



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118946610 A

(43) 申请公布日 2024.11.12

(21) 申请号 202380029889.3

(22) 申请日 2023.01.27

(30) 优先权数据

2022-050451 2022.03.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/002759 2023.01.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/181637 JA 2023.09.28

(71) 申请人 艾曲迪微系统股份有限公司

地址 日本

(72) 发明人 足立宪哉 米田聪 小林香织

松川大作

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 陈彦 胡玉美

(51) Int.Cl.

C08F 290/14 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

H01B 3/30 (2006.01)

H01L 21/60 (2006.01)

权利要求书3页 说明书38页 附图5页

(54) 发明名称

混合键合绝缘膜形成材料、半导体装置的制造方法及半导体装置

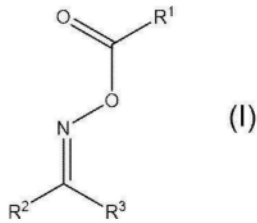
(57) 摘要

本发明提供一种混合键合绝缘膜形成材料，其包含 (A) 具有聚合性不饱和键部位的聚酰亚胺前体、(B) 溶剂、以及 (C) 脲系光聚合引发剂。

1. 一种混合键合绝缘膜形成材料,其包含(A)具有聚合性不饱和键部位的聚酰亚胺前体、(B)溶剂、以及(C)脲系光聚合引发剂。

2. 根据权利要求1所述的混合键合绝缘膜形成材料,所述(C)脲系光聚合引发剂包含下述式(I)所表示的化合物,

[化1]



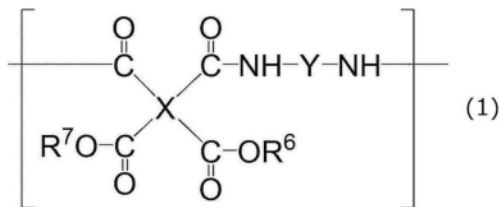
式(I)中, R^1 表示烷基、烷氧基、苯基或苯氧基, R^2 表示烷基, R^3 表示羰基或通过单键连接的1价有机基团。

3. 根据权利要求2所述的混合键合绝缘膜形成材料,所述(C)脲系光聚合引发剂包含所述式(I)中的 R^1 由烷氧基表示的化合物。

4. 根据权利要求2或3所述的混合键合绝缘膜形成材料,所述(C)脲系光聚合引发剂包含所述式(I)中的 R^1 由烷氧基表示的化合物A和所述式(I)中的 R^1 由烷基或苯基表示的化合物B。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的混合键合绝缘膜形成材料,所述(A)聚酰亚胺前体包含具有下述通式(1)所表示的结构单元的化合物,

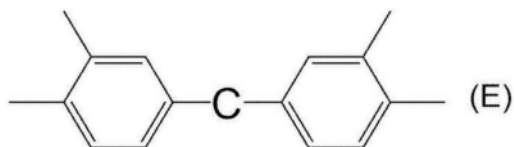
[化2]



通式(1)中,X表示4价有机基团,Y表示2价有机基团, R^6 及 R^7 各自独立地表示氢原子或1价有机基团, R^6 及 R^7 中的至少一个具有聚合性不饱和键。

6. 根据权利要求5所述的混合键合绝缘膜形成材料,所述通式(1)中,所述X所表示的4价有机基团为下述式(E)所表示的基团,

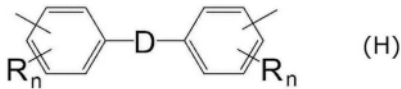
[化3]



式(E)中,C表示单键;亚烷基;卤代亚烷基;羰基;磺酰基;醚键即-O-;硫醚键即-S-;亚苯基;酯键即-O-C(=O)-;硅烯键即-Si(R^A)₂-,其中2个 R^A 各自独立地表示氢原子、烷基或苯基;硅氧烷键即-O-(Si(R^B)₂-O)_n-,其中2个 R^B 各自独立地表示氢原子、烷基或苯基,n表示1或2以上的整数;或将它们的至少2个组合而成的2价基团。

7. 根据权利要求5或6所述的混合键合绝缘膜形成材料,所述通式(1)中,所述Y所表示的2价有机基团为下述式(H)所表示的基团,

[化4]

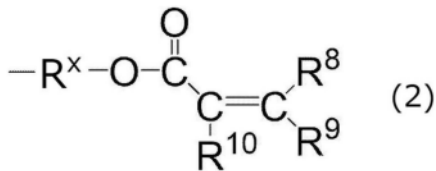


式(H)中,R各自独立地表示烷基、烷氧基、卤代烷基、苯基或卤素原子,n各自独立地表示0~4的整数,D表示单键;亚烷基;卤代亚烷基;羰基;磺酰基;醚键即-O-;硫醚键即-S-;亚苯基;酯键即-O-C(=O)-;硅烯键即-Si(R^A)₂-,其中2个R^A各自独立地表示氢原子、烷基或苯基;硅氧烷键即-O-(Si(R^B)₂-O)_n-,其中2个R^B各自独立地表示氢原子、烷基或苯基,n表示1或2以上的整数;或将它们的至少2个组合而成的2价基团。

8. 根据权利要求7所述的混合键合绝缘膜形成材料,所述式(H)中的D包含醚键即-O-。

9. 根据权利要求5至8中任一项所述的混合键合绝缘膜形成材料,所述通式(1)中,所述R⁶及所述R⁷中的所述1价有机基团为下述通式(2)所表示的基团、乙基、异丁基或叔丁基中的任一种,所述R⁶及所述R⁷的至少一个为通式(2)所表示的基团,

[化5]



通式(2)中,R⁸~R¹⁰各自独立地表示氢原子或碳原子数1~3的脂肪族烃基,R^x表示2价连接基团。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的混合键合绝缘膜形成材料,其还包含(D)敏化剂。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的混合键合绝缘膜形成材料,其还包含(E)聚合性单体。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的混合键合绝缘膜形成材料,其在制成固化物时的玻璃化转变温度为50℃~300℃。

