

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/046334 A1

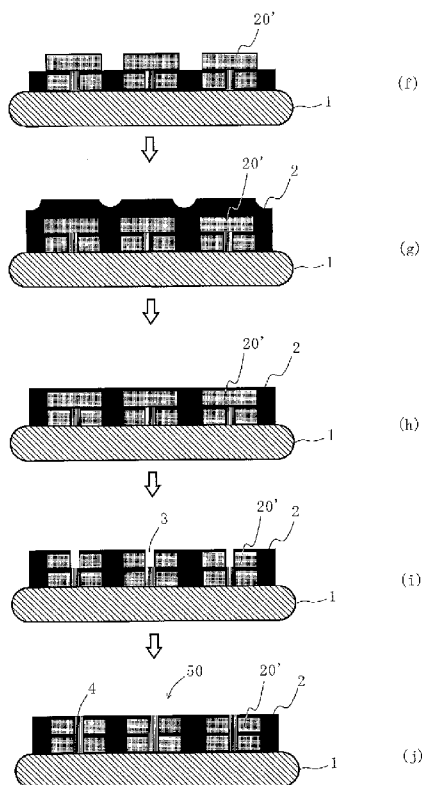
- (51) 国際特許分類:
H01L 23/28 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
C08G 59/20 (2006.01) H01L 25/065 (2006.01)
C08G 59/68 (2006.01) H01L 25/07 (2006.01)
C08L 63/02 (2006.01) H01L 25/18 (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075433
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-201591 2013 年 9 月 27 日(27.09.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 田中洋己(TANAKA, Hiroki); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 中口勝博(NAKAGUCHI, Katsuhiko); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: FILLER FOR THREE-DIMENSIONAL MOUNTING OF SEMICONDUCTOR ELEMENT

(54) 発明の名称: 半導体素子三次元実装用充填材

[図2]



(57) Abstract: Provided is a filler useful for manufacturing a three-dimensional semiconductor integrated element device made to be thin and low profile during a COW process, and a curable composition forming the filler. This filler for three-dimensional mounting of a semiconductor element fills gaps between semiconductor elements adjacent to each other in the horizontal direction when a three-dimensional semiconductor integrated element device is manufactured by stacking and integrating a plurality of semiconductor elements, wherein the filler is characterized in being a member polished and/or ground flat from the front surface of the semiconductor elements once the filler has filled the gaps between the semiconductor elements.

(57) 要約: COWプロセスにおいて厚みの薄い低背化された三次元半導体集積素子装置を製造する上で有用な充填材、及び前記充填材を形成する硬化性組成物を提供する。本発明の半導体素子三次元実装用充填材は、複数の半導体素子を積層し集積して三次元半導体集積素子装置を製造する際に、横方向に隣接する半導体素子間の隙間を埋める充填材であって、該充填材は、半導体素子間の隙間を埋めた状態で半導体素子の表面側から研磨及び／又は研削され、平坦化される部材であることを特徴とする。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：半導体素子三次元実装用充填材

技術分野

[0001] 本発明は、複数の半導体素子を積層し貼り合わせて集積することにより三次元半導体集積素子装置を製造する方法において用いる半導体素子三次元実装用充填材と、該半導体素子三次元実装用充填材の原料として有用な硬化性組成物に関する。本願は、2013年9月27日に日本に出願した、特願2013-201591号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、半導体装置の高集積化に対応するため、半導体素子の集積方法は平面集積から立体集積へと移行し、三次元積層構造を有する半導体集積回路装置が注目されている。三次元半導体集積回路装置を製造する方法としては、第1の半導体ウェハ上に、第2の半導体ウェハをダイシングして得られたチップを積層していく方法（COWプロセス；チップオンウェハプロセス）が知られている（特許文1等）。チップに貫通孔（TSV）を作製するCOWプロセスの場合は、フォトレジストを用いてエッチング処理を行うことにより作製する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-19429号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、第2の半導体ウェハから切り出したチップを第1の半導体ウェハ上に積層すると、横方向に隣接するチップ間に隙間が生じる。この隙間があると、第1半導体ウェハとチップからなる積層体全面にフォトレジストを均一な厚さで塗布することが困難となるため、横方向に隣接するチップ間に生じた隙間を埋める必要がある。しかし、樹脂の塗布等により隙間を埋めただ

けでは凹凸が残る。またチップ面上に樹脂が残ると厚みの増大につながる。そこで横方向に隣接するチップ間の隙間を埋める際に塗布することにより容易に溝部を生めることができ、硬化に伴う割れや気泡が発生せず、さらに平坦化若しくは薄化处理を施しても割れや剥がれの発生しない加工性に優れた充填材が求められている。

[0005] 従って、本発明の目的は、COWプロセスにおいて厚みの薄い低背化された三次元半導体集積素子装置を製造する上で有用な充填材、及び前記充填材を形成する硬化性組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は上記目的を達成するため鋭意検討した結果、COWプロセスにより三次元半導体集積素子装置（三次元半導体集積回路装置等）を製造する方法において、横方向に隣接するチップ間の隙間を充填材で埋め、その状態でチップ表面側から前記充填材を研磨又は研削すると、チップ表面側が容易に平坦化できることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0007] すなわち、本発明は、複数の半導体素子を積層し集積して三次元半導体集積素子装置を製造する際に、横方向に隣接する半導体素子間の隙間を埋める充填材であって、該充填材は、半導体素子間の隙間を埋めた状態で半導体素子の表面側から研磨及び／又は研削され、平坦化される部材であることを特徴とする半導体素子三次元実装用充填材を提供する。

[0008] 本発明は、また、前記充填材が、ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物とカチオン重合開始剤とを少なくとも含有する硬化性組成物の硬化物である前記半導体素子三次元実装用充填材を提供する。

[0009] 本発明は、また、前記半導体素子三次元実装用充填材の形成に用いる硬化性組成物であって、ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物とカチオン重合開始剤とを少なくとも含有し、25℃において液状である半導体素子三次元実装用硬化性組成物を提供する。

[0010] 本発明は、さらに、脂環式エポキシ化合物を含有する前記半導体素子三次

元実装用硬化性組成物を提供する。

[0011] 本発明は、さらに、平均粒子径 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の無機及び／又は有機フィラーを含有する前記半導体素子三次元実装用硬化性組成物を提供する。

[0012] 本発明は、さらに、シランカップリング剤を含有する前記半導体素子三次元実装用硬化性組成物を提供する。

[0013] すなわち、本発明は以下に関する。

[1] 複数の半導体素子を積層し集積して三次元半導体集積素子装置を製造する際に、横方向に隣接する半導体素子間の隙間を埋める充填材であって、該充填材は、半導体素子間の隙間を埋めた状態で半導体素子の表面側から研磨及び／又は研削され、平坦化される部材であることを特徴とする半導体素子三次元実装用充填材。

[2] 前記充填材が、ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物とカチオン重合開始剤とを少なくとも含有する硬化性組成物の硬化物である [1] 記載の半導体素子三次元実装用充填材。

