

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-191128

(P2006-191128A)

(43) 公開日 平成18年7月20日(2006.7.20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 27/105 (2006.01)	HO 1 L 27/10 4 4 4 Z	4 M 1 0 9
HO 1 L 21/8246 (2006.01)	HO 1 L 23/30 D	5 F 0 5 8
HO 1 L 23/29 (2006.01)	HO 1 L 21/312 B	5 F 0 8 3
HO 1 L 23/31 (2006.01)	HO 1 L 27/10 4 4 4 B	
HO 1 L 21/312 (2006.01)		

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2006-27309 (P2006-27309)	(71) 出願人	503121103 株式会社ルネサステクノロジ
(22) 出願日	平成18年2月3日(2006.2.3)		東京都千代田区丸の内二丁目4番1号
(62) 分割の表示	特願2001-274432 (P2001-274432) の分割	(74) 代理人	100080001 弁理士 筒井 大和
原出願日	平成10年1月22日(1998.1.22)	(72) 発明者	田中 順 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平9-9276	(72) 発明者	磯田 敬子 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
(32) 優先日	平成9年1月22日(1997.1.22)	(72) 発明者	尾形 潔 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	Fターム(参考)	4M109 AA01 BA01 CA21 EE01 EE06 最終頁に続く

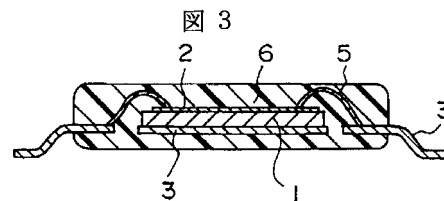
(54) 【発明の名称】 樹脂封止型半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 強誘電体薄膜を使った樹脂封止型半導体装置の強誘電体特性劣化防止およびハンダリフロー耐性の向上を発明の課題とする。

【解決手段】 半導体素子の表面保護膜を、ポリイミド前駆体組成物膜を230 ~ 300 で加熱して硬化させて形成する。表面保護膜は、ガラス転移温度が240 ~ 400 であり、かつ、ヤング率が2600MPa ~ 6GPaであるポリイミドからなる。また、ポリイミド前駆体組成物の加熱硬化温度が300 より高温であっても、350 以下の短時間(用いる半導体素子の耐熱性にもよるが、通常4分以内)の熱処理で、かつ、形成されるポリイミド膜のヤング率が3500MPa以上、ガラス転移温度が260 以上であれば、強誘電体膜の分極特性を劣化させることなく、本発明の課題を解決することができる。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

強誘電体膜と素子表面保護膜を有する半導体素子と、前記半導体素子を封じる樹脂からなる封止部材とから構成された樹脂封止型半導体装置であって、前記表面保護膜はガラス転移温度が240 ~ 400 であり、ヤング率が2600 MPa ~ 6 GPaなる特性を備えた熱硬化性ポリイミドであり、前記強誘電体膜がキャパシタの容量絶縁膜であり、該キャパシタとCMOSトランジスタとが前記半導体素子上に混載して形成され、前記表面保護膜を用いてボンディングパッド部とスクライプ領域を除く領域が被覆された前記半導体素子がリードフレーム上に固定され、該リードフレームの外部端子と前記ボンディングパッド部との間が配線接続され、該配線を含む前記半導体素子とリードフレームとが樹脂封止されてなることを特徴とする樹脂封止型半導体装置。

10

【請求項 2】

強誘電体膜と素子表面保護膜を有する半導体素子と、前記半導体素子を封じる樹脂からなる封止部材とから構成された樹脂封止型半導体装置であって、前記表面保護膜はガラス転移温度が240 ~ 400 であり、ヤング率が2600 MPa ~ 6 GPaなる特性を備えた熱硬化性ポリイミドであり、前記強誘電体膜がキャパシタの容量絶縁膜であり、該キャパシタとCMOSトランジスタとが前記半導体素子上に混載して形成され、前記表面保護膜を用いてアクティブ領域が被覆された前記半導体素子がリードフレーム上に固定され、該リードフレームの外部端子とボンディングパッド部との間が配線接続され、該配線を含む前記半導体素子とリードフレームとが樹脂封止されてなることを特徴とする樹脂封止型半導体装置。

20

【請求項 3】

強誘電体膜と素子表面保護膜を有する半導体素子と、前記半導体素子を封じる樹脂からなる封止部材とから構成された樹脂封止型半導体装置であって、前記表面保護膜はガラス転移温度が240 ~ 400 であり、ヤング率が2600 MPa ~ 6 GPaなる特性を備えた熱硬化性ポリイミドであり、前記強誘電体膜がキャパシタの容量絶縁膜であり、該キャパシタとCMOSトランジスタとが前記半導体素子上に混載して形成され、前記表面保護膜を用いてボンディングパッド部とスクライプ領域を除く領域が被覆され、該表面保護膜上にリードフレームが固定され、該リードフレームの外部端子と前記ボンディングパッド部との間が配線接続され、該配線を含む前記半導体素子とリードフレームとが樹脂封止されてなることを特徴とする樹脂封止型半導体装置。

30

【請求項 4】

強誘電体膜と素子表面保護膜を有する半導体素子と、前記半導体素子を封じる樹脂からなる封止部材とから構成された樹脂封止型半導体装置であって、前記表面保護膜はガラス転移温度が240 ~ 400 であり、ヤング率が2600 MPa ~ 6 GPaなる特性を備えた熱硬化性ポリイミドであり、前記強誘電体膜がキャパシタの容量絶縁膜であり、該キャパシタとCMOSトランジスタとが前記半導体素子上に混載して形成され、前記表面保護膜を用いて前記半導体素子のアクティブ領域が被覆され、前記表面保護膜上にリードフレームが固定され、該リードフレームの外部端子とボンディングパッド部との間が配線接続され、該配線を含む前記半導体素子とリードフレームとが樹脂封止されてなることを特徴とする樹脂封止型半導体装置。

40

【請求項 5】

前記強誘電体膜がペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体材料からなることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の樹脂封止型半導体装置。

【請求項 6】

前記強誘電体膜がキャパシタの容量絶縁膜であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の樹脂封止型半導体装置。

【請求項 7】

前記表面保護膜は230 以上300 以下に加熱することにより硬化させて得られたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の樹脂封止型半導体装置。

50

【請求項 8】

前記表面保護膜は 300 より高く 350 以下の温度で、4 分間以下の時間加熱することにより硬化させて得られたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の樹脂封止型半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、強誘電体膜を有する半導体素子を備える樹脂封止型半導体装置とその製造方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

近年、強誘電体（高誘電率を有する誘電体材料、または、ペロブスカイト型結晶構造を有する物質）の薄膜を有する不揮発性または大容量の半導体メモリ素子が提案されている。強誘電体膜は、自発分極や高誘電率特性などの特徴を有している。このため、強誘電体の分極と電界との間にヒステリシス特性があり、これを利用すると、不揮発性メモリを実現することができる。また、シリコン酸化膜に比べて誘電率が非常に大きいため、強誘電体膜を容量絶縁膜として使用すれば、メモリセル面積を小さくすることができ、大容量、高集積の RAM（Random Access Memory）を実現することができる。

【0003】

強誘電体膜は、金属酸化物の焼結体からなり、反応性に富む酸素を多く含んでいる。このような強誘電体膜を容量絶縁膜に用いてキャパシタを形成する場合は、容量絶縁膜の上部電極および下部電極に、例えば、白金を主成分とする合金のような、酸化反応に対して安定な物質を用いることが不可欠である。

20

【0004】

キャパシタや層間絶縁膜などが形成された後、素子の最表面にパッシベーション膜が形成される。層間絶縁膜や、パッシベーション膜には、窒化シリコンや酸化シリコンが用いられ、通常 CVD（Chemical Vapor Deposition）法で形成されるため、その膜中に水素が取り込まれていることが多い。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

強誘電体膜を用いた半導体素子を民生用電子機器に利用する場合は、量産性の良い低価格な樹脂封止型半導体装置であることが必要である。特に、強誘電体不揮発性メモリは、低電力、低電圧で、かつリフレッシュ動作の不要な不揮発性といった特性から、フラッシュメモリに替わるメモリとして携帯機器向けのニーズが大きく、薄型のパッケージにするためにも樹脂封止型半導体装置が求められている。

【0006】

しかし、現在、強誘電体膜を容量絶縁膜として利用した装置はセラミック封止品が主流であり、樹脂封止品はほとんどない。また、大容量の装置も開発できていない。これは、加熱処理により強誘電体膜の分極特性が劣化してしまうためである。

40

【0007】

強誘電体膜を有するキャパシタを水素雰囲気下でアニール処理すると、分極特性が劣化することが知られている（「'96 強誘電体薄膜メモリ技術フォーラム講演集」（株）サイエンスフォーラム発行）第 4 - 4 頁 1 ~ 12 行目）。この劣化は、上下部電極の白金が水素と作用して還元触媒として働き、強誘電体膜を還元するために生じると推測される。特に、大容量、高集積の素子の場合、強誘電体膜のサイズも微細になるため、このキャパシタの特性劣化が素子全体の特性に大きく影響すると予想される。

【0008】

トランスファームールド方式による半導体素子の樹脂封止には、充填剤（通常、シリカ）を含む封止樹脂が用いられる。しかし、封止樹脂に含まれる充填剤の粒子が硬いため、封

50

止に際して、この充填剤が素子表面にダメージを与えてしまうことがある。さらに、強誘電体材料が圧電性を有するため、封止の際に素子内の強誘電体膜に圧力が加わると、強誘電体膜特性が変化してしまう。また、D R A M (Dynamic Random Access Memory) の製造においては、充填剤に含まれる放射性成分から線が放出され、これがメモリのソフトエラーを引き起こすことがある。そこで、充填剤による素子表面へのダメージを防ぎ、強誘電体膜への加圧を防止し、充填材からの線を遮蔽するために、あらかじめ、素子表面に有機膜であるポリイミドからなる保護膜を形成しておく必要がある。このポリイミド表面保護膜は、ポリイミド前駆体組成物膜を、通常、350～450程度の温度で加熱することにより硬化させて形成する。このポリイミド前駆体の加熱硬化に際して、パッシベーション膜や層間絶縁膜に含まれる水素が拡散することにより、強誘電体膜の分極特性が劣化してしまうのである。従って、熱硬化性樹脂を表面保護膜として用いた強誘電体不揮発性素子の樹脂封止品は、現在のところ知られていない。

10

【0009】

本発明は、強誘電体膜の分極特性が良好であり、信頼性の高い樹脂封止型半導体装置と、その製造方法と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】**【0010】**

強誘電体膜の分極特性の劣化発生条件について検討したところ、300以上の加熱が行なわれた場合に劣化が起こっていた。そこで、本発明者らは、ポリイミド表面保護膜の加熱硬化を300以下で行えばよいと考えたが、このような低温で硬化する、従来のポリイミド前駆体を用いた場合、得られた樹脂封止型半導体装置のハンダリフロー耐性に問題があった。

20

【0011】

現在、樹脂封止型半導体装置をプリント基板に実装する方法は、面付実装法が主流である。面付実装法は、半導体装置のリードとプリント基板の配線とをクリームハンダにより仮止めし、半導体装置および基板の全体を加熱してハンダ付けを行うハンダリフロー方式を用いている。加熱の方法としては、赤外線輻射熱を利用する赤外線リフロー法、あるいはフッ素系不活性液体の凝縮熱を利用するペーパーフェーズリフロー法が知られている。

【0012】

また、封止樹脂としては、通常エポキシ樹脂が用いられる。このエポキシ樹脂は、通常的环境下では必ず吸湿する。ハンダリフローに際して、樹脂封止型半導体装置は215～260の高温に曝されるため、吸湿した状態で、樹脂封止型半導体装置をハンダリフロー法により基板に実装すると、急激な水分の蒸発によって封止樹脂にクラックが生じ、半導体装置の信頼性上、大きな問題となっている。そこで、従来より封止樹脂の低吸湿化や高接着化の観点から、種々の改良が加えられている(「熱硬化性樹脂」13巻4号(1992年発行)第37頁右欄8～23行目、1996 PROCEEDINGS 46th ELECTRONIC COMPONENTS & TECHNOLOGY CONFERENCE pp.48-55)。

30

【0013】

本発明者らは、従来の樹脂封止型半導体装置において発生した樹脂クラックを調べ、ポリイミド素子表面保護膜と封止樹脂との界面で剥離が起こり、これを発端として封止樹脂にクラックが生じることを見出した。またこの剥離が、表面保護膜の物性、特にガラス転移温度およびヤング率に影響されることがわかった。