13. 一种半导体装置的制造方法,

准备第一半导体基板,所述第一半导体基板具有第一基板主体、以及设置在所述第一基板主体的一个面上的第一电极及第一有机绝缘膜;

准备半导体芯片,所述半导体芯片具有半导体芯片基板主体、以及设置在所述半导体芯片基板主体的一个面上的第二有机绝缘膜及第二电极;

进行所述第一电极与所述第二电极的接合以及所述第一有机绝缘膜与所述第二有机绝缘膜的贴合,

在第一有机绝缘膜及第二有机绝缘膜中至少一者的有机绝缘膜制作中,使用权利要求1至12中任一项所述的混合键合绝缘膜形成材料。

14. 根据权利要求13所述的半导体装置的制造方法,在所述第一有机绝缘膜与所述第二有机绝缘膜的贴合之后,进行所述第一电极与所述第二电极的接合。

15. 根据权利要求13至14中任一项所述的半导体装置的制造方法,在实施所述第一电极与所述第二电极的接合、以及所述第一有机绝缘膜与所述第一有机绝缘膜的贴合的任一者之前,对所述第一半导体基板的所述一个面、以及所述半导体芯片的所述一个面侧的至

少一者进行研磨。

16. 根据权利要求15所述的半导体装置的制造方法,所述研磨包含化学机械研磨。

17. 根据权利要求16所述的半导体装置的制造方法,所述研磨还包含机械研磨。

18. 根据权利要求13至17中任一项所述的半导体装置的制造方法,在所述第一电极与所述第二电极的接合中,满足所述第一有机绝缘膜的厚度比所述第一电极的厚度厚、以及所述第二有机绝缘膜的厚度比所述第二电极的厚度厚中的至少一者。

19. 一种半导体装置,其具备:

第一半导体基板,其具有第一基板主体、以及设置于所述第一基板主体的一个面的第一有机绝缘膜及第一电极;以及

半导体芯片,其具有半导体芯片基板主体、以及设置于所述半导体芯片基板主体的一个面的第二有机绝缘膜及第二电极,

所述第一有机绝缘膜与所述第二有机绝缘膜接合,所述第一电极与所述第二电极接合,

所述第一有机绝缘膜及所述第二有机绝缘膜的至少一者为权利要求1至12中任一项所述的混合键合绝缘膜形成材料的固化物。

混合键合绝缘膜形成材料、半导体装置的制造方法及半导体装置

技术领域

[0001] 本公开涉及混合键合绝缘膜形成材料、半导体装置的制造方法及半导体装置。

背景技术

[0002] 近年来,为了提高LSI(Large Scale Integrated Circuit:大规模集成电路)的集成度,研究了半导体芯片的三维安装。在非专利文献1中,公开了半导体芯片的三维安装的一例。

[0003] 在通过C2W(Chip-to-Wafer)接合进行半导体芯片的三维安装的情况下,为了进行器件彼此的布线的微细接合,探讨了使用在W2W(Wafer-to-Wafer)接合中所使用的混合键合技术。

[0004] 在C2W的混合键合中,有可能因键合时的加热而发生基材、芯片等的热膨胀为主要原因的位置偏移。针对这样的课题,专利文献1中公开了通过使用环状烯烃系树脂而使键合温度低温化的技术的一例。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2019-204818号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:F.C.Chen等人,“System on Integrated Chips (SoIC™) for 3D Heterogeneous Integration”,2019IEEE 69th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), p.594-599(2019)

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 在通过混合键合技术进行C2W接合的方法中,探讨了在绝缘膜中使用二氧化硅(SiO₂)等无机材料的方法的实际应用。然而,由于无机材料是硬的材料,因此在例如为了单片化而切断半导体芯片时发生的来自无机材料的异物会附着在绝缘膜表面,有可能在接合界面产生大的空隙。结果会导致半导体装置制造的成品率降低,或者为了除去异物而需要具有高清洁度的洁净室等设备,因此制造成本变高。

[0012] 另一方面,使用有机绝缘膜通过混合键合技术来进行C2W接合的方法还处于研究阶段,尚未达到实际应用。在使用专利文献1中记载的环状烯烃系树脂的情况下,所得有机绝缘膜的耐热性不充分。如果有机绝缘膜的耐热性低,则例如在C2W接合时,进一步在其后的退火时会暴露于高温,由此有可能在接合界面产生孔隙,成为接合不良的原因。

[0013] 另外,在采用在接合后形成由铜(Cu)等金属形成的多个柱的方法的情况下,为了除去形成柱的规定区域的绝缘膜,会经过光刻工艺。从制造成本等观点考虑,期望有机绝缘膜具有高曝光灵敏度。

[0014] 本公开是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供一种曝光灵敏度优异并且能够抑制在接合时产生孔隙的混合键合绝缘膜形成材料、半导体装置的制造方法及半导体装置。

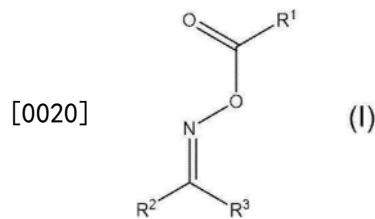
[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 用于实现上述课题的具体手段如下。

[0017] <1>一种混合键合绝缘膜形成材料,其包含 (A) 具有聚合性不饱和键部位的聚酰亚胺前体、(B) 溶剂、以及 (C) 脲系光聚合引发剂。

[0018] <2>根据<1>所述的混合键合绝缘膜形成材料,所述 (C) 脲系光聚合引发剂包含下述式 (I) 所表示的化合物,

[0019] [化1]



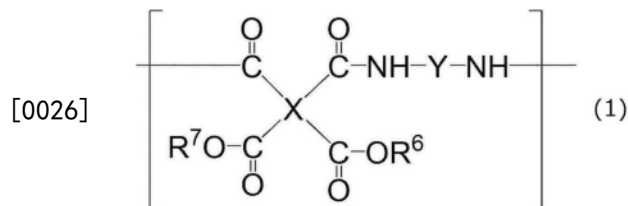
[0021] 式 (I) 中, R^1 表示烷基、烷氧基、苯基或苯氧基, R^2 表示烷基, R^3 表示羰基或通过单键连接的1价有机基团。