[3] 前記硬化性組成物の硬化物のガラス転移温度が 30°C 以上である [2] 記載の半導体素子三次元実装用充填材。

[4] 前記硬化性組成物の硬化物の熱膨張係数 (ppm/K) が 150 以下である [2] 又は [3] 記載の半導体素子三次元実装用充填材。

[5] [1] ～ [4] の何れか 1 つに記載の半導体素子三次元実装用充填材の形成に用いる硬化性組成物であって、ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物を含む硬化性化合物とカチオン重合開始剤とを少なくとも含有し、 25°C において液状である半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

[6] ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物が、式 (1) ～ (3) で表される化合物から選択される少なくとも 1 種である [5] に記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

[7] ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物のエポキシ当量が $155 \sim 800 \text{g}/\text{eq}$ である [5] 又は [6] に記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

〔 8 〕 さらに、脂環式エポキシ化合物を含有する〔 5 〕～〔 7 〕の何れか 1 つに記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

〔 9 〕 脂環式エポキシ化合物が、式（ 4 ）で表される化合物である〔 8 〕に記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

〔 1 0 〕 脂環式エポキシ化合物が、式（ 4-1 ）～（ 4-6 ）で表される化合物から選択される少なくとも 1 種である〔 8 〕に記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

〔 1 1 〕 硬化性組成物全量（ 1 0 0 重量％）中に硬化性化合物を 3 0 ～ 9 9 . 9 9 重量％含有する〔 5 〕～〔 1 0 〕の何れか 1 つに記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

〔 1 2 〕 硬化性組成物に含まれる全硬化性化合物に占めるビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物の割合が 3 0 重量％以上である〔 5 〕～〔 1 1 〕の何れか 1 つに記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

〔 1 3 〕 硬化性組成物に含まれる全硬化性化合物に占めるビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物と脂環式エポキシ化合物の総量の割合が 5 0 重量％以上である〔 5 〕～〔 1 2 〕の何れか 1 つに記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

〔 1 4 〕 硬化性組成物に含まれるビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物と脂環式エポキシ化合物の含有量の比（前者：後者（重量部））が 5 5 : 4 5 ～ 9 9 : 1 である〔 8 〕～〔 1 3 〕の何れか 1 つに記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

〔 1 5 〕 硬化性組成物に含まれる硬化性化合物（好ましくはカチオン硬化性化合物、特に好ましくはエポキシ化合物） 1 0 0 重量部に対して、カチオン重合開始剤を 0 . 0 1 ～ 1 5 重量部含有する〔 5 〕～〔 1 4 〕の何れか 1 つに記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

〔 1 6 〕 さらに、平均粒子径 0 . 0 5 ～ 1 μ m の無機及び／又は有機フィラーを含有する〔 5 〕～〔 1 5 〕の何れか 1 つに記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

〔１７〕 無機及び／又は有機フィラーを硬化性化合物（好ましくはカチオン硬化性化合物、特に好ましくはエポキシ化合物）１００重量部に対して、０．１～７０重量部含有する〔１６〕に記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

〔１８〕 さらに、シランカップリング剤を含有する〔５〕～〔１７〕の何れか１つに記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

〔１９〕 シランカップリング剤を硬化性化合物（好ましくはカチオン硬化性化合物、特に好ましくはエポキシ化合物）１００重量部に対して、０．１～１０重量部含有する〔１８〕に記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

〔２０〕 エポキシ化合物、カチオン重合開始剤、無機フィラー、有機フィラー、及びシランカップリング剤の含有量の和が、硬化性組成物全量の８０重量％以上である〔１８〕又は〔１９〕に記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

〔２１〕 硬化性組成物の粘度（２５℃における）が１０～１０００００ｍＰａ・ｓである〔５〕～〔２０〕の何れか１つに記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

〔２２〕 〔５〕～〔２１〕の何れか１つに記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物の硬化物によって半導体素子間を充填し、半導体素子間を充填した状態で半導体素子の表面側から研磨及び／又は研削して平坦化する工程を含む三次元半導体集積素子装置の製造方法。

〔２３〕 〔２２〕に記載の三次元半導体集積素子装置の製造方法により得られる三次元半導体集積素子装置。

発明の効果

〔００１４〕 本発明によれば、横方向に隣接する薄化された半導体素子間の隙間を充填材で埋めた状態で半導体素子の表面側から充填材を研磨することで、チップ表面側が平坦化され、厚みの薄い低背化された三次元半導体集積素子装置を歩留まりよく製造することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の半導体素子三次元実装用充填材を用いた三次元半導体集積素子装置の製造方法の一例を示す概略工程図である。

[図2]本発明の半導体素子三次元実装用充填材を用いた三次元半導体集積素子装置の製造方法の一例を示す概略工程図（図1の続き）である。

発明を実施するための形態

[0016] [半導体素子三次元実装用充填材]

本発明の半導体素子三次元実装用充填材（以下、単に「充填材」と称する場合がある）は、複数の半導体素子を積層し集積して三次元半導体集積素子装置を製造するに際し、横方向に隣接する半導体素子間の隙間を埋める充填材（隙間埋め材）である。この充填材は、半導体素子間の隙間を埋めた状態で半導体素子の表面側から研磨又は研削され、平坦化される。

[0017] 図1及び図2は、本発明の半導体素子三次元実装用充填材を用いた三次元半導体集積素子装置（三次元半導体集積回路装置）の製造方法の一例を示す概略工程図である。このプロセスでは、以下のようにして三次元半導体集積素子装置を製造する。

[0018] （a）回路形成領域を含むシリコンウェハ1上に半導体素子20を積層した第1のベースウェハ30を準備する。

（b）隣接する半導体素子20間の隙間を、本発明の半導体素子三次元実装用充填材2で埋めた状態にする（前記隙間に後述する半導体素子三次元実装用硬化性組成物を流し込んで硬化させる）

（c）前記充填材2の表面を研磨及び／又は研削して、平坦化・薄化する。

（d）～（e）半導体素子20内部または半導体素子三次元実装用充填材2に貫通孔3を作製し、そこに貫通電極4を形成して半導体ウェハ40を作製する。

[0019] （f）～（j）そして、このようにして得られた2層の配線層を有する半導体ウェハ40の表面に半導体素子20'を積層し、上記の工程を繰り返すこ

とで、3層の配線層を有する半導体ウェハ50が得られる。

[0020] このような操作を所望の回数繰り返し、所望の位置でダイシングすることにより、三次元半導体集積素子装置（三次元半導体集積回路装置）が得られる。

[0021] 前記工程（c）において研磨及び／又は研削することにより、充填材2の厚みを例えば10～30 μ mとすることが好ましい。

[0022] 上記のように、横方向に隣接する素子間の隙間を充填材で埋めた状態で素子の表面側から充填材を研磨又は研削するので、素子表面側が平坦化される。従って、素子そのものが薄化された、低背化された三次元半導体集積素子装置（三次元半導体集積回路装置）を効率よく製造できる。また、その際、割れや気泡が発生しない。

