



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202405879 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：112111272

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl. : H01L21/02 (2006.01)

H01L21/60 (2006.01)

(30)優先權：2022/04/06 日本

2022-063656

(71)申請人：日商艾曲迪微系統股份有限公司 (日本) HD MICROSYSTEMS, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：米田聡 YONEDA, SATOSHI (JP)；小林香織 KOBAYASHI, KAORI (JP)；足立憲哉 ADACHI, KENYA (JP)；田原真吾 TAHARA, SHINGO (JP)；松川大作 MATSUKAWA, DAISAKU (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：5 共 84 頁

(54)名稱

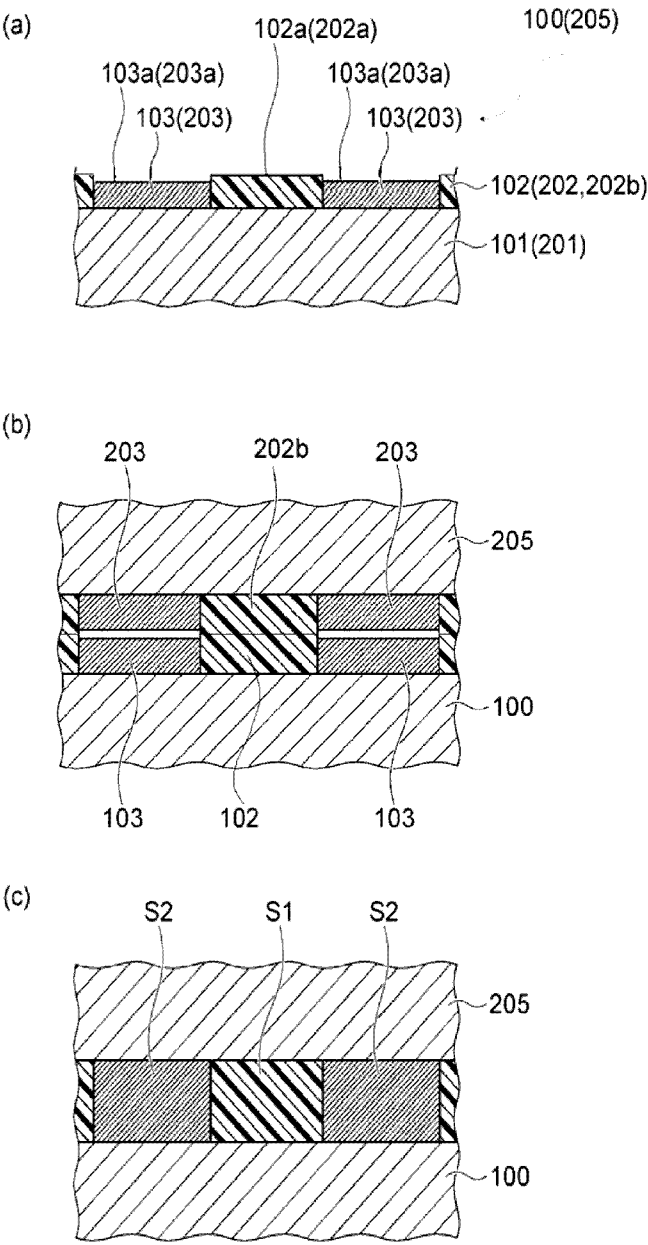
半導體裝置的製造方法、混成鍵結絕緣膜形成材料以及半導體裝置

(57)摘要

本發明的半導體裝置的製造方法中，準備第一半導體基板，所述第一半導體基板具有第一半導體基板主體、以及設置於所述第一半導體基板主體的一面上的第一電極及表面粗糙度 Ra 為 2.0 nm 以下的第一有機絕緣膜，準備第二半導體基板，所述第二半導體基板具有第二半導體基板主體、以及設置於所述第二半導體基板主體的一面上的第二電極及表面粗糙度 Ra 為 2.0 nm 以下的第二有機絕緣膜，於 70°C 以下進行所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜的貼合，進行所述第一電極與所述第二電極的接合。

A method for manufacturing a semiconductor device includes: preparing a first semiconductor substrate having a first semiconductor substrate body, and having, on one surface of the first semiconductor substrate body, a first electrode and a first organic insulating film having a surface roughness Ra of 2.0 nm or less; preparing a second semiconductor substrate having a second semiconductor substrate body, and having, on one surface of the second semiconductor substrate body, a second electrode and a second organic insulating film having a surface roughness Ra of 2.0 nm or less; affixing together the first organic insulating film and the second organic insulating film at 70 °C or less; and bonding the first electrode and the second electrode.

指定代表圖：



符號簡單說明：

100:第一矽基板
101:第一矽基板主體
102:絕緣膜(第一有機絕緣膜)
102a、103a、202a、203a:表面
103:端子電極(第一電極)
201:第二矽基板主體
202:絕緣膜(第二有機絕緣膜)
203:端子電極(第二電極)
205:半導體晶片
202b:絕緣膜部分
S1:絕緣接合部分
S2:電極接合部分

【圖3】

【發明摘要】

【中文發明名稱】半導體裝置的製造方法、混成鍵結絕緣膜形成材料以及半導體裝置

【英文發明名稱】 METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE, HYBRID BONDING INSULATING FILM-FORMING MATERIAL, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

【中文】

本發明的半導體裝置的製造方法中，準備第一半導體基板，所述第一半導體基板具有第一半導體基板主體、以及設置於所述第一半導體基板主體的一面上的第一電極及表面粗糙度 R_a 為 2.0 nm 以下的第一有機絕緣膜，準備第二半導體基板，所述第二半導體基板具有第二半導體基板主體、以及設置於所述第二半導體基板主體的一面上的第二電極及表面粗糙度 R_a 為 2.0 nm 以下的第二有機絕緣膜，於 70°C 以下進行所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜的貼合，進行所述第一電極與所述第二電極的接合。

【英文】 A method for manufacturing a semiconductor device includes: preparing a first semiconductor substrate having a first semiconductor substrate body, and having, on one surface of the first semiconductor substrate body, a first electrode and a first organic

insulating film having a surface roughness Ra of 2.0 nm or less; preparing a second semiconductor substrate having a second semiconductor substrate body, and having, on one surface of the second semiconductor substrate body, a second electrode and a second organic insulating film having a surface roughness Ra of 2.0 nm or less; affixing together the first organic insulating film and the second organic insulating film at 70 °C or less; and bonding the first electrode and the second electrode.

【指定代表圖】圖 3。

【代表圖之符號簡單說明】

100:第一矽基板

101:第一矽基板主體

102:絕緣膜（第一有機絕緣膜）

102a、103a、202a、203a:表面

103:端子電極（第一電極）

201:第二矽基板主體

202:絕緣膜（第二有機絕緣膜）

203:端子電極（第二電極）

205:半導體晶片

202b:絕緣膜部分

S1:絕緣接合部分

S2:電極接合部分

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】半導體裝置的製造方法、混成鍵結絕緣膜形成材料以及半導體裝置

【英文發明名稱】 METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE, HYBRID BONDING INSULATING FILM-FORMING MATERIAL, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種半導體裝置的製造方法、混成鍵結絕緣膜形成材料以及半導體裝置。

【先前技術】

【0002】 近年來，為了提高大規模積體電路（large scale integration，LSI）的積體度，正研究半導體晶片的三維安裝。於非專利文獻 1 中揭示了半導體晶片的三維安裝的一例。

【0003】 於藉由晶片對晶圓（Chip-to-Wafer，C2W）接合進行半導體晶片的三維安裝的情況下，為了進行器件彼此的配線的微細接合，正研究使用在晶圓對晶圓（Wafer-to-Wafer，W2W）接合中使用的混成鍵結（hybrid bonding）技術。

【0004】 於 C2W 的混成鍵結時，因接合時的加熱，有可能會產生基材、晶片等的熱膨脹成為因素的位置偏移。針對此種課題，於專利文獻 1 中揭示了藉由使用環狀烯烴系樹脂而可使接合溫度

低溫化的技術的一例。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2019-204818 號公報

[非專利文獻]

【0006】 [非專利文獻 1]F.C.陳等人 (F.C. Chen et al) ., 「面向三維異質積體的系統級積體晶片 (System on Integrated Chips(SoIC TM) for 3D Heterogeneous Integration)」,2019 年電氣及電子工程師協會 (Institute of Electrical and Electronics Engineers , IEEE) 第 69 屆電子元件與技術會議 (Electronic Components and Technology Conference , ECTC) ,p.594-599(2019)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 使用有機絕緣膜並藉由混成鍵結技術進行 C2W 接合的方法處於研究階段，尚未達到實用。若使用專利文獻 1 中記載的環狀烯烴系樹脂，則所獲得的有機絕緣膜的耐熱性不充分，於 C2W 接合時暴露於高溫從而有於基板與有機絕緣膜的界面等產生接合不良之虞。另一方面，如上所述，於使用絕緣膜藉由混成鍵結技術進行 C2W 接合的方法中，要求設為低的接合溫度。

本揭示是鑒於所述先前的情況而成，其目的在於提供一種能夠於低溫條件下進行絕緣膜間的貼合的半導體裝置的製造方法、

所述半導體裝置的製造方法中所使用的混成鍵結絕緣膜形成材料以及可減輕電極的接合不良的半導體裝置。

[解決課題之手段]

【0008】 用於達成所述課題的具體手段如下所述。

<1> 一種半導體裝置的製造方法，其中，準備第一半導體基板，所述第一半導體基板具有第一半導體基板主體、以及設置於所述第一半導體基板主體的一面上的第一電極及表面粗糙度 Ra 為 2.0 nm 以下的第一有機絕緣膜；

準備第二半導體基板，所述第二半導體基板具有第二半導體基板主體、以及設置於所述第二半導體基板主體的一面上的第二電極及表面粗糙度 Ra 為 2.0 nm 以下的第二有機絕緣膜，

於 70℃ 以下進行所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜的貼合，

進行所述第一電極與所述第二電極的接合。

<2> 如<1>所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜的熱膨脹係數為 50 ppm/K 以下。

<3> 如<1>或<2>所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜是聚醯亞胺膜、聚苯并噁唑膜、苯并環丁烯膜、聚醯胺醯亞胺膜、環氧樹脂膜、丙烯酸樹脂膜或甲基丙烯酸樹脂膜。

<4> 如<1>至<3>中任一項所述的半導體裝置的製造方

法，其中，所述第一半導體基板為半導體晶圓，所述第二半導體基板為半導體晶圓。

<5> 如<1>至<3>中任一項所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一半導體基板為半導體晶圓，所述第二半導體基板為半導體晶片。

<6> 如<1>至<3>中任一項所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一半導體基板為半導體晶片，所述第二半導體基板為半導體晶片。

<7> 如<1>至<6>中任一項所述的半導體裝置的製造方法，其中，於所製造的半導體裝置中，藉由所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜的貼合而形成的有機絕緣膜的總厚度為0.1 μm 以上。

<8> 如<1>至<7>中任一項所述的半導體裝置的製造方法，其中，於實施所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜的貼合之前，對所述第一半導體基板的所述一面、及所述第二半導體基板的所述一面側的至少一者進行研磨。

<9> 如<8>所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述研磨包含化學機械研磨。

<10> 如<9>所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述研磨更包含機械研磨。

<11> 如<1>至<10>中任一項所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一有機絕緣膜的高度與所述第一電極的高度

相同或高，所述第二有機絕緣膜的高度與所述第二電極的高度相同或高。

< 12 > 如 < 11 > 所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一有機絕緣膜的高度較所述第一電極的高度高 0.1 nm 以上，所述第二有機絕緣膜的高度較所述第二電極的高度高 0.1 nm 以上。

< 13 > 一種混成鍵結絕緣膜形成材料，包含熱硬化性聚醯胺以及溶劑，製成硬化物時的熱膨脹係數為 50 ppm/K 以下。

< 14 > 如 < 13 > 所述的混成鍵結絕緣膜形成材料，其中，所述熱硬化性聚醯胺包含聚苯并噁唑前驅物或聚醯亞胺前驅物。

< 15 > 如 < 13 > 所述的混成鍵結絕緣膜形成材料，其中，所述熱硬化性聚醯胺包含聚醯亞胺前驅物，更包含聚醯亞胺樹脂。

< 16 > 一種半導體裝置，包括：第一半導體基板，具有第一半導體基板主體、以及設置於所述第一半導體基板主體的一面的第一有機絕緣膜及第一電極；以及

第二半導體基板，具有第二半導體基板主體、以及設置於所述第二半導體基板主體的一面的第二有機絕緣膜及第二電極，

所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜接合，所述第一電極與所述第二電極接合，

所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜的熱膨脹係數為 50 ppm/K 以下。

[發明的效果]

【0009】 藉由本揭示，可提供一種能夠於低溫條件下進行絕緣膜

間的貼合的半導體裝置的製造方法、所述半導體裝置的製造方法中所使用的混成鍵結絕緣膜形成材料以及可減輕電極的接合不良的半導體裝置。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖 1 是示意性地表示藉由一實施方式的半導體裝置的製造方法製造的半導體裝置的一例的剖面圖。

圖 2 的 (a) ~ (d) 是依次表示用於製造圖 1 所示的半導體裝置的方法的圖。

圖 3 的 (a) ~ (c) 是更詳細地表示圖 2 的 (a) ~ (d) 所示的半導體裝置的製造方法中的接合方法的圖。

圖 4 的 (a) ~ (d) 是用於製造圖 1 所示的半導體裝置的方法，且是依次表示圖 2 的 (a) ~ (d) 所示的步驟之後的步驟的圖。

圖 5 的 (a) ~ (d) 是表示將一實施方式的半導體裝置的製造方法應用於晶片對晶圓 (Chip-to-Wafer, C2W) 的例子的圖。

【實施方式】

【0011】 以下，對本揭示進行詳細說明。但是，本揭示並不限定於以下實施方式。於以下的實施方式中，其構成要素（亦包含要素步驟等）除了特別明示的情況以外，並非必需。關於數值及其

範圍亦相同，並不限制本揭示。

【0012】 於本揭示中，「步驟」這一用語不僅包含自其他步驟獨立的步驟，即便於無法與其他步驟明確區別的情況下，只要達成該步驟的目的，則亦包含該步驟。

於本揭示中，使用「～」表示的數值範圍中，包含「～」的前後所記載的數值分別作為最小值及最大值。

於本揭示中階段性記載的數值範圍中，一個數值範圍所記載的上限值或下限值亦可置換為其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。另外，於本揭示中記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值亦可置換為實施例中所示的值。

於本揭示中，各成分中亦可包含多種相符的物質。於組成物中存在多種與各成分相符的物質的情況下，只要無特別說明，則各成分的含有率或含量是指組成物中所存在的該多種物質的合計含有率或含量。

於本揭示中，「層」或「膜」這一用語中，當觀察該層或膜所存在的區域時，除了形成於該區域的整體中的情況以外，亦包含僅形成於該區域的一部分中的情況。

於本揭示中，「(甲基)丙烯酸」是指丙烯酸及甲基丙烯酸中的至少一者。

於本揭示中，層或膜的厚度是測定作為對象的層或膜的五個點的厚度並將其以算術平均值的形式來提供的值。

層或膜的厚度可使用測微計等進行測定。於本揭示中，於能

夠直接測定層或膜的厚度的情況下，使用測微計進行測定。另一方面，於測定一個層的厚度或多個層的總厚度的情況下，亦可藉由使用電子顯微鏡並觀察測定對象的剖面來進行測定。

於本揭示中，熱膨脹係數以每單位溫度表示由溫度上升引起的測定試樣的長度膨脹的比例。熱膨脹係數是指藉由使用熱機械分析裝置等對 $30^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 下的測定試樣的長度的變化量進行測定而計算出的值。

【0013】 <半導體裝置的製造方法及半導體裝置>

本揭示的半導體裝置的製造方法中，準備第一半導體基板，所述第一半導體基板具有第一半導體基板主體、以及設置於所述第一半導體基板主體的一面上的第一電極及表面粗糙度 R_a 為 2.0 nm 以下的第一有機絕緣膜；準備第二半導體基板，所述第二半導體基板具有第二半導體基板主體、以及設置於所述第二半導體基板主體的一面上的第二電極及表面粗糙度 R_a 為 2.0 nm 以下的第二有機絕緣膜，於 70°C 以下進行所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜的貼合，進行所述第一電極與所述第二電極的接合。

根據本揭示的半導體裝置的製造方法，能夠於低溫條件下進行絕緣膜間的貼合。其理由尚不明確，但推測其原因在於：藉由將第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜的表面粗糙度 R_a 均設為 2.0 nm 以下，絕緣膜間的接觸面積增加，作用於絕緣膜間的分子間力及靜電力增大。

另外，本揭示的半導體裝置包括：第一半導體基板，具有第

一半導體基板主體、以及設置於所述第一半導體基板主體的一面的第一有機絕緣膜及第一電極；以及第二半導體基板，具有第二半導體基板主體、以及設置於所述第二半導體基板主體的一面的第二有機絕緣膜及第二電極，所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜接合，所述第一電極與所述第二電極接合，所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜的熱膨脹係數為 50 ppm/K 以下。

根據本揭示的半導體裝置，可減輕電極的接合不良。其理由尚不明確，但推測其原因在於：若第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜的熱膨脹係數為 50 ppm/K 以下，則該些絕緣膜的熱膨脹係數一般接近半導體基板、電極等絕緣膜的周圍所配置的構件的熱膨脹係數，因此絕緣膜與該些構件之間的熱膨脹係數之差變小，從而不易產生由熱膨脹引起的電極的接合不良。

【0014】 以下，參照圖式對本揭示半導體裝置的製造方法的一實施方式、及本揭示半導體裝置的一實施方式進行詳細說明。於以下的說明中，對相同或相當部分標註相同的符號，並省略重覆的說明。另外，只要無特別說明，則上下左右等的位置關係基於圖式所示的位置關係。進而，圖式的尺寸比率並不限於圖示的比率。

再者，於以下的實施方式中，對第一半導體基板及第二半導體基板均為半導體晶片的情況進行說明，但本實施方式並不限定於此。

【0015】 （半導體裝置的一例）

圖 1 是示意性地表示本揭示半導體裝置的一例的剖面圖。如

圖 1 所示，半導體裝置 1 例如是半導體封裝的一例，包括第一半導體晶片 10（第一半導體基板）、第二半導體晶片 20（第二半導體基板）、柱部 30、再配線層 40、基板 50、及電路基板 60。

【0016】 第一半導體晶片 10 是 LSI（大規模積體電路）晶片或互補金屬氧化物半導體（Complementary Metal Oxide Semiconductor，CMOS）感測器等半導體晶片，且為在下方向上安裝有第二半導體晶片 20 的三維安裝結構。第二半導體晶片 20 是 LSI、記憶體等半導體晶片，且是俯視時的面積較第一半導體晶片 10 小的晶片零件。第二半導體晶片 20 與第一半導體晶片 10 的背面進行晶片對晶片（Chip-to-Chip，C2C）接合。第一半導體晶片 10 與第二半導體晶片 20 藉由詳細情況後述的混成鍵結，各自的端子電極及其周圍的絕緣膜彼此牢固地微細接合。

【0017】 柱部 30 是由銅（Cu）等金屬形成的多個柱 31 藉由樹脂 32 密封的連接部。多個柱 31 是自柱部 30 的上表面朝向下表面延伸的導電性構件。多個柱 31 例如可具有直徑 3 μm 以上且 20 μm 以下（於一例中為直徑 5 μm ）的圓柱形狀，亦可以各柱 31 的中心間距離為 15 μm 以下的方式配置。多個柱 31 將第一半導體晶片 10 下側的端子電極與再配線層 40 上側的端子電極進行倒裝晶片連接。藉由使用柱部 30，於半導體裝置 1 中，可不使用被稱為穿塑孔（Through mold via，TMV）的於模具中開孔進行焊接連接的技術而形成連接電極。柱部 30 例如具有與第二半導體晶片 20 相同程度的厚度，於水平方向上被配置於第二半導體晶片 20 的橫向

側。再者，亦可代替柱部 30 而配置多個焊球，亦可藉由焊球將第一半導體晶片 10 下側的端子電極與再配線層 40 上側的端子電極電連接。

【0018】再配線層 40 是具有封裝基板功能即端子間距變換功能的配線層，是於第二半導體晶片 20 下側的絕緣膜上及柱部 30 的下表面上藉由聚醯亞胺及銅配線等形成了再配線圖案的層。再配線層 40 於將第一半導體晶片 10、第二半導體晶片 20 等上下反轉的狀態下形成（參照圖 4 的（d））。

【0019】再配線層 40 將第二半導體晶片 20 下表面的端子電極及經由柱部 30 的第一半導體晶片 10 的端子電極與基板 50 的端子電極電性連接。基板 50 的端子間距較柱 31 的端子間距及第二半導體晶片 20 的端子間距寬。再者，於基板 50 上，可安裝有各種電子零件 51。另外，於再配線層 40 與基板 50 的端子間距有較大差距的情況下，可於再配線層 40 與基板 50 之間使用無機中介層等進行再配線層 40 與基板 50 的電性連接。

【0020】電路基板 60 是於其上搭載第一半導體晶片 10 及第二半導體晶片 20 且於內部具有多個貫通電極的基板，所述多個貫通電極與和第一半導體晶片 10、第二半導體晶片 20 及電子零件 51 等連接的基板 50 電性連接。於電路基板 60 中，藉由多個貫通電極而第一半導體晶片 10 及第二半導體晶片 20 的各端子電極與設置於電路基板 60 背面的端子電極 61 電性連接。

【0021】（半導體裝置的製造方法的一例）

接著，參照圖 2～圖 4 來對半導體裝置 1 的製造方法的一例進行說明。圖 2 的 (a)～(d) 是依次表示用於製造圖 1 所示的半導體裝置的方法的圖。圖 3 的 (a)～(c) 是更詳細地表示圖 2 的 (a)～(d) 所示的半導體裝置的製造方法中的接合方法（混成鍵結）的圖。圖 4 的 (a)～(d) 是用於製造圖 1 所示的半導體裝置的方法，且是依次表示圖 2 的 (a)～(d) 所示的步驟之後的步驟的圖。

【0022】 半導體裝置 1 例如可經過以下的步驟 (a)～步驟 (n) 來製造。

(a) 準備與第一半導體晶片 10 對應的第一矽基板 100 的步驟。

(b) 準備與第二半導體晶片 20 對應的第二矽基板 200 的步驟。

(c) 對第一矽基板 100 進行研磨的步驟。

(d) 對第二矽基板 200 進行研磨的步驟。

(e) 將第二矽基板 200 加以單片化而取得多個半導體晶片 205 的步驟。

(f) 相對於第一矽基板 100 的端子電極 103 而進行多個半導體晶片 205 各自的端子電極 203 的對位的步驟。

(g) 將第一矽基板 100 的絕緣膜 102 與多個半導體晶片 205 的各絕緣膜部分 202b 相互貼合的步驟（參照圖 3 的 (b)）。

(h) 將第一矽基板 100 的端子電極 103 與多個半導體晶片

205 各自的端子電極 203 接合的步驟（參照圖 3 的（c））。

（i）於第一矽基板 100 的連接面上且為多個半導體晶片 205 之間形成多個柱 300（與柱 31 對應）的步驟。

（j）以覆蓋半導體晶片 205 以及柱 300 的方式於第一矽基板 100 的連接面上對樹脂 301 進行模製而取得半成品 M1 的步驟。

（k）對在步驟（j）中模製而成的半成品 M1 的樹脂 301 側進行磨削而使其變薄從而取得半成品 M2 的步驟。

（l）於步驟（k）中變薄的半成品 M2 上形成與再配線層 40 對應的配線層 400 的步驟。

（m）將於步驟（l）中形成有配線層 400 的半成品 M3 沿著切斷線 A 切斷以成為各半導體裝置 1 的步驟。

（n）將於步驟（m）中個體化而成的半導體裝置 1a 反轉並設置於基板 50 及電路基板 60 上的步驟（參照圖 1）。

【0023】 [步驟（a）及步驟（b）]

步驟（a）是準備第一矽基板 100（第一半導體基板）的步驟，所述第一矽基板 100（第一半導體基板）為與多個第一半導體晶片 10 對應且形成有包括半導體元件及將該些連接的配線等的積體電路的矽基板。於步驟（a）中，如圖 2 的（a）所示，於包含矽等的第一矽基板主體 101（第一半導體基板主體）的一面 101a 以規定的間隔設置包含銅、鋁等的多個端子電極 103（第一電極），且於其間隔部分設置絕緣膜 102（第一有機絕緣膜）。可於將絕緣膜 102 設置於第一矽基板主體 101 的一面 101a 上之後設置多個端子

電極 103，亦可於將多個端子電極 103 設置於第一矽基板主體 101 的一面 101a 之後設置絕緣膜 102。再者，於多個端子電極 103 之間，為了於後述的步驟中形成柱 300 而設置有規定的間隔，於其間形成有與柱 300 連接的其他端子電極（未圖示）。

【0024】 步驟（b）是準備第二矽基板 200（第二半導體基板）的步驟，所述第二矽基板 200（第二半導體基板）為與多個第二半導體晶片 20 對應且形成有包括半導體元件及將該些連接的配線的積體電路的矽基板。於步驟（b）中，如圖 2 的（a）所示，於包含矽等的第二矽基板主體 201（第二半導體基板主體）的一面 201a 上連續地設置包含銅、鋁等的多個端子電極 203（多個第二電極），並且設置絕緣膜 202（第二有機絕緣膜、有機絕緣區域）。可於將絕緣膜 202 設置於第二矽基板主體 201 的一面 201a 上之後設置多個端子電極 203，亦可於將多個端子電極 203 設置於第二矽基板主體 201 的一面 201a 之後設置絕緣膜 202。

【0025】 步驟（a）及步驟（b）中使用的絕緣膜 102 及絕緣膜 202 的表面粗糙度 Ra 均設為 2.0 nm 以下，較佳為 1.5 nm 以下，進而佳為 1.0 nm 以下。

絕緣膜 102 及絕緣膜 202 較佳為聚醯亞胺膜、聚苯并噁唑膜、苯并環丁烯膜、聚醯胺醯亞胺膜、環氧樹脂膜、丙烯酸樹脂膜或甲基丙烯酸樹脂膜，就耐熱性的觀點而言，更佳為聚醯亞胺膜或聚苯并噁唑膜，進而佳為聚醯亞胺膜。

絕緣膜 102 及絕緣膜 202 在 25℃ 下的拉伸彈性係數較佳為 7.0

GPa 以下，更佳為 5.0 GPa 以下，進而佳為 3.0 GPa 以下，特佳為 2.5 GPa 以下。絕緣膜 102 及絕緣膜 202 在 25°C 下的拉伸彈性係數亦可為 2.0 MPa 以上。

【0026】 絕緣膜 102 及絕緣膜 202 的熱膨脹係數較佳為 50 ppm/K 以下，更佳為 40 ppm/K 以下，進而佳為 30 ppm/K 以下。絕緣膜 102 及絕緣膜 202 的熱膨脹係數亦可為 3 ppm/K 以上。

藉由絕緣膜 102 及絕緣膜 202 的熱膨脹係數為 50 ppm/K 以下，於後述的步驟（h）中絕緣膜的膨脹不會相對於端子電極的膨脹變得過大，可將接合後的端子電極間的接觸面積保持得寬，可將電阻抑制得低。進而，可減輕端子電極間的接合不良。

【0027】 絕緣膜 102 及絕緣膜 202 的厚度較佳為 0.1 μm ~ 50 μm ，更佳為 1 μm ~ 15 μm 。藉此，可確保絕緣膜的膜厚的均勻性並且於以後的研磨步驟中縮短處理時間。

【0028】 就步驟（c）及步驟（d）中作業變得容易進行、能夠簡化該些步驟的觀點而言，較佳為滿足如下情況中的至少其中一者（較佳為滿足兩者），即絕緣膜 102 的研磨速率為端子電極 103 的研磨速率的 0.1 倍 ~ 5 倍、及絕緣膜 202 的研磨速率為端子電極 203 的研磨速率的 0.1 倍 ~ 5 倍。

作為一例，於端子電極 103 或端子電極 203 包含銅且銅的研磨速率為 500 nm/min 的情況下，絕緣膜 102 或絕緣膜 202 的研磨速率較佳為 1500 nm/min 以下（銅的研磨速率的 3 倍以下），更佳為 1000 nm/min 以下（銅的研磨速率的 2 倍以下），進而佳為 500

nm/min 以下（與銅的研磨速率為同等以下）。

【0029】 接著，對絕緣膜的製作方法進行說明。絕緣膜藉由將絕緣膜形成材料硬化而獲得。作為所述絕緣膜的製作方法，例如可列舉如下方法：（ α ）包括將絕緣膜形成材料塗佈於基板上並加以乾燥形成樹脂膜的步驟、以及對樹脂膜進行加熱處理的步驟；（ β ）包括於實施了脫模處理的膜上使用絕緣膜形成材料以一定膜厚進行成膜之後藉由層壓方式將樹脂膜轉印至基板上的步驟、以及對轉印後形成於基板上的樹脂膜進行加熱處理的步驟。就平坦性的方面而言，較佳為所述（ α ）的方法。於使用所述（ α ）的方法的情況下，亦可使用後述的本揭示的混成鍵結絕緣膜形成材料。

【0030】 作為絕緣膜形成材料的塗佈方法，例如可列舉旋塗法、噴墨法及狹縫塗佈法。

【0031】 於旋塗法中，例如可於旋轉速度為 300 rpm（每分鐘旋轉）～3,500 rpm、較佳為 500 rpm～1,500 rpm、加速度為 500 rpm/秒～15,000 rpm/秒、旋轉時間為 30 秒～300 秒的條件下，對所述絕緣膜形成材料進行旋塗。

【0032】 亦可於將絕緣膜形成材料塗佈於支撐體、膜等上之後包括乾燥步驟。亦可使用加熱板、烘箱等進行乾燥。乾燥溫度較佳為 75℃～130℃，就提高絕緣膜的平坦性的觀點而言，更佳為 90℃～120℃。乾燥時間較佳為 30 秒～5 分鐘。

乾燥亦可進行兩次以上。藉此，可獲得將所述絕緣膜形成材料形成為膜狀的樹脂膜。

【0033】 於狹縫塗佈法中，例如可於藥液噴出速度為 10 $\mu\text{L}/\text{秒}$ ～400 $\mu\text{L}/\text{秒}$ 、藥液噴出部高度為 0.1 μm ～1.0 μm 、平台速度（或藥液噴出部速度）為 1.0 $\text{mm}/\text{秒}$ ～50.0 $\text{mm}/\text{秒}$ 、平台加速度為 10 $\text{mm}/\text{秒}$ ～1000 $\text{mm}/\text{秒}$ 、減壓乾燥時的極限真空度為 10 Pa～100 Pa、減壓乾燥時間為 30 秒～600 秒、乾燥溫度為 60℃～150℃、及乾燥時間為 30 秒～300 秒的條件下，對所述絕緣膜形成材料進行狹縫塗佈。

【0034】 可對所形成的樹脂膜進行加熱處理。加熱溫度較佳為 150℃～450℃，更佳為 150℃～350℃。藉由加熱溫度處於所述範圍內，可抑制對於基板、器件等的損傷且實現製程的省能量化、並且適當地製作絕緣膜。

【0035】 加熱時間較佳為 5 小時以下，更佳為 30 分鐘～3 小時。藉由加熱處理時間於所述範圍內，可充分進行交聯反應或脫水閉環反應。

加熱處理的環境可為大氣中，亦可為氮氣等惰性環境中，但就可防止樹脂膜氧化的觀點而言，較佳為氮氣環境下。

【0036】 作為加熱處理中所使用的裝置，可列舉：石英管爐、加熱板、快速退火爐、垂直式擴散爐、紅外線硬化爐、電子束硬化爐、微波硬化爐等。

【0037】 於使用負型感光性絕緣膜形成材料或正型感光性絕緣膜形成材料的情況下，當將絕緣膜 202 設置於第二矽基板主體 201 的一面 201a 上之後設置多個端子電極 203 時，例如可使用包括如

下步驟的方法，即，將絕緣膜形成材料塗佈於基板上的步驟、進行乾燥而形成樹脂膜的步驟、對樹脂膜進行圖案曝光並使用顯影液進行顯影而獲得圖案樹脂膜的步驟以及對圖案樹脂膜進行加熱處理的步驟。藉此，可獲得經硬化的圖案絕緣膜。

【0038】 關於圖案曝光，例如介隔光罩而以規定的圖案進行曝光。

所照射的光化射線可列舉 i 射線、寬頻帶等的紫外線、可見光線、放射線等，較佳為 i 射線。作為曝光裝置，可使用平行曝光機、投影曝光機、步進機、掃描曝光機等。

【0039】 藉由曝光後顯影，可獲得圖案形成後的樹脂膜即圖案樹脂膜。絕緣膜形成材料為負型感光性絕緣膜形成材料的情況下，利用顯影液將未曝光部去除。

用作負型顯影液的有機溶劑可單獨使用感光性樹脂膜的良溶媒、或適宜混合使用良溶媒與不良溶媒。

作為良溶媒，可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙醯基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、 γ -丁內酯、 α -乙醯基- γ -丁內酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、環戊酮、環己酮、環庚酮等。

作為不良溶媒，可列舉：甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、異丙醇、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、水等。

【0040】 於絕緣膜形成材料為正型感光性絕緣膜形成材料的情況下，利用顯影液將曝光部去除。

作為用作正型顯影液的溶液，可列舉四甲基銨（四甲基氫氧化銨（tetra methyl ammonium hydroxide，TMAH））溶液、碳酸鈉溶液等。

【0041】 負型顯影液及正型顯影液中的至少其中一者可包含界面活性劑。相對於顯影液 100 質量份，界面活性劑的含量較佳為 0.01 質量份～10 質量份，更佳為 0.1 質量份～5 質量份。

【0042】 顯影時間例如可設為將感光性樹脂膜浸漬於顯影液並使該樹脂膜完全溶解為止的時間的 2 倍。

顯影時間可根據絕緣膜形成材料中所含的熱硬化性聚醯胺來進行調節，例如，較佳為 10 秒鐘～15 分鐘，更佳為 10 秒鐘～5 分鐘，就生產性的觀點而言，進而佳為 20 秒鐘～5 分鐘。

【0043】 亦可將顯影後的圖案樹脂膜藉由淋洗液來清洗。

作為淋洗液，可單獨使用或適宜混合使用蒸餾水、甲醇、乙醇、異丙醇、甲苯、二甲苯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚等，另外，亦可階段性地組合使用該些。