40

【0014】

そこで、さらに詳細に検討したところ、ポリイミド素子表面保護膜が230以上300以下の温度範囲で熱処理されて形成される場合、強誘電体膜の分極特性の劣化が小さいことがわかった。また、この熱処理温度で形成されたポリイミドが、ガラス転移温度が240以上400以下であり、かつ、ヤング率が2600MPa以上6GPa以下である場合は、樹脂封止された半導体装置のハンダリフロー耐性が優れ、ハンダリフロー時にポリイミドと封止樹脂界面での剥離が起こらず、信頼性が高いことがわかった。

【0015】

50

この新たな知見に基づき、本発明では、強誘電性膜および表面保護膜を有する半導体素子と、樹脂からなる封止部材とを備え、表面保護膜がポリイミドからなる樹脂封止型半導体装置が提供される。このような装置は、本発明によって初めて実現可能となった。

【0016】

また、本発明では、強誘電体薄膜を有する半導体素子の表面に、ポリイミド前駆体組成物膜を成膜する工程と、ポリイミド前駆体組成物膜を加熱して硬化させ、ポリイミドからなる表面保護膜とする工程と、表面保護膜の形成された半導体素子を封止樹脂により封止する工程とを備える樹脂封止型半導体装置の製造方法が提供される。

【0017】

本発明において表面保護膜として用いられるポリイミドは、ガラス転移温度が240 ~ 400 であり、かつ、ヤング率が2600 MPa ~ 6 GPaであることが望ましい。このようなポリイミドを用いることにより、ハンダリフローによってもクラックが発生することがなく、信頼性が高い半導体装置を得ることができる。ポリイミド前駆体組成物膜を加熱硬化させる温度は、230 以上300 以下とすることが望ましいが、300 より高温であっても、350 以下の短時間（用いる半導体素子の耐熱性にもよるが、通常4分以内）の熱処理で、かつ、形成されるポリイミド膜のヤング率が3500 MPa以上、ガラス転移温度が260 以上であれば、強誘電体膜の分極特性を劣化させることなく、本発明の目的を達成することができる。

10

【0018】

なお、本発明の製造方法は、例えば絶縁膜など、表面保護膜以外の用途にポリイミド膜を用いる樹脂封止型積層体にも適用可能である。

20

【発明の効果】

【0019】

本発明では、ポリイミド前駆体の加熱硬化温度が230 ~ 300 であるため、強誘電体膜の分極特性劣化が小さい。また、加熱硬化させて得られるポリイミドのガラス転移温度が240 以上でありかつヤング率が2600 MPa以上であることから、樹脂封止後の半導体装置のハンダリフロー耐性が優れ、ハンダリフロー時にポリイミドと封止樹脂界面での剥離が起こらない。また、300 より高温であっても、350 以下の短時間（用いる半導体素子の耐熱性にもよるが、通常4分以内）の熱処理で、かつ、形成されるポリイミド膜のヤング率が3500 MPa以上、ガラス転移温度が260 以上であれば、強誘電体膜の分極特性を劣化させることなく、本発明の目的を達成することができた。従って、本発明によれば、信頼性の高い半導体装置が得られる。

30

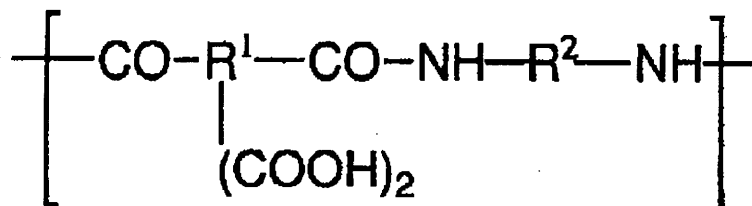
【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明に好適な、230 ~ 300 で加熱硬化させることにより、ガラス転移温度が240 ~ 400 であり、かつ、ヤング率が2600 MPa ~ 6 GPaであるポリイミドの得られるポリイミド前駆体としては、下記一般式（化1）で表される繰返し単位からなるポリアミド酸が挙げられる。

【0021】

【化1】



…(化1)

40

【0022】

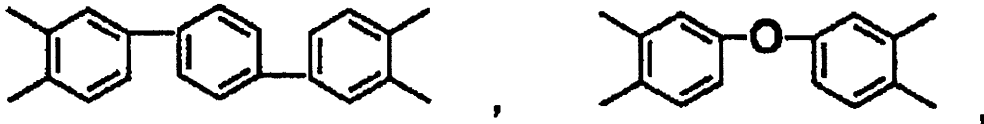
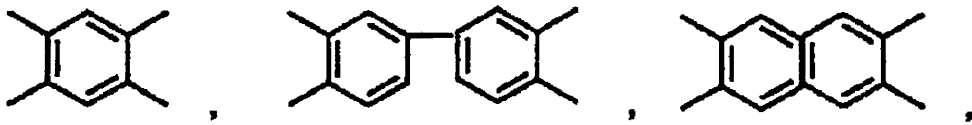
（ただし、R¹は下記化学式群（化2）に示す4価の芳香族有機基の少なくともいづれか

50

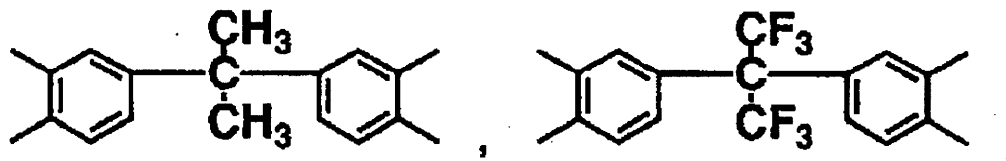
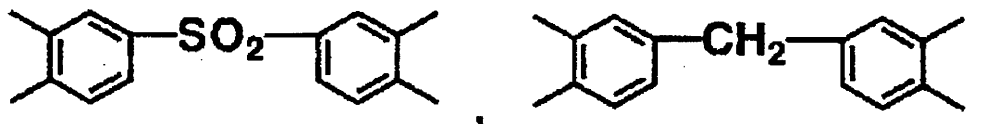
であり、 R^2 は下記化学式群(化3)および(化4)に示す2価の芳香族有機基の少なくともいずれかである。)

【0023】

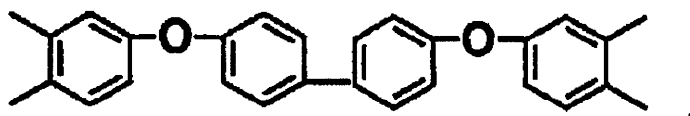
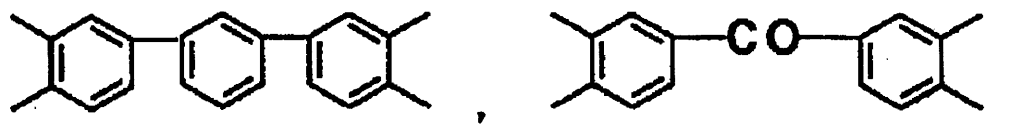
【化2】



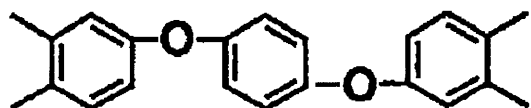
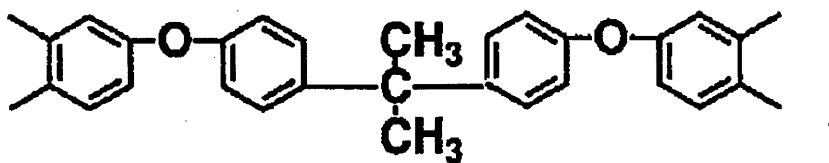
10



20



30



40

および

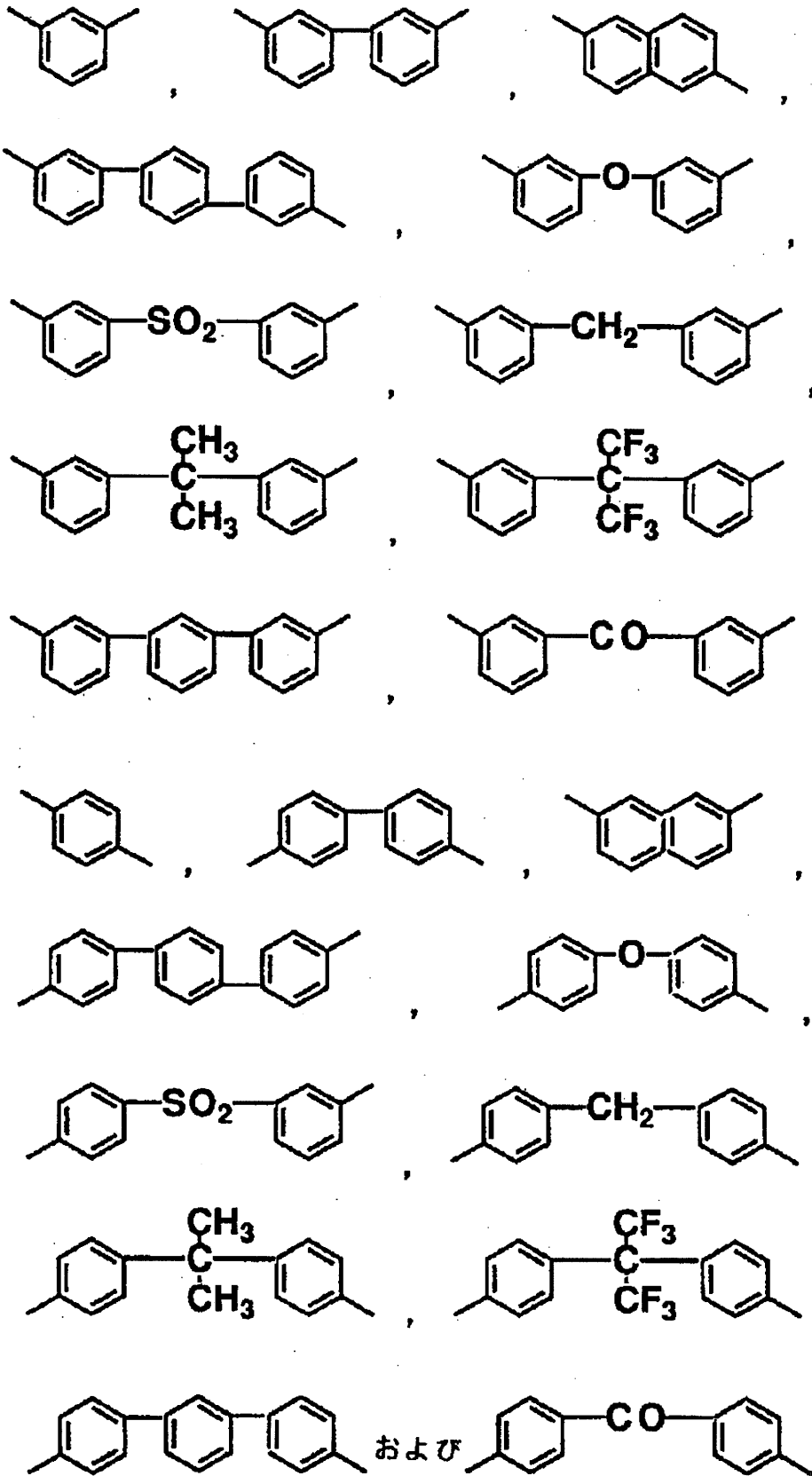


…(化2)

