'-(Ethyne-1,2-diyl)diphthalic acid)、4,4'-(1,4-亚苯基双(氧基))二邻苯二甲酸(4,4'-(1,4-phenylenebis(oxy))diphthalic acid)、4,4'-([1,1'-联苯]-4,4'-二基双(氧基))二邻苯二甲酸(4,4'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(oxy))diphthalic acid)、4,4'-((氧基双(4,1-亚苯基))双(氧基))二邻苯二甲酸(4,4'-((oxybis(4,1-phenylene))bis(oxy))diphthalic acid)等二邻苯二甲酸;茛-3,4,9,10-四甲酸等茛羧酸;蒽-2,3,6,7-四甲酸等蒽羧酸;4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸、9,9-双(三氟甲基)-9H-咕吨-2,3,6,7-四甲酸、1,4-二(三氟甲基)均苯四酸等氟代芳香环羧酸。

[0203] 作为所述羧酸酯化合物的具体例,可举出所述羧酸化合物的具体例中的至少1个羧基被酯基取代的化合物。作为羧酸酯化合物,可举出例如由以下通式(B-1)至(B-5)表示的半酯化的化合物。

[0204] [化7]



[0205]



[0206] 通式(B-1)~(B-5)中的R分别独立地为碳原子数1以上且6以下的烷基,其中优选为甲基、乙基、丙基、丁基,更优选为乙基、丙基。

[0207] 通式(B-2)中的Y为单键、O、C=O、或C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,优选为O。

[0208] 半酯化的化合物例如可以将作为所述羧酸化合物的酐的羧酸酐混合于醇溶剂中,使羧酸酐开环而生成。

[0209] 在本公开中,有机材料层中的源自交联剂(B)的成分的含量没有特别限制,例如,源自交联剂(B)的物质中的羰基(-C=O)-Y的数量相对于源自化合物(A)的物质中的全部

氮原子的数量的比率( $(-C(=O)-Y)/N$ )优选为0.1以上且3.0以下,更优选为0.3以上且2.5以下,进一步优选为0.4以上且2.2以下。此处, $(-C(=O)-Y)$ 中, $Y$ 表示经酰亚胺交联或酰胺交联的氮原子、OH或酯基。通过使 $(-C(=O)-Y)/N$ 为0.1以上且3.0以下,接合部适宜地具有酰胺、酰胺酰亚胺、酰亚胺等交联结构,耐热性更优异。

[0210] 认为由于化合物(A)具有未交联阳离子性官能团,因此在包含化合物(A)作为接合部的成分且不包含交联剂(B)的情况下,交联密度低,耐热性不充分。另一方面,在有机材料层中,化合物(A)的阳离子性官能团与交联剂(B)的羧基反应而形成共价键,由此交联密度变大,具有高耐热性。

[0211] (极性溶剂(D))

[0212] 在工序B中,可以在基板的至少一个面上赋予包含树脂等有机材料的溶液,形成有机材料层。包含有机材料的溶液(以下,也称为有机材料层形成用组合物)优选除了所述化合物(A)、交联剂(B)等有机材料以外,还包含极性溶剂(D)。在此,极性溶剂(D)是指室温(25℃)下的相对介电常数为5以上的溶剂。

[0213] 作为极性溶剂(D),具体而言,可举出水、重水等质子性无机化合物;甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、异戊醇、环己醇、乙二醇、丙二醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、苄醇、二乙二醇、三乙二醇、甘油等醇类;四氢呋喃、二甲氧基乙烷等醚类;糠醛、丙酮、甲乙酮、环己烷等醛/酮类;乙酸酐、乙酸乙酯、乙酸丁酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、甲醛、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、六甲基磷酰胺等酸衍生物;乙腈、丙腈等腈类;硝基甲烷、硝基苯等硝基化合物;二甲基亚砷等硫化合物。作为极性溶剂(D),优选包含质子性溶剂,更优选包含水,进一步优选包含超纯水。

[0214] 溶液中的极性溶剂(D)的含量没有特别限定,例如,相对于溶液整体为1.0质量%以上且99.99896质量%以下,优选为40质量%以上且99.99896质量%以下。

[0215] 从通过形成有机材料层时的加热使极性溶剂(D)挥发、减少有机材料层中的残留溶剂的量的观点出发,极性溶剂(D)的沸点优选为150℃以下,更优选为120℃以下。

[0216] (添加剂(C))

[0217] 包含有机材料的有机材料层形成用组合物除了所述化合物(A)、交联剂(B)等有机材料、极性溶剂等以外,还可以包含添加剂(C)。作为添加剂(C),可举出具有羧基的重均分子量46以上且195以下的酸(C-1)、具有氮原子的重均分子量17以上且120以下的不具有环结构的碱(C-2)。另外,虽然添加剂(C)通过形成接合部时的加热会挥发,但本公开的基板层叠体中的接合部可以包含添加剂(C)。

[0218] 酸(C-1)是具有羧基的重均分子量46以上且195以下的酸。推测通过包含酸(C-1)作为添加剂(C),从而化合物(A)中的氨基与酸(C-1)中的羧基形成离子键,由此可抑制化合物(A)与交联剂(B)的缔合所导致的凝聚。更详细而言,推测源自化合物(A)中的氨基的铵离子与源自酸(C-1)中的羧基的羧酸根离子的相互作用(例如静电相互作用)比源自化合物(A)中的氨基的铵离子与源自交联剂(B)中的羧基的羧酸根离子的相互作用更强,因此可抑制凝聚。另外,本发明不受上述推测的任何限定。

[0219] 作为酸(C-1),只要是具有羧基且重均分子量为46以上且195以下的化合物就没有特别限定,可举出单羧酸化合物、二羧酸化合物、羟基二羧酸化合物等。更具体而言,作为酸

(C-1),可举出甲酸、乙酸、丙二酸、草酸、柠檬酸、苯甲酸、乳酸、乙醇酸、甘油酸、丁酸、甲氧基乙酸、乙氧基乙酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、皮考啉酸、水杨酸、3,4,5-三羟基苯甲酸等。

[0220] 本公开中,包含有机材料层形成用材料的溶液、即有机材料层形成用组合中的酸(C-1)的含量没有特别限制,例如,酸(C-1)中的羧基的数量相对于化合物(A)中的全部氮原子的数量的比率(COOH/N)优选为0.01以上且10以下,更优选为0.02以上且6以下,进一步优选为0.5以上且3以下。

[0221] 碱(C-2)为具有氮原子的重均分子量17以上且120以下的碱。推测有机材料层形成用组合通过包含碱(C-2)作为添加剂(C),从而交联剂(B)中的羧基与碱(C-2)中的氨基形成离子键,由此可抑制化合物(A)与交联剂(B)的缔合所导致的凝聚。更详细而言,推测源自交联剂(B)中的羧基的羧酸根离子与源自碱(C-2)中的氨基的铵离子的相互作用比源自化合物(A)中的氨基的铵离子与源自交联剂(B)中的羧基的羧酸根离子的相互作用更强,因此可抑制凝聚。另外,本发明不受上述推测的任何限定。

[0222] 作为碱(C-2),只要是具有氮原子且重均分子量17以上且120以下的不具有环结构的化合物,就没有特别限定,可举出单胺化合物、二胺化合物等。更具体而言,作为碱(C-2),可举出氨、乙胺、乙醇胺、二乙胺、三乙胺、乙二胺、N-乙酰基乙二胺、N-(2-氨基乙基)乙醇胺、N-(2-氨基乙基)甘氨酸等。

[0223] 本公开中,有机材料层形成用组合中的碱(C-2)的含量没有特别限制,例如,碱(C-2)中的氮原子数量相对于交联剂(B)中的羧基数量的比率(N/COOH)优选为0.5以上且5以下,更优选为0.9以上且3以下。

[0224] 在对本公开的基板层叠体的有机材料层要求绝缘性的情况下,为了改善绝缘性或机械强度,可以混合四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、双(三乙氧基甲硅烷基)甲烷、双(甲基二乙氧基甲硅烷基)乙烷、1,1,3,3,5,5-六乙氧基-1,3,5-三硅杂环己烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四羟基环硅氧烷、1,1,4,4-四甲基-1,4-二乙氧基二硅基乙烯、1,3,5-三甲基-1,3,5-三甲基-1,3,5-三乙氧基-1,3,5-三硅杂环己烷。进而,为了改善具有绝缘性的有机材料层的疏水性,也可以混合甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷等。这些化合物可以为了控制蚀刻选择性而混合。

[0225] 有机材料层形成用组合可以包含极性溶剂(D)以外的溶剂,例如可举出正己烷等。

[0226] 另外,例如为了改善电特性,有机材料层形成用组合可以含有邻苯二甲酸、苯甲酸等或它们的衍生物。

[0227] 另外,为了抑制例如铜的腐蚀,有机材料层形成用组合可以含有苯并三唑或其衍生物。

[0228] 作为有机材料层形成用组合物的pH,没有特别限定,优选为2.0以上且12.0以下。

[0229] 另外,在使用酸(C-1)作为添加剂(C)的情况下,优选将酸(C-1)与化合物(A)的混合物与交联剂(B)混合。即,优选在将化合物(A)与交联剂(B)混合之前,预先将化合物(A)与酸(C-1)混合。由此,在将化合物(A)与交联剂(B)混合时,能够合适地抑制有机材料层形成用组合物的白浊和凝胶化(若凝胶化则组合物的透明化有时需要时间,不优选)。

[0230] 另外,在使用碱(C-2)作为添加剂(C)的情况下,优选将碱(C-2)和交联剂(B)的混合物与化合物(A)混合。即,优选在混合化合物(A)和交联剂(B)之前,预先混合交联剂(B)和

碱(C-2)。由此,在将化合物(A)与交联剂(B)混合时,能够合适地抑制有机材料层形成用组合物的白浊和凝胶化(若凝胶化则组合物的透明化有时需要时间,不优选)。

[0231] 作为在具有电极的基板的具有电极的面上赋予有机材料层形成用组合物的方法,例如可举出蒸镀聚合、CVD(化学蒸镀)法、ALD(原子层沉积)法等气相成膜法、浸渍法、喷雾法、旋涂法、棒涂法等涂布法等。在通过涂布法赋予有机材料层形成用组合物时,优选赋予前述的有机材料层形成用组合物。例如,在形成具有微米尺寸的膜厚的膜的情况下,优选使用棒涂法,在形成具有纳米尺寸(数nm~数百nm)的膜厚的膜的情况下,优选使用旋涂法。

[0232] 需要说明的是,有机材料层形成用组合物的膜厚根据有机材料层的期望厚度适当调整即可。

[0233] 例如,作为利用旋涂法赋予有机材料层形成用组合物的方法,没有特别限定,例如可以使用如下方法:一边用旋涂机使基板旋转,一边在基板的具有电极一侧的面上滴加有机材料层形成用组合物,接着提高基板的转速使其干燥。

[0234] 在利用旋涂法赋予有机材料层形成用组合物的方法中,对基板的转速、有机材料层形成用组合物的滴加量和滴加时间、干燥时的基板的转速等各条件没有特别限制,考虑形成的有机材料层形成用组合物的厚度等而适当调整即可。