【0044】 再者，作為構成絕緣膜 102 及絕緣膜 202 的有機材料，亦可使用熱硬化性的非導電性膜（NCF：Non Conductive Film）等。所述有機材料亦可為底部填充材料。另外，構成絕緣膜 102 及絕緣膜 202 的有機材料亦可為耐熱性的樹脂。

【0045】 [步驟（c）及步驟（d）]

步驟（c）是對第一矽基板 100 進行研磨的步驟。於步驟（c）中，如圖 3 的（a）所示，以絕緣膜 102 的表面 102a 位於相對於

端子電極 103 的各表面 103a 而為同等的位置或稍高（突出）的位置的方式使用化學機械研磨法（CMP（Chemical Mechanical Polishing）法）對作為第一矽基板 100 的表面的一面 101a 側進行研磨。藉此，絕緣膜 102 的厚度與端子電極 103 的厚度相同或變厚。即，絕緣膜 102 的高度與端子電極 103 的高度相同或變高。於步驟（c）中，例如亦可於選擇性地較深切削包含銅等的端子電極 103 的條件下藉由 CMP 法對第一矽基板 100 進行研磨。於步驟（c）中，亦可以端子電極 103 的各表面 103a 與絕緣膜 102 的表面 102a 一致的方式藉由 CMP 法進行研磨。研磨方法並不限定於 CMP 法，亦可採用背面研磨（back grinding）等。於利用 CMP 法進行研磨之前，可藉由平面刨床等研磨裝置進行機械研磨。

於絕緣膜 102 的表面 102a 位於相對於端子電極 103 的各表面 103a 而為同等或稍高的位置的情況下，各表面 103a 與表面 102a 的高度之差（即，絕緣膜 102 的厚度與端子電極 103 的厚度之差）較佳為 0 nm 以上，更佳為 0.1 nm 以上，進而佳為 0.1 nm～30 nm，特佳為 2 nm～15 nm。

於本揭示中，有機絕緣膜（表面 102a 等）與電極（表面 103a 等）的高度之差是指利用原子力顯微鏡（Atomic Force Microscope，AFM）對晶圓等測定對象物中的五個點進行測定時的算術平均。

【0046】 步驟（d）是對第二矽基板 200 進行研磨的步驟。於步驟（d）中，如圖 3 的（a）所示，以絕緣膜 202 的表面 202a 位於

相對於端子電極 203 的各表面 203a 而為同等的位置或稍高(突出)的位置的方式使用 CMP 法對作為第二矽基板 200 的表面的一面 201a 側進行研磨。藉此，絕緣膜 202 的厚度與端子電極 203 的厚度相同或變厚。即，絕緣膜 202 的高度與端子電極 203 的高度相同或變高。於步驟 (d) 中，例如於選擇性地較深切削包含銅等的端子電極 203 的條件下藉由 CMP 法對第二矽基板 200 進行研磨。於步驟 (d) 中，亦可以端子電極 203 的各表面 203a 與絕緣膜 202 的表面 202a 一致的方式藉由 CMP 法進行研磨。研磨方法並不限定於 CMP 法，亦可採用背面研磨等。

於絕緣膜 202 的表面 202a 位於相對於端子電極 203 的各表面 203a 而為同等或稍高的位置的情況下，各表面 203a 與表面 202a 的高度之差（即，絕緣膜 202 的厚度與端子電極 203 的厚度之差）較佳為 0 nm 以上，更佳為 0.1 nm 以上，進而佳為 0.1 nm～30 nm，特佳為 2 nm～15 nm。

【0047】 於步驟 (c) 及步驟 (d) 中，可以絕緣膜 102 的厚度與絕緣膜 202 的厚度為相同的方式進行研磨，但是，例如亦可以絕緣膜 202 的厚度較絕緣膜 102 的厚度大的方式進行研磨。另一方面，亦可以絕緣膜 202 的厚度較絕緣膜 102 的厚度小的方式進行研磨。於絕緣膜 202 的厚度較絕緣膜 102 的厚度大的情況下，可藉由絕緣膜 202 包含在將第二矽基板 200 加以單片化時或者晶片安裝時附著於接合界面處的異物的大部分，可進一步降低接合不良。另一方面，於絕緣膜 202 的厚度較絕緣膜 102 的厚度小的情

況下，可實現所安裝的半導體晶片 205、即半導體裝置 1 的低背化。

步驟（c）及步驟（d）可執行至少其中一者，較佳為執行步驟（c）及步驟（d）此兩者。

【0048】 [步驟（e）]

步驟（e）是將第二矽基板 200 加以單片化而取得多個半導體晶片 205 的步驟。於步驟（e）中，如圖 2 的（b）所示，藉由切割等切斷手段將第二矽基板 200 單片化為多個半導體晶片 205。亦可於切割第二矽基板 200 時於絕緣膜 202 被覆保護材等，然後進行單片化。藉由步驟（e），第二矽基板 200 的絕緣膜 202 被分割為與各半導體晶片 205 對應的絕緣膜部分 202b。作為將第二矽基板 200 加以單片化的切割方法，可列舉電漿切割、隱形切割、雷射切割等。作為切割時的第二矽基板 200 的表面保護材，例如可設置能夠利用水、TMAH 等去除的有機膜或者能夠利用電漿等去除的碳膜等薄膜。

再者，於該實施方式中，於準備大面積的第二矽基板 200 之後，將其單片化而獲得多個半導體晶片 205，但半導體晶片 205 的準備方法並不限定於此。

【0049】 [步驟（f）]

步驟（f）是相對於第一矽基板 100 的端子電極 103 而進行多個半導體晶片 205 各自的端子電極 203 的對位的步驟。於步驟（f）中，如圖 2 的（c）所示，以各半導體晶片 205 的端子電極 203 與第一矽基板 100 所對應的多個端子電極 103 相向的方式進行各半

導體晶片 205 的對位。亦可於第一矽基板 100 上設置對準標記等而用於所述對位。

【0050】 [步驟 (g)]

步驟 (g) 是將第一矽基板 100 的絕緣膜 102 與多個半導體晶片 205 的各絕緣膜部分 202b 相互貼合的步驟。於步驟 (g) 中，將附著於各半導體晶片 205 的表面的有機物、金屬氧化物等去除後，如圖 2 的 (c) 所示，進行半導體晶片 205 相對於第一矽基板 100 的對位，其後，作為混成鍵結而將多個半導體晶片 205 各自的絕緣膜部分 202b 於 70℃ 以下貼合於第一矽基板 100 的絕緣膜 102 (參照圖 3 的 (b))。再者，於本揭示中，所謂將絕緣膜「於 70℃ 以下貼合」，是指於絕緣膜的溫度為 70℃ 以下的狀態下將絕緣膜貼合。貼合溫度更佳為 60℃ 以下，進而佳為 50℃ 以下。

將絕緣膜貼合時的壓力較佳為 7 MPa 以下且 0.1 MPa 以上，更佳為 5 MPa 以下且 0.3 MPa 以上，進而佳為 2 MPa 以下且 0.5 MPa 以上。藉由設為所述壓力範圍，可於防止貼合的半導體元件破損的同時，將貼合後的基板的良率保持於一定以上。

將絕緣膜貼合時步驟所花費的時間較佳為 30 秒以下且 0.5 秒以上，更佳為 20 秒以下且 1 秒以上。藉由設為所述步驟時間，可於不降低生產效率的情況下將貼合基板的良率保持於一定以上。

於所述安裝階段，第一矽基板 100 的端子電極 103 與半導體晶片 205 的端子電極 203 相互分離且不連接（但於包含裝置的誤差的範圍內進行對位）。

【0051】 [步驟 (h)]

步驟 (h) 是將第一矽基板 100 的端子電極 103 與多個半導體晶片 205 各自的端子電極 203 接合的步驟。於步驟 (h) 中，當如圖 2 的 (d) 所示，步驟 (g) 的貼合結束時，賦予熱 H 及視需要的壓力，作為混成鍵結而將第一矽基板 100 的端子電極 103 與多個半導體晶片 205 的各端子電極 203 接合（參照圖 3 的 (c)）。於端子電極 103 及端子電極 203 包含銅的情況下，步驟 (g) 中的退火溫度較佳為 150℃ 以上且 400℃ 以下，更佳為 200℃ 以上且 300℃ 以下。藉由此種接合處理，形成端子電極 103 與和其對應的端子電極 203 接合而成的電極接合部分 S2，端子電極 103 與端子電極 203 機械性地且牢固地電性接合。另外，貼合後的絕緣膜 102 與絕緣膜部分 202b 接合而成為絕緣接合部分 S1。

藉由賦予熱 H，絕緣膜 102、絕緣膜部分 202b、端子電極 103 及端子電極 203 膨脹。亦可以絕緣膜 102 的高度藉由加熱所引起的熱膨脹而成為與端子電極 103 的高度相同程度以上的方式於步驟 (c) 中對第一矽基板 100 進行研磨，亦可以絕緣膜部分 202b 的高度成為與端子電極 203 的高度相同程度以上的方式於步驟 (d) 中對第二矽基板 200 進行研磨。當於步驟 (c) 中對第一矽基板 100 進行研磨時，亦可考慮絕緣膜 102 及端子電極 103 的熱膨脹係數來對研磨量進行調整。另外，當於步驟 (d) 中對第二矽基板 200 進行研磨時，亦可考慮絕緣膜 202 及端子電極 203 的熱膨脹係數來對研磨量進行調整。

【0052】 作為絕緣膜 102 與絕緣膜部分 202b 接合的絕緣接合部分的有機絕緣膜的厚度（藉由第一有機絕緣膜與第二有機絕緣膜的貼合而形成的有機絕緣膜的總厚度）並無特別限定，例如亦可為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上，就抑制異物的影響的觀點及器件設計的觀點而言，亦可為 $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ ，較佳為 $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 。

【0053】 藉由以上所述，於第一矽基板 100 上多個半導體晶片 205 電性且機械性地高精度地設置於規定位置。亦可於圖 2 的 (d) 所示的半成品階段例如進行產品的可靠性試驗（連接試驗等），僅將良品用於以後的步驟。繼而，參照圖 4 的 (a) ~ (d) 對使用了此種半成品的半導體裝置的一例的製造方法進行說明。

【0054】 [步驟 (i)]

步驟 (i) 是於第一矽基板 100 的連接面 100a 上且為多個半導體晶片 205 之間形成多個柱 300 的步驟。於步驟 (i) 中，如圖 4 的 (a) 所示，於多個半導體晶片 205 之間形成例如銅製的多個柱 300。柱 300 可由銅鍍層、導電體漿、銅銷等形成。柱 300 以一端與第一矽基板 100 的端子電極中未和半導體晶片 205 的端子電極 203 連接的端子電極連接的方式形成，並且另一端朝向上方延伸。柱 300 例如為直徑 $10\ \mu\text{m}$ 以上且 $100\ \mu\text{m}$ 以下，另外，為高度 $10\ \mu\text{m}$ 以上且 $1000\ \mu\text{m}$ 以下。再者，於一對半導體晶片 205 之間，例如可設置一個以上且 10000 個以下的柱 300。

【0055】 [步驟 (j)]

步驟 (j) 是以覆蓋多個半導體晶片 205 及多個柱 300 的方式

於第一矽基板 100 的连接面 100a 上對樹脂 301 進行模製的步驟。
於步驟 (j) 中，如圖 4 的 (b) 所示，對環氧樹脂等進行模製，整體地覆蓋多個半導體晶片 205 及多個柱 300。作為模製方法，例如可列舉壓縮模製、傳遞模製、將膜狀的環氧膜層壓的方法等。藉由所述樹脂模製，多個柱 300 之間以及柱 300 與半導體晶片 205 之間被樹脂 301 填充。

藉此，形成了填充有樹脂的半成品 M1。再者，亦可於對環氧樹脂等進行模製之後進行硬化處理。另外，於大致同時進行步驟 (i) 及步驟 (j) 時、即於進行樹脂模製的時間點亦形成柱 300 時，可使用作為微細轉印的壓印及導電性漿或電解鍍敷來形成柱。

【0056】 [步驟 (k)]

步驟 (k) 是自樹脂 301 側對在步驟 (j) 中模製而成的包含樹脂 301、多個柱 300 及多個半導體晶片 205 的半成品 M1 進行磨削而使其變薄從而取得半成品 M2 的步驟。於步驟 (k) 中，如圖 4 的 (c) 所示，藉由利用研磨機等對半成品 M1 的上方進行研磨，使經樹脂模製的第一矽基板 100 等變薄而製成半成品 M2。藉由步驟 (k) 中的研磨，半導體晶片 205、柱 300 及樹脂 301 的厚度例如變薄至數 10 μm 左右，半導體晶片 205 成為與第二半導體晶片 20 對應的形狀，柱 300 及樹脂 301 成為與柱部 30 對應的形狀。

【0057】 [步驟 (1)]

步驟 (1) 是於步驟 (k) 中變薄的半成品 M2 上形成與再配線層 40 對應的配線層 400 的步驟。於步驟 (1) 中，如圖 4 的 (d)

所示，於經磨削的半成品 M2 的第二半導體晶片 20 及柱部 30 之上藉由聚醯亞胺、銅配線等形成再配線圖案。藉此，形成了半成品 M3，所述半成品 M3 具有擴大了第二半導體晶片 20 及柱部 30 的端子間距的配線結構。

【0058】 [步驟 (m) 及步驟 (n)]

步驟 (m) 是將於步驟 (1) 中形成有配線層 400 的半成品 M3 以成為各半導體裝置 1 的方式沿著切斷線 A 切斷的步驟。於步驟 (m) 中，如圖 4 的 (d) 所示，藉由切割等以成為各半導體裝置 1 的方式沿著切斷線 A 切斷半導體裝置基板。其後，於步驟 (n) 中，將於步驟 (m) 中個體化的半導體裝置 1a 反轉後設置於基板 50 及電路基板 60 上，取得多個圖 1 所示的半導體裝置 1。

【0059】 以上，詳細地說明了本揭示半導體裝置的製造方法的一實施方式，但本揭示並不限定於所述實施方式。例如，於所述實施方式中，於圖 4 的 (a) ~ (d) 所示的步驟中，於形成柱 300 的步驟 (i) 之後，依次進行對樹脂 301 進行模製的步驟 (j) 以及對樹脂 301 等進行磨削而使其變薄的步驟 (k)，但亦可首先進行將樹脂 301 於第一矽基板 100 的連接面上進行模製的步驟 (j)，繼而進行將樹脂 301 磨削至規定的厚度而使其變薄的步驟 (k)，其後進行形成柱 300 的步驟 (i)。於所述情況下，可減少切削柱 300 的作業等，另外，由於不需要柱 300 中切削的部分，因此可降低材料費。

【0060】 另外，於所述實施方式中，對利用 C2C 的接合例進行了

說明，但亦可將本揭示應用於圖 5 的 (a) ~ (d) 所示的利用晶片對晶圓 (Chip-to-Wafer, C2W) 的接合。於 C2W 中，準備具有基板主體 411 (第一半導體基板主體)、以及設置於基板主體 411 的一面的絕緣膜 412 (第一絕緣膜) 及多個端子電極 413 (第一電極) 的半導體晶圓 410 (第一半導體基板)，並且準備具有基板主體 421、以及設置於基板主體 421 的一面的絕緣膜部分 422 (第二絕緣膜) 及多個端子電極 423 (第二電極) 並單片化為多個半導體晶片 420 (第二半導體基板) 前的半導體基板。然後，與所述步驟 (c) 及步驟 (d) 同樣地，藉由 CMP 法等對半導體晶圓 410 的一面側以及單片化為半導體晶片 420 之前的半導體基板的一面側進行研磨。其後，對單片化前的半導體基板進行與步驟 (e) 相同的單片化處理，取得多個半導體晶片 420。

【0061】 繼而，如圖 5 的 (a) 所示，相對於半導體晶圓 410 的端子電極 413 而進行半導體晶片 420 的端子電極 423 的對位 (步驟 (f))。然後，將半導體晶圓 410 的絕緣膜 412 與半導體晶片 420 的絕緣膜部分 422 相互貼合 (步驟 (g))，並且將半導體晶圓 410 的端子電極 413 與半導體晶片 420 的端子電極 423 接合 (步驟 (h))，取得如圖 5 的 (b) 所示的半成品。藉此，形成絕緣膜 412 與絕緣膜部分 422 接合而成的絕緣接合部分 S3，半導體晶片 420 機械性地牢固地且高精度地安裝於半導體晶圓 410 上。另外，形成端子電極 413 與和其對應的端子電極 423 接合而成的電極接合部分 S4，端子電極 413 與端子電極 423 機械性地且牢固地電性接

合。

【0062】 其後，如圖 5 的 (c) 及 (d) 所示，藉由利用相同的方法將多個半導體晶片 420 與作為半導體晶圓的半導體晶圓 410 接合，取得半導體裝置 401。再者，多個半導體晶片 420 可逐個藉由混成鍵結與半導體晶圓 410 接合，亦可一併藉由混成鍵結與半導體晶圓 410 接合。

【0063】 本揭示的半導體裝置的製造方法亦能夠應用於第一半導體基板為半導體晶圓、第二半導體基板為半導體晶圓的 W2W 的製造方法。

【0064】 進而，於所述半導體裝置的製造方法中，可於發揮本揭示的效果的範圍內，於半導體基板 100 的絕緣膜 102、半導體晶片 205 的絕緣膜 202 等的一部分包含無機材料。

【0065】 <混成鍵結絕緣膜形成材料>

本揭示的混成鍵結絕緣膜形成材料（以下，有時將混成鍵結絕緣膜形成材料簡稱為「絕緣膜形成材料」）包含熱硬化性聚醯胺以及溶劑，製成硬化物時的熱膨脹係數為 50 ppm/K 以下。製成硬化物時的熱膨脹係數較佳為 40 ppm/K 以下，更佳為 30 ppm/K 以下。製成硬化物時的熱膨脹係數亦可為 3 ppm/K 以上。

於本揭示的半導體裝置的製造方法中，第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜亦可為本揭示的絕緣膜形成材料的硬化物。

另外，本揭示的絕緣膜形成材料亦可使用環氧樹脂、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂等熱硬化性或光硬化性的樹脂來代替熱硬

化性聚醯胺。

進而，本揭示的絕緣膜形成材料亦可與熱硬化性聚醯胺一起併用環氧樹脂、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂等熱硬化性或光硬化性的樹脂。於所述情況下，熱硬化性聚醯胺於本揭示的絕緣膜形成材料中所含的樹脂整體中所佔的含有率較佳為 50 質量%以上且小於 100 質量%，更佳為 70 質量%以上且小於 100 質量%，進而佳為 90 質量%以上且小於 100 質量%，特佳為 95 質量%以上且小於 100 質量%。

作為本揭示中使用的熱硬化性聚醯胺，例如可列舉聚苯并噁唑前驅物、聚醯亞胺前驅物（聚醯胺酸等）等。

該些中，就耐熱性、對電極的接著性等觀點而言，較佳為聚醯亞胺前驅物。

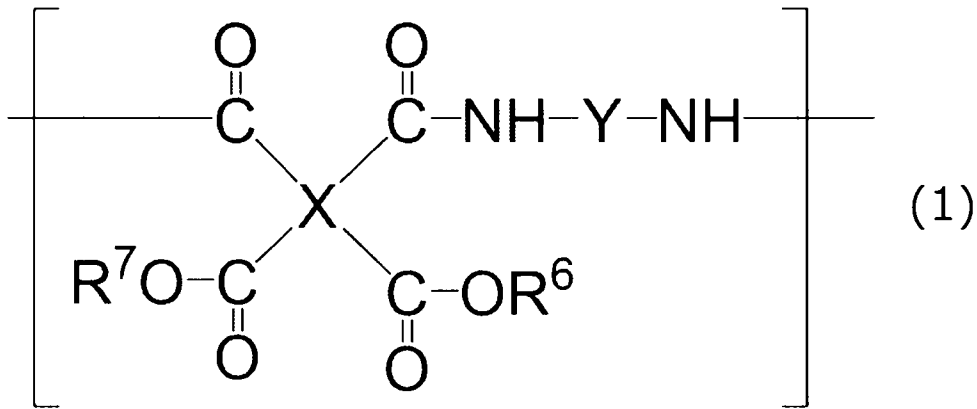
以下，關於本揭示的絕緣膜形成材料的詳細情況，主要以包含聚醯亞胺前驅物作為熱硬化性聚醯胺的情況為例進行說明。

【0066】（A）聚醯亞胺前驅物較佳為選自由聚醯胺酸、聚醯胺酸酯、聚醯胺酸鹽及聚醯胺酸醯胺所組成的群組中的至少一種樹脂。聚醯胺酸酯及聚醯胺酸醯胺為聚醯胺酸中的至少一部分羧基的氫原子經一價有機基取代的化合物，聚醯胺酸鹽為聚醯胺酸中的至少一部分羧基與 pH7 以上的鹼性化合物形成鹽結構的化合物。

【0067】（A）聚醯亞胺前驅物較佳為包含具有下述通式（1）所表示的結構單元的化合物。藉此，有可獲得包括顯示高可靠性的

絕緣膜的半導體裝置的傾向。

【0068】 [化 1]



【0069】 通式（1）中，X 表示四價有機基，Y 表示二價有機基。
R⁶ 及 R⁷ 可分別獨立地表示氫原子或一價有機基，R⁶ 及 R⁷ 中的至少一個可具有聚合性的不飽和鍵。

聚醯亞胺前驅物可具有多個所述通式（1）所表示的結構單元，多個結構單元中的 X、Y、R⁶ 及 R⁷ 分別可相同亦可不同。

再者，R⁶ 及 R⁷ 只要分別獨立地為氫原子或一價有機基，則其組合並無特別限定。例如，R⁶ 及 R⁷ 可為至少一個為氫原子，剩餘為後述的一價有機基，亦可為均相同或互不相同的一價有機基。
如上所述，於聚醯亞胺前驅物具有多個所述通式（1）所表示的結構單元的情況下，各結構單元的 R⁶ 及 R⁷ 的組合分別可相同亦可不同。

【0070】 通式（1）中，X 所表示的四價有機基的碳數較佳為 4～25，更佳為 5～13，進而佳為 6～12。

X 所表示的四價有機基可包含芳香環，亦可包含脂環。作為芳香環，可列舉芳香族烴基（例如，構成芳香環的碳數為 6～20）、芳香族雜環式基（例如，構成雜環的原子數為 5～20）等。作為脂環，可列舉碳數為 3～8 的環烷烴結構、碳數為 5～25 的螺環結構等。就耐熱性的觀點而言，X 所表示的四價有機基較佳為芳香族烴基。作為芳香族烴基，可列舉苯環、萘環、菲環等。

於 X 所表示的四價有機基包含芳香環的情況下，各芳香環可具有取代基，亦可為未經取代。作為芳香環的取代基，可列舉烷基、氟原子、鹵化烷基、烴基、胺基等。

於 X 所表示的四價有機基包含苯環的情況下，X 所表示的四價有機基較佳為包含一個～四個苯環，更佳為包含一個～三個苯環，進而佳為包含一個或兩個苯環。

於 X 所表示的四價有機基包含兩個以上的苯環的情況下，各苯環可藉由單鍵連結，亦可藉由伸烷基、鹵化伸烷基、羰基、磺醯基、醚鍵（-O-）、硫醚鍵（-S-）、矽烯鍵（-Si(R^A)₂-；兩個 R^A 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基）、矽氧烷鍵（-O-(Si(R^B)₂-O-)_n；兩個 R^B 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基，n 表示 1 或 2 以上的整數）等的連結基、將該些連結基至少組合兩個而成的複合連結基等進行鍵結。另外，亦可兩個苯環藉由單鍵及連結基中的至少其中一者於兩個部位進行鍵結，於兩個苯環之間形成包含連結基的 5 員環或 6 員環。

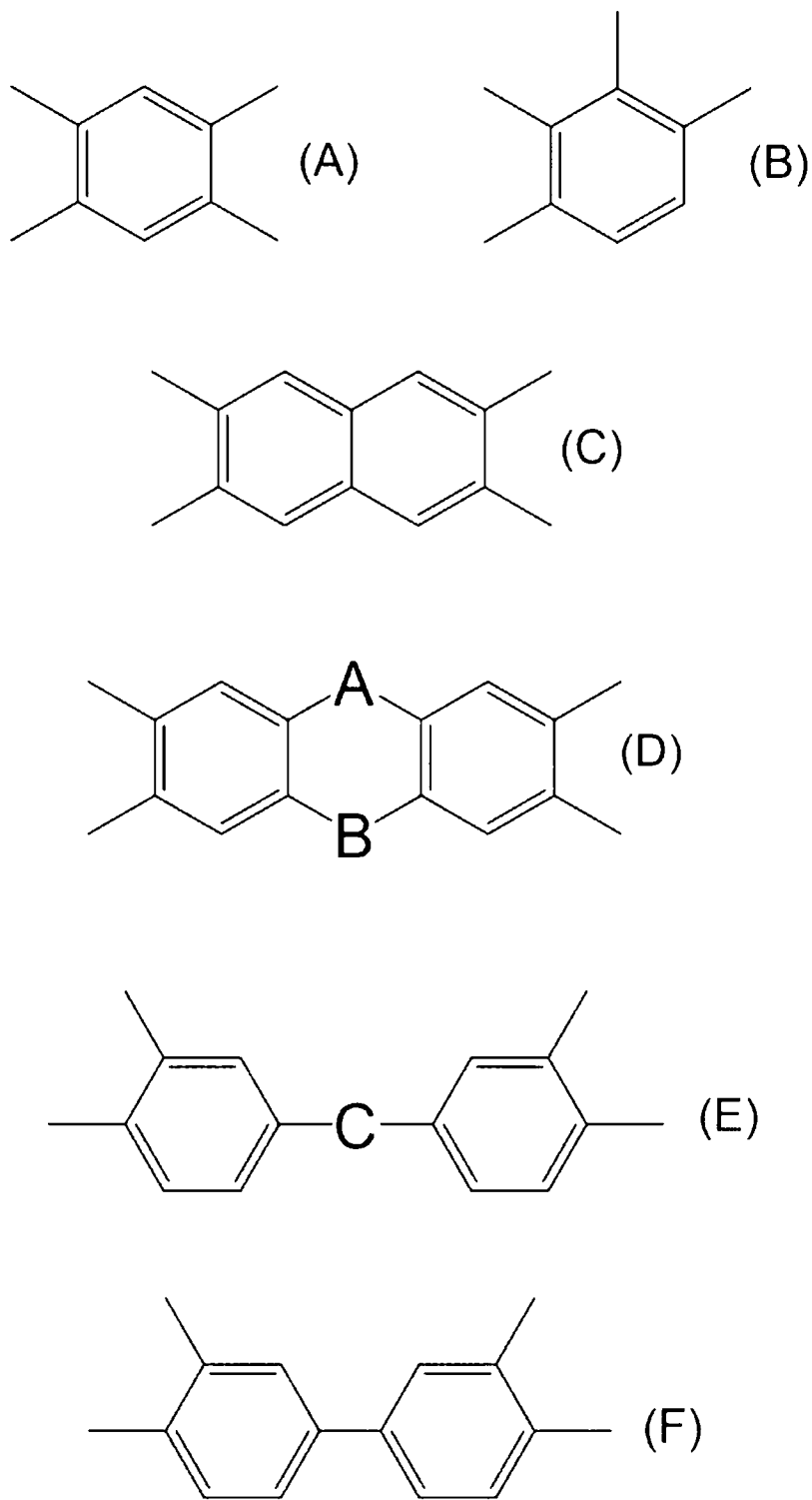
【0071】 於通式（1）中，-COOR⁶ 基與-CONH-基較佳為相互處

於鄰位位置， $-\text{COOR}^7$ 基與 $-\text{CO}-$ 基較佳為相互處於鄰位位置。

【0072】 作為 X 所表示的四價有機基的具體例，可列舉下述式 (A) ~ 式 (F) 所表示的基。其中，就可獲得柔軟性優異、接合界面處的空隙產生得到進一步抑制的絕緣膜的觀點而言，較佳為下述式 (E) 所表示的基，更佳為下述式 (E) 所表示且 C 為包含醚鍵的基，進而佳為醚鍵。

再者，本揭示並不限定於下述具體例。

【0073】 [化 2]



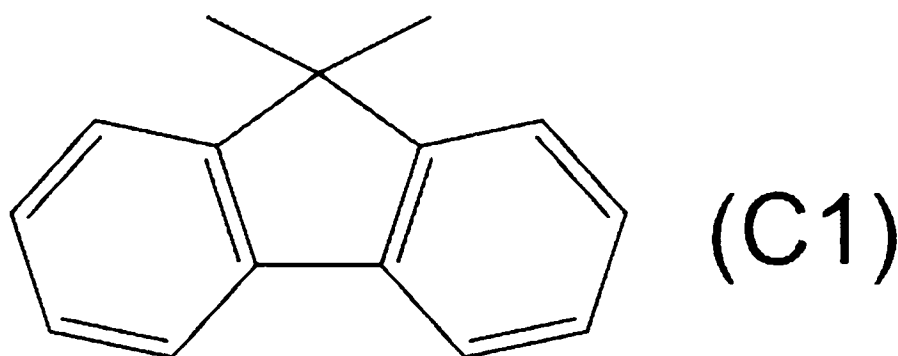
【0074】 於式（D）中，A 及 B 分別獨立地為單鍵或不與苯環共軛的二價基。但是，A 及 B 兩者不會成為單鍵。作為不與苯環共軛的二價基，可列舉：亞甲基、鹵化亞甲基、鹵化甲基亞甲基、

羰基、磺醯基、醚鍵（-O-）、硫醚鍵（-S-）、矽烯鍵（-Si(R^A)₂-；兩個 R^A 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基）等。其中，A 及 B 分別獨立地較佳為亞甲基、雙(三氟甲基)亞甲基、二氟亞甲基、醚鍵、硫醚鍵等，更佳為醚鍵。

【0075】 式（E）中，C 表示伸烷基、鹵化伸烷基、羰基、磺醯基、醚鍵（-O-）、硫醚鍵（-S-）、伸苯基、酯鍵（-O-C(=O)-）、矽烯鍵（-Si(R^A)₂-；兩個 R^A 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基）、矽氧烷鍵（-O-(Si(R^B)₂-O-)_n；兩個 R^B 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基，n 表示 1 或 2 以上的整數）或將該些至少組合兩個而成的二價基。C 較佳為包含醚鍵，更佳為醚鍵。

另外，C 亦可為下述式（C1）所表示的結構。

【0076】 [化 3]



【0077】 作為式（E）中的 C 所表示的伸烷基，較佳為碳數 1～10 的伸烷基，更佳為碳數 1～5 的伸烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的伸烷基。

作為式 (E) 中的 C 所表示的伸烷基的具體例，可列舉亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等直鏈狀伸烷基；甲基亞甲基、甲基伸乙基、乙基亞甲基、二甲基亞甲基、1,1-二甲基伸乙基、1-甲基三亞甲基、2-甲基三亞甲基、乙基伸乙基、1-甲基四亞甲基、2-甲基四亞甲基、1-乙基三亞甲基、2-乙基三亞甲基、1,1-二甲基三亞甲基、1,2-二甲基三亞甲基、2,2-二甲基三亞甲基、1-甲基五亞甲基、2-甲基五亞甲基、3-甲基五亞甲基、1-乙基四亞甲基、2-乙基四亞甲基、1,1-二甲基四亞甲基、1,2-二甲基四亞甲基、2,2-二甲基四亞甲基、1,3-二甲基四亞甲基、2,3-二甲基四亞甲基、1,4-二甲基四亞甲基等支鏈狀伸烷基等。該些中，較佳為亞甲基。

【0078】 作為式 (E) 中的 C 所表示的鹵化伸烷基，較佳為碳數 1~10 的鹵化伸烷基，更佳為碳數 1~5 的鹵化伸烷基，進而佳為碳數 1~3 的鹵化伸烷基。

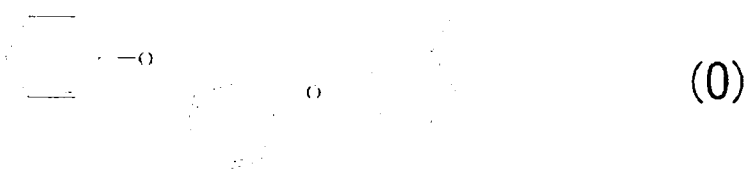
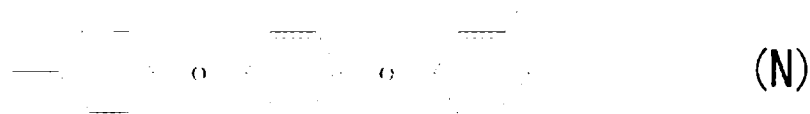
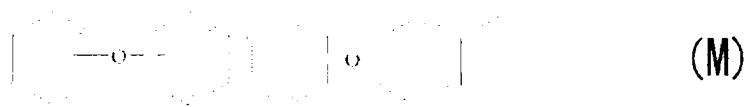
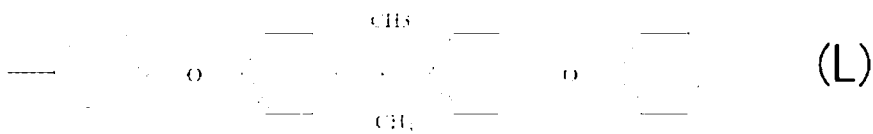
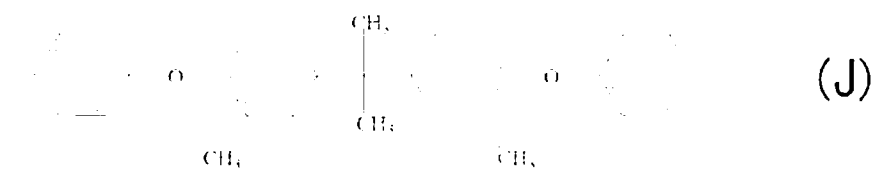
作為式 (E) 中的 C 所表示的鹵化伸烷基的具體例，可列舉所述式 (E) 中的 C 所表示的伸烷基中所含的至少一個氫原子經氟原子、氯原子等鹵素原子取代而成的伸烷基。該些中，較佳為氟亞甲基、二氟亞甲基、六氟二甲基亞甲基等。

【0079】 作為所述矽烯鍵或矽氧烷鍵中所含的 R^A 或 R^B 所表示的烷基，較佳為碳數 1~5 的烷基，更佳為碳數 1~3 的烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的烷基。作為 R^A 或 R^B 所表示的烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁

基、第三丁基等。

【0080】 X 所表示的四價有機基的具體例可為下述式（J）～式（O）所表示的基。

【0081】 [化 4]