[0022] <3>根据<2>所述的混合键合绝缘膜形成材料,所述 (C) 脲系光聚合引发剂包含所述式 (I) 中的 R^1 由烷氧基表示的化合物。

[0023] <4>根据<2>或<3>所述的混合键合绝缘膜形成材料,所述 (C) 脲系光聚合引发剂包含所述式 (I) 中的 R^1 由烷氧基表示的化合物A和所述式 (I) 中的 R^1 由烷基或苯基表示的化合物B。

[0024] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的混合键合绝缘膜形成材料,所述 (A) 聚酰亚胺前体包含具有下述通式 (1) 所表示的结构单元的化合物,

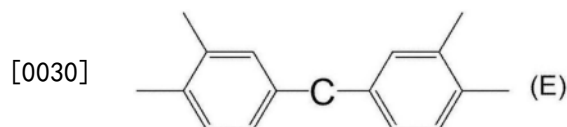
[0025] [化2]



[0027] 通式 (1) 中,X表示4价有机基团,Y表示2价有机基团, R^6 及 R^7 各自独立地表示氢原子或1价有机基团, R^6 及 R^7 中的至少一个具有聚合性不饱和键。

[0028] <6>根据<5>所述的混合键合绝缘膜形成材料,所述通式 (1) 中,所述X所表示的4价有机基团为下述式 (E) 所表示的基团,

[0029] [化3]

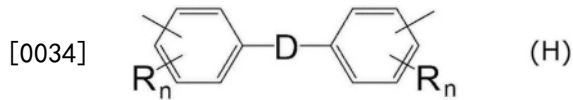


[0031] 式 (E) 中,C表示单键、亚烷基、卤代亚烷基、羰基、磺酰基、醚键 (-O-)、硫醚键 (-S-)、亚苯基、酯键 (-O-C(=O)-)、硅烯键 (-Si(R^A)₂-),2个 R^A 各自独立地表示氢原子、烷基或

苯基)、硅氧烷键(-O-(Si(R^B)₂-O)_n),2个R^B各自独立地表示氢原子、烷基或苯基,n表示1或2以上的整数)或将它们的至少2个组合而成的2价基团。

[0032] <7>根据<5>或<6>所述的混合键合绝缘膜形成材料,所述通式(1)中,所述Y所表示的2价有机基团为下述式(H)所表示的基团,

[0033] [化4]

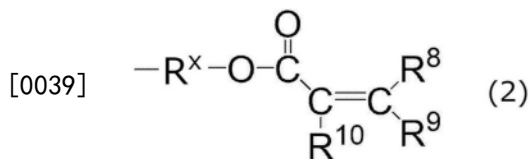


[0035] 式(H)中,R各自独立地表示烷基、烷氧基、卤代烷基、苯基或卤素原子,n各自独立地表示0~4的整数。D表示单键、亚烷基、卤代亚烷基、羰基、磺酰基、醚键(-O-)、硫醚键(-S-)、亚苯基、酯键(-O-C(=O)-)、硅烯键(-Si(R^A)₂-),2个R^A各自独立地表示氢原子、烷基或苯基)、硅氧烷键(-O-(Si(R^B)₂-O)_n),2个R^B各自独立地表示氢原子、烷基或苯基,n表示1或2以上的整数)或将它们的至少2个组合而成的2价基团。

[0036] <8>根据<7>所述的混合键合绝缘膜形成材料,所述式(H)中的D包含醚键(-O-)。

[0037] <9>根据<5>~<8>中任一项所述的混合键合绝缘膜形成材料,所述通式(1)中,所述R⁶及所述R⁷中的所述1价有机基团为下述通式(2)所表示的基团、乙基、异丁基或叔丁基中的任一种,所述R⁶及所述R⁷的至少一个为通式(2)所表示的基团,

[0038] [化5]



[0040] 通式(2)中,R⁸~R¹⁰各自独立地表示氢原子或碳原子数1~3的脂肪族烃基,R^x表示2价连接基团。

[0041] <10>根据<1>~<9>中任一项所述的混合键合绝缘膜形成材料,其还包含(D)敏化剂。

[0042] <11>根据<1>~<10>中任一项所述的混合键合绝缘膜形成材料,其还包含(E)聚合性单体。

[0043] <12>根据<1>~<11>中任一项所述的混合键合绝缘膜形成材料,其在制成固化物时的玻璃化转变温度为50℃~300℃。

[0044] <13>一种半导体装置的制造方法,

[0045] 准备第一半导体基板,所述第一半导体基板具有第一基板主体、以及设置0在所述第一基板主体的一个面上的第一电极及第一有机绝缘膜;

[0046] 准备半导体芯片,所述半导体芯片具有半导体芯片基板主体、以及设置在所述半导体芯片基板主体的一个面上的第二有机绝缘膜及第二电极;

[0047] 进行所述第一电极与所述第二电极的接合以及所述第一有机绝缘膜与所述第二有机绝缘膜的贴合,

[0048] 5在第一有机绝缘膜及第二有机绝缘膜中至少一者的有机绝缘膜制作中,使

[0049] 用<1>~<12>中任一项所述的混合键合绝缘膜形成材料。

[0050] <14>根据<13>所述的半导体装置的制造方法,在所述第一有机绝缘膜与所述第二

有机绝缘膜的贴合之后,进行所述第一电极与所述第二电极的接合。

[0051] <15>根据<13>~<14>中任一项所述的半导体装置的制造方法,在实施所述第一电极与所述第二电极的接合、以及所述第一有机绝缘膜与所述第一有机绝缘膜的贴合的任一者之前,对所述第一半导体基板的所述一个面、以及所述半导体芯片的所述一个面侧的至少一者进行研磨。

[0052] <16>根据<15>所述的半导体装置的制造方法,所述研磨包括化学机械研磨。

[0053] <17>根据<16>所述的半导体装置的制造方法,所述研磨还包括机械研磨。

[0054] <18>根据<13>~<17>中任一项所述的半导体装置的制造方法,在所述第一电极与所述第二电极的接合中,满足所述第一有机绝缘膜的厚度比所述第一电极的厚度厚、以及所述第二有机绝缘膜的厚度比所述第二电极的厚度厚中的至少一者。