[0235] 对于赋予了有机材料层形成用组合物的基板,为了除去所赋予的多余的有机材料层形成用组合物,可以对赋予了有机材料层形成用组合物的基板进行清洗。清洗方法可举出利用极性溶剂等冲洗液的湿式清洗、等离子体清洁等。

[0236] 对基板赋予有机材料层形成用组合物后,进行加热等能量赋予,使有机材料层形成用组合物中所含的树脂材料等固化,形成有机材料层。

[0237] 在形成有机材料层时,按照包含树脂和树脂前体的有机材料层的固化率成为小于100%的条件进行能量赋予。这是因为,通过使有机材料层的固化率小于100%,从而所形成的有机材料层具有耐受后续进行的工序B中的研磨的强度,并且通过之后的工序C中的加热,未反应的树脂前体的反应进行,可期待固化率提高,有机材料层的厚度发生变化。

[0238] 在工序A中准备的具有有机材料层和电极的基板层叠体中的有机材料层的固化率优选为60%以上,更优选为70%以上,进一步优选为80%以上。在工序A中准备的基板层叠体中的有机材料层的固化率小于100%,可以为98%以下,可以为95%以下,也可以为90%以下。需要说明的是,这里所说的有机材料层的固化率是形成有机材料层并实施进行研磨的工序B前的有机材料层的固化率,且是实施工序C前的固化率。

[0239] 固化率的测定方法在后述的工序C项中详述。

[0240] <进行研磨的工序B>

[0241] 工序B是对工序A中准备的具有有机材料层和电极的基板层叠体中的具有有机材料层一侧的面进行研磨的工序。

[0242] 通过进行工序B,从而电极上的有机材料层被除去,能够使基板层叠体中的电极露出。用于除去赋予到电极面上的有机材料层的研磨方法可以应用公知的方法,例如可举出飞刀切割法、化学机械研磨法(CMP)、等离子体干式蚀刻法等。研磨方法可以单独使用1种方法,也可以并用2种以上的方法。

[0243] 具体而言,例如,在飞刀切割法中,可以使用表面刨平机(DFS8910(株式会社DISCO制))等。在使用CMP的情况下,作为浆料,例如可以使用通常用于树脂的研磨的配合有二氧

化硅或氧化铝的浆料、用于金属的研磨的配合有过氧化氢和二氧化硅的浆料等。在使用等离子体干式蚀刻的情况下,也可以使用碳氟等离子体、氧等离子体等。

[0244] 在工序B中进行研磨时,通过进行研磨,从而电极的面上的有机材料层被除去,成为电极露出的状态。在与构成电极的铜相比,有机材料层的研磨速率慢的情况下,研磨后的基板层叠体中,有时有机材料层的厚度相对于从基板到电极的顶面的距离(电极的厚度)变得更大,此时,在电极与有机材料层之间产生高低差。

[0245] 图1的(C)是表示对在工序A中准备的基板层叠体进行研磨后的状态的概略截面图。

[0246] 在图1的(C)所示的例子中,通过研磨,电极14和有机材料层16的厚度变薄,比有机材料层16柔软的包含铜的电极14被研磨得更大,电极14成为凹状。

[0247] 需要说明的是,对于除去有机材料层而露出的电极,可以根据需要进行电极表面的氧化物的还原处理。作为还原处理方法,有在甲酸等酸气氛中以 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 加热基板的方法、在氢气气氛中加热基板的方法等。上述还原的处理可以与后述的工序E同时进行。

[0248] 通过在工序B中进行研磨,从而有机材料层的表面被平坦化。即,在上述研磨方法中,通过进行飞刀切割法和化学机械研磨法(CMP)中的至少一种,使有机材料层的表面平坦化。

[0249] 在后述的工序D1或工序D2中将实施工序B后的第一基板层叠体与第二基板层叠体接合的情况下,有机材料层的表面粗糙度(Ra)优选为 $1.2\text{nm}$ 以下。另外,电极的Ra优选为 $10.0\text{nm}$ 以下,更优选为 $5\text{nm}$ 以下,进一步优选为 $1.0\text{nm}$ 以下。

[0250] 有机材料层的表面粗糙度可以通过利用扫描型探针显微镜(SPM)的形态观察来进行评价。具体而言,使用作为SPM的SPA400(日立高新技术制),以动态力显微镜模式在 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ 见方区域进行测定,由此求出表面粗糙度。

[0251] 根据需要,可以对研磨后的基板层叠体的表面进行清洗。清洗方法可举出利用冲洗液的湿式清洗、等离子体清洁等。从容易得到导通的观点出发,可举出氮等离子体、氧等离子体、大气压等离子体等干式清洁,利用柠檬酸、草酸、甲酸、稀硫酸、碱性清洗液等的湿式清洁。通过进行这些处理,不仅能够除去树脂上的颗粒,而且还能够除去电极上的氧化膜,容易得到导通。

[0252] <对在工序B中研磨后的基板层叠体进行加热的工序C>

[0253] 在工序C中,对在工序B中研磨后的基板层叠体进行加热。通过加热,使得有机材料层的固化反应进行,固化率进一步提高,有机材料层的厚度与实施工序C前相比变薄。

[0254] 加热温度根据形成于基板上的有机材料层形成用组合中所含的树脂等有机材料而适当选择。一般而言,优选以树脂等有机材料的固化温度以上的温度进行加热。

[0255] 更具体而言,加热温度优选为 $100^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ ,更优选为 $150^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ ,进一步优选为 $180^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 。

[0256] 需要说明的是,对于有机材料层中所含的树脂等有机材料的选择,实施工序C时的有机材料层的膜厚相对于实施工序C前的有机材料层的膜厚优选为 $105\%$ 以下,更优选为 $100\%$ 以下。

[0257] 在此,“实施工序C时的膜厚”是指有机树脂层的表面温度达到工序C中预先确定的加热温度的时刻的有机材料层的膜厚。即,相对于实施工序C前的有机材料层的膜厚,有机

材料层的表面达到预定的加热温度的时刻的膜厚优选为+5%以下,更优选为0%以下。

[0258] 需要说明的是,例如,如上所述,在本公开中,规定实施工序C后的基板层叠体中的电极与有机材料层的高低差,在此,“实施工序C后的有机材料层的膜厚”是指实施工序C后,有机材料层通过放置冷却而恢复至室温后的膜厚,在这一点上,与上述“实施工序C时的膜厚”是不同的。

[0259] 实施工序C时的有机材料层的膜厚为测定有机材料层的表面温度,在表面温度达到预定的加热温度的时刻测定的膜厚。

[0260] 通过使有机材料层满足上述条件,从而有机材料层中所含的树脂的热膨胀容易通过固化收缩而被消除,在实施工序C的过程中进一步促进电极彼此的接触。

[0261] 从同样的观点出发,有机材料层中所含的树脂优选为在实施工序C时的加热温度下的动态粘弹性测定中得到的 $\tan\delta$ 的值为0.1以下的树脂,更优选使用0.05以下的树脂。

[0262] 通过使用在实施工序C时的加热温度下的动态粘弹性测定中得到的 $\tan\delta$ 的值为0.1以下的树脂,从而能够抑制包含所述树脂的有机材料层形成用组合物的流动,更有效地抑制所形成的有机材料层的位置偏移。

[0263] 工序C的加热温度下的动态粘弹性可以通过公知的自支撑膜的动态粘弹性测定方法、或在Si等基板上成膜的膜的动态纳米压痕测定方法来测定。

[0264] 在工序C中进行加热的情况下,先实施与后述的第二基板层叠体贴合的工序D1,之后进行加热的情况下,可以将工序B中研磨后的第一基板层叠体与第二基板层叠体重叠并进行加压。此时的工序D1中,进行加压时的压力没有特别限制。

[0265] 例如,关于将2个以上的基板层叠体重叠而对基板进行机械加压时的压力,为了抑制绝缘层的剥离,在工序C、工序D1和后述的工序D2中均优选为0.1MPa以上,且优选为10MPa以下,更优选为5MPa以下,进一步优选为1MPa以下。

[0266] 根据本公开的基板层叠体的制造方法,即使将2个以上的基板层叠体重叠并加压时的压力为较低压,也能够更有效地抑制电极界面的空隙的产生。

[0267] 加压可以与加热同时进行。

[0268] 作为加压装置,例如可以使用Shinapex公司制真空加压回流装置“VPF200”、SUSS MicroTec公司制晶圆接合机XB8等。

[0269] 另外,关于作为加压条件的气氛压力,例如在后述的工序D1或工序D2中将2个以上的基板层叠体临时固定时,优选绝对压力超过 $10^{-3}$ Pa且为10MPa以下。在工序C中将2个以上的基板层叠体加热固定时,优选为绝对压力 $10^{-3}$ Pa以上且10MPa以下,为了容易将多个基板层叠体一并接合,更优选绝对压力为 $10^{-3}$ Pa以上且1MPa以下。

[0270] 工序C中的加热可以通过使用炉或热板的通常的方法进行。作为炉,例如可以使用Apex公司制的SPX-1120、Koyo Thermo System株式会社制的VF-1000LP等。

[0271] 另外,工序C中的加热可以在大气气氛下进行,也可以在非活性气体(氮气、氩气、氦气等)气氛下进行。其中,从抑制金属电极的氧化的观点出发,优选在非活性气体气氛下进行,更优选在氮气气氛下进行。

[0272] 工序C中的加热时间没有特别限制,例如为3小时以下,优选为1小时以下。加热时间的下限没有特别限制,例如可以设为5分钟。

[0273] 为了缩短工序C中的加热时间,可以对赋予至基板的面上的有机材料层形成用组

合物预先进行紫外线 (UV) 照射。作为紫外线, 优选波长170nm~230nm的紫外光、波长222nm准分子光、波长172nm准分子光等。紫外线照射在非活性气体气氛下进行也是优选的方式之一。

[0274] 在所述工序A中, 在具有电极的基板上形成有机材料层时, 在基板上赋予有机材料层形成用组合物。工序A中准备的具有有机材料层和电极的基板层叠体中的有机材料层的固化率小于100%, 通过在工序C中进行加热, 从而固化反应进行, 在工序A中准备的基板层叠体中的有机材料层的固化率提高。

[0275] [固化率的测定方法]

[0276] 本公开中的有机材料层的固化率例如通过利用FT-IR (傅里叶变换红外光谱法) 测定有机材料层中的特定的键和结构的峰强度来确认即可。作为特定的键和结构, 可举出通过交联反应而产生的键和结构等。

[0277] 例如, 在有机材料层中形成了酰胺键、酰亚胺键、硅氧烷键、四氢萘结构、噁唑环结构等的情况下、形成了由环氧基的开环聚合生成的交联结构的情况下等, 可以判断为有机材料进行了固化, 根据有机材料层形成用组合物中所含的有机材料, 利用FT-IR测定并确认源自目标的键、结构等的峰强度即可。