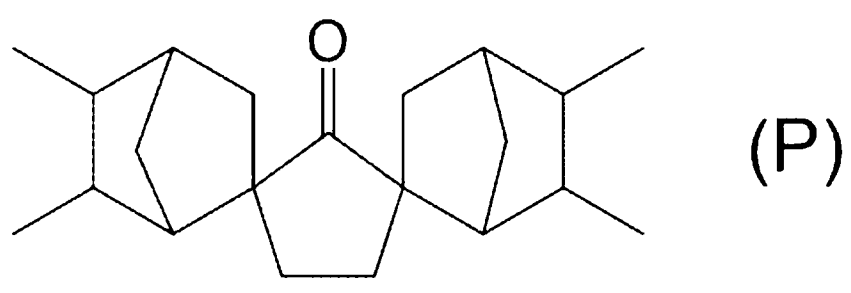


【0082】 就調整製成硬化物時的熱膨脹係數的觀點而言，X 所表示的四價有機基亦可包含脂環。於 X 所表示的四價有機基包含脂

環的情況下，可列舉環丙烷環、環丁烷環、環戊烷環、環己烷環、環庚烷環、環辛烷環、十氫萘環、降冰片烷環、金剛烷環、雙環[2.2.2]辛烷環等不包含不飽和鍵的環結構、環己烯環等包含不飽和鍵的環結構等。另外，亦可列舉包含該些環結構的螺環結構。脂環可具有側氧基(=O)、烷基、氟原子、鹵化烷基、羥基、胺基等取代基，亦可未經取代。

作為 X 所表示的四價有機基具有螺環結構時的具體例，可列舉下述式 (P)。

【0083】 [化 5]



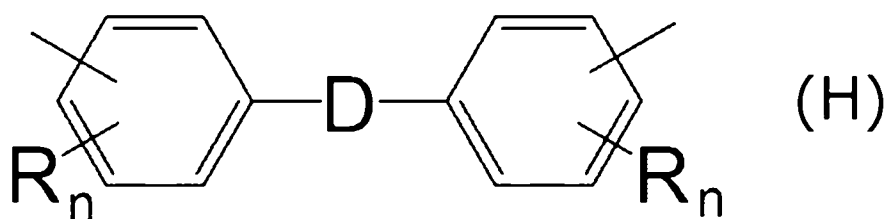
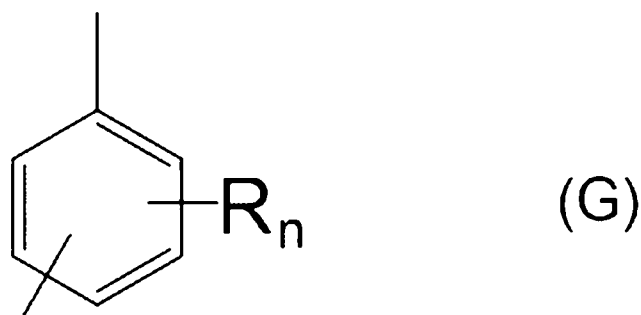
【0084】 於通式 (1) 中，Y 所表示的二價有機基的碳數較佳為 4～25，更佳為 6～20，進而佳為 12～18。

Y 所表示的二價有機基的骨架可與 X 所表示的四價有機基的骨架相同，Y 所表示的二價有機基的較佳骨架可與 X 所表示的四價有機基的較佳骨架相同。Y 所表示的二價有機基的骨架可為於 X 所表示的四價有機基中兩個鍵結位置被取代為原子（例如氫原子）或官能基（例如烷基）而成的結構。

Y 所表示的二價有機基可為二價脂肪族基，亦可為二價芳香族基。就耐熱性的觀點而言，Y 所表示的二價有機基較佳為二價芳香族基。作為二價芳香族基，可列舉二價芳香族烴基（例如，構成芳香環的碳數為 6~20）、二價芳香族雜環式基（例如，構成雜環的原子數為 5~20）等，較佳為二價芳香族烴基。

【0085】 作為 Y 所表示的二價芳香族基的具體例，可列舉下述式（G）～下述式（H）所表示的基。其中，就可獲得柔軟性優異、於接合界面處的空隙產生得到進一步抑制的絕緣膜的觀點而言，較佳為下述式（H）所表示的基，更佳為下述式（H）所表示且 D 為包含單鍵或醚鍵的基，進而佳為單鍵或醚鍵。

【0086】 [化 6]



【0087】 於式（G）～式（H）中，R 分別獨立地表示烷基、烷氧

基、羥基、鹵化烷基、苯基或鹵素原子， n 分別獨立地表示 0~4 的整數。

於式 (H) 中，D 表示單鍵、伸烷基、鹵化伸烷基、羰基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-)、伸苯基、酯鍵 (-O-C(=O)-)、矽烯鍵 (-Si(R^A)₂-；兩個 R^A 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基)、矽氧烷鍵 (-O-(Si(R^B)₂-O-)_n；兩個 R^B 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基， n 表示 1 或 2 以上的整數) 或將該些至少組合兩個而成的二價基。另外，D 亦可為所述式 (C1) 所表示的結構。式 (H) 中的 D 的具體例為單鍵或與式 (E) 中的 C 的具體例相同。

作為式 (H) 中的 D，較佳為各自獨立地為單鍵、醚鍵、包含醚鍵及伸苯基的基、包含醚鍵、伸苯基及伸烷基的基等。

【0088】 作為式 (G) ~ 式 (H) 中的 R 所表示的烷基，較佳為碳數 1~10 的烷基，更佳為碳數 1~5 的烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的烷基。

作為式 (G) ~ 式 (H) 中的 R 所表示的烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基等。

【0089】 作為式 (G) ~ 式 (H) 中的 R 所表示的烷氧基，較佳為碳數 1~10 的烷氧基，更佳為碳數 1~5 的烷氧基，進而佳為碳數 1 或 2 的烷氧基。

作為式 (G) ~ 式 (H) 中的 R 所表示的烷氧基的具體例，可列舉甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧

基、第二丁氧基、第三丁氧基等。

【0090】 作為式 (G) ~ 式 (H) 中的 R 所表示的鹵化烷基，較佳為碳數 1~5 的鹵化烷基，更佳為碳數 1~3 的鹵化烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的鹵化烷基。

作為式 (G) ~ 式 (H) 中的 R 所表示的鹵化烷基的具體例，可列舉式 (G) ~ 式 (H) 中的 R 所表示的烷基中所含的至少一個氫原子經氟原子、氯原子等鹵素原子取代而成的烷基。該些中，較佳為氟甲基、二氟甲基、三氟甲基等。

【0091】 式 (G) ~ 式 (H) 中的 n 分別獨立地較佳為 0~2，更佳為 0 或 1，進而佳為 0。

【0092】 作為 Y 所表示的二價脂肪族基的具體例，可列舉直鏈狀或支鏈狀的伸烷基、伸環烷基、具有聚環氧烷結構的二價基等。

【0093】 作為 Y 所表示的直鏈狀或支鏈狀的伸烷基，較佳為碳數 1~20 的伸烷基，更佳為碳數 1~15 的伸烷基，進而佳為碳數 1~10 的伸烷基。

作為 Y 所表示的伸烷基的具體例，可列舉：四亞甲基、六亞甲基、七亞甲基、八亞甲基、九亞甲基、十亞甲基、十一亞甲基、十二亞甲基、2-甲基五亞甲基、2-甲基六亞甲基、2-甲基七亞甲基、2-甲基八亞甲基、2-甲基九亞甲基、2-甲基十亞甲基等。

【0094】 作為 Y 所表示的伸環烷基，較佳為碳數 3~10 的伸環烷基，更佳為碳數 3~6 的伸環烷基。

作為 Y 所表示的伸環烷基的具體例，可列舉伸環丙基、伸環

己基等。

【0095】 作為 Y 所表示的具有聚環氧烷結構的二價基中所含的單元結構，較佳為碳數 1~10 的環氧烷結構，更佳為碳數 1~8 的環氧烷結構，進而佳為碳數 1~4 的環氧烷結構。其中，作為聚環氧烷結構，較佳為聚環氧乙烷結構或聚環氧丙烷結構。環氧烷結構中的伸烷基可為直鏈狀亦可為分支狀。聚環氧烷結構中的單元結構可為一種，亦可為兩種以上。

【0096】 Y 所表示的二價有機基亦可為具有聚矽氧烷結構的二價基。作為 Y 所表示的具有聚矽氧烷結構的二價基，可列舉：聚矽氧烷結構中的矽原子與氫原子、碳數 1~20 的烷基或碳數 6~18 的芳基鍵結的具有聚矽氧烷結構的二價基。

作為與聚矽氧烷結構中的矽原子鍵結的碳數 1~20 的烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正辛基、2-乙基己基、正十二基等。該些中，較佳為甲基。

與聚矽氧烷結構中的矽原子鍵結的碳數 6~18 的芳基可為未經取代，亦可經取代基取代。作為芳基具有取代基時的取代基的具體例，可列舉鹵素原子、烷氧基、羥基等。作為碳數 6~18 的芳基的具體例，可列舉苯基、萘基、苝基等。該些中，較佳為苯基。

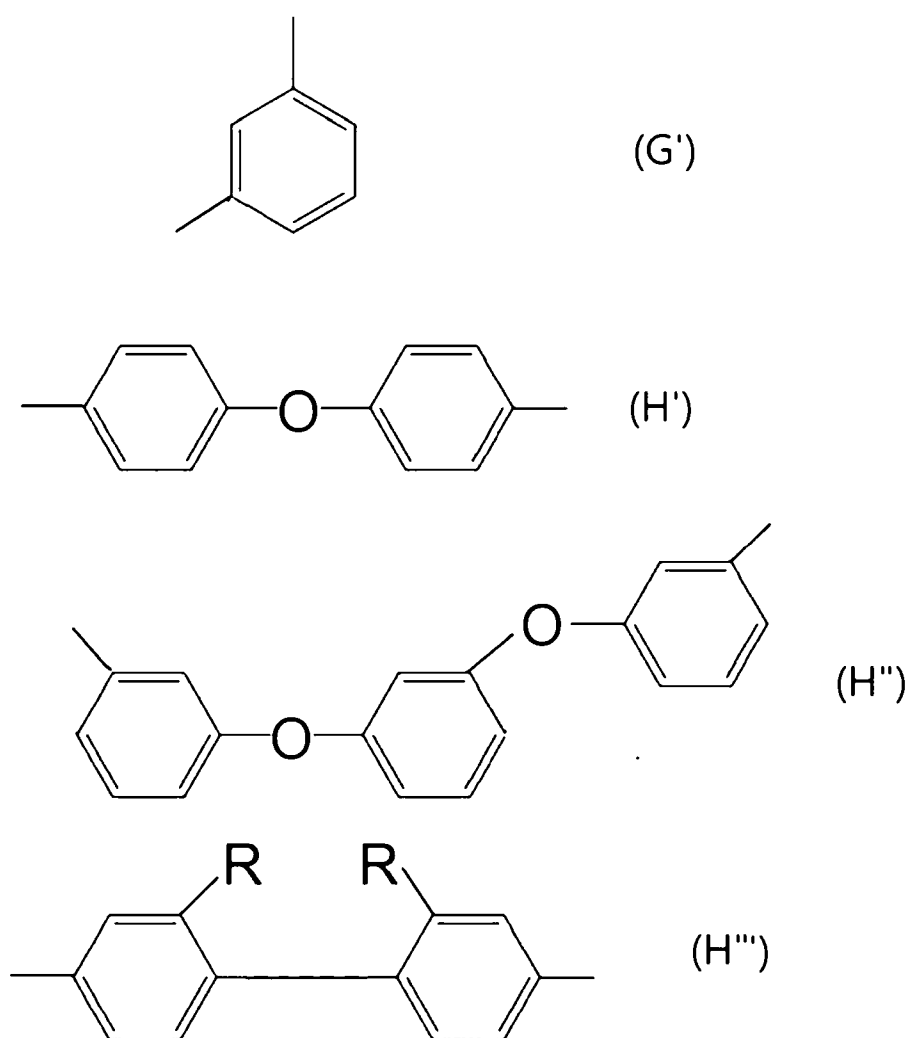
聚矽氧烷結構中的碳數 1~20 的烷基或碳數 6~18 的芳基可為一種，亦可為兩種以上。

構成 Y 所表示的具有聚矽氧烷結構的二價基的矽原子可經由

亞甲基、伸乙基等伸烷基、伸苯基等伸芳基等與通式(1)中的NH基鍵結。

【0097】 式(G)所表示的基較佳為下述式(G')所表示的基，式(H)所表示的基較佳為下述式(H')、式(H'')或式(H''')所表示的基。

【0098】 [化 7]



【0099】 式(H''')中，R分別獨立地表示烷基、烷氧基、鹵化烷基、苯基或鹵素原子。R較佳為烷基，更佳為甲基。

【0100】 通式(1)中的、X所表示的四價有機基與Y所表示的二價有機基的組合並無特別限定。作為X所表示的四價有機基與Y所表示的二價有機基的組合，就將製成硬化物時的熱膨脹係數設為50 ppm/K以下的觀點而言，可列舉X為式(F)所表示的基或式(P)所表示的基，Y為式(G)所表示的基的組合、X為式(P)所表示的基與式(F)所表示的基的併用，Y為式(G)所表示的基的組合等。於X為式(P)所表示的基與式(F)所表示的基的併用的情況下，式(P)所表示的基與式(F)所表示的基的莫耳基準的比率(式(P)所表示的基：式(F)所表示的基，比(P：F))較佳為50：50～20：80，更佳為30：70～20：80。

【0101】 R^6 及 R^7 分別獨立地表示氫原子或一價有機基。於 R^6 及 R^7 為一價有機基的情況下，一價有機基亦可具有聚合性的不飽和鍵。

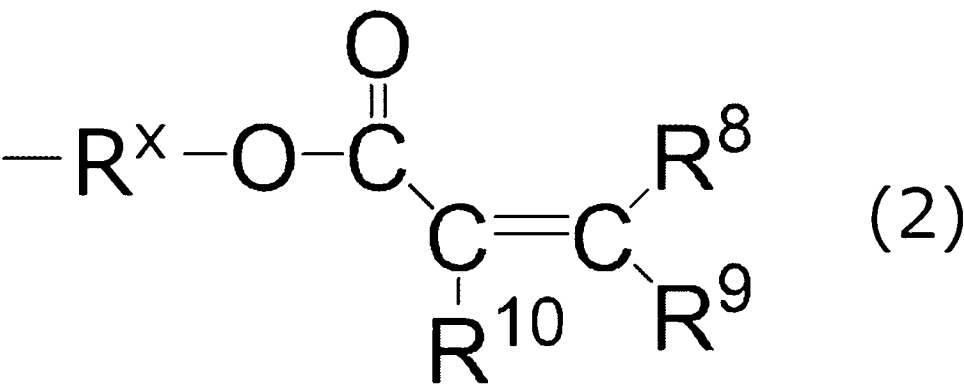
作為一價有機基，較佳為碳數1～4的脂肪族烴基或具有不飽和雙鍵的有機基，更佳為下述通式(2)所表示的基、乙基、異丁基或第三丁基中的任一者，進而佳為包含碳數1或2的脂肪族烴基或下述通式(2)所表示的基。

藉由一價有機基包含具有不飽和雙鍵的有機基、較佳為下述通式(2)所表示的基，從而處於i射線的透過率高且於400℃以下的低溫硬化時亦可形成良好的硬化物的傾向。另外，於一價有機基包含具有不飽和雙鍵的有機基、較佳為下述通式(2)所表示的基的情況下，不飽和雙鍵部分的至少一部分藉由(C)化合物而

脫離。

【0102】 作為碳數 1～4 的脂肪族烴基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基等，其中，較佳為乙基、異丁基及第三丁基。

【0103】 [化 8]



【0104】 通式（2）中，R⁸～R¹⁰ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～3 的脂肪族烴基，R^x 表示二價連結基。

【0105】 通式（2）中的 R⁸～R¹⁰ 所表示的脂肪族烴基的碳數為 1～3，較佳為 1 或 2。作為 R⁸～R¹⁰ 所表示的脂肪族烴基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基等，較佳為甲基。

【0106】 作為通式（2）中的 R⁸～R¹⁰ 的組合，較佳為 R⁸ 及 R⁹ 為氫原子且 R¹⁰ 為氫原子或甲基的組合。

【0107】 通式（2）中的 R^x 為二價連結基，較佳為碳數 1～10 的烴基。作為碳數 1～10 的烴基，例如可列舉直鏈狀或支鏈狀的伸烷基。

R^x 中的碳數較佳為一個～十個，更佳為兩個～五個，進而佳為兩個或三個。

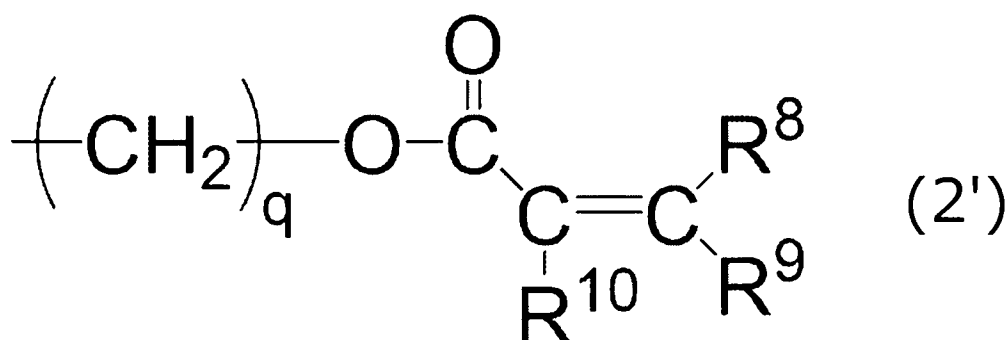
【0108】 於通式（1）中，較佳為 R^6 及 R^7 中的至少其中一者為所述通式（2）所表示的基，更佳為 R^6 及 R^7 此兩者為所述通式（2）所表示的基。

【0109】 於（A）聚醯亞胺前驅物包含具有所述通式（1）所表示的結構單元的化合物的情況下，相對於該化合物中所含有的全部結構單元的 R^6 及 R^7 的合計而言的作為通式（2）所表示的基的 R^6 及 R^7 的比例較佳為 60 莫耳%以上，更佳為 70 莫耳%以上，進而佳為 80 莫耳%以上。上限並無特別限定，可為 100 莫耳%。

再者，所述比例可為 0 莫耳%以上且未滿 60 莫耳%。

【0110】 通式（2）所表示的基較佳為下述通式（2'）所表示的基。

【0111】 [化 9]



【0112】 通式（2'）中， $R^8 \sim R^{10}$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～3 的脂肪族烴基， q 表示 1～10 的整數。

【0113】 通式(2')中的 q 為 1~10 的整數，較佳為 2~5 的整數，更佳為 2 或 3。

【0114】 具有通式(1)所表示的結構單元的化合物中所含的通式(1)所表示的結構單元的含有率相對於全部結構單元而較佳為 60 莫耳%以上，更佳為 70 莫耳%以上，進而佳為 80 莫耳%以上。所述含有率的上限並無特別限定，亦可為 100 莫耳%。

【0115】 (A) 聚醯亞胺前驅物亦可使用四羧酸二酐及二胺化合物來合成。於所述情況下，於通式(1)中，X 相當於源自四羧酸二酐的殘基，Y 相當於源自二胺化合物的殘基。再者，(A) 聚醯亞胺前驅物亦可代替四羧酸二酐而使用四羧酸來合成。

【0116】 作為四羧酸二酐的具體例，可列舉：均苯四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、間聯三苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐、對聯三苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙{4'-(2,3-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、2,2-雙{4'-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙{4'-(2,3-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙{4'-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、4,4'-磺醯基二鄰苯二

甲酸二酐、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)芴二酐、八氫-3H,3''H-二螺[[4,7]甲 醇 異 苯 并 呋 喃 -5,1'- 環 戊 烷 -3',5''-[4,7] 甲 醇 異 苯 并 呋 喃]-1,1'',2',3,3''(4H, 4''H)-戊酮 (環戊酮雙-螺降冰片烷四羧酸二酐 (cyclopentanone bis-spironorbornane tetracarboxylic dianhydride, CpODA)) 等。

四羧酸二酐可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0117】 作為二胺化合物的具體例，可列舉：2,2'-二甲基聯苯-4,4'-二胺、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二氟-4,4'-二胺基聯苯、對苯二胺、間苯二胺、對苯二甲基二胺、間苯二甲基二胺、1,5-二胺基萘、聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、2,4'-二胺基二苯基醚、2,2'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜、2,4'-二胺基二苯基砜、2,2'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、2,4'-二胺基二苯基硫醚、2,2'-二胺基二苯基硫醚、鄰聯甲苯胺、鄰聯甲苯胺砜、4,4'-亞甲基雙(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二異丙基苯胺)、2,4-二胺基均三甲苯、1,5-二胺基萘、4,4'-二苯甲酮二胺、雙-{4-(4'-胺基苯氧基)苯基}砜、2,2-雙{4-(4'-胺基苯氧基)苯基}丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、雙{4-(3'-胺基苯氧基)苯基}砜、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、9,9-雙(4-胺基苯基)芴、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基辛

烷、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷、1,11-二胺基十一烷、1,12-二胺基十二烷、2-甲基-1,5-二胺基戊烷、2-甲基-1,6-二胺基己烷、2-甲基-1,7-二胺基庚烷、2-甲基-1,8-二胺基辛烷、2-甲基-1,9-二胺基壬烷、2-甲基-1,10-二胺基癸烷、1,4-環己烷二胺、1,3-環己烷二胺、二胺基聚矽氧烷等。作為二胺化合物，較佳為 2,2'-二甲基聯苯-4,4'-二胺、間苯二胺、4,4'-二胺基二苯基醚及 1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯。

二胺化合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0118】 具有通式 (1) 所表示的結構單元且通式 (1) 中的 R^6 及 R^7 中的至少其中一者為一價有機基的化合物例如可藉由以下的 (a) 或 (b) 的方法獲得。

(a) 使四羧酸二酐 (較佳為下述通式 (8) 所表示的四羧酸二酐) 與 $R-OH$ 所表示的化合物於有機溶劑中反應來製成二酯衍生物，之後使二酯衍生物與 $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物進行縮合反應。

(b) 使四羧酸二酐與 $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物於有機溶劑中反應而獲得聚醯胺酸溶液，將 $R-OH$ 所表示的化合物加入至聚醯胺酸溶液中，於有機溶劑中反應並導入酯基。

此處， $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物中的 Y 與通式 (1) 中的 Y 相同，具體例及較佳例亦相同。另外， $R-OH$ 所表示的化合物中的 R 表示一價有機基，具體例及較佳例與通式 (1) 中的 R^6 及 R^7 的情況相同。

通式(8)所表示的四羧酸二酐、 $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{NH}_2$ 所表示的二胺化合物及 $\text{R}-\text{OH}$ 所表示的化合物分別可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

作為所述有機溶劑，可列舉 N -甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、二甲氧基咪唑啉酮、3-甲氧基- N,N -二甲基丙醯胺等，其中，較佳為 3-甲氧基- N,N -二甲基丙醯胺。

亦可使脫水縮合劑與 $\text{R}-\text{OH}$ 所表示的化合物一起作用於聚醯胺酸溶液而合成聚醯亞胺前驅物。脫水縮合劑較佳為包含選自由三氟乙酸酐、 $\text{N,N}'$ -二環己基碳二醯亞胺 ($\text{N,N}'$ -dicyclohexylcarbodiimide, DCC) 及 1,3-二異丙基碳二醯亞胺 (1,3-Diisopropylcarbodiimide, DIC) 所組成的群組中的至少一種。

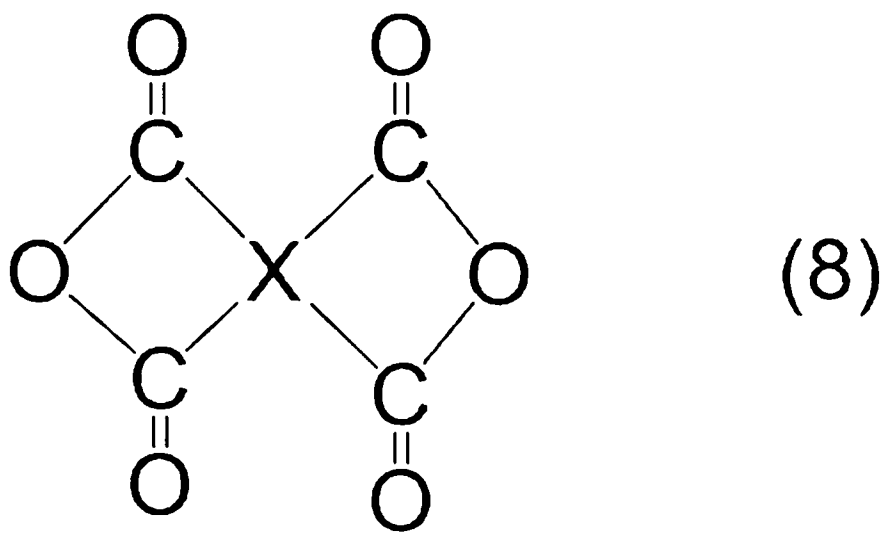
【0119】 (A) 聚醯亞胺前驅物中所含的所述化合物可藉由如下方式獲得，即，使 $\text{R}-\text{OH}$ 所表示的化合物作用於下述通式(8)所表示的四羧酸二酐而製成二酯衍生物後，使亞硫醯氯等氯化劑發揮作用而轉換為醯氯化物，繼而使 $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{NH}_2$ 所表示的二胺化合物與醯氯化物反應。

(A) 聚醯亞胺前驅物中所含的所述化合物可藉由如下方式獲得，即，使 $\text{R}-\text{OH}$ 所表示的化合物作用於下述通式(8)所表示的四羧酸二酐而製成二酯衍生物後，於碳二醯亞胺化合物的存在下使 $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{NH}_2$ 所表示的二胺化合物與二酯衍生物反應。

(A) 聚醯亞胺前驅物中所含的所述化合物可藉由如下方式

獲得，即，使下述通式（8）所表示的四羧酸二酐與 $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{NH}_2$ 所表示的二胺化合物反應而製成聚醯胺酸後，於三氟乙酸酐等脫水縮合劑的存在下將聚醯胺酸異醯亞胺化，繼而使 $\text{R}-\text{OH}$ 所表示的化合物發揮作用。或者亦可預先使 $\text{R}-\text{OH}$ 所表示的化合物作用於四羧酸二酐的一部分上，使部分經酯化的四羧酸二酐與 $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{NH}_2$ 所表示的二胺化合物反應。

【0120】 [化 10]



【0121】 於通式（8）中，X 與通式（1）中的 X 相同，具體例及較佳例亦相同。

【0122】 作為（A）聚醯亞胺前驅物中所含的所述化合物的合成中使用的由 $\text{R}-\text{OH}$ 所表示的化合物，可為羥基鍵結於通式（2）所表示的基的 R^x 而成的化合物、羥基鍵結於通式（2'）所表示的基的末端亞甲基而成的化合物等。作為 $\text{R}-\text{OH}$ 所表示的化合物的具

體例，可列舉甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、丙烯酸-2-羥基乙酯、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、丙烯酸-2-羥基丙酯、甲基丙烯酸-2-羥基丙酯、丙烯酸-2-羥基丁酯、甲基丙烯酸-2-羥基丁酯、丙烯酸-4-羥基丁酯、甲基丙烯酸-4-羥基丁酯等，其中，較佳為甲基丙烯酸-2-羥基乙酯及丙烯酸-2-羥基乙酯。

【0123】 具有通式（1）所表示的結構單元且通式（1）中的 R^6 及 R^7 此兩者為氫原子的化合物可藉由通用方法製造。

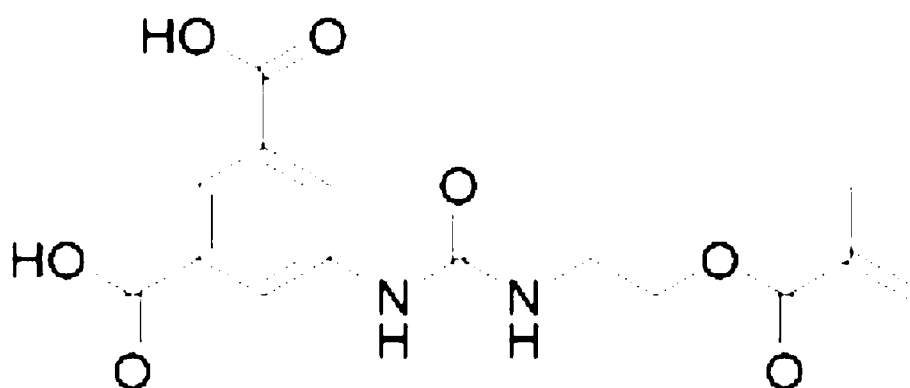
【0124】 （A）聚醯亞胺前驅物的分子量並無特別限制，例如，以重量平均分子量計而較佳為 10,000～200,000，更佳為 10,000～100,000。

重量平均分子量例如可藉由凝膠滲透層析法進行測定，可藉由使用標準聚苯乙烯校準曲線進行換算來求出。

【0125】 絕緣膜形成材料亦可更包含二羧酸，絕緣膜形成材料中所含的（A）聚醯亞胺前驅物亦可具有（A）聚醯亞胺前驅物中的胺基的一部分與二羧酸中的羧基反應而成的結構。例如，於合成聚醯亞胺前驅物時，亦可使二胺化合物的胺基的一部分與二羧酸的羧基反應。

二羧酸可為具有(甲基)丙烯酸基的二羧酸，例如，可為以下式子所表示的二羧酸。此時，於合成（A）聚醯亞胺前驅物時，可藉由使二胺化合物的胺基的一部分與二羧酸的羧基反應，向（A）聚醯亞胺前驅物中導入源自二羧酸的甲基丙烯酸基。

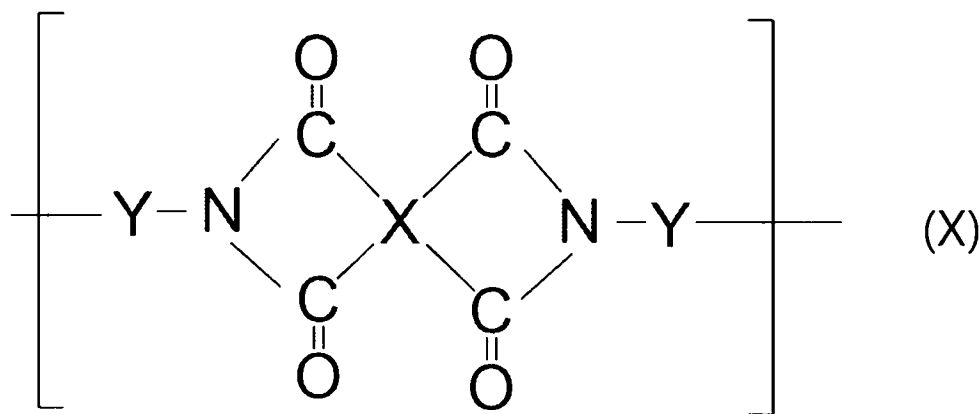
【0126】 [化 11]



【0127】 絕緣膜形成材料除了包含（A）聚醯亞胺前驅物以外，亦可包含聚醯亞胺樹脂。藉由組合聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺樹脂，能夠抑制醯亞胺環形成時由脫水環化引起的揮發物的生成，因此處於可抑制空隙的產生的傾向。此處所說的聚醯亞胺樹脂是指於樹脂骨架的全部或一部分上具有醯亞胺骨架的樹脂。聚醯亞胺樹脂較佳為能夠溶解於使用聚醯亞胺前驅物的絕緣膜形成材料中的溶劑中。

【0128】 作為聚醯亞胺樹脂，只要為包括多個包含醯亞胺鍵的結構單元的高分子化合物即可，並無特別限定，例如較佳為包含具有下述通式（X）所表示的結構單元的化合物。藉此，有可獲得包括顯示高可靠性的絕緣膜的半導體裝置的傾向。

【0129】 [化 12]



【0130】 通式 (X) 中，X 表示四價有機基，Y 表示二價有機基。通式 (X) 中的取代基 X 及 Y 的較佳例與所述通式 (1) 中的取代基 X 及 Y 的較佳例相同。

【0131】 於絕緣膜形成材料包含聚醯亞胺樹脂的情況下，聚醯亞胺樹脂相對於聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺樹脂的合計的比例可為 15 質量%～50 質量%，亦可為 10 質量%～20 質量%。

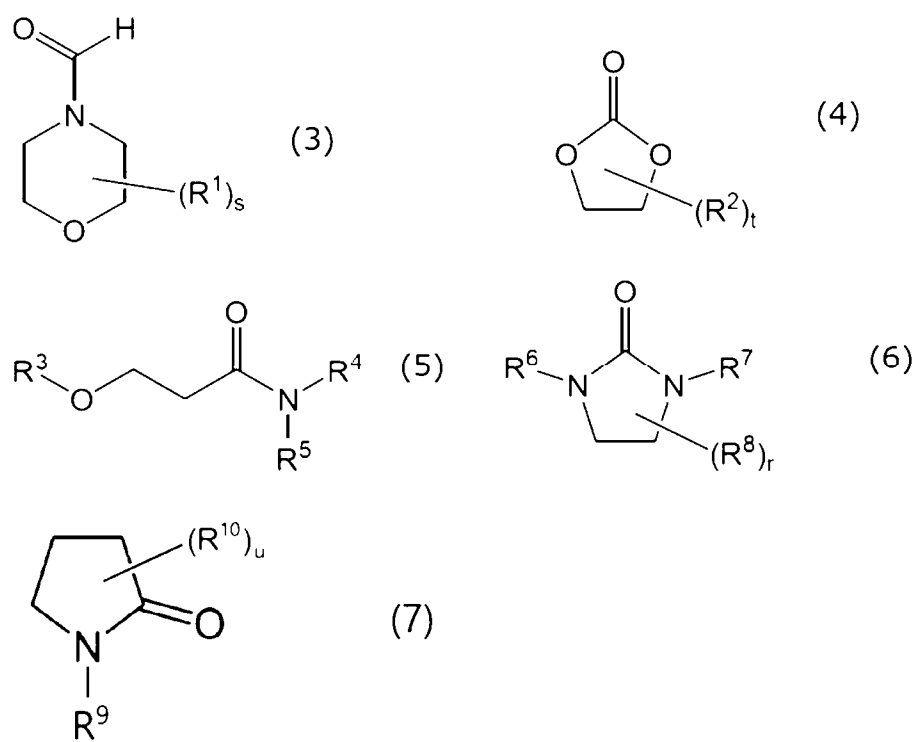
【0132】 絕緣膜形成材料亦可包含 (A) 聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺樹脂以外的其他樹脂。作為其他樹脂，就耐熱性的觀點而言，例如可列舉：酚醛清漆樹脂、丙烯酸樹脂、聚醚腈樹脂、聚醚砜樹脂、環氧樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚萘二甲酸乙二酯樹脂、聚氯乙烯樹脂等。其他樹脂可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