[0055] <19>一种半导体装置,其具备:

[0056] 第一半导体基板,其具有第一基板主体、以及设置于所述第一基板主体的一个面的第一有机绝缘膜及第一电极;以及

[0057] 半导体芯片,其具有半导体芯片基板主体、以及设置于所述半导体芯片基板主体的一个面的第二有机绝缘膜及第二电极,

[0058] 所述第一有机绝缘膜与所述第二有机绝缘膜接合,所述第一电极与所述第二电极接合,

[0059] 所述第一有机绝缘膜及所述第二有机绝缘膜的至少一者为<1>~<12>中任一项所述的混合键合绝缘膜形成材料的固化物。

[0060] 发明效果

[0061] 根据本公开,能够提供一种曝光灵敏度优异并且能够抑制在接合时产生孔隙的混合键合绝缘膜形成材料、半导体装置的制造方法及半导体装置。

附图说明

[0062] [图1]图1是示意性地表示通过一个实施方式的半导体装置的制造方法制造的半导体装置的一例的剖视图。

[0063] [图2]图2是依次示出用于制造图1所示的半导体装置的方法的图。

[0064] [图3]图3是更详细地示出图2所示的半导体装置的制造方法中的接合方法的图。

[0065] [图4]图4是用于制造图1所示的半导体装置的方法,是依次示出图2所示的工序之后的工序的图。

[0066] [图5]图5是表示将一个实施方式涉及的半导体装置的制造方法应用于Chip-to-Wafer (C2W) 的例子图。

具体实施方式

[0067] 以下,对用于实施本公开的方式进行详细说明。但是,本公开并不限定于以下的实施方式。

[0068] 在本公开中,除了特别明示的情况以外,其构成要素(也包括要素步骤等)并不是必须的。对于数值及其范围也同样,并不限制本公开。

[0069] 在本公开中,“工序”这一用语除了包含与其他工序独立的工序之外,即使在无法

与其他工序明确区分的情况下,只要可实现该工序的目的,则也包含该工序。

[0070] 在本公开中,在使用“~”表示的数值范围中,包含在“~”前后所记载的数值分别作为最小值和最大值。

[0071] 在本公开中阶段性记载的数值范围中,由一个数值范围记载的上限值或下限值也可以置换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。另外,在本公开中记载的数值范围中,该数值范围的上限值或下限值也可以置换为实施例所示的值。

[0072] 本公开中,各成分中可以包含多种相应的物质。在组合物中存在多种与各成分相应的物质的情况下,只要没有特别说明,各成分的含有率或含量是指组合物中存在的该多种物质的合计的含有率或含量。

[0073] 在本公开中,“层”或“膜”这个术语,除了包含在观察存在该层或膜的区域时形成于该区域整体的情况以外,还包含仅形成于该区域的一部分的情况。

[0074] 在本公开中,层或膜的厚度设为测定成为对象的层或膜的5个点的厚度并作为其算术平均值而提供的值。

[0075] 层或膜的厚度可以使用千分尺等进行测定。在本公开中,在能够直接测定层或膜的厚度的情况下,使用千分尺进行测定。另一方面,在测定1个层的厚度或多个层的总厚度的情况下,可以通过使用电子显微镜观察测定对象的截面来进行测定。

[0076] 本公开中,“(甲基)丙烯酸基”是指“丙烯酸基”和“甲基丙烯酸基”,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”,“(甲基)丙烯酰基”是指“丙烯酰基”和“甲基丙烯酰基”。

[0077] 在本公开中,在官能团具有取代基的情况下,官能团中的碳原子数是指包括取代基的碳原子数在内的整体碳原子数。

[0078] 在本公开中参照附图对实施方式进行说明时,该实施方式的构成并不限于附图所示的构成。另外,各图中的构件大小是概念性的,构件间大小的相对关系不限于此。

[0079] <混合键合绝缘膜形成材料>

[0080] 本公开的混合键合绝缘膜形成材料包含(A)具有聚合性不饱和键部位的聚酰亚胺前体、(B)溶剂、以及(C)脲系光聚合引发剂。以下,将本公开的混合键合绝缘膜形成材料也称为“绝缘膜形成材料”,将(A)具有聚合性不饱和键部位的聚酰亚胺前体也称为“(A)聚酰亚胺前体”。另外,本公开中的“脲系”包含脲结构: $>C=N-OH$ 中的OH的H经取代而成的结构。

[0081] 通过设为本公开的混合键合绝缘膜形成材料的构成,从而曝光灵敏度优异,可抑制在接合时产生孔隙。其理由尚不明确,但可以如下认为。

[0082] 相对于本公开涉及的(A)聚酰亚胺前体,(C)脲系光聚合引发剂与其他光聚合引发剂相比在长波长侧有吸收,因此曝光灵敏度高。另外,由于5%热失重温度高,因此在接合等的加热中可抑制挥发,抑制孔隙的产生。

[0083] 以下,对本公开的绝缘膜形成材料中所包含的成分及可能包含的成分进行说明。

[0084] ((A)聚酰亚胺前体)

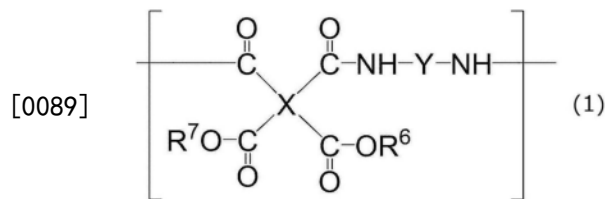
[0085] 本公开的绝缘膜形成材料包含(A)具有聚合性不饱和键部位的聚酰亚胺前体。

[0086] (A)聚酰亚胺前体优选为选自由聚酰胺酸、聚酰胺酸酯、聚酰胺酸盐及聚酰胺酸酰胺组成的组中的至少1种树脂。聚酰胺酸酯及聚酰胺酸酰胺是聚酰胺酸中的至少一部分羧基的氢原子被1价有机基团取代后的化合物,聚酰胺酸盐是聚酰胺酸中的至少一部分羧基