[0278] 酰胺键可以通过约 $1650\text{cm}^{-1}$ 和约 $1520\text{cm}^{-1}$ 的振动峰的存在来确认。

[0279] 酰亚胺键可以通过约 $1770\text{cm}^{-1}$ 和约 $1720\text{cm}^{-1}$ 的振动峰的存在来确认。

[0280] 硅氧烷键可以通过 $1000\text{cm}^{-1}$ ~ $1080\text{cm}^{-1}$ 之间的振动峰的存在来确认。

[0281] 四氢萘结构可以通过 $1500\text{cm}^{-1}$ 之间的振动峰的存在来确认。

[0282] 噁唑环结构可以通过约 $1625\text{cm}^{-1}$ 和约 $1460\text{cm}^{-1}$ 的振动峰的存在来确认。

[0283] 环氧基的开环反应可以通过 $910\text{cm}^{-1}$ 的振动峰的减少来确认。

[0284] 从耐热性的观点出发, 本申请发明的基板层叠体中的有机材料层优选具有硅氧烷键或酰亚胺键中的至少一者。从能够在室温下临时固定的观点出发, 有机材料层特别优选具有硅氧烷键。

[0285] 经过工序C后的有机材料层的固化率例如也可以如下确认: 在赋予至基板之前的有机材料层形成用组合物、实施工序C之前的接合部、及实施工序C之后的有机材料层中, 利用FT-IR (傅里叶变换红外光谱法) 测定特定的键及结构的峰强度 (如酰亚胺、酰胺等那样具有多个峰时为这些峰强度的合计), 求出峰强度的增加率或减少率。需要说明的是, 在具有如硅氧烷键等那样难以进行峰分离的带状的峰的情况下, 采用最大的峰强度进行确认即可。

[0286] 作为实施工序C后的有机材料层的固化率的测定方法, 具体而言, 在通过固化反应而产生特定的键和结构的情况下, 可以通过下式计算峰强度的增加率, 将该计算的值作为有机材料层的固化率。

[0287] 峰强度的增加率 (有机材料层的固化率) = [ (实施工序C前的有机材料层的特定的键和结构的峰强度) / (在工序C的加热条件下加热后的有机材料层的特定的键和结构的峰强度) ]  $\times$  100

[0288] 另外, 对于背景信号去除, 通过通常的方法进行即可。另外, 根据需要, FT-IR测定可以通过透射法或反射法进行。

[0289] 在所述的峰强度的增加率中, 在存在多个产生峰强度增加的键和结构的情况下,

可以将峰强度替换为多个峰强度的合计强度。

[0290] 从更适当地抑制由有机材料层的固化收缩时产生的释气引起的空隙产生的方面出发,实施工序C后的有机材料层的固化率优选为50%以上、更优选为70%以上、进一步优选为80%以上、特别优选为90%以上、更进一步优选为93%以上。实施工序C后的有机材料层的固化率可以为100%,可以为99%以下,可以为95%以下,可以为90%以下。需要说明的是,此处所说的有机材料层的固化率是准备具有电极和有机材料层的基板并实施对有机材料层进行研磨的工序B之后且实施工序C之后的固化率。

[0291] 需要说明的是,进行加热的工序C可以在实施将后述的工序B实施后的第一基板层叠体与第二基板等贴合的工序(即,工序D1)之前进行,也可以在实施上述工序(即,工序D2)后进行。

[0292] 图1的(D)是表示实施工序C后的基板层叠体的概略截面图。在图1的(D)中,通过工序C中的加热,从而有机材料层16的固化率提高,产生有机材料层16的厚度的收缩,与图1的(C)相比,有机材料层16与电极14的高低差(图2的(B)中所示的b)进一步缩小。

[0293] 对实施工序C前和实施工序C后的有机材料层16与电极14的高低差进行更具体的叙述。

[0294] 实施所述工序C后的基板层叠体中的有机材料层与电极的高低差优选为-100nm以上且200nm以下。

[0295] 进而,优选实施工序C前的基板层叠体中的有机材料层与电极的高低差为-100nm以上且0nm以下,实施所述工序C后的基板层叠体中的有机材料层与电极的高低差为0nm以上且150nm以下。进一步,优选实施工序C前的基板层叠体中的有机材料层与电极的高低差为-50nm以上且0nm以下,实施工序C后的基板层叠体中的有机材料层与电极的高低差为0nm以上且100nm以下。更优选为-20nm以上且0nm以下,优选实施所述工序C后的基板层叠体中的有机材料层与电极的高低差为0nm以上且50nm以下。

[0296] 换言之,在实施工序B后且实施工序C前,有机材料层与电极的高低差可以是电极凹陷,从抑制空隙产生的观点出发,优选的是高低差通过工序C中的加热而得以抑制,使得有机材料层与电极的界面一致,即高低差为0nm,或者电极相对于有机材料层稍微成为凸状。

[0297] 在此,在将基板层叠体的具有电极的面上的电极的厚度设为 $b_1$ 、将有机材料层的厚度设为 $b_2$ 时,高低差表示 $(b_1 - b_2)$ ,高低差为负表示电极的厚度小于有机材料层的厚度。

[0298] 基板层叠体中的有机材料层的厚度没有特别限制,例如可以设为 $0.01\mu\text{m} \sim 8.0\mu\text{m}$ ,优选为 $0.03\mu\text{m} \sim 6.0\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.05\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ 。通过使粘接层的厚度为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,从而提高基板层叠体与第二基板等的接合强度。通过使有机材料层的厚度为 $8.0\mu\text{m}$ 以下,从而在大面积的基板上形成有机材料层的情况下,能够更有效地抑制有机材料层的厚度的偏差。

[0299] 有机材料层的表面中的硅量优选为 $0.1\text{atm}\%$ 以上且 $20\text{atm}\%$ 以下,若硅原子的含量为上述范围内,则可充分确保对基板的接合强度。硅原子的含量优选为 $0.5\text{atm}\%$ 以上且 $15\text{atm}\%$ 以下,更优选为 $0.5\text{atm}\%$ 以上且 $10\text{atm}\%$ 以下。

[0300] 有机材料层的表面中的硅量可以通过利用X射线光电子分光装置(XPS)的原子比测定来评价。具体而言,使用X射线光电子分光装置(XPS),将在宽谱(结合能 $50\text{eV} \sim 950\text{eV}$ )

中检测出的元素中多的4种元素的合计量设为100%时,根据与相当于硅的Si2p窄谱(结合能95eV~110eV)中的峰强度即Si的比率,能够测定出硅量。作为XPS装置,例如可以使用AXIS-NOVA(KRATOS公司制)等。

[0301] 在有机材料层的表面中,氧原子数相对于硅原子数之比(O/Si)优选为1以上。氧原子数相对于硅原子数之比为1以上时,存在与基板的密合性变高的倾向。氧原子数相对于硅原子数之比(O/Si)优选为1.5以上,更优选为2以上。从降低吸水率的观点出发,氧原子数相对于硅原子数之比(O/Si)优选为20以下,更优选为15以下。

[0302] 在有机材料层的表面中,氮原子的含量优选为0.1atm%以上且20atm%以下。氮原子的含量为上述范围内时,在基板包含金属的情况下,存在与基板的密合性变高的倾向。氮原子的含量优选为2atm%以上且15atm%以下,更优选为5atm%以上且10atm%以下。

[0303] 有机材料层的硅原子含量、氮原子含量、氧原子数相对于硅原子数之比可以使用X射线光电分光装置(XPS)进行测定。

[0304] 硅原子含量可以根据相当于硅的窄谱(结合能95eV~110eV)中的峰强度即Si来测定,氮原子含量可以根据相当于氮的窄谱(结合能390eV~410eV)中的峰强度即N来测定。

[0305] 关于氧原子数相对于硅原子数之比,可以根据相当于氧的窄谱(结合能525eV~540eV)中的峰强度即O与相当于硅的窄谱(结合能95eV~110eV)中的峰强度即Si的比率来测定O/Si。

[0306] 需要说明的是,硅原子含量、氮原子含量、氧原子数相对于硅原子数之比也可以通过能量色散型X射线分析(EDX)等其他元素分析方法来测定。

[0307] 在实施工序C时等层叠体被加热时,如上所述,在有机材料层的固化收缩时产生的释气有时成为不期望的空隙产生的原因。

[0308] 层叠体优选在 $10^{-7}$ Pa的环境下测定的释气压力成为 $10^{-5}$ Pa以上的温度为400℃以上。上述温度为400℃以上时,有可抑制由释气导致的接合强度的降低的倾向。释气压力成为 $10^{-5}$ Pa以上的温度优选为420℃以上,更优选为450℃以上。释气压力成为 $10^{-5}$ Pa以上的温度的上限值并无特别限制,例如可为600℃以下,也可为550℃以下。

[0309] 层叠体在 $10^{-7}$ Pa的环境下测定的释气压力可以通过以下的方法测定。

[0310] 将形成有有机材料层的Si基板切割成10mm×10mm见方,制作释气测定用样品。使用释气测定用样品,利用ESCO公司制EMD-WA1000S进行基于加热的释气量测定。气氛压力(基础压力)设为 $10^{-7}$ Pa,升温速度设为30℃/min。作为硅基板的表面温度,使用标准试样(H<sup>+</sup>注入硅、CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>滴加、Ar<sup>+</sup>注入硅晶圆)的释气峰值,进行工作台下的热电偶的温度校正。

[0311] 升温并求出释气压力成为 $1 \times 10^{-5}$ Pa的温度。

[0312] 有机材料层中,最大直径为0.3μm以上的无机或树脂填料的含量优选为有机材料层整体的30质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为0质量%。

[0313] 有机材料层中所含的填料的含量为上述范围时,即使在减薄有机材料层的厚度的情况下,也能够抑制层叠体的接合不良。另外,在获得多层的基板层叠体时,在将具有有机材料层的基板层叠体混合接合于第二基板层叠体时,有时用机械识别形成于各基板的对准标记,进行对位。填料的含量为上述范围时,有机材料层的透明性提高,能够利用对准标记进行更准确的对位。

[0314] 从在实施工序C中的基板层叠体的加热处理前和实施工序C中的基板层叠体的加

热处理后均适当地抑制空隙产生的方面出发,有机材料层的23℃时的复合弹性模量优选为20GPa以下、更优选为10GPa以下。另外,从适宜地抑制对准的偏移的方面出发,在工序C中的加热处理前和工序C中的加热处理后,基板层叠体的接合部的23℃时的复合弹性模量均优选为0.1GPa以上、更优选为1GPa以上。

[0315] 复合弹性模量的测定可以使用纳米压痕仪(商品名TI-950Tribo Indenter、Hysitron公司制、Berkovich型压头),在试验深度20nm的条件下测定23℃时的卸载-位移曲线,按照参考文献(微米/纳米摩擦学手册(Handbook of Micro/nano Tribology)(第二版)、Bharat Bhushan编、CRC Press公司)的计算方法,由最大负荷和最大位移,通过计算求出23℃时的复合弹性模量。