【0133】 於絕緣膜形成材料中，相對於樹脂成分總量而言的 (A) 聚醯亞胺前驅物的含有率較佳為 50 質量%～100 質量%，更佳為 70 質量%～100 質量%，進而佳為 90 質量%～100 質量%。

【0134】 ((B) 溶劑)

絕緣膜形成材料包含 (B) 溶劑 (以下亦稱為「(B) 成分」)。
(B) 成分較佳為包含選自由下述式 (3) ~ 式 (7) 所表示的化合物所組成的群組中的至少一種。

【0135】 [化 13]



【0136】 式 (3) ~ 式 (7) 中， R^1 、 R^2 、 R^8 及 R^{10} 分別獨立地為碳數 1~4 的烷基， $R^3 \sim R^7$ 及 R^9 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基。 s 為 0~8 的整數， t 為 0~4 的整數， r 為 0~4 的整數， u 為 0~3 的整數。

【0137】 於式 (3) 中， s 較佳為 0。

於式 (4) 中，作為 R^2 的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基或乙

基。t 較佳為 0、1 或 2，更佳為 1。

於式 (5) 中，作為 R^3 的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基、乙基、丙基或丁基。作為 R^4 及 R^5 的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基或乙基。

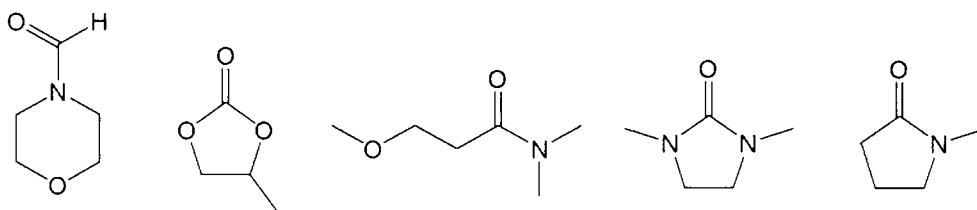
於式 (6) 中，作為 $R^6 \sim R^8$ 的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基或乙基。r 較佳為 0 或 1，更佳為 0。

於式 (7) 中，作為 R^9 及 R^{10} 的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基或乙基。u 較佳為 0 或 1，更佳為 0。

【0138】 (B) 成分例如可為式 (4)、式 (5)、式 (6) 及式 (7) 所表示的化合物之內的至少一種，亦可為式 (5) 所表示的化合物或式 (7) 所表示的化合物。

【0139】 作為 (B) 成分的具體例，可列舉以下的化合物。

【0140】 [化 14]



【0141】 作為絕緣膜形成材料中所包含的 (B) 成分，並不限定於所述化合物，亦可為其他溶劑。(B) 成分亦可為酯類的溶劑、醚類的溶劑、酮類的溶劑、烴類的溶劑、芳香族烴類的溶劑、亞礬類的溶劑等。

【0142】 作為酯類的溶劑，可列舉：乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸異丁酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯等烷氧基乙酸烷基酯（例如，甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯及乙氧基乙酸乙酯）、3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等的 3-烷氧基丙酸烷基酯（例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯及 3-乙氧基丙酸乙酯）、2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等的 2-烷氧基丙酸烷基酯（例如，2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯及 2-乙氧基丙酸乙酯）、2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯等的 2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等的 2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等。

【0143】 作為醚類的溶劑，可列舉：二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯等。

作為酮類的溶劑，可列舉：甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯啉酮（N-Methyl-2-Pyrrolidone，

NMP) 等。

作為烴類的溶劑，可列舉檸檬烯等。

作為芳香族烴類的溶劑，可列舉甲苯、二甲苯、苯甲醚等。

作為亞砜類的溶劑，可列舉二甲基亞砜等。

【0144】 作為 (B) 成分的溶劑，可較佳地列舉 γ -丁內酯、環戊酮、乳酸乙酯等。

【0145】 於絕緣膜形成材料中，就降低生殖毒性等毒性的觀點及降低環境負荷的觀點而言，NMP 的含有率可相對於絕緣膜形成材料的總量而為 1 質量%以下，可相對於 (A) 聚醯亞胺前驅物的總量而為 3 質量%以下。

【0146】 於絕緣膜形成材料中，相對於 (A) 聚醯亞胺前驅物 100 質量份，(B) 成分的含量較佳為 1 質量份～10000 質量份，更佳為 50 質量份～10000 質量份。

【0147】 (B) 成分較佳為包含溶劑 (1) 以及溶劑 (2) 中的至少其中一者，所述溶劑 (1) 為選自由式 (3)～式 (6) 所表示的化合物所組成的群組中的至少一種，所述溶劑 (2) 為選自由酯類的溶劑、醚類的溶劑、酮類的溶劑、烴類的溶劑、芳香族烴類的溶劑及亞砜類的溶劑所組成的群組中的至少一種。

另外，相對於溶劑 (1) 及溶劑 (2) 的合計，溶劑 (1) 的含有率可為 5 質量%～100 質量%，亦可為 5 質量%～50 質量%。

相對於 (A) 聚醯亞胺前驅物 100 質量份，溶劑 (1) 的含量可為 10 質量份～1000 質量份，亦可為 10 質量份～100 質量份，

亦可為 10 質量份～50 質量份。

【0148】 ((C) 化合物)

第二絕緣膜形成材料亦可含有 (C) 化合物。(C) 化合物對 (A) 聚醯亞胺前驅物所具有的聚合性的不飽和鍵部位發揮作用，促進聚合性的不飽和鍵部位的脫離。

作為 (C) 化合物，例如可列舉含氮化合物。含氮化合物可為熱鹼產生劑。熱鹼產生劑藉由加熱而產生鹼，該鹼促進 (A) 聚醯亞胺前驅物的不飽和鍵部位的脫離。

【0149】 作為含氮化合物的具體例，可列舉苯胺二乙酸、2-(甲基苯基胺基)乙醇、2-(乙基苯基胺基)乙醇、N-苯基二乙醇胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N,N'-二甲基苯胺、N-苯基乙醇胺、4-苯基嗎啉、2,2'-(4-甲基苯基亞胺基)二乙醇、4-胺基苯甲醯胺、2-胺基苯甲醯胺、菸鹼醯胺 (nicotinamide)、4-胺基-N-甲基苯甲醯胺、4-胺基乙醯苯胺、4-胺基苯乙酮、二氮雜雙環十一烯、及該些的鹽等，其中，較佳為苯胺二乙酸、4-胺基苯甲醯胺、菸鹼醯胺、二氮雜雙環十一烯、N-苯基二乙醇胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N,N'-二甲基苯胺、N-苯基乙醇胺、4-苯基嗎啉、2,2'-(4-甲基苯基亞胺基)二乙醇、該些的鹽等。含氮化合物可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

【0150】 相對於 (A) 聚醯亞胺前驅物 100 質量份，(C) 化合物的含量較佳為 0.1 質量份～20 質量份，就保存穩定性的觀點而言，更佳為 0.3 質量份～15 質量份，進而佳為 0.5 質量份～10 質量份。

【0151】 絕緣膜形成材料亦可包含 (A) 聚醯亞胺前驅物及 (B) 溶劑，視需要亦可包含 (C) 化合物、(D) 光聚合起始劑、(E) 聚合性單體、(F) 熱聚合起始劑、(G) 聚合抑制劑、抗氧化劑、偶合劑、界面活性劑、調平劑、防鏽劑等，於不損害本揭示的效果的範圍內亦可包含其他成分及不可避免的雜質。絕緣膜形成材料較佳為更包含 (D) 成分及 (E) 成分。

以下，將 (C) 化合物亦稱為 (C) 成分，將 (D) 光聚合起始劑亦稱為 (D) 成分，將 (E) 聚合性單體亦稱為 (E) 成分，將 (F) 熱聚合起始劑亦稱為 (F) 成分，將 (G) 聚合抑制劑亦稱為 (G) 成分。

【0152】 於一實施方式中，絕緣膜形成材料的例如 80 質量%以上、90 質量%以上、95 質量%以上、98 質量%以上或 100 質量%亦可包含

(A) 聚醯亞胺前驅物～(B) 成分、

(A) 聚醯亞胺前驅物～(B) 成分及 (D) 成分～(E) 成分、

(A) 聚醯亞胺前驅物～(B) 成分及 (D) 成分～(F) 成分、

(A) 聚醯亞胺前驅物～(B) 成分及 (D) 成分～(G) 成分、

(A) 聚醯亞胺前驅物～(B) 成分及 (D) 成分～(G) 成分以及選自由 (C) 成分、抗氧化劑、偶合劑、界面活性劑、調平劑、及防鏽劑所組成的群組中的至少任一者。

於另一實施方式中，絕緣膜形成材料的例如 80 質量%以上、90 質量%以上、95 質量%以上、98 質量%以上或 100 質量%亦可包含

(A) 聚醯亞胺前驅物～(B) 成分及 (E) 成分～(F) 成分、
(A) 聚醯亞胺前驅物～(B) 成分及 (E) 成分～(G) 成分、

(A) 聚醯亞胺前驅物～(B) 成分及 (E) 成分～(G) 成分以及選自由 (C) 成分、抗氧化劑、偶合劑、界面活性劑、調平劑、及防鏽劑所組成的群組中的至少任一者。

作為 (D) 光聚合起始劑、(E) 聚合性單體、(F) 熱聚合起始劑、(G) 聚合抑制劑、抗氧化劑、偶合劑、界面活性劑、調平劑、防鏽劑等，亦可適宜使用先前公知的各成分。

[實施例]

【0153】 以下，基於實施例及比較例，對本揭示進行更具體的說明。再者，本揭示並不限定於下述實施例。

【0154】 (聚醯亞胺前驅物 A1 的合成)

使 6.71 g 的 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐 (3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, BPDA) 與 2.09 g 的對苯二胺 (p-phenylenediamine, PPD) 溶解於 30 g 的 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺中。將所獲得的溶液於 30℃ 下攪拌 2 小時，從而獲得聚醯亞胺前驅物 A1 (以下，設為聚合物 A1)。將所獲得的聚合物 A1 滴加至脫水乙醇中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓

乾燥，藉此獲得聚合物 A1 的粉末。使用凝膠滲透層析（gel permeation chromatography，GPC）法，並藉由標準聚苯乙烯換算，求出聚合物 A1 的重量平均分子量。聚合物 A1 的重量平均分子量為 20,000。

【0155】（聚醯亞胺前驅物 A2 的合成）

使 7.07 g 的 3,3',4,4'-聯苯基醚四羧酸二酐（4,4'-聯苯醚二酐（4,4'-oxydiphthalic anhydride，ODPA））與 4.12 g 的 2,2'-二甲基聯苯-4,4'-二胺（4-二甲基胺基吡啶（dimethylaminopyridine，DMAP））溶解於 30 g 的 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺中。將所獲得的溶液於 30℃ 下攪拌 4 小時，從而獲得聚醯胺酸。於室溫（25℃）下向其中加入 9.45 g 的三氟乙酸酐，之後加入 7.08 g 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯（2-Hydroxyethyl methacrylate，HEMA），於 45℃ 下攪拌 10 小時。將所述反應液滴加至蒸餾水中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯亞胺前驅物 A2（以下，設為聚合物 A2）。聚合物 A2 的藉由 GPC 法標準聚苯乙烯換算而求出的重量平均分子量為 20,000。

【0156】（聚醯亞胺前驅物 A3 的合成）

在聚醯亞胺前驅物 A2 的合成中，將 DMAP 變更為 3.6 g 的 4,4'-二胺基二苯基醚（4,4'-diaminodiphenyl ether，ODA）及 0.2 g 的間苯二胺（m-phenylenediamine，MPD），除此以外，進行相同的操作，從而獲得聚醯亞胺前驅物 A3（以下，設為聚合物 A3）。聚合物 A3 的藉由 GPC 法標準聚苯乙烯換算而求出的重量平均分

子量為 25,000。

【0157】 （聚醯亞胺前驅物 A4 的合成）

使 8.76 g 的八氫-3H,3''H-二螺[[4,7]甲醇異苯并呋喃-5,1'-環戊烷-3',5''-[4,7] 甲醇異苯并呋喃]-1,1'',2',3,3''(4H,4''H)-戊酮（CpODA）與 2.09 g 的 PPD 溶解於 30 g 的 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺中。將所獲得的溶液於 30℃ 下攪拌 2 小時，從而獲得聚醯亞胺前驅物 A4（以下，設為聚合物 A4）。將所獲得的聚合物 A4 滴加至脫水乙醇中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚合物 A4 的粉末。使用凝膠滲透層析（GPC）法，並藉由標準聚苯乙烯換算，求出聚合物 A4 的重量平均分子量。聚合物 A4 的重量平均分子量為 20,000。

【0158】 （聚醯亞胺前驅物 A5 的合成）

於反應容器中，將 15.5 g 的 ODPA 與 13.1 g 的 HEMA 溶解於 50 mL 的 γ -丁內酯中，於 25℃ 的條件下攪拌，一邊攪拌一邊加入 8 g 的吡啶，獲得反應混合物。由反應引起的放熱結束後，將反應混合物冷卻至 25℃，放置 15 小時。

接著，於冰浴冷卻下，一邊對使 20 g 的二環己基碳二亞胺（dicyclohexyl carbodiimide，DCC）懸浮於 180 mL 的 γ -丁內酯中而成的溶液進行攪拌，一邊歷時 40 分鐘加入至反應混合物中。繼而，一邊對使 9.3 g 的 4,4'-二胺基二苯基醚懸浮於 35 mL 的 γ -丁內酯的懸浮液進行攪拌，一邊歷時 60 分鐘加入至反應混合物中。進而於 25℃ 下將反應混合物攪拌 2 小時後，加入 30 mL 的乙醇攪拌

1 小時，接著，將 40 mL 的 γ -丁內酯加入至反應混合物中。藉由過濾將反應混合物中產生的沈澱物，獲得反應液。

將所獲得的反應液加入至 3 升的乙醇中，生成包含粗聚合物的沈澱物。對所生成的粗聚合物進行過濾分離，溶解於 1 升的四氫呋喃中，獲得粗聚合物溶液。將所獲得的粗聚合物溶液滴加至水中使聚合物沈澱，對所獲得的沈澱物進行過濾分離後，進行真空乾燥，從而獲得作為粉末狀的聚合物的聚醯亞胺前驅物 A5（以下，設為聚合物 A5）。聚合物 A5 的藉由 GPC 法標準聚苯乙烯換算而求出的重量平均分子量為 35,000。

【0159】 （聚醯亞胺前驅物 A6 的合成）

於聚醯亞胺前驅物 A5 的合成法中，將 15.5 g 的 ODPA 變更為 14.7 g 的 BPDA，除此以外，進行相同的操作，從而獲得聚醯亞胺前驅物 A6（以下，設為聚合物 A6）。聚合物 A6 的藉由 GPC 法標準聚苯乙烯換算而求出的重量平均分子量為 28,000。

【0160】 聚合物 A1～聚合物 A6 的重量平均分子量是使用凝膠滲透層析（GPC）法，並藉由標準聚苯乙烯換算而求出。具體而言，使用使 0.5 mg 的聚醯亞胺前驅物溶解於溶劑[四氫呋喃（tetrahydrofuran, THF）/二甲基甲醯胺（dimethylformamide, DMF）=1/1（容積比）]1 mL 中而得的溶液，於以下的條件下進行測定。

【0161】 （測定條件）

測定裝置：島津製作所股份有限公司 SPD-M20A

泵：島津製作所股份有限公司 LC-20AD

管柱烘箱：島津製作所股份有限公司：CTO-20A

測定條件：管柱吉爾帕（Gelpack）GL-S300MDT-5×2 根

洗脫液：THF/DMF=1/1（容積比）

LiBr（0.03 mol/L）、H₃PO₄（0.06 mol/L）

流速：1.0 mL/min，檢測器：紫外線（ultraviolet，UV）270 nm，

管柱溫度：40℃

標準聚苯乙烯：藉由東曹製造的 TSKgel 標準聚苯乙烯類型（standard Polystyrene Type）F-1、F-4、F-20、F-80、A-2500 來製作校準曲線

【0162】 [實施例 1～實施例 6、比較例 1]

（絕緣膜形成材料的製備）

以表 1 所示的成分及調配量並以如下方式製備實施例 1～實施例 6 及比較例 1 的絕緣膜形成材料。表 1 的各成分調配量的單位為質量份。另外，表 1 中的空欄是指未調配該成分。於各實施例及比較例中，將各成分的混合物於一般的耐溶劑性容器內並於室溫（25℃）下混練一晚後，使用孔為 0.2 μm 的過濾器進行加壓過濾。使用所獲得的絕緣膜形成材料進行以下的評價。

【0163】 表 1 中的各成分如下所述。

・聚醯亞胺前驅物

所述聚合物 A1～聚合物 A6

・溶劑

B1：3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺

B2： γ -丁內酯

B3：二甲基亞碲

·聚合性單體

C1：四乙二醇二甲基丙烯酸酯（TEGDMA）

C2：三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯（A-DCP）

·防鏽劑

D1：苯并三唑（BT）

·聚合起始劑

E1：1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(鄰乙氧基羰基)肟（PDO）

E2：4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮（EMK）

E3：雙(1-苯基-1-甲基乙基)過氧化物（帕庫米爾德
（PercumylD））

·抗氧化劑

F1：N,N'-(己烷-1,6-二基)雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)
丙烷醯胺]（HP300）

·接著助劑

G1：3-脲基丙基三乙氧基矽烷（UCT-801）

【0164】（硬化膜的熱膨脹係數的測定）

使用實施例 1～實施例 6 及比較例 1 的絕緣膜形成材料以如下方式形成硬化膜，繼而對熱膨脹係數進行測定。將絕緣膜形成材料旋塗於 Si 基板上，於熱板上於 95℃ 下加熱乾燥 120 秒後於 105℃ 下加熱乾燥 120 秒，藉此以硬化後成為約 10 μm 的方式形成

樹脂膜。

【0165】 關於實施例 1、實施例 4，使用垂直式擴散爐 μ -TF，於氮氣環境下，以表 1 中記載的硬化溫度及硬化時間將所獲得的樹脂膜硬化，獲得膜厚 10 μm 的硬化物。將所獲得的硬化物浸漬於 4.9 質量%氫氟酸水溶液中，將硬化物自 Si 基板剝離。使用剃刀將所獲得的硬化物整形為 10 mm 寬度，藉此獲得 10 mm 寬度的圖案硬化物。

關於實施例 2、實施例 3、實施例 5 及實施例 6 以及比較例 1，對於所獲得的樹脂膜，使用遮罩對準器 MA-8（蘇斯微技術（SUSS MicroTec）公司製造）以 600 mJ/cm^2 的曝光量進行寬頻帶（broadband，BB）曝光後，使用垂直式擴散爐 μ -TF，於氮氣環境下，以表 1 所記載的硬化溫度及硬化時間進行硬化，獲得膜厚 10 μm 的硬化物。將硬化物浸漬於 4.9 質量%氫氟酸水溶液中，將硬化物自 Si 基板剝離。使用剃刀將所獲得的硬化物整形為 10 mm 寬度，藉此獲得 10 mm 寬度的圖案硬化物。

使用 TMA 試驗裝置（杜邦（Dupont）公司製造，TMA2940），於初始樣品長度 10 mm、載荷 10 g、升溫速度 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的條件下對作為測定試樣的圖案硬化物的面方向的 30 $^{\circ}\text{C}$ ～100 $^{\circ}\text{C}$ 的線熱膨脹係數進行測定。所獲得的結果作為熱膨脹係數示於表 1 中。

【0166】 （絕緣膜間可否貼合）

使用塗佈裝置旋塗機將實施例 1～實施例 6 及比較例 1 的絕緣膜形成材料旋塗於 8 英吋 Si 晶圓上，於 95 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱乾燥 120 秒

後於 105℃ 下加熱乾燥 120 秒，藉此形成樹脂膜。

關於實施例 2、實施例 3、實施例 5 及實施例 6 以及比較例 1，對所獲得的樹脂膜照射 600 mJ/cm² 曝光量的波長 365 nm 的光，獲得曝光完畢的樹脂膜。

使用垂直式擴散爐 μ -TF，於氮氣環境下，以表 1 所記載的硬化溫度及硬化時間將所獲得的曝光完畢的樹脂膜以及實施例 1 及實施例 4 的樹脂膜硬化，獲得硬化膜。

【0167】 藉由 CMP 法對所獲得的硬化膜中的實施例 1～實施例 6 的硬化膜實施研磨，獲得研磨完畢的硬化膜。對於所獲得的硬化膜中的比較例 1 的硬化膜，不進行研磨。對硬化膜實施使用一般的清洗液的擦洗清洗後，利用刀片切割機（迪思科（DISCO）DFD-6362）將清洗後的硬化膜的一部分單片化為 5 mm 見方，藉此獲得帶樹脂的晶片。藉由倒裝晶片接合器（東麗工程（Toray Engineering）股份有限公司的 MD4000）於規定壓力及表 1 所示的接合溫度下將所獲得的帶樹脂的晶片壓接於未單片化的剩餘的硬化膜 15 秒鐘，製作帶晶片的硬化膜。對於各絕緣膜形成材料，對壓接於硬化膜的五個晶片逐個實施後述的評價。

對於所獲得的硬化膜，藉由使用 AFM（原子力顯微鏡）的測定對 10 μ m² 內的表面粗糙度 Ra 進行測定。於表面粗糙度 Ra 為 2.0 nm 以下的情況下評價為 A，於表面粗糙度 Ra 超過 2.0 nm 的情況下評價為 B。將所獲得的結果示於表 1 中。

【0168】 （評價）

對於所獲得的帶晶片的硬化膜，使用掃描聲斷層成像術（超音波深劃痕檢查：Scanning Acoustic Tomography，SAT）觀察樹脂界面間的接著不良。接著不良的評價基準如下所述。將結果示於表 1 中。

-貼合不良的評價基準-

A：於 50 個晶片中觀察到貼合不良的晶片為 10 個以下。

B：於 50 個晶片中觀察到貼合不良的晶片超過 10 個。

【0169】（銅電極間可否接合）

準備於自表面起厚度 500 nm 的、具有藉由熱氧化處理而形成的 SiO₂ 層的 Si 晶圓上具有接合導通檢查用的 Cu 配線的上下一組 12 英吋晶圓，並將其作為 12 英吋帶 Cu 圖案的晶圓。12 英吋帶 Cu 圖案的晶圓具有高度 2 μm 的配線、及於其上的接合部分具有接合用的直徑約 10 μm、高度 5 μm 的 Cu 柱。

使用塗佈裝置旋塗機將實施例 1～實施例 6 及比較例 1 的絕緣膜形成材料以硬化後樹脂膜厚度為約 11 μm 的方式旋塗於 12 英吋帶 Cu 圖案的晶圓上，於 95℃ 下加熱乾燥 120 秒後於 105℃ 下加熱乾燥 120 秒，藉此形成帶 Cu 圖案的樹脂膜。關於實施例 2、實施例 3、實施例 5 及實施例 6 以及比較例 1，對所獲得的樹脂膜照射 600 mJ/cm² 曝光量的波長 365 nm 的光。

使用垂直式擴散爐 μ-TF，於氮氣環境下，以表 1 所記載的硬化溫度及硬化時間將所獲得的帶 Cu 圖案的樹脂膜，獲得帶 Cu 圖案的硬化膜。關於所獲得的帶 Cu 圖案的硬化膜中的實施例 1～實

施例 6，藉由 CMP 法實施研磨直至 Cu 柱露出，獲得研磨完畢的帶 Cu 圖案的硬化膜。所獲得的研磨完畢的帶 Cu 圖案的硬化膜藉由使用 AFM（原子力顯微鏡）的測定對 $10\ \mu\text{m}^2$ 內的表面粗糙度 Ra 進行測定，確認樹脂上及 Cu 電極上的 Ra 為 2.0 nm 以下。

另外，研磨完畢的帶 Cu 圖案的硬化膜中的硬化膜（有機絕緣膜）的高度較將配線及 Cu 柱合在一起的電極高度高 5 nm。

再者，硬化膜（有機絕緣膜）的高度、與將配線及 Cu 柱合在一起的電極高度之差設為利用原子力顯微鏡（AFM）對研磨完畢的帶 Cu 圖案的硬化膜中的五個點時的算術平均值。

對研磨完畢的帶 Cu 圖案的硬化膜實施使用一般的清洗液的擦洗清洗後，利用刀片切割機（迪思科（DISCO）DFD-6362）將清洗後的硬化膜的一部分單片化為 5 mm 見方，藉此獲得帶 Cu 圖案的樹脂晶片。將未單片化的帶 Cu 圖案的硬化膜及帶 Cu 圖案的樹脂晶片於規定的有機酸中浸漬 30 秒鐘，將銅表面的氧化層去除後，於 85°C 的熱板上乾燥 3 分鐘。乾燥後，於規定壓力及表 1 所示的接合溫度下將帶 Cu 圖案的樹脂晶片壓接於帶 Cu 圖案的硬化膜 15 秒鐘，製作帶晶片的 Cu 圖案晶圓。其後，對於帶晶片的 Cu 圖案晶圓，於氮氣環境下，以 230°C 施加 30 分鐘的加熱處理。

【0170】對於所製作的帶晶片的 Cu 圖案晶圓，使用標準的探針測試儀實施電阻的測定。另外，對於電阻的測定，使用通過接合部分 20 組的配線圖案。關於比較例 1，由於產生絕緣膜間的貼合不良而無法進行銅電極間的接合，因此不進行銅電極間可否接合

的評價。

-銅電極間的接合評價基準-

A：電阻為 2000 Ω 以下

B：電阻大於 2000 Ω

【0171】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1
聚醯亞胺前驅物 A1	100	80	80				
聚醯亞胺前驅物 A2		20					100
聚醯亞胺前驅物 A3			20		100		
聚醯亞胺前驅物 A4				100			
聚醯亞胺前驅物 A5						50	
聚醯亞胺前驅物 A6						50	
溶劑 B1	150	150	150	150	150		150
溶劑 B2						110	
溶劑 B3						30	
聚合性單體 C1	5	5	5	5		15	15
聚合性單體 C2	5	5	5		20		
防鏽劑 D1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
聚合起始劑 E1		10	10		10	10	10
聚合起始劑 E2		1	1		1	1	1
聚合起始劑 E3	2	2	2	2	2	2	
抗氧化劑 F1	5			5			
接著助劑 G1	3	3	3	3	3	3	8
硬化溫度 (℃)	250	250	250	250	250	250	350
硬化時間 (小時)	2	2	2	2	2	2	2
熱膨脹係數 (ppm/K)	15	20	25	20	70	60	60
CMP 研磨	有	有	有	有	有	有	無
表面粗糙度 Ra	A	A	A	A	A	A	B
接合溫度 (℃)	25	25	25	25	25	25	250
可否貼合	A	A	A	A	A	A	B
銅電極間可否接合	A	A	A	A	B	B	-

【0172】 如表 1 所示，於實施例 1～實施例 6 中，於 25℃ 下能夠進行絕緣膜間的貼合，另一方面，於比較例 1 中，儘管於 250℃ 下進行絕緣膜間的貼合，亦產生貼合不良。

【0173】 於 2022 年 4 月 6 日提出申請的日本專利申請案

2022-063656 號的揭示的全部內容以參照的方式併入本說明書中。

於本說明書中記載的所有文獻、專利申請案及技術規格與具體且分別地記載各文獻、專利申請案及技術規格藉由參照而併入的情況相同程度地，藉由援用而併入本說明書中。

【符號說明】

【0174】

- 1、1a、401:半導體裝置
- 10:第一半導體晶片
- 20:第二半導體晶片
- 30:柱部
- 31、300:柱
- 32、301:樹脂
- 40:再配線層
- 50:基板
- 51:電子零件
- 60:電路基板
- 61:端子電極
- 100:第一矽基板
- 100a:連接面
- 101:第一矽基板主體
- 101a、201a:一面

102:絕緣膜（第一絕緣膜）

102a、103a、202a、203a:表面

103、413:端子電極（第一電極）

200:第二矽基板

201:第二矽基板主體

202:絕緣膜（第二絕緣膜）

202b:絕緣膜部分

203、423:端子電極（第二電極）

205:半導體晶片

400:配線層

410:半導體晶圓（第一半導體基板）

411:基板主體（第一半導體基板主體）

412:絕緣膜（第一絕緣膜）

420:半導體晶片（第二半導體基板）

421:基板主體

422:絕緣膜部分（第二絕緣膜）

A:切斷線

H:熱

M1～M3:半成品

S1、S3:絕緣接合部分

S2、S4:電極接合部分

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種半導體裝置的製造方法，其中，準備第一半導體基板，所述第一半導體基板具有第一半導體基板主體、以及設置於所述第一半導體基板主體的一面上的第一電極及表面粗糙度Ra為2.0 nm以下的第一有機絕緣膜；

準備第二半導體基板，所述第二半導體基板具有第二半導體基板主體、以及設置於所述第二半導體基板主體的一面上的第二電極及表面粗糙度Ra為2.0 nm以下的第二有機絕緣膜，

於70°C以下進行所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜的貼合，

進行所述第一電極與所述第二電極的接合。

【請求項2】 如請求項1所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜的熱膨脹係數為50 ppm/K以下。

【請求項3】 如請求項1所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜是聚醯亞胺膜、聚苯并噁唑膜、苯并環丁烯膜、聚醯胺醯亞胺膜、環氧樹脂膜、丙烯酸樹脂膜或甲基丙烯酸樹脂膜。

【請求項4】 如請求項1所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一半導體基板為半導體晶圓，所述第二半導體基板為半導體晶圓。

【請求項5】 如請求項1所述的半導體裝置的製造方法，其中，

所述第一半導體基板為半導體晶圓，所述第二半導體基板為半導體晶片。

【請求項6】 如請求項 1 所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一半導體基板為半導體晶片，所述第二半導體基板為半導體晶片。

【請求項7】 如請求項 1 所述的半導體裝置的製造方法，其中，於所製造的半導體裝置中，藉由所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜的貼合而形成的有機絕緣膜的總厚度為 0.1 μm 以上。

【請求項8】 如請求項 1 所述的半導體裝置的製造方法，其中，於實施所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜的貼合之前，對所述第一半導體基板的所述一面、及所述第二半導體基板的所述一面側的至少一者進行研磨。

【請求項9】 如請求項 8 所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述研磨包含化學機械研磨。

【請求項10】 如請求項 9 所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述研磨更包含機械研磨。

【請求項11】 如請求項 1 所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一有機絕緣膜的高度與所述第一電極的高度相同或高，所述第二有機絕緣膜的高度與所述第二電極的高度相同或高。

【請求項12】 如請求項 11 所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一有機絕緣膜的高度較所述第一電極的高度高 0.1 nm 以上，所述第二有機絕緣膜的高度較所述第二電極的高度高 0.1

nm 以上。

【請求項13】 一種混成鍵結絕緣膜形成材料，包含熱硬化性聚醯胺以及溶劑，製成硬化物時的熱膨脹係數為 50 ppm/K 以下。

【請求項14】 如請求項 13 所述的混成鍵結絕緣膜形成材料，其中，所述熱硬化性聚醯胺包含聚苯并噁唑前驅物或聚醯亞胺前驅物。

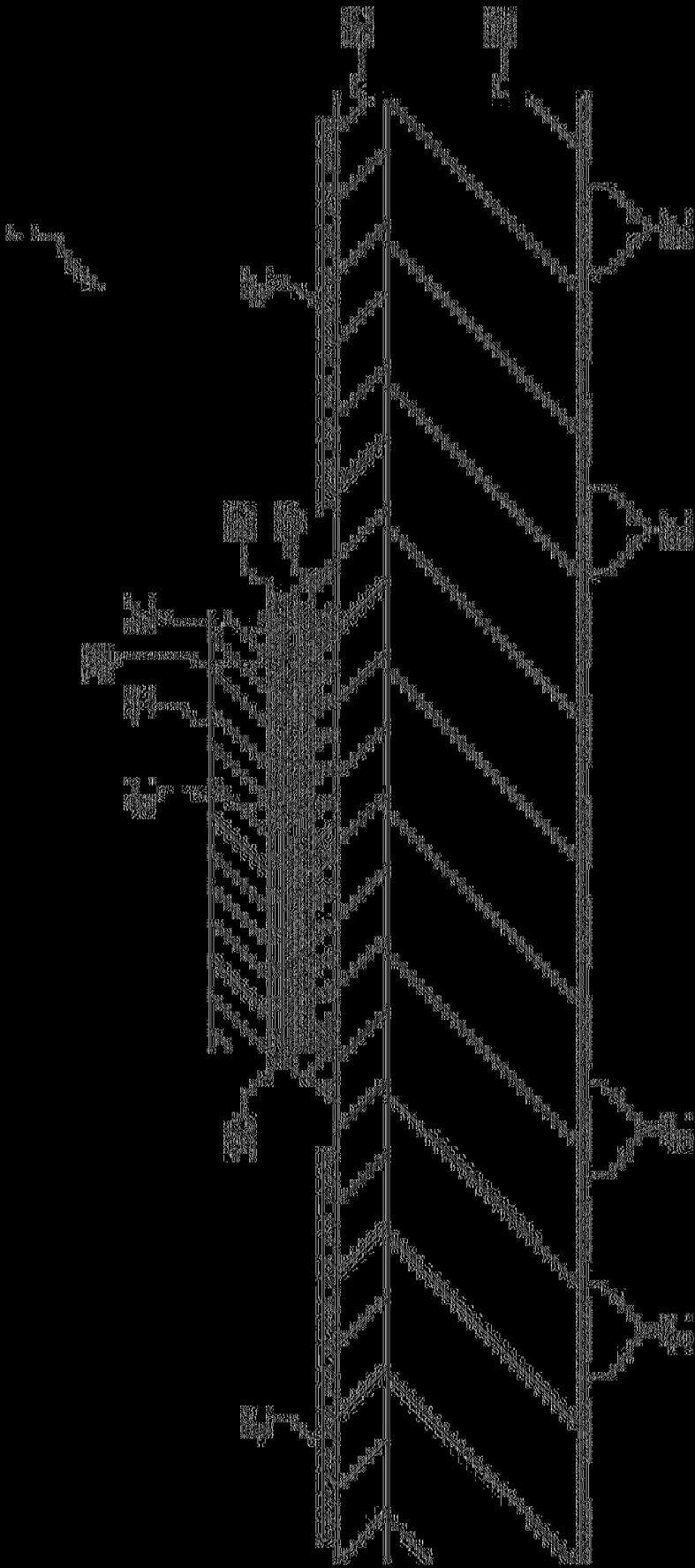
【請求項15】 如請求項 13 所述的混成鍵結絕緣膜形成材料，其中，所述熱硬化性聚醯胺包含聚醯亞胺前驅物，更包含聚醯亞胺樹脂。