与pH超过7的碱性化合物形成了盐结构的化合物。

[0087] (A) 聚酰亚胺前体优选包含具有下述通式(1)所表示的结构单元的化合物。由此,有可得到具备显示高可靠性的绝缘膜的半导体装置的倾向。

[0088] [化6]



[0090] 通式(1)中,X表示4价有机基团,Y表示2价有机基团。 R^6 及 R^7 各自独立地表示氢原子或1价有机基团, R^6 及 R^7 中的至少一个具有聚合性不饱和键。

[0091] 聚酰亚胺前体可以具有多个上述通式(1)所表示的结构单元,多个结构单元中的X、Y、 R^6 及 R^7 可以分别相同,也可以不同。

[0092] 需要说明的是, R^6 及 R^7 只要各自独立地为氢原子或1价有机基团,则其组合并无特别限定。例如, R^6 及 R^7 可以至少一个为氢原子、剩余为后述的1价有机基团,也可以是均相同或彼此不同的1价有机基团。如上所述,在聚酰亚胺前体具有多个上述通式(1)所表示的结构单元的情况下,各结构单元的 R^6 及 R^7 的组合可以分别相同,也可以不同。

[0093] 通式(1)中,X所表示的4价有机基团的碳原子数优选为4~30,碳原子数更优选为4~25,进一步优选为5~13,特别优选为6~12。

[0094] X所表示的4价有机基团可以包含芳香环。作为芳香环,可列举芳香族烃基(例如,构成芳香环的碳原子数为6~20)、芳香族杂环式基团(例如,构成杂环的原子数为5~20)等。X所表示的4价有机基团优选为芳香族烃基。作为芳香族烃基,可列举苯环、萘环、菲环等。

[0095] 在X所表示的4价有机基团包含芳香环的情况下,各芳香环可以具有取代基,也可以无取代。作为芳香环的取代基,可列举烷基、氟原子、卤代烷基、羟基、氨基等。

[0096] 在X所表示的4价有机基团包含苯环的情况下,X所表示的4价有机基团优选包含1个~4个苯环,更优选包含1个~3个苯环,进一步优选包含1个或2个苯环。

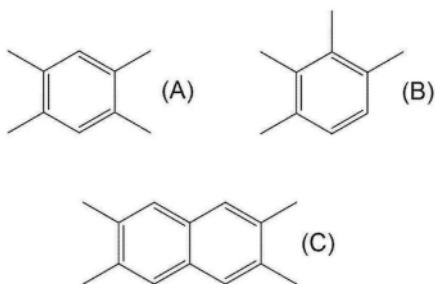
[0097] 在X所表示的4价有机基团包含2个以上苯环的情况下,各苯环可以通过单键连接,也可以通过亚烷基、卤代亚烷基、羰基、磺酰基、醚键(-O-)、硫醚键(-S-)、硅烯键(-Si(R^A)₂-),2个 R^A 各自独立地表示氢原子、烷基或苯基)、硅氧烷键(-O-(Si(R^B)₂-O-)_n),2个 R^B 各自独立地表示氢原子、烷基或苯基,n表示1或2以上的整数)等连接基团、将这些连接基团的至少2个组合而成的复合连接基团等进行键合。另外,2个苯环可以通过单键和连接基团的至少一者在2个部位进行键合,在2个苯环之间形成有包含连接基团的5元环或6元环。

[0098] 通式(1)中,-COOR⁶基与-CONH-基优选相互位于邻位,-COOR⁷基与-CO-基优选相互位于邻位。

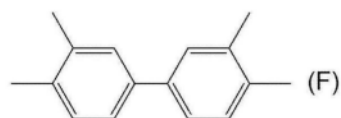
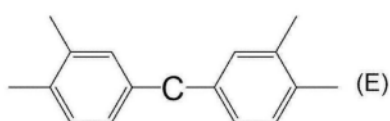
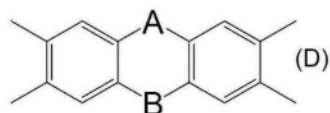
[0099] 作为X所表示的4价有机基团的具体例,可列举下述式(A)~式(F)所表示的基团。其中,从得到柔软性优异、进一步抑制了在接合界面处产生空隙的绝缘膜的观点考虑,优选下述式(E)所表示的基团,更优选为由下述式(E)表示且C包含醚键的基团,进一步优选为醚键。下述式(F)是下述式(E)中的C为单键的结构。

[0100] 需要说明的是,本公开并不限于下述具体例。

[0101] [化7]



[0102]



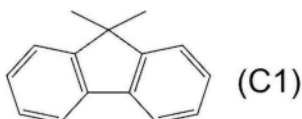
[0103] 式(D)中,A及B各自独立地为单键或不与苯环共轭的2价基团。但是,A和B不会同为单键。作为不与苯环共轭的2价基团,可列举亚甲基、卤代亚甲基、卤代甲基亚甲基、羰基、磺酰基、醚键(-O-)、硫醚键(-S-)、硅烯键(-Si(R^A)₂-),2个R^A各自独立地表示氢原子、烷基或苯基)等。其中,A和B各自独立地优选为亚甲基、双(三氟甲基)亚甲基、二氟亚甲基、醚键、硫醚键等,更优选为醚键。

[0104] 式(E)中,C表示单键、亚烷基、卤代亚烷基、羰基、磺酰基、醚键(-O-)、硫醚键(-S-)、亚苯基、酯键(-O-C(=O)-)、硅烯键(-Si(R^A)₂-),2个R^A各自独立地表示氢原子、烷基或苯基)、硅氧烷键(-O-(Si(R^B)₂-O-)_n),2个R^B各自独立地表示氢原子、烷基或苯基,n表示1或2以上的整数)或将它们的至少2个组合而成的2价基团。C优选包含醚键,优选为醚键。

[0105] 另外,C可以包含下述式(C1)所表示的结构。

[0106] [化8]

[0107]