[0316] 复合弹性模量由下述式(1)定义。式(1)中, $E_r$ 表示复合弹性模量, $E_i$ 表示压头的杨氏模量,为1140GPa, $\nu_i$ 表示压头的泊松比,为0.07, $E_s$ 和 $\nu_s$ 分别表示试样的杨氏模量和泊松比。

[0317] [数1]

$$[0318] \quad \frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu_s^2}{E_s} \quad (1)$$

[0319] 有机材料层优选钠和钾的含量分别以元素基准计为10质量ppb以下。如果钠或钾的含量分别以元素基准计为10质量ppb以下,则能够抑制晶体管的运作不良等半导体装置的电特性产生不良情况。

[0320] 从提高与在后述的工序D1或工序D2中接合的第二基板类的密合性的方面出发,形成于基板上的有机材料层优选具有能够在有机材料层的表面形成化学键的官能团。作为这样的官能团,例如可举出氨基、环氧基、乙烯基、硅烷醇基(Si-OH基)等,从耐热性的方面出发,优选环氧基和硅烷醇基。这些官能团可以在有机材料层的形成和研磨后通过表面处理来形成,也可以通过硅烷偶联剂处理等来形成。或者,也可以使有机材料层中含有包含这些官能团的化合物。

[0321] 有机材料层优选在表面具有Si-OH基。通过使有机材料层的表面具有Si-OH基,从而在将第一基板层叠体与第二基板类接合时,容易能够在低温下实现两者的临时固定。进而,通过临时固定后的加热、加压处理等,能够进一步增大界面的接合强度。

[0322] 有机材料层的表面是否具有Si-OH基可以通过基于飞行时间型二次离子质谱法(TOF-SIMS)的有机材料层的表面分析来评价。具体而言,使用作为TOF-SIMS的PHI nanoTOFII(ULVAC-PHI株式会社),根据质量电荷比(m/Z)45的峰的有无,能够评价有机材料层的表面是否具有Si-OH基。

[0323] <有机材料层的厚度方向的热膨胀系数>

[0324] 本公开的基板层叠体中的有机材料层的厚度方向的热膨胀系数(以下,也称为CTE)优选为-10ppm/K以上且150ppm/K以下。

[0325] 有机材料层的CTE可以通过以下方法测定。

[0326] 将树脂在Si基板上制膜,在300℃固化1小时后,使用带有工作台加热机构的椭圆偏振计(日本Semilab株式会社制),在氮气气氛下将样品从30℃加热至300℃,测定有机材料层的膜厚膨胀量。

[0327] 根据膜厚膨胀量,利用下述式计算CTE。

[0328]  $CTE = ((300^{\circ}C \text{时的膜厚}) - (30^{\circ}C \text{时的膜厚})) / (30^{\circ}C \text{时的膜厚}) / 270K$

[0329] 有机材料层的CTE优选为-10ppm/K以上且150ppm/K以下,更优选为60ppm/K以下,进一步优选为30ppm/K以下。

[0330] 作为CTE容易成为上述优选范围的树脂,例如可举出室温(25°C)下的弹性模量为10GPa以下的树脂(例如:聚酰亚胺、聚苯并噁唑、环氧树脂、包含硅氧烷的树脂等)、接合面具有SiOH基的树脂、有机材料层中的Si含量为0.1amt%~20amt%的树脂、包含硅氧烷键的树脂等。

[0331] 在本公开的基板层叠体的制造方法中,实施工序D1后且实施工序C前的基板层叠体中的接合部界面的表面能优选为0.05J/m<sup>2</sup>以上,实施工序C后的基板层叠体中的接合部界面的表面能优选超过1J/m<sup>2</sup>,更优选为2.5J/m<sup>2</sup>以上。

[0332] 第一基板层叠体与第二基板等的接合部界面的表面能(接合强度)可以按照非专利文献M.P.Maszara,G.Goetz,A.Cavigila和J.B.Mckitterick,Journal of Applied Physics,64(1988)4943-4950.的方法,通过刀片插入试验求出。

[0333] 在实施工序D1后且实施工序C前、或实施工序D1后且实施工序C后的基板层叠体的接合部界面插入厚度0.1mm~0.3mm的刀片,利用红外线光源和红外线照相机测定基板层叠体从刀片刀尖剥离的距离。然后,基于以下式求出表面能即可。

$$[0334] \quad \gamma = 3 \times 10^9 \times t_b^2 \times E^2 \times t^6 / (32 \times L^4 \times E \times t^3)$$

[0335] 在此, $\gamma$ 表示表面能(J/m<sup>2</sup>), $t_b$ 表示刀片厚度(m),E表示第一基板层叠体及第二基板等所包含的硅基板等基板的杨氏模量(GPa),t表示第一基板层叠体中的基板及第二基板等中的基板的厚度(m),L表示从刀片刀尖的层叠体剥离距离(m)。

[0336] <有机材料层的玻璃化转变温度>

[0337] 第一绝缘层所具有的有机材料层的玻璃化转变温度优选为150°C以上,更优选为180°C以上。

[0338] 有机材料层的玻璃化转变温度可以通过选择有机材料层中所含的树脂成分来控制。

[0339] 有机材料层的玻璃化转变温度可以通过以下方法测定。

[0340] 首先,使用涂布器按照间隙250 $\mu$ m的条件将有机材料层形成用组合物涂布在树脂膜上,在氮气气氛中于200°C烘烤1小时,由此使其固化,形成膜。接着,从树脂膜剥离固化后的膜。

[0341] 使用上述得到的膜,利用DSC测定装置Discovery X3 DSC(TA INSTRUMENTS公司制)进行测定,由DSC热谱图求出从室温至400°C的第一个玻璃化转变温度,作为有机材料层的玻璃化转变温度。

[0342] <得到多层的基板层叠体的工序D1和工序D2>

[0343] 本公开的基板的制造方法可以进一步具有:将经过工序B而得到的第一基板层叠体与第二基板或其他层叠体接合而得到多层的基板层叠体的工序。得到多层的基板层叠体的工序可以对实施前述工序C前的基板层叠体或实施工序C后的基板层叠体进行。

[0344] 以下,将对实施前述工序C前的基板层叠体接合第二基板或其他层叠体而得到多层的基板层叠体的工序称为工序D1,将对实施工序C后的基板层叠体接合第二基板或其他层叠体而得到多层的基板层叠体的工序称为工序D2。

[0345] 从减少工序C的次数、使整体的工序时间数最小化的观点出发,得到多层的基板层叠体的工序优选为对实施前述工序C前的基板层叠体进行的工序D1。

[0346] 工序D1中,例如,使在工序B中得到的第一基板层叠体与第二基板或第二基板层叠体接触、接合,得到多层的基板层叠体。

[0347] 得到多层的基板层叠体的工序可以是实施工序C而如图1的(D)所示,使电极14与有机材料层16的高低差缩小后,与第二基板等接触,进行接合的工序D2;也可以是首先如图1的(C)所示,使有机材料层16相对于电极14突出的状态的基板层叠体与第二基板等接触,然后实施工序C而使有机材料层16收缩,进行接合的工序D1。

[0348] 在使经过工序B的基板层叠体与其他层叠体接触时,优选使双方的有机材料层面彼此接合。

[0349] 图3是表示经过工序D1而使实施工序C后的基板层叠体与其他层叠体接合的状态的概略截面图。在图3中,使实施工序C后的在基板12上的一个面上具有电极14和有机材料层16的基板层叠体10与其他层叠体24接合。其他层叠体24在基板18的一个面上具有电极20和有机材料层22。基板层叠体10与其他层叠体24以如下状态接合:基板层叠体10的电极14与其他层叠体24的电极20接触,基板层叠体10的有机材料层16与其他层叠体24的有机材料层22接触而接合,抑制了电极间的空隙的产生。

[0350] 在将第一基板层叠体与第二基板等接合而得到基板层叠体时,在实施工序C之前,还可以具有:将第一基板层叠体与第二基板等重叠后进行临时固定的工序。也可以将第一基板层叠体与第二基板等临时固定后,在工序C中进行加热,由此进行接合。

[0351] 第一基板层叠体与第二基板等的临时固定优选在室温以上且100℃以下的低温下进行。

[0352] 第一基板层叠体与第二基板等的临时固定优选在绝对压力 $10^{-3}$ Pa以上且10MPa以下进行。

[0353] 在第一基板层叠体与第二基板等的临时固定中,为了抑制绝缘层的剥离,机械加压时的压力优选为0.1MPa以上,且优选为10MPa以下,更优选为5MPa以下,进一步优选为1MPa以下。

[0354] 与所述第一基板层叠体10接合的第二基板或基板层叠体可以在接合面具有绝缘层,所述绝缘层优选包含选自树脂和无机材料中的至少一种,更优选包含选自无机材料中的至少一种。

[0355] 绝缘层所包含的无机材料的材质没有特别限定,例如只要是在半导体基板上将无机材料彼此接合时所采用的无机材料的材质即可。具体而言,无机材料可以包含选自由Si、Al、Ti、Zr、Hf、Fe、Ni、Cu、Ag、Au、Ga、Ge、Sn、Pd、As、Pt、Mg、In、Ta和Nb组成的组中的至少1种元素,优选包含选自由Si、Ga、Ge和As组成的组中的至少1种元素。无机材料中可以包含所述元素的氧化物、碳化物、氮化物等。更具体而言,可举出 $\text{SiO}_2$ 、SiCN、SiN、SiOC等。

[0356] 需要说明的是,在实施工序D1而得到基板层叠体之后实施工序C的情况下,在工序C中对基板层叠体进行加热时的加压条件可以是减压下~加压下的任一种,但在本公开中,可以在10MPa以下对所述基板层叠体进行加热,优选在大气压或减压下对所述基板层叠体进行加热。

[0357] 加热工序中的减压下表示压力 $1 \times 10^{-6}$ Pa~0.05MPa的范围。具有如下优点:通过在

大气压或减压下进行加热,从而能够对多个具有芯片的基板层叠体的接合进行一并处理,进而,通过在烘箱中对多个基板层叠体进行一并处理,能够缩短工序时间。另外,工序C中的加热可以在大气气氛下进行,也可以在非活性气体(氮气、氩气、氦气等)气氛下进行。其中,从抑制金属电极的氧化的观点出发,优选在非活性气体气氛下进行,更优选在氮气气氛下进行。

[0358] 例如,也可以将所述第一基板层叠体与第二基板接合。图4是表示使所述基板层叠体10、即在基板12的一个面上具有电极14和有机材料层16的基板层叠体与第二基板26接合的状态的概略截面图。

[0359] 图4表示将第一基板层叠体与第二基板层叠体接合而成的基板层叠体,但第一基板层叠体与第二基板等的接合并不限于于此。

[0360] 另外,例如,所述第一基板层叠体为半导体基板,所述第二基板层叠体为半导体芯片,所述工序D1是在所述第一半导体基板上贴合2个以上的所述半导体芯片而得到多层的基板层叠体的工序,在实施所述工序D1而得到多层的基板层叠体后,在所述工序C中,对在所述工序D1中得到的多层的基板层叠体进行加热而使其接合,能够制造多层的基板层叠体。