[0023] 半導体素子20は、半導体を用いた素子であり、例えばMEMSやイメージセンサであってもよい。また積層する半導体素子20'は半導体素子20と同じ大きさであってもよいし、サイズ（縦、横、高さ）が異なってもよい。

[0024] 回路形成領域を含むシリコンウェハ1は、MEMSであってもよいしイメージセンサであってもよい。

[0025] 前記充填材2としては、ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物とカチオン重合開始剤とを少なくとも含有する硬化性組成物の硬化物が好ましい。

[0026] [半導体素子三次元実装用硬化性組成物]

本発明の半導体素子三次元実装用硬化性組成物（以下、「本発明の硬化性組成物」と称する場合がある）は、ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物とカチオン重合開始剤とを少なくとも含有し、25℃において液状である。本発明の硬化性組成物は、前記半導体素子三次元実装用充填材の形成に用いることができる。すなわち、本発明の硬化性組成物を横方向に隣接する素子間の隙間に注入し、硬化させることにより前記充填材が形成される。

[0027] （硬化性化合物）

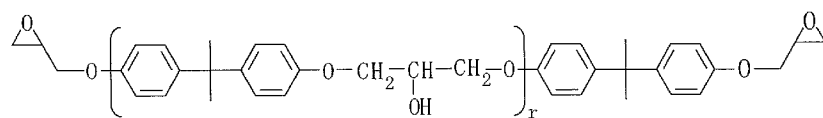
本発明の硬化性組成物は硬化性化合物（特に、カチオン硬化性化合物）と

してビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物を少なくとも含有する。硬化性化合物としてビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物を用いると、硬化時にクラックが入らず、また、硬化後研磨してもクラックや欠けが生じず、研磨盤の目詰まりも起こさない。なお、従来の素子積層用接着剤を上記の隙間埋め剤に転用した場合には、硬化時や硬化後に研磨する際にクラックや欠けが生じたり、研磨盤の目詰まりを起こす。また、硬化性化合物として脂環式エポキシ化合物のみを用いた場合には、硬化物が硬すぎたり、硬化収縮が生じたりして、硬化物にクラックが生じやすい。

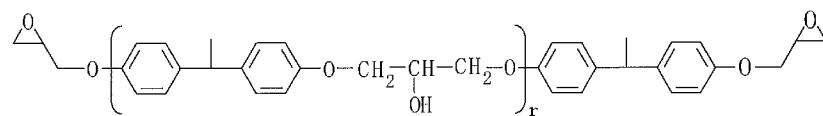
[0028] 前記ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA骨格を有するエポキシ化合物（＝ビスフェノールA型エポキシ樹脂）、ビスフェノールF骨格を有するエポキシ化合物（＝ビスフェノールF型エポキシ樹脂）、ビスフェノールAD骨格を有するエポキシ化合物（＝ビスフェノールAD型エポキシ樹脂）、ビスフェノールS骨格を有するエポキシ化合物（＝ビスフェノールS型エポキシ樹脂）等が挙げられる。これらのエポキシ化合物は、分子内に、ビスフェノール及びエピクロロヒドリンに由来する構成単位以外の構成単位を有していてもよい。

[0029] ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物の代表的な例として、下記式（１）、（２）、（３）で表される化合物が挙げられる。

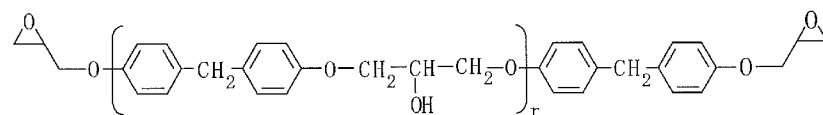
[0030] [化1]



(1)



(2)



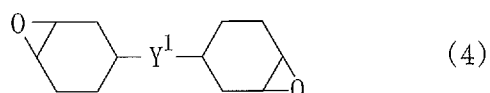
(3)

- [0031] 上記式中、 r は0～8の数を示す。 r としては、なかでも0、0.1～3の範囲が好ましく、特に1～2の範囲が好ましい。
- [0032] 前記ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物のエポキシ当量は、例えば155～800 g/eq、好ましくは155～500 g/eq、特に好ましくは160～200 g/eq、最も好ましくは160～190 g/eqである。前記ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物は、室温（25℃）で液状を呈する化合物が好ましいが、固体であっても、ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物を溶解する他の液状（25℃において）の化合物（例えば、他のエポキシ化合物等）と併用することにより、硬化性化合物全体として液状（25℃）となればよい。
- [0033] 前記本発明の硬化性組成物はビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物以外のエポキシ化合物を含んでいてもよい。そのようなエポキシ化合物としては、脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基（＝脂環エポキシ基）を分子内に有するエポキシ化合物（＝脂環式エポキシ化合物）；脂環にエポキシ基が直接単結合で結合しているエポキシ化合物；脂環とグリシジルエーテル基を有するグリシジルエーテル型エポキシ化合物；その他のエポキシ化合物が挙げられる。
- [0034] 前記脂環としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロドデカン環等の単環の脂環（3～15員、好ましくは5～6員程度のシクロアルカン環等）；デカリン環（パーヒドロナフタレン環）、パーヒドロインデン環（ビスシクロ[4.3.0]ノナン環）、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロフェナントレン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環（ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン環）、イソボルナン環、アダマンタン環、ビスシクロ[3.3.0]オクタン環、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン環、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]ウンデカン環等の多環（2～4環程度）の脂環（橋かけ炭素環）等が挙げられる。また、脂環エポキシ基としては、例えば、エポキシシクロペンチル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、3,4

ーエポキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン 8- (又は 9) イル基 (エポキシ化ジシクロペンタジエニル基) 等が挙げられる。前記脂環には、アルキル基 (例えば、メチル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基) 等の置換基が結合していてもよい。

[0035] 前記脂環式エポキシ化合物として、下記式 (4) で表される化合物 (2 つの脂環エポキシ基が単結合で又は連結基を介して結合している化合物) が挙げられる。

[0036] [化2]