[0108] 作为式(E)中的C所表示的亚烷基,优选为碳原子数1~10的亚烷基,更优选为碳原子数1~5的亚烷基,进一步优选为碳原子数1或2的亚烷基。

[0109] 作为式(E)中的C所表示的亚烷基的具体例,可列举亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基等直链状亚烷基;甲基亚甲基、甲基亚乙基、乙基亚甲基、二甲基亚甲基、1,1-二甲基亚乙基、1-甲基三亚甲基、2-甲基三亚甲基、乙基亚乙基、1-甲基四亚甲基、2-甲基四亚甲基、1-乙基三亚甲基、2-乙基三亚甲基、1,1-二甲基三亚甲基、1,2-二甲基三亚甲基、2,2-二甲基三亚甲基、1-甲基五亚甲基、2-甲基五亚甲基、3-甲基五亚甲基、1-

乙基四亚甲基、2-乙基四亚甲基、1,1-二甲基四亚甲基、1,2-二甲基四亚甲基、2,2-二甲基四亚甲基、1,3-二甲基四亚甲基、2,3-二甲基四亚甲基、1,4-二甲基四亚甲基等支链状亚烷基等。其中,优选亚甲基。

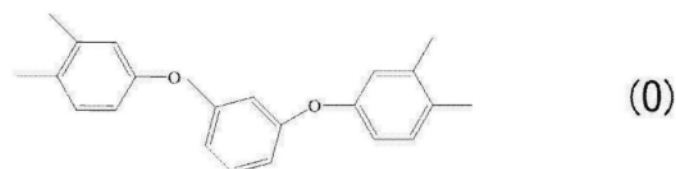
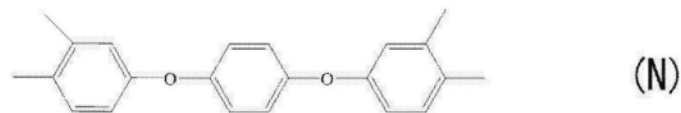
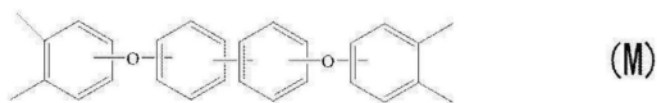
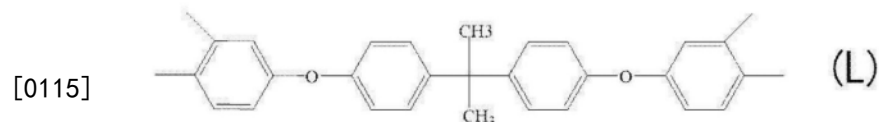
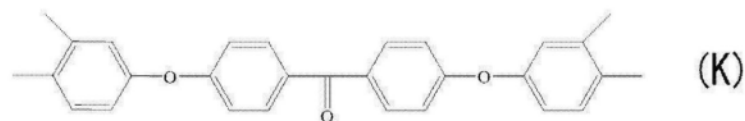
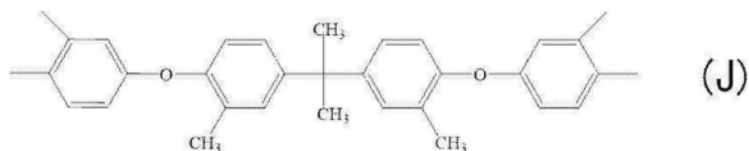
[0110] 作为式(E)中的C所表示的卤代亚烷基,优选为碳原子数1~10的卤代亚烷基,更优选为碳原子数1~5的卤代亚烷基,进一步优选为碳原子数1~3的卤代亚烷基。

[0111] 作为式(E)中的C所表示的卤代亚烷基的具体例,可列举上述式(E)中的C所表示的亚烷基中所含的至少一个氢原子被氟原子、氯原子等卤素原子取代而成的亚烷基。其中,优选氟亚甲基、二氟亚甲基、六氟二甲基亚甲基等。

[0112] 作为上述硅烯键或硅氧烷键中所含的 R^A 或 R^B 所表示的烷基,优选为碳原子数1~5的烷基,更优选为碳原子数1~3的烷基,进一步优选为碳原子数1或2的烷基。作为 R^A 或 R^B 所表示的烷基的具体例,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。

[0113] X所表示的4价有机基团的具体例可以为下述式(J)~式(O)所表示的基团。

[0114] [化9]



[0116] 通式(1)中,Y所表示的2价有机基团的碳原子数优选为4~25,更优选为6~20,进一步优选为12~18。

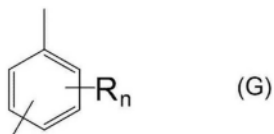
[0117] Y所表示的2价有机基团的骨架可以与X所表示的4价有机基团的骨架同样,Y所表示的2价有机基团的优选骨架可以与X所表示的4价有机基团的优选骨架同样。Y所表示的2

价有机基团的骨架可以是X所表示的4价有机基团中的2个键合位置被取代为原子(例如氢原子)或官能团(例如烷基)的结构。

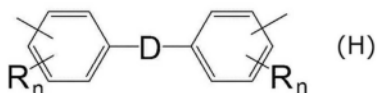
[0118] Y所表示的2价有机基团可以为2价脂肪族基,也可以为2价芳香族基。从耐热性的观点考虑,Y所表示的2价有机基团优选为2价芳香族基。作为2价芳香族基,可列举2价芳香族烃基(例如,构成芳香环的碳原子数为6~20)、2价芳香族杂环式基团(例如,构成杂环的原子数为5~20)等,优选2价芳香族烃基。

[0119] 作为Y所表示的2价芳香族基的具体例,可列举下述式(G)及式(H)所表示的基团。其中,从得到柔软性优异、进一步抑制了在接合界面处产生空隙的绝缘膜的观点考虑,优选下述式(H)所表示的基团,其中,在下述式(H)中,更优选D为单键或包含醚键的基团,进一步优选为单键或包含醚键的基团,特别优选为包含醚键的基团,极其优选为醚键。

[0120] [化10]



[0121]