【請求項16】 一種半導體裝置，包括：第一半導體基板，具有第一半導體基板主體、以及設置於所述第一半導體基板主體的一面的第一有機絕緣膜及第一電極；以及

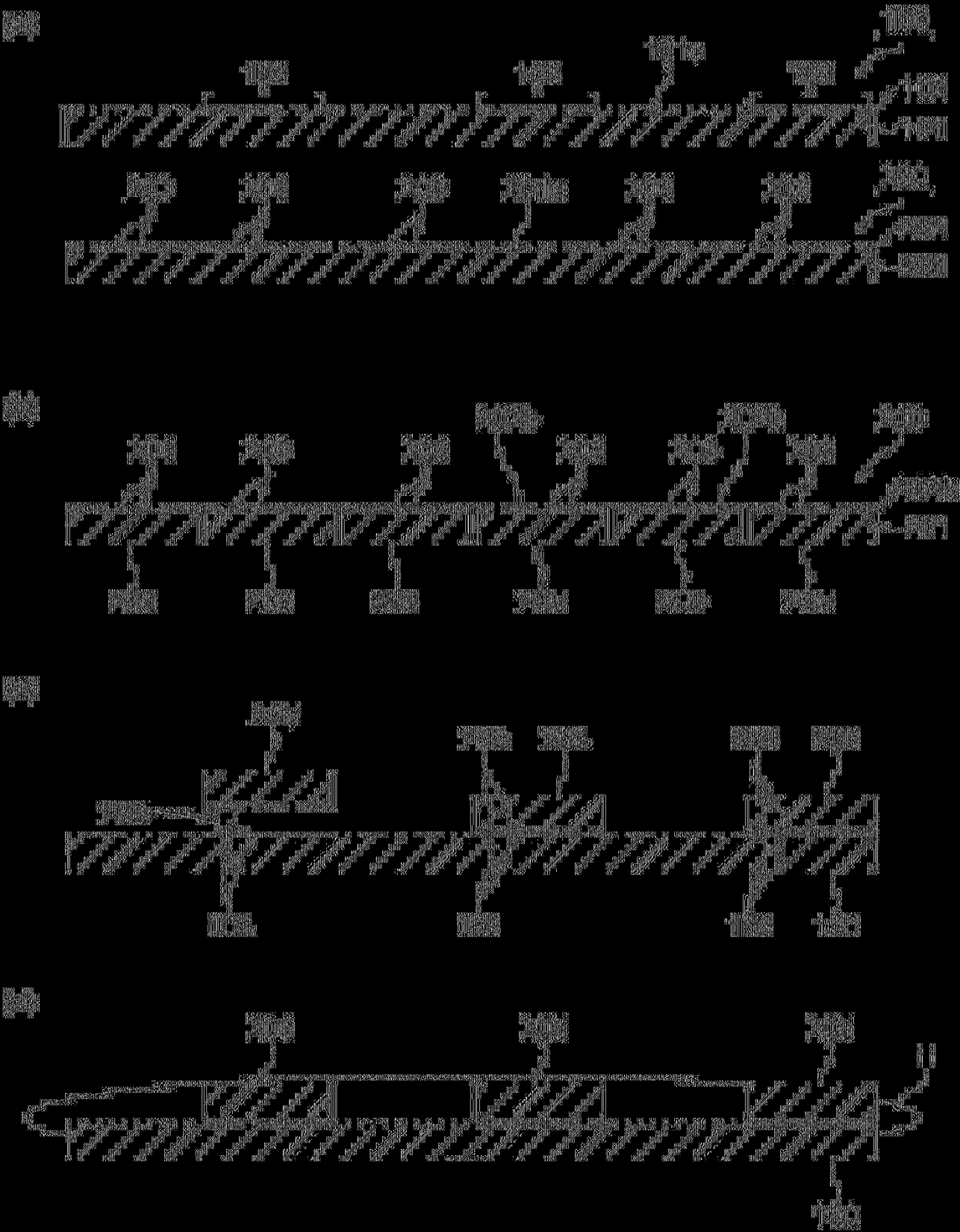
第二半導體基板，具有第二半導體基板主體、以及設置於所述第二半導體基板主體的一面的第二有機絕緣膜及第二電極，

所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜接合，所述第一電極與所述第二電極接合，

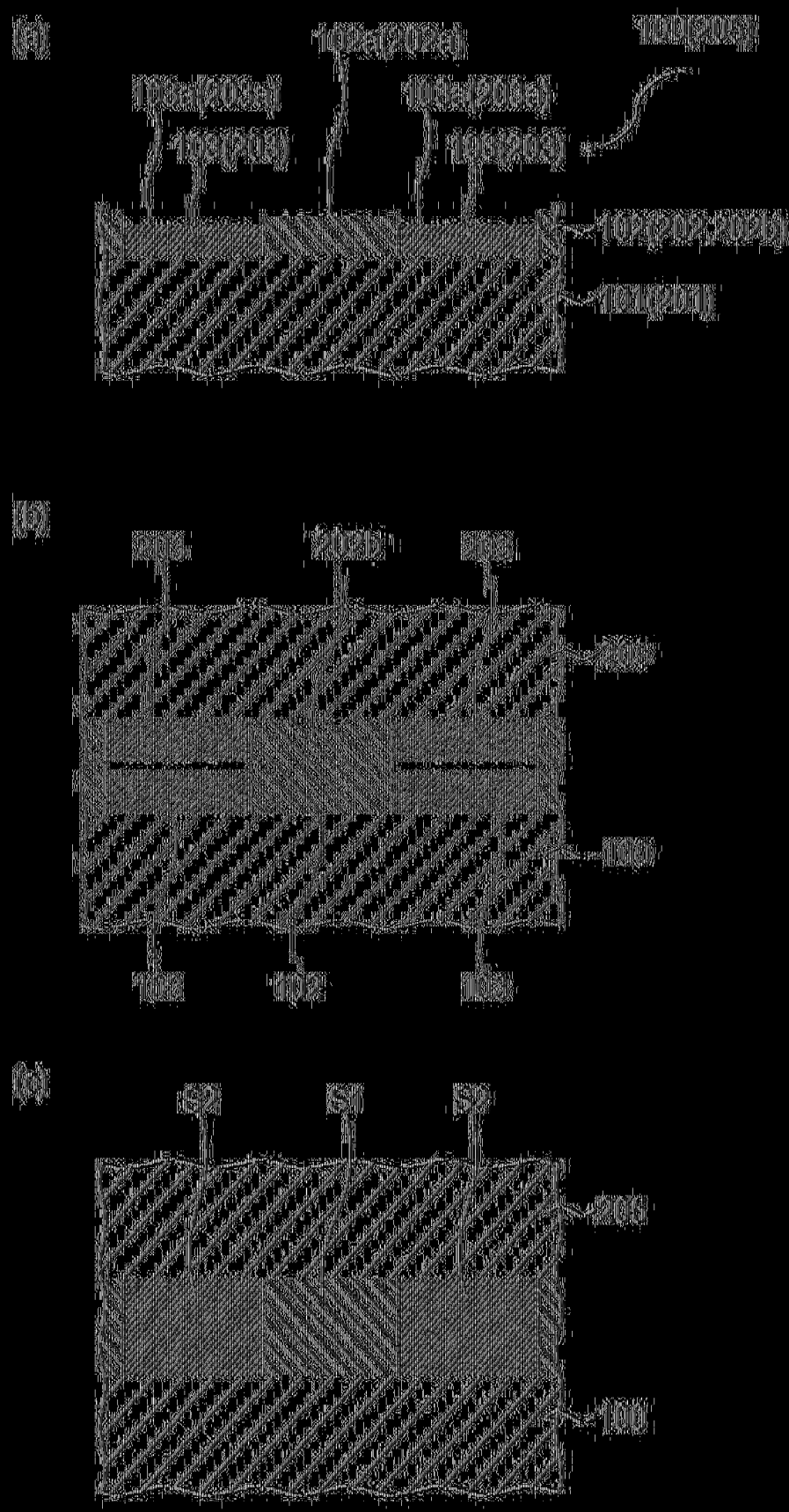
所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜的熱膨脹係數為 50 ppm/K 以下。



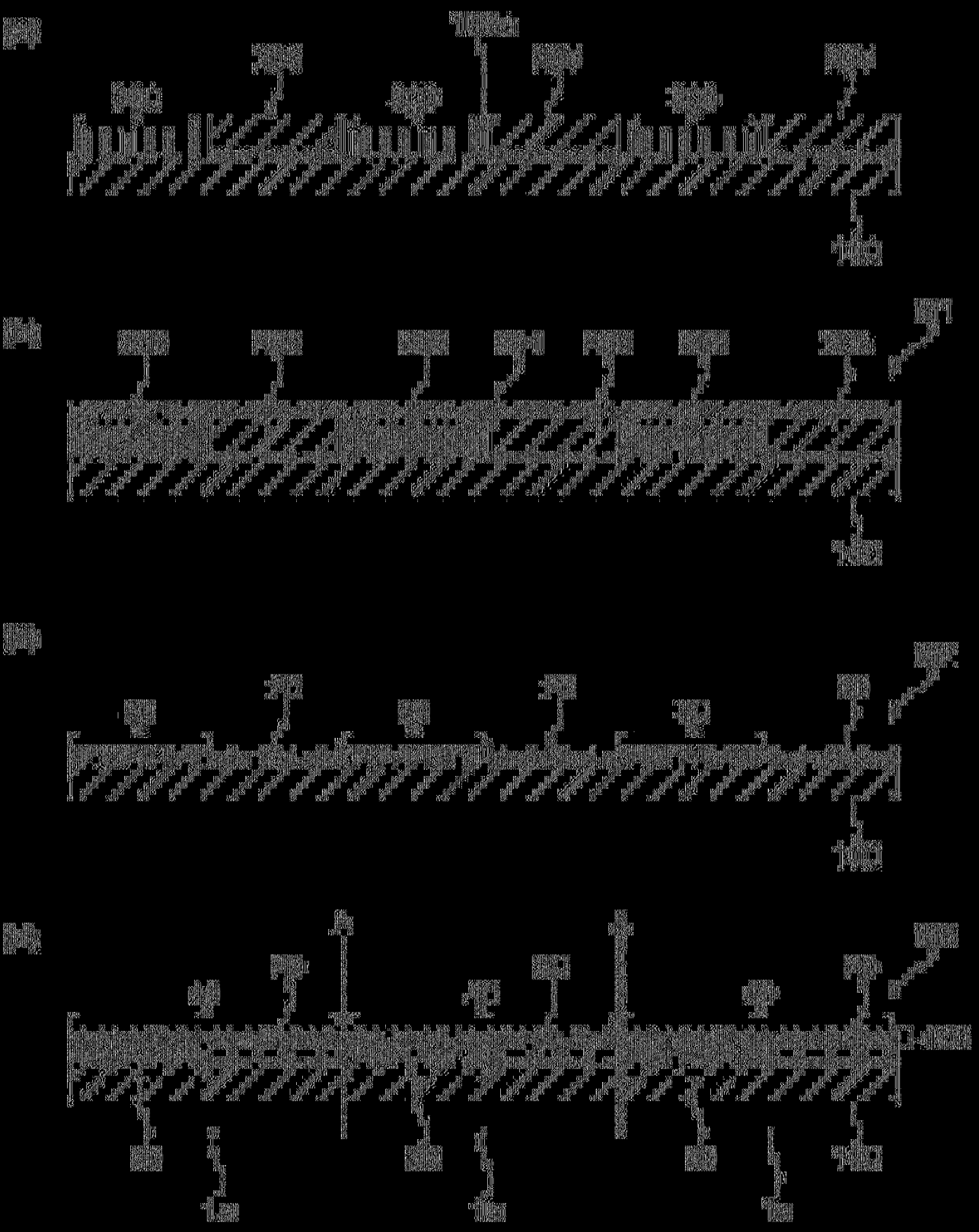
〔圖〕



[(圖)2]



|(圖3)|



|(圖4)|



|(圖5)|

【發明說明書】

【中文發明名稱】半導體裝置的製造方法、混成鍵結絕緣膜形成材料以及半導體裝置

【英文發明名稱】METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE, HYBRID BONDING INSULATING FILM-FORMING MATERIAL, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種半導體裝置的製造方法、混成鍵結絕緣膜形成材料以及半導體裝置。

【先前技術】

【0002】 近年來，為了提高大規模積體電路（large scale integration，LSI）的積體度，正研究半導體晶片的三維安裝。於非專利文獻 1 中揭示了半導體晶片的三維安裝的一例。

【0003】 於藉由晶片對晶圓（Chip-to-Wafer，C2W）接合進行半導體晶片的三維安裝的情況下，為了進行器件彼此的配線的微細接合，正研究使用在晶圓對晶圓（Wafer-to-Wafer，W2W）接合中使用的混成鍵結（hybrid bonding）技術。

【0004】 於 C2W 的混成鍵結時，因接合時的加熱，有可能會產生基材、晶片等的熱膨脹成為因素的位置偏移。針對此種課題，於專利文獻 1 中揭示了藉由使用環狀烯烴系樹脂而可使接合溫度

低溫化的技術的一例。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2019-204818 號公報

[非專利文獻]

【0006】 [非專利文獻 1]F.C.陳等人 (F.C. Chen et al) ., 「面向三維異質積體的系統級積體晶片 (System on Integrated Chips(SoIC TM) for 3D Heterogeneous Integration)」,2019 年電氣及電子工程師協會 (Institute of Electrical and Electronics Engineers , IEEE) 第 69 屆電子元件與技術會議 (Electronic Components and Technology Conference , ECTC) ,p.594-599(2019)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 使用有機絕緣膜並藉由混成鍵結技術進行 C2W 接合的方法處於研究階段，尚未達到實用。若使用專利文獻 1 中記載的環狀烯烴系樹脂，則所獲得的有機絕緣膜的耐熱性不充分，於 C2W 接合時暴露於高溫從而有於基板與有機絕緣膜的界面等產生接合不良之虞。另一方面，如上所述，於使用絕緣膜藉由混成鍵結技術進行 C2W 接合的方法中，要求設為低的接合溫度。

本揭示是鑒於所述先前的情況而成，其目的在於提供一種能夠於低溫條件下進行絕緣膜間的貼合的半導體裝置的製造方法、

所述半導體裝置的製造方法中所使用的混成鍵結絕緣膜形成材料以及可減輕電極的接合不良的半導體裝置。

[解決課題之手段]

【0008】 用於達成所述課題的具體手段如下所述。

< 1 > 一種半導體裝置的製造方法，其中，準備第一半導體基板，所述第一半導體基板具有第一半導體基板主體、以及設置於所述第一半導體基板主體的一面上的第一電極及表面粗糙度 Ra 為 2.0 nm 以下的第一有機絕緣膜；

準備第二半導體基板，所述第二半導體基板具有第二半導體基板主體、以及設置於所述第二半導體基板主體的一面上的第二電極及表面粗糙度 Ra 為 2.0 nm 以下的第二有機絕緣膜，

於 70℃ 以下進行所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜的貼合，

進行所述第一電極與所述第二電極的接合。

< 2 > 如 < 1 > 所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜的熱膨脹係數為 50 ppm/K 以下。

< 3 > 如 < 1 > 或 < 2 > 所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜是聚醯亞胺膜、聚苯并噁唑膜、苯并環丁烯膜、聚醯胺醯亞胺膜、環氧樹脂膜、丙烯酸樹脂膜或甲基丙烯酸樹脂膜。

< 4 > 如 < 1 > 至 < 3 > 中任一項所述的半導體裝置的製造方

法，其中，所述第一半導體基板為半導體晶圓，所述第二半導體基板為半導體晶圓。

< 5 > 如 < 1 > 至 < 3 > 中任一項所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一半導體基板為半導體晶圓，所述第二半導體基板為半導體晶片。

< 6 > 如 < 1 > 至 < 3 > 中任一項所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一半導體基板為半導體晶片，所述第二半導體基板為半導體晶片。

< 7 > 如 < 1 > 至 < 6 > 中任一項所述的半導體裝置的製造方法，其中，於所製造的半導體裝置中，藉由所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜的貼合而形成的有機絕緣膜的總厚度為 0.1 μm 以上。

< 8 > 如 < 1 > 至 < 7 > 中任一項所述的半導體裝置的製造方法，其中，於實施所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜的貼合之前，對所述第一半導體基板的所述一面、及所述第二半導體基板的所述一面側的至少一者進行研磨。

< 9 > 如 < 8 > 所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述研磨包含化學機械研磨。

< 10 > 如 < 9 > 所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述研磨更包含機械研磨。

< 11 > 如 < 1 > 至 < 10 > 中任一項所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一有機絕緣膜的高度與所述第一電極的高度

相同或高，所述第二有機絕緣膜的高度與所述第二電極的高度相同或高。

< 12 > 如 < 11 > 所述的半導體裝置的製造方法，其中，所述第一有機絕緣膜的高度較所述第一電極的高度高 0.1 nm 以上，所述第二有機絕緣膜的高度較所述第二電極的高度高 0.1 nm 以上。

< 13 > 一種混成鍵結絕緣膜形成材料，包含熱硬化性聚醯胺以及溶劑，製成硬化物時的熱膨脹係數為 50 ppm/K 以下。

< 14 > 如 < 13 > 所述的混成鍵結絕緣膜形成材料，其中，所述熱硬化性聚醯胺包含聚苯并噁唑前驅物或聚醯亞胺前驅物。

< 15 > 如 < 13 > 所述的混成鍵結絕緣膜形成材料，其中，所述熱硬化性聚醯胺包含聚醯亞胺前驅物，更包含聚醯亞胺樹脂。

< 16 > 一種半導體裝置，包括：第一半導體基板，具有第一半導體基板主體、以及設置於所述第一半導體基板主體的一面的第一有機絕緣膜及第一電極；以及

第二半導體基板，具有第二半導體基板主體、以及設置於所述第二半導體基板主體的一面的第二有機絕緣膜及第二電極，

所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜接合，所述第一電極與所述第二電極接合，

所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜的熱膨脹係數為 50 ppm/K 以下。

[發明的效果]

【0009】 藉由本揭示，可提供一種能夠於低溫條件下進行絕緣膜

間的貼合的半導體裝置的製造方法、所述半導體裝置的製造方法中所使用的混成鍵結絕緣膜形成材料以及可減輕電極的接合不良的半導體裝置。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖 1 是示意性地表示藉由一實施方式的半導體裝置的製造方法製造的半導體裝置的一例的剖面圖。

圖 2 的 (a) ~ (d) 是依次表示用於製造圖 1 所示的半導體裝置的方法的圖。

圖 3 的 (a) ~ (c) 是更詳細地表示圖 2 的 (a) ~ (d) 所示的半導體裝置的製造方法中的接合方法的圖。

圖 4 的 (a) ~ (d) 是用於製造圖 1 所示的半導體裝置的方法，且是依次表示圖 2 的 (a) ~ (d) 所示的步驟之後的步驟的圖。

圖 5 的 (a) ~ (d) 是表示將一實施方式的半導體裝置的製造方法應用於晶片對晶圓 (Chip-to-Wafer, C2W) 的例子的圖。

【實施方式】

【0011】 以下，對本揭示進行詳細說明。但是，本揭示並不限定於以下實施方式。於以下的實施方式中，其構成要素（亦包含要素步驟等）除了特別明示的情況以外，並非必需。關於數值及其

範圍亦相同，並不限制本揭示。

【0012】 於本揭示中，「步驟」這一用語不僅包含自其他步驟獨立的步驟，即便於無法與其他步驟明確區別的情況下，只要達成該步驟的目的，則亦包含該步驟。

於本揭示中，使用「～」表示的數值範圍中，包含「～」的前後所記載的數值分別作為最小值及最大值。

於本揭示中階段性記載的數值範圍中，一個數值範圍所記載的上限值或下限值亦可置換為其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。另外，於本揭示中記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值亦可置換為實施例中所示的值。

於本揭示中，各成分中亦可包含多種相符的物質。於組成物中存在多種與各成分相符的物質的情況下，只要無特別說明，則各成分的含有率或含量是指組成物中所存在的該多種物質的合計含有率或含量。

於本揭示中，「層」或「膜」這一用語中，當觀察該層或膜所存在的區域時，除了形成於該區域的整體中的情況以外，亦包含僅形成於該區域的一部分中的情況。

於本揭示中，「(甲基)丙烯酸」是指丙烯酸及甲基丙烯酸中的至少一者。

於本揭示中，層或膜的厚度是測定作為對象的層或膜的五個點的厚度並將其以算術平均值的形式來提供的值。

層或膜的厚度可使用測微計等進行測定。於本揭示中，於能

夠直接測定層或膜的厚度的情況下，使用測微計進行測定。另一方面，於測定一個層的厚度或多個層的總厚度的情況下，亦可藉由使用電子顯微鏡並觀察測定對象的剖面來進行測定。

於本揭示中，熱膨脹係數以每單位溫度表示由溫度上升引起的測定試樣的長度膨脹的比例。熱膨脹係數是指藉由使用熱機械分析裝置等對 $30^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 下的測定試樣的長度的變化量進行測定而計算出的值。

【0013】 <半導體裝置的製造方法及半導體裝置>

本揭示的半導體裝置的製造方法中，準備第一半導體基板，所述第一半導體基板具有第一半導體基板主體、以及設置於所述第一半導體基板主體的一面上的第一電極及表面粗糙度 R_a 為 2.0 nm 以下的第一有機絕緣膜；準備第二半導體基板，所述第二半導體基板具有第二半導體基板主體、以及設置於所述第二半導體基板主體的一面上的第二電極及表面粗糙度 R_a 為 2.0 nm 以下的第二有機絕緣膜，於 70°C 以下進行所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜的貼合，進行所述第一電極與所述第二電極的接合。

根據本揭示的半導體裝置的製造方法，能夠於低溫條件下進行絕緣膜間的貼合。其理由尚不明確，但推測其原因在於：藉由將第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜的表面粗糙度 R_a 均設為 2.0 nm 以下，絕緣膜間的接觸面積增加，作用於絕緣膜間的分子間力及靜電力增大。

另外，本揭示的半導體裝置包括：第一半導體基板，具有第

一半導體基板主體、以及設置於所述第一半導體基板主體的一面的第一有機絕緣膜及第一電極；以及第二半導體基板，具有第二半導體基板主體、以及設置於所述第二半導體基板主體的一面的第二有機絕緣膜及第二電極，所述第一有機絕緣膜與所述第二有機絕緣膜接合，所述第一電極與所述第二電極接合，所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜的熱膨脹係數為 50 ppm/K 以下。

根據本揭示的半導體裝置，可減輕電極的接合不良。其理由尚不明確，但推測其原因在於：若第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜的熱膨脹係數為 50 ppm/K 以下，則該些絕緣膜的熱膨脹係數一般接近半導體基板、電極等絕緣膜的周圍所配置的構件的熱膨脹係數，因此絕緣膜與該些構件之間的熱膨脹係數之差變小，從而不易產生由熱膨脹引起的電極的接合不良。

【0014】 以下，參照圖式對本揭示半導體裝置的製造方法的一實施方式、及本揭示半導體裝置的一實施方式進行詳細說明。於以下的說明中，對相同或相當部分標註相同的符號，並省略重覆的說明。另外，只要無特別說明，則上下左右等的位置關係基於圖式所示的位置關係。進而，圖式的尺寸比率並不限於圖示的比率。

再者，於以下的實施方式中，對第一半導體基板及第二半導體基板均為半導體晶片的情況進行說明，但本實施方式並不限定於此。

【0015】 （半導體裝置的一例）

圖 1 是示意性地表示本揭示半導體裝置的一例的剖面圖。如

圖 1 所示，半導體裝置 1 例如是半導體封裝的一例，包括第一半導體晶片 10（第一半導體基板）、第二半導體晶片 20（第二半導體基板）、柱部 30、再配線層 40、基板 50、及電路基板 60。

【0016】 第一半導體晶片 10 是 LSI（大規模積體電路）晶片或互補金屬氧化物半導體（Complementary Metal Oxide Semiconductor，CMOS）感測器等半導體晶片，且為在下方向上安裝有第二半導體晶片 20 的三維安裝結構。第二半導體晶片 20 是 LSI、記憶體等半導體晶片，且是俯視時的面積較第一半導體晶片 10 小的晶片零件。第二半導體晶片 20 與第一半導體晶片 10 的背面進行晶片對晶片（Chip-to-Chip，C2C）接合。第一半導體晶片 10 與第二半導體晶片 20 藉由詳細情況後述的混成鍵結，各自的端子電極及其周圍的絕緣膜彼此牢固地微細接合。

【0017】 柱部 30 是由銅（Cu）等金屬形成的多個柱 31 藉由樹脂 32 密封的連接部。多個柱 31 是自柱部 30 的上表面朝向下表面延伸的導電性構件。多個柱 31 例如可具有直徑 3 μm 以上且 20 μm 以下（於一例中為直徑 5 μm ）的圓柱形狀，亦可以各柱 31 的中心間距離為 15 μm 以下的方式配置。多個柱 31 將第一半導體晶片 10 下側的端子電極與再配線層 40 上側的端子電極進行倒裝晶片連接。藉由使用柱部 30，於半導體裝置 1 中，可不使用被稱為穿塑孔（Through mold via，TMV）的於模具中開孔進行焊接連接的技術而形成連接電極。柱部 30 例如具有與第二半導體晶片 20 相同程度的厚度，於水平方向上被配置於第二半導體晶片 20 的橫向

側。再者，亦可代替柱部 30 而配置多個焊球，亦可藉由焊球將第一半導體晶片 10 下側的端子電極與再配線層 40 上側的端子電極電連接。

【0018】再配線層 40 是具有封裝基板功能即端子間距變換功能的配線層，是於第二半導體晶片 20 下側的絕緣膜上及柱部 30 的下表面上藉由聚醯亞胺及銅配線等形成了再配線圖案的層。再配線層 40 於將第一半導體晶片 10、第二半導體晶片 20 等上下反轉的狀態下形成（參照圖 4 的（d））。

【0019】再配線層 40 將第二半導體晶片 20 下表面的端子電極及經由柱部 30 的第一半導體晶片 10 的端子電極與基板 50 的端子電極電性連接。基板 50 的端子間距較柱 31 的端子間距及第二半導體晶片 20 的端子間距寬。再者，於基板 50 上，可安裝有各種電子零件 51。另外，於再配線層 40 與基板 50 的端子間距有較大差距的情況下，可於再配線層 40 與基板 50 之間使用無機中介層等進行再配線層 40 與基板 50 的電性連接。

【0020】電路基板 60 是於其上搭載第一半導體晶片 10 及第二半導體晶片 20 且於內部具有多個貫通電極的基板，所述多個貫通電極與和第一半導體晶片 10、第二半導體晶片 20 及電子零件 51 等連接的基板 50 電性連接。於電路基板 60 中，藉由多個貫通電極而第一半導體晶片 10 及第二半導體晶片 20 的各端子電極與設置於電路基板 60 背面的端子電極 61 電性連接。

【0021】（半導體裝置的製造方法的一例）

接著，參照圖 2～圖 4 來對半導體裝置 1 的製造方法的一例進行說明。圖 2 的 (a)～(d) 是依次表示用於製造圖 1 所示的半導體裝置的方法的圖。圖 3 的 (a)～(c) 是更詳細地表示圖 2 的 (a)～(d) 所示的半導體裝置的製造方法中的接合方法（混成鍵結）的圖。圖 4 的 (a)～(d) 是用於製造圖 1 所示的半導體裝置的方法，且是依次表示圖 2 的 (a)～(d) 所示的步驟之後的步驟的圖。

【0022】 半導體裝置 1 例如可經過以下的步驟 (a)～步驟 (n) 來製造。

(a) 準備與第一半導體晶片 10 對應的第一矽基板 100 的步驟。

(b) 準備與第二半導體晶片 20 對應的第二矽基板 200 的步驟。

(c) 對第一矽基板 100 進行研磨的步驟。

(d) 對第二矽基板 200 進行研磨的步驟。

(e) 將第二矽基板 200 加以單片化而取得多個半導體晶片 205 的步驟。

(f) 相對於第一矽基板 100 的端子電極 103 而進行多個半導體晶片 205 各自的端子電極 203 的對位的步驟。

(g) 將第一矽基板 100 的絕緣膜 102 與多個半導體晶片 205 的各絕緣膜部分 202b 相互貼合的步驟（參照圖 3 的 (b)）。

(h) 將第一矽基板 100 的端子電極 103 與多個半導體晶片

205 各自的端子電極 203 接合的步驟（參照圖 3 的（c））。

（i）於第一矽基板 100 的連接面上且為多個半導體晶片 205 之間形成多個柱 300（與柱 31 對應）的步驟。

（j）以覆蓋半導體晶片 205 以及柱 300 的方式於第一矽基板 100 的連接面上對樹脂 301 進行模製而取得半成品 M1 的步驟。

（k）對在步驟（j）中模製而成的半成品 M1 的樹脂 301 側進行磨削而使其變薄從而取得半成品 M2 的步驟。

（l）於步驟（k）中變薄的半成品 M2 上形成與再配線層 40 對應的配線層 400 的步驟。

（m）將於步驟（l）中形成有配線層 400 的半成品 M3 沿著切斷線 A 切斷以成為各半導體裝置 1 的步驟。

（n）將於步驟（m）中個體化而成的半導體裝置 1a 反轉並設置於基板 50 及電路基板 60 上的步驟（參照圖 1）。

【0023】 [步驟（a）及步驟（b）]

步驟（a）是準備第一矽基板 100（第一半導體基板）的步驟，所述第一矽基板 100（第一半導體基板）為與多個第一半導體晶片 10 對應且形成有包括半導體元件及將該些連接的配線等的積體電路的矽基板。於步驟（a）中，如圖 2 的（a）所示，於包含矽等的第一矽基板主體 101（第一半導體基板主體）的一面 101a 以規定的間隔設置包含銅、鋁等的多個端子電極 103（第一電極），且於其間隔部分設置絕緣膜 102（第一有機絕緣膜）。可於將絕緣膜 102 設置於第一矽基板主體 101 的一面 101a 上之後設置多個端子

電極 103，亦可於將多個端子電極 103 設置於第一矽基板主體 101 的一面 101a 之後設置絕緣膜 102。再者，於多個端子電極 103 之間，為了於後述的步驟中形成柱 300 而設置有規定的間隔，於其間形成有與柱 300 連接的其他端子電極（未圖示）。

【0024】 步驟（b）是準備第二矽基板 200（第二半導體基板）的步驟，所述第二矽基板 200（第二半導體基板）為與多個第二半導體晶片 20 對應且形成有包括半導體元件及將該些連接的配線的積體電路的矽基板。於步驟（b）中，如圖 2 的（a）所示，於包含矽等的第二矽基板主體 201（第二半導體基板主體）的一面 201a 上連續地設置包含銅、鋁等的多個端子電極 203（多個第二電極），並且設置絕緣膜 202（第二有機絕緣膜、有機絕緣區域）。可於將絕緣膜 202 設置於第二矽基板主體 201 的一面 201a 上之後設置多個端子電極 203，亦可於將多個端子電極 203 設置於第二矽基板主體 201 的一面 201a 之後設置絕緣膜 202。

【0025】 步驟（a）及步驟（b）中使用的絕緣膜 102 及絕緣膜 202 的表面粗糙度 Ra 均設為 2.0 nm 以下，較佳為 1.5 nm 以下，進而佳為 1.0 nm 以下。

絕緣膜 102 及絕緣膜 202 較佳為聚醯亞胺膜、聚苯并噁唑膜、苯并環丁烯膜、聚醯胺醯亞胺膜、環氧樹脂膜、丙烯酸樹脂膜或甲基丙烯酸樹脂膜，就耐熱性的觀點而言，更佳為聚醯亞胺膜或聚苯并噁唑膜，進而佳為聚醯亞胺膜。

絕緣膜 102 及絕緣膜 202 在 25℃ 下的拉伸彈性係數較佳為 7.0

GPa 以下，更佳為 5.0 GPa 以下，進而佳為 3.0 GPa 以下，特佳為 2.5 GPa 以下。絕緣膜 102 及絕緣膜 202 在 25°C 下的拉伸彈性係數亦可為 2.0 MPa 以上。

【0026】 絕緣膜 102 及絕緣膜 202 的熱膨脹係數較佳為 50 ppm/K 以下，更佳為 40 ppm/K 以下，進而佳為 30 ppm/K 以下。絕緣膜 102 及絕緣膜 202 的熱膨脹係數亦可為 3 ppm/K 以上。

藉由絕緣膜 102 及絕緣膜 202 的熱膨脹係數為 50 ppm/K 以下，於後述的步驟（h）中絕緣膜的膨脹不會相對於端子電極的膨脹變得過大，可將接合後的端子電極間的接觸面積保持得寬，可將電阻抑制得低。進而，可減輕端子電極間的接合不良。

【0027】 絕緣膜 102 及絕緣膜 202 的厚度較佳為 0.1 μm ~50 μm ，更佳為 1 μm ~15 μm 。藉此，可確保絕緣膜的膜厚的均勻性並且於以後的研磨步驟中縮短處理時間。

【0028】 就步驟（c）及步驟（d）中作業變得容易進行、能夠簡化該些步驟的觀點而言，較佳為滿足如下情況中的至少其中一者（較佳為滿足兩者），即絕緣膜 102 的研磨速率為端子電極 103 的研磨速率的 0.1 倍~5 倍、及絕緣膜 202 的研磨速率為端子電極 203 的研磨速率的 0.1 倍~5 倍。

作為一例，於端子電極 103 或端子電極 203 包含銅且銅的研磨速率為 500 nm/min 的情況下，絕緣膜 102 或絕緣膜 202 的研磨速率較佳為 1500 nm/min 以下（銅的研磨速率的 3 倍以下），更佳為 1000 nm/min 以下（銅的研磨速率的 2 倍以下），進而佳為 500

nm/min 以下（與銅的研磨速率為同等以下）。

【0029】 接著，對絕緣膜的製作方法進行說明。絕緣膜藉由將絕緣膜形成材料硬化而獲得。作為所述絕緣膜的製作方法，例如可列舉如下方法：（ α ）包括將絕緣膜形成材料塗佈於基板上並加以乾燥形成樹脂膜的步驟、以及對樹脂膜進行加熱處理的步驟；（ β ）包括於實施了脫模處理的膜上使用絕緣膜形成材料以一定膜厚進行成膜之後藉由層壓方式將樹脂膜轉印至基板上的步驟、以及對轉印後形成於基板上的樹脂膜進行加熱處理的步驟。就平坦性的方面而言，較佳為所述（ α ）的方法。於使用所述（ α ）的方法的情況下，亦可使用後述的本揭示的混成鍵結絕緣膜形成材料。