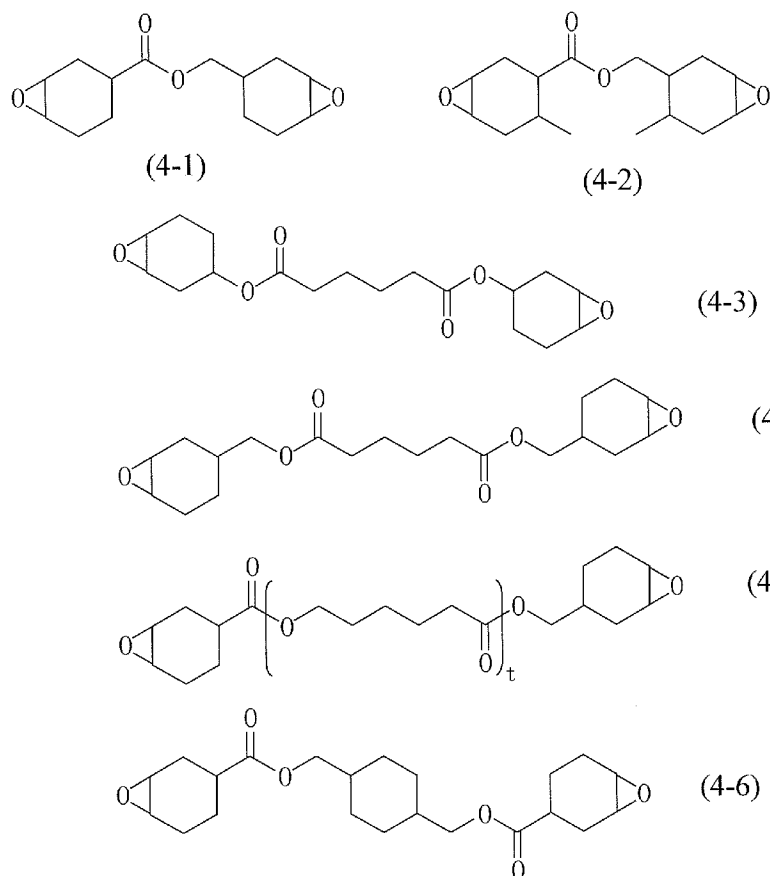


[0037] 上記式中、Y¹は単結合又は連結基を示す。連結基としては、例えば、2 価の炭化水素基、カルボニル基 (—C O—)、エーテル結合 (—O—)、エステル結合 (—C O O—)、アミド結合 (—C O N H—)、カーボネート結合 (—O C O O—)、及びこれらが複数個結合した基等が挙げられる。2 価の炭化水素基としては、メチレン、エチリデン、イソプロピリデン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基 (特に、C₁₋₆アルキレン基) ; 1, 2-シクロペンチレン、1, 3-シクロペンチレン、シクロペンチリデン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 3-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレン、シクロヘキシリデン基等の 2 価の脂環式炭化水素基 (特に、2 価のシクロアルキレン基) ; 及びこれらが複数個結合した基等が例示される。

[0038] 式 (4) で表される化合物に含まれる代表的な化合物としては、(3, 4, 3', 4'-ジエポキシ) ビシクロヘキシル、ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) エーテル、1, 2-エポキシ-1, 2-ビス (3, 4-エポキシシクロヘキサン-1-イル) エタン、2, 2-ビス (3, 4-エポキシシクロヘキサン-1-イル) プロパン、1, 2-ビス (3, 4-エポキシシクロヘキサン-1-イル) エタン等や、下記式 (4-1) ~ (4-6) で表

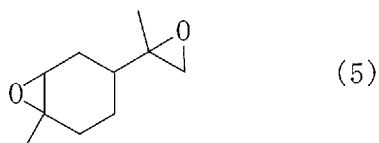
される化合物等を挙げることができる。なお、下記式中、 t は 1 ～ 30 の整数である。

[化3]



[0039] 脂環式エポキシ化合物としては、ほかに、分子内に脂環と 2 以上のエポキシ基を有し且つ 2 以上のエポキシ基のうち 1 つのみが脂環エポキシ基である化合物が挙げられる。この代表的な化合物としては、下記式 (5) で表されるリモネンジエポキシド等を挙げることができる。

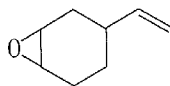
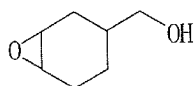
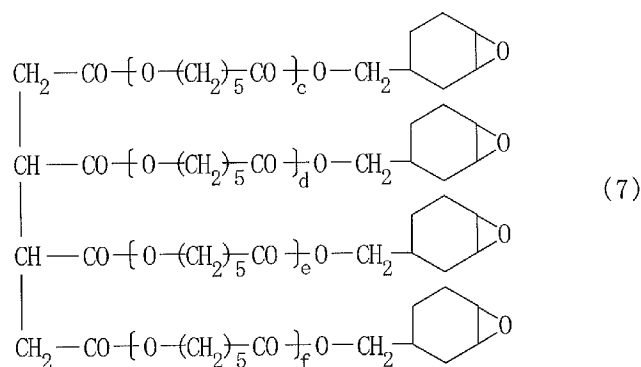
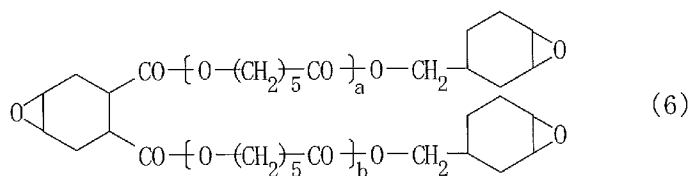
[0040] [化4]



[0041] また、脂環式エポキシ化合物として、下記式 (6) ～ (9) で表される化合物のような、3 以上の脂環エポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物や、

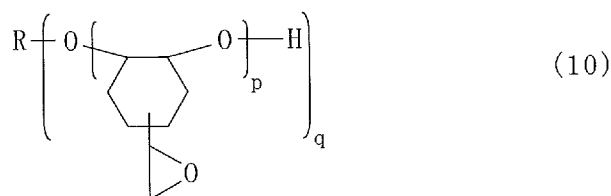
脂環エポキシ基を1つのみ有し、他にエポキシ基を有しない脂環式エポキシ化合物を用いることもできる。なお、下記式中、a、b、c、d、e、fは、0～30の整数である。

[化5]



[0042] 前記脂環にエポキシ基が直接単結合で結合しているエポキシ化合物としては、例えば、下記式(10)で表される化合物が挙げられる。

[化6]



[0043] 上記式中、Rはq価のアルコール $[\text{R} - (\text{OH})_q]$ からq個のOHを除いた基、pは1～30の整数、qは1～10の整数を示す。q個の括弧内の基において、pはそれぞれ同一であっても異なってもよい。q価のアルコ

ール $[R - (OH)_q]$ としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール等の1価のアルコール；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等の2価のアルコール；グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール等の3価以上のアルコールが挙げられる。前記アルコールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール等であってもよい。前記アルコールとしては、炭素数1～10の脂肪族アルコール（特に、トリメチロールプロパン等の脂肪族多価アルコール）が好ましい。

[0044] 前記脂環とグリシジルエーテル基を有するグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、脂環式アルコール（特に、脂環式多価アルコール）のグリシジルエーテルが挙げられる。この化合物は、前記ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物〔例えば、前記式（1）、（2）、（3）で表される化合物〕の芳香環が核水素化された化合物であってもよい。

[0045] 前記その他のエポキシ化合物としては、例えば、上記q価のアルコール $[R - (OH)_q]$ のグリシジルエーテル；酢酸、プロピオン酸、酪酸、ステアリン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸等の1価又は多価カルボン酸のグリシジルエステル；エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油等の二重結合を有する油脂のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン等のポリオレフィン（ポリアルカジエンを含む）のエポキシ化物等が挙げられる。

[0046] 上記ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物以外のエポキシ化合物のなかでも、脂環式エポキシ化合物が好ましい。ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物と脂環式エポキシ化合物とを併用することにより、硬化物（