[0361] 在所述工序D1中,例如,所述第二基板层叠体可以是在一个表面具有电极、在另一个表面也具有电极的半导体芯片。

[0362] 关于本公开的制造方法,可以在所述工序D1中,将在所述一个表面具有电极、在另一个表面也具有电极的2个以上的半导体芯片贴合于在所述工序B中研磨后的基板层叠体即半导体基板而得到多层的基板层叠体后,在所述工序C中,对经过了所述工序D1的多层的基板层叠体进行加热,并且具有2次以上的所述工序D1和所述工序C。

[0363] 图5是表示在第二基板26的面上接合有多个作为半导体芯片的基板层叠体10的状态的概略截面图。

[0364] 需要说明的是,在图1、图3~图5所示的方式中,作为半导体芯片的基板层叠体10在基板12的一个面具有电极14和有机材料层16,但基板层叠体也可以是进一步在基板的另一个面也具有电极的基板层叠体。

[0365] 即,作为其他层叠体的半导体芯片可以在一个表面具有电极,在另一个表面也具有电极。

[0366] 图6A及图6B是表示在基板的两个面具有电极的基板层叠体即半导体芯片的例子概略截面图。

[0367] 图6A所示的基板层叠体30是表示具有贯通基板12的电极(以下,也称为贯通电极)28的半导体芯片的一例的概略截面图。例如,在基板层叠体30中,通过具有从基板12的一个面到达另一个面的贯通电极28,从而成为在基板层叠体30中的基板12的两个面具有电极的方式。

[0368] 图6B所示的基板层叠体32在基板12的一个面上和另一个面上分别具有电极14,进一步具有从基板12的一个面到达另一个面的贯通电极28。

[0369] 需要说明的是,图6A和图6B示出在基板的两个面具有电极的方式的例子,在基板的两个面具有电极的方式不限于于图6A和图6B所示的方式。

[0370] 图7是表示在作为第二基板的晶圆上接合多个在两面具有电极的半导体芯片的状

态的一例的概略截面图。

[0371] 在图7所示的基板层叠体中,在晶圆26上接合有两个具有贯通基板12的电极28的基板层叠体即半导体芯片32。晶圆26的尺寸、与晶圆26接合的半导体芯片32的配置位置及配置数可根据基板层叠体的目的而适当选择。

[0372] 另外,也可以采取进行2次以上将第二基板与第一基板层叠体接合的工序,进一步层叠多个基板层叠体的方式。

[0373] 也可以具有下述工序D2以及下述工序C,并且,具有两次以上的该工序D2和该工序C,所述工序D2中,将在所述一个表面具有电极且在另一个表面也具有电极的两个以上的半导体芯片贴合于在所述工序B中研磨后的基板层叠体即半导体基板而得到基板层叠体,所述工序C中,对经过了所述工序D2的基板层叠体进行加热。

[0374] 图8是表示在作为半导体基板的晶圆上接合多个在两面具有电极的半导体芯片,在接合的半导体芯片上进一步层叠另一个在两面具有电极的半导体芯片的状态的一例的概略截面图。

[0375] 在图8所示的基板层叠体中,在晶圆26接合有半导体芯片32,在与晶圆26接合的半导体芯片32上进一步接合有第二半导体芯片32。

[0376] 这样,通过对晶圆26层叠多个半导体芯片32,从而能够纵向层叠半导体芯片,制成多层的三维结构,由此能够实现基板层叠体的高集成化。

[0377] 需要说明的是,第二基板等的优选材质与所述第一基板层叠体中的优选材质相同。与第一基板层叠体接合的第二基板等可以与基板层叠体相同,也可以不同。另外,在将多个基板层叠体层叠接合于基板等时,所接合的基板层叠体彼此的材质和层构成可以彼此相同,也可以不同。

[0378] <其他工序>

[0379] 本公开的基板层叠体的制造方法除了上述工序A、工序B、工序C、工序D1和工序D2以外,还可以根据需要具有其他工序。

[0380] 作为其他工序,可举出所述加压工序、下述表面处理工序、下述薄化工序等。

[0381] (表面处理工序)

[0382] 本公开的基板层叠体的制造方法可以具有在第一基板层叠体与第二基板等相接的面形成官能团的表面处理工序作为其他工序。

[0383] 表面处理工序可以对第一基板层叠体和第二基板等中至少一者的、两者接触一侧的面,优选对第一基板层叠体的与第二基板层叠体接触一侧的面进行。

[0384] 表面处理工序是在基板层叠体和第二基板等中至少一者的、两者接触一侧的面形成选自由羟基、环氧基、羧基、氨基和巯基组成的组中的至少1种官能团的工序(以下也称为“表面处理工序”)。

[0385] 作为表面处理,例如可举出等离子体处理、药品处理、UV臭氧处理等臭氧处理等。

[0386] 羟基可以通过对第一基板和第二基板的表面进行等离子体处理、药品处理、UV臭氧处理等臭氧处理等表面处理而分别设置于它们的表面。

[0387] 羟基优选以与第一基板或第二基板中所含的选自由Si、Al、Ti、Zr、Hf、Fe、Ni、Cu、Ag、Au、Ga、Ge、Sn、Pd、As、Pt、Mg、In、Ta和Nb组成的组中的至少1种元素键合的状态存在。其中,基板的至少一方的有机材料层等形成接合部一侧的面更优选具有包含羟基的硅烷醇

基。

[0388] 环氧基可以通过对第一基板和第二基板的表面进行基于环氧硅烷的硅烷偶联等表面处理而分别设置于它们的表面。

[0389] 羧基可以通过对第一基板和第二基板的表面进行基于羧基硅烷的硅烷偶联等表面处理而分别设置于它们的表面。

[0390] 氨基可以通过对第一基板和第二基板的表面进行基于氨基硅烷的硅烷偶联等表面处理而分别设置于它们的表面。

[0391] 巯基可以通过对第一基板和第二基板的表面进行基于巯基硅烷的硅烷偶联等表面处理而分别设置于它们的表面。

[0392] 另外,从提高基板层叠体的接合强度的观点出发,也可以在第一基板层叠体和第二基板等的至少一个面形成硅烷偶联剂等的底漆膜。

[0393] (薄化加工)

[0394] 本公开的基板层叠体的制造方法可以在上述工序C之后、工序D1之后或工序D2之后,根据需要对第一基板层叠体和第二基板中的至少一者进行薄化加工(背面研磨或背面磨削)。

[0395] (切割加工)

[0396] 本公开的基板层叠体的制造方法可以在上述工序C之后、工序D1之后或工序D2之后,根据需要进行切割加工,将基板单片化,制作半导体芯片。例如,切割加工可以使用刀片切割机(例如DAD6340(株式会社DISCO制))、等离子体切割机、隐形切割机等。

[0397] (半导体装置)

[0398] 本公开的半导体装置具有第一基板层叠体以及第二基板层叠体,所述第一基板层叠体具备第一基板、在所述第一基板上的电极、以及第一绝缘层,所述第二基板层叠体具备第二基板、在所述第二基板上的电极、以及第二绝缘层,在所述第一基板层叠体的一个表面具有有机材料层,所述第一绝缘层和所述第二绝缘层中的至少一者是由无机材料构成的层,所述第一基板层叠体的绝缘层和第二基板层叠体的绝缘层中,相对于包含所述由无机材料构成的层的绝缘层的总厚度,包含由无机材料构成的层的绝缘层中的有机材料层的总厚度为 $1/20$ 以上且 $1/3$ 以下,作为所述第一绝缘层的有机材料层与所述第二绝缘层直接接合。

[0399] 本公开的半导体装置在反复实施加热和冷却(即,耐热冲击试验)时,容易减小电极的膨胀收缩与绝缘层的膨胀收缩之差,能够抑制电极的断线,因此相对于所述第一基板层叠体的绝缘层和第二基板层叠体的绝缘层的总厚度,第一基板层叠体的绝缘层和第二基板层叠体的绝缘层中的有机材料层的总厚度优选为 $1/20$ 以上且 $1/3$ 以下。

[0400] 这是因为,通过设为上述构成,从而若绝缘层中包含热线膨胀系数(CTE)比铜等电极材料大数倍的有机材料层,则在加热或冷却时由于有机材料层与电极材料间的CTE的差异,在剥离所接合的电极的方向上产生内部应力,能够抑制所接合的电极的断线。从同样的观点出发,相对于所述第一基板层叠体的绝缘层和第二基板层叠体的绝缘层的总厚度,第一基板层叠体的绝缘层和第二基板层叠体的绝缘层中的有机材料层的总厚度更优选为 $1/20$ 以上且 $1/4$ 以下,进一步优选为 $1/20$ 以上且 $1/6$ 以下,进一步优选为 $1/10$ 以上且 $1/6$ 以下。

[0401] 在此,第一基板层叠体的绝缘层和第二基板层叠体的绝缘层的总厚度是指所述第

一基板层叠体的绝缘层和第二基板层叠体的绝缘层中的各个绝缘层的合计厚度,第一基板层叠体和第二基板层叠体的绝缘层中的有机材料层的总厚度是指所述第一基板层叠体的绝缘层和第二基板层叠体的至少任一绝缘层所具有的有机材料层的合计厚度。

[0402] 本公开的半导体装置在反复实施加热和冷却(耐热冲击试验)时,容易减小电极的膨胀收缩与绝缘层的膨胀收缩之差,能够抑制电极的断线,因此优选第一绝缘层是具有由无机材料构成的层和有机材料层的2层结构的绝缘层,第一基板层叠体依次具有第一基板、由无机材料构成的层和有机材料层,所述第二绝缘层是由无机材料构成的层即单层的绝缘层。

[0403] 另外,通过设为上述构成,从而第一基板层叠体的绝缘层及第二基板层叠体的绝缘层中的有机材料层的总厚度相对于所述第一基板层叠体的绝缘层及第二基板层叠体的绝缘层的总厚度能够容易地设为1/20以上且1/3以下。

[0404] (基板层叠体的层叠结构的例子)

[0405] 以下,示出通过本公开的基板层叠体的制造方法得到的基板层叠体的各用途中的层叠结构的例子。需要说明的是,以下例示的层叠结构中的接合层是指包含选自无机材料和树脂组成的组中的至少1种的接合状态的层。

[0406] MEMS封装用;Si/接合层/Si、SiO<sub>2</sub>/接合层/Si、SiO<sub>2</sub>/接合层/SiO<sub>2</sub>、Cu/接合层/Cu、

[0407] 微流路用;PDMS/接合层/PDMS、PDMS/接合层/SiO<sub>2</sub>、

[0408] CMOS图像传感器用;SiO<sub>2</sub>/接合层/SiO<sub>2</sub>、Si/接合层/Si、SiO<sub>2</sub>/接合层/Si、硅贯通孔(TSV)用;SiO<sub>2</sub>(带Cu电极)/接合层/SiO<sub>2</sub>(带Cu电极)、Si(带Cu电极)/接合层/Si(带Cu电极)、