50

【0024】

【化3】



10

20

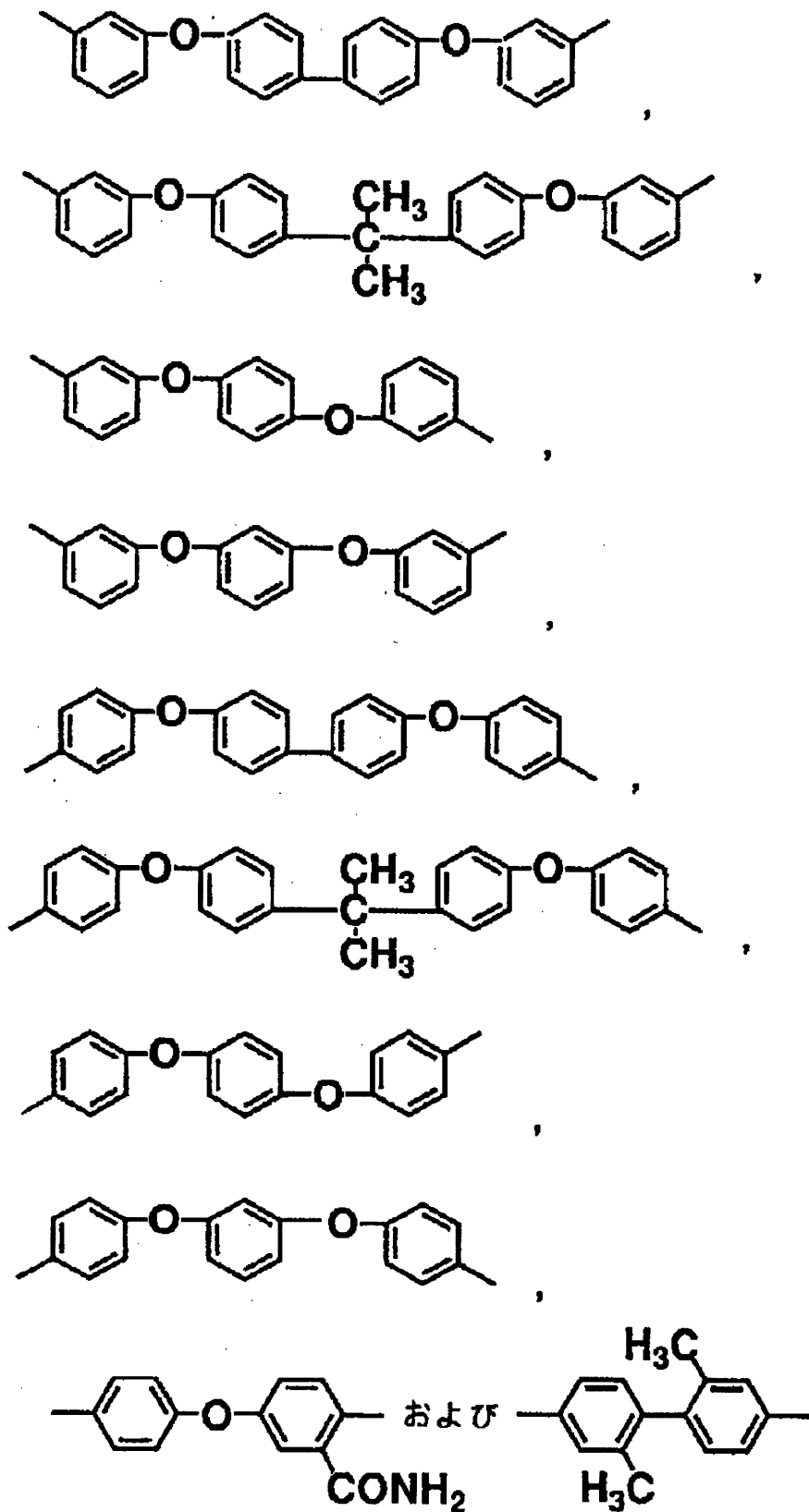
30

40

…(化3)

【0025】

【化4】



10

20

30

40

...(化4)

【0026】

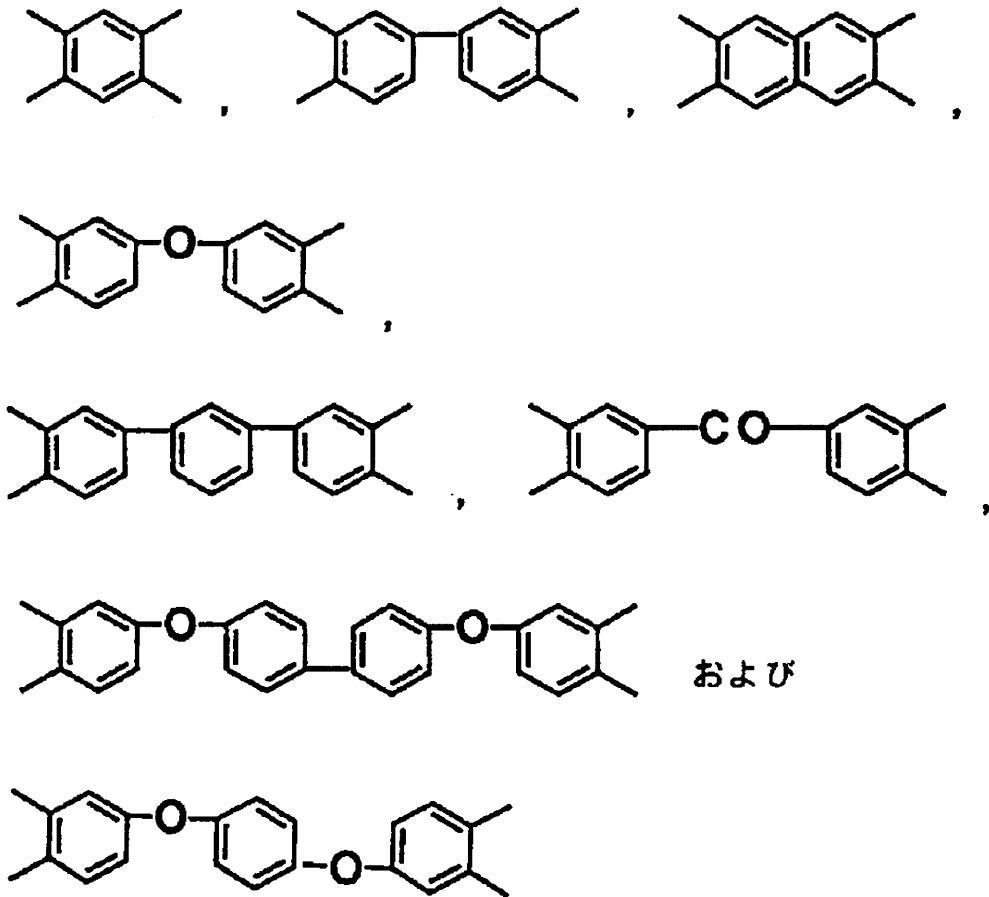
これらのポリアミド酸のうち、R¹は下記化学式群(化7)に列挙するものの少なくとも
もいずれかであり、R²は下記化学式群(化8)に列挙するものの少なくとも

50

あるポリアミド酸が、特に本発明に適している。

【0027】

【化7】



および

…(化7)

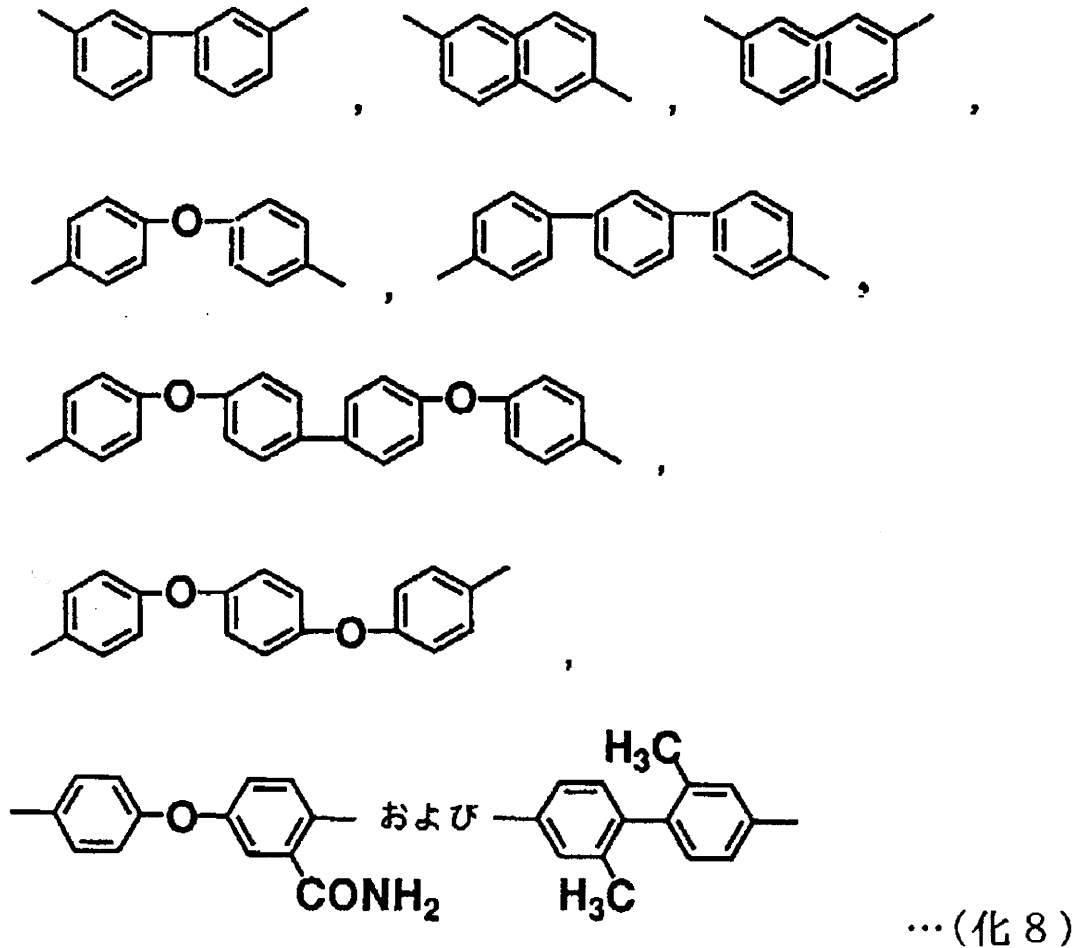
10

20

30

【0028】

【化 8】



10

20

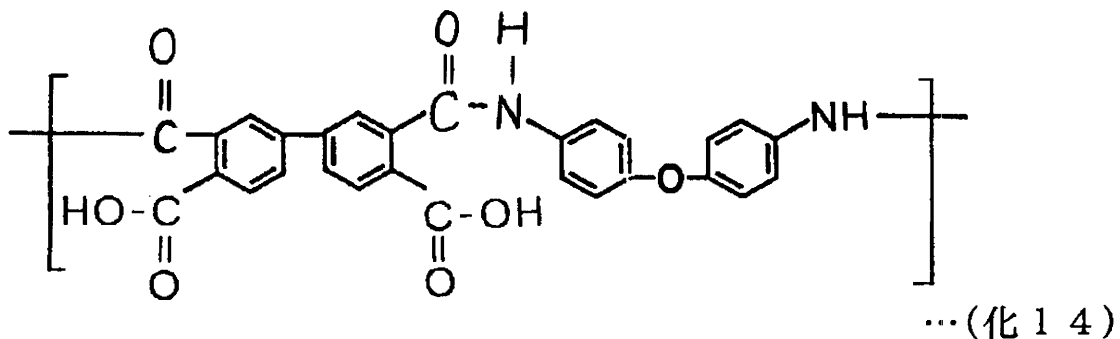
【0029】

特に、下記化学式(化14)、(化16)~(化18)に示すものは本発明に適している。これらのうち、化学式(化16)により表される繰返し単位からなるポリアミド酸が最も好ましい。

30

【0030】

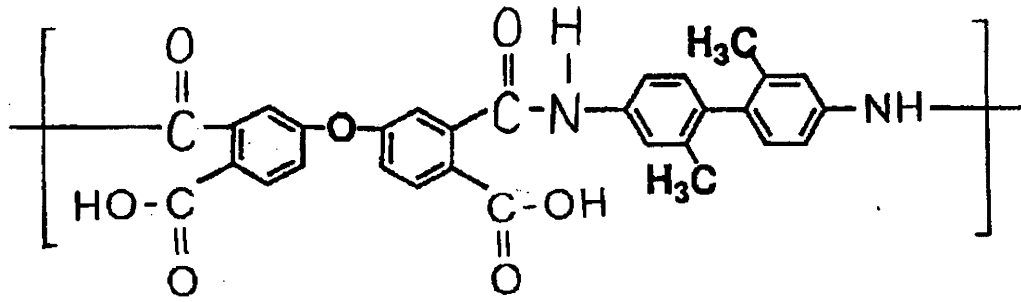
【化14】



40

【0031】

【化16】

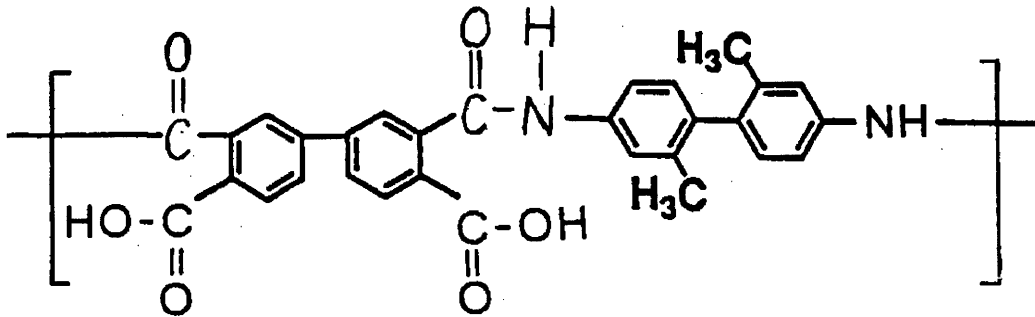


...(化16)