[0122] 式(G)~式(H)中,R各自独立地表示烷基、烷氧基、卤代烷基、苯基或卤素原子,n各自独立地表示0~4的整数。

[0123] 式(H)中,D表示单键、亚烷基、卤代亚烷基、羰基、磺酰基、醚键(-O-)、硫醚键(-S-)、亚苯基、酯键(-O-C(=O)-)、硅烯键(-Si(R^A)₂-),2个R^A各自独立地表示氢原子、烷基或苯基、硅氧烷键(-O-(Si(R^B)₂-O)-),2个R^B各自独立地表示氢原子、烷基或苯基,n表示1或2以上的整数)或将它们的至少2个组合而成的2价基团。另外,D可以为上述式(C1)所表示的结构。式(H)中的D的具体例与式(E)中的C的具体例同样。

[0124] 作为式(H)中的D,优选各自独立地为单键、醚键、包含醚键和亚苯基的基团、包含醚键、亚苯基和亚烷基的基团等。

[0125] 作为式(G)~式(H)中的R所表示的烷基,优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~5的烷基,进一步优选为碳原子数1或2的烷基。

[0126] 作为式(G)~式(H)中的R所表示的烷基的具体例,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。

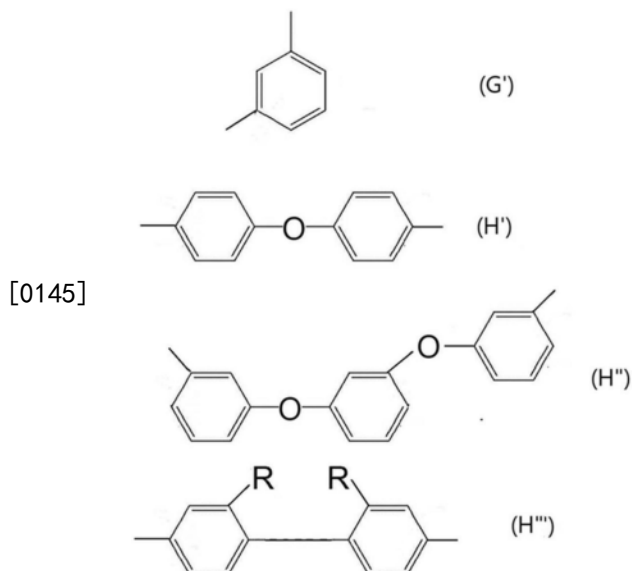
[0127] 作为式(G)~式(H)中的R所表示的烷氧基,优选为碳原子数1~10的烷氧基,更优选为碳原子数1~5的烷氧基,进一步优选为碳原子数1或2的烷氧基。

[0128] 作为式(G)~式(H)中的R所表示的烷氧基的具体例,可列举甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等。

[0129] 作为式(G)~式(H)中的R所表示的卤代烷基,优选为碳原子数1~5的卤代烷基,更优选为碳原子数1~3的卤代烷基,进一步优选为碳原子数1或2的卤代烷基。

[0130] 作为式(G)~式(H)中的R所表示的卤化烷基的具体例,可列举式(G)~式(H)中的R所表示的烷基中所含的至少一个氢原子被氟原子、氯原子等卤素原子取代后的烷基。其中,优选氟甲基、二氟甲基、三氟甲基等。

- [0131] 式(G)~式(H)中的n各自独立地优选为0~2,更优选为0或1,进一步优选为0。
- [0132] 作为Y所表示的2价脂肪族基的具体例,可列举直链状或支链状的亚烷基、亚环烷基、具有聚环氧烷结构的2价基团等。
- [0133] 作为Y所表示的直链状或支链状的亚烷基,优选为碳原子数1~20的亚烷基,更优选为碳原子数1~15的亚烷基,进一步优选为碳原子数1~10的亚烷基。
- [0134] 作为Y所表示的亚烷基的具体例,可列举四亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基、十一亚甲基、十二亚甲基、2-甲基五亚甲基、2-甲基六亚甲基、2-甲基七亚甲基、2-甲基八亚甲基、2-甲基九亚甲基、2-甲基十亚甲基等。
- [0135] 作为Y所表示的亚环烷基,优选为碳原子数3~10的亚环烷基,更优选为碳原子数3~6的亚环烷基。
- [0136] 作为Y所表示的亚环烷基的具体例,可列举亚环丙基、亚环己基等。
- [0137] 作为Y所表示的具有聚环氧烷结构的2价基团中所含的单元结构,优选碳原子数1~10的环氧烷结构,更优选碳原子数1~8的环氧烷结构,进一步优选碳原子数1~4的环氧烷结构。其中,作为聚环氧烷结构,优选聚环氧乙烷结构或聚环氧丙烷结构。环氧烷结构中的亚烷基可以为直链状也可以为支链状。聚环氧烷结构中的单元结构可以是1种,也可以是2种以上。
- [0138] Y所表示的2价有机基团也可为具有聚硅氧烷结构的2价基团。作为Y所表示的具有聚硅氧烷结构的2价基团,可列举具有聚硅氧烷结构中的硅原子与氢原子、碳原子数1~20的烷基或碳原子数6~18的芳基键合的聚硅氧烷结构的2价基团。
- [0139] 作为与聚硅氧烷结构中的硅原子键合的碳原子数1~20的烷基的具体例,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正辛基、2-乙基己基、正十二烷基等。其中,优选甲基。
- [0140] 与聚硅氧烷结构中的硅原子键合的碳原子数6~18的芳基可未经取代也可经取代基取代。作为芳基具有取代基时的取代基的具体例,可列举卤素原子、烷氧基、羟基等。作为碳原子数6~18的芳基的具体例,可列举苯基、萘基、苜基等。其中,优选苯基。
- [0141] 聚硅氧烷结构中的碳原子数1~20的烷基或碳原子数6~18的芳基可为1种,也可为2种以上。
- [0142] 构成Y所表示的具有聚硅氧烷结构的2价基团的硅原子可以经由亚甲基、亚乙基等亚烷基、亚苯基等亚芳基等而与通式(1)中的NH基键合。
- [0143] 式(G)所表示的基团优选为下述式(G')所表示的基团,式(H)所表示的基团优选为下述式(H')、式(H'')或式(H''')所表示的基团,从具有柔软的骨架且接合性优异的观点考虑,更优选为下述式(H')或式(H'')所表示的基团。
- [0144] [化11]