[0409] 光学器件用;(InGaAlAs、InGaAs、InP、GaAs)/接合层/Si、

[0410] LED用;(InGaAlAs、GaAs、GaN)/接合层/Si、(InGaAlAs、GaAs、GaN)/接合层/SiO<sub>2</sub>、(InGaAlAs、GaAs、GaN)/接合层/(Au、Ag、Al)、(InGaAlAs、GaAs、GaN)/接合层/蓝宝石。

[0411] 根据本公开的基板层叠体的制造方法,能够通过简易的方法进行低压下的层叠,并且能够有效地抑制由电极间以及基板与电极的接合部中产生空隙引起的导通不良,因此在高密度的电路的制造中 useful。

[0412] 实施例

[0413] 以下,通过实施例对本公开的基板层叠体的制造方法和半导体装置进行具体说明,但本公开并不限定于这些实施例。

[0414] 以下,作为“水”,使用超纯水(Millipore公司制Milli-Q水,电阻18MΩ·cm(25℃)以下)。

[0415] 各评价通过以下方法进行。

[0416] <交联结构>

[0417] 利用FT-IR(傅立叶变换红外光谱法)测定接合层的交联结构。所使用的分析装置如下所述。

[0418] ~ FT-IR分析装置 ~

[0419] 红外吸收分析装置(DIGILAB Excalibur(DIGILAB公司制))

[0420] ~ 测定条件 ~

[0421] IR光源:空冷陶瓷、

[0422] 分束器:宽量程KBr、

[0423] 检测器:珀耳帖冷却DTGS、

[0424] 测定波数范围:7500 $\text{cm}^{-1}$  ~ 400 $\text{cm}^{-1}$ 、

[0425] 分辨率:4 $\text{cm}^{-1}$ 、

[0426] 累计次数:256、

[0427] 背景:使用Si裸晶圆、

[0428] 测定气氛: $\text{N}_2$  (10L/min)、

[0429] IR(红外线)的入射角:72° (=Si的布儒斯特角)

[0430] ~判断条件~

[0431] 酰亚胺键通过1770 $\text{cm}^{-1}$ 、1720 $\text{cm}^{-1}$ 的振动峰的存在来判断。硅氧烷键通过1000 $\text{cm}^{-1}$  ~ 1080 $\text{cm}^{-1}$ 之间的振动峰的存在来判断。酰胺键通过1650 $\text{cm}^{-1}$ 、1520 $\text{cm}^{-1}$ 的振动峰的存在来判断。

[0432] <表面粗糙度(Ra)的测定>

[0433] 使用作为扫描型探针显微镜(SPM)的SPA400(日立高新技术制),以动态力显微镜模式在3 $\mu\text{m}$ ×3 $\mu\text{m}$ 见方区域进行测定。

[0434] <复合弹性模量的测定>

[0435] 对于各实施例和各比较例中准备的测定样品,使用纳米压痕仪(商品名TI-950Tribo Indenter、Hysitron公司制、Berkovich型压头),在试验深度20nm的条件下测定23°C时的卸载-位移曲线,按照参考文献(微米/纳米摩擦学手册(Handbook of Micro/nano Tribology)(第二版)、Bharat Bhushan编、CRC Press公司)的计算方法,由最大负荷和最大位移通过计算求出23°C时的复合弹性模量。

[0436] 需要说明的是,表中的“完全固化后的弹性模量”表示“复合弹性模量”。

[0437] 另外,在此,复合弹性模量由下述式(1)定义。式(1)中, $E_r$ 表示复合弹性模量, $E_i$ 表示压头的杨氏模量,为1140GPa, $\nu_i$ 表示压头的泊松比,为0.07, $E_s$ 和 $\nu_s$ 分别表示试样的杨氏模量和泊松比。

[0438] [数1]

$$[0439] \quad \frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu_s^2}{E_s} \quad (1)$$

[0440] 此外,通过以下方法测定完全固化后的有机材料层在200°C时的复合弹性模量。将结果一并记载于表1。

[0441] 关于有机材料层的200°C时的复合弹性模量,除了通过工作台的加热使有机材料层的温度成为200°C以外,与上述的有机材料层的23°C时的复合弹性模量的测定方法同样地求出。

[0442] <水滴接触角的测定>

[0443] 在23°C、湿度50%的条件下,使用固液界面分析系统(Drop Master500图像处理式、协和界面科学株式会社制),测定水的静态接触角。

[0444] <固化率的计算>

[0445] 对于所形成的接合层,在300°C加热1小时的前后进行FT-IR测定,通过上述式来计算固化率。

[0446] <有机材料层的表面的硅量测定>

[0447] 使用X射线光电子分光装置(XPS)AXIS-NOVA(KRATOS公司制),将宽谱(结合能50eV~950eV)中检测出的元素中多的4种元素的合计量设为100%时,根据与相当于硅的Si2p窄谱(结合能95eV~110eV)中的峰强度即Si的比率,测定接合部的有机材料层表面的硅量。

[0448] 有机材料层的硅原子含量、氮原子含量、氧原子数相对于硅原子数之比使用X射线光电子分光装置(XPS)AXIS-NOVA(KRATOS公司制)来测定。

[0449] 硅原子含量根据相当于硅的窄谱(结合能95eV~110eV)中的峰强度即Si来测定,氮原子含量根据相当于氮的窄谱(结合能390eV~410eV)中的峰强度即N来测定。

[0450] 关于氧原子数相对于硅原子数之比,使用X射线光电子分光装置(XPS)AXIS-NOVA(KRATOS公司制),根据相当于氧的窄谱(结合能525eV~540eV)中的峰强度即O与相当于硅的窄谱(结合能95eV~110eV)中的峰强度即Si的比率来测定O/Si。

[0451] <接合层的表面有无硅烷醇基的评价>

[0452] 使用飞行时间型二次离子质谱法(TOF-SIMS)PHI nanoTOFII(ULVAC-PHI株式会社),根据质量电荷比(m/Z)45的峰的有无来评价接合层的表面是否具有Si-OH基。

[0453] <接合层的导通性>

[0454] 接合层中的导通性通过电阻值来评价。

[0455] 使电特性测定用的探针与底部芯片的外部端子接触,用2端子法测定菊花链的电阻值。

[0456] 作为电阻值测定设备,使用了AGENCY公司制数字超高电阻/微少电流计5451A。

[0457] 电阻值在每1个Cu-Cu接合部小于10Ω时,评价为实用上没有问题的水平(A等级),在每1个Cu-Cu接合部为10Ω以上时,评价为实用上有问题的水平(B等级)。

[0458] 对1片基板层叠体的4处进行测定,以其算术平均值进行评价。

[0459] <表面能的测定>

[0460] 按照非专利文献M.P.Maszara,G.Goetz,A.Cavigila和J.B.Mckitterick,Journal of Applied Physics(应用物理学杂志),64(1988)4943-4950.的方法,通过刀片插入试验测定多层的临时固定基板层叠体或得到的多层的基板层叠体的接合部界面的表面能(接合强度)。

[0461] 在多层的临时固定基板层叠体或多层的基板层叠体的接合部界面插入厚度0.1mm~0.3mm的刀片,利用红外线光源和红外线照相机测定层叠体或基板层叠体从刀片刀尖剥离的距离,然后,基于以下式测定表面能。

$$[0462] \quad \gamma = 3 \times 10^9 \times t_b^2 \times E^2 \times t^6 / (32 \times L^4 \times E \times t^3)$$

[0463] 在此,γ表示表面能(J/m<sup>2</sup>),t<sub>b</sub>表示刀片厚度(m),E表示第一基板及第二基板中所包含的硅基板的杨氏模量(GPa),t表示第一基板及第二基板的厚度(m),L表示层叠体或基板层叠体从刀片刀尖的剥离距离(m)。

[0464] [实施例1]

[0465] <包含有机材料层形成用材料的溶液(有机材料层形成用组合物)的制备>

[0466] 制备有机材料层形成用组合物。详细情况如下所示。

[0467] 作为有机材料,配合3-氨基丙基二乙氧基甲基硅烷(3APDES;(3-Aminopropyl)diethoxymethylsilane 50质量%和水50质量%,配合包含3APDES的水解物的溶液A 45g、包含氧代二邻苯二甲酸半酯(式(B-2)中的Y为O且R为乙基)70质量%和乙醇30质量%的溶

液B 33.79g、1-丙醇20g、水1.21g,制备有机材料层形成用组合物。

[0468] <基板的准备>

[0469] 准备带有WALTS公司制Cu电极(10 $\mu\text{m}$ Φ、6 $\mu\text{m}$ 厚、菊花图案)的芯片(顶部芯片:WALTS-TEGCC40-0101JY、底部芯片:WALTS-TEGIP40-0101JY)。

[0470] 在此,Cu电极通过半加成法以埋入贯通电极的方式形成于形成有贯通电极的1.2 $\mu\text{m}$ 厚的P-TEOS膜(PE-TEOS/等离子体TEOS)。

[0471] <有机材料层的形成>

[0472] 将如上所述准备的基板以形成有Cu电极的面成为铅垂方向上侧的方式载置于旋涂机上,以一定速度将所制备的有机材料层形成用组合物2.0mL滴加10秒,保持13秒后,以2000rpm(rpm为每1分钟的旋转速度)旋转1秒,以600rpm旋转30秒后,以2000rpm旋转10秒进行干燥。由此,在基板上赋予有机材料层形成用组合物。将赋予了有机材料层形成用组合物的基板在氮气气氛下以150℃加热1小时。由此,形成具有硅氧烷键和酰亚胺键的有机材料层(厚度5 $\mu\text{m}$ ),得到具备电极和有机材料层的基板层叠体。(工序A)

[0473] <固化率的计算>

[0474] 对于通过与上述同样的方法在Si基板上形成的有机材料层,在赋予有机材料层形成用组合物后和在150℃加热1小时后,进行FT-IR测定,对于酰亚胺键,通过上述式以1716 $\text{cm}^{-1}$ 的峰强度计算固化率,结果固化率为70%。

[0475] 需要说明的是,实施例3中,通过实施工序C前后的峰强度的变化来算出固化率。

[0476] <有机材料层的研磨>

[0477] 使用CMP装置(RDP-500(不二越机械工业株式会社制造)),使用COMPOL80(株式会社FUJIMI INCORPORATED公司制造),对所述基板的形成有有机材料层的面进行化学机械研磨(CMP),由此去除电极上的有机材料层,使包含铜的电极露出,利用CMP后清洗液(MCX-2005(三菱化学株式会社制造))对CMP后的基板进行清洗。(工序B)

[0478] CMP后的未形成电极的区域的有机材料层的厚度为4000nm(c),有机材料层的表面粗糙度(Ra)为0.40nm~0.80nm(表1记载)。另外,铜电极的Ra为4.6~8.0nm(表1记载)。

[0479] 使用原子力显微镜(AFM装置:E-sweep(SII NanoTechnology公司制)、悬臂Si制、DFM模式),测定有机材料层与露出的电极的高低差,结果电极与树脂的表面相比为凹陷80nm(顶部芯片)~250nm(底部芯片)(b)(表1记载)。

