



- (21)申請案號：111149517 (22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 22 日
- (51)Int. Cl. : *C08G73/10 (2006.01)* *C08G77/14 (2006.01)*
C08L79/08 (2006.01) *C08L83/04 (2006.01)*
C08J5/18 (2006.01) *B32B15/08 (2006.01)*
B32B27/00 (2006.01) *H01L27/146 (2006.01)*
- (30)優先權：2021/12/23 日本 2021-209413
 2021/12/23 日本 2021-209414
- (71)申請人：日商積水化學工業股份有限公司(日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)
 日本
- (72)發明人：塩島太郎 SHIOJIMA, TARO (JP)；野元颯 NOMOTO, HAYATE (JP)；佐藤憲一
 朗 SATO, KENICHIRO (JP)；出口英寛 DEGUCHI, HIDENOBU (JP)；七里徳重
 SHICHIRI, TOKUSHIGE (JP)
- (74)代理人：閻啓泰；林景郁
- 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：4 共 50 頁

(54)名稱

硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層體、攝像裝置、半導體裝置、積層體之製造方法、及具有接合電極之元件之製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於：提供一種即便於元件表面具有凹凸之情形時亦可使連接面平坦化而表面無空隙地連接元件，對元件間賦予較高接合可靠性之硬化性樹脂組成物；使用該硬化性樹脂組成物之硬化膜；具有該硬化膜之積層體；具有該積層體之攝像裝置及半導體裝置；該積層體之製造方法及用於製造該積層體之具有接合電極之元件之製造方法。

本發明之硬化性樹脂組成物係含有有機矽化合物及溶劑者，於 25°C 之黏度為 2000 cP 以下，上述溶劑之含量為 50 重量%以下；本發明之硬化性樹脂組成物旋轉塗布於矽晶圓上並使上述溶劑乾燥後，於 300°C 熱硬化 1 小時而成膜，所得測定樣品依據 JIS K5600-5-6 測定之利用交叉切割法所得之密接性為 0 ~ 2 點。

【發明摘要】

【中文發明名稱】 硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層體、攝像裝置、半導體裝置、積層體之製造方法、及具有接合電極之元件之製造方法

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明之目的在於：提供一種即便於元件表面具有凹凸之情形時亦可使連接面平坦化而表面無空隙地連接元件，對元件間賦予較高接合可靠性之硬化性樹脂組成物；使用該硬化性樹脂組成物之硬化膜；具有該硬化膜之積層體；具有該積層體之攝像裝置及半導體裝置；該積層體之製造方法及用於製造該積層體之具有接合電極之元件之製造方法。

本發明之硬化性樹脂組成物係含有有機矽化合物及溶劑者，於25°C之黏度為2000 cP以下，上述溶劑之含量為50重量%以下；本發明之硬化性樹脂組成物旋轉塗布於矽晶圓上並使上述溶劑乾燥後，於300°C熱硬化1小時而成膜，所得測定樣品依據JIS K5600-5-6測定之利用交叉切割法所得之密接性為0~2點。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層體、攝像裝置、半導體裝置、積層體之製造方法、及具有接合電極之元件之製造方法

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種硬化性樹脂組成物、使用該硬化性樹脂組成物之硬化膜、具有該硬化膜之積層體、具有該積層體之攝像裝置及半導體裝置、該積層體之製造方法及用於製造該積層體之具有接合電極之元件之製造方法。

【先前技術】

【0002】 隨著半導體裝置之高性能化，正在進行使複數個半導體晶片積層之三維化。於製造此種複數個半導體晶片積層而成之積層體時，首先，在形成有2個電極之元件之電極面，藉由金屬鑲嵌法來形成由銅構成之接合電極被絕緣膜包圍之接合面。其後，以接合面之接合電極彼此對向之方式將2個元件重疊並實施熱處理，藉此製造積層體（專利文獻1）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 專利文獻1：日本特開2006-191081號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 於製造上述積層體時，在電極接合時進行400°C、4小時之高溫處

理，故而要求用於形成上述接合面之絕緣層具有較高之耐熱性。因此，於以往之積層體中，使用 Si_3N_4 或 SiO_2 等絕緣性無機材料作為絕緣層。然而，由無機材料構成之絕緣層容易使元件發生翹曲，若元件發生翹曲，則製成積層體時電極之連接位置發生偏移或電極開裂，因此存在積層體之連接可靠性變低之情形。又，近年來，由於半導體裝置之高性能化得到發展，元件逐漸大型化、薄化，故而元件更容易發生翹曲。

又，近年來，隨著元件之多功能化，有時會在形成絕緣層之元件表面形成幾 μm 至十幾 μm 之凹凸。於直接接合具有凹凸之元件之情形時，就電極彼此之連接可靠性之觀點而言，需要將形成有元件之晶圓之表面用絕緣層埋入，使連接面平坦後連接。因此，業界正在尋求一種可形成柔軟性及元件之平坦化性優異之絕緣層的材料。

【0005】 本發明之目的在於：提供一種即便於元件表面具有凹凸之情形時亦可使連接面平坦化而表面無空隙地連接元件，對元件間賦予較高接合可靠性之硬化性樹脂組成物；使用該硬化性樹脂組成物之硬化膜；具有該硬化膜之積層體；具有該積層體之攝像裝置及半導體裝置；該積層體之製造方法及用於製造該積層體之具有接合電極之元件之製造方法。

[解決課題之技術手段]

【0006】 本發明包括以下之發明。以下，詳細描述本發明。

[發明1]一種硬化性樹脂組成物，其含有有機矽化合物及溶劑，並且，於 25°C 之黏度為2000 cP以下，

上述硬化性樹脂組成物中上述溶劑之含量為50重量%以下，

上述硬化性樹脂組成物旋轉塗布於矽晶圓上並使上述溶劑乾燥後，於 300°C 熱硬化1小時而成膜，所得測定樣品依據JIS K5600-5-6測定之利用交叉切割法所得之密接性為0~2點。

[發明2]如發明1所記載之硬化性樹脂組成物，其中，使溶劑乾燥後，於300°C硬化1小時所得之上述硬化性樹脂組成物之硬化物在23°C之拉伸彈性模數為100 MPa以上10 GPa以下，

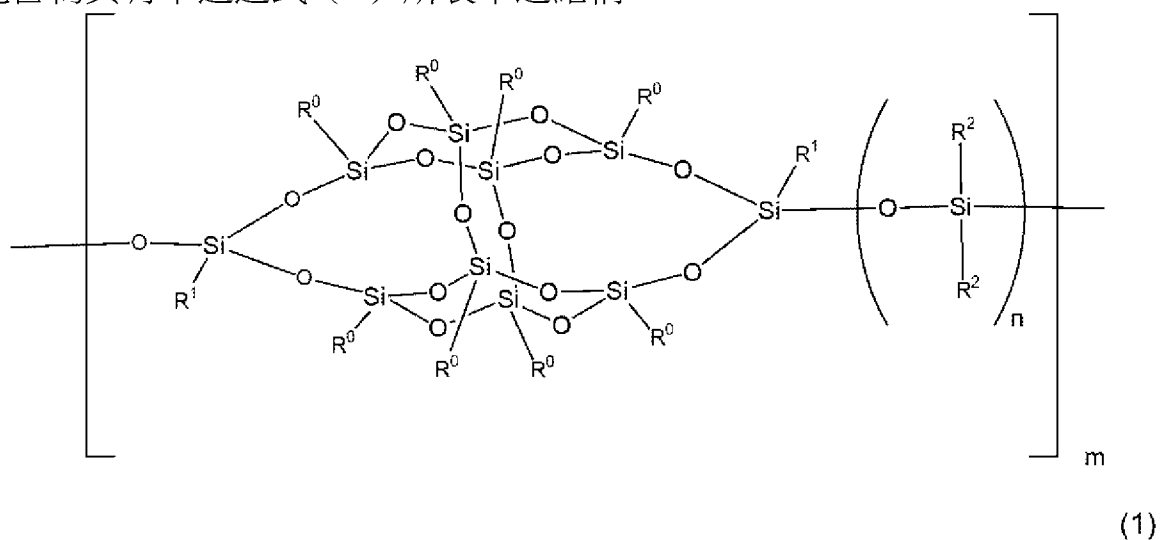
在300°C之拉伸彈性模數為10000 Pa以上1 GPa以下。

[發明3]如發明1或2所記載之硬化性樹脂組成物，其中，使溶劑乾燥後，於300°C硬化1小時所得之上述硬化性樹脂組成物之硬化物於400°C、氮氣環境下加熱4小時後之重量損失率為6%以下。

[發明4]如發明1至3中任一項所記載之硬化性樹脂組成物，其中，上述溶劑之含量為45重量%以下，上述於25°C之黏度為1500 cP以下。

[發明5]如發明1至4中任一項所記載之硬化性樹脂組成物，其中，上述溶劑之沸點為150°C以上250°C以下。

[發明6]如發明1至5中任一項所記載之硬化性樹脂組成物，其中，上述有機矽化合物具有下述通式(1)所表示之結構，



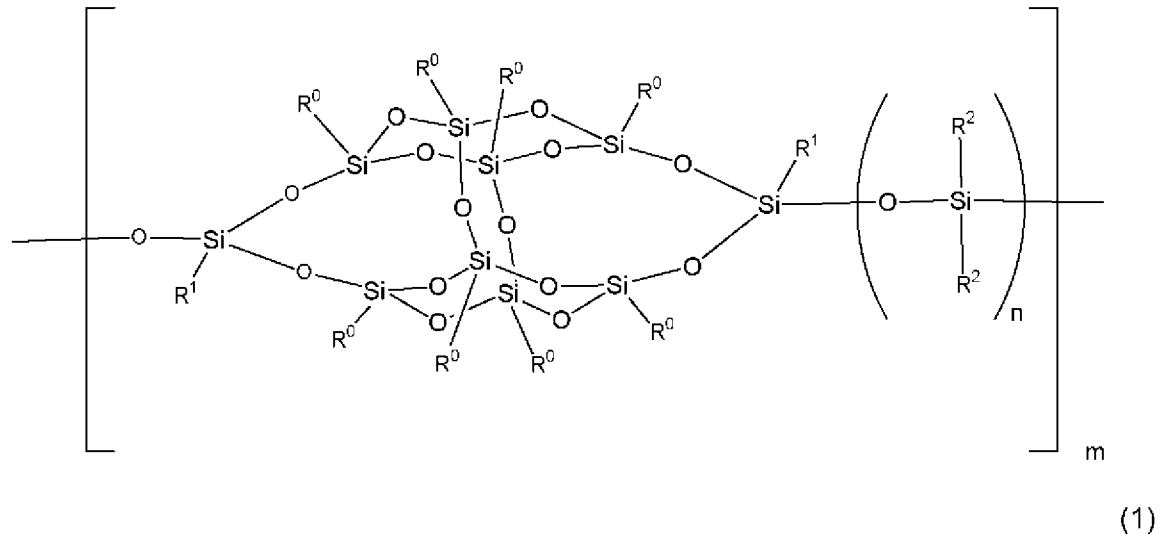
此處， R^0 、 R^1 及 R^2 分別獨立地表示直鏈狀、支鏈狀或環狀之脂肪族基、芳香族基或氫；上述脂肪族基及上述芳香族基可具有取代基，亦可不具有取代基； m 、 n 分別表示1以上之整數。

[發明7]一種硬化性樹脂組成物，其含有有機矽化合物及溶劑，並且，

於25°C之黏度為2000 cP以下，

上述硬化性樹脂組成物中上述溶劑之含量為50重量%以下，

上述有機矽化合物具有下述通式(1)所表示之結構，



此處， R^0 、 R^1 及 R^2 分別獨立地表示直鏈狀、支鏈狀或環狀之脂肪族基、芳香族基或氫；上述脂肪族基及上述芳香族基可具有取代基，亦可不具有取代基； m 、 n 分別表示1以上之整數。

[發明8]一種硬化膜，其係使用發明1至6中任一項所記載之硬化性樹脂組成物而形成。

[發明9]如發明8所記載之硬化膜，其於400°C、氮氣環境下加熱4小時後之重量損失率為6%以下。

[發明10]一種積層體，其係在具有電極之第1元件與具有電極之第2元件之間具有發明8或9所記載之硬化膜者，並且，

上述第1元件之電極與上述第2元件之電極經由貫通上述硬化膜之貫通孔而電性連接。

[發明11]如發明10所記載之積層體，其中，在上述第1元件與上述第2元件之間具有無機層。

[發明12]如發明10或11所記載之積層體，其中，在上述貫通孔之表面具有障

壁金屬層。

[發明13]一種攝像裝置，其具有發明10至12中任一項所記載之積層體。

[發明14]一種半導體裝置，其具有發明10至12中任一項所記載之積層體。

[發明15]一種積層體之製造方法，其具有以下步驟：在具有電極之第1元件及具有電極之第2元件之形成有電極之面上使發明1至6中任一項所記載之硬化性樹脂組成物成膜，溶劑乾燥後使其硬化，形成硬化膜；

在各上述硬化膜形成貫通孔；

利用導電性材料填充各上述貫通孔；

對上述第1元件及第2元件之填充有導電性材料之側之表面進行研磨，形成接合電極；及

將形成有上述接合電極之上述第1元件及形成有上述接合電極之第2元件以上述接合電極彼此接合之方式進行貼合。

[發明16]一種具有接合電極之元件之製造方法，其具有以下步驟：在具有電極之元件之形成有電極之面上使發明1至6中任一項所記載之硬化性樹脂組成物成膜，溶劑乾燥後使其硬化，形成硬化膜；