10

【0032】

【化17】

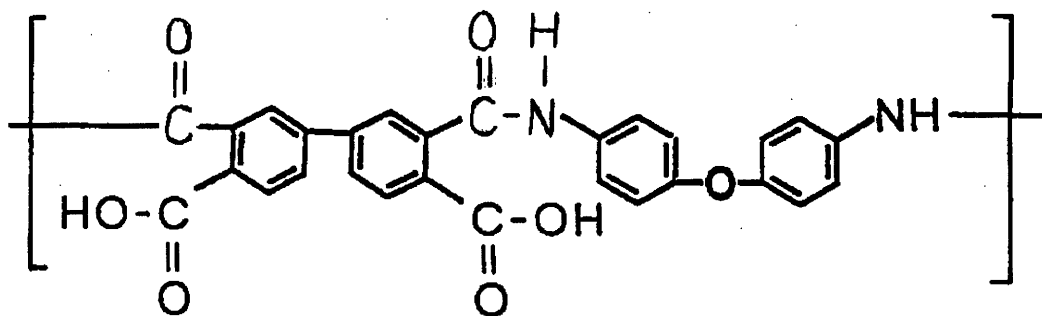


...(化17)

20

【0033】

【化18】



...(化18)

30

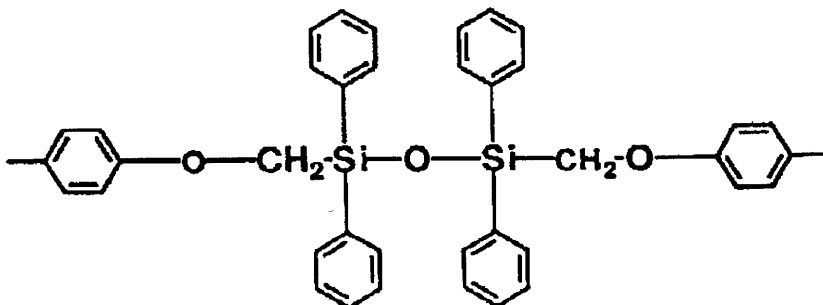
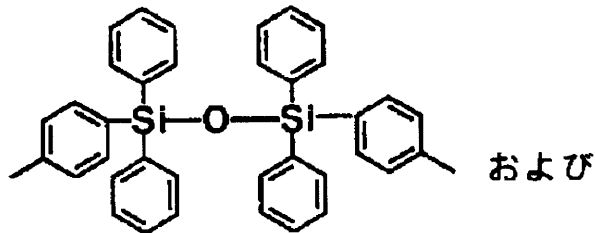
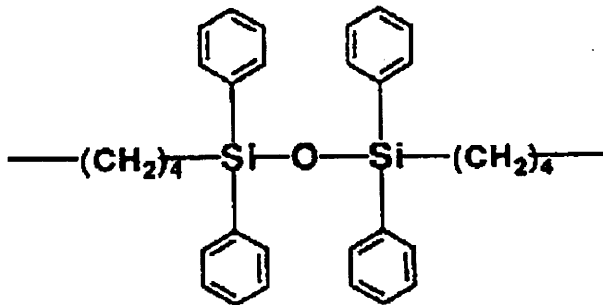
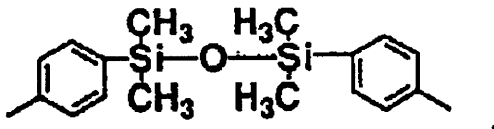
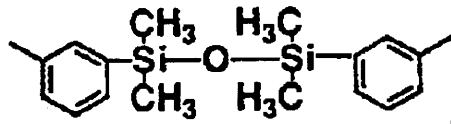
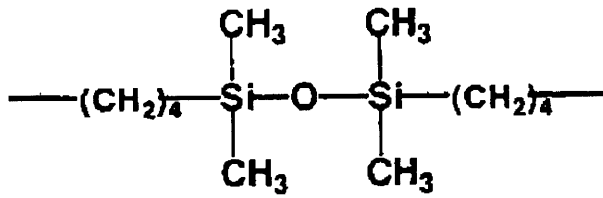
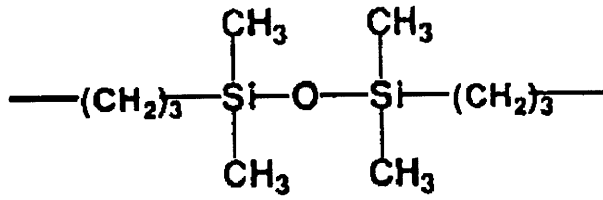
【0034】

なお、本発明で用いられるポリアミド酸は、分子内に、上記(化1)で表される繰返し単位に加えて、全繰返し単位数の10.0mol%以下であれば、さらに上記(化1)と同様の構造であって、 R^2 としてシロキサン基を有する繰返し単位を有していてもよい。このとき、 R^2 として用いられるシロキサン基は、芳香族シロキサン基および脂肪族シロキサン基のいずれでも良く、例えば、下記化学式群(化6)に示す構造の基の少なくともいずれかとすることができる。

40

【0035】

【化6】



…(化6)

【0036】

なお、ポリイミド前駆体組成物は、例えば、組成物が液状、ワニス状の場合は、素子表面に組成物を塗布またはスプレーし、必要ならば加熱して半硬化状態（完全にはイミド化

10

20

30

40

50

していない状態)にさせることにより成膜することができる。例えば、スピナを用いた回転塗布などの手段を用いてもよい。塗布膜厚は、塗布手段、ポリイミド前駆体組成物の固形分濃度、粘度などによって調節することができる。また、ポリイミド前駆体組成物がシート状であれば、これを素子表面に載置または貼付することで成膜することができる。

【0037】

表面保護膜には、ボンディングパッド部など所望の箇所で下層を露出させるための開口部を形成することが多い。このような開口部を形成するためには、半硬化状態のポリイミド前駆体組成物膜、または、加熱硬化後のポリイミド膜の表面にレジスト膜を形成して、通常の微細加工技術でパターン加工を行い、レジスト膜を剥離すればよい。半硬化状態で開口した場合は、パターン加工後、加熱処理して完全に硬化させる。

10

【0038】

また、ポリイミド前駆体組成物が感光性組成物であれば、所定のパターンのマスクを介して組成物膜を露光させ、次に未露光部を現像液で溶解除去した後、加熱硬化させることにより、所望のパターンのポリイミド膜を得ることができる。このため、本発明に用いられるポリイミド前駆体組成物は、上記ポリイミド酸に他、さらに、炭素-炭素2重結合を有するアミン化合物、ビスアジド化合物、光重合開始剤、および/または、増感剤などを含む感光性ポリイミド前駆体組成物であることが望ましい。

【0039】

アミン化合物としては、具体的には、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルアクリレート、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルアクリレート、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルメタクリレート、4-(N,N-ジメチルアミノ)ブチルアクリレート、4-(N,N-ジメチルアミノ)ブチルメタクリレート、5-(N,N-ジメチルアミノ)ペンチルアクリレート、5-(N,N-ジメチルアミノ)ペンチルメタクリレート、6-(N,N-ジメチルアミノ)ヘキシルアクリレート、6-(N,N-ジメチルアミノ)ヘキシルメタクリレート、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルシンナメート、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルシンナメート、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル-2,4-ヘキサジエノエート、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル-2,4-ヘキサジエノエート、4-(N,N-ジメチルアミノ)ブチル-2,4-ヘキサジエノエート、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル-2,4-ヘキサジエノエート、3-(N,N-ジエチルアミノ)プロ

20

30

【0040】

なお、これらは単独で用いても良いし、2種以上混合して用いても良い。これらの配合割合は、ポリイミド酸ポリマ100重量部に対して、10重量部以上、400重量部以下で用いるのが望ましい。

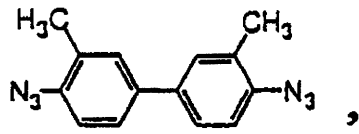
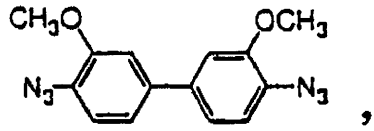
【0041】

ビスアジド化合物としては、具体的には下記構造式群(化9)および(化10)に列挙する化合物が好適なものとして挙げられる。なお、これらは単独で用いても良いし、2種以上混合して用いても良い。これらの配合割合は、ポリマ100重量部に対して、0.5重量部以上、50重量部以下で用いるのが望ましい。

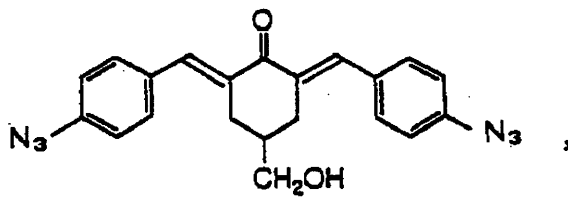
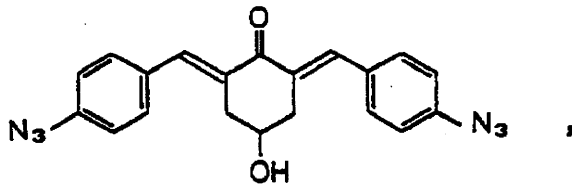
40

【0042】

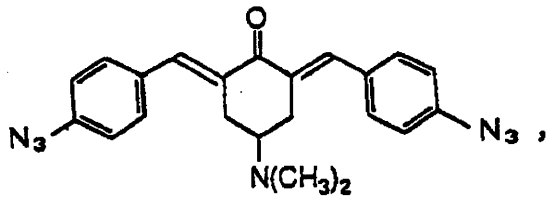
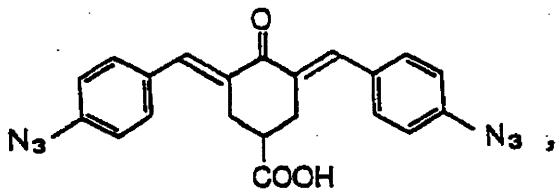
【化9】



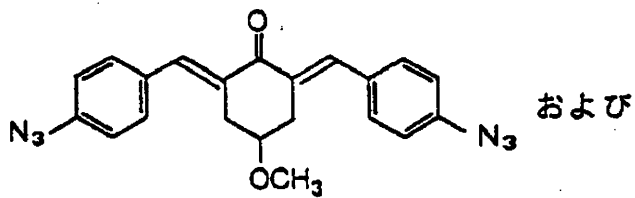
10



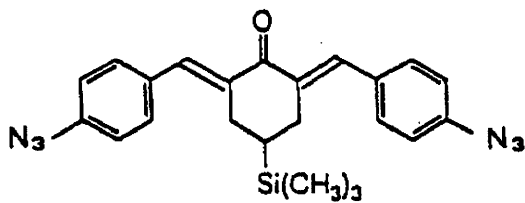
20



30



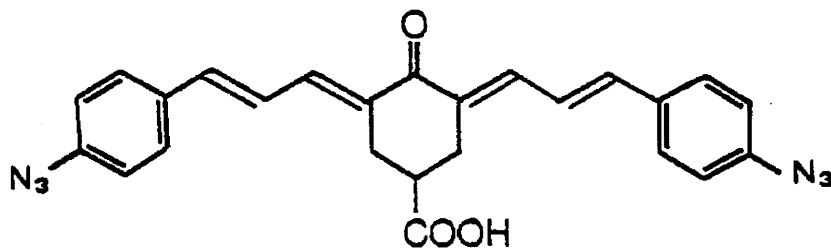
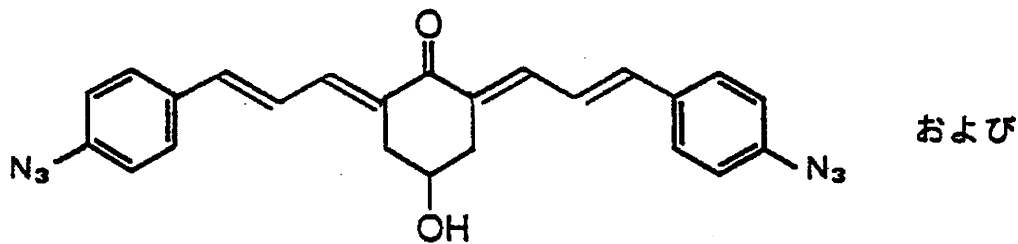
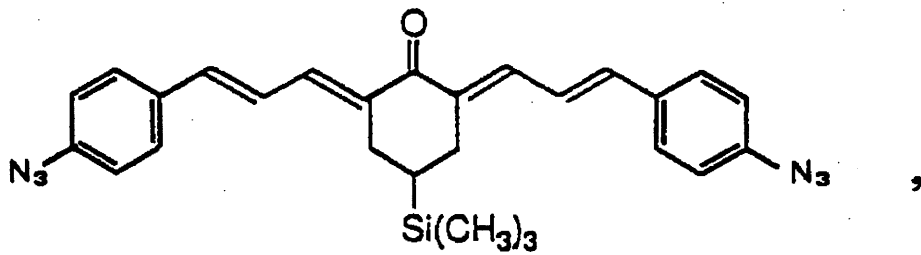
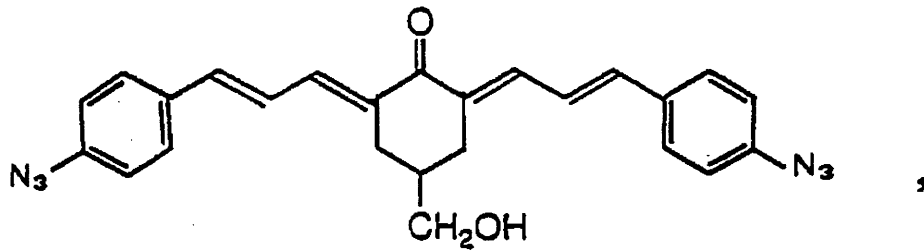
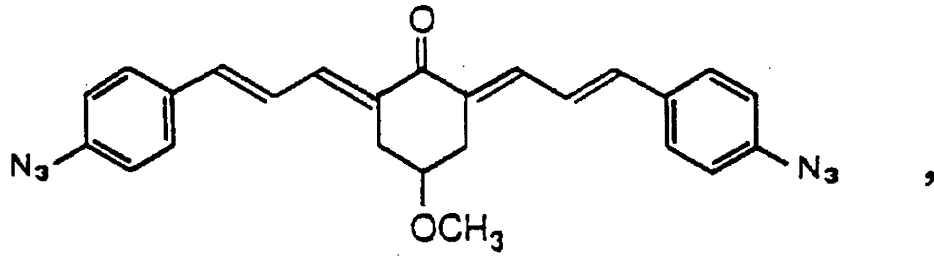
40