充填材 2) の耐熱性を向上することができ、高温環境下において硬化物の硬さが変化することを抑制することができる。

[0047] 本発明の硬化性組成物はエポキシ化合物以外にも他の硬化性化合物を含有していても良いが、本発明の硬化性組成物に含まれる全硬化性化合物（特に、全カチオン硬化性化合物）に占めるエポキシ化合物の割合は、例えば 50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上、特に好ましくは 85 重量%以上、最も好ましくは 90 重量%以上であり、エポキシ化合物の割合の上限は 100 重量%である。

[0048] 前記本発明の硬化性組成物中の硬化性化合物の含有量（2 種以上含有する場合はその総量）は、例えば 30～99.99 重量%、好ましくは 50～99.9 重量%、さらに好ましくは 60～99.5 重量%である。

[0049] 前記本発明の硬化性組成物中のエポキシ化合物の含有量（2 種以上含有する場合はその総量）は、例えば 30～99.99 重量%、好ましくは 50～99.9 重量%、さらに好ましくは 60～99.5 重量%である。

[0050] 本発明の硬化性組成物中の全硬化性化合物に占めるビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物の割合は、例えば 30 重量%以上、好ましくは 40 重量%以上、さらに好ましくは 50 重量%以上、特に好ましくは 70 重量%以上である。

[0051] 本発明の硬化性組成物中の全エポキシ化合物に占めるビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物の割合は、例えば 30 重量%以上、好ましくは 40 重量%以上、さらに好ましくは 50 重量%以上、特に好ましくは 70 重量%以上である。

[0052] 本発明の硬化性組成物中の全硬化性化合物に占めるビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物及び脂環式エポキシ化合物の総量の割合は、例えば、50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上、さらに好ましくは 90 重量%以上である。

[0053] 本発明の硬化性組成物中の全エポキシ化合物に占めるビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物及び脂環式エポキシ化合物の総量の割合は、例えば

、５０重量％以上、好ましくは７０重量％以上、さらに好ましくは９０重量％以上である。

[0054] 本発明の硬化性組成物中のビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物と脂環式エポキシ化合物の含有量の比（前者：後者（重量部））は、例えば５５：４５～９９：１、好ましくは６０：４０～９５：５好ましくは７０：３０～９０：１０である。

[0055] （カチオン重合開始剤）

本発明の硬化性組成物はカチオン重合開始剤（硬化触媒）を含有する。カチオン重合開始剤は光照射又は加熱によりカチオン重合を開始させる物質を放出する化合物である。

[0056] カチオン重合開始剤のうち、光照射によりカチオン種を発生するカチオン重合開始剤としては、例えば、トリアリールスルホニウム塩（例えば、ヘキサフルオロアンチモネート塩、ペンタフルオロヒドロキシアンチモネート塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアルゼネート塩）等を挙げることができ、商品名「ＣＰＩ－１００Ｐ」、「ＣＰＩ－１０１Ａ」、「ＬＷ－Ｓ１」（以上、サンアプロ（株）製）、商品名「ＣＤ－１０１０」、「ＣＤ－１０１１」、「ＣＤ－１０１２」（以上、米国サートマー製）、商品名「イルガキュア２６４」（ＢＡＳＦ社製）、商品名「ＣＩＴ－１６８２」（日本曹達（株）製）等の市販品を好ましく使用することができる。

[0057] カチオン重合開始剤のうち、加熱によりカチオン種を発生するカチオン重合開始剤としては、例えば、アリールジアゾニウム塩、アリールヨードニウム塩、アリールスルホニウム塩、アレンーイオン錯体等を挙げることができ、商品名「ＰＰ－３３」、「ＣＰ－６６」、「ＣＰ－７７」（以上、（株）ＡＤＥＫＡ製）、商品名「ＦＣ－５０９」（スリーエム製）、商品名「ＵＶＥ１０１４」（Ｇ．Ｅ．製）、商品名「サンエイド ＳＩ－６０Ｌ」、「サンエイド ＳＩ－８０Ｌ」、「サンエイド ＳＩ－１００Ｌ」、「サンエイド ＳＩ－１１０Ｌ」（以上、三新化学工業（株）製）、商品名「ＣＧ－２４－６１」（ＢＡＳＦ社製）等の市販品を好ましく使用することができる。

さらに、アルミニウムやチタン等の金属とアセト酢酸若しくはジケトン類とのキレート化合物とトリフェニルシラノール等のシラノールとの化合物、又はアルミニウムやチタン等の金属とアセト酢酸若しくはジケトン類とのキレート化合物とビスフェノールS等のフェノール類との化合物であってもよい。

[0058] 本発明の硬化性組成物はカチオン重合開始剤を含有するため、熱又は光によりカチオン硬化して前記充填材を形成することができる。

[0059] カチオン重合開始剤の配合量は特に限定されないが、上記硬化性組成物中の全硬化性化合物（好ましくは全カチオン硬化性化合物、特に好ましくは全エポキシ化合物）100重量部に対して、0.01～15重量部が好ましく、より好ましくは0.05～10重量部、さらに好ましくは0.1～8重量部、特に好ましくは0.1～5重量部、最も好ましくは0.1～3重量部である。上記範囲で配合することにより、耐熱性、透明性、耐候性等の良好な硬化物（充填材）を得ることができる。

[0060] （添加剤）

本発明の硬化性組成物は無機及び／又は有機フィラーを含有していてもよい。無機及び／又は有機フィラーを含有することにより、硬化物（充填材2）の熱膨張を抑制し、耐熱性を向上することができる。

[0061] 無機フィラーとしては、例えば、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、酸化アンチモン、タルク、クレイ、モンモリロナイト、ハイドロタルサイト、合成マイカ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。これらのなかでも、シリカ（特に、球状シリカ）、アルミナが好ましい。

[0062] 無機フィラーの平均粒子径は、例えば0.05～1 μ m、好ましくは0.1～1 μ mである。

[0063] 無機フィラーの配合量は、本発明の硬化性組成物中の全硬化性化合物（好ましくは全カチオン硬化性化合物、特に好ましくは全エポキシ化合物）10

0重量部に対して、例えば70重量部以下（例えば0.1～70重量部）、好ましくは50重量部以下（例えば1～50重量部）、さらに好ましくは40重量部以下（例えば5～40重量部）である。

[0064] 有機フィラーとしては、例えば、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、アラミド、セルロース等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのなかでもポリイミド（特に、球状ポリイミド）、ポリエーテルエーテルケトン（特に、球状ポリエーテルエーテルケトン）が好ましい。

[0065] 有機フィラーの配合量は、本発明の硬化性組成物中の全硬化性化合物（好ましくは全カチオン硬化性化合物、特に好ましくは全エポキシ化合物）100重量部に対して、例えば70重量部以下（例えば0.1～70重量部）、好ましくは50重量部以下（例えば1～50重量部）、さらに好ましくは40重量部以下（例えば5～40重量部）である。

[0066] 本発明の硬化性組成物はシランカップリング剤を含有していてもよい。シランカップリング剤を含有することにより、硬化物（充填材2）のシリコンウェハに対する密着性を向上することができる。