在上述硬化膜形成貫通孔；

利用導電性材料填充上述貫通孔；及

對上述元件之表面進行研磨，形成接合電極。

[發明17]一種積層體，其係在支持基板與第3元件之間具有發明8或9所記載之硬化膜者，並且，

上述第3元件具有第1面及第2面，上述第1面積層有與上述第3元件電性連接之複數個晶片，且

在上述第1面與上述支持基板之間具有上述硬化膜。

[發明18]如發明17所記載之積層體，其中，在上述支持基板與硬化膜之間具

有無機層。

[發明19]如發明17或18所記載之積層體，其中，在上述第3元件之第2面上進而具有第4元件，且上述第3元件與第4元件電性連接。

[發明20]一種攝像裝置，其具有發明17至19中任一項所記載之積層體。

[發明21]一種半導體裝置，其具有發明17至19中任一項所記載之積層體。

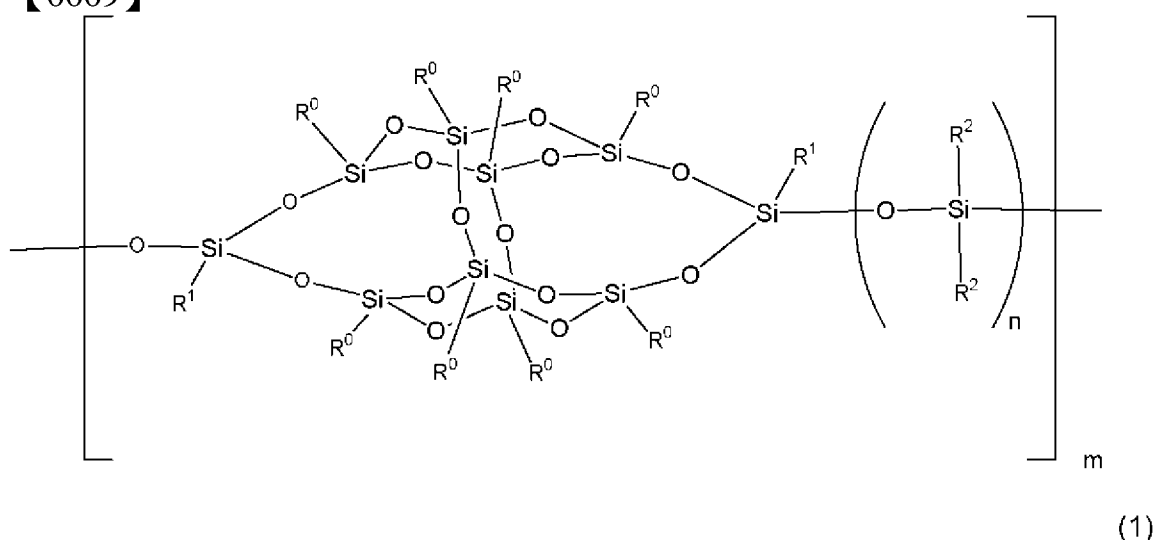
以下，詳細描述本發明。

【0007】 本發明之硬化性樹脂組成物含有有機矽化合物。

藉由將絕緣層設為有機物之硬化性樹脂組成物之硬化膜，可提高絕緣層之柔軟性，抑制元件之翹曲，提高電性連接可靠性。又，藉由於硬化性樹脂組成物中使用有機矽化合物，可製成元件之平坦化性優異之絕緣層。

【0008】 上述有機矽化合物較佳為在矽系聚合物之主鏈中包含矽倍半氧烷骨架，更佳為具有下述通式(1)所表示之結構。藉由使有機矽化合物具有通式(1)之結構，可進一步提高耐熱性與元件之平坦化性，且進一步抑制電極之偏移或開裂，提高電性連接可靠性。又，可容易滿足下述黏度及密接性。

【0009】



(1)

此處，R⁰、R¹及R²分別獨立地表示直鏈狀、支鏈狀或環狀之脂肪族基、芳香族基或氫；上述脂肪族基及上述芳香族基可具有取代基，亦可不具有取代基；m、

n分別表示1以上之整數。

【0010】 上述通式(1)中， R^0 分別獨立地表示直鏈狀、支鏈狀或環狀之脂肪族基、芳香族基或氫。上述脂肪族基及上述芳香族基可具有取代基，亦可不具有取代基。上述 R^0 較佳為苯基、碳數1~20之烷基或芳烷基，更佳為苯基。藉由使 R^0 為苯基、碳數1~20之烷基或芳烷基，可發揮更高之耐熱性。

【0011】 上述通式(1)中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示直鏈狀、支鏈狀或環狀之脂肪族基、芳香族基或氫。上述脂肪族基及上述芳香族基可具有取代基，亦可不具有取代基。上述 R^1 及 R^2 較佳為苯基、碳數1~20之烷基或芳烷基，更佳為苯基或甲基。藉由使 R^1 及 R^2 為苯基、碳數1~20之烷基或芳烷基，可發揮更高之耐熱性。

【0012】 上述通式(1)中，m、n分別為1以上之整數，表示重複單元數。上述m較佳為30以上，更佳為50以上，且較佳為100以下。上述n較佳為1以上，更佳為3以上，且較佳為8以下，更佳為6以下。

【0013】 上述有機矽化合物較佳為具有反應性部位。

藉由使用具有反應性部位之有機矽化合物作為硬化性樹脂組成物之硬化性樹脂，可進一步抑制電極之偏移或開裂。又，可進一步抑制由製造電子零件時進行之高溫處理所造成之硬化膜之分解。作為上述反應性部位，例如可列舉：羥基、烷氧基等。作為具有上述反應性部位之有機矽化合物，例如可列舉：上述通式(1)所表示之有機矽化合物。再者，雖結構式中並未示出，但上述通式(1)所表示之有機矽化合物在兩末端具有來自原料之反應性官能基。

【0014】 在上述硬化性樹脂組成物中固形物分量(除溶劑以外之分量)100重量份中，上述有機矽化合物之含量較佳為80重量份以上，更佳為90重量份以上，進而較佳為95重量份以上。在上述硬化性樹脂組成物中固形物分量100重量份中，上述有機矽化合物之含量較佳為未達100重量份，更佳為98重量份

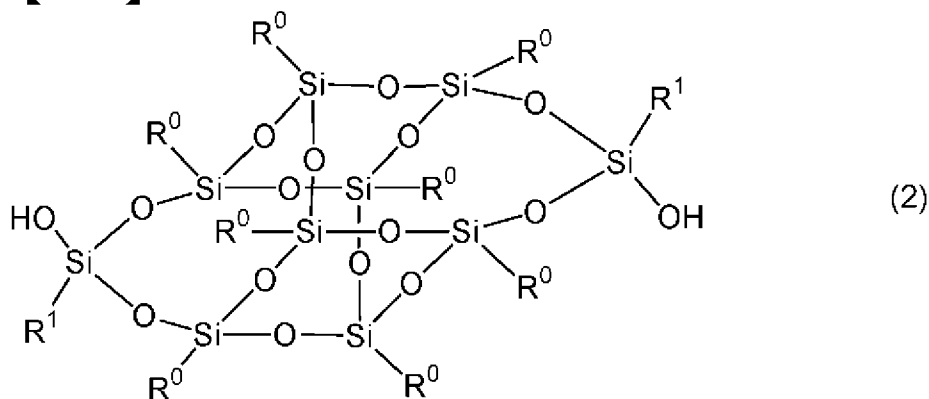
以下。

【0015】 上述有機矽化合物之重量平均分子量並無特別限定，較佳為5000以上150000以下。藉由使有機矽化合物之分子量為上述範圍，可提高塗布時之成膜性，進一步提高平坦化性能，且進一步抑制電極之偏移或開裂。上述有機矽化合物之分子量更佳為10000以上，進而較佳為30000以上，且更佳為100000以下，進而較佳為70000以下。

再者，上述有機矽化合物之重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC)，以聚苯乙烯換算分子量之形式進行測定。可將溶出溶劑設為THF，使用時間-MB-M 6.0×150 mm (沃特斯公司製造) 或其同等品作為管柱，藉由聚苯乙烯標準而算出。

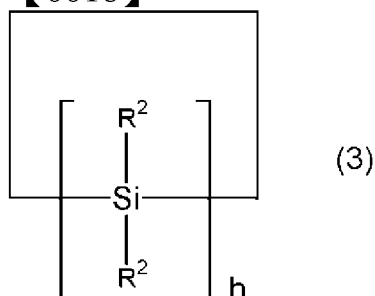
【0016】 具有上述通式(1)之結構之有機矽化合物例如可藉由使下述通式(2)所表示之化合物(2)與下述通式(3)所表示之化合物(3)反應而獲得。

【0017】



上述通式(2)中，R⁰及R¹表示與上述通式(1)中之R⁰及R¹相同之官能基。

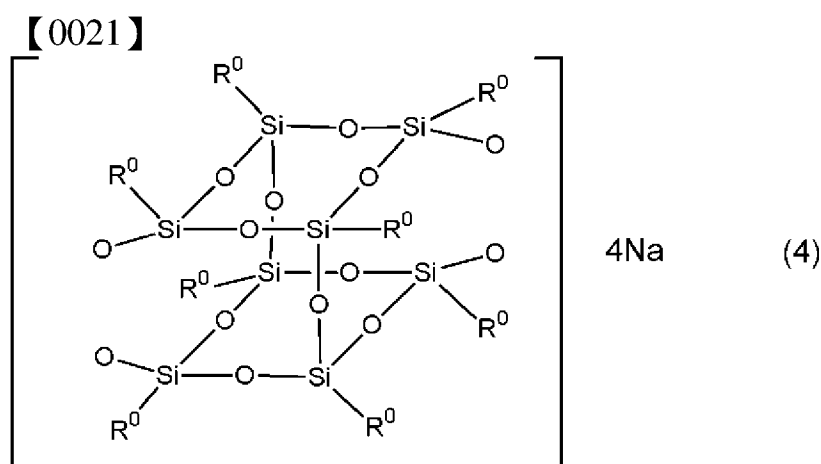
【0018】



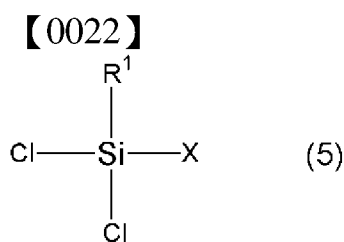
上述通式(3)中， R^2 表示與上述通式(1)中之 R^2 相同之官能基。上述通式(3)中， h 表示自然數，較佳為3~6，更佳為3或4。

【0019】 具有上述通式(1)之結構之化合物亦可藉由代替上述化合物(3)，使具有 R^2 之鹵化矽氧烷(例如末端經氯化之二甲基矽氧烷等)與上述化合物(2)反應而獲得。

【0020】 上述化合物(2)例如可藉由使下述通式(4)所表示之化合物(4)之類的鹽與下述通式(5)所表示之化合物(5)反應而獲得。再者，上述化合物(2)亦可藉由使用 X 為氫之化合物(5)與化合物(4)反應後進行水解而獲得。



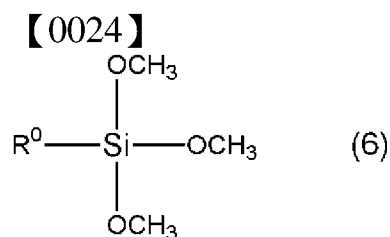
上述通式(4)中， R^0 表示與上述通式(1)中之 R^0 相同之官能基。



上述通式(5)中， R^1 意指與上述通式(1)中之 R^1 相同之官能基， X 意指氫、氯或羥基。

【0023】 上述化合物(4)例如可藉由使下述通式(6)所表示之化合物(6)在存在一價鹼金屬氫氧化物及水之情況下、存在有機溶劑之情況下或不存在有機溶劑之情況下水解、縮聚來製造。作為一價鹼金屬氫氧化物，可使用氫氧化鋰、

氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈉等。



上述通式(6)中， R^0 意指與上述通式(1)中之 R^0 相同之官能基。

【0025】 本發明之硬化性樹脂組成物含有溶劑。

藉由使硬化性樹脂組成物含有溶劑，可設為能夠將上述有機矽化合物塗布於元件上之程度之黏度，且可填埋元件表面之凹凸，使其平坦。結果，提高元件之接合可靠性，亦可提高積層體之電性連接可靠性。上述溶劑可由單一之成分構成，亦可為複數種成分之混合物。

【0026】 上述硬化性樹脂組成物中上述溶劑之沸點較佳為 150°C 以上 250°C 以下。

藉由使上述溶劑之沸點為上述範圍，可進一步提高平坦化性能。上述溶劑之沸點更佳為 170°C 以上，進而較佳為 180°C 以上，且更佳為 230°C 以下，進而較佳為 220°C 以下。作為具有上述範圍之沸點之溶劑，可列舉：芳香族系有機溶劑、內醯胺系有機溶劑、內酯系有機溶劑。內醯胺系有機溶劑係環內具有 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}-$ 之雜環式化合物之有機溶劑，內酯系有機溶劑係環內具有 $-\text{C}(=\text{O})-$ 之雜環式化合物之有機溶劑。再者， R 表示烴。作為具體之化合物，例如可列舉：環戊酮（沸點： 131°C ）、丙二醇單甲醚乙酸酯（沸點： 146°C ）、苯甲醚（沸點： 154°C ）、苯甲酸乙酯（沸點： $211\sim 213^\circ\text{C}$ ）、 N -甲基-2-吡咯啉酮（沸點： 202°C ）、2-哌啉酮（沸點： 256°C ）、2-吡咯啉酮（沸點： 245°C ）、 γ -丁內酯（沸點： 204°C ）、 γ -戊內酯（沸點： 207°C ）等。

【0027】 上述溶劑在上述硬化性樹脂組成物中之含量為50重量%以下。

由於藉由使硬化性樹脂組成物中上述溶劑之含量為上述範圍，而使硬化時由溶劑之揮發所造成之收縮變小，故而不難使所獲得之硬化膜產生凹凸，可使連接面平坦。結果，提高元件之接合可靠性，亦可提高電性連接可靠性。上述溶劑之含量較佳為45重量%以下，更佳為40重量%以下，進而較佳為35重量%以下。上述溶劑之含量之下限並無特別限定，就容易滿足下述黏度，進一步提高平坦化性能之觀點而言，較佳為30重量%以上。