【0030】 作為絕緣膜形成材料的塗佈方法，例如可列舉旋塗法、噴墨法及狹縫塗佈法。

【0031】 於旋塗法中，例如可於旋轉速度為 300 rpm（每分鐘旋轉）～3,500 rpm、較佳為 500 rpm～1,500 rpm、加速度為 500 rpm/秒～15,000 rpm/秒、旋轉時間為 30 秒～300 秒的條件下，對所述絕緣膜形成材料進行旋塗。

【0032】 亦可於將絕緣膜形成材料塗佈於支撐體、膜等上之後包括乾燥步驟。亦可使用加熱板、烘箱等進行乾燥。乾燥溫度較佳為 75℃～130℃，就提高絕緣膜的平坦性的觀點而言，更佳為 90℃～120℃。乾燥時間較佳為 30 秒～5 分鐘。

乾燥亦可進行兩次以上。藉此，可獲得將所述絕緣膜形成材料形成為膜狀的樹脂膜。

【0033】 於狹縫塗佈法中，例如可於藥液噴出速度為 $10\ \mu\text{L}/\text{秒} \sim 400\ \mu\text{L}/\text{秒}$ 、藥液噴出部高度為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ 、平台速度（或藥液噴出部速度）為 $1.0\ \text{mm}/\text{秒} \sim 50.0\ \text{mm}/\text{秒}$ 、平台加速度為 $10\ \text{mm}/\text{秒} \sim 1000\ \text{mm}/\text{秒}$ 、減壓乾燥時的極限真空度為 $10\ \text{Pa} \sim 100\ \text{Pa}$ 、減壓乾燥時間為 $30\ \text{秒} \sim 600\ \text{秒}$ 、乾燥溫度為 $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、及乾燥時間為 $30\ \text{秒} \sim 300\ \text{秒}$ 的條件下，對所述絕緣膜形成材料進行狹縫塗佈。

【0034】 可對所形成的樹脂膜進行加熱處理。加熱溫度較佳為 $150^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ ，更佳為 $150^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 。藉由加熱溫度處於所述範圍內，可抑制對於基板、器件等的損傷且實現製程的省能量化、並且適當地製作絕緣膜。

【0035】 加熱時間較佳為 5 小時以下，更佳為 30 分鐘～3 小時。藉由加熱處理時間於所述範圍內，可充分進行交聯反應或脫水閉環反應。

加熱處理的環境可為大氣中，亦可為氮氣等惰性環境中，但就可防止樹脂膜氧化的觀點而言，較佳為氮氣環境下。

【0036】 作為加熱處理中所使用的裝置，可列舉：石英管爐、加熱板、快速退火爐、垂直式擴散爐、紅外線硬化爐、電子束硬化爐、微波硬化爐等。

【0037】 於使用負型感光性絕緣膜形成材料或正型感光性絕緣膜形成材料的情況下，當將絕緣膜 202 設置於第二矽基板主體 201 的一面 201a 上之後設置多個端子電極 203 時，例如可使用包括如

下步驟的方法，即，將絕緣膜形成材料塗佈於基板上的步驟、進行乾燥而形成樹脂膜的步驟、對樹脂膜進行圖案曝光並使用顯影液進行顯影而獲得圖案樹脂膜的步驟以及對圖案樹脂膜進行加熱處理的步驟。藉此，可獲得經硬化的圖案絕緣膜。

【0038】 關於圖案曝光，例如介隔光罩而以規定的圖案進行曝光。

所照射的光化射線可列舉 i 射線、寬頻帶等的紫外線、可見光線、放射線等，較佳為 i 射線。作為曝光裝置，可使用平行曝光機、投影曝光機、步進機、掃描曝光機等。

【0039】 藉由曝光後顯影，可獲得圖案形成後的樹脂膜即圖案樹脂膜。絕緣膜形成材料為負型感光性絕緣膜形成材料的情況下，利用顯影液將未曝光部去除。

用作負型顯影液的有機溶劑可單獨使用感光性樹脂膜的良溶媒、或適宜混合使用良溶媒與不良溶媒。

作為良溶媒，可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙醯基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、 γ -丁內酯、 α -乙醯基- γ -丁內酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、環戊酮、環己酮、環庚酮等。

作為不良溶媒，可列舉：甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、異丙醇、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、水等。

【0040】 於絕緣膜形成材料為正型感光性絕緣膜形成材料的情況下，利用顯影液將曝光部去除。

作為用作正型顯影液的溶液，可列舉四甲基銨（四甲基氫氧化銨（tetra methyl ammonium hydroxide，TMAH））溶液、碳酸鈉溶液等。

【0041】 負型顯影液及正型顯影液中的至少其中一者可包含界面活性劑。相對於顯影液 100 質量份，界面活性劑的含量較佳為 0.01 質量份～10 質量份，更佳為 0.1 質量份～5 質量份。

【0042】 顯影時間例如可設為將感光性樹脂膜浸漬於顯影液並使該樹脂膜完全溶解為止的時間的 2 倍。

顯影時間可根據絕緣膜形成材料中所含的熱硬化性聚醯胺來進行調節，例如，較佳為 10 秒鐘～15 分鐘，更佳為 10 秒鐘～5 分鐘，就生產性的觀點而言，進而佳為 20 秒鐘～5 分鐘。

【0043】 亦可將顯影後的圖案樹脂膜藉由淋洗液來清洗。

作為淋洗液，可單獨使用或適宜混合使用蒸餾水、甲醇、乙醇、異丙醇、甲苯、二甲苯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚等，另外，亦可階段性地組合使用該些。

【0044】 再者，作為構成絕緣膜 102 及絕緣膜 202 的有機材料，亦可使用熱硬化性的非導電性膜（NCF：Non Conductive Film）等。所述有機材料亦可為底部填充材料。另外，構成絕緣膜 102 及絕緣膜 202 的有機材料亦可為耐熱性的樹脂。

【0045】 [步驟（c）及步驟（d）]

步驟（c）是對第一矽基板 100 進行研磨的步驟。於步驟（c）中，如圖 3 的（a）所示，以絕緣膜 102 的表面 102a 位於相對於

端子電極 103 的各表面 103a 而為同等的位置或稍高（突出）的位置的方式使用化學機械研磨法（CMP（Chemical Mechanical Polishing）法）對作為第一矽基板 100 的表面的一面 101a 側進行研磨。藉此，絕緣膜 102 的厚度與端子電極 103 的厚度相同或變厚。即，絕緣膜 102 的高度與端子電極 103 的高度相同或變高。於步驟（c）中，例如亦可於選擇性地較深切削包含銅等的端子電極 103 的條件下藉由 CMP 法對第一矽基板 100 進行研磨。於步驟（c）中，亦可以端子電極 103 的各表面 103a 與絕緣膜 102 的表面 102a 一致的方式藉由 CMP 法進行研磨。研磨方法並不限定於 CMP 法，亦可採用背面研磨（back grinding）等。於利用 CMP 法進行研磨之前，可藉由平面刨床等研磨裝置進行機械研磨。

於絕緣膜 102 的表面 102a 位於相對於端子電極 103 的各表面 103a 而為同等或稍高的位置的情況下，各表面 103a 與表面 102a 的高度之差（即，絕緣膜 102 的厚度與端子電極 103 的厚度之差）較佳為 0 nm 以上，更佳為 0.1 nm 以上，進而佳為 0.1 nm～30 nm，特佳為 2 nm～15 nm。

於本揭示中，有機絕緣膜（表面 102a 等）與電極（表面 103a 等）的高度之差是指利用原子力顯微鏡（Atomic Force Microscope，AFM）對晶圓等測定對象物中的五個點進行測定時的算術平均值。

【0046】 步驟（d）是對第二矽基板 200 進行研磨的步驟。於步驟（d）中，如圖 3 的（a）所示，以絕緣膜 202 的表面 202a 位於

相對於端子電極 203 的各表面 203a 而為同等的位置或稍高(突出)的位置的方式使用 CMP 法對作為第二矽基板 200 的表面的一面 201a 側進行研磨。藉此，絕緣膜 202 的厚度與端子電極 203 的厚度相同或變厚。即，絕緣膜 202 的高度與端子電極 203 的高度相同或變高。於步驟 (d) 中，例如於選擇性地較深切削包含銅等的端子電極 203 的條件下藉由 CMP 法對第二矽基板 200 進行研磨。於步驟 (d) 中，亦可以端子電極 203 的各表面 203a 與絕緣膜 202 的表面 202a 一致的方式藉由 CMP 法進行研磨。研磨方法並不限定於 CMP 法，亦可採用背面研磨等。

於絕緣膜 202 的表面 202a 位於相對於端子電極 203 的各表面 203a 而為同等或稍高的位置的情況下，各表面 203a 與表面 202a 的高度之差（即，絕緣膜 202 的厚度與端子電極 203 的厚度之差）較佳為 0 nm 以上，更佳為 0.1 nm 以上，進而佳為 0.1 nm～30 nm，特佳為 2 nm～15 nm。

【0047】 於步驟 (c) 及步驟 (d) 中，可以絕緣膜 102 的厚度與絕緣膜 202 的厚度為相同的方式進行研磨，但是，例如亦可以絕緣膜 202 的厚度較絕緣膜 102 的厚度大的方式進行研磨。另一方面，亦可以絕緣膜 202 的厚度較絕緣膜 102 的厚度小的方式進行研磨。於絕緣膜 202 的厚度較絕緣膜 102 的厚度大的情況下，可藉由絕緣膜 202 包含在將第二矽基板 200 加以單片化時或者晶片安裝時附著於接合界面處的異物的大部分，可進一步降低接合不良。另一方面，於絕緣膜 202 的厚度較絕緣膜 102 的厚度小的情

況下，可實現所安裝的半導體晶片 205、即半導體裝置 1 的低背化。

步驟（c）及步驟（d）可執行至少其中一者，較佳為執行步驟（c）及步驟（d）此兩者。

【0048】 [步驟（e）]

步驟（e）是將第二矽基板 200 加以單片化而取得多個半導體晶片 205 的步驟。於步驟（e）中，如圖 2 的（b）所示，藉由切割等切斷手段將第二矽基板 200 單片化為多個半導體晶片 205。亦可於切割第二矽基板 200 時於絕緣膜 202 被覆保護材等，然後進行單片化。藉由步驟（e），第二矽基板 200 的絕緣膜 202 被分割為與各半導體晶片 205 對應的絕緣膜部分 202b。作為將第二矽基板 200 加以單片化的切割方法，可列舉電漿切割、隱形切割、雷射切割等。作為切割時的第二矽基板 200 的表面保護材，例如可設置能夠利用水、TMAH 等去除的有機膜或者能夠利用電漿等去除的碳膜等薄膜。

再者，於該實施方式中，於準備大面積的第二矽基板 200 之後，將其單片化而獲得多個半導體晶片 205，但半導體晶片 205 的準備方法並不限定於此。

【0049】 [步驟（f）]

步驟（f）是相對於第一矽基板 100 的端子電極 103 而進行多個半導體晶片 205 各自的端子電極 203 的對位的步驟。於步驟（f）中，如圖 2 的（c）所示，以各半導體晶片 205 的端子電極 203 與第一矽基板 100 所對應的多個端子電極 103 相向的方式進行各半

導體晶片 205 的對位。亦可於第一矽基板 100 上設置對準標記等而用於所述對位。

【0050】 [步驟 (g)]

步驟 (g) 是將第一矽基板 100 的絕緣膜 102 與多個半導體晶片 205 的各絕緣膜部分 202b 相互貼合的步驟。於步驟 (g) 中，將附著於各半導體晶片 205 的表面的有機物、金屬氧化物等去除後，如圖 2 的 (c) 所示，進行半導體晶片 205 相對於第一矽基板 100 的對位，其後，作為混成鍵結而將多個半導體晶片 205 各自的絕緣膜部分 202b 於 70℃ 以下貼合於第一矽基板 100 的絕緣膜 102 (參照圖 3 的 (b))。再者，於本揭示中，所謂將絕緣膜「於 70℃ 以下貼合」，是指於絕緣膜的溫度為 70℃ 以下的狀態下將絕緣膜貼合。貼合溫度更佳為 60℃ 以下，進而佳為 50℃ 以下。

將絕緣膜貼合時的壓力較佳為 7 MPa 以下且 0.1 MPa 以上，更佳為 5 MPa 以下且 0.3 MPa 以上，進而佳為 2 MPa 以下且 0.5 MPa 以上。藉由設為所述壓力範圍，可於防止貼合的半導體元件破損的同時，將貼合後的基板的良率保持於一定以上。

將絕緣膜貼合時步驟所花費的時間較佳為 30 秒以下且 0.5 秒以上，更佳為 20 秒以下且 1 秒以上。藉由設為所述步驟時間，可於不降低生產效率的情況下將貼合基板的良率保持於一定以上。

於所述安裝階段，第一矽基板 100 的端子電極 103 與半導體晶片 205 的端子電極 203 相互分離且不連接（但於包含裝置的誤差的範圍內進行對位）。

【0051】 [步驟 (h)]

步驟 (h) 是將第一矽基板 100 的端子電極 103 與多個半導體晶片 205 各自的端子電極 203 接合的步驟。於步驟 (h) 中，當如圖 2 的 (d) 所示，步驟 (g) 的貼合結束時，賦予熱 H 及視需要的壓力，作為混成鍵結而將第一矽基板 100 的端子電極 103 與多個半導體晶片 205 的各端子電極 203 接合（參照圖 3 的 (c)）。於端子電極 103 及端子電極 203 包含銅的情況下，步驟 (g) 中的退火溫度較佳為 150℃ 以上且 400℃ 以下，更佳為 200℃ 以上且 300℃ 以下。藉由此種接合處理，形成端子電極 103 與和其對應的端子電極 203 接合而成的電極接合部分 S2，端子電極 103 與端子電極 203 機械性地且牢固地電性接合。另外，貼合後的絕緣膜 102 與絕緣膜部分 202b 接合而成為絕緣接合部分 S1。

藉由賦予熱 H，絕緣膜 102、絕緣膜部分 202b、端子電極 103 及端子電極 203 膨脹。亦可以絕緣膜 102 的高度藉由加熱所引起的熱膨脹而成為與端子電極 103 的高度相同程度以上的方式於步驟 (c) 中對第一矽基板 100 進行研磨，亦可以絕緣膜部分 202b 的高度成為與端子電極 203 的高度相同程度以上的方式於步驟 (d) 中對第二矽基板 200 進行研磨。當於步驟 (c) 中對第一矽基板 100 進行研磨時，亦可考慮絕緣膜 102 及端子電極 103 的熱膨脹係數來對研磨量進行調整。另外，當於步驟 (d) 中對第二矽基板 200 進行研磨時，亦可考慮絕緣膜 202 及端子電極 203 的熱膨脹係數來對研磨量進行調整。

【0052】 作為絕緣膜 102 與絕緣膜部分 202b 接合的絕緣接合部分的有機絕緣膜的厚度（藉由第一有機絕緣膜與第二有機絕緣膜的貼合而形成的有機絕緣膜的總厚度）並無特別限定，例如亦可為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上，就抑制異物的影響的觀點及器件設計的觀點而言，亦可為 $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ ，較佳為 $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 。

【0053】 藉由以上所述，於第一矽基板 100 上多個半導體晶片 205 電性且機械性地高精度地設置於規定位置。亦可於圖 2 的 (d) 所示的半成品階段例如進行產品的可靠性試驗（連接試驗等），僅將良品用於以後的步驟。繼而，參照圖 4 的 (a) ~ (d) 對使用了此種半成品的半導體裝置的一例的製造方法進行說明。

【0054】 [步驟 (i)]

步驟 (i) 是於第一矽基板 100 的連接面 100a 上且為多個半導體晶片 205 之間形成多個柱 300 的步驟。於步驟 (i) 中，如圖 4 的 (a) 所示，於多個半導體晶片 205 之間形成例如銅製的多個柱 300。柱 300 可由銅鍍層、導電體漿、銅銷等形成。柱 300 以一端與第一矽基板 100 的端子電極中未和半導體晶片 205 的端子電極 203 連接的端子電極連接的方式形成，並且另一端朝向上方延伸。柱 300 例如為直徑 $10\ \mu\text{m}$ 以上且 $100\ \mu\text{m}$ 以下，另外，為高度 $10\ \mu\text{m}$ 以上且 $1000\ \mu\text{m}$ 以下。再者，於一對半導體晶片 205 之間，例如可設置一個以上且 10000 個以下的柱 300。

【0055】 [步驟 (j)]

步驟 (j) 是以覆蓋多個半導體晶片 205 及多個柱 300 的方式

於第一矽基板 100 的连接面 100a 上對樹脂 301 進行模製的步驟。
於步驟 (j) 中，如圖 4 的 (b) 所示，對環氧樹脂等進行模製，整體地覆蓋多個半導體晶片 205 及多個柱 300。作為模製方法，例如可列舉壓縮模製、傳遞模製、將膜狀的環氧膜層壓的方法等。藉由所述樹脂模製，多個柱 300 之間以及柱 300 與半導體晶片 205 之間被樹脂 301 填充。

藉此，形成了填充有樹脂的半成品 M1。再者，亦可於對環氧樹脂等進行模製之後進行硬化處理。另外，於大致同時進行步驟 (i) 及步驟 (j) 時、即於進行樹脂模製的時間點亦形成柱 300 時，可使用作為微細轉印的壓印及導電性漿或電解鍍敷來形成柱。

【0056】 [步驟 (k)]

步驟 (k) 是自樹脂 301 側對在步驟 (j) 中模製而成的包含樹脂 301、多個柱 300 及多個半導體晶片 205 的半成品 M1 進行磨削而使其變薄從而取得半成品 M2 的步驟。於步驟 (k) 中，如圖 4 的 (c) 所示，藉由利用研磨機等對半成品 M1 的上方進行研磨，使經樹脂模製的第一矽基板 100 等變薄而製成半成品 M2。藉由步驟 (k) 中的研磨，半導體晶片 205、柱 300 及樹脂 301 的厚度例如變薄至數 10 μm 左右，半導體晶片 205 成為與第二半導體晶片 20 對應的形狀，柱 300 及樹脂 301 成為與柱部 30 對應的形狀。

【0057】 [步驟 (l)]

步驟 (l) 是於步驟 (k) 中變薄的半成品 M2 上形成與再配線層 40 對應的配線層 400 的步驟。於步驟 (l) 中，如圖 4 的 (d)

所示，於經磨削的半成品 M2 的第二半導體晶片 20 及柱部 30 之上藉由聚醯亞胺、銅配線等形成再配線圖案。藉此，形成了半成品 M3，所述半成品 M3 具有擴大了第二半導體晶片 20 及柱部 30 的端子間距的配線結構。

【0058】 [步驟 (m) 及步驟 (n)]

步驟 (m) 是將於步驟 (1) 中形成有配線層 400 的半成品 M3 以成為各半導體裝置 1 的方式沿著切斷線 A 切斷的步驟。於步驟 (m) 中，如圖 4 的 (d) 所示，藉由切割等以成為各半導體裝置 1 的方式沿著切斷線 A 切斷半導體裝置基板。其後，於步驟 (n) 中，將於步驟 (m) 中個體化的半導體裝置 1a 反轉後設置於基板 50 及電路基板 60 上，取得多個圖 1 所示的半導體裝置 1。

【0059】 以上，詳細地說明了本揭示半導體裝置的製造方法的一實施方式，但本揭示並不限定於所述實施方式。例如，於所述實施方式中，於圖 4 的 (a) ~ (d) 所示的步驟中，於形成柱 300 的步驟 (i) 之後，依次進行對樹脂 301 進行模製的步驟 (j) 以及對樹脂 301 等進行磨削而使其變薄的步驟 (k)，但亦可首先進行將樹脂 301 於第一矽基板 100 的連接面上進行模製的步驟 (j)，繼而進行將樹脂 301 磨削至規定的厚度而使其變薄的步驟 (k)，其後進行形成柱 300 的步驟 (i)。於所述情況下，可減少切削柱 300 的作業等，另外，由於不需要柱 300 中切削的部分，因此可降低材料費。

【0060】 另外，於所述實施方式中，對利用 C2C 的接合例進行了

說明，但亦可將本揭示應用於圖 5 的 (a) ~ (d) 所示的利用晶片對晶圓 (Chip-to-Wafer, C2W) 的接合。於 C2W 中，準備具有基板主體 411 (第一半導體基板主體)、以及設置於基板主體 411 的一面的絕緣膜 412 (第一絕緣膜) 及多個端子電極 413 (第一電極) 的半導體晶圓 410 (第一半導體基板)，並且準備具有基板主體 421、以及設置於基板主體 421 的一面的絕緣膜部分 422 (第二絕緣膜) 及多個端子電極 423 (第二電極) 並單片化為多個半導體晶片 420 (第二半導體基板) 前的半導體基板。然後，與所述步驟 (c) 及步驟 (d) 同樣地，藉由 CMP 法等對半導體晶圓 410 的一面側以及單片化為半導體晶片 420 之前的半導體基板的一面側進行研磨。其後，對單片化前的半導體基板進行與步驟 (e) 相同的單片化處理，取得多個半導體晶片 420。

【0061】 繼而，如圖 5 的 (a) 所示，相對於半導體晶圓 410 的端子電極 413 而進行半導體晶片 420 的端子電極 423 的對位 (步驟 (f))。然後，將半導體晶圓 410 的絕緣膜 412 與半導體晶片 420 的絕緣膜部分 422 相互貼合 (步驟 (g))，並且將半導體晶圓 410 的端子電極 413 與半導體晶片 420 的端子電極 423 接合 (步驟 (h))，取得如圖 5 的 (b) 所示的半成品。藉此，形成絕緣膜 412 與絕緣膜部分 422 接合而成的絕緣接合部分 S3，半導體晶片 420 機械性地牢固地且高精度地安裝於半導體晶圓 410 上。另外，形成端子電極 413 與和其對應的端子電極 423 接合而成的電極接合部分 S4，端子電極 413 與端子電極 423 機械性地且牢固地電性接

合。

【0062】 其後，如圖 5 的 (c) 及 (d) 所示，藉由利用相同的方法將多個半導體晶片 420 與作為半導體晶圓的半導體晶圓 410 接合，取得半導體裝置 401。再者，多個半導體晶片 420 可逐個藉由混成鍵結與半導體晶圓 410 接合，亦可一併藉由混成鍵結與半導體晶圓 410 接合。

【0063】 本揭示的半導體裝置的製造方法亦能夠應用於第一半導體基板為半導體晶圓、第二半導體基板為半導體晶圓的 W2W 的製造方法。

【0064】 進而，於所述半導體裝置的製造方法中，可於發揮本揭示的效果的範圍內，於第一矽基板 100 的絕緣膜 102、半導體晶片 205 的絕緣膜 202 等的一部分包含無機材料。

【0065】 <混成鍵結絕緣膜形成材料>

本揭示的混成鍵結絕緣膜形成材料（以下，有時將混成鍵結絕緣膜形成材料簡稱為「絕緣膜形成材料」）包含熱硬化性聚醯胺以及溶劑，製成硬化物時的熱膨脹係數為 50 ppm/K 以下。製成硬化物時的熱膨脹係數較佳為 40 ppm/K 以下，更佳為 30 ppm/K 以下。製成硬化物時的熱膨脹係數亦可為 3 ppm/K 以上。

於本揭示的半導體裝置的製造方法中，第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜亦可為本揭示的絕緣膜形成材料的硬化物。

另外，本揭示的絕緣膜形成材料亦可使用環氧樹脂、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂等熱硬化性或光硬化性的樹脂來代替熱硬

化性聚醯胺。

進而，本揭示的絕緣膜形成材料亦可與熱硬化性聚醯胺一起併用環氧樹脂、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂等熱硬化性或光硬化性的樹脂。於所述情況下，熱硬化性聚醯胺於本揭示的絕緣膜形成材料中所含的樹脂整體中所佔的含有率較佳為 50 質量%以上且小於 100 質量%，更佳為 70 質量%以上且小於 100 質量%，進而佳為 90 質量%以上且小於 100 質量%，特佳為 95 質量%以上且小於 100 質量%。

作為本揭示中使用的熱硬化性聚醯胺，例如可列舉聚苯并噁唑前驅物、聚醯亞胺前驅物（聚醯胺酸等）等。

該些中，就耐熱性、對電極的接著性等觀點而言，較佳為聚醯亞胺前驅物。

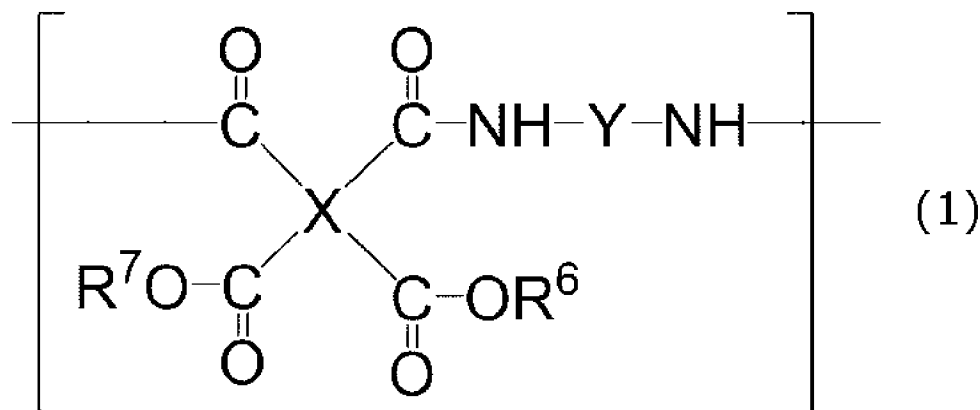
以下，關於本揭示的絕緣膜形成材料的詳細情況，主要以包含聚醯亞胺前驅物作為熱硬化性聚醯胺的情況為例進行說明。

【0066】（A）聚醯亞胺前驅物較佳為選自由聚醯胺酸、聚醯胺酸酯、聚醯胺酸鹽及聚醯胺酸醯胺所組成的群組中的至少一種樹脂。聚醯胺酸酯及聚醯胺酸醯胺為聚醯胺酸中的至少一部分羧基的氫原子經一價有機基取代的化合物，聚醯胺酸鹽為聚醯胺酸中的至少一部分羧基與 pH7 以上的鹼性化合物形成鹽結構的化合物。

【0067】（A）聚醯亞胺前驅物較佳為包含具有下述通式（1）所表示的結構單元的化合物。藉此，有可獲得包括顯示高可靠性的

絕緣膜的半導體裝置的傾向。

【0068】 [化 1]



【0069】 通式（1）中，X 表示四價有機基，Y 表示二價有機基。
R⁶ 及 R⁷ 可分別獨立地表示氫原子或一價有機基，R⁶ 及 R⁷ 中的至少一個可具有聚合性的不飽和鍵。

聚醯亞胺前驅物可具有多個所述通式（1）所表示的結構單元，多個結構單元中的 X、Y、R⁶ 及 R⁷ 分別可相同亦可不同。

再者，R⁶ 及 R⁷ 只要分別獨立地為氫原子或一價有機基，則其組合並無特別限定。例如，R⁶ 及 R⁷ 可為至少一個為氫原子，剩餘為後述的一價有機基，亦可為均相同或互不相同的一價有機基。
如上所述，於聚醯亞胺前驅物具有多個所述通式（1）所表示的結構單元的情況下，各結構單元的 R⁶ 及 R⁷ 的組合分別可相同亦可不同。

【0070】 通式（1）中，X 所表示的四價有機基的碳數較佳為 4～25，更佳為 5～13，進而佳為 6～12。

X 所表示的四價有機基可包含芳香環，亦可包含脂環。作為芳香環，可列舉芳香族烴基（例如，構成芳香環的碳數為 6～20）、芳香族雜環式基（例如，構成雜環的原子數為 5～20）等。作為脂環，可列舉碳數為 3～8 的環烷烴結構、碳數為 5～25 的螺環結構等。就耐熱性的觀點而言，X 所表示的四價有機基較佳為芳香族烴基。作為芳香族烴基，可列舉苯環、萘環、菲環等。

於 X 所表示的四價有機基包含芳香環的情況下，各芳香環可具有取代基，亦可為未經取代。作為芳香環的取代基，可列舉烷基、氟原子、鹵化烷基、烴基、胺基等。

於 X 所表示的四價有機基包含苯環的情況下，X 所表示的四價有機基較佳為包含一個～四個苯環，更佳為包含一個～三個苯環，進而佳為包含一個或兩個苯環。

於 X 所表示的四價有機基包含兩個以上的苯環的情況下，各苯環可藉由單鍵連結，亦可藉由伸烷基、鹵化伸烷基、羰基、磺醯基、醚鍵（-O-）、硫醚鍵（-S-）、矽烯鍵（-Si(R^A)₂-；兩個 R^A 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基）、矽氧烷鍵（-O-(Si(R^B)₂-O-)_n；兩個 R^B 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基，n 表示 1 或 2 以上的整數）等的連結基、將該些連結基至少組合兩個而成的複合連結基等進行鍵結。另外，亦可兩個苯環藉由單鍵及連結基中的至少其中一者於兩個部位進行鍵結，於兩個苯環之間形成包含連結基的 5 員環或 6 員環。

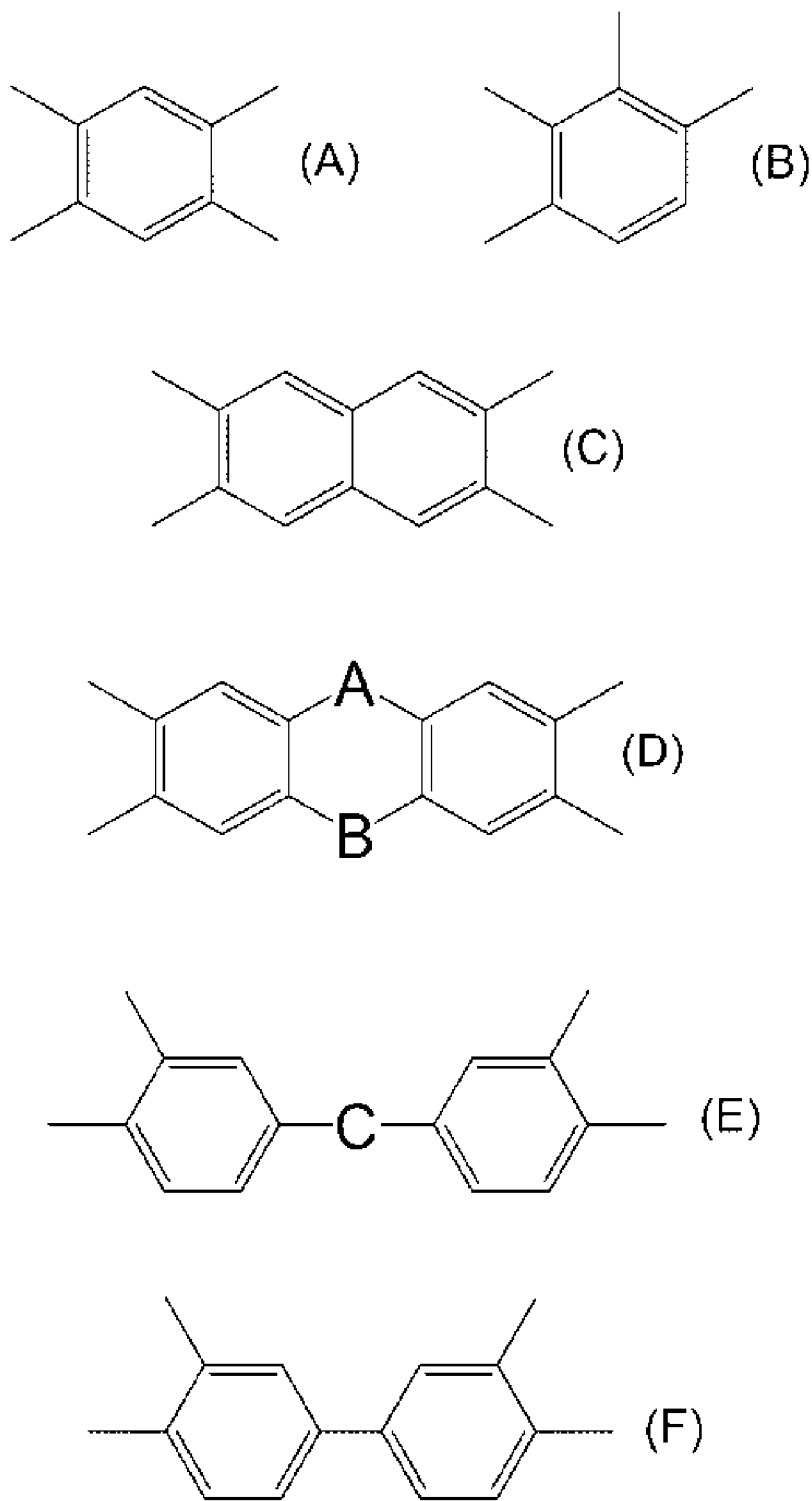
【0071】 於通式（1）中，-COOR⁶ 基與-CONH-基較佳為相互處

於鄰位位置， $-\text{COOR}^7$ 基與 $-\text{CO}-$ 基較佳為相互處於鄰位位置。

【0072】 作為 X 所表示的四價有機基的具體例，可列舉下述式（A）～式（F）所表示的基。其中，就可獲得柔軟性優異、接合界面處的空隙產生得到進一步抑制的絕緣膜的觀點而言，較佳為下述式（E）所表示的基，更佳為下述式（E）所表示且 C 為包含醚鍵的基，進而佳為醚鍵。

再者，本揭示並不限定於下述具體例。

【0073】 [化 2]