[0067] シランカップリング剤としては、例えば、3-トリメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、3-トリエトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、3-ジメトキシメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、3-ジエトキシメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。官能基が（メタ）アクリロイルオキシ基であるシランカップリング剤を用いる場合には、ラジカル重合開始剤を少量添加してもよい。なお、官能基がエポキシ基であるシランカップリング剤〔2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等〕を用いることもできるが、このようなカップリング剤は前記その他のエポキシ化合物に属する。

- [0068] シランカップリング剤の配合量は、本発明の硬化性組成物中の全硬化性化合物（好ましくは全カチオン硬化性化合物、特に好ましくは全エポキシ化合物）100重量部に対して、例えば10重量部以下（例えば0.1～10重量部）、好ましくは5重量部以下（例えば0.2～5重量部）、さらに好ましくは3重量部以下（例えば0.3～3重量部）である。
- [0069] 本発明の硬化性組成物には、更に、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて各種の添加剤（例えば、シリコン系やフッ素系の消泡剤、レベリング剤、界面活性剤、有機系のゴム粒子、難燃剤、着色剤、可塑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、イオン吸着体、顔料、染料、蛍光体等）を1種又は2種以上添加することができる。前記各種の添加剤の配合量は硬化性組成物全体に対して、例えば5重量%以下である。本発明の硬化性組成物は溶剤を含んでいてもよいが、溶剤の量が多すぎると硬化物に気泡が生じる場合があるので、好ましくは硬化性組成物全体に対して例えば20重量%以下、好ましくは10重量%以下、特に好ましくは5重量%以下、最も好ましくは1重量%以下である。
- [0070] 本発明の硬化性組成物において、エポキシ化合物、カチオン重合開始剤、無機フィラー、有機フィラー、及びシランカップリング剤の総含有量は、硬化性組成物全体に対して、例えば80重量%以上、好ましくは90重量%以上、特に好ましくは95重量%以上、最も好ましくは99重量%以上である。
- [0071] 本発明の硬化性組成物は25℃において液状を呈し、その粘度（25℃）は、例えば10～100000mPa・s、好ましくは100～10000mPa・s、特に好ましくは500～10000mPa・s、最も好ましくは500～3000mPa・sである。本発明の硬化性組成物は、常温で流動性のあるペースト状であることが好ましい。本発明の硬化性組成物の粘度が大きすぎると、気泡が抜けにくくなるとともに、作業性、取扱性等が低下しやすくなる。尚、粘度はB型粘度計やD型粘度計などを使用して測定することができる。

- [0072] 本発明の硬化性組成物は1液型、2液型のいずれであってもよい。
- [0073] 本発明の硬化性組成物は、ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物とカチオン重合開始剤、及び必要に応じて、脂環式エポキシ化合物、無機又は有機フィラー、シランカップリング剤、その他の添加剤を攪拌混合することにより調製できる。攪拌混合は、汎用の混合機、混練機等を使用できる。
- [0074] こうして調製された半導体素子三次元実装用硬化性組成物は、三次元半導体集積素子装置を製造する際、横方向に隣接する半導体素子間の隙間に注入され、所定の条件で硬化（光硬化又は加熱硬化）され、前記充填材2として機能する。
- [0075] 本発明の硬化性組成物を光硬化（光カチオン硬化）させる場合、照射する活性エネルギー線（光）としては、例えば、紫外線や電子線等が挙げられ、なかでも紫外線を好ましく使用できる。上記紫外線の波長は、カチオン重合開始剤の種類等に応じて適宜選択することができる。また、活性エネルギー線の照射条件は、配合されたエポキシ化合物の種類や膜厚、カチオン重合開始剤の種類や量等に応じて適宜選択することができ、例えば、紫外線を用いる場合には、その照射量（線量）は $10 \sim 30000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が好ましく、特に好ましくは $50 \sim 25000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ である。上記紫外線の照射源としては、例えば、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光、LEDランプ等を挙げることができる。
- [0076] 上述のように、本発明の硬化性組成物に活性エネルギー線を照射して光硬化させた後には、さらに、必要に応じて加熱してもよい（ポストキュア）。ポストキュアによって、硬化物中の未反応物の低減、硬化物の硬化度の向上、歪みの緩和等の効果が得られる。また、硬化物の硬度や密着性を向上する効果が得られる場合もある。上記加熱は、通常、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で1～300分間の条件で行うことができる。
- [0077] また、本発明の硬化性組成物を加熱硬化（熱カチオン硬化）させる際の硬化温度は、例えば $45 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度、硬化時間は、例えば1～60分程度

である。加熱硬化は多段階で行うこともできる。

[0078] なお、加熱硬化の場合には、硬化性組成物を前記隣接する半導体素子間の隙間に注入した際、熱で硬化性組成物の流動性が増して中央に集まり（シリコンウェハとの濡れ性が小さいため）、面内膜厚分布が一定とならない場合があるので、光硬化がより好ましい。

[0079] 本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は強靱性に優れ、研磨処理に付してもクラックや欠けが発生することがない。また、本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は耐熱性に優れ、ガラス転移温度（ T_g : $^{\circ}\text{C}$ ）は、例えば 30°C 以上、好ましくは 50°C 以上、特に好ましくは 80°C 以上である。更に、熱膨張係数（ ppm/K ）は例えば150以下、好ましくは100以下である。

実施例

[0080] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0081] 実施例 1

ビスフェノールF型エポキシ樹脂100重量部、及びカチオン重合開始剤「CPI-100P」2重量部を自転・公転ミキサー（シンキー社製、商品名「あわとり練太郎」）で攪拌混合し、充填材用の硬化性組成物を得た。

[0082] 実施例 2～24、比較例 1～4

表1に記載のとおり処方を変更した以外は実施例1と同様にして充填材用の硬化性組成物を得た。

[0083] 評価試験

塗布基板として、8インチシリコンウェハにチップに見立てた凹凸形状を切削加工にて作製したものを準備した（模擬COW基板：ウェハ厚み $725\mu\text{m}$ 、チップ部 $9\text{mm}\times 9\text{mm}\times 0.2\text{mm}$ 厚、溝部 2mm 幅 $\times 0.1\text{mm}$ 厚）。すなわち、8インチシリコンウェハの表面に、縦方向及び横方向にそれぞれ 10mm 間隔で幅 $2\text{mm}\times$ 深さ 0.2mm の溝を作製した。

この模擬COW基板の表面に上記実施例及び比較例で得られた充填材用の

硬化性組成物をスキージ（ニューロング精密工業（株）製のＪスキージ）を使用して塗布して塗膜を形成した。

得られた塗膜を目視で観察し、充填性について下記基準で評価した。

<評価基準>

チップ部、溝部ともに充填され、溝部に気泡が全く残存していないもの：

◎

チップ部、溝部ともに充填されたが、溝部に気泡が残存するもの：○

溝部のみに充填されたもの：△

[0084] 前記塗膜にUV照射機（ウシオ電機（株）製、商品名「UVC-02516S1AA02」）でUV光（UV-A）を3600mJ/cm²照射し（光硬化）、その後、ホットプレートを使用して120℃で10分間加熱（ポストキュア）して充填材を形成した。