【0028】 上述溶劑之含量相對於上述有機矽化合物100重量份較佳為50重量份以上100重量份以下。

藉由使上述溶劑相對於上述有機矽化合物之含量為上述範圍，可容易滿足下述黏度，且可進一步提高元件表面之平坦化性能。上述溶劑相對於上述有機矽化合物之含量更佳為55重量份以上，進而較佳為60重量份以上，且更佳為80重量份以下，進而較佳為70重量份以下。

【0029】 本發明之硬化性樹脂組成物較佳為含有促進硬化反應之觸媒。

藉由使硬化性樹脂組成物具有觸媒，可更加使硬化性樹脂組成物完全硬化，可進一步抑制由高溫處理所造成之硬化膜之分解。

作為上述觸媒，例如可列舉：二月桂酸二丁基錫、乙酸亞錫等有機錫化合物、環烷酸鋅等金屬羧酸鹽、四乙醯丙酮鋯等氧化鋯化合物、鈦化合物等。其中，就可進一步促進硬化性樹脂組成物之硬化之方面而言，較佳為四乙醯丙酮鋯、二月桂酸二丁基錫。

在硬化性樹脂組成物硬化後亦存在上述觸媒。即，藉由使本發明之硬化性樹脂組成物硬化所形成之硬化膜較佳為含有促進硬化反應之觸媒。

【0030】 上述觸媒之含量並無特別限定，較佳為相對於上述硬化性樹脂組成物中有機矽化合物100重量份為0.01重量份以上10重量份以下。藉由使觸媒之含量為上述範圍，可進一步促進硬化性樹脂組成物之硬化。上述觸媒之含量更佳

為0.1重量份以上，進而較佳為0.2重量份以上，且更佳為7重量份以下，進而較佳為5重量份以下。

【0031】 上述硬化性樹脂組成物較佳為含有能夠與具有上述反應性部位之有機矽化合物之反應性部位反應之多官能交聯劑。

藉由使能夠與有機矽化合物之反應性部位反應之多官能交聯劑在具有上述反應性部位之有機矽化合物之聚合物間交聯，而使硬化物之交聯密度上升，進一步抑制高溫中之分解。結果，可進一步抑制由高溫處理中產生分解氣體所導致之空隙之產生、或由此所導致之連接時之電極之偏移或電性連接可靠性之降低。作為上述多官能交聯劑，例如於上述反應性部位為矽烷醇基之情形時，可列舉：二甲氧基矽烷化合物、三甲氧基矽烷化合物、二乙氧基矽烷化合物、三乙氧基矽烷化合物等烷氧基矽烷化合物等或由四甲氧基矽烷化合物及四乙氧基矽烷化合物之縮合所獲得之矽酸鹽低聚物等。其中，就提高交聯密度及提高耐熱性之觀點而言，較佳為矽酸鹽低聚物。作為烷氧基矽烷化合物之例，具有：二甲氧基二甲基矽氧烷、三甲氧基甲基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四丁氧基矽烷等，作為矽酸鹽低聚物之例，可列舉：矽酸鹽MS51、MS56、MS57、MS56S（均為Mitsubishi Chemical公司製造）、矽酸乙酯40、矽酸乙酯48、EMS485（均為可兒康公司製造）等。

【0032】 上述多官能交聯劑之含量並無特別限定，較佳為相對於上述硬化性樹脂組成物中硬化性樹脂100重量份為1重量份以上50重量份以下。藉由將多官能交聯劑之含量設定在上述範圍，可將硬化膜之交聯密度設定在較佳之範圍，且將熱處理時之硬化膜之硬度設定在上述範圍。上述多官能交聯劑之含量更佳為3重量份以上，進而較佳為3.2重量份以上，且更佳為30重量份以下，進而較佳為20重量份以下。

【0033】 上述硬化性樹脂組成物較佳為含有密接賦予劑。

藉由含有上述密接賦予劑，可提高與矽晶圓之密接性。作為上述密接賦予劑，例如可列舉：矽烷偶合劑、增黏劑等。其中，就與Si元素之反應性及伴隨其之與矽晶圓之密接性提高效果之觀點而言，較佳為矽烷偶合劑。作為密接賦予劑之例，可列舉：KBM-573（信越化學工業公司製造）等。

【0034】 上述硬化性樹脂組成物較佳為含有耐熱性樹脂。

藉由在硬化性樹脂組成物中使用耐熱性樹脂，而即便於製成具有厚度之硬化膜之情形時，亦可製成在高溫處理中不易發生膜開裂之硬化膜。

【0035】 作為上述耐熱性樹脂，可列舉：聚醯亞胺、環氧樹脂、聚矽氧樹脂、苯并呋啉樹脂、氰酸酯樹脂、酚系樹脂等，特別是就耐熱性之觀點而言，較佳為聚醯亞胺。

【0036】 關於上述耐熱性樹脂之分子量，重量平均分子量並無特別限定，較佳為5000以上150000以下。藉由使耐熱性樹脂之重量平均分子量為上述範圍，可容易將硬化性樹脂組成物之黏度及固形物成分濃度調節至本發明之範圍。上述耐熱性樹脂之分子量更佳為10000以上，進而較佳為30000以上，且更佳為100000以下，進而較佳為70000以下。

【0037】 上述耐熱性樹脂之含量相對於上述有機矽化合物100重量份較佳為0.5重量份以上50重量份以下。

藉由使耐熱性樹脂之含量為上述範圍，而即便於製成具有厚度之硬化膜之情形時，亦可製成在高溫處理中更不易發生膜開裂之硬化膜。上述耐熱性樹脂之含量相對於有機矽化合物100重量份更佳為0.7重量份以上，進而較佳為0.75重量份以上，尤佳為1重量份以上，且更佳為20重量份以下，進而較佳為10重量份以下，尤佳為5重量份以下。

【0038】 於上述耐熱性樹脂為聚醯亞胺之情形時，上述聚醯亞胺較佳為具有矽氧烷鍵。

由於藉由使上述聚醯亞胺具有矽氧烷鍵，而提高與硬化性樹脂組成物中所含之有機矽化合物之相溶性，故而可進一步抑制由塗布時析出聚醯亞胺所導致之凹凸（表面粗糙）。

【0039】 於上述聚醯亞胺具有矽氧烷鍵之情形時，上述聚醯亞胺較佳為主鏈結構中之碳原子與矽原子之比C/Si為17以下。

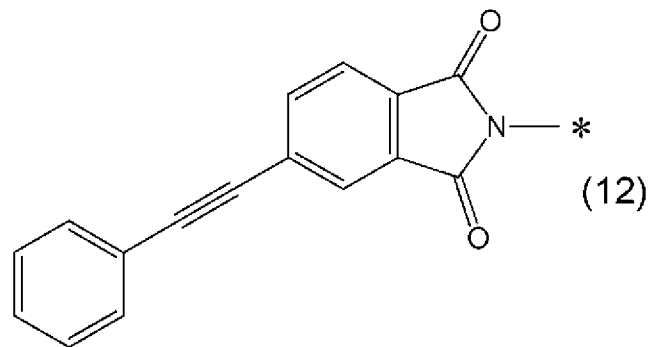
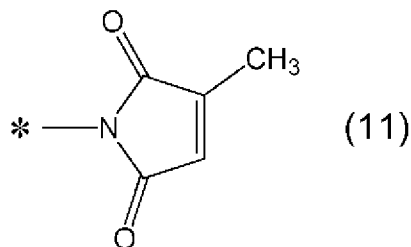
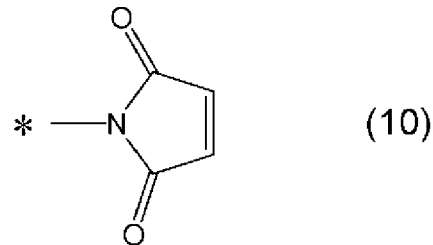
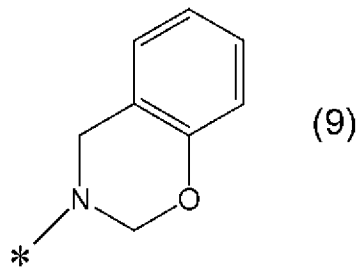
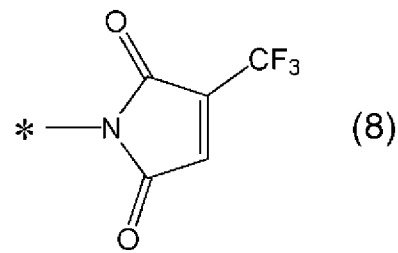
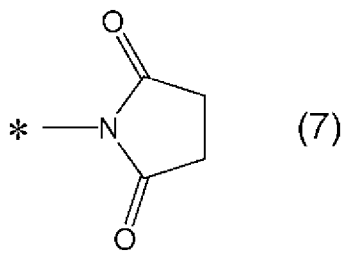
由於藉由使聚醯亞胺之主鏈結構中之碳原子與矽原子之比為上述範圍，而進一步提高與硬化性樹脂組成物中所含之有機矽化合物之相溶性，故而塗布時可進一步抑制表面粗糙。上述C/Si更佳為16.5以下，進而較佳為16以下。上述C/Si之下限並無特別限定，就實用上及進一步提高400°C耐熱性之觀點而言，較佳為4以上。再者，上述聚醯亞胺之主鏈結構中之碳原子與矽原子之比C/Si係重複單元內之C、Si之比，兩末端之C、Si不包含在內。又，上述C/Si可藉由以下方式求出，即，藉由¹H-NMR、¹³C-NMR及²⁹Si-NMR來獲得上述聚醯亞胺之結構，由主鏈之重複單元來測量C原子與Si原子之數。

【0040】 上述聚醯亞胺較佳為在末端之至少一端具有嘔啡環或醯亞胺環結構，更佳為在兩末端具有嘔啡環或醯亞胺環結構。

藉由使上述聚醯亞胺在末端具有嘔啡環或醯亞胺環結構，可進一步抑制製成厚膜時之表面粗糙。再者，上述嘔啡環及醯亞胺環結構可具有取代基。

其中，上述聚醯亞胺進而較佳為在至少一個末端具有下述式（7）～（12）中之任一結構，尤佳為兩末端具有下述式（7）～（12）中之任一結構。再者，下述式中之「*」表示與上述聚醯亞胺之除末端以外之部分之鍵結部位。

【0041】



【0042】 上述聚醯亞胺之重量平均分子量較佳為1000以上50000以下。

藉由使上述聚醯亞胺之重量平均分子量為上述範圍，可提高與有機矽化合物之相溶性，進一步提高操作性。上述重量平均分子量更佳為2000以上，進而較佳為3000以上，且更佳為35000以下，進而較佳為30000以下。

再者，上述聚醯亞胺之重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法（GPC），以聚苯乙烯換算分子量之形式進行測定。可將溶出溶劑設為THF，使用時間-MB-M 6.0×150 mm（沃特斯公司製造）或其同等品作為管柱，藉由聚苯乙烯標準而算出。

【0043】 上述聚醯亞胺之含量相對於上述有機矽化合物100重量份較佳為0.5重量份以上50重量份以下。

藉由將聚醯亞胺之含量設定在上述範圍，即便於製成具有厚度之硬化膜之

情形時，亦可製成在高溫處理中更不易發生膜開裂之硬化膜。上述聚醯亞胺之含量相對於有機矽化合物100重量份較佳為0.7重量份以上，更佳為0.75重量份以上，進而較佳為1重量份以上，且較佳為20重量份以下，更佳為10重量份以下，進而較佳為5重量份以下。

【0044】 上述硬化性樹脂組成物亦可視需要含有黏度調整劑、填充劑等其他添加劑。

【0045】 本發明之硬化性樹脂組成物在25°C之黏度為2000 cP (2.0 kg/m · s) 以下。

藉由使硬化性樹脂組成物之黏度為上述範圍，而即便為表面具有凹凸之元件，亦可填埋凹凸使元件之連接面平坦化，提高元件之接合可靠性，因此可提高電性連接可靠性。上述於25°C之黏度較佳為1500 cP (1.5 kg/m · s) 以下，更佳為1300 cP (1.3 kg/m · s) 以下，進而較佳為1000 cP (1.0 kg/m · s) 以下。上述於25°C之黏度之下限並無特別限定，就塗布性之觀點而言，較佳為10 cP (10 kg/m · s) 以上。上述於25°C之黏度可根據硬化性樹脂組成物中固形成分量、溶劑量進行調節。

再者，上述於25°C之黏度可藉由以下方式進行測定，即，使用E型黏度計 (TVE25H，東機產業公司製造，或其同等品)，測定在25°C以10.0 rpm剪切時之動黏度。

【0046】 本發明之硬化性樹脂組成物旋轉塗布於矽晶圓上並使上述溶劑乾燥後，進行熱硬化而成膜，所得測定樣品依據JISK 5600-5-6測定之利用交叉切割法所得之密接性為0~2點。

藉由使硬化性樹脂組成物之硬化物具有上述範圍之密接性，可提高元件之接合可靠性，抑制元件之翹曲或電極之開裂，提高電性連接可靠性。上述利用交叉切割法所得之密接性較佳為0~1點，更佳為0點。上述利用交叉切割法所得之

密接性可根據有機矽化合物之化學結構、要取代之官能基之結構、分子量、密接賦予劑之有無等進行調節，若特別是上述有機矽化合物具有通式(1)之結構，則可適宜提高密接性。更具體而言，藉由使上述通式(1)之 m 、 n 為上述適宜範圍，可提高硬化膜之密接性。

【0047】 具體而言，上述密接性可藉由以下方法進行測定。

於室溫條件下，向8英吋之矽晶圓中央部滴加12 g之硬化性樹脂組成物，使用旋轉塗布機(ACT-400II，ACTIVE公司製造，或同等品)塗布於矽晶圓(表面粗糙度 $<0.1 \mu\text{m}$)上。歷時30分鐘使塗布有硬化性樹脂之晶圓自室溫升溫至 200°C 後，於 200°C 乾燥90分鐘。再者，旋轉塗布之旋轉時間係以乾燥後之硬化性樹脂組成物之厚度成為 $25 \mu\text{m}$ 之方式進行調整。進而，其後於 300°C 加熱1小時，藉此獲得塗布硬化性樹脂組成物並使其硬化而成之矽晶圓積層體。