[0480] <基板层叠体的制造>

[0481] 使用刀片切割机,将如上所述对有机材料层进行了研磨的基板单片化为顶部芯片为7.3mm×7.3mm、底部芯片为10.0mm×10.0mm的芯片。为了除去表面的异物,用COMPOL80对单片化后的芯片再次进行CMP,用MCX-2005清洗后,进一步为了除去铜氧化膜,在柠檬酸1质量%水溶液中浸渍1分钟。使用芯片装入器,一边利用形成在芯片上的对准标记对准电极的位置一边在室温(25℃)下将顶部芯片和底部芯片彼此贴合。贴合的条件为在大气中、室温下以0.2MPa加压1秒。(工序D1)

[0482] 将贴合的半导体芯片用晶圆接合机(SUSS MicroTec公司制、XB-8)在氮气气氛中(氧浓度<10ppm、大气压)、300℃、5MPa下加压加热0.5小时,制造将2片基板接合而成的多层的基板层叠体。(工序C)

[0483] 对于实施工序B后的基板层叠体,不进行工序D1,在300℃、氮气气氛(氧浓度<

10ppm、大气压)下加热0.5小时,测定恢复至室温后的有机材料层与电极的高低差,结果电极与树脂的表面相比,凹80nm(底部芯片)~凸90nm(顶部芯片)(a)。

[0484] 将上述高低差和有机材料层的膜厚代入下述式(1)中并如下算出的值为0.0425,处于本申请发明规定的0.001~0.500的范围内。

[0485] 顶部芯片: $(90 - (\text{有机材料层的形成时的} - 80)) / 4000 = 0.0425$

[0486] 即,固化收缩率为0.0425。

[0487] [实施例2]

[0488] 将实施例1中使用的基板变更为将WALTS公司制底部芯片(WALTS-TEGIP40-0101JY)的Cu电极变更为 $10\mu\text{m} \Phi 6\mu\text{m}$ 厚的基板,除此以外,与实施例1同样地制造实施例2的基板层叠体。

[0489] 与实施例1同样地对得到的基板层叠体进行评价。

[0490] [实施例3]

[0491] 在实施例1中使用的底部芯片基板上,通过等离子体CVD进一步形成P-TEOS膜,形成由无机材料构成的层(TEOS膜)。

[0492] 然后,将实施例1中使用的有机材料层形成用组合中所含的3-氨基丙基二乙氧基甲基硅烷(3APDES; (3-Aminopropyl) diethoxymethylsilane)变更为3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES; (3-Aminopropyl) triethoxymethylsilane),除此以外,与实施例1同样地在TEOS层的表面形成厚度 $2.5\mu\text{m}$ 的有机材料层(树脂2)。

[0493] 在工序A中,将加热条件设为氮气气氛下、 $200^\circ\text{C}$ 、1小时。

[0494] 在工序B中,顶部芯片和底部芯片均利用COMPOL80(株式会社FUJIMI INCORPORATED公司制)研磨至Cu电极露出后,利用Lk393c4(株式会社NITTA DuPont)进行调整Cu的高低差的研磨。

[0495] 工序C中,将加热条件设为氮气气氛中(氧浓度 $<10\text{ppm}$ 、大气压)、 $350^\circ\text{C}$ 、 $0\text{MPa}$ 下1.5小时。

[0496] 除此以外,与实施例1同样地制造实施例3的基板层叠体。

[0497] 顶部芯片的由无机材料构成的层和有机材料层的总厚度为 $1.7\mu\text{m}$ (由无机材料构成的层为 $1.2\mu\text{m}$ ,有机材料层为 $0.5\mu\text{m}$ ),底部芯片的由无机材料构成的层的厚度为 $1.2\mu\text{m}$ 。

[0498] 与实施例1同样地对得到的基板层叠体进行评价。

[0499] 图9表示实施例3的基板层叠体的概略截面图。实施例3的基板层叠体是第一基板层叠体40与第二基板层叠体50的层叠体,第一基板层叠体40在第一基板34上具备由无机材料构成的层(绝缘层)36和电极38,第二基板层叠体50在第二基板42上具有由无机材料构成的层44和有机材料层46的2层结构的绝缘层以及电极,由无机材料构成的层36与有机材料层46直接接合。图9中的第二基板层叠体50为顶部芯片,图9中的第一基板层叠体40为底部芯片。

[0500] [比较例1]

[0501] 在实施例1中,将有机材料层的形成时的加热条件从在 $150^\circ\text{C}$ 1小时变更为在 $300^\circ\text{C}$ 1小时,除此以外,与实施例1同样地制造比较例1的基板层叠体,与实施例1同样地进行评价。

[0502] [比较例2]

[0503] 在实施例2中,将<有机材料层的形成>时的加热条件从在150℃1小时变更为在300℃1小时,除此以外,与实施例2同样地制造比较例1的基板层叠体,与实施例1同样地进行评价。

[0504] 将评价结果示于下述表1。

[0505] 需要说明的是,在下述表1中,基板层叠体中的Cu电极的厚度与顶部芯片及底部芯片中的有机材料层、由无机材料构成的层等绝缘层的总厚度相等。

[0506] [表1]

	实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2
层叠结构	顶部芯片 树脂1 /底部芯片 树脂1	顶部芯片 树脂1 /底部芯片 树脂1	顶部芯片 P-TEOS(1.5μm厚)+树脂2 /底部芯片 P-TEOS (2μm厚)	顶部芯片 树脂1 /底部芯片 树脂1	顶部芯片 树脂1 /底部芯片 树脂1
工序A 树脂层形成时的加热条件	150℃/1h/N <sub>2</sub>	150℃/1h/N <sub>2</sub>	200℃/1h/N <sub>2</sub>	300℃/1h/N <sub>2</sub>	300℃/1h/N <sub>2</sub>
完全固化后的树脂的CTE	140ppm/K	140ppm/K	100ppm/K	140ppm/K	140ppm/K
完全固化后的树脂的 23℃的复合弹性模量	5.8GPa	5.8GPa	6.2GPa	5.8GPa	5.8GPa
完全固化后的树脂的 200℃的复合弹性模量	1GPa	1GPa	无数据	1GPa	1GPa
玻璃化转变温度	200℃	200℃	>200℃	200℃	200℃
树脂表面有无SiOH	有	有	有	有	有
树脂层的Si含量	6.5 atm%	6.5 atm%	6.7 atm%	6.5 atm%	6.5 atm%
树脂层的O/Si比	2.7	2.7	3.1	2.7	2.7
实施工序A后的 树脂层固化率(%)	58	58	89	100	100
工序B CMP浆料	COMPOL80 (株式会社FUJIMI INCORPORATED)	COMPOL80 (株式会社FUJIMI INCORPORATED)	COMPOL80 (株式会社FUJIMI INCORPORATED) Lk393c4 (株式会社NITTA DuPont)	COMPOL80 (株式会社FUJIMI INCORPORATED)	COMPOL80 (株式会社FUJIMI INCORPORATED)
实施工序B后的 树脂膜厚(c)(μm)	4	4	0.5	4	4
实施工序B后的 树脂层与电极的 高低差(a)	顶部芯片-80nm /底部芯片-250nm	顶部芯片-70nm /底部芯片-60nm	顶部芯片-10nm /底部芯片-10nm	顶部芯片-80nm /底部芯片-200nm	顶部芯片-80nm /底部芯片-70nm
工序D的 临时接合条件	RT/1sec/Air/0.2MPa	RT/1sec/Air/0.2MPa	RT/1sec/Air/0.2MPa	RT/1sec/Air/0.2MPa	RT/1sec/Air/0.2MPa
工序C的加热条件 (氮气气氛)	300℃/0.5h/5MPa	300℃/0.5h/5MPa	350℃/1.5h/0MPa	300℃/0.5h/5MPa	300℃/0.5h/5MPa
实施工序C后的树脂层与 电极的高低差(b)	顶部芯片+90nm /底部芯片-80nm	顶部芯片+100nm /底部芯片+110nm	顶部芯片+10nm /底部芯片+10nm	顶部芯片-80nm /底部芯片-200nm	顶部芯片-80nm /底部芯片-70nm
接合前的树脂层的Ra	顶部芯片0.8mn /底部芯片0.4nm	顶部芯片0.5mn /底部芯片0.7nm	顶部芯片0.3mn /底部芯片0.3nm	顶部芯片0.5mn /底部芯片0.6nm	顶部芯片0.5mn /底部芯片0.7nm
接合前的电极的Ra	顶部芯片4.6mn /底部芯片8.0nm	顶部芯片8.3mn /底部芯片7.0nm	顶部芯片0.2mn /底部芯片0.2nm	顶部芯片2.6mn /底部芯片8.4nm	顶部芯片13.0mn /底部芯片5.8nm
式(1)的值(b-a)/c	顶部芯片0.042 /底部芯片0.042	顶部芯片0.042 /底部芯片0.042	顶部芯片0.038 /底部芯片0	顶部芯片0 /底部芯片0	顶部芯片0 /底部芯片0
接合部的导通性	A	A	A	B	B

[0507] 根据表1的结果可知,通过实施例1~实施例3的制造方法得到的基板层叠体均满足上述式(1)所规定的条件,根据评价的结果,得到接合部处的良好的导通,导通性为实用上没有问题的水平。根据实施例3的结果可知,通过至少在顶部芯片的基板层叠体中满足上述式(1),从而能够得到接合部处的良好的导通。

[0509] 对于通过比较例1的制造方法得到的基板层叠体,在工序A中准备的基板层叠体中的有机材料层的固化率达到100%,即使在经过工序C的加热的情况下,电极与有机材料层的界面的高低差也未缩小,处于在上述式(1)所规定的范围外,评价的结果是没能得到实用上没有问题的水平的良好的导通。这可认为是由接合部产生空隙所引起的导通不良。

[0510] 符号说明

[0511] 10:基板层叠体(第一基板层叠体),12:基板(第一基板),14:电极(第一电极),16:有机材料层,18:基板(第二基板),20:电极(第二电极),22:有机材料层,24:基板层叠体(第二基板层叠体),26:基板(晶圆),28:贯通电极,30:基板层叠体,32:基板层叠体(半导体芯片),34:基板(第一基板),36:由无机材料构成的层(绝缘层),38:电极(第一电极),40:基板层叠体(第一基板层叠体),42:基板(第二基板),44:由无机材料构成的层(绝缘层),46:有机材料层,48:电极(第二电极),50:基板层叠体(第一基板层叠体)

[0512] 2022年8月1日申请的日本专利申请2022-122934和2023年2月9日申请的日本专利申请2023-018757的公开内容通过参考并入本公开内容中。

[0513] 关于本公开中描述的所有文献、专利申请和技术标准,与具体地且单独记载各个文献、专利申请和技术标准通过参照而并入的情况同等程度地,通过参照而并入本公开中。