得られた充填材について、クラックの有無を目視と光学顕微鏡で確認し、下記基準で評価した。

<評価基準>

クラックの無いもの：○

クラックのあるもの：×

[0085] クラックの無いサンプルについて、研磨機（ムサシノ電子（株）製、商品名「MA-200D」）、及び研磨盤（三井研削砥石（株）製、商品名「CBN DIA #400」）を用いて、回転数100rpm、研磨時間10分、おもり500gの条件で、研磨試験を実施した。なお、比較例1～4で得られた充填材にはクラックが確認されたので、研磨試験を行わなかった。

研磨後、充填材やシリコンウェハにおけるクラックや欠けの有無、及び研磨盤の目詰まりの有無を目視と光学顕微鏡で確認し、下記基準により研磨性を評価した。

<評価基準>

充填材やシリコンウェハにクラックや欠けがなく、研磨盤の目詰まりがないもの：○

充填材やシリコンウェハにクラックや欠けがあるもの及び／又は研磨盤の目詰まりがあるもの：×

[0086] また、実施例及び比較例で得られた充填材用の硬化性組成物を硬化（硬化条件は、上記試験と同じ）して得られた充填材（サイズ：500mm×10mm）の耐熱性について、セイコーインスツルメンツ社製DSC（示差走査熱量計）を使用してガラス転移温度（ T_g ）を測定した。更に、熱膨張係数（ppm/K）を、熱機械的分析装置（商品名「EXSTAR TMA/SS7100」、エス・アイ・アイナノテクノロジー社製）を使用して、圧縮モードにより測定した。

[0087]

[表1]

		実施例																								比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	1	2	3	4	
硬化性 化合物	ビスフェノールF型 エポキシ樹脂	100	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70																	
	ビスフェノールA型 エポキシ樹脂														100	70	70	70	70	70	70	70	70	70						
	2021P		30	30	30	20	30	30	30							30	30	30	30	30						100	100			
	PB3600					10																								
カチオン 重合開始 剤	(3,4,3',4'-ジエポキシ) ビスプロヘキシル									30	30	30	30																100	100
	CPI-100P	2	2					2	2	2			2	2	2	2	2		2	2	2	2			2	2	2	2	2	2
	CPI-101A			2	0.23						2						2					2								
	LW-S1						2					2						2												
その他	シリカ							30	30				30	30					30	30				30	30					
	シランカップリング剤								1					1						1					1					
評価	粘度 (mPa・s)	6000	1450	1450	1450	2970	1450	5200	5200	1100	1100	1100	4800	4800	7200	1880	1800	1800	5640	5640	1320	1320	1320	5320	5320	400	400	210	210	210
	充填性	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○	○	△	△	△	△	△
	クラックの有無	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
	研磨性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-	-	-	-
	Tg(°C)	-	30	-	98	55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
熱膨張係数(ppm/K)		-	76	-	60	-	-	61	61	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

※実施例及び比較例で使用した化合物は下記の通りである。

<硬化性化合物>

ビスフェノールF型エポキシ樹脂：ビスフェノールF・エピクロルヒドリンのジグリシジルエーテル、エポキシ当量：168 g/e q、商品名「RE-303S」、日本化薬（株）製

ビスフェノールA型エポキシ樹脂：ビスフェノールA・エピクロルヒドリンのジグリシジルエーテル、エポキシ当量：185 g/e q、商品名「RE-410S」、日本化薬（株）製

2021P：3，4-エポキシシクロヘキシルメチル（3，4-エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート、商品名「セロキサイド2021P」、（株）ダイセル製

PB3600：エポキシ化ポリブタジエン、商品名「エポリード PB3600」、（株）ダイセル製

<カチオン重合開始剤>

CPI-100P：ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、商品名「CPI-100P」、サンアプロ社製

CPI-101A：ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、商品名「CPI-101A」、サンアプロ社製

LW-S1：スルホニウム化合物、商品名「LW-S1」、サンアプロ社製

<その他>

シリカ：商品名「SC4050-SEJ」、平均粒子径1 μm、アドマテックス社製

シランカップリング剤：3-トリメトキシシリルプロピルアクリレート

産業上の利用可能性

[0088] 本発明の半導体素子三次元実装用充填材によれば、横方向に隣接する薄化された半導体素子間の隙間を充填材で埋めた状態で半導体素子の表面側から

充填材を研磨することで、チップ表面側が平坦化され、厚みの薄い低背化された三次元半導体集積素子装置を歩留まりよく製造することができる。

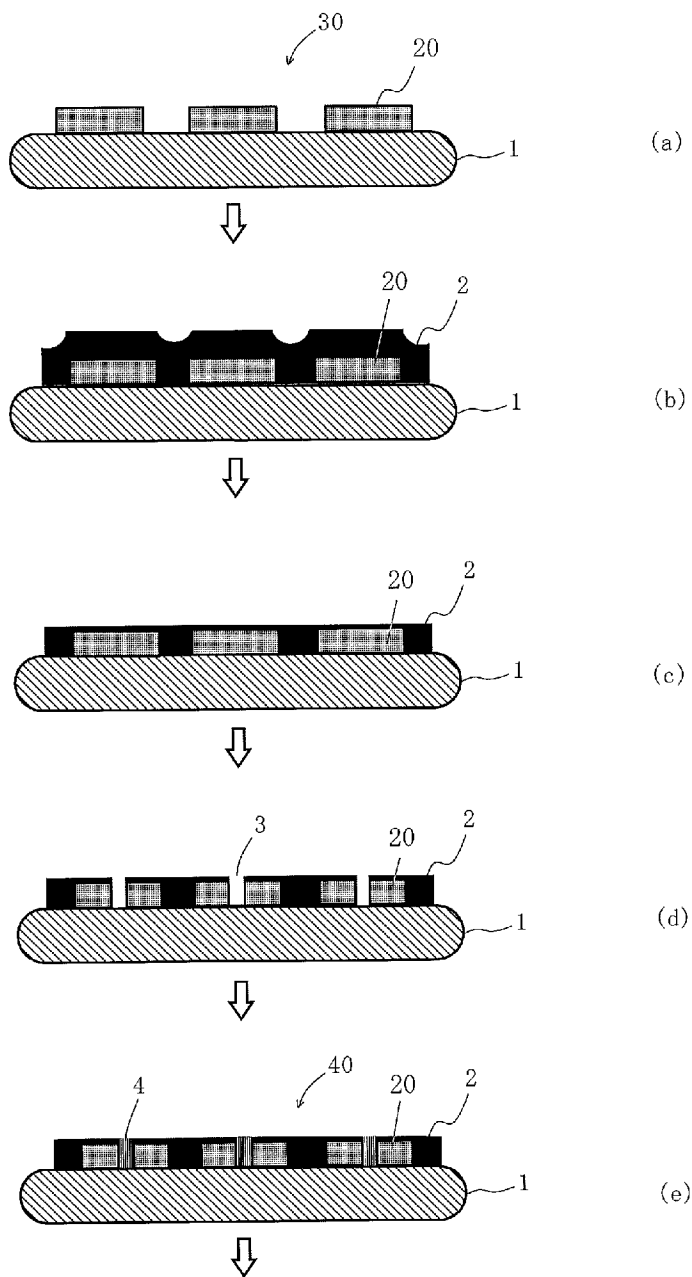
符号の説明

[0089]	1	回路形成領域を含むシリコンウェハ
	2	半導体素子三次元実装用充填材
	3	貫通孔
	4	貫通電極
	20、20'	半導体素子
	30	第1のベースウェハ
	40	2層の配線層を有する半導体ウェハ
	50	3層の配線層を有する半導体ウェハ