自所獲得之矽晶圓積層體之樹脂面，使用Super Cutter Guide(大佑機材公司製造，或其同等品)，以寬度成為1 mm之方式用新品單刃切割器切出10個切口。更換刃之後，改變 90° 方向再次切出10個切口，切出1 mm見方之格子狀切口。將Sellotape(註冊商標)(CT1835，米其邦公司製造，或其同等品)以覆蓋格子狀切口部位整體之方式貼附，強烈摩擦，使氣泡消失且塗布面透明之後，於常溫靜置5分鐘。其後，以剝離角度成為 60° 之方式以 0.3 m/min 之速度剝離膠帶，觀察剝離面。根據觀察到之剝離面之情況，基於JIS K5600-5-6對試驗結果進行分類，將密接性分類成0~5點。

再者，於本發明中，0~5點係如下進行分類。

0點：任何格子均無剝離。

1點：格子狀測定樣品之「雖未整面發生剝離，但沿著格子線部分發生剝離之格子」之個數為1處以上4處以下。

2點：格子狀測定樣品之「雖未整面發生剝離，但沿著格子線部分發生剝離

之格子」之個數為5處以上11處以下。

3點：格子狀測定樣品之「雖未整面發生剝離，但沿著格子線部分發生剝離之格子」之個數為12處以上28處以下，或者存在整面發生剝離之格子。

4點：格子狀測定樣品之「雖未整面發生剝離，但沿著格子線部分發生剝離之格子」之個數為12處以上28處以下，且存在整面發生剝離之格子。

5點：格子狀測定樣品之剝離比率為35%以上。

發生剝離之格子之個數係藉由利用光學顯微鏡(奧林巴斯公司製造等)觀察剝離部分，算出發生剝離之格子之個數而求出。

【0048】 本發明之硬化性樹脂組成物較佳為使溶劑乾燥後，於300°C硬化1小時所得之硬化物在23°C之拉伸彈性模數為100 MPa以上10 GPa以下，在300°C之拉伸彈性模數為10000 Pa以上1 GPa以下。藉由使上述硬化物在23°C及300°C之拉伸彈性模數為上述範圍，可進一步提高密接性，提高元件之接合可靠性，結果，可抑制電極之開裂，提高電性連接可靠性。上述在23°C之拉伸彈性模數更佳為300 MPa以上，進而較佳為500 MPa以上，且更佳為5 GPa以下，進而較佳為2 GPa以下。又，上述在300°C之拉伸彈性模數更佳為50000 Pa以上，進而較佳為0.1 MPa以上，且更佳為500 MPa以下，進而較佳為10 MPa以下。

【0049】 上述拉伸彈性模數可藉由動態黏彈性測定裝置(例如，日本IT計測控制公司製造，DVA-200等)進行測定。更具體而言，使利用敷料器(applicator，烘烤式敷料器SA-201，Tester Sangyo股份有限公司製造，或其同等品)塗布成片狀之硬化性樹脂組成物歷時30分鐘自室溫升溫至200°C後，於200°C乾燥90分鐘，進而其後於300°C加熱1小時，獲得厚度500 μm之硬化性樹脂組成物之硬化物之膜。將所獲得之膜樣品衝壓成5 mm×35 mm之尺寸來製作測定樣品。於定速升溫拉伸模式、升溫速度10°C/分鐘、頻率10 Hz之條件測定測定樣品。

【0050】 本發明之硬化性樹脂組成物較佳為使溶劑乾燥後，於300°C硬化

1小時而成之硬化物於400°C氮氣加熱4小時後之重量損失率為6%以下。

藉由使硬化物之氮氣加熱後之重量損失率為上述範圍，可更加確實地接合元件，且可進一步抑制由在電極接合時分解之硬化物所造成之界面之氣泡、裂痕之產生或界面之剝離。上述重量損失率更佳為4%以下，進而較佳為3%以下。上述重量損失率之下限並無特別限定，越接近0%越好，但製造技術上0.5%左右為極限。再者，硬化性樹脂組成物之硬化條件使用與上述拉伸彈性模數之測定相同之條件。

【0051】 上述於400°C熱處理4小時後之重量損失率可根據硬化性樹脂組成物之組成、構成硬化性樹脂組成物之樹脂素材之種類、硬化性樹脂組成物之硬化條件等進行調整。

具體而言，例如，藉由在硬化性樹脂組成物中使用耐熱性較高之樹脂素材或無機成分，及增加交聯劑之含量等，可減少上述於400°C氮氣加熱4小時後之重量損失率。

又，藉由將構成硬化膜之樹脂素材之種類設為耐熱性較高之樹脂（例如，分子量較大之樹脂、或具有耐熱性較高之主鏈或取代基之樹脂），可減少上述於400°C氮氣加熱4小時後之重量損失率。

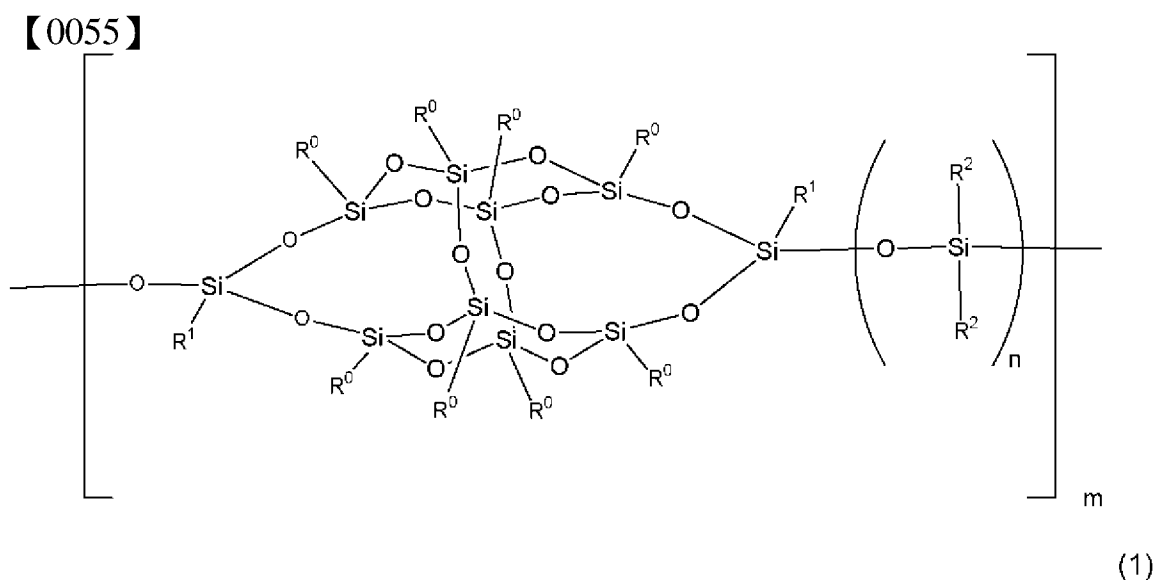
【0052】 上述硬化性樹脂組成物之硬化物於400°C氮氣加熱4小時後之重量損失率具體而言可藉由以下方法進行測定。

使利用敷料器等塗布成片狀之硬化性樹脂組成物歷時30分鐘自室溫升溫至200°C後，於200°C乾燥90分鐘，進而其後於300°C加熱1小時，獲得厚度100 μm之硬化性樹脂組成物之硬化物之膜。所獲得之膜稱量3~10 mg左右，使用示差熱-熱重量同步測定裝置（TG-DTA；STA7200，Hitachi High-Tech Science公司製造，或其同等品），於氮氣流（50 mL/min）下以10°C/min之升溫速度自25°C加熱至400°C，對升溫後於400°C保持4小時時之重量損失率進行測定。

【0053】 本發明之硬化性樹脂組成物之製造方法並無特別限定，例如，可藉由將上述有機矽化合物及視需要之上述觸媒或上述多官能交聯劑等添加劑與上述溶劑混合來製造。

【0054】 本發明之硬化性樹脂組成物含有有機矽化合物及溶劑，滿足上述於25°C之黏度、上述溶劑之含量及上述利用交叉切割法所得之密接性，藉此即便於元件表面具有凹凸之情形時亦可使連接面平坦化而表面無空隙地連接元件，對元件間賦予較高之接合可靠性。另一方面，於上述有機矽化合物為上述通式(1)所表示之有機矽化合物之情形時，只要滿足上述於25°C之黏度、上述溶劑之含量，則可發揮本發明之效果。

又，下述硬化性樹脂組成物亦為本發明之一，此種硬化性樹脂組成物係含有有機矽化合物及溶劑者，於25°C之黏度為2000 cP以下，上述硬化性樹脂組成物中上述溶劑之含量為50重量%以下，上述有機矽化合物具有下述通式(1)所表示之結構。再者，關於上述有機矽化合物、溶劑、於25°C之黏度及溶劑之含量，與上述相同。



此處， R^0 、 R^1 及 R^2 分別獨立地表示直鏈狀、支鏈狀或環狀之脂肪族基、芳香族基或氫；上述脂肪族基及上述芳香族基可具有取代基，亦可不具有取代基； m 、

n分別表示1以上之整數。

【0056】 本發明之硬化性樹脂組成物之用途並無特別限定，由於填埋凹凸使其平坦化之性能優異，硬化膜具有柔軟性，故而可較佳用作將具有電極之2個元件之電極間進行電性連接來製作積層體時之絕緣層。

又，下述硬化膜亦為本發明之一，此種硬化膜係使用本發明之硬化性樹脂組成物來形成。

【0057】 本發明之硬化膜較佳為於400°C氮氣加熱4小時後之重量損失率為6%以下。

藉由使硬化物之氮氣加熱後之重量損失率為上述範圍，可更加確實地接合元件，且可進一步抑制由在電極接合時分解之硬化物所造成之界面之氣泡、裂痕之產生或界面之剝離。上述重量損失率更佳為4%以下，進而較佳為3%以下。上述重量損失率之下限並無特別限定，越接近0%越好，但製造技術上0.5%左右為極限。

【0058】 上述於400°C熱處理4小時後之重量損失率可根據硬化性樹脂組成物之組成、構成硬化性樹脂組成物之樹脂素材之種類、硬化性樹脂組成物之硬化條件等進行調整。

具體而言，例如，藉由在硬化性樹脂組成物中使用耐熱性較高之樹脂素材或無機成分，或增加交聯劑之含量等，可減少上述於400°C氮氣加熱4小時後之重量損失率。

又，藉由將構成硬化膜之樹脂素材之種類設為耐熱性較高之樹脂（例如，分子量較大之樹脂、或具有耐熱性較高之主鏈或取代基之樹脂），或將構成硬化膜之硬化性樹脂組成物之硬化條件設為充分進行硬化之類的高溫或將硬化時間設為長時間，可減少上述於400°C氮氣加熱4小時後之重量損失率。

【0059】 具體而言，上述硬化膜於400°C氮氣加熱4小時後之重量損失率可

藉由以下方法進行測定。

硬化膜稱量3~10 mg左右，使用示差熱-熱重量同步測定裝置（TG-DTA；STA7200，Hitachi High-Tech Science公司製造，或其同等品），於氮氣流（50 mL/min）下以10°C/min之升溫速度自25°C加熱至400°C，對升溫後於400°C保持4小時時之重量損失率進行測定。

【0060】 又，下述積層體（以下，亦簡稱為積層體或積層體A）亦為本發明之一，其係在具有電極之第1元件與具有電極之第2元件之間具有本發明之硬化膜者，並且，上述第1元件之電極與上述第2元件之電極經由貫通上述硬化膜之貫通孔而電性連接。以下，對本發明之積層體進行說明。

【0061】 本發明之積層體在具有電極之第1元件與具有電極之第2元件之間具有本發明之硬化膜，上述第1元件之電極與上述第2元件之電極經由貫通上述硬化膜之貫通孔而電性連接。

在第1元件之電極（以下，亦稱為第1電極）與第2元件之電極（以下，亦稱為第2電極）之間設置之硬化膜係作為絕緣層發揮作用，藉此可抑制電流之短路。由於以往之絕緣層使用Si₃N₄或SiO₂等堅固之無機材料，故而於在絕緣層之形成時或積層體之形成時發生翹曲之情形時，無法藉由應力緩和來消除翹曲，結果，容易發生元件之翹曲及由其所導致之電極之偏移或開裂。於本發明中，藉由使用柔軟性比無機材料更高之硬化膜作為絕緣層，可發揮較高之電性連接可靠性。特別是關於成為上述硬化膜之基礎之本發明之樹脂組成物，由於即便於元件具有凹凸之情形時，亦可填埋凹凸使接合面平坦，故而提高元件之接合可靠性，可製成具有較高電性連接可靠性之積層體。又，由於以往之絕緣層藉由蒸鍍形成，故而形成耗時，但本發明之積層體之硬化膜例如可藉由硬化性樹脂組成物之塗布、硬化來形成，因此可提高生產效率。

再者，此處，電性連接係指藉由填充至上述貫通孔中之導電性材料等來連接

第1電極及第2電極之狀態。

【0062】 上述第1元件及第2元件並無特別限定，可使用形成有元件、配線及電極之電路元件。例如，可使用執行設置有像素部（像素區域）之感測器電路元件、固體攝像裝置之動作之各種訊號處理之邏輯電路等搭載有周邊電路部之電路元件等。

【0063】 上述第1元件及第2元件所具有之電極之材料及上述導電性材料並無特別限定，可使用金、銅、鋁等以往公知之電極材料。

【0064】 上述硬化膜之厚度並無特別限定，較佳為10 μm 以上300 μm 以下。

藉由使硬化膜之厚度為上述範圍，可更加發揮作為絕緣層之功能，且可進一步抑制電極之偏移或開裂。上述硬化膜之厚度更佳為20 μm 以上，進而較佳為30 μm 以上，且更佳為200 μm 以下，進而較佳為100 μm 以下。