…(化9)

【0043】

【化10】



...(化10)

【0044】

光重合開始剤、増感剤について好ましい例としては、具体的にミヒラケトン、ビス-4、4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾイルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アントロン、1,9-ベンゾアントロン、アクリジン、ニトロピレン、1,8-ジニトロピレン、5-ニトロアセトナフテン、2-ニトロフルオレン、ピレン-1,6-キノン9-フルオレン、1,2-ベンゾアントラキノン、アントアントロン、2-クロロ-1,2-ベンズアントラキノン、2-プロモベンズアントラキノン、2-クロロ-1,8-フタロイルナフタレン、3,5-ジエチルチオキサントン、3,

5 - ジメチルチオキサントン、3, 5 - ジイソプロピルチオキサントン、ベンジル、1 - フェニル - 5 - メルカプト - 1 H - テトラゾール、1 - フェニル - 5 - メルテックス、3 - アセチルフェナントレン、1 - インダノン、7 - H - ベンズ [d e] アントラセン - 7 - オン、1 - ナフトアルデヒド、チオキサテン - 9 - オン、10 - チオキサテノン、3 - アセチルインドールなどが挙げられるが、これらに限定されない。また、これらは単独または複数種混合して用いられる。本発明に用いられる光重合開始剤、増感剤の好適な配合割合は、ポリマ100重量部に対し、0.1 ~ 30重量部が好ましい。

【0045】

上述のフォトリソグラフィによるパターンニングに用いられる露光光源としては、紫外線その他、可視光線、放射線なども用いることができる。

10

【0046】

現像液としては、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - アセチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルイミダゾリジノン、n - ベンジル - 2 - ピロリドン、N - アセチル - - カプロラクタム、- ブチロラクトンなどの非プロトン性極性溶媒を単独で用いるか、あるいはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルセルソルブ、水などのポリアミド酸の貧溶媒と上述の非プロトン性極性溶媒との混合液を用いることができる。

【0047】

現像によって形成したパターンは、次いで、リンス液によって洗浄し、現像溶媒を除去する。リンス液には、現像液との混和性の良いポリアミド酸の貧溶媒を用いることが望ましく、上記のメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルセルソルブ、水などが好適な例として挙げられる。

20

【0048】

ポリイミド前駆体組成物膜を加熱硬化させる際の熱処理方法としては、ホットプレートによる加熱が望ましい。ホットプレートを使用することで、オープン炉や拡散炉などの炉体を使用した加熱処理に比べて、短時間でポリイミド前駆体材料をイミド化し、成膜ができる。これにより、強誘電体膜への加熱時間を低減することが可能である。

【0049】

本発明の適用される半導体素子には、例えば、不揮発性半導体メモリや大容量のDRAMが挙げられる。また、半導体素子における強誘電体膜は、高誘電率を有する誘電体材料からなる膜であればよく、例えば、ペロブスカイト型結晶構造を有する強誘電性材料の膜が挙げられる。

30

【0050】

誘電体材料としては、チタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、略称: PZT)、チタン酸バリウムストロンチウム ($(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、略称: BST)、タンタル酸ニオブストロンチウムビスマス ($\text{SrBi}_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_9$ 、略称: Y1系)などが挙げられる。これらの材料は、化学蒸着法 (CVP (Chemical Vapor Deposition) 法)、ゾルゲル法、スパッタリング法などにより成膜することができる。

【0051】

次に、本発明の半導体装置の例について、図1に示すリード・オン・チップ型 (以下、LOC型と略す) の樹脂封止型半導体装置を例に説明する。なお、本発明の半導体装置は、LOC型には限られず、チップ・オン・リード型 (以下、COL型と略す) など、他の形態の樹脂封止型半導体装置であってもよい。

40

【0052】

本発明の封止型半導体装置は、表面の少なくとも一部にポリイミドからなる表面保護膜2を備える半導体素子1と、外部端子3と、表面保護膜2を介して半導体素子1および外部端子3を接着する接着部材4と、半導体素子1および外部端子3間の導通を図るための配線5と、半導体素子1および配線5の全体を封止する封止部材6とを備える。表面保護膜2は、上記ポリイミド前駆体を加熱硬化して得られるポリイミドからなる。なお、図1

50

に示す半導体装置では、外部端子3はリードフレームを兼ねている。

【0053】

次に、本発明の半導体装置の製造方法例について、図2を用いて詳述する。なお、図2には、図1に示したLOC型半導体装置の製造方法を示したが、本発明の製造方法は、LOC型半導体装置の製造方法には限られず、半導体素子と外部端子(リードフレーム)とをあらかじめ接着してからモールド樹脂により封止して得られる半導体装置であれば、COL型など他の半導体装置の製造にも適用できる。

【0054】

(1) 表面保護膜形成工程

図2(a)に示すように、素子領域および配線層を作り込んだシリコンウェハ9上にポリイミドからなる表面保護膜2を形成する。表面保護膜2の形成方法としては、例えば、上述のポリイミド前駆体組成物をウェハ9表面に塗布し、加熱硬化させる方法や、予めシート状に成形したポリイミド前駆体組成物をウェハ9表面に載置し、加熱硬化させる方法などがある。

【0055】

なお、上述のように、表面保護膜2はあらかじめ定められた位置に開口部が形成されており、ボンディングパッド部7、スクライブ領域8の部分で素子1の表面が露出している。ボンディングパッド部7とスクライブ領域8とを除くパターンの表面保護膜を形成するには、上述したフォトレジストとポリイミドのエッチング液とを用いるウエットエッチ法その他、パターン形成された無機膜または金属膜をマスクとし、露出したポリイミド膜を酸素プラズマで除去するドライエッチ法等のフォトエッチング技術を用いることができる。また、マスクを用い、領域7、8の部分を除いてポリイミド前駆体組成物を塗布するなどしても、表面保護膜2をパターン化することができる。

【0056】

このようにして表面保護膜2を形成したシリコンウェハ9のスクライブ領域を切断し、表面保護膜2を備える半導体素子1(図2(b)に示す)を得る。なお、ここではシリコンウェハ9上にあらかじめ表面保護膜2を形成してからこれを切断し、表面保護膜2を備える半導体素子1を得る方法について説明したが、本発明はこれに限られず、シリコンウェハ9を切断し半導体素子1を得たのち、得られた半導体素子1の表面にポリイミド前駆体組成物の膜を形成し、これを加熱硬化させて、表面保護膜2を備える半導体素子1を得ても良い。

【0057】

(2) 素子搭載工程

外部端子3と半導体素子1とを接着部材4を介して接着し、図2(c)に示すような半導体素子1と外部端子3とが表面保護膜2および接着部材4を介して接続されたものを得る。さらに図2(d)に示すように、半導体素子1のボンディングパッド部7と外部端子3との間にワイヤボンダーで金線5を配線して、半導体素子1と外部端子3との導通を確保する。

【0058】

(3) 封止工程

図2(e)に示すように、シリカ含有エポキシ系樹脂を用いて、成型温度180℃、成型圧力70kg/cm²でモールドすることにより、封止部材6を形成する。最後に、外部端子3を所定の形に折り曲げることにより、図2(f)に示すLOC型の樹脂封止型半導体装置が得られる。

【0059】

次に、本発明の樹脂封止型半導体装置に用いられる半導体素子について説明する。本発明の樹脂封止型半導体装置に用いられる半導体素子の例として、1トランジスタ/1キャパシタ)のメモリセルからなる強誘電体メモリのメモリセル部の断面図を、図4に示す。

【0060】

この強誘電体メモリ素子40は、シリコン基板41表面に、pまたはnウェル421と

10

20

30

40

50

、ソース 4 2 2 およびドレイン 4 2 3 と、酸化膜 4 2 4 と、ゲート 4 2 5 と、絶縁層 4 2 6 とからなる C M O S (Complementary Metal Oxide Semiconductor) トランジスタ層 4 2 が形成され、さらに絶縁膜 4 2 6 表面に、下部電極層 4 3 1 と、強誘電体薄膜 4 3 2 と、上部電極層 4 3 3 と、金属配線層 4 3 4 および絶縁層 4 3 5 とからなるキャパシタ 4 3 が形成されている積層体である。本発明は、このように、強誘電体薄膜 4 3 2 を備える積層体 (半導体素子を含む) の表面にポリイミド表面保護膜を形成した後、樹脂封止する場合に適用される。図 4 に示した例では、ポリイミド表面保護膜は、キャパシタ 4 3 の金属配線層 4 3 4 および絶縁層 4 3 5 を覆うように形成される。

【 0 0 6 1 】

以上詳述したように、本発明では、ポリイミドの表面保護膜を備える樹脂封止型強誘電体装置が提供される。ポリイミド前駆体の加熱硬化温度を 2 3 0 ~ 3 0 0 とすることにより、強誘電体膜の分極特性の劣化を小さく抑えることができる。また、表面保護膜を構成するポリイミドのガラス転移温度を 2 4 0 以上とし、かつ、ヤング率を 2 6 0 0 M P a 以上とすることにより、樹脂封止後のハンダリフロー耐性が優れた、ハンダリフロー時にポリイミドと封止樹脂界面での剥離が起こらない半導体装置が得られる。また、ポリイミド前駆体の加熱硬化温度が 3 0 0 より高温であっても、3 5 0 以下とし、加熱時間を 4 分間以下とし、さらに、硬化後に得られるポリイミドのガラス転移温度が 2 6 0 以上かつヤング率が 3 5 0 0 M P a 以上であるポリイミド前駆体組成物を用いることにより、強誘電体膜の分極特性の劣化を小さく抑えることができ、さらに、樹脂封止後のハンダリフロー耐性が優れた、ハンダリフロー時にポリイミドと封止樹脂界面での剥離が起こらない半導体装置を得ることができる。従って、本発明によれば、信頼性の高い半導体装置が得られる。

【 0 0 6 2 】

以下、本発明の実施例を説明する。なお、以下の実施例に用いたポリイミド膜について、ヤング率およびガラス転移温度は、別途調製したポリイミド膜を用いて測定した。すなわち、まず、ホットプレートを用い、各実施例と同じ条件で、シリコンウェハ上にポリイミド膜を形成した後、ポリイミド膜をウェハから剥離し、水洗、乾燥して、膜厚 9 ~ 1 0 μ m のポリイミド膜を得た。このポリイミド膜を縦 2 5 m m \times 横 5 m m に裁断して試験片とし、「AUTOGRAPH AG-100E」引っ張り試験機 ((株) 島津製作所製) を用い、引っ張り速度 1 m m / 分の条件で膜に対する引っ張り加重と伸びとを測定して、ヤング率を求めた。また、ポリイミド膜を長さ 1 5 m m \times 幅 5 m m に裁断して試験片とし、伸長方向への荷重を 2 g f (約 4×10^{-2} N / m²) とし、昇温速度を 5 / 分として、「TA-1500」 (真空理工 ULVAC 製) を用いて熱機械測定から得られる熱膨張曲線を求め、これからガラス転移温度を求めた。

【 0 0 6 3 】

樹脂封止された半導体装置のハンダリフロー耐性は、つぎのようにして測定した。まず、半導体装置を 8 5 % の恒温、恒湿条件下で 1 6 8 時間放置して加湿した。この加湿した半導体装置を、赤外ハンダリフロー炉を用いて、最高 2 4 0 ~ 2 4 5 で 1 0 秒間加熱した後室温まで放冷する工程を 3 回繰り返した。その後、超音波探傷装置を用いて、ポリイミドと封止樹脂との界面破壊を非破壊で観察し、ポリイミド表面保護膜のハンダリフロー耐性を調べた。赤外ハンダリフロー炉の温度プロファイルは、「表面実装形 L S I パッケージの実装技術とその信頼性向上」第 4 5 1 頁 ((株) 日立製作所半導体事業部編、1 9 8 8 年発行) に記載されている温度プロファイルを、最高温度 2 4 0 ~ 2 4 5 として踏襲した。