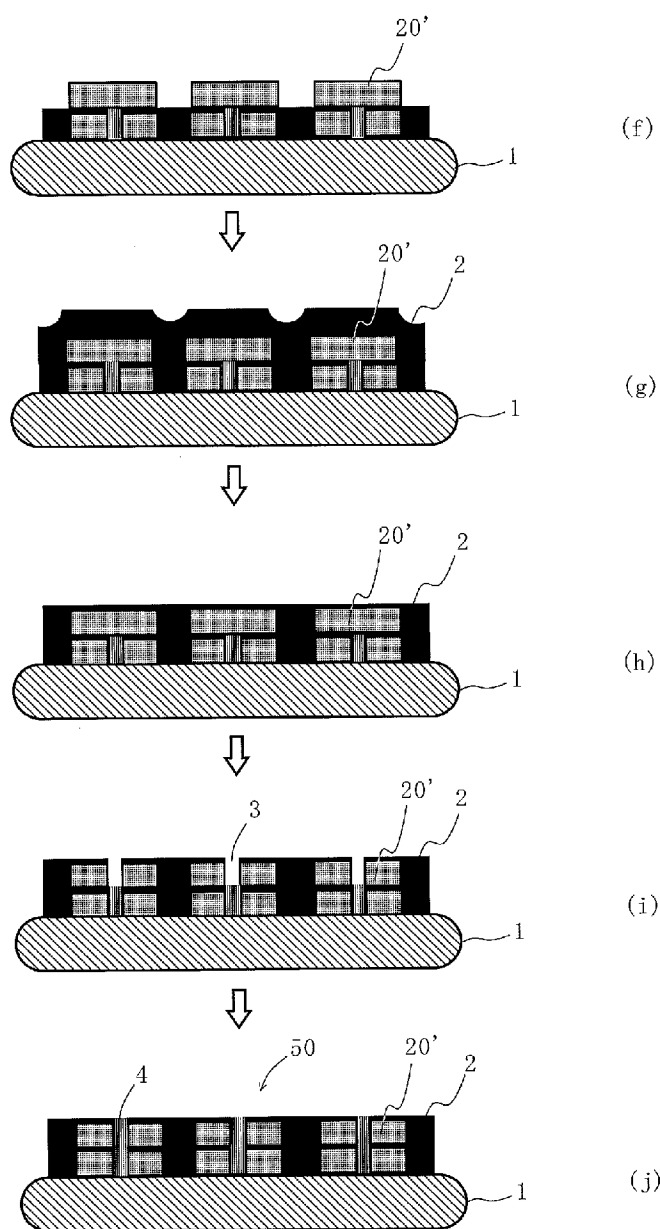
請求の範囲

- [請求項1] 複数の半導体素子を積層し集積して三次元半導体集積素子装置を製造する際に、横方向に隣接する半導体素子間の隙間を埋める充填材であって、該充填材は、半導体素子間の隙間を埋めた状態で半導体素子の表面側から研磨及び／又は研削され、平坦化される部材であることを特徴とする半導体素子三次元実装用充填材。
- [請求項2] 前記充填材が、ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物とカチオン重合開始剤とを少なくとも含有する硬化性組成物の硬化物である請求項1記載の半導体素子三次元実装用充填材。
- [請求項3] 請求項1又は2記載の半導体素子三次元実装用充填材の形成に用いる硬化性組成物であって、ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物とカチオン重合開始剤とを少なくとも含有し、25℃において液状である半導体素子三次元実装用硬化性組成物。
- [請求項4] さらに、脂環式エポキシ化合物を含有する請求項3記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。
- [請求項5] さらに、平均粒子径0.05～1μmの無機及び／又は有機フィラーを含有する請求項3又は4記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。
- [請求項6] さらに、シランカップリング剤を含有する請求項3～5のいずれか1項に記載の半導体素子三次元実装用硬化性組成物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L23/28(2006.01)i, C08G59/20(2006.01)i, C08G59/68(2006.01)i, C08L63/02(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L25/065(2006.01)i, H01L25/07(2006.01)i, H01L25/18(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L23/28, C08G59/20, C08G59/68, C08L63/02, H01L23/29, H01L23/31, H01L25/065, H01L25/07, H01L25/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2012/133760 A1 (Bondtech, Inc.), 04 October 2012 (04.10.2012), paragraphs [0277] to [0294], [0299]; fig. 52 to 64 (Family: none)	1 2-6
X Y	JP 2012-227441 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), paragraphs [0056], [0065], [0075], [0078], [0136] to [0153]; fig. 7 to 9 (Family: none)	1 2-6
Y	JP 2012-151109 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 09 August 2012 (09.08.2012), paragraphs [0041], [0044], [0057], [0072] (Family: none)	2-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 December 2014 (18.12.14)

Date of mailing of the international search report
06 January 2015 (06.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075433

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-118276 A (Namics Corp.), 13 June 2013 (13.06.2013), paragraphs [0028], [0031] to [0032] (Family: none)	5-6
P, X	JP 2013-256634 A (Daicel Corp.), 26 December 2013 (26.12.2013), claims 1 to 6 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L23/28(2006.01)i, C08G59/20(2006.01)i, C08G59/68(2006.01)i, C08L63/02(2006.01)i,
H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L25/065(2006.01)i, H01L25/07(2006.01)i,
H01L25/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L23/28, C08G59/20, C08G59/68, C08L63/02, H01L23/29, H01L23/31, H01L25/065, H01L25/07, H01L25/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2012/133760 A1（ボンドテック株式会社）2012.10.04, [0277]-[0294], [0299], 図 52-64（ファミリーなし）	1 2-6
X Y	JP 2012-227441 A（住友ベークライト株式会社）2012.11.15, [0056], [0065], [0075], [0078], [0136]-[0153], 図 7-9（ファミリーなし）	1 2-6
Y	JP 2012-151109 A（積水化学工業株式会社）2012.08.09, [0041], [0044], [0057], [0072]（ファミリーなし）	2-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

金田 孝之

5 D

3 1 4 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-118276 A (ナミックス株式会社) 2013. 06. 13, [0028], [0031]-[0032] (ファミリーなし)	5-6
P, X	JP 2013-256634 A (株式会社ダイセル) 2013. 12. 26, 請求項 1-6 (フ ァミリーなし)	1-6