【0065】 本發明之積層體較佳為在上述第1元件與上述第2元件之間具有無機層。

藉由在第1元件與第2元件之間設置無機層，可製成絕緣性提高且連接可靠性更優異之積層體。再者，由於以往之積層體使用具有10~20 μm 左右厚度之由無機材料構成之絕緣層，故而無法消除元件及積層體之翹曲，造成連接可靠性降低，但於本發明中，由於絕緣層為上述硬化膜，故而只要使上述無機層之厚度變薄，則可發揮無機層之效果且亦消除發生在元件及積層體之翹曲。

【0066】 上述無機層之材料並無特別限定，例如可列舉： Si_3N_4 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等。其中，就絕緣性及耐熱性優異之方面而言，較佳為 Si_3N_4 、 SiO_2 。

【0067】 關於上述無機層之厚度，就進一步提高積層體之連接可靠性之觀點而言，較佳為1 nm以上，更佳為5 nm以上，進而較佳為10 nm以上，且較佳為1 μm 以下，更佳為500 nm以下，進而較佳為100 nm以下。

【0068】 本發明之積層體較佳為在上述貫通孔之表面具有障壁金屬層。

障壁金屬層具有防止填充至貫通孔之導電性材料（例如，於為Cu電極之情形時為Cu原子）擴散至硬化膜中之作用。藉由在貫通孔之表面設置障壁金屬層，可使埋填貫通孔之導電性材料除與電極相接之面以外被障壁金屬層覆蓋，因此可進一步抑制由導電性材料擴散至硬化膜所導致之短路、導通不良。上述障壁金屬層之材料可使用鈿、氮化鈿、氮化鈦、氧化矽、氮化矽等公知材料。

【0069】 上述障壁金屬層之厚度並無特別限定，就進一步提高積層體之連接可靠性之觀點而言，更佳為1 nm以上，進而較佳為10 nm以上，且更佳為100 nm以下，進而較佳為50 nm以下。

【0070】 此處，將示意性地表示本發明之積層體之一態樣之圖示於圖1。如圖1所示，本發明之積層體係具有電極3之第1元件1與第2元件2隔著硬化膜4接合，第1元件1及第2元件2上之電極3成為經由填充至設置於硬化膜4之貫通孔5之導電性材料而電性連接之結構。以往之積層體中，相當於絕緣層之硬化膜4之部分為堅固之無機材料，故而於元件或積層體發生翹曲之情形時，無法藉由應力緩和來消除翹曲，容易發生電極之偏移或開裂。本發明藉由在絕緣層使用具有柔軟性之有機化合物，可消除元件或積層體之翹曲，因此可抑制電極之偏移或開裂。

【0071】 圖2示出示意性地表示本發明之積層體之一態樣之圖。於圖2之態樣中，在硬化膜4之間設置有無機層6，絕緣性進一步提高。再者，由於本發明之無機層6之厚度相較以往之積層體之絕緣層可明顯更薄，故而不會成為消除元件或積層體之翹曲時之阻礙。又，於圖2中，無機層6設置於硬化膜4之間，但亦可設置於第1元件1及第2元件2上。又，於圖2中，無機層6分別設置於第1元件1側及第2元件2側之硬化膜4上，但亦可僅設置於其中任一者。進而，於圖2之態樣中，在貫通孔5之表面設置有障壁金屬層7。藉由在貫通孔5之表面形成障壁金屬層7，而使填充至貫通孔5內之導電性材料不易擴散至硬化膜4，因此可進一步抑制短路或導通不良。

【0072】 作為製造本發明之積層體之方法，例如可列舉具有以下步驟之積層體之製造方法：在具有電極之第1元件之形成有電極之面上使本發明之硬化性樹脂組成物成膜，溶劑乾燥後使其硬化，形成硬化膜；在上述硬化膜形成貫通孔；利用導電性材料填充上述貫通孔；對上述第1元件之填充有導電性材料之側之表面進行研磨，形成接合電極；及將形成有上述接合電極之上述第1元件及形成有上述接合電極之第2元件以上述接合電極彼此接合之方式進行貼合。又，此種積層體之製造方法亦為本發明之一。

【0073】 本發明之積層體之製造方法首先進行以下步驟：在具有電極之第1元件及具有電極之第2元件之形成有電極之面上使本發明之硬化性樹脂組成物成膜，溶劑乾燥後使其硬化，形成硬化膜。

上述具有電極之第1及第2元件、及硬化性樹脂組成物可使用與本發明之積層體之具有電極之第1及第2元件、及本發明之硬化性樹脂組成物相同者。

【0074】 上述成膜之方法並無特別限定，可使用旋轉塗布法等以往公知之方法。

溶劑乾燥條件並無特別限定，就減少殘存溶劑，提高硬化膜之耐熱性之觀點而言，較佳為：於較佳為70°C以上、更佳為100°C以上且較佳為250°C以下、更佳為200°C以下之溫度加熱例如30分鐘、更佳為1小時左右。

硬化條件並無特別限定，就充分進行硬化反應，進一步提高耐熱性之觀點而言，較佳為：於較佳為200°C以上、更佳為220°C以上且較佳為400°C以下、更佳為300°C以下之溫度加熱例如1小時以上、更佳為2小時以上左右。加熱時間之上限並無特別限定，就抑制硬化膜之熱分解之觀點而言，較佳為3小時以下。例如，具體而言，可列舉：歷時30分鐘自室溫升溫至200°C後，於200°C乾燥90分鐘，進而其後於300°C加熱1小時等。

【0075】 本發明之積層體之製造方法繼而進行在各上述硬化膜形成貫通

孔之步驟。

上述貫通孔亦可進行圖案化。形成上述貫通孔之方法並無特別限定，可藉由CO₂雷射等雷射照射或蝕刻等形成。再者，於在元件之電極面上形成有其他層之情形時，上述貫通孔以亦貫通上述其他層，使元件之電極面露出之方式形成。

【0076】 本發明之積層體之製造方法繼而視需要進行形成無機層及/或障壁金屬層之步驟。

上述無機層及障壁金屬層可使用與本發明之積層體相同者。上述無機層及障壁金屬層可藉由濺鍍或蒸鍍等來形成。

形成上述無機層之步驟較佳為在形成上述硬化膜之步驟之前及/或後進行。上述障壁金屬層之形成較佳為在形成上述貫通孔之步驟之後進行。

【0077】 本發明之積層體之製造方法繼而進行利用導電性材料填充各上述貫通孔之步驟。作為填充上述導電性材料之方法，可使用鍍覆等。

上述導電性材料可使用與本發明之積層體之導電性材料相同者。

【0078】 本發明之積層體之製造方法繼而進行對上述第1元件及第2元件之填充有導電性材料之側之表面進行研磨，形成接合電極之步驟。

藉由研削來去除形成在多餘部分之上述導電性材料，藉此形成將形成在2個元件之電極間進行連接之接合電極。上述研磨較佳為平坦化去除由導電性材料形成之層直至硬化膜露出、或者於存在上述無機層之情形時無機層露出。

上述研磨方法並無特別限定，例如可使用化學性機械研磨法等。

【0079】 又，下述具有接合電極之元件之製造方法亦為本發明之一，此種具有接合電極之元件之製造方法具有以下步驟：在具有電極之元件之形成有電極之面上使本發明之硬化性樹脂組成物成膜，溶劑乾燥後使其硬化，形成硬化膜；在上述硬化膜形成貫通孔；利用導電性材料填充上述貫通孔；及對上述元件之表面進行研磨，形成接合電極。

上述具有接合電極之元件係用於藉由以元件間之接合電極彼此接合之方式進行貼合而形成積層體之構件。關於上述元件、硬化膜、硬化性樹脂組成物及其他構成及各步驟，與和本發明之硬化性樹脂組成物、積層體及積層體之製造方法相關之說明相同。

【0080】 本發明之積層體之製造方法繼而進行將形成有上述接合電極之上述第1元件及形成有上述接合電極之第2元件以上述接合電極彼此接合之方式進行貼合之步驟。

由於本發明之硬化性樹脂組成物即便於元件表面具有凹凸之情形時，亦可填埋凹凸，故而所獲得之硬化膜之接合面平坦，可確實地進行貼合，因此可提高電性連接可靠性。

作為將第1元件與第2元件進行貼合之方法，可列舉：藉由熱處理使電極及連接電極熔融連接之方法等。上述熱處理通常係於400°C進行4小時左右。

【0081】 本發明之積層體之用途並無特別限定，具有由可使元件之接合面平坦所引起之較高之接合可靠性及電性連接可靠性，特別是即便於將較薄之元件彼此接合之情形時，亦可抑制元件或積層體之翹曲、開裂，因此可較佳用於構成半導體裝置、攝像裝置之積層體。

又，此種具有本發明之積層體之半導體裝置及攝像裝置亦為本發明之一。

【0082】 作為使用本發明之硬化膜之積層體，除了上述積層體A以外，亦可列舉：在元件上積層有電性連接之複數個晶片，元件之積層有晶片之面與支持基板經由本發明之硬化膜接合而成之結構之積層體。於此種結構之積層體中，由於支持基板與元件及各晶片未電性連接，故而本發明之硬化膜未直接保護電性連接之路徑。然而，由於本發明之硬化膜充分填埋元件及晶片之凹凸而提高與支持基板之接合可靠性，藉此可抑制元件及晶片之翹曲或開裂，故而可提高元件與各晶片之間之電性連接可靠性。

又，下述積層體（以下，稱為積層體B）亦為本發明之一，此種積層體在支持基板與第3元件之間具有本發明之硬化膜，並且，上述第3元件具有第1面及第2面，上述第1面積層有與上述第3元件電性連接之複數個晶片，在上述第1面與上述支持基板之間具有上述硬化膜。

【0083】 本發明之積層體B具有支持基板。作為上述支持基板，例如可列舉：玻璃、單晶矽等。

【0084】 本發明之積層體B具有含有第1面及第2面之第3元件，上述第1面積層有與上述第3元件電性連接之複數個晶片。

上述第3元件可使用與上述第1元件及第2元件相同者。作為上述晶片，例如可列舉：記憶電路元件、邏輯電路元件等。該等複數個晶片可為單一種類，亦可為不同種類之組合。又，上述「電性連接」係與上述積層體A中之「電性連接」相同之含義。

【0085】 本發明之積層體B較佳為在上述支持基板與上述硬化膜之間具有無機層。

藉由在支持基板與硬化膜之間進而設置無機層，可進一步提高絕緣性。關於上述無機層，可使用與上述積層體A之無機層相同者。

【0086】 本發明之積層體B較佳為在上述第3元件之上述第2面上進而具有第4元件，上述第3元件與上述第4元件電性連接。

上述第4元件可使用與上述第1~3元件相同者。

【0087】 此處，將示意性地表示本發明之積層體B之一態樣之圖示於圖3。如圖3所示，本發明之積層體B之結構如下：在第3元件8之第1面上積層有與第3元件8電性連接之複數個晶片9，在作為第1面之相反面之第2面上積層有與第3元件8電性連接之第4元件10，進而，第3元件8之第1面與支持基板11隔著硬化膜4積層。以往之積層體中，相當於絕緣層之硬化膜4之部分為堅固之無機材料，故而

於元件或積層體發生翹曲之情形時，無法藉由應力緩和來消除翹曲，容易發生翹曲或空隙，導致與支持基板之接合不良。於本發明之積層體B中，藉由使用本發明之硬化性樹脂組成物之硬化膜作為硬化膜，可充分填充晶片9與支持基板11之間之凹凸，使連接面平坦化，可消除元件或晶片之翹曲及接合不良，因此可對元件賦予較高之電性連接可靠性。

【0088】 圖4示出示意性地表示本發明之積層體之一態樣之圖。於圖4之態樣中，除了圖3之態樣以外，還在硬化膜4與支持基板之間設置有無機層6，絕緣性進一步提高。再者，由於本發明之無機層6之厚度較以往之積層體之絕緣層可明顯更薄，故而不會成為消除元件或積層體之翹曲時之阻礙。

【0089】 作為製造本發明之積層體B之方法，例如可列舉具有以下步驟之積層體之製造方法：在上述第3元件之第1面上使本發明之硬化性樹脂組成物成膜，溶劑乾燥後使其硬化，形成硬化膜；及將形成有上述硬化膜之上述第3元件之第1面與上述支持基板貼合。

【0090】 上述積層體B之製造方法首先進行以下步驟：在上述第3元件之第1面上使本發明之硬化性樹脂組成物成膜，溶劑乾燥後使其硬化，形成硬化膜。

由於本發明之硬化性樹脂組成物即便於元件表面具有凹凸之情形時，亦可填埋凹凸，故而所獲得之硬化膜之接合面平坦。結果，在後續步驟中可確實地進行貼合，故而可消除元件或積層體之接合不良，因此可對元件間賦予較高之電性連接可靠性。上述成膜之方法及條件與上述積層體A之製造方法相同。

【0091】 上述積層體B之製造方法繼而視需要進行形成無機層之步驟。

上述無機層之形成方法與上述積層體A之製造方法相同。

【0092】 上述積層體B之製造方法繼而進行將形成有上述硬化膜之上述第3元件之第1面與上述支持基板貼合之步驟。

作為將上述第3元件與上述支持基板貼合之方法，可列舉藉由熱處理使表面

進行化學結合而接合之方法等。上述熱處理通常於400°C進行4小時左右。

【0093】 本發明之積層體B之用途並無特別限定，具有由可充分填埋元件及晶片之凹凸，使連接面平坦所引起之較高接合可靠性，特別是即便於將較薄之元件彼此接合之情形時，亦可抑制元件或積層體之翹曲、開裂，因此可適宜用於構成半導體裝置、攝像裝置之積層體。

又，此種具有本發明之積層體B之半導體裝置及攝像裝置亦為本發明之一。

[發明之效果]