【 0 0 6 4 】

ポリイミド前駆体溶液の粘度は、D V R - E 型粘度計 ((株) トキメック製) により、2 5 で測定した。

【 0 0 6 5 】

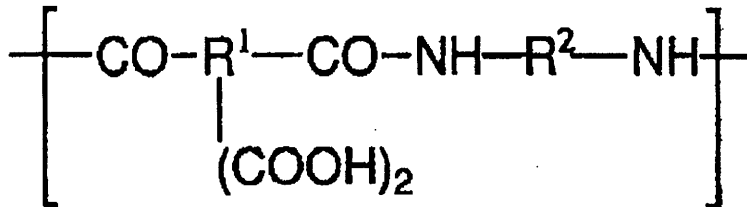
< 実施例 1 >

窒素気流気下に 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル 9 2 . 0 g (0 . 4 6 モル) 、

4 - アミノフェニル 4 - アミノ - 3 - カルボンアミドフェニル エーテル 9 . 1 2 g (0 . 4 4 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 1 5 8 0 . 2 g に溶解し、アミン溶液を調製した。次に、この溶液を約 1 5 の温度に保ちながら、攪拌しつつ、事前にピロメリット酸二無水物 5 4 . 5 g (0 . 2 5 モル) と 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 8 0 . 5 g (0 . 2 5 モル) を混ぜ合わせたものを加えた。加え終えてから更に約 1 5 で約 5 時間、窒素雰囲気下で攪拌反応させて、粘度約 3 0 ポアズのポリイミド前駆体組成物溶液を得た。得られたポリイミド前駆体組成物溶液は、ポリイミド前駆体として、下記一般式 (化 1) で表されるポリアミド酸を含む。

【 0 0 6 6 】

【 化 1 】



…(化 1)

10

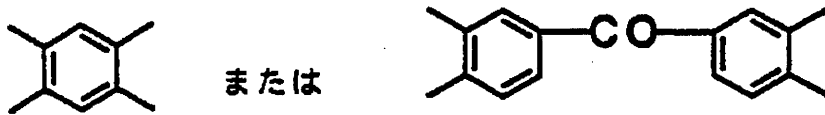
【 0 0 6 7 】

ただし、本実施例のポリアミド酸は、R¹が、

20

【 0 0 6 8 】

【 化 1 1 】



…(化 1 1)

[5 0 : 5 0]

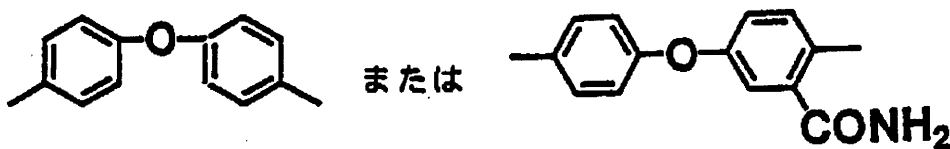
30

【 0 0 6 9 】

であり、R²が、

【 0 0 7 0 】

【 化 1 2 】



[9 2 : 8]

…(化 1 2)

40

【 0 0 7 1 】

である共重合体である。なお、(化 1 1) および (化 1 2) において、[] 内は一分子中の繰返し単位数比を表す。

【 0 0 7 2 】

容量絶縁膜に強誘電体材料を用いて、最表面にシリコン窒化膜を形成し、導通を取るためのボンディングパッド部を有する半導体素子を形成したウェハを用意した。

【 0 0 7 3 】

このウェハ上に、日立化成工業 (株) 製の P I Q カップラーをスピン塗布し、ホットブ

50

レート加熱装置を用いて、空気中で、300 で4分間加熱した後、さらに、上記のポリイミド前駆体組成物溶液をスピン塗布し、ホットプレート加熱装置を用い、窒素雰囲気中で、140 で1分間加熱した。

【0074】

次に、東京応化工業(株)製のポジ型フォトレジスト「OFPR800」をスピン塗布し、ホットプレート加熱装置により90 で1分間加熱して、ポリイミド前駆体組成物膜表面にレジスト膜を形成し、フォトマスクを介して露光、現像して、下のポリイミド前駆体膜を露出する開口部をレジスト膜に形成した。次いで、ホットプレート加熱装置により160 で1分間加熱した。

【0075】

次に、レジストの現像液であるアルカリ水溶液をそのまま利用して、ポリイミド前駆体組成物膜をエッチングし、レジスト開口部に対応するポリイミド前駆体組成物膜の箇所に開口部を形成した。レジスト剥離液と専用のリンス液でレジスト膜を除去し、ポリイミド前駆体組成物膜を水洗した後、230 で4分間、300 で8分間加熱してポリイミド前駆体をイミド化し、ボンディングパッド部に開口のあるポリイミド表面保護膜を素子表面に形成した。得られたポリイミド膜の膜厚は2.3 μmであった。また、前述のようにしてポリイミド膜のヤング率およびガラス転移温度を測定したところ、それぞれ、約3700 MPaおよび約300 であった。

【0076】

その後、ポリイミド膜をマスクとして、ボンディングパッド部を覆っているシリコン窒化膜を、CF₄94%とO₂6%との混合ガスでドライエッチングして、ボンディングパッド部のアルミニウム電極を露出させた。

【0077】

ここで、素子の電気特性である強誘電体膜の残留分極率を測定したところ、PIQカップラー処理以前の初期の強誘電体膜の残留分極率と比較して、その値は5%低下しているだけであった。

【0078】

次に、このウエハをスクライブ領域で切断して、表面保護膜を備えた半導体素子を得た。この半導体素子をダイボンディング工程でリードフレームに固定し、しかる後に、半導体素子のボンディングパッド部と外部端子間をワイヤーボンダーで金線を配線した。さらに、日立化成工業(株)製のシリカ含有ビフェニル系エポキシ樹脂を用いて、成型温度180、成型圧力70 kg/cm²で封止することにより、樹脂封止部を形成した。最後に、外部端子を所定の形に折り曲げることにより、図3に示す樹脂封止型半導体装置の完成品を得た。

【0079】

得られた樹脂封止型半導体装置に対して、上述のようにハンダリフロー耐性の評価試験を行ったところ、ポリイミド表面保護膜と封止エポキシ樹脂の界面では剥離やクラックの発生がなく、信頼性の高い半導体装置を得ることができた。

【0080】

<比較例1>

実施例1と同様のウエハを用意し、このウエハ上に、日立化成工業(株)製のPIQカップラーをスピン塗布し、ホットプレート加熱装置により空気中で300 で4分間加熱した後、日立化成工業(株)製のポリイミド前駆体溶液「PIQ-13」をスピン塗布し、ホットプレート加熱装置により窒素雰囲気中で、140 で1分間加熱して、ポリイミド前駆体組成物膜を形成した。

【0081】

次に実施例1と同様にして、ポリイミド前駆体組成物膜に開口部を形成した後、ホットプレート加熱装置により窒素雰囲気中230 で4分間加熱し、さらに、横型の拡散炉により窒素雰囲気中350 で30分間加熱した。これにより、ボンディングパッド部に開口部のあるポリイミド膜(PIQ-13膜)が素子表面に形成された。得られたPIQ-

10

20

30

40

50

13膜の膜厚は2.3 μmであった。また、前述のようにしてPIQ-13膜のヤング率およびガラス転移温度を測定したところ、それぞれ、約3300 MPaおよび約310であった。

【0082】

その後、実施例1と同様にしてボンディングパッド部のアルミニウム電極を露出させ、強誘電体膜の残留分極率を測定したところ、PIQカップラー処理以前の値から60%低下していた。

【0083】

次に、実施例1と同様にして樹脂封止型半導体装置の完成品を作製し、実施例1と同様にしてハンダリフロー耐性を評価したところ、ポリイミド表面保護膜と封止エポキシ樹脂の界面では剥離やクラックの発生なかった。しかし、本比較例により得られた装置は、実施例1の装置に比べ、強誘電体膜の特性劣化が著しく、実用には不適であった。

10

【0084】

<比較例2>

比較例1と同様にしてウエハ表面に表面保護膜を形成した。ただし、ポリイミド前駆体組成物膜の加熱硬化処理における350での加熱時間を、8分間に短縮した。本比較例のPIQ-13膜のヤング率およびガラス転移温度も、比較例1と同様、約3300 MPaおよび約310であった。しかし、本比較例の素子における強誘電体膜の残留分極率は、PIQカップラー処理以前の値から25%低下しており、実施例1と比べると特性劣化が著しく、実用には不適であった。

20

【0085】

<比較例3>

実施例1と同様のウエハを用意し、このウエハ上に、日立化成工業(株)製のポリイミド前駆体組成物「PIX8803-9L」をスピン塗布し、ホットプレート加熱装置により窒素雰囲気中で、100で1分間、さらに230で8分間加熱し、半硬化状態のポリイミド前駆体組成物膜を得た。

【0086】

このポリイミド前駆体組成物膜に、実施例1と同様にして開口部を形成した後、ホットプレート加熱装置により窒素雰囲気中230で4分間加熱して、ボンディングパッド部に開口部を備えるポリイミド膜(PIX8803-9L膜)を得た。得られたポリイミド膜の膜厚は2.3 μmであった。また、前述のようにしてPIX8803-9L膜のヤング率およびガラス転移温度を測定したところ、それぞれ、約2000 MPaおよび約200であった。

30

【0087】

つぎに、実施例1と同様にポリイミド膜をマスクとしてシリコン窒化膜をドライエッチングし、ボンディングパッド部のアルミニウム電極を露出させ、強誘電体膜の残留分極率を測定したところ、得られた値と、ポリイミド前駆体組成物塗布前の値との差は1%以内であり、特性の劣化はほとんど見られなかった。

【0088】

次に、実施例1と同様にして樹脂封止型半導体装置の完成品を作製し、実施例1と同様にしてハンダリフロー耐性を評価したところ、ポリイミド表面保護膜と封止エポキシ樹脂の界面の全面に渡って剥離が見られ、信頼性の著しく低い半導体装置を得ることしかできなかった。

40

【0089】

<実施例2>

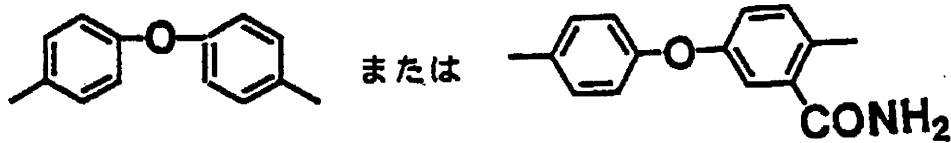
窒素気流気下に4,4'-ジアミノジフェニルエーテル88.0g(0.44モル)、4-アミノフェニル 4-アミノ-3-カルボンアミドフェニルエーテル13.68g(0.06モル)をN-メチル-2-ピロリドン1584gに溶解し、アミン溶液を調製した。次に、この溶液を約15の温度に保ちながら、攪拌しつつ、事前にピロメリット酸二無水物54.5g(0.25モル)と3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカ

50

ルボン酸二無水物 80.5 g (0.25 モル) を混ぜ合わせたものを加えた。加え終わってから更に約 15 で約 5 時間、窒素雰囲気下で攪拌反応させて、粘度約 30 ポアズのポリイミド前駆体組成物溶液を得た。得られたポリイミド前駆体組成物溶液は、ポリイミド前駆体として、 R^2 の共重合比が異なる他は実施例 1 と同様のポリアミド酸共重合体を含む。本実施例における R^2 は、

【0090】

【化13】



10

[88 : 12]

…(化13)

【0091】

である。なお、(化13)において [] 内は一分子中の繰返し単位数比を表す。

【0092】

次に、実施例 1 と同様のウェハを用意し、このウェハ表面に、日立化成工業(株)製の PIQ カップラーをスピン塗布し、ホットプレート加熱装置を用いて、空気中で、260 で 4 分間加熱した後、さらに、上記のポリイミド前駆体組成物溶液をスピン塗布し、ホットプレート加熱装置により窒素雰囲気中 140 で 1 分間加熱した。これにより、ポリイミド前駆体組成物膜が得られた。

20

【0093】

この組成物膜に、実施例 1 と同様にして開口部を設けた後、230 で 4 分間、260 で 8 分間加熱してポリイミド前駆体をイミド化し、ボンディングパッド部に開口のあるポリイミド表面保護膜を素子表面に形成した。得られたポリイミド膜の膜厚は 2.3 μm であった。また、前述のようにしてポリイミド膜のヤング率およびガラス転移温度を測定したところ、それぞれ、約 3300 MPa および約 300 であった。