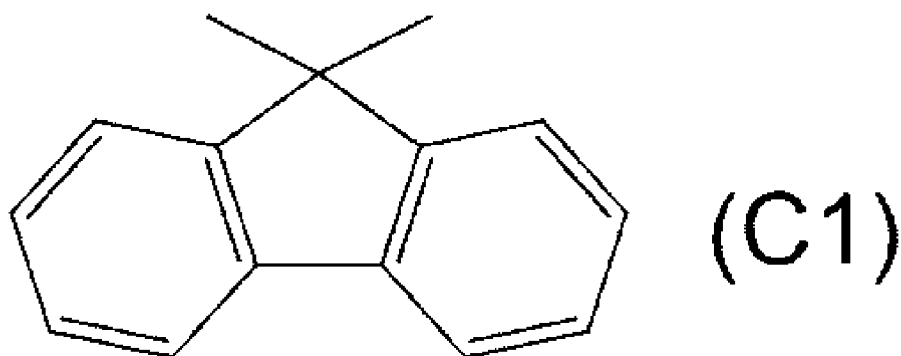
【0074】 於式（D）中，A 及 B 分別獨立地為單鍵或不與苯環共軛的二價基。但是，A 及 B 兩者不會成為單鍵。作為不與苯環共軛的二價基，可列舉：亞甲基、鹵化亞甲基、鹵化甲基亞甲基、

羰基、磺醯基、醚鍵（-O-）、硫醚鍵（-S-）、矽烯鍵（-Si(R^A)₂-；兩個 R^A 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基）等。其中，A 及 B 分別獨立地較佳為亞甲基、雙(三氟甲基)亞甲基、二氟亞甲基、醚鍵、硫醚鍵等，更佳為醚鍵。

【0075】 式（E）中，C 表示伸烷基、鹵化伸烷基、羰基、磺醯基、醚鍵（-O-）、硫醚鍵（-S-）、伸苯基、酯鍵（-O-C(=O)-）、矽烯鍵（-Si(R^A)₂-；兩個 R^A 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基）、矽氧烷鍵（-O-(Si(R^B)₂-O-)_n；兩個 R^B 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基，n 表示 1 或 2 以上的整數）或將該些至少組合兩個而成的二價基。C 較佳為包含醚鍵，更佳為醚鍵。

另外，C 亦可為下述式（C1）所表示的結構。

【0076】 [化 3]



【0077】 作為式（E）中的 C 所表示的伸烷基，較佳為碳數 1～10 的伸烷基，更佳為碳數 1～5 的伸烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的伸烷基。

作為式 (E) 中的 C 所表示的伸烷基的具體例，可列舉亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等直鏈狀伸烷基；甲基亞甲基、甲基伸乙基、乙基亞甲基、二甲基亞甲基、1,1-二甲基伸乙基、1-甲基三亞甲基、2-甲基三亞甲基、乙基伸乙基、1-甲基四亞甲基、2-甲基四亞甲基、1-乙基三亞甲基、2-乙基三亞甲基、1,1-二甲基三亞甲基、1,2-二甲基三亞甲基、2,2-二甲基三亞甲基、1-甲基五亞甲基、2-甲基五亞甲基、3-甲基五亞甲基、1-乙基四亞甲基、2-乙基四亞甲基、1,1-二甲基四亞甲基、1,2-二甲基四亞甲基、2,2-二甲基四亞甲基、1,3-二甲基四亞甲基、2,3-二甲基四亞甲基、1,4-二甲基四亞甲基等支鏈狀伸烷基等。該些中，較佳為亞甲基。

【0078】 作為式 (E) 中的 C 所表示的鹵化伸烷基，較佳為碳數 1~10 的鹵化伸烷基，更佳為碳數 1~5 的鹵化伸烷基，進而佳為碳數 1~3 的鹵化伸烷基。

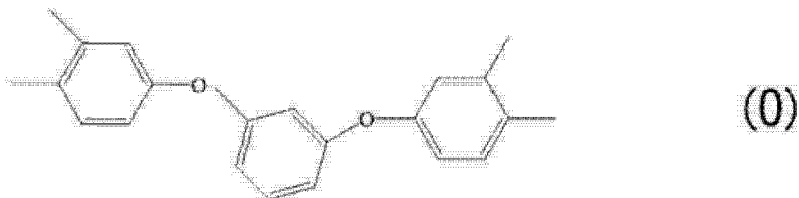
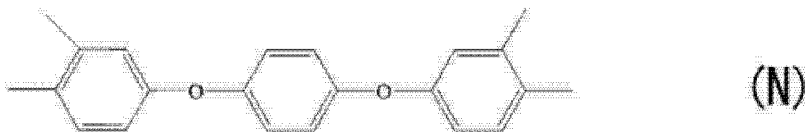
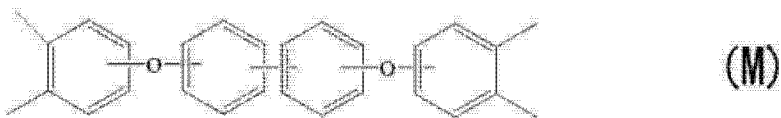
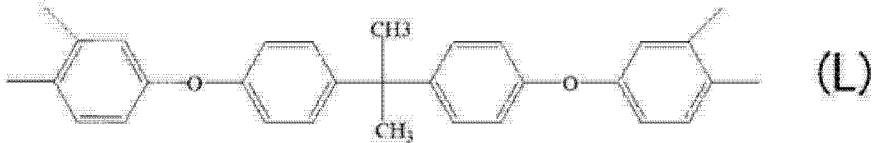
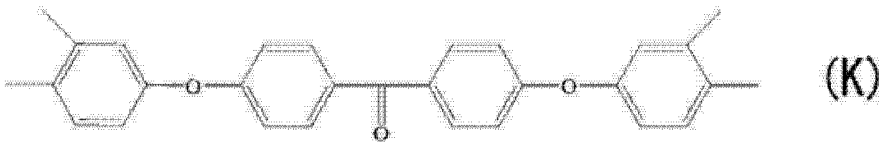
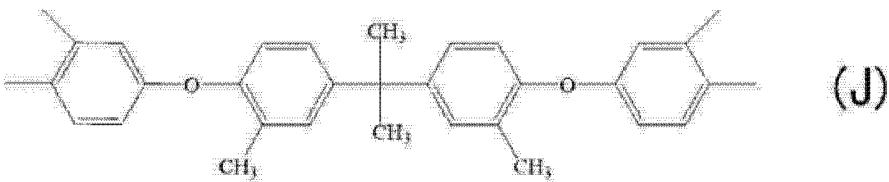
作為式 (E) 中的 C 所表示的鹵化伸烷基的具體例，可列舉所述式 (E) 中的 C 所表示的伸烷基中所含的至少一個氫原子經氟原子、氯原子等鹵素原子取代而成的伸烷基。該些中，較佳為氟亞甲基、二氟亞甲基、六氟二甲基亞甲基等。

【0079】 作為所述矽烯鍵或矽氧烷鍵中所含的 R^A 或 R^B 所表示的烷基，較佳為碳數 1~5 的烷基，更佳為碳數 1~3 的烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的烷基。作為 R^A 或 R^B 所表示的烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁

基、第三丁基等。

【0080】 X 所表示的四價有機基的具體例可為下述式（J）～式（O）所表示的基。

【0081】 [化 4]

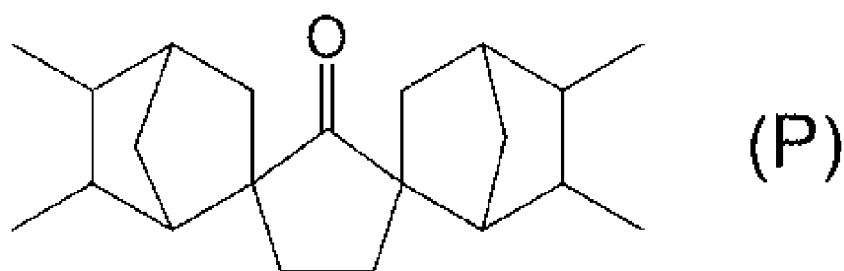


【0082】 就調整製成硬化物時的熱膨脹係數的觀點而言，X 所表示的四價有機基亦可包含脂環。於 X 所表示的四價有機基包含脂

環的情況下，可列舉環丙烷環、環丁烷環、環戊烷環、環己烷環、環庚烷環、環辛烷環、十氫萘環、降冰片烷環、金剛烷環、雙環[2.2.2]辛烷環等不包含不飽和鍵的環結構、環己烯環等包含不飽和鍵的環結構等。另外，亦可列舉包含該些環結構的螺環結構。脂環可具有側氧基(=O)、烷基、氟原子、鹵化烷基、羥基、胺基等取代基，亦可未經取代。

作為 X 所表示的四價有機基具有螺環結構時的具體例，可列舉下述式 (P)。

【0083】 [化 5]



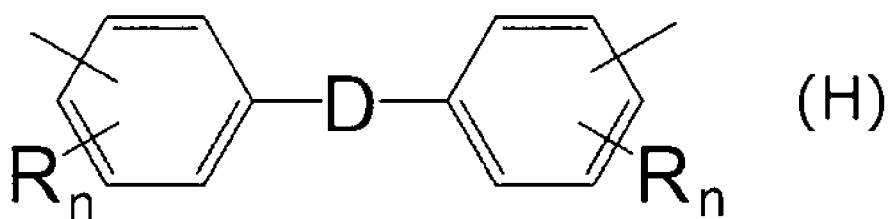
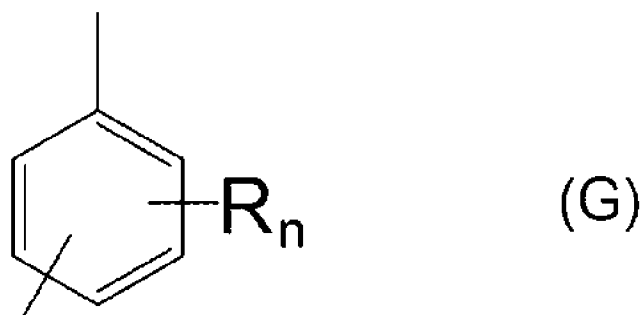
【0084】 於通式 (1) 中，Y 所表示的二價有機基的碳數較佳為 4～25，更佳為 6～20，進而佳為 12～18。

Y 所表示的二價有機基的骨架可與 X 所表示的四價有機基的骨架相同，Y 所表示的二價有機基的較佳骨架可與 X 所表示的四價有機基的較佳骨架相同。Y 所表示的二價有機基的骨架可為於 X 所表示的四價有機基中兩個鍵結位置被取代為原子（例如氫原子）或官能基（例如烷基）而成的結構。

Y 所表示的二價有機基可為二價脂肪族基，亦可為二價芳香族基。就耐熱性的觀點而言，Y 所表示的二價有機基較佳為二價芳香族基。作為二價芳香族基，可列舉二價芳香族烴基（例如，構成芳香環的碳數為 6~20）、二價芳香族雜環式基（例如，構成雜環的原子數為 5~20）等，較佳為二價芳香族烴基。

【0085】 作為 Y 所表示的二價芳香族基的具體例，可列舉下述式（G）~下述式（H）所表示的基。其中，就可獲得柔軟性優異、於接合界面處的空隙產生得到進一步抑制的絕緣膜的觀點而言，較佳為下述式（H）所表示的基，更佳為下述式（H）所表示且 D 為包含單鍵或醚鍵的基，進而佳為單鍵或醚鍵。

【0086】 [化 6]



【0087】 於式（G）~式（H）中，R 分別獨立地表示烷基、烷氧

基、羥基、鹵化烷基、苯基或鹵素原子， n 分別獨立地表示 0~4 的整數。

於式 (H) 中，D 表示單鍵、伸烷基、鹵化伸烷基、羰基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-)、伸苯基、酯鍵 (-O-C(=O)-)、矽烯鍵 (-Si(R^A)₂-；兩個 R^A 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基)、矽氧烷鍵 (-O-(Si(R^B)₂-O-)_n；兩個 R^B 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基， n 表示 1 或 2 以上的整數) 或將該些至少組合兩個而成的二價基。另外，D 亦可為所述式 (C1) 所表示的結構。式 (H) 中的 D 的具體例為單鍵或與式 (E) 中的 C 的具體例相同。

作為式 (H) 中的 D，較佳為各自獨立地為單鍵、醚鍵、包含醚鍵及伸苯基的基、包含醚鍵、伸苯基及伸烷基的基等。

【0088】 作為式 (G) ~ 式 (H) 中的 R 所表示的烷基，較佳為碳數 1~10 的烷基，更佳為碳數 1~5 的烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的烷基。

作為式 (G) ~ 式 (H) 中的 R 所表示的烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基等。

【0089】 作為式 (G) ~ 式 (H) 中的 R 所表示的烷氧基，較佳為碳數 1~10 的烷氧基，更佳為碳數 1~5 的烷氧基，進而佳為碳數 1 或 2 的烷氧基。

作為式 (G) ~ 式 (H) 中的 R 所表示的烷氧基的具體例，可列舉甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧

基、第二丁氧基、第三丁氧基等。

【0090】 作為式 (G) ~ 式 (H) 中的 R 所表示的鹵化烷基，較佳為碳數 1~5 的鹵化烷基，更佳為碳數 1~3 的鹵化烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的鹵化烷基。

作為式 (G) ~ 式 (H) 中的 R 所表示的鹵化烷基的具體例，可列舉式 (G) ~ 式 (H) 中的 R 所表示的烷基中所含的至少一個氫原子經氟原子、氯原子等鹵素原子取代而成的烷基。該些中，較佳為氟甲基、二氟甲基、三氟甲基等。

【0091】 式 (G) ~ 式 (H) 中的 n 分別獨立地較佳為 0~2，更佳為 0 或 1，進而佳為 0。

【0092】 作為 Y 所表示的二價脂肪族基的具體例，可列舉直鏈狀或支鏈狀的伸烷基、伸環烷基、具有聚環氧烷結構的二價基等。

【0093】 作為 Y 所表示的直鏈狀或支鏈狀的伸烷基，較佳為碳數 1~20 的伸烷基，更佳為碳數 1~15 的伸烷基，進而佳為碳數 1~10 的伸烷基。

作為 Y 所表示的伸烷基的具體例，可列舉：四亞甲基、六亞甲基、七亞甲基、八亞甲基、九亞甲基、十亞甲基、十一亞甲基、十二亞甲基、2-甲基五亞甲基、2-甲基六亞甲基、2-甲基七亞甲基、2-甲基八亞甲基、2-甲基九亞甲基、2-甲基十亞甲基等。

【0094】 作為 Y 所表示的伸環烷基，較佳為碳數 3~10 的伸環烷基，更佳為碳數 3~6 的伸環烷基。

作為 Y 所表示的伸環烷基的具體例，可列舉伸環丙基、伸環

己基等。

【0095】 作為 Y 所表示的具有聚環氧烷結構的二價基中所含的單元結構，較佳為碳數 1~10 的環氧烷結構，更佳為碳數 1~8 的環氧烷結構，進而佳為碳數 1~4 的環氧烷結構。其中，作為聚環氧烷結構，較佳為聚環氧乙烷結構或聚環氧丙烷結構。環氧烷結構中的伸烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。聚環氧烷結構中的單元結構可為一種，亦可為兩種以上。

【0096】 Y 所表示的二價有機基亦可為具有聚矽氧烷結構的二價基。作為 Y 所表示的具有聚矽氧烷結構的二價基，可列舉：聚矽氧烷結構中的矽原子與氫原子、碳數 1~20 的烷基或碳數 6~18 的芳基鍵結的具有聚矽氧烷結構的二價基。

作為與聚矽氧烷結構中的矽原子鍵結的碳數 1~20 的烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正辛基、2-乙基己基、正十二基等。該些中，較佳為甲基。

與聚矽氧烷結構中的矽原子鍵結的碳數 6~18 的芳基可為未經取代，亦可經取代基取代。作為芳基具有取代基時的取代基的具體例，可列舉鹵素原子、烷氧基、羥基等。作為碳數 6~18 的芳基的具體例，可列舉苯基、萘基、苝基等。該些中，較佳為苯基。

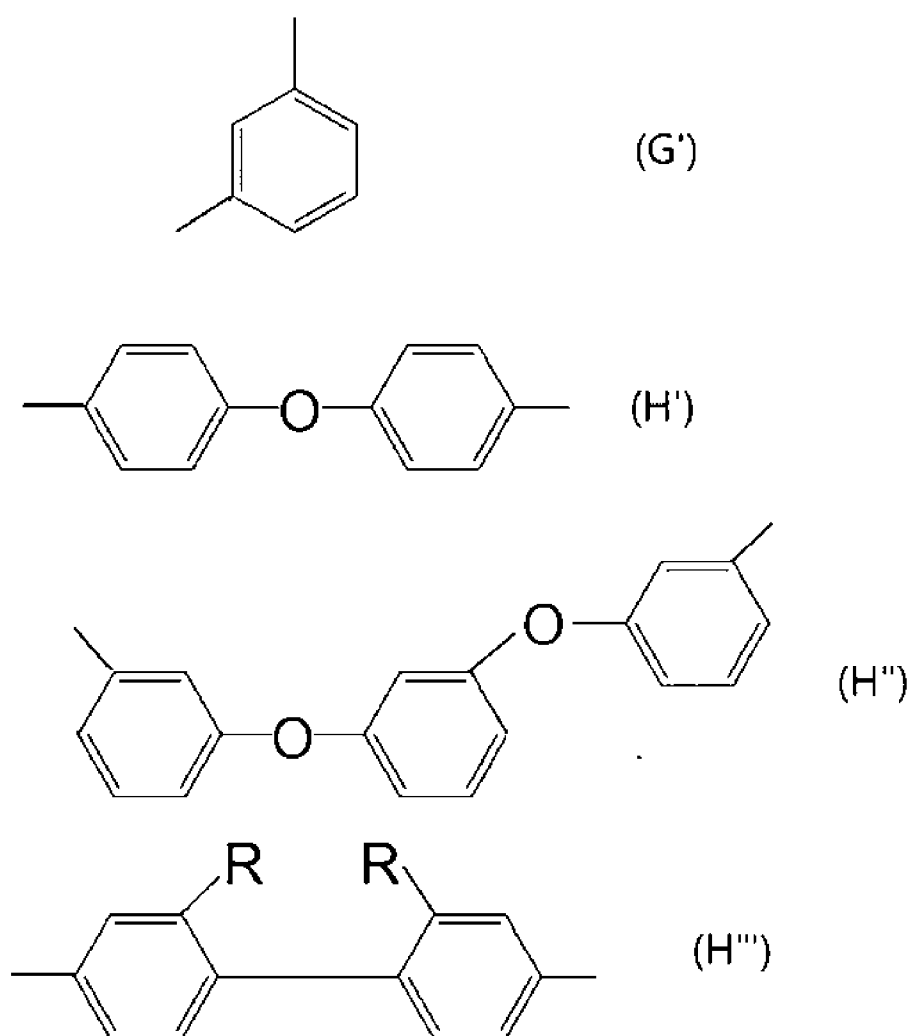
聚矽氧烷結構中的碳數 1~20 的烷基或碳數 6~18 的芳基可為一種，亦可為兩種以上。

構成 Y 所表示的具有聚矽氧烷結構的二價基的矽原子可經由

亞甲基、伸乙基等伸烷基、伸苯基等伸芳基等與通式(1)中的NH基鍵結。

【0097】 式(G)所表示的基較佳為下述式(G')所表示的基，式(H)所表示的基較佳為下述式(H')、式(H'')或式(H''')所表示的基。

【0098】 [化 7]



【0099】 式(H''')中，R分別獨立地表示烷基、烷氧基、鹵化烷基、苯基或鹵素原子。R較佳為烷基，更佳為甲基。

【0100】 通式（1）中的、X 所表示的四價有機基與 Y 所表示的二價有機基的組合並無特別限定。作為 X 所表示的四價有機基與 Y 所表示的二價有機基的組合，就將製成硬化物時的熱膨脹係數設為 50 ppm/K 以下的觀點而言，可列舉 X 為式（F）所表示的基或式（P）所表示的基，Y 為式（G）所表示的基的組合、X 為式（P）所表示的基與式（F）所表示的基的併用，Y 為式（G）所表示的基的組合等。於 X 為式（P）所表示的基與式（F）所表示的基的併用的情況下，式（P）所表示的基與式（F）所表示的基的莫耳基準的比率（式（P）所表示的基：式（F）所表示的基，比（P：F））較佳為 50：50～20：80，更佳為 30：70～20：80。

【0101】 R^6 及 R^7 分別獨立地表示氫原子或一價有機基。於 R^6 及 R^7 為一價有機基的情況下，一價有機基亦可具有聚合性的不飽和鍵。

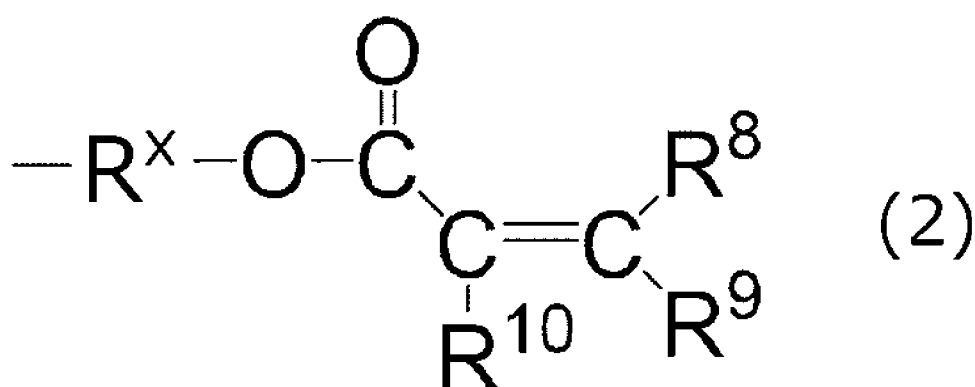
作為一價有機基，較佳為碳數 1～4 的脂肪族烴基或具有不飽和雙鍵的有機基，更佳為下述通式（2）所表示的基、乙基、異丁基或第三丁基中的任一者，進而佳為包含碳數 1 或 2 的脂肪族烴基或下述通式（2）所表示的基。

藉由一價有機基包含具有不飽和雙鍵的有機基、較佳為下述通式（2）所表示的基，從而處於 i 射線的透過率高且於 400℃ 以下的低溫硬化時亦可形成良好的硬化物的傾向。另外，於一價有機基包含具有不飽和雙鍵的有機基、較佳為下述通式（2）所表示的基的情況下，不飽和雙鍵部分的至少一部分藉由（C）化合物而

脫離。

【0102】 作為碳數 1~4 的脂肪族烴基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基等，其中，較佳為乙基、異丁基及第三丁基。

【0103】 [化 8]



【0104】 通式（2）中， $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~3 的脂肪族烴基， R^x 表示二價連結基。

【0105】 通式（2）中的 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ 所表示的脂肪族烴基的碳數為 1~3，較佳為 1 或 2。作為 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ 所表示的脂肪族烴基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基等，較佳為甲基。

【0106】 作為通式（2）中的 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ 的組合，較佳為 R^8 及 R^9 為氫原子且 R^{10} 為氫原子或甲基的組合。

【0107】 通式（2）中的 R^x 為二價連結基，較佳為碳數 1~10 的烴基。作為碳數 1~10 的烴基，例如可列舉直鏈狀或支鏈狀的伸烷基。

R^x 中的碳數較佳為一個～十個，更佳為兩個～五個，進而佳為兩個或三個。

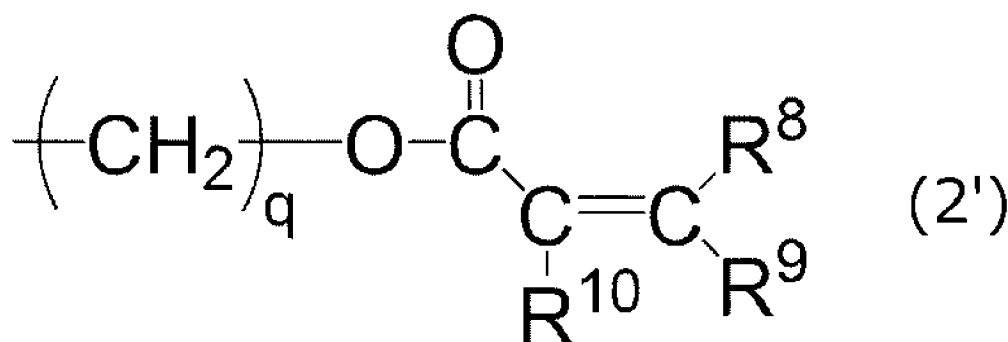
【0108】 於通式（1）中，較佳為 R^6 及 R^7 中的至少其中一者為所述通式（2）所表示的基，更佳為 R^6 及 R^7 此兩者為所述通式（2）所表示的基。

【0109】 於（A）聚醯亞胺前驅物包含具有所述通式（1）所表示的結構單元的化合物的情況下，相對於該化合物中所含有的全部結構單元的 R^6 及 R^7 的合計而言的作為通式（2）所表示的基的 R^6 及 R^7 的比例較佳為 60 莫耳%以上，更佳為 70 莫耳%以上，進而佳為 80 莫耳%以上。上限並無特別限定，可為 100 莫耳%。

再者，所述比例可為 0 莫耳%以上且未滿 60 莫耳%。

【0110】 通式（2）所表示的基較佳為下述通式（2'）所表示的基。

【0111】 [化 9]



【0112】 通式（2'）中， $R^8 \sim R^{10}$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～3 的脂肪族烴基， q 表示 1～10 的整數。

【0113】 通式(2')中的 q 為 1~10 的整數，較佳為 2~5 的整數，更佳為 2 或 3。

【0114】 具有通式(1)所表示的結構單元的化合物中所含的通式(1)所表示的結構單元的含有率相對於全部結構單元而較佳為 60 莫耳%以上，更佳為 70 莫耳%以上，進而佳為 80 莫耳%以上。所述含有率的上限並無特別限定，亦可為 100 莫耳%。

【0115】 (A) 聚醯亞胺前驅物亦可使用四羧酸二酐及二胺化合物來合成。於所述情況下，於通式(1)中， X 相當於源自四羧酸二酐的殘基， Y 相當於源自二胺化合物的殘基。再者，(A) 聚醯亞胺前驅物亦可代替四羧酸二酐而使用四羧酸來合成。

【0116】 作為四羧酸二酐的具體例，可列舉：均苯四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、間聯三苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐、對聯三苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙{4'-(2,3-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、2,2-雙{4'-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙{4'-(2,3-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙{4'-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、4,4'-磺醯基二鄰苯二

甲酸二酐、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)芴二酐、八氫-3H,3''H-二螺[[4,7]甲 醇 異 苯 并 呋 喃 -5,1'- 環 戊 烷 -3',5''-[4,7] 甲 醇 異 苯 并 呋 喃]-1,1'',2',3,3''(4H, 4''H)-戊酮(環戊酮雙-螺降冰片烷四羧酸二酐(cyclopentanone bis-spironorbornane tetracarboxylic dianhydride, CpODA))等。

四羧酸二酐可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0117】 作為二胺化合物的具體例，可列舉：2,2'-二甲基聯苯-4,4'-二胺、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二氟-4,4'-二胺基聯苯、對苯二胺、間苯二胺、對苯二甲基二胺、間苯二甲基二胺、1,5-二胺基萘、聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、2,4'-二胺基二苯基醚、2,2'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜、2,4'-二胺基二苯基砜、2,2'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、2,4'-二胺基二苯基硫醚、2,2'-二胺基二苯基硫醚、鄰聯甲苯胺、鄰聯甲苯胺砜、4,4'-亞甲基雙(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二異丙基苯胺)、2,4-二胺基均三甲苯、4,4'-二苯甲酮二胺、雙-{4-(4'-胺基苯氧基)苯基}砜、2,2-雙{4-(4'-胺基苯氧基)苯基}丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、雙{4-(3'-胺基苯氧基)苯基}砜、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、9,9-雙(4-胺基苯基)芴、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基辛烷、

1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷、2-甲基-1,5-二氨基戊烷、2-甲基-1,6-二氨基己烷、2-甲基-1,7-二氨基庚烷、2-甲基-1,8-二氨基辛烷、2-甲基-1,9-二氨基壬烷、2-甲基-1,10-二氨基癸烷、1,4-環己烷二胺、1,3-環己烷二胺、二氨基聚矽氧烷等。作為二胺化合物，較佳為 2,2'-二甲基聯苯-4,4'-二胺、間苯二胺、4,4'-二氨基二苯基醚及 1,3-雙(3-氨基苯氧基)苯。

二胺化合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0118】 具有通式（1）所表示的結構單元且通式（1）中的 R^6 及 R^7 中的至少其中一者為一價有機基的化合物例如可藉由以下的（a）或（b）的方法獲得。

（a）使四羧酸二酐（較佳為下述通式（8）所表示的四羧酸二酐）與 $R-OH$ 所表示的化合物於有機溶劑中反應來製成二酯衍生物，之後使二酯衍生物與 $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物進行縮合反應。

（b）使四羧酸二酐與 $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物於有機溶劑中反應而獲得聚醯胺酸溶液，將 $R-OH$ 所表示的化合物加入至聚醯胺酸溶液中，於有機溶劑中反應並導入酯基。

此處， $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物中的 Y 與通式（1）中的 Y 相同，具體例及較佳例亦相同。另外， $R-OH$ 所表示的化合物中的 R 表示一價有機基，具體例及較佳例與通式（1）中的 R^6 及 R^7 的情況相同。

通式（8）所表示的四羧酸二酐、 $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化

合物及 $R-OH$ 所表示的化合物分別可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

作為所述有機溶劑，可列舉 N -甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、二甲氧基咪唑啉酮、3-甲氧基- N,N -二甲基丙醯胺等，其中，較佳為 3-甲氧基- N,N -二甲基丙醯胺。

亦可使脫水縮合劑與 $R-OH$ 所表示的化合物一起作用於聚醯胺酸溶液而合成聚醯亞胺前驅物。脫水縮合劑較佳為包含選自由三氟乙酸酐、 N,N' -二環己基碳二醯亞胺（ N,N' -dicyclohexylcarbodiimide, DCC）及 1,3-二異丙基碳二醯亞胺（1,3-Diisopropylcarbodiimide, DIC）所組成的群組中的至少一種。

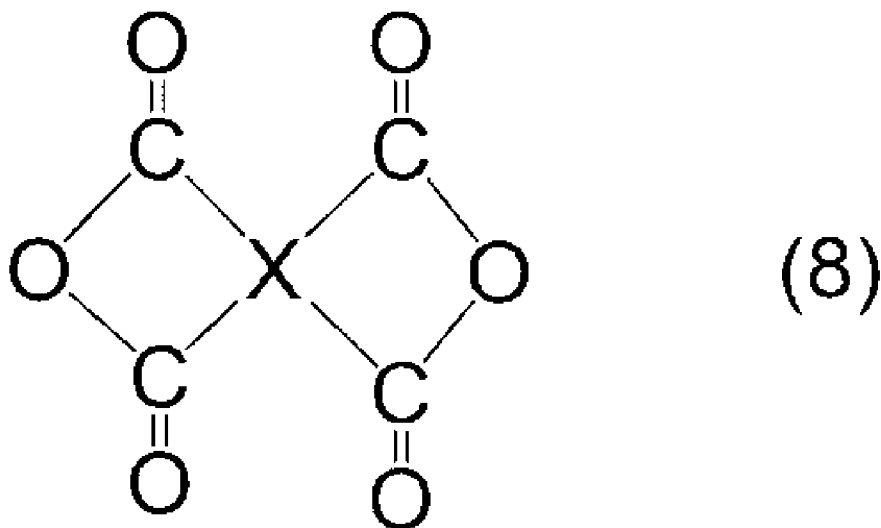
【0119】（A）聚醯亞胺前驅物中所含的所述化合物可藉由如下方式獲得，即，使 $R-OH$ 所表示的化合物作用於下述通式（8）所表示的四羧酸二酐而製成二酯衍生物後，使亞硫醯氯等氯化劑發揮作用而轉換為醯氯化物，繼而使 $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物與醯氯化物反應。

（A）聚醯亞胺前驅物中所含的所述化合物可藉由如下方式獲得，即，使 $R-OH$ 所表示的化合物作用於下述通式（8）所表示的四羧酸二酐而製成二酯衍生物後，於碳二醯亞胺化合物的存在下使 $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物與二酯衍生物反應。

（A）聚醯亞胺前驅物中所含的所述化合物可藉由如下方式獲得，即，使下述通式（8）所表示的四羧酸二酐與 $H_2N-Y-NH_2$

所表示的二胺化合物反應而製成聚醯胺酸後，於三氟乙酸酐等脫水縮合劑的存在下將聚醯胺酸異醯亞胺化，繼而使 $R-OH$ 所表示的化合物發揮作用。或者亦可預先使 $R-OH$ 所表示的化合物作用於四羧酸二酐的一部分上，使部分經酯化的四羧酸二酐與 $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物反應。

【0120】 [化 10]



【0121】 於通式（8）中， X 與通式（1）中的 X 相同，具體例及較佳例亦相同。

【0122】 作為（A）聚醯亞胺前驅物中所含的所述化合物的合成中使用的由 $R-OH$ 所表示的化合物，可為羟基鍵結於通式（2）所表示的基的 R^x 而成的化合物、羟基鍵結於通式（2'）所表示的基的末端亞甲基而成的化合物等。作為 $R-OH$ 所表示的化合物的具體例，可列舉甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、丙烯酸-2-

經基乙酯、甲基丙烯酸-2-經基乙酯、丙烯酸-2-經基丙酯、甲基丙烯酸-2-經基丙酯、丙烯酸-2-經基丁酯、甲基丙烯酸-2-經基丁酯、丙烯酸-4-經基丁酯、甲基丙烯酸-4-經基丁酯等，其中，較佳為甲基丙烯酸-2-經基乙酯及丙烯酸-2-經基乙酯。

【0123】 具有通式（1）所表示的結構單元且通式（1）中的 R^6 及 R^7 此兩者為氫原子的化合物可藉由通用方法製造。

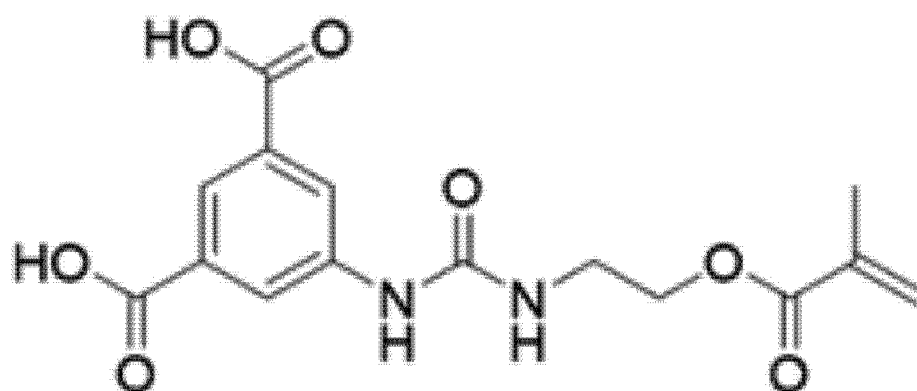
【0124】 （A）聚醯亞胺前驅物的分子量並無特別限制，例如，以重量平均分子量計而較佳為 10,000～200,000，更佳為 10,000～100,000。