【0094】 根據本發明，可提供一種即便於元件表面具有凹凸之情形時亦可使連接面平坦化而表面無空隙地連接元件，對元件間賦予較高接合可靠性之硬化性樹脂組成物；使用該硬化性樹脂組成物之硬化膜；具有該硬化膜之積層體；具有該積層體之攝像裝置及半導體裝置；該積層體之製造方法及用於製造該積層體之具有接合電極之元件之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0095】

[圖1]係示意性地表示本發明之積層體之一態樣之圖。

[圖2]係示意性地表示本發明之積層體之一態樣之圖。

[圖3]係示意性地表示本發明之積層體之一態樣之圖。

[圖4]係示意性地表示本發明之積層體之一態樣之圖。

【實施方式】

【0096】 以下列舉實施例進一步詳細說明本發明之態樣，但本發明並非僅限於該等實施例。

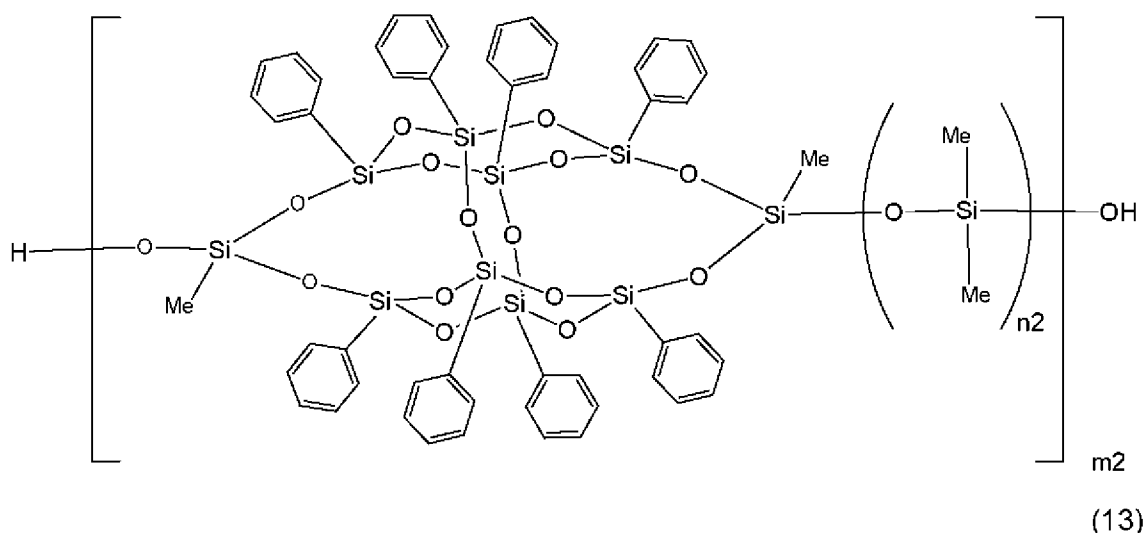
【0097】 (1) 樹脂A之製造

於安裝有回流冷凝器、溫度計、及滴液漏斗之反應容器中加入苯基三甲氧基矽烷（東京化成工業公司製造，分子量198.29）65.4 g、氫氧化鈉8.8 g、水6.6 g、及2-丙醇263 mL。於氮氣流下，一面進行攪拌一面開始加熱。自回流開始繼續攪拌6小時後，於室溫靜置1晚。然後，將反應混合物移至過濾器，藉由氮氣進行加壓並過濾。將所獲得之固體藉由2-丙醇洗淨1次，進行過濾後，於80°C進行減壓乾燥，藉此獲得無色固體（DD-ONa）33.0 g。

【0098】 於安裝有滴液漏斗、回流冷凝器、溫度計之內部容積300 ml之三口燒瓶中加入化合物（DD-ONs）11.6 g、四氫呋喃100 g、及三乙胺3.0 g，藉由乾燥氮氣進行密封。一面藉由磁攪拌器進行攪拌，一面於室溫滴加甲基三氯矽烷4.5 g：30 mmol。其後，於室溫攪拌3小時。將水50 g投入至反應液中，使生成之氯化鈉溶解，且使未反應之甲基三氯矽烷水解。對如此獲得之反應混合物進行分液，將有機層藉由1 N之鹽酸洗淨1次，藉由飽和碳酸氫鈉水溶液洗淨1次，進而藉由離子交換水重複水洗3次。藉由無水硫酸鎂乾燥洗淨後之有機層，藉由旋轉蒸發器進行減壓濃縮，獲得7.1 g之白色粉末狀固體（DD(Me)-OH）。

【0099】 將冷凝管、機械攪拌器、迪安-斯塔克管、油浴、溫度計保護管安裝於100 mL燒瓶，在燒瓶內部進行氮氣置換。將DD(Me)-OH 5.0 g、八甲基環四矽氧烷（D4）18.1 g、硫酸5.1 g、甲苯59 g、4-甲基四氫吡喃14.5 g放入至燒瓶中。於100°C攪拌5小時後，將水注入至反應混合物中，藉由甲苯萃取水層。藉由水、碳酸氫鈉水溶液、飽和鹽水洗淨合併之有機層之後，藉由無水硫酸鈉進行乾燥。於減壓下濃縮該溶液，使殘留物在以2-丙醇：乙酸乙酯=50：7（重量比）之比率混合而成之溶液中再沈澱而純化，進行乾燥，藉此獲得具有下述式（13）之結構， m_2 為30， n_2 （DMS鏈數）平均為4之有機矽化合物（樹脂A，重量平均分子量36000）。

【0100】



【0101】 (2) 樹脂B之製造

將冷凝管、機械攪拌器、迪安-斯塔克管、油浴、溫度計保護管安裝於100 mL 燒瓶，在燒瓶內部進行氮氣置換。將DD(Me)-OH 5.0 g、八甲基環四矽氧烷 (D4) 11.2 g、硫酸3.9 g、甲苯52.0 g、4-甲基四氫吡喃13.0 g放入至燒瓶中。於100°C攪拌5小時後，將水注入至反應混合物中，藉由甲苯萃取水層。藉由水、碳酸氫鈉水溶液、飽和鹽水洗淨合併之有機層之後，藉由無水硫酸鈉進行乾燥。於減壓下濃縮該溶液，使殘留物在以2-丙醇：乙酸乙酯=50：7（重量比）之比率混合而成之溶液中再沈澱而純化，進行乾燥，藉此獲得具有上述式（13）之結構， m_2 為36， n_2 (DMS鏈數) 平均為3之有機矽化合物(樹脂B，重量平均分子量46000)。

【0102】 (3) 樹脂C之製造

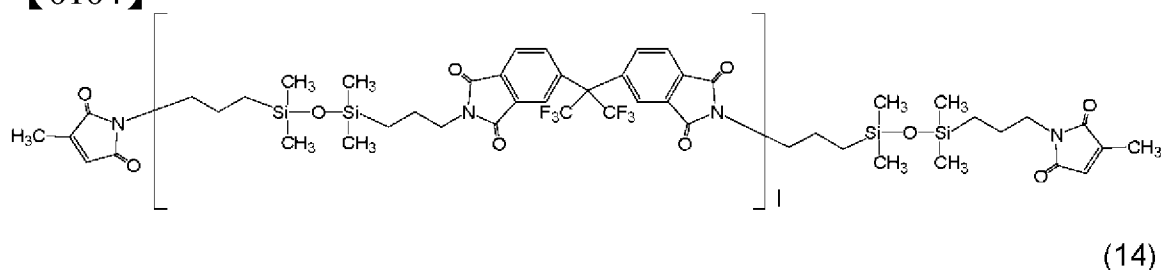
將冷凝管、機械攪拌器、迪安-斯塔克管、油浴、溫度計保護管安裝於100 mL 燒瓶，在燒瓶內部進行氮氣置換。將DD(Me)-OH 5.0 g、八甲基環四矽氧烷 (D4) 22.9 g、硫酸2.8 g、甲苯60.0 g、4-甲基四氫吡喃15.0 g放入至燒瓶中。於100°C攪拌6小時後，將水注入至反應混合物中，藉由甲苯萃取水層。藉由水、碳酸氫鈉水溶液、飽和鹽水洗淨合併之有機層之後，藉由無水硫酸鈉進行乾燥。於減壓下濃縮該溶液，使殘留物在以2-丙醇：乙酸乙酯=29：2（重量比）之比率混合而成之溶液中再沈澱而純化，進行乾燥，藉此獲得具有上述式（13）之結構， m_2

為44，n2 (DMS鏈數) 平均為5之有機矽化合物(樹脂C，重量平均分子量52000)。

【0103】 (4) 樹脂D之製造

於具備攪拌機、分水器、溫度計及氮氣導入器之反應容器中放入四羧酸二酐4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸酐(東京化成工業公司製造，分子量444.24) 11.41 g及苯甲醚92.72 g，將反應容器中之溶液加熱至60°C。繼而，於反應容器中添加芳香族二胺PAM-E(信越化學工業公司製造，分子量280.51) 7.573 g。將迪安-斯塔克分離器及冷凝器安裝於燒瓶，將混合物於100°C加熱回流1小時，進而於170°C回流4小時，藉此獲得兩末端為胺之醯亞胺化合物。冷卻之後，加入檸康酸酐(東京化成工業公司製造，分子量112.08)，於120°C加熱10分鐘，同時進行攪拌，進而於170°C加熱20分鐘，藉此獲得具有下述式(14)之結構之具有醯亞胺結構之化合物(樹脂D，重量平均分子量25000)。又，將四羧酸二酐4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸酐之投入量設為11.76 g，除此以外，按照相同之投入量、順序進行處理，藉此獲得重量平均分子量69000之樹脂D。此外，將四羧酸二酐4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸酐之投入量設為10.00 g，除此以外，按照相同之投入量、順序進行處理，藉此獲得重量平均分子量9000之樹脂D。

【0104】



此處，1為1以上之整數，表示重複單元數。

【0105】 (5) 樹脂E之製造

於具備攪拌機、分水器、溫度計及氮氣導入器之反應容器中放入四羧酸二酐4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸酐(東京化成工業公司製造，分子量444.24) 120.0 g及甲苯400 g，將反應容器中之溶液加熱至60°C。繼而，於反應容器中添加芳香

濃縮該溶液，使殘留物在以2-丙醇：乙酸乙酯=50：7（重量比）之比率混合而成之溶液中再沈澱而純化，進行乾燥，藉此獲得具有上述式（13）之結構， m_2 為110， n_2 （DMS鏈數）平均為3之有機矽化合物（樹脂G，重量平均分子量130000）。

【0109】 （8）樹脂H

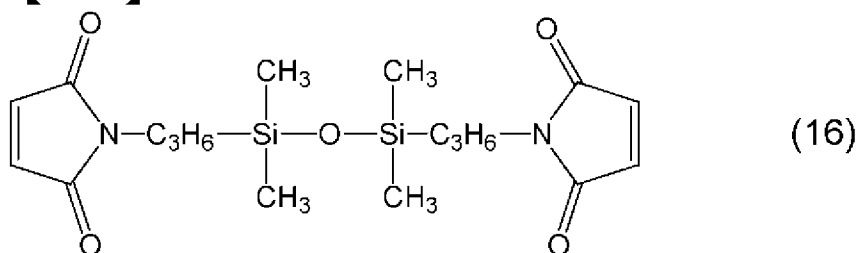
使用Gelest公司製造之SST-3PM4。再者，SST-3PM4係不具有上述通式（1）之結構之有機矽化合物。

【0110】 （9）樹脂I

（製造方法、結構）

將冷凝管、機械攪拌器、迪安-斯塔克管、油浴、溫度計保護管安裝於100 mL 燒瓶。將雙胺基丙基四甲基二矽氧烷（PAM-E，Shin-Etsu Silicone公司製造）3.9 g、苯甲醚36.3 g、順丁烯二酸酐（東京化成工業公司製造）3.53 g投入至燒瓶中，進行攪拌。於170°C之油浴中回流2小時，使所獲得之合成液冷卻至室溫後，使用薄膜過濾器（商品號：ADVANTEC T080A075C，東洋濾紙公司製造）進行過濾，獲得作為析出物之具有下述式（16）之結構之添加劑B。

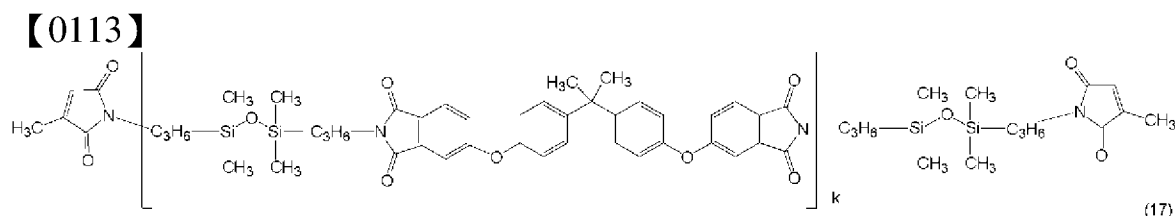
【0111】



【0112】 （10）樹脂J之製造

於具備攪拌機、分水器、溫度計及氮氣導入器之反應容器中放入四羧酸二酐4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸酐（BPADA，東京化成工業公司製造，分子量520.49）13.532 g及苯甲醚103.05 g，將反應容器中之溶液加熱至60°C。繼而，於反應容器中添加芳香族二胺PAM-E（信越化學工業公司製造，分子量280.51）7.573 g。將迪安-斯塔克分離器及冷凝器安裝於燒瓶，將混合物於100°C

加熱回流1小時，進而於170°C回流4小時，藉此獲得兩末端為胺之醯亞胺化合物。冷卻之後，加入檸康酸酐（東京化成工業公司製造，分子量112.08），於120°C加熱10分鐘，同時進行攪拌，進而於170°C加熱20分鐘，藉此獲得具有下述式（17）之結構之具有醯亞胺結構之化合物（樹脂J，重量平均分子量35000）。