30

【0094】

ここで、強誘電体膜の残留分極率を測定したところ、PIQ カップラー処理以前の初期の強誘電体膜の残留分極率と比較して、その値は約 2% 低下しているだけであった。

【0095】

次に、実施例 1 と同様にして樹脂封止型半導体装置の完成品とした後、得られた完成品に対してハンダリフロー耐性の評価試験を行ったところ、ポリイミド表面保護膜と封止エポキシ樹脂の界面では剥離やクラックの発生がなく、信頼性の高い半導体装置を得ることができた。

【0096】

< 実施例 3 >

窒素気流気下で、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル 90.0 g (0.45 モル)、ビス(3 - アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 9.6 g (0.05 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン 1584 g に溶解し、アミン溶液を調製した。次に、この溶液を約 15 の温度に保ちながら、攪拌しつつ、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 147 g (0.5 モル) を加えた。加え終わってから更に約 15 で約 5 時間、窒素雰囲気下で攪拌反応させて、粘度約 50 ポアズのポリイミド前駆体組成物溶液を得た。得られたポリイミド前駆体組成物溶液は、ポリイミド前駆体として、下記一般式(化14)で表される第 1 の繰返し単位と、下記一般式(化15)で表される第 2 の繰返し単位とからなるポリアミド酸共重合体を含む。ただし、ポリアミド酸一分子中の、第 1 の繰返し単位の数と第 2 の繰返し単位の数との合計に対する第 2 の繰返し単位の数の割合

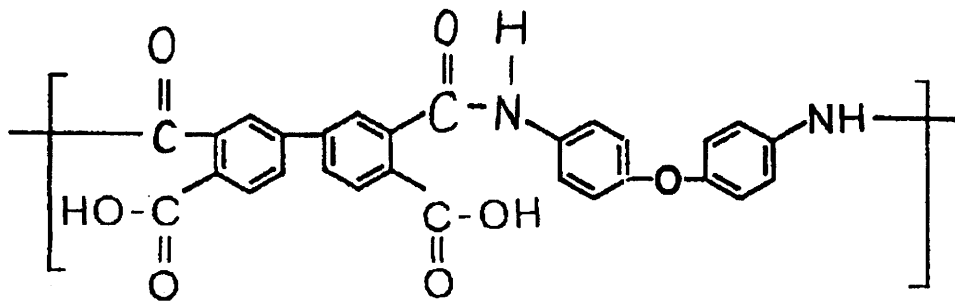
40

50

は、10%である。

【0097】

【化14】

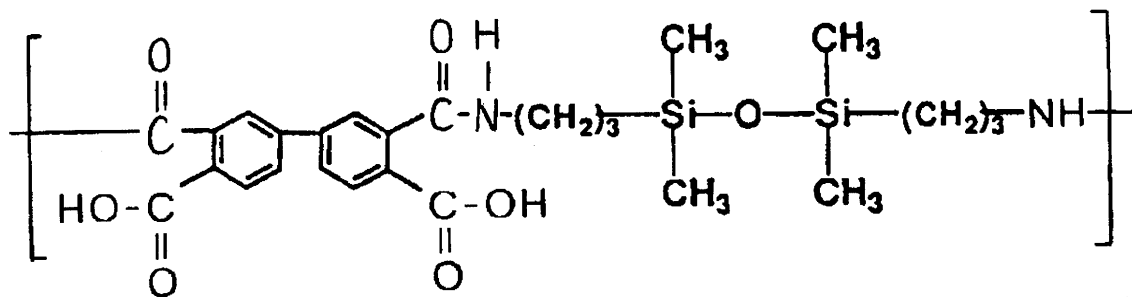


…(化14)

10

【0098】

【化15】



…(化15)

20

【0099】

次に、実施例1と同様のウェハを用意し、このウェハ表面に、日立化成工業(株)製のPIQカップラーをスピン塗布し、ホットプレート加熱装置を用いて、空気中で、260で4分間加熱した後、さらに、上記のポリイミド前駆体組成物溶液をスピン塗布し、ホットプレート加熱装置により窒素雰囲気中140で1分間加熱した。これにより、ポリイミド前駆体組成物膜が得られた。

30

【0100】

この組成物膜に、実施例1と同様にして開口部を設けた後、230で4分間、260で8分間加熱してポリイミド前駆体をイミド化し、ボンディングパッド部に開口のあるポリイミド表面保護膜を素子表面に形成した。得られたポリイミド膜の膜厚は2.3μmであった。また、前述のようにしてポリイミド膜のヤング率およびガラス転移温度を測定したところ、それぞれ、約3000MPaおよび約255であった。

【0101】

ここで、強誘電体膜の残留分極率を測定したところ、PIQカップラー処理以前の初期の強誘電体膜の残留分極率と比較して、その値は約2%低下しているだけであった。

40

【0102】

次に、実施例1と同様にして樹脂封止型半導体装置の完成品とした後、得られた完成品に対してハンダリフロー耐性の評価試験を行ったところ、ポリイミド表面保護膜と封止エポキシ樹脂の界面では剥離やクラックの発生がなく、信頼性の高い半導体装置を得ることができた。

【0103】

<実施例4>

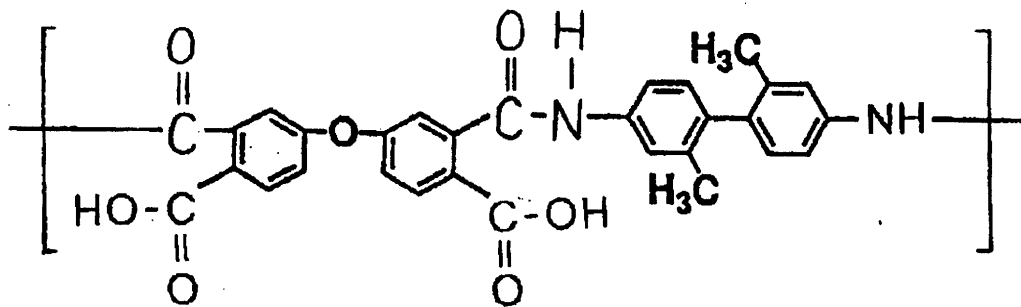
窒素気流気下で、3,3'-ジメチルベンジジン103.0g(0.5モル)をN-メチル-2-ピロリドン1474.5gに溶解し、4,4'-オキシフタル酸二無水物155.0g(0.5モル)を加えた。加え終わってから更に約15で約5時間、窒素雰囲気

50

下で攪拌反応させて、粘度約30ポアズのポリイミド前駆体組成物溶液を得た。得られたポリイミド前駆体組成物溶液は、ポリイミド前駆体として、下記一般式(化16)で表される繰返し単位からなるポリアミド酸を含む。

【0104】

【化16】



…(化16)

10

【0105】

つぎに、実施例1と同様のウェハを用意し、このウェハ表面に、日立化成工業(株)製のPIQカップラーをスピン塗布し、ホットプレート加熱装置を用いて、空気中で、240で4分間加熱した後、さらに、上記のポリイミド前駆体組成物溶液をスピン塗布し、ホットプレート加熱装置により窒素雰囲気中140で1分間加熱した。これにより、ポリイミド前駆体組成物膜が得られた。

20

【0106】

この組成物膜に、実施例1と同様にして開口部を設けた後、230で4分間、240で10分間加熱してポリイミド前駆体をイミド化し、ボンディングパッド部に開口のあるポリイミド表面保護膜を素子表面に形成した。得られたポリイミド膜の膜厚は2.3μmであった。また、前述のようにしてポリイミド膜のヤング率およびガラス転移温度を測定したところ、それぞれ、約4000MPaおよび約250であった。

【0107】

ここで、強誘電体膜の残留分極率を測定したところ、PIQカップラー処理以前の初期の強誘電体膜の残留分極率と比較して、その値の低下は約1%以内であった。

30

【0108】

次に、実施例1と同様にして樹脂封止型半導体装置の完成品とした後、得られた完成品に対してハンダリフロー耐性の評価試験を行ったところ、ポリイミド表面保護膜と封止エポキシ樹脂の界面では剥離やクラックの発生がなく、信頼性の高い半導体装置を得ることができた。

【0109】

<実施例5>

実施例1で合成したポリイミド前駆体組成物溶液に、ポリイミド前駆体ポリマ100重量部に対して、メタクリル酸3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル20.0重量部と、2,6-ジ(p-アジドベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン5.0重量部とを加えて溶解し、感光性組成物溶液を得た。

40

【0110】

つぎに、実施例1と同様のウェハを用意し、このウェハ表面に、日立化成工業(株)製のPIQカップラーをスピン塗布し、ホットプレート加熱装置を用いて、空気中で、250で4分間加熱した後、さらに、上記の感光性組成物溶液をスピン塗布し、ホットプレート加熱装置により窒素雰囲気中で、85で1分間、続いて95で1分間加熱した。これにより、ポリイミド前駆体組成物膜が得られた。

【0111】

この組成物膜を、フォトマスクを介して露光させ、N-メチル-2-ピロリドン4容と

50

エタノール1容とからなる混液で現像した後、エタノールでリンスして、ボンディングパッド部に開口部を形成した。つぎに、ホットプレート加熱装置により、130 で4分間、170 で4分間、220 で4分間、250 で8分間、順次加熱してポリイミド前駆体を硬化させ、ボンディングパッド部に開口部のあるポリイミド膜とした。得られたポリイミド膜の膜厚は2.3 μmであった。また、ポリイミド膜のヤング率およびガラス転移温度を測定したところ、それぞれ、約3300 MPaおよび約300 であった。

【0112】

ここで、強誘電体膜の残留分極率を測定したところ、PIQカップラー処理以前の初期の強誘電体膜の残留分極率と比較して、その値の低下は約1%以内であった。

【0113】

次に、実施例1と同様にして樹脂封止型半導体装置の完成品とした後、得られた完成品に対してハンダリフロー耐性の評価試験を行ったところ、ポリイミド表面保護膜と封止エポキシ樹脂の界面では剥離やクラックの発生がなく、信頼性の高い半導体装置を得ることができた。

【0114】

<実施例6>

実施例2で合成したポリイミド前駆体組成物溶液に、ポリイミド前駆体ポリマ100重量部に対して、メタクリル酸3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル20.0重量部と、ミヒラケトン3.0重量部と、ビス-4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン3.0重量部と加えて溶解し、感光性組成物溶液を得た。

【0115】

つぎに、実施例1と同様のウェハを用意し、このウェハ表面に、日立化成工業(株)製のPIQカップラーをスピン塗布し、ホットプレート加熱装置を用いて、空気中で、270 で4分間加熱した後、さらに、上記の感光性組成物溶液をスピン塗布し、ホットプレート加熱装置により窒素雰囲気中で、85 で1分間、続いて95 で1分間加熱した。これにより、ポリイミド前駆体組成物膜が得られた。

【0116】

この組成物膜に実施例5と同様にして開口部を形成した後、ホットプレート加熱装置により、130 で4分間、170 で4分間、220 で4分間、270 で8分間、順次加熱してポリイミド前駆体を硬化させ、ボンディングパッド部に開口部のあるポリイミド膜とした。得られたポリイミド膜の膜厚は2.3 μmであった。また、ポリイミド膜のヤング率およびガラス転移温度を測定したところ、それぞれ、約3300 MPaおよび約300 であった。

【0117】

ここで、強誘電体膜の残留分極率を測定したところ、PIQカップラー処理以前の初期の強誘電体膜の残留分極率と比較して、その値の低下は約1%以内であった。

【0118】

次に、実施例1と同様にして樹脂封止型半導体装置の完成品とした後、得られた完成品に対してハンダリフロー耐性の評価試験を行ったところ、ポリイミド表面保護膜と封止エポキシ樹脂の界面では剥離やクラックの発生がなく、信頼性の高い半導体装置を得ることができた。

【0119】

<実施例7>

実施例3で合成したポリイミド前駆体組成物溶液に、ポリイミド前駆体ポリマ100重量部に対して、メタクリル酸3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル20.0重量部と、2,6-ジ(p-アジドベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン5.0重量部とを加えて溶解し、感光性組成物溶液を得た。

【0120】

つぎに、実施例1と同様のウェハを用意し、このウェハ表面に、日立化成工業(株)製のPIQカップラーをスピン塗布し、ホットプレート加熱装置を用いて、空気中で、26

10

20

30

40

50

0 で4分間加熱した後、さらに、上記の感光性組成物溶液をスピン塗布し、ホットプレート加熱装置により窒素雰囲気中で、85 で1分間、続いて95 で1分間加熱した。これにより、ポリイミド前駆体組成物膜が得られた。