重量平均分子量例如可藉由凝膠滲透層析法進行測定，可藉由使用標準聚苯乙烯校準曲線進行換算來求出。

【0125】 絕緣膜形成材料亦可更包含二羧酸，絕緣膜形成材料中所含的（A）聚醯亞胺前驅物亦可具有（A）聚醯亞胺前驅物中的胺基的一部分與二羧酸中的羧基反應而成的結構。例如，於合成聚醯亞胺前驅物時，亦可使二胺化合物的胺基的一部分與二羧酸的羧基反應。

二羧酸可為具有(甲基)丙烯酸基的二羧酸，例如，可為以下式子所表示的二羧酸。此時，於合成（A）聚醯亞胺前驅物時，可藉由使二胺化合物的胺基的一部分與二羧酸的羧基反應，向（A）聚醯亞胺前驅物中導入源自二羧酸的甲基丙烯酸基。

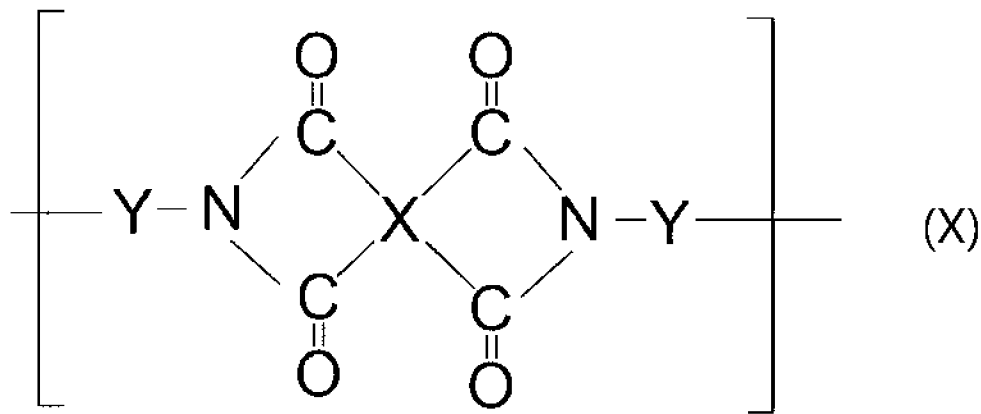
【0126】 [化 11]



【0127】 絕緣膜形成材料除了包含（A）聚醯亞胺前驅物以外，亦可包含聚醯亞胺樹脂。藉由組合聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺樹脂，能夠抑制醯亞胺環形成時由脫水環化引起的揮發物的生成，因此處於可抑制空隙的產生的傾向。此處所說的聚醯亞胺樹脂是指於樹脂骨架的全部或一部分上具有醯亞胺骨架的樹脂。聚醯亞胺樹脂較佳為能夠溶解於使用聚醯亞胺前驅物的絕緣膜形成材料中的溶劑中。

【0128】 作為聚醯亞胺樹脂，只要為包括多個包含醯亞胺鍵的結構單元的高分子化合物即可，並無特別限定，例如較佳為包含具有下述通式（X）所表示的結構單元的化合物。藉此，有可獲得包括顯示高可靠性的絕緣膜的半導體裝置的傾向。

【0129】 [化 12]



【0130】 通式 (X) 中，X 表示四價有機基，Y 表示二價有機基。通式 (X) 中的取代基 X 及 Y 的較佳例與所述通式 (1) 中的取代基 X 及 Y 的較佳例相同。

【0131】 於絕緣膜形成材料包含聚醯亞胺樹脂的情況下，聚醯亞胺樹脂相對於聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺樹脂的合計的比例可為 15 質量%~50 質量%，亦可為 10 質量%~20 質量%。

【0132】 絕緣膜形成材料亦可包含 (A) 聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺樹脂以外的其他樹脂。作為其他樹脂，就耐熱性的觀點而言，例如可列舉：酚醛清漆樹脂、丙烯酸樹脂、聚醚腈樹脂、聚醚砜樹脂、環氧樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚萘二甲酸乙二酯樹脂、聚氯乙烯樹脂等。其他樹脂可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

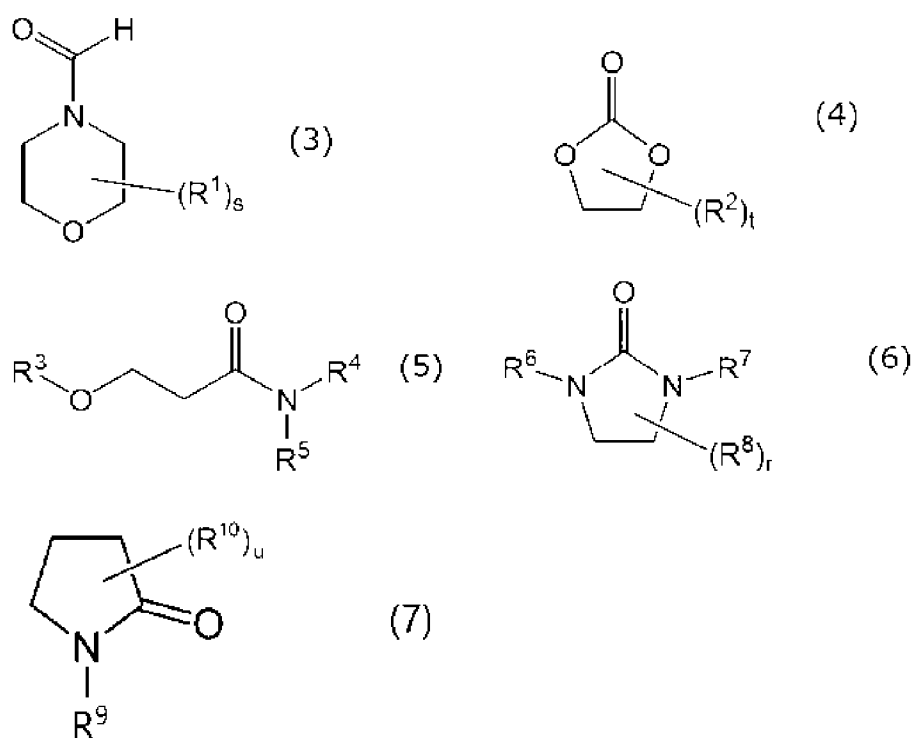
【0133】 於絕緣膜形成材料中，相對於樹脂成分總量而言的 (A) 聚醯亞胺前驅物的含有率較佳為 50 質量%~100 質量%，更佳為 70 質量%~100 質量%，進而佳為 90 質量%~100 質量%。

【0134】 ((B) 溶劑)

絕緣膜形成材料包含 (B) 溶劑 (以下亦稱為「(B) 成分」)。

(B) 成分較佳為包含選自由下述式 (3) ~ 式 (7) 所表示的化合物所組成的群組中的至少一種。

【0135】 [化 13]



【0136】 式 (3) ~ 式 (7) 中， R^1 、 R^2 、 R^8 及 R^{10} 分別獨立地為碳數 1~4 的烷基， $\text{R}^3 \sim \text{R}^7$ 及 R^9 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的烷基。 s 為 0~8 的整數， t 為 0~4 的整數， r 為 0~4 的整數， u 為 0~3 的整數。

【0137】 於式 (3) 中， s 較佳為 0。

於式 (4) 中，作為 R^2 的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基或乙

基。t 較佳為 0、1 或 2，更佳為 1。

於式（5）中，作為 R^3 的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基、乙基、丙基或丁基。作為 R^4 及 R^5 的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基或乙基。

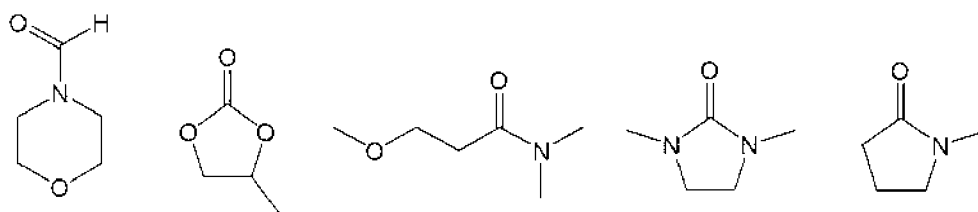
於式（6）中，作為 $R^6 \sim R^8$ 的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基或乙基。r 較佳為 0 或 1，更佳為 0。

於式（7）中，作為 R^9 及 R^{10} 的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基或乙基。u 較佳為 0 或 1，更佳為 0。

【0138】（B）成分例如可為式（4）、式（5）、式（6）及式（7）所表示的化合物之內的至少一種，亦可為式（5）所表示的化合物或式（7）所表示的化合物。

【0139】作為（B）成分的具體例，可列舉以下的化合物。

【0140】 [化 14]



【0141】作為絕緣膜形成材料中所包含的（B）成分，並不限定於所述化合物，亦可為其他溶劑。（B）成分亦可為酯類的溶劑、醚類的溶劑、酮類的溶劑、烴類的溶劑、芳香族烴類的溶劑、亞礬類的溶劑等。

【0142】 作為酯類的溶劑，可列舉：乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸異丁酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯等烷氧基乙酸烷基酯（例如，甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯及乙氧基乙酸乙酯）、3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等的 3-烷氧基丙酸烷基酯（例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯及 3-乙氧基丙酸乙酯）、2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等的 2-烷氧基丙酸烷基酯（例如，2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯及 2-乙氧基丙酸乙酯）、2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯等的 2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等的 2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等。

【0143】 作為醚類的溶劑，可列舉：二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯等。

作為酮類的溶劑，可列舉：甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯啉酮（N-Methyl-2-Pyrrolidone，

NMP) 等。

作為烴類的溶劑，可列舉檸檬烯等。

作為芳香族烴類的溶劑，可列舉甲苯、二甲苯、苯甲醚等。

作為亞砒類的溶劑，可列舉二甲基亞砒等。

【0144】 作為(B)成分的溶劑，可較佳地列舉 γ -丁內酯、環戊酮、乳酸乙酯等。

【0145】 於絕緣膜形成材料中，就降低生殖毒性等毒性的觀點及降低環境負荷的觀點而言，NMP 的含有率可相對於絕緣膜形成材料的總量而為 1 質量%以下，可相對於(A)聚醯亞胺前驅物的總量而為 3 質量%以下。

【0146】 於絕緣膜形成材料中，相對於(A)聚醯亞胺前驅物 100 質量份，(B)成分的含量較佳為 1 質量份～10000 質量份，更佳為 50 質量份～10000 質量份。

【0147】 (B)成分較佳為包含溶劑(1)以及溶劑(2)中的至少其中一者，所述溶劑(1)為選自由式(3)～式(6)所表示的化合物所組成的群組中的至少一種，所述溶劑(2)為選自由酯類的溶劑、醚類的溶劑、酮類的溶劑、烴類的溶劑、芳香族烴類的溶劑及亞砒類的溶劑所組成的群組中的至少一種。

另外，相對於溶劑(1)及溶劑(2)的合計，溶劑(1)的含有率可為 5 質量%～100 質量%，亦可為 5 質量%～50 質量%。

相對於(A)聚醯亞胺前驅物 100 質量份，溶劑(1)的含量可為 10 質量份～1000 質量份，亦可為 10 質量份～100 質量份，

亦可為 10 質量份～50 質量份。

【0148】 ((C) 化合物)

第二絕緣膜形成材料亦可含有 (C) 化合物。(C) 化合物對 (A) 聚醯亞胺前驅物所具有的聚合性的不飽和鍵部位發揮作用，促進聚合性的不飽和鍵部位的脫離。

作為 (C) 化合物，例如可列舉含氮化合物。含氮化合物可為熱鹼產生劑。熱鹼產生劑藉由加熱而產生鹼，該鹼促進 (A) 聚醯亞胺前驅物的不飽和鍵部位的脫離。

【0149】 作為含氮化合物的具體例，可列舉苯胺二乙酸、2-(甲基苯基胺基)乙醇、2-(乙基苯基胺基)乙醇、N-苯基二乙醇胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N,N'-二甲基苯胺、N-苯基乙醇胺、4-苯基嗎啉、2,2'-(4-甲基苯基亞胺基)二乙醇、4-胺基苯甲醯胺、2-胺基苯甲醯胺、菸鹼醯胺 (nicotinamide)、4-胺基-N-甲基苯甲醯胺、4-胺基乙醯苯胺、4-胺基苯乙酮、二氮雜雙環十一烯、及該些的鹽等，其中，較佳為苯胺二乙酸、4-胺基苯甲醯胺、菸鹼醯胺、二氮雜雙環十一烯、N-苯基二乙醇胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N,N'-二甲基苯胺、N-苯基乙醇胺、4-苯基嗎啉、2,2'-(4-甲基苯基亞胺基)二乙醇、該些的鹽等。含氮化合物可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

【0150】 相對於 (A) 聚醯亞胺前驅物 100 質量份，(C) 化合物的含量較佳為 0.1 質量份～20 質量份，就保存穩定性的觀點而言，更佳為 0.3 質量份～15 質量份，進而佳為 0.5 質量份～10 質量份。

【0151】 絕緣膜形成材料亦可包含（A）聚醯亞胺前驅物及（B）溶劑，視需要亦可包含（C）化合物、（D）光聚合起始劑、（E）聚合性單體、（F）熱聚合起始劑、（G）聚合抑制劑、抗氧化劑、偶合劑、界面活性劑、調平劑、防鏽劑等，於不損害本揭示的效果的範圍內亦可包含其他成分及不可避免的雜質。絕緣膜形成材料較佳為更包含（D）成分及（E）成分。

以下，將（C）化合物亦稱為（C）成分，將（D）光聚合起始劑亦稱為（D）成分，將（E）聚合性單體亦稱為（E）成分，將（F）熱聚合起始劑亦稱為（F）成分，將（G）聚合抑制劑亦稱為（G）成分。

【0152】 於一實施方式中，絕緣膜形成材料的例如 80 質量%以上、90 質量%以上、95 質量%以上、98 質量%以上或 100 質量%亦可包含

（A）聚醯亞胺前驅物～（B）成分、

（A）聚醯亞胺前驅物～（B）成分及（D）成分～（E）成分、

（A）聚醯亞胺前驅物～（B）成分及（D）成分～（F）成分、

（A）聚醯亞胺前驅物～（B）成分及（D）成分～（G）成分、

（A）聚醯亞胺前驅物～（B）成分及（D）成分～（G）成分以及選自由（C）成分、抗氧化劑、偶合劑、界面活性劑、調平劑、及防鏽劑所組成的群組中的至少任一者。

於另一實施方式中，絕緣膜形成材料的例如 80 質量%以上、90 質量%以上、95 質量%以上、98 質量%以上或 100 質量%亦可包含

(A) 聚醯亞胺前驅物～(B) 成分及 (E) 成分～(F) 成分、
(A) 聚醯亞胺前驅物～(B) 成分及 (E) 成分～(G) 成分、

(A) 聚醯亞胺前驅物～(B) 成分及 (E) 成分～(G) 成分以及選自由 (C) 成分、抗氧化劑、偶合劑、界面活性劑、調平劑、及防鏽劑所組成的群組中的至少任一者。

作為 (D) 光聚合起始劑、(E) 聚合性單體、(F) 熱聚合起始劑、(G) 聚合抑制劑、抗氧化劑、偶合劑、界面活性劑、調平劑、防鏽劑等，亦可適宜使用先前公知的各成分。

[實施例]

【0153】 以下，基於實施例及比較例，對本揭示進行更具體的說明。再者，本揭示並不限定於下述實施例。

【0154】 (聚醯亞胺前驅物 A1 的合成)

使 6.71 g 的 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐 (3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, BPDA) 與 2.09 g 的對苯二胺 (p-phenylenediamine, PPD) 溶解於 30 g 的 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺中。將所獲得的溶液於 30℃ 下攪拌 2 小時，從而獲得聚醯亞胺前驅物 A1 (以下，設為聚合物 A1)。將所獲得的聚合物 A1 滴加至脫水乙醇中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓

乾燥，藉此獲得聚合物 A1 的粉末。使用凝膠滲透層析（gel permeation chromatography，GPC）法，並藉由標準聚苯乙烯換算，求出聚合物 A1 的重量平均分子量。聚合物 A1 的重量平均分子量為 20,000。

【0155】（聚醯亞胺前驅物 A2 的合成）

使 7.07 g 的 3,3',4,4'-聯苯基醚四羧酸二酐（4,4'-聯苯醚二酐（4,4'-oxydiphthalic anhydride，ODPA））與 4.12 g 的 2,2'-二甲基聯苯-4,4'-二胺（4-二甲基胺基吡啶（dimethylaminopyridine，DMAP））溶解於 30 g 的 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺中。將所獲得的溶液於 30℃ 下攪拌 4 小時，從而獲得聚醯胺酸。於室溫（25℃）下向其中加入 9.45 g 的三氟乙酸酐，之後加入 7.08 g 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯（2-Hydroxyethyl methacrylate，HEMA），於 45℃ 下攪拌 10 小時。將所述反應液滴加至蒸餾水中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯亞胺前驅物 A2（以下，設為聚合物 A2）。聚合物 A2 的藉由 GPC 法標準聚苯乙烯換算而求出的重量平均分子量為 20,000。

【0156】（聚醯亞胺前驅物 A3 的合成）

在聚醯亞胺前驅物 A2 的合成中，將 DMAP 變更為 3.6 g 的 4,4'-二胺基二苯基醚（4,4'-diaminodiphenyl ether，ODA）及 0.2 g 的間苯二胺（m-phenylenediamine，MPD），除此以外，進行相同的操作，從而獲得聚醯亞胺前驅物 A3（以下，設為聚合物 A3）。聚合物 A3 的藉由 GPC 法標準聚苯乙烯換算而求出的重量平均分

子量為 25,000。

【0157】 （聚醯亞胺前驅物 A4 的合成）

使 8.76 g 的八氫-3H,3''H-二螺[[4,7]甲醇異苯并呋喃-5,1'-環戊烷-3',5''-[4,7] 甲醇異苯并呋喃]-1,1'',2',3,3''(4H,4''H)-戊酮（CpODA）與 2.09 g 的 PPD 溶解於 30 g 的 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺中。將所獲得的溶液於 30℃ 下攪拌 2 小時，從而獲得聚醯亞胺前驅物 A4（以下，設為聚合物 A4）。將所獲得的聚合物 A4 滴加至脫水乙醇中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚合物 A4 的粉末。使用凝膠滲透層析（GPC）法，並藉由標準聚苯乙烯換算，求出聚合物 A4 的重量平均分子量。聚合物 A4 的重量平均分子量為 20,000。

【0158】 （聚醯亞胺前驅物 A5 的合成）

於反應容器中，將 15.5 g 的 ODPA 與 13.1 g 的 HEMA 溶解於 50 mL 的 γ -丁內酯中，於 25℃ 的條件下攪拌，一邊攪拌一邊加入 8 g 的吡啶，獲得反應混合物。由反應引起的放熱結束後，將反應混合物冷卻至 25℃，放置 15 小時。

接著，於冰浴冷卻下，一邊對使 20 g 的二環己基碳二亞胺（dicyclohexyl carbodiimide，DCC）懸浮於 180 mL 的 γ -丁內酯中而成的溶液進行攪拌，一邊歷時 40 分鐘加入至反應混合物中。繼而，一邊對使 9.3 g 的 4,4'-二胺基二苯基醚懸浮於 35 mL 的 γ -丁內酯的懸浮液進行攪拌，一邊歷時 60 分鐘加入至反應混合物中。進而於 25℃ 下將反應混合物攪拌 2 小時後，加入 30 mL 的乙醇攪拌

1 小時，接著，將 40 mL 的 γ -丁內酯加入至反應混合物中。藉由過濾將反應混合物中產生的沈澱物，獲得反應液。

將所獲得的反應液加入至 3 升的乙醇中，生成包含粗聚合物的沈澱物。對所生成的粗聚合物進行過濾分離，溶解於 1 升的四氫呋喃中，獲得粗聚合物溶液。將所獲得的粗聚合物溶液滴加至水中使聚合物沈澱，對所獲得的沈澱物進行過濾分離後，進行真空乾燥，從而獲得作為粉末狀的聚合物的聚醯亞胺前驅物 A5（以下，設為聚合物 A5）。聚合物 A5 的藉由 GPC 法標準聚苯乙烯換算而求出的重量平均分子量為 35,000。

【0159】 （聚醯亞胺前驅物 A6 的合成）

於聚醯亞胺前驅物 A5 的合成法中，將 15.5 g 的 ODPA 變更為 14.7 g 的 BPDA，除此以外，進行相同的操作，從而獲得聚醯亞胺前驅物 A6（以下，設為聚合物 A6）。聚合物 A6 的藉由 GPC 法標準聚苯乙烯換算而求出的重量平均分子量為 28,000。

【0160】 聚合物 A1～聚合物 A6 的重量平均分子量是使用凝膠滲透層析（GPC）法，並藉由標準聚苯乙烯換算而求出。具體而言，使用使 0.5 mg 的聚醯亞胺前驅物溶解於溶劑[四氫呋喃（tetrahydrofuran, THF）/二甲基甲醯胺（dimethylformamide, DMF）=1/1（容積比）]1 mL 中而得的溶液，於以下的條件下進行測定。

【0161】 （測定條件）

測定裝置：島津製作所股份有限公司 SPD-M20A

泵：島津製作所股份有限公司 LC-20AD

管柱烘箱：島津製作所股份有限公司：CTO-20A

測定條件：管柱吉爾帕（Gelpack）GL-S300MDT-5×2 根

洗脫液：THF/DMF=1/1（容積比）

LiBr（0.03 mol/L）、H₃PO₄（0.06 mol/L）

流速：1.0 mL/min，檢測器：紫外線（ultraviolet，UV）270 nm，

管柱溫度：40℃

標準聚苯乙烯：藉由東曹製造的 TSKgel 標準聚苯乙烯類型（standard Polystyrene Type）F-1、F-4、F-20、F-80、A-2500 來製作校準曲線

【0162】 [實施例 1～實施例 6、比較例 1]

（絕緣膜形成材料的製備）

以表 1 所示的成分及調配量並以如下方式製備實施例 1～實施例 6 及比較例 1 的絕緣膜形成材料。表 1 的各成分調配量的單位為質量份。另外，表 1 中的空欄是指未調配該成分。於各實施例及比較例中，將各成分的混合物於一般的耐溶劑性容器內並於室溫（25℃）下混練一晚後，使用孔為 0.2 μm 的過濾器進行加壓過濾。使用所獲得的絕緣膜形成材料進行以下的評價。

【0163】 表 1 中的各成分如下所述。

·聚醯亞胺前驅物

所述聚合物 A1～聚合物 A6

·溶劑

B1：3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺

B2： γ -丁內酯

B3：二甲基亞碲

·聚合性單體

C1：四乙二醇二甲基丙烯酸酯（TEGDMA）

C2：三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯（A-DCP）

·防鏽劑

D1：苯并三唑（BT）

·聚合起始劑

E1：1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(鄰乙氧基羰基)肟（PDO）

E2：4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮（EMK）

E3：雙(1-苯基-1-甲基乙基)過氧化物（帕庫米爾德
（PercumylD））

·抗氧化劑

F1：N,N'-(己烷-1,6-二基)雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)
丙烷醯胺]（HP300）

·接著助劑

G1：3-脲基丙基三乙氧基矽烷（UCT-801）

【0164】（硬化膜的熱膨脹係數的測定）

使用實施例 1～實施例 6 及比較例 1 的絕緣膜形成材料以如下方式形成硬化膜，繼而對熱膨脹係數進行測定。將絕緣膜形成材料旋塗於 Si 基板上，於熱板上於 95℃ 下加熱乾燥 120 秒後於 105℃ 下加熱乾燥 120 秒，藉此以硬化後成為約 10 μm 的方式形成

樹脂膜。

【0165】 關於實施例 1、實施例 4，使用垂直式擴散爐 μ -TF，於氮氣環境下，以表 1 中記載的硬化溫度及硬化時間將所獲得的樹脂膜硬化，獲得膜厚 10 μm 的硬化物。將所獲得的硬化物浸漬於 4.9 質量%氫氟酸水溶液中，將硬化物自 Si 基板剝離。使用剃刀將所獲得的硬化物整形為 10 mm 寬度，藉此獲得 10 mm 寬度的圖案硬化物。

關於實施例 2、實施例 3、實施例 5 及實施例 6 以及比較例 1，對於所獲得的樹脂膜，使用遮罩對準器 MA-8（蘇斯微技術（SUSS MicroTec）公司製造）以 600 mJ/cm^2 的曝光量進行寬頻帶（broadband，BB）曝光後，使用垂直式擴散爐 μ -TF，於氮氣環境下，以表 1 所記載的硬化溫度及硬化時間進行硬化，獲得膜厚 10 μm 的硬化物。將硬化物浸漬於 4.9 質量%氫氟酸水溶液中，將硬化物自 Si 基板剝離。使用剃刀將所獲得的硬化物整形為 10 mm 寬度，藉此獲得 10 mm 寬度的圖案硬化物。

使用 TMA 試驗裝置（杜邦（Dupont）公司製造，TMA2940），於初始樣品長度 10 mm、載荷 10 g、升溫速度 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的條件下對作為測定試樣的圖案硬化物的面方向的 30 $^{\circ}\text{C}$ ～100 $^{\circ}\text{C}$ 的線熱膨脹係數進行測定。所獲得的結果作為熱膨脹係數示於表 1 中。

【0166】 （絕緣膜間可否貼合）

使用塗佈裝置旋塗機將實施例 1～實施例 6 及比較例 1 的絕緣膜形成材料旋塗於 8 英吋 Si 晶圓上，於 95 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱乾燥 120 秒

後於 105℃ 下加熱乾燥 120 秒，藉此形成樹脂膜。

關於實施例 2、實施例 3、實施例 5 及實施例 6 以及比較例 1，對所獲得的樹脂膜照射 600 mJ/cm² 曝光量的波長 365 nm 的光，獲得曝光完畢的樹脂膜。

使用垂直式擴散爐 μ -TF，於氮氣環境下，以表 1 所記載的硬化溫度及硬化時間將所獲得的曝光完畢的樹脂膜以及實施例 1 及實施例 4 的樹脂膜硬化，獲得硬化膜。

【0167】 藉由 CMP 法對所獲得的硬化膜中的實施例 1～實施例 6 的硬化膜實施研磨，獲得研磨完畢的硬化膜。對於所獲得的硬化膜中的比較例 1 的硬化膜，不進行研磨。對硬化膜實施使用一般的清洗液的擦洗清洗後，利用刀片切割機（迪思科（DISCO）DFD-6362）將清洗後的硬化膜的一部分單片化為 5 mm 見方，藉此獲得帶樹脂的晶片。藉由倒裝晶片接合器（東麗工程（Toray Engineering）股份有限公司的 MD4000）於規定壓力及表 1 所示的接合溫度下將所獲得的帶樹脂的晶片壓接於未單片化的剩餘的硬化膜 15 秒鐘，製作帶晶片的硬化膜。對於各絕緣膜形成材料，對壓接於硬化膜的五個晶片逐個實施後述的評價。

對於所獲得的硬化膜，藉由使用 AFM（原子力顯微鏡）的測定對 10 μ m² 內的表面粗糙度 Ra 進行測定。於表面粗糙度 Ra 為 2.0 nm 以下的情況下評價為 A，於表面粗糙度 Ra 超過 2.0 nm 的情況下評價為 B。將所獲得的結果示於表 1 中。

【0168】 （評價）

對於所獲得的帶晶片的硬化膜，使用掃描聲斷層成像術（超音波深劃痕檢查：Scanning Acoustic Tomography，SAT）觀察樹脂界面間的接著不良。接著不良的評價基準如下所述。將結果示於表 1 中。

-貼合不良的評價基準-

A：於 50 個晶片中觀察到貼合不良的晶片為 10 個以下。

B：於 50 個晶片中觀察到貼合不良的晶片超過 10 個。

【0169】（銅電極間可否接合）

準備於自表面起厚度 500 nm 的、具有藉由熱氧化處理而形成的 SiO₂ 層的 Si 晶圓上具有接合導通檢查用的 Cu 配線的上下一組 12 英吋晶圓，並將其作為 12 英吋帶 Cu 圖案的晶圓。12 英吋帶 Cu 圖案的晶圓具有高度 2 μm 的配線、及於其上的接合部分具有接合用的直徑約 10 μm、高度 5 μm 的 Cu 柱。

使用塗佈裝置旋塗機將實施例 1～實施例 6 及比較例 1 的絕緣膜形成材料以硬化後樹脂膜厚度為約 11 μm 的方式旋塗於 12 英吋帶 Cu 圖案的晶圓上，於 95℃ 下加熱乾燥 120 秒後於 105℃ 下加熱乾燥 120 秒，藉此形成帶 Cu 圖案的樹脂膜。關於實施例 2、實施例 3、實施例 5 及實施例 6 以及比較例 1，對所獲得的樹脂膜照射 600 mJ/cm² 曝光量的波長 365 nm 的光。

使用垂直式擴散爐 μ-TF，於氮氣環境下，以表 1 所記載的硬化溫度及硬化時間將所獲得的帶 Cu 圖案的樹脂膜，獲得帶 Cu 圖案的硬化膜。關於所獲得的帶 Cu 圖案的硬化膜中的實施例 1～實

施例 6，藉由 CMP 法實施研磨直至 Cu 柱露出，獲得研磨完畢的帶 Cu 圖案的硬化膜。所獲得的研磨完畢的帶 Cu 圖案的硬化膜藉由使用 AFM（原子力顯微鏡）的測定對 $10\ \mu\text{m}^2$ 內的表面粗糙度 Ra 進行測定，確認樹脂上及 Cu 電極上的 Ra 為 2.0 nm 以下。

另外，研磨完畢的帶 Cu 圖案的硬化膜中的硬化膜（有機絕緣膜）的高度較將配線及 Cu 柱合在一起的電極高度高 5 nm。

再者，硬化膜（有機絕緣膜）的高度、與將配線及 Cu 柱合在一起的電極高度之差設為利用原子力顯微鏡（AFM）對研磨完畢的帶 Cu 圖案的硬化膜中的五個點時的算術平均值。

對研磨完畢的帶 Cu 圖案的硬化膜實施使用一般的清洗液的擦洗清洗後，利用刀片切割機（迪思科（DISCO）DFD-6362）將清洗後的硬化膜的一部分單片化為 5 mm 見方，藉此獲得帶 Cu 圖案的樹脂晶片。將未單片化的帶 Cu 圖案的硬化膜及帶 Cu 圖案的樹脂晶片於規定的有機酸中浸漬 30 秒鐘，將銅表面的氧化層去除後，於 85°C 的熱板上乾燥 3 分鐘。乾燥後，於規定壓力及表 1 所示的接合溫度下將帶 Cu 圖案的樹脂晶片壓接於帶 Cu 圖案的硬化膜 15 秒鐘，製作帶晶片的 Cu 圖案晶圓。其後，對於帶晶片的 Cu 圖案晶圓，於氮氣環境下，以 230°C 施加 30 分鐘的加熱處理。

【0170】對於所製作的帶晶片的 Cu 圖案晶圓，使用標準的探針測試儀實施電阻的測定。另外，對於電阻的測定，使用通過接合部分 20 組的配線圖案。關於比較例 1，由於產生絕緣膜間的貼合不良而無法進行銅電極間的接合，因此不進行銅電極間可否接合

的評價。

-銅電極間的接合評價基準-

A：電阻為 2000 Ω 以下

B：電阻大於 2000 Ω

【0171】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1
聚醯亞胺前驅物 A1	100	80	80				
聚醯亞胺前驅物 A2		20					100
聚醯亞胺前驅物 A3			20		100		
聚醯亞胺前驅物 A4				100			
聚醯亞胺前驅物 A5						50	
聚醯亞胺前驅物 A6						50	
溶劑 B1	150	150	150	150	150		150
溶劑 B2						110	
溶劑 B3						30	
聚合性單體 C1	5	5	5	5		15	15
聚合性單體 C2	5	5	5		20		
防鏽劑 D1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
聚合起始劑 E1		10	10		10	10	10
聚合起始劑 E2		1	1		1	1	1
聚合起始劑 E3	2	2	2	2	2	2	
抗氧化劑 F1	5			5			
接著助劑 G1	3	3	3	3	3	3	8
硬化溫度 (℃)	250	250	250	250	250	250	350
硬化時間 (小時)	2	2	2	2	2	2	2
熱膨脹係數 (ppm/K)	15	20	25	20	70	60	60
CMP 研磨	有	有	有	有	有	有	無
表面粗糙度 Ra	A	A	A	A	A	A	B
接合溫度 (℃)	25	25	25	25	25	25	250
可否貼合	A	A	A	A	A	A	B
銅電極間可否接合	A	A	A	A	B	B	-

【0172】 如表 1 所示，於實施例 1～實施例 6 中，於 25℃ 下能夠進行絕緣膜間的貼合，另一方面，於比較例 1 中，儘管於 250℃ 下進行絕緣膜間的貼合，亦產生貼合不良。

【0173】 於 2022 年 4 月 6 日提出申請的日本專利申請案

2022-063656 號的揭示的全部內容以參照的方式併入本說明書中。

於本說明書中記載的所有文獻、專利申請案及技術規格與具體且分別地記載各文獻、專利申請案及技術規格藉由參照而併入的情況相同程度地，藉由援用而併入本說明書中。

【符號說明】

【0174】

1、1a、401:半導體裝置

10:第一半導體晶片

20:第二半導體晶片

30:柱部

31、300:柱

32、301:樹脂

40:再配線層

50:基板

51:電子零件

60:電路基板

61:端子電極

100:第一矽基板

100a:連接面

101:第一矽基板主體

101a、201a:一面

102:絕緣膜（第一絕緣膜）
102a、103a、202a、203a:表面
103、413:端子電極（第一電極）
200:第二矽基板
201:第二矽基板主體
202:絕緣膜（第二絕緣膜）
202b:絕緣膜部分
203、423:端子電極（第二電極）
205:半導體晶片
400:配線層
410:半導體晶圓（第一半導體基板）
411:基板主體（第一半導體基板主體）
412:絕緣膜（第一絕緣膜）
420:半導體晶片（第二半導體基板）
421:基板主體
422:絕緣膜部分（第二絕緣膜）
A:切斷線
H:熱
M1～M3:半成品
S1、S3:絕緣接合部分
S2、S4:電極接合部分