此處， k 為1以上之整數，表示重複單元數。

【0114】 (11) 樹脂K

使用苯并咪唑P-d（四國化成公司製造）。

【0115】 (12) 樹脂L

使用CYTESTER P-201（三菱瓦斯化學公司製造）。

【0116】 （實施例1）

於樹脂A 100重量份、交聯劑（矽酸鹽MS-51，Mitsubishi Chemical公司製造）3.2重量份、觸媒（ZC-162，Matsumoto Fine Chemical公司製造）0.2重量份中，以含量成為40重量%之方式加入作為溶劑之苯甲醚，獲得硬化性樹脂組成物。

【0117】 （實施例2~32、比較例1~6）

將組成設為如表1~3所示，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得硬化性樹脂組成物。再者，關於表中所記載之化合物中未記載於本文中之材料，使用下述者。

BYK-307（BYK公司製造）

KBM-573（信越化學工業公司製造）

二月桂酸二丁基錫（東京化成工業公司製造）

【0118】 <物性>

對所獲得之硬化性樹脂組成物進行以下之測定。將結果示於表1~3。

【0119】 （黏度之測定）

使用E型黏度計（TVE25H，東機產業公司製造），測定在25°C以10.0 rpm剪切時之黏度。

【0120】 （密接性之測定）

將硬化性樹脂組成物12 g於室溫條件下滴加至8英吋之矽晶圓中央部，使用旋轉塗布機（ACT-400II，ACTIVE公司製造），以500 rpm之轉速將硬化性樹脂組成物塗布於矽晶圓上。歷時30分鐘使塗布有硬化性樹脂組成物之晶圓自室溫升溫至200°C後，於200°C乾燥90分鐘。此時，旋轉塗布之旋轉時間係以乾燥後之硬化性樹脂組成物之厚度成為25 μm 之方式進行調整。進而其後於300°C加熱1小時，藉此獲得積層有硬化性樹脂組成物之硬化物之矽晶圓積層體。自所獲得之矽晶圓積層體之樹脂面，使用Super Cutter Guide（大佑機材公司製造），以寬度成為1 mm之方式用新品單刃切割器切出10個切口。更換刃之後，改變90°方向再次切出10個切口，切出1 mm見方之格子狀切口。將Sellotape（註冊商標）（米其邦公司製造，CT1835）以覆蓋格子狀切口部位整體之方式貼附，強烈摩擦，使氣泡消失且塗布面透明之後，於常溫靜置5分鐘。靜置後，以剝離角度成為60°之方式以0.3 m/min之速度剝離Sellotape（註冊商標），觀察剝離面。根據觀察到之剝離面之情況，基於JIS K5600-5-6對試驗結果進行分類，分類成0~5點，藉此對利用交叉切割法所得之密接性進行測定。再者，點數之分類係基於上述評價基準而進行。

【0121】 （拉伸彈性模數之測定）

使利用敷料器等塗布成片狀之硬化性樹脂組成物歷時30分鐘自室溫升溫至200°C後，於200°C乾燥90分鐘，進而其後於300°C加熱1小時，獲得厚度500 μm 之硬化性樹脂組成物之硬化物之膜。將所獲得之膜樣品衝壓成5 mm×35 mm之尺寸

來製作測定樣品。對於所獲得之測定樣品，藉由動態黏彈性測定裝置（日本IT計測控制公司製造，DVA-200），於定速升溫拉伸模式、升溫速度10°C/分鐘、頻率10 Hz之條件測定23°C及300°C之拉伸彈性模數。再者，關於實施例9、10、比較例1、2、6，由於膜樣品之脆性較高，無法獲得上述特定尺寸之膜樣品，故而無法進行測定。

【0122】 （重量損失率之測定）

使利用敷料器等塗布成片狀之硬化性樹脂組成物歷時30分鐘自室溫升溫至200°C後，於200°C乾燥90分鐘，進而其後於300°C加熱1小時，獲得厚度500 μm之硬化性樹脂組成物之硬化物之膜。對於所獲得之膜樣品，使用示差熱-熱重量同步測定裝置（TG-DTA；STA7200，Hitachi High-Tech Science公司製造），於氮氣流（50 mL/min）下以10°C/min之升溫速度自25°C加熱至400°C，測定於400°C氮氣環境下加熱4小時後之重量損失率。

【0123】 （5%重量損失溫度之測定）

使利用敷料器塗布成片狀之硬化性樹脂組成物歷時30分鐘自室溫升溫至200°C後，於200°C乾燥90分鐘，進而其後於300°C加熱1小時，獲得厚度500 μm之硬化性樹脂組成物之硬化物之膜。對於所獲得之膜樣品，使用示差熱-熱重量同步測定裝置（TG-DTA；STA7200，Hitachi High-Tech Science公司製造），於氮氣流（50 mL/min）下以10°C/min之升溫速度自25°C加熱至550°C，測定膜樣品之重量減少5%時之溫度。

【0124】 <評價>

對實施例及比較例中所獲得之硬化性樹脂組成物進行以下之評價。將結果示於表1~3。

【0125】 （成膜性之評價）

將所獲得之硬化性樹脂組成物12 g於室溫條件下滴加至8英吋之矽晶圓中央

部，使用旋轉塗布機（ACT-400II，ACTIVE公司製造，或同等品）塗布於矽晶圓（表面粗糙度 $<0.1\ \mu\text{m}$ ）上。歷時30分鐘使所塗布之晶圓自室溫升溫至 200°C 後，於 200°C 乾燥下90分鐘。此時，調整旋轉塗布之旋轉時間，以乾燥後之硬化性樹脂組成物之厚度成為 $25\ \mu\text{m}$ 之方式進行調整。進而，其後於 300°C 加熱1小時，使硬化性樹脂組成物硬化。冷卻至室溫後，觀察硬化性樹脂組成物之硬化物之塗布面（表面），按照下述基準來評價成膜性。

○：沒有開裂

×：於上述特定之旋轉條件下樹脂未擴散至矽晶圓整個面、或者溶劑乾燥後發生開裂

【0126】 （平坦性之評價）

將所獲得之硬化性樹脂組成物12 g滴加至以間隔40 mm挖出深度 $10\ \mu\text{m}$ 、寬度 $300\ \mu\text{m}$ 之槽之8英吋之矽晶圓中央部中，使用旋轉塗布機（ACT-400II，ACTIVE公司製造），在矽晶圓（除槽部分以外之表面粗糙度 $<0.1\ \mu\text{m}$ ）上製膜。歷時30分鐘使所塗布之晶圓自室溫升溫至 200°C 後，於 200°C 乾燥90分鐘。此時，調整旋轉塗布之旋轉時間，以乾燥後之硬化性樹脂組成物之厚度成為 $25\ \mu\text{m}$ 之方式進行調整。進而，其後於 300°C 加熱1小時，使硬化性樹脂組成物硬化。使用雷射顯微鏡（OLS4100；Olympus公司製造）觀察加熱硬化後之硬化性樹脂之硬化物表面中之矽晶圓之槽部分，測定槽部分之深度。將藉由雷射顯微鏡所測得之槽之深度除以晶圓之原本之槽之深度 $10\ \mu\text{m}$ 所得之比率（下述式所示之值）設為凹陷量（%），按照下述基準來評價平坦性。再者，關於比較例4~6，由於成膜性較低，樹脂未擴散至晶圓整個面，故而無法進行評價。再者，表中之（）內之數值係塗布硬化性樹脂組成物並使之硬化後之槽深度（ μm ）。

$$\text{凹陷量}(\%) = (\text{塗布硬化性樹脂組成物並使之硬化後之槽深度}(\mu\text{m})) / 10(\mu\text{m}) \times 100$$

- ◎：凹陷未達20%
- ：凹陷為20%以上且未達35%
- ×：凹陷為35%以上

【0127】 （耐熱性之評價）

基於上述重量損失率之測定結果並按照下述基準來評價耐熱性。

- ◎：重量損失率未達1.5%
- ：重量損失率為1.5%以上且未達6%
- ×：重量損失率為6%以上

【0128】 （膜開裂之評價）

向8英吋之矽晶圓（表面粗糙度 $<0.1\ \mu\text{m}$ ）中央噴出12 g之硬化性樹脂組成物，使用旋轉塗布機（ACT-400II，ACTIVE公司製造），在矽晶圓（除槽部分以外之表面粗糙度 $<0.1\ \mu\text{m}$ ）上製膜。歷時30分鐘自室溫升溫至200°C後，於200°C乾燥90分鐘。此時，調整旋轉塗布之旋轉時間，以乾燥後之硬化性樹脂組成物之厚度成為25 μm 之方式進行調整。進而，其後於300°C加熱1小時，獲得硬化性樹脂組成物之硬化膜。對於所獲得之硬化膜，使用真空處理高速加熱爐（VPO-650，UniTemp公司製造），於氮氣環境下熱處理3小時，按照下述基準來評價膜開裂。

- ◎：於400°C之3小時加熱處理後亦不會發生膜開裂。
- ：於380°C之3小時加熱處理中未發生膜開裂，但在400°C之3小時加熱處理中發生膜開裂。
- ×：於380°C之3小時加熱處理中發生膜開裂。

【0129】 [表1]

實施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
組成	有機矽化合物	種類	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 B	樹脂 C	樹脂 A	樹脂 B	樹脂 C	樹脂 H	樹脂 H	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	
		DMS 鍵數	4	4	4	3	5	4	3	5	-	-	4	4	4	4	4	4	4
		分子量 (萬)	3.6	3.6	3.6	4.6	5.2	3.6	4.6	5.2	0.2	0.2	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
		份數 (重量份)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	交聯劑	種類	MS-51	MS-51	MS-51	MS-51	MS-51	MS-51	MS-51	MS-51	-	-	MS-51	MS-51	MS-51	MS-51	MS-51	MS-51	
		份數 (重量份)	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	-	-	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	觸媒	種類	ZC16 ₂	ZC16 ₂	ZC16 ₂	ZC16 ₂	ZC16 ₂	ZC16 ₂	ZC16 ₂	ZC16 ₂	ZC16 ₂	ZC16 ₂	ZC16 ₂	ZC16 ₂	ZC16 ₂	ZC16 ₂	ZC16 ₂	ZC16 ₂	
		份數 (重量份)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	0.02	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	密接賦予劑	種類	0	0	0	0	0	0	0	0	KBM-573	0	0	0	0	0	0	0	
		份數 (重量份)	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	
	其他添加劑	種類	-	樹脂 D (分子量: 2.5 萬)	-	-	-	-	-	-	BYK-307	BYK-307	樹脂 D (分子量: 2.5 萬)	樹脂 D (分子量: 2.5 萬)	樹脂 D (分子量: 0.9 萬)	樹脂 D (分子量: 6.9 萬)	樹脂 D (分子量: 2.5 萬)	樹脂 D (分子量: 2.5 萬)	
		份數 (重量份)	-	1	-	-	-	-	-	-	0.12	0.12	1	1	1	1	1	1	
	溶劑	種類	苯甲醚	苯甲醚	苯甲酸乙酯	苯甲酸乙酯	苯甲酸乙酯	苯甲醚	苯甲醚	苯甲醚	PGME A	PGME A	苯甲酸乙酯	苯甲醚/苯甲酸乙酯	NMP	NMP	NMP	2-吡啶酮	
		沸點 (°C)	154	154	211~213	211~213	211~213	154	154	154	146	146	211~213	-	202	202	202	256	
		含量 (重量%)	40%	40%	40%	49%	44%	35%	40%	37%	30%	30%	35%	35%	41%	41%	41%	44%	
	物性	黏度 (cP)	300	300	978	763	956	834	1045	943	215	175	1299	1344	773	840	780	880	
		密接性 (點)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	
		拉伸彈性模數 (23°C) (Pa)	8.52×10 ⁸	8.06×10 ⁸	8.52×10 ⁸	1.04×10 ⁹	3.25×10 ⁸	8.52×10 ⁸	1.04×10 ⁹	3.25×10 ⁸	無法測定	無法測定	8.06×10 ⁸	8.06×10 ⁸	8.74×10 ⁸	9.10×10 ⁸	1.03×10 ⁹	9.51×10 ⁸	
拉伸彈性模數 (300°C) (Pa)		5.19×10 ⁵	3.05×10 ⁴	5.19×10 ⁵	6.66×10 ⁵	5.54×10 ⁵	5.19×10 ⁵	6.66×10 ⁵	5.54×10 ⁵	無法測定	無法測定	3.05×10 ⁴	3.05×10 ⁴	5.11×10 ⁴	3.86×10 ⁴	4.13×10 ⁴	4.05×10 ⁴		
重量損失率 (%)		3.2	3.2	3.2	5.2	3.2	3.2	5.2	3.2	8.2	8.1	3.2	3.2	3.0	2.9	3.2	3.1		
5%重量損失溫度 (°C)		504	520	504	489	484	504	489	484	367	375	520	520	529	531	520	520		
評價	成膜性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	平坦性	◎ (1.8 μm)	○ (2.1 μm)	◎ (1.5 μm)	○ (3.0 μm)	◎ (1.5 μm)	○ (2.5 μm)	○ (3.5 μm)	○ (2.8 μm)	◎ (1.7 μm)	◎ (1.7 μm)	◎ (1.7 μm)	◎ (1.9 μm)	◎ (1.8 μm)	◎ (1.9 μm)	◎ (1.8 μm)	○ (2.2 μm)		
	耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	○	○		
	膜開裂	○	◎	○	○	○	○	○	○	×	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎		

【0130】 [表2]