【0121】

この組成物膜に実施例5と同様にして開口部を形成した後、ホットプレート加熱装置により、130 で4分間、170 で4分間、220 で4分間、260 で8分間、順次加熱してポリイミド前駆体を硬化させ、ボンディングパッド部に開口部のあるポリイミド膜とした。得られたポリイミド膜の膜厚は2.3 μmであった。また、ポリイミド膜のヤング率およびガラス転移温度を測定したところ、それぞれ、約3000 MPaおよび約260 であった。

10

【0122】

ここで、強誘電体膜の残留分極率を測定したところ、PIQカップラー処理以前の初期の強誘電体膜の残留分極率と比較して、その値の低下は約2%以内であった。

【0123】

次に、実施例1と同様にして樹脂封止型半導体装置の完成品とした後、得られた完成品に対してハンダリフロー耐性の評価試験を行ったところ、ポリイミド表面保護膜と封止エポキシ樹脂の界面では剥離やクラックの発生がなく、信頼性の高い半導体装置を得ることができた。

【0124】

<実施例8>

実施例4で合成したポリイミド前駆体組成物溶液に、ポリイミド前駆体ポリマ100重量部に対して、メタクリル酸3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル20.0重量部と、ミヒラケトン3.0重量部と、ビス-4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン3.0重量部とを加えて溶解し、感光性組成物溶液を得た。

20

【0125】

つぎに、実施例1と同様のウェハを用意し、実施例5と同様にしてウェハ表面を「PIQカップラー」により処理した後、さらに、実施例5と同様にして、上記の感光性組成物溶液を塗布、加熱してポリイミド前駆体組成物膜を形成した。

【0126】

この組成物膜を、実施例5と同様に開口処理した後、実施例5と同様にして加熱硬化させてポリイミド膜とした。得られたポリイミド膜の膜厚は2.3 μmであった。また、ポリイミド膜のヤング率およびガラス転移温度を測定したところ、それぞれ、約4000 MPaおよび約250 であった。

30

【0127】

ここで、強誘電体膜の残留分極率を測定したところ、PIQカップラー処理以前の初期の強誘電体膜の残留分極率と比較して、その値の低下は約1%以内であった。

【0128】

次に、実施例1と同様にして樹脂封止型半導体装置の完成品とした後、得られた完成品に対してハンダリフロー耐性の評価試験を行ったところ、ポリイミド表面保護膜と封止エポキシ樹脂の界面では剥離やクラックの発生がなく、信頼性の高い半導体装置を得ることができた。

40

【0129】

<実施例9>

実施例1と同様のウェハを用意し、このウェハ表面に、日立化成工業(株)製のPIQカップラーをスピン塗布し、ホットプレート加熱装置を用いて、空气中230 で4分間加熱した後、さらに、実施例4で合成したポリイミド前駆体組成物溶液をスピン塗布し、ホットプレート加熱装置により窒素雰囲気中140 で1分間加熱した。これにより、ポリイミド前駆体組成物膜が得られた。

【0130】

この組成物膜に実施例4と同様にして開口部を形成した後、ホットプレート加熱装置に

50

より、200 で4分間、ついで230 で10分間加熱してポリイミド前駆体を硬化させ、ボンディングパッド部に開口のあるポリイミド表面保護膜とした。得られたポリイミド膜の膜厚は2.3 μmであった。また、前述のようにしてポリイミド膜のヤング率およびガラス転移温度を測定したところ、それぞれ、約4000 MPaおよび約250 であった。

【0131】

ここで、強誘電体膜の残留分極率を測定したところ、実施例4と同様に、熱処理による劣化は約1%以内であった。また、実施例1と同様にして樹脂封止型半導体装置の完成品とした後、得られた完成品のハンダリフロー耐性は、実施例4と同様に良好であった。

【0132】

<実施例10>

実施例4で合成したポリイミド前駆体溶液に、ポリイミド前駆体ポリマ100重量部に対して、メタクリル酸3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル20.0重量部と、ミヒラケトン6.0重量部を加えて溶解し、感光性組成物溶液を得た。

【0133】

つぎに、実施例1と同様のウェハを用意し、実施例9と同様にしてウェハ表面を「PIQカップラー」により処理した後、さらに、上記の感光性組成物溶液をスピン塗布し、ホットプレート加熱装置により窒素雰囲気中で、85 で1分間、続いて95 で1分間加熱してポリイミド前駆体組成物膜を形成した。

【0134】

この組成物膜に実施例5と同様にして開口部を形成した後、ホットプレート加熱装置により、130 で4分間、170 で4分間、200 で4分間、230 で10分間、順次加熱してポリイミド前駆体を硬化させ、ボンディングパッド部に開口部のあるポリイミド膜とした。得られたポリイミド膜の膜厚は2.3 μmであった。また、ポリイミド膜のヤング率およびガラス転移温度を測定したところ、それぞれ、約4000 MPaおよび約250 であった。

【0135】

ここで、強誘電体膜の残留分極率を測定したところ、実施例4と同様に、熱処理による劣化は約1%以内であった。また、実施例1と同様にして樹脂封止型半導体装置の完成品とした後、得られた完成品のハンダリフロー耐性は、実施例4と同様に良好であった。

【0136】

<実施例11>

窒素気流下で、3,3'-ジメチルベンジジン95.4g(0.45モル)と、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン9.6g(0.05モル)とを、N-メチル-2-ピロリドン1040gに溶解させ、アミン溶液を調製した。次に、この溶液を約15 に保持しながら、攪拌しつつ、4,4'-オキシフタル酸二無水物155.0g(0.5モル)を加えた後、さらに約15 で約8時間窒素雰囲気中で攪拌し、粘度約30ポアズのポリイミド前駆体溶液を得た。

【0137】

得られたポリイミド前駆体溶液は、ポリイミド前駆体として、上記一般式(化16)で表される第1の繰返し単位と、下記一般式(化19)で表される第1の繰返し単位とからなるポリアミド酸共重合体を含む。ただし、ポリアミド酸一分子中の第2の繰返し単位数は、全体の約10%であった。得られたポリイミド前駆体溶液を用い、実施例5と同様にして感光性組成物溶液を調製した。

【0138】

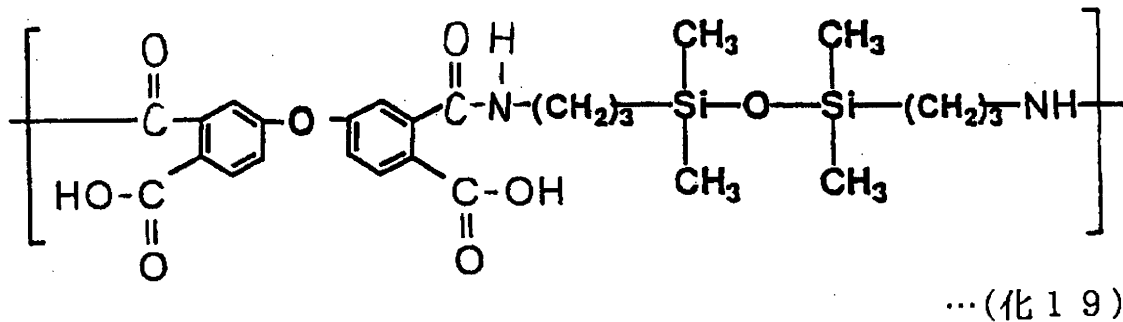
10

20

30

40

【化 1 9】



10

【0 1 3 9】

つぎに、実施例 1 と同様のウェハを用意し、このウェハ表面に得られた感光性組成物溶液をスピン塗布し、ホットプレート加熱装置を用い、窒素雰囲気中で、85℃で1分間、続いて95℃で1分間加熱した後、フォトマスクを介して露光させ、N-メチル-2-ピロリドン4容およびエタノール1容からなる混液で現像し、エタノールでリンスして、ボンディングパッド部を露出させる開口部を形成した。続いて、ホットプレート装置を用い、窒素雰囲気中で、130℃で3分間、170℃で3分間、220℃で3分間、300℃で6分間、順次加熱し、ポリイミドを硬化させた。得られたポリイミド膜の膜厚は2.3μmであった。また、このポリイミドのヤング率は約4000MPa、ガラス転移温度は260℃であった。

20

【0 1 4 0】

ここで、強誘電体膜の残留分極率を測定したところ、ポリイミド前駆体溶液塗布以前の初期の強誘電体膜の残留分極率と比較して、その値の低下は1%以内であった。

【0 1 4 1】

つぎに、実施例 1 と同様にして樹脂封止型半導体装置の完成品とした後、実施例 1 と同様にしてハンダリフロー耐性の評価試験を行ったところ、実施例 1 と同様に信頼性の高いものであった。

【0 1 4 2】

< 実施例 1 2 >

本実施例では、開口部形成後の加熱を、130℃で3分間、170℃で3分間、220℃で3分間、350℃で2分間とした他は、実施例 1 1 と同様にして、樹脂封止型半導体装置を作成したところ、得られたポリイミド膜のポリイミドのヤング率およびガラス転移温度は、実施例 1 1 と同様であった。

30

【0 1 4 3】

ここで、強誘電体膜の残留分極率を測定したところ、ポリイミド前駆体溶液塗布以前の初期の強誘電体膜の残留分極率と比較して、その値の低下は5%以内であった。

【0 1 4 4】

次に、実施例 1 と同様にして樹脂封止型半導体装置の完成品とした後、実施例 1 と同様にしてハンダリフロー耐性の評価試験を行ったところ、実施例 1 と同様に信頼性の高いものであった。

40

【図面の簡単な説明】

【0 1 4 5】

【図 1】LOC (Lead on Chip) 型の樹脂封止型半導体装置の断面図である。

【図 2】樹脂封止型半導体装置の製造工程例を示す説明図である。

【図 3】実施例 1 において作製した樹脂封止型半導体装置の断面図である。

【図 4】強誘電体膜を有する半導体素子の構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

【0 1 4 6】

1 ... 半導体素子、

2 ... 表面保護膜、

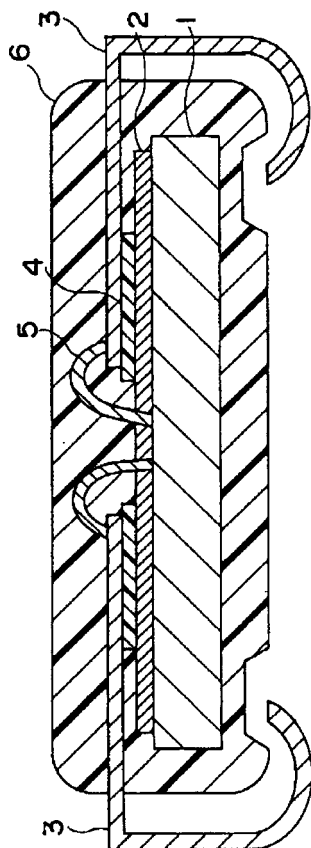
50

- 3 ... 外部端子（リードフレーム）
- 5 ... 金属線
- 7 ... ボンディングパッド部、
- 9 ... 素子領域と配線層とを作り込んだシリコンウェハ
- 40 ... 強誘電体メモリ素子、
- 42 ... CMOSトランジスタ層、
- 422 ... ソース、
- 424 ... 酸化膜、
- 426 ... 絶縁層、
- 431 ... 下部電極層、
- 433 ... 上部電極層、
- 435 ... 絶縁層。

- 4 ... 接着部材、
- 6 ... 封止部材、
- 8 ... スクライブ領域、
- 41 ... シリコン基板、
- 421 ... pまたはnウェル、
- 423 ... ドレイン、
- 425 ... ゲート、
- 43 ... キャパシタ、
- 432 ... 強誘電体薄膜、
- 434 ... 金属配線層、

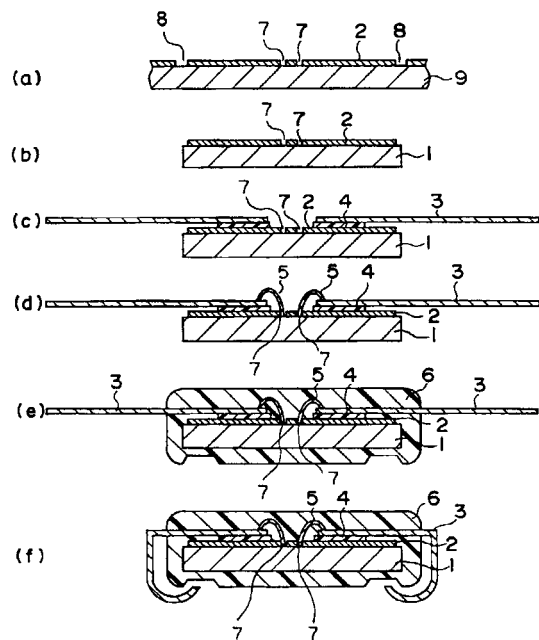
【図1】

図1



【図2】

図2



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F058 AA08 AC02 AF04 AG01 AH03
5F083 AD00 FR02 GA21 JA14 JA15 JA17 JA36 JA58 PR23 ZA25
ZA29