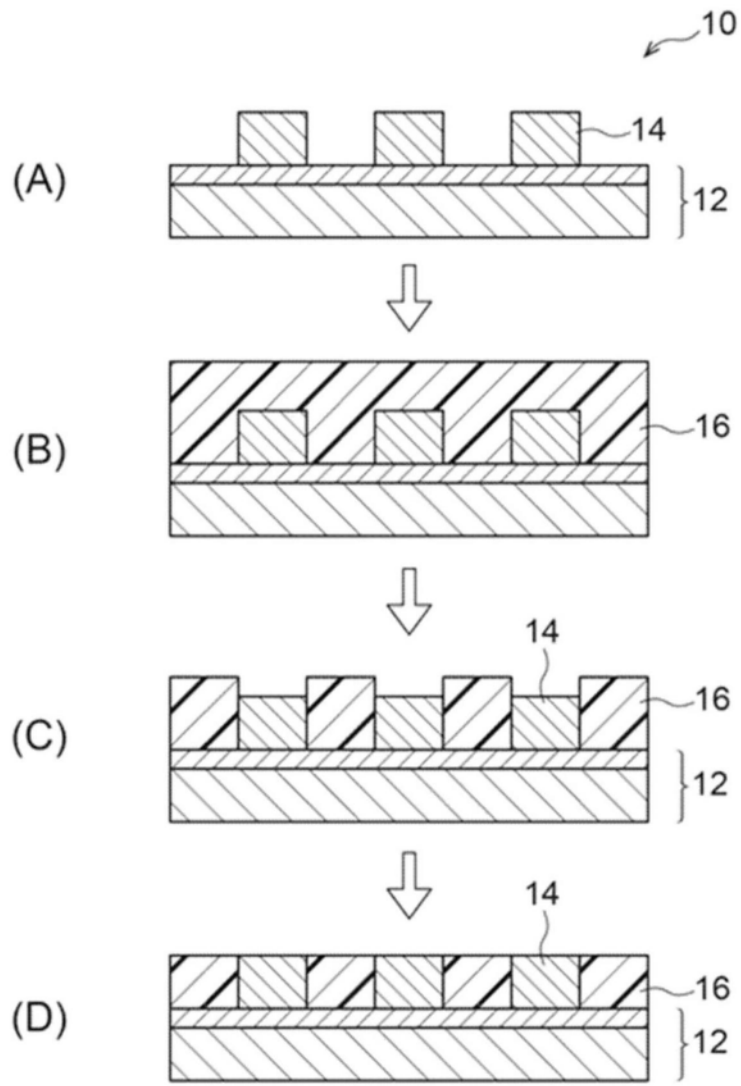
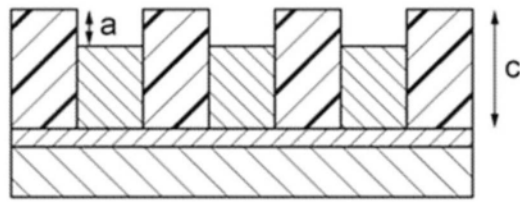


图1



↓ 工序C

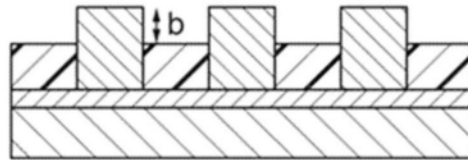


图2

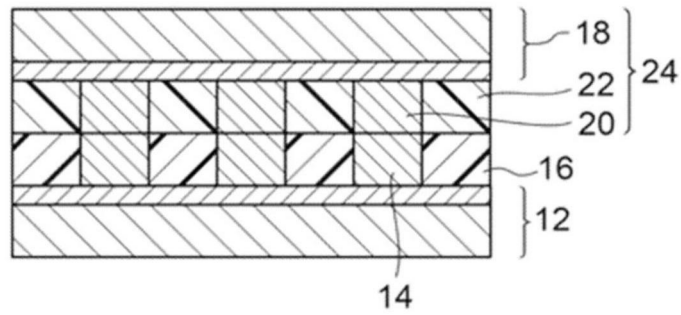


图3

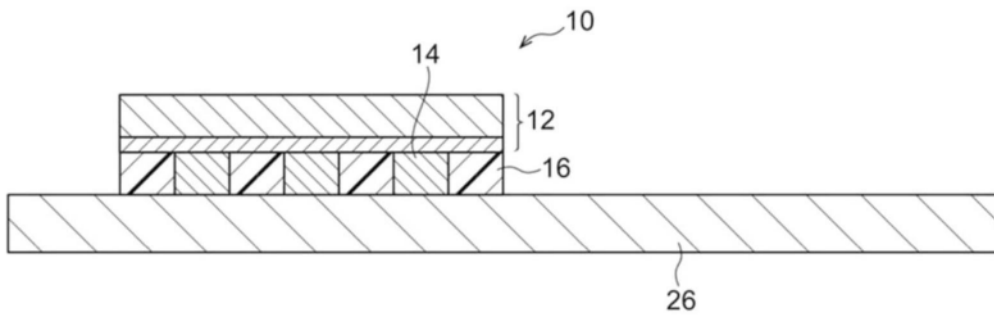


图4

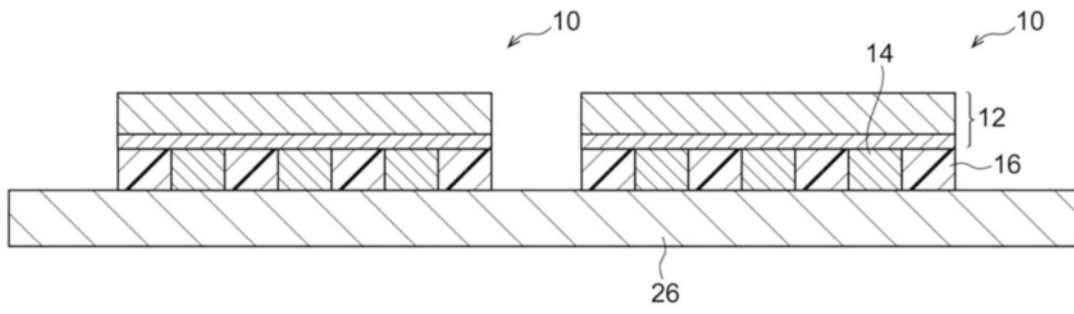


图5

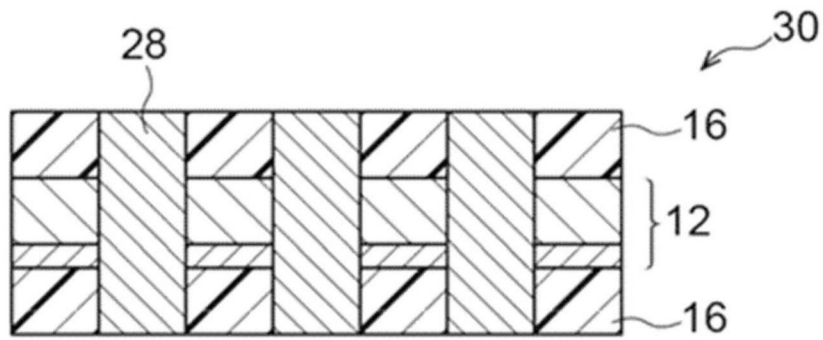


图6A

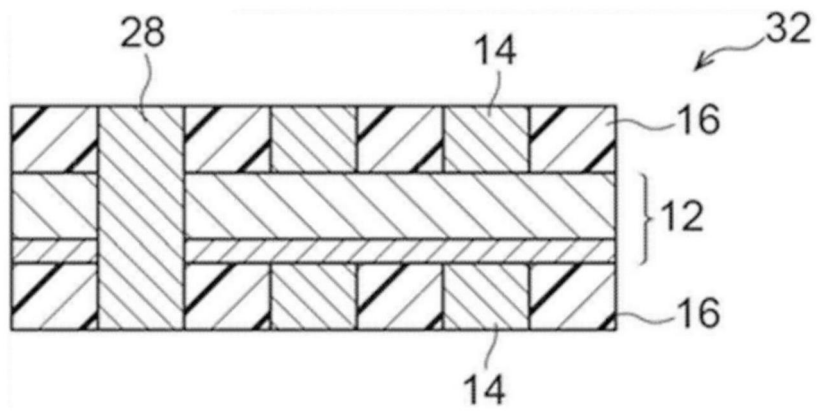


图6B

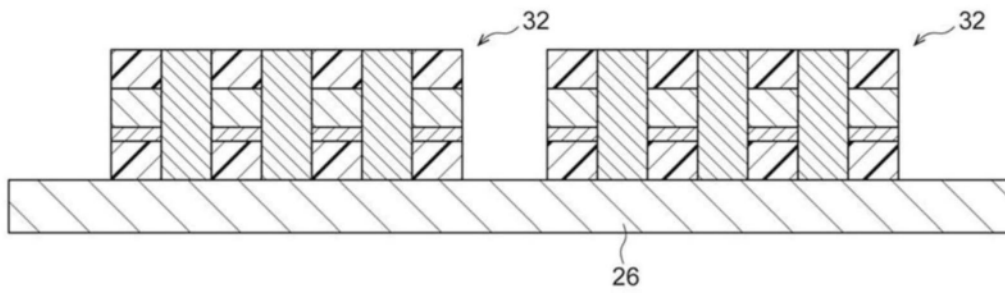


图7

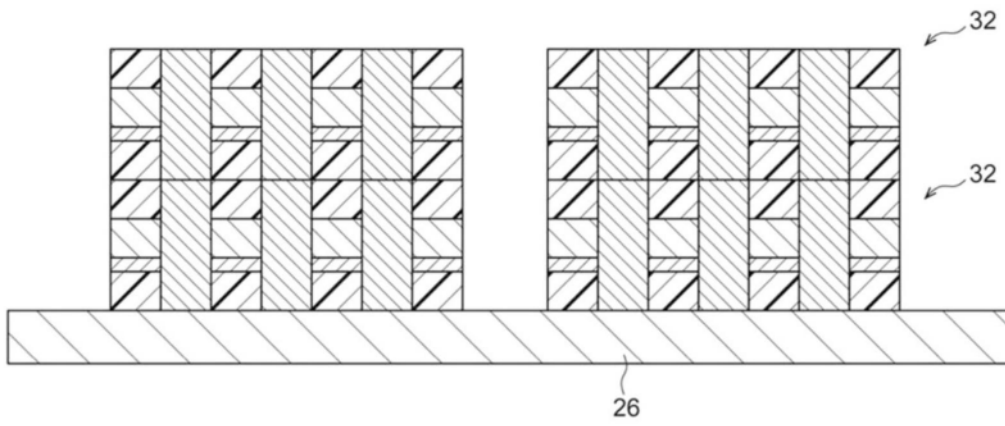


图8

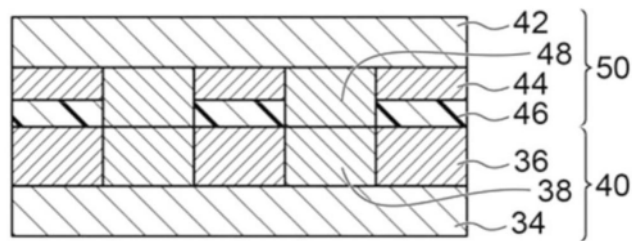


图9