實施例		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32		
組成	有機矽化合物	種類	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 A	樹脂 G		
		DMS 鏈數	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
		分子量 (萬)	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	13
		份數 (重量份)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	交聯劑	種類	MS-51	MS-51	MS-51	MS-51	MS-51	MS-51	MS-51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	MS-51
		份數 (重量份)	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
	觸媒	種類	ZC162	ZC162	ZC162	ZC162	ZC162	ZC162	ZC162	ZC162	ZC162	ZC162	ZC162	ZC162	ZC162	ZC162	ZC162	ZC162	二月桂酸二丁基錫
		份數 (重量份)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	密接賦予劑	種類	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		份數 (重量份)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	其他添加劑	種類	樹脂 D (分子量: 2.5 萬)	樹脂 D (分子量: 2.5 萬)	樹脂 D (分子量: 2.5 萬)	樹脂 D (分子量: 2.5 萬)	樹脂 D (分子量: 2.5 萬)	樹脂 J (分子量: 3.5 萬)	樹脂 J (分子量: 3.5 萬)	樹脂 D (分子量: 0.9 萬)	樹脂 D (分子量: 2.5 萬)	樹脂 D (分子量: 2.5 萬)	樹脂 D (分子量: 2.5 萬)	樹脂 D (分子量: 2.5 萬)	樹脂 I (聚矽氧順丁烯二醯亞胺)	樹脂 K	樹脂 L	-	
		份數 (重量份)	1	1	1	1	1	5	1	1	1	0.1	1	3	0.1	1	1	-	
	溶劑	種類	2-吡咯啉酮	γ -戊內酯	GBL	PGME A	環戊酮	苯甲酸乙酯	苯甲酸乙酯	環戊酮	環戊酮	NMP	NMP	NMP	環戊酮	苯甲醚	苯甲醚	丙二醇單乙基乙酸酯	
		沸點 (°C)	245	207	204	146	131	212	212	131	131	202	202	202	131	154	154	146	
		含量 (重量%)	40%	48%	45%	37%	35%	44%	44%	35%	35%	41%	41%	41%	35%	44%	47%	50%	
	物性	黏度 (cP)	813	979	792	870	767	776	840	745	745	734	754	830	983	1134	1134	1340	
		密接性 (點)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		拉伸彈性模數 (23°C) (Pa)	8.78×10 ⁸	7.95×10 ⁸	8.78×10 ⁸	7.91×10 ⁸	8.01×10 ⁸	8.67×10 ⁸	1.01×10 ⁹	7.02×10 ⁸	8.14×10 ⁸	8.97×10 ⁸	6.51×10 ⁸	7.64×10 ⁸	3.97×10 ⁸	7.64×10 ⁸	7.64×10 ⁸	8.89×10 ⁹	
		拉伸彈性模數 (300°C) (Pa)	5.12×10 ⁴	4.59×10 ⁴	4.63×10 ⁴	3.83×10 ⁴	3.55×10 ⁴	7.84×10 ⁴	9.18×10 ⁴	9.35×10 ⁴	8.67×10 ⁴	1.24×10 ⁵	1.33×10 ⁵	7.05×10 ⁴	1.18×10 ⁵	7.05×10 ⁴	7.05×10 ⁴	9.81×10 ⁴	
		重量損失率 (%)	3.3	3.1	3.2	3.2	3.2	2.9	3.0	3.3	2.9	3.5	3.4	2.9	3.1	3.0	3.5	5.0	
5%重量損失溫度 (°C)		520	520	520	520	520	535	529	525	525	494	520	525	524	534	517	450		
評價	成膜性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	平坦性	○ (2.1 μm)	○ (2.2 μm)	◎ (2.0 μm)	○ (2.0 μm)	○ (2.1 μm)	◎ (1.9 μm)	○ (2.0 μm)	○ (2.1 μm)	○ (2.1 μm)	○ (2.0 μm)	○ (2.0 μm)	○ (2.0 μm)	○ (2.0 μm)	○ (2.1 μm)	◎ (2.4 μm)	○ (3.9 μm)		
	耐熱性	○	○	○	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○		
	膜開裂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○		

【0131】 [表3]

比較例		1	2	3	4	5	6	
組成	有機矽化合物	種類	樹脂 D	樹脂 E	樹脂 E	樹脂 E	樹脂 F	樹脂 A
		分子量 (萬)	6.9	3.5	0.4	3.5	0.4	3.6
		份數	-	-	-	-	-	100
	觸媒	種類	-	-	-	-	-	MS-51
		份數	-	-	-	-	-	3.2
	其他添加劑	種類	-	-	-	-	-	ZC162
		份數	-	-	-	-	-	0.2
	溶劑	種類	苯甲醚	苯甲醚	苯甲醚	苯甲醚	苯甲醚	苯甲醚
		沸點 (°C)	154	154	154	154	154	154
含量 (重量%)		71%	77%	50%	70%	25%	65%	
物性	黏度 (cP)	1000	999	5470	10000	1000	100	
	密接性 (點)	0	0	0	0	5	0	
	拉伸彈性模數 (23°C) (Pa)	無法測定	6.91×10^8	6.91×10^8	6.91×10^8	無法測定	8.52×10^8	
	拉伸彈性模數 (300°C) (Pa)	無法測定	5.12×10^6	5.12×10^6	5.12×10^6	無法測定	5.19×10^5	
	重量損失率 (%)	30.0	1.0	5.9	1	1.2	3.2	
	5%重量損失溫度 (°C)	430	530	440	530	540	484	
評價	成膜性	○	○	×	×	×	○	
	平坦性	× (4.1 μm)	× (10 μm)	-	-	-	× (6.4 μm)	
	耐熱性	×	◎	○	◎	○	○	
	膜開裂	×	◎	-	-	-	○	

[產業上之可利用性]

【0132】 根據本發明，可提供一種即便於元件表面具有凹凸之情形時亦可使連接面平坦化而表面無空隙地連接元件，對元件間賦予較高接合可靠性之硬化性樹脂組成物；使用該硬化性樹脂組成物之硬化膜；具有該硬化膜之積層體；具有該積層體之攝像裝置及半導體裝置；該積層體之製造方法及用於製造該積層體之具有接合電極之元件之製造方法。

【符號說明】

【0133】

- 1:第1元件
- 2:第2元件
- 3:電極
- 4:硬化膜
- 5:貫通孔
- 6:無機層
- 7:障壁金屬層
- 8:第3元件
- 9:晶片
- 10:第4元件
- 11:支持基板

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種硬化性樹脂組成物，其含有有機矽化合物及溶劑，並且，於25°C之黏度為2000 cP以下，

上述硬化性樹脂組成物中上述溶劑之含量為50重量%以下，

上述硬化性樹脂組成物旋轉塗布於矽晶圓上並使上述溶劑乾燥後，於300°C熱硬化1小時而成膜所得的測定樣品依據JIS K5600-5-6測定之利用交叉切割法而得之密接性為0~2點。

【請求項2】如請求項1之硬化性樹脂組成物，其中，使溶劑乾燥後，於300°C硬化1小時所得之上述硬化性樹脂組成物之硬化物在23°C之拉伸彈性模數為100 MPa以上10 GPa以下，

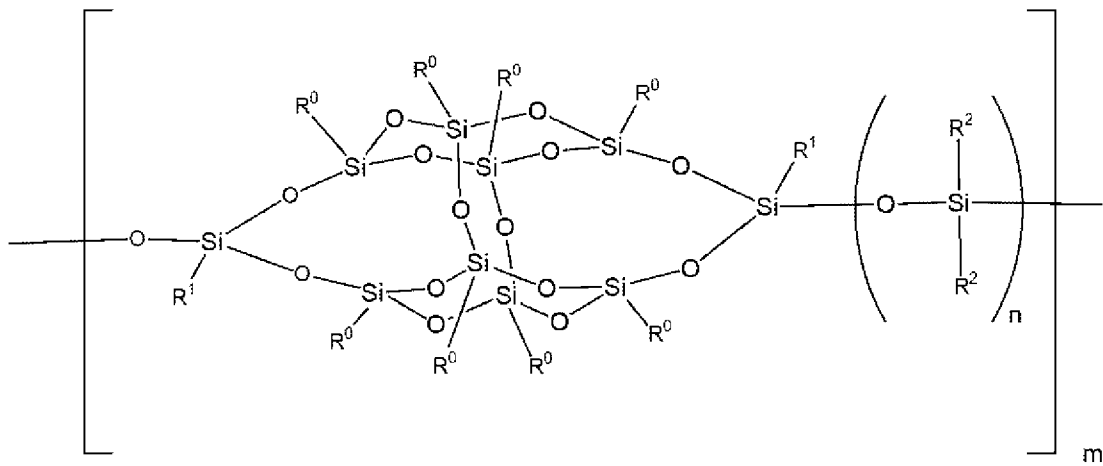
在300°C之拉伸彈性模數為10000 Pa以上1 GPa以下。

【請求項3】如請求項1或2之硬化性樹脂組成物，其中，使溶劑乾燥後，於300°C硬化1小時所得之上述硬化性樹脂組成物之硬化物於400°C、氮氣環境下加熱4小時後之重量損失率為6%以下。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之硬化性樹脂組成物，其中，上述溶劑之含量為45重量%以下，上述於25°C之黏度為1500 cP以下。

【請求項5】如請求項1至4中任一項之硬化性樹脂組成物，其中，上述溶劑之沸點為150°C以上250°C以下。

【請求項6】如請求項1至5中任一項之硬化性樹脂組成物，其中，上述有機矽化合物具有下述通式（1）所表示之結構，



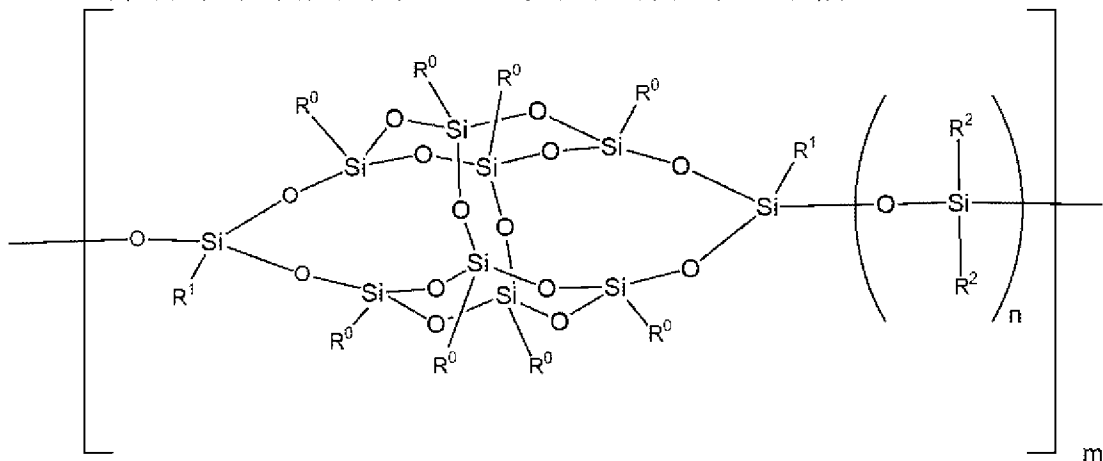
(1) ,

此處， R^0 、 R^1 及 R^2 分別獨立地表示直鏈狀、支鏈狀或環狀之脂肪族基、芳香族基或氫；上述脂肪族基及上述芳香族基可具有取代基，亦可不具有取代基； m 、 n 分別表示1以上之整數。

【請求項7】一種硬化性樹脂組成物，其含有有機矽化合物及溶劑，並且，於25°C之黏度為2000 cP以下，

上述硬化性樹脂組成物中之上述溶劑之含量為50重量%以下，

上述有機矽化合物具有下述通式（1）所表示之結構，



(1) ,

此處， R^0 、 R^1 及 R^2 分別獨立地表示直鏈狀、支鏈狀或環狀之脂肪族基、芳香族基或氫；上述脂肪族基及上述芳香族基可具有取代基，亦可不具有取代基； m 、 n 分別表示1以上之整數。

【請求項8】一種硬化膜，其係使用請求項1至6中任一項之硬化性樹脂組成物而形成。

【請求項9】如請求項8之硬化膜，其於400°C、氮氣環境下加熱4小時後之重量損失率為6%以下。

【請求項10】一種積層體，其係在具有電極之第1元件與具有電極之第2元件之間具有請求項8或9之硬化膜者，並且，

上述第1元件之電極與上述第2元件之電極經由貫通上述硬化膜之貫通孔而電性連接。

【請求項11】如請求項10之積層體，其中，在上述第1元件與上述第2元件之間具有無機層。

【請求項12】如請求項10或11之積層體，其中，在上述貫通孔之表面具有障壁金屬層。

【請求項13】一種攝像裝置，其具有請求項10至12中任一項之積層體。

【請求項14】一種半導體裝置，其具有請求項10至12中任一項之積層體。

【請求項15】一種積層體之製造方法，其具有以下步驟：在具有電極之第1元件及具有電極之第2元件之形成有電極之面上使請求項1至6中任一項之硬化性樹脂組成物成膜，溶劑乾燥後使其硬化，形成硬化膜；

在各上述硬化膜形成貫通孔；

利用導電性材料填充各上述貫通孔；

對上述第1元件及第2元件之填充有導電性材料之側之表面進行研磨，形成接合電極；及

將形成有上述接合電極之上述第1元件及形成有上述接合電極之第2元件以上述接合電極彼此接合之方式進行貼合。

【請求項16】一種具有接合電極之元件之製造方法，其具有以下步驟：在具

有電極之元件之形成有電極之面上使請求項1至6中任一項之硬化性樹脂組成物成膜，溶劑乾燥後使其硬化，形成硬化膜；

在上述硬化膜形成貫通孔；

利用導電性材料填充上述貫通孔；及

對上述元件之表面進行研磨，形成接合電極。

【請求項17】一種積層體，其係在支持基板與第3元件之間具有請求項8或9之硬化膜者，並且，

上述第3元件具有第1面及第2面，上述第1面積層有與上述第3元件電性連接之複數個晶片，且

在上述第1面與上述支持基板之間具有上述硬化膜。

【請求項18】如請求項17之積層體，其中，在上述支持基板與硬化膜之間具有無機層。

【請求項19】如請求項17或18之積層體，其中，在上述第3元件之第2面上進而具有第4元件，且上述第3元件與第4元件電性連接。

【請求項20】一種攝像裝置，其具有請求項17至19中任一項之積層體。

【請求項21】一種半導體裝置，其具有請求項17至19中任一項之積層體。

(發明圖式)