[0146] 式(H''')中,R各自独立地表示烷基、烷氧基、卤代烷基、苯基或卤素原子。R优选为烷基,更优选为甲基。

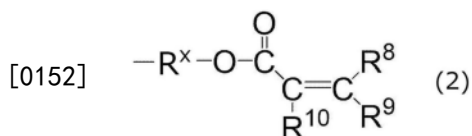
[0147] 通式(1)中的X所表示的4价有机基团与Y所表示的2价有机基团的组合没有特别限定。作为X所表示的4价有机基团与Y所表示的2价有机基团的组合,可列举X为式(E)所表示的基团、Y为式(H)所表示的基团的组合等。

[0148] R^6 及 R^7 各自独立地表示氢原子或1价有机基团,其中至少一个具有聚合性不饱和键。作为1价有机基团,优选为碳原子数1~4的脂肪族烃基或具有不饱和双键的有机基团,更优选为下述通式(2)所表示的基团、乙基、异丁基或叔丁基中的任一种,进一步优选包含碳原子数1或2的脂肪族烃基或下述通式(2)所表示的基团。在这种情况下, R^6 和 R^7 中的至少一个是由通式(2)表示的基团。

[0149] 通过使1价有机基团包含具有不饱和双键的有机基团、优选为下述通式(2)所表示的基团,从而i射线的透射率高,有在400℃以下的低温固化时也能够形成良好固化物的倾向。另外,在1价有机基团包含具有不饱和双键的有机基团、优选为下述通式(2)所表示的基团的情况下,不饱和双键部分的至少一部分因(C)化合物而脱离。

[0150] 作为碳原子数1~4的脂肪族烃基的具体例,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基等,其中,优选为乙基、异丁基及叔丁基。

[0151] [化12]



[0153] 通式(2)中, $R^8 \sim R^{10}$ 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~3的脂肪族烃基, R^x 表示2价连接基团。

[0154] 通式(2)中的 $R^8 \sim R^{10}$ 所表示的脂肪族烃基的碳原子数为1~3,优选为1或2。作为 $R^8 \sim R^{10}$ 所表示的脂肪族烃基的具体例,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基等,优选甲基。

[0155] 作为通式(2)中的 $R^8 \sim R^{10}$ 的组合,优选 R^8 和 R^9 为氢原子、 R^{10} 为氢原子或甲基的组合。

[0156] 通式(2)中的 R^x 为2价连接基团,优选为碳原子数1~10的烃基。作为碳原子数1~

10的羟基,例如可列举直链状或支链状的亚烷基。

[0157] R^x 中的碳原子数优选为1个~10个,更优选为2个~5个,进一步优选为2个或3个。

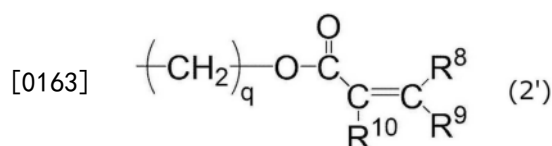
[0158] 通式(1)中,优选 R^6 和 R^7 中的至少一者为所述通式(2)所表示的基团,更优选 R^6 和 R^7 两者为所述通式(2)所表示的基团。

[0159] 在(A)聚酰亚胺前体包含具有上述通式(1)所表示的结构单元的化合物的情况下,相对于该化合物中含有的全部结构单元的 R^6 和 R^7 的合计,作为 R^6 和 R^7 的通式(2)所表示的基团的比例优选为60摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为80摩尔%以上。上限没有特别限定,可以为100摩尔%。

[0160] 需要说明的是,上述比例可以为0摩尔%以上且小于60摩尔%。

[0161] 通式(2)所表示的基团优选为下述通式(2')所表示的基团。

[0162] [化13]



[0164] 通式(2')中, $R^8 \sim R^{10}$ 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~3的脂肪族烷基,q表示1~10的整数。

[0165] 通式(2')中的q为1~10的整数,优选为2~5的整数,更优选为2或3。

[0166] 相对于全部结构单元,具有通式(1)所表示的结构单元的化合物中所含的通式(1)所表示的结构单元的含有率优选为60摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为80摩尔%以上。上述含有率的上限没有特别限定,可以为100摩尔%。

[0167] (A)聚酰亚胺前体可以是使用四羧酸二酐和二胺化合物合成的物质。该情况下,通式(1)中,X相当于源自四羧酸二酐的残基,Y相当于源自二胺化合物的残基。需要说明的是,(A)聚酰亚胺前体也可以使用四羧酸代替四羧酸二酐来合成。

[0168] 作为四羧酸二酐的具体例,可列举均苯四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯醚四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、1,2,5,6-萘四甲酸二酐、2,3,5,6-吡啶四甲酸二酐、1,4,5,8-萘四甲酸二酐、3,4,9,10-花四甲酸二酐、间三联苯-3,3',4,4'-四甲酸二酐、对三联苯-3,3',4,4'-四甲酸二酐、1,1,4,4'-(4,4'-亚异丙基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐、1,3,3,3-六氟-2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双{4'-(2,3-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、2,2-双{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-双{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-双{4'-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐、4,4'-磺酰基双邻苯二甲酸二酐、9,9-双(3,4-二羧基苯基)茱二酐、环戊酮双螺降冰片烷四甲酸二酐、2,2-双{4-(4'-苯氧基)苯基}丙烷四甲酸二酐等。这些之中,优选为3,3',4,4'-联苯醚四甲酸二酐及3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐,从更低温下的接合的观点考虑,更优选为3,3',4,4'-联苯醚四甲酸二酐。

[0169] 四羧酸二酐可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0170] 作为二胺化合物的具体例,可列举2,2'-二甲基联苯-4,4'-二胺、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二氟-4,4'-二氨基联苯、对苯二胺、间苯二胺、对苯二甲胺、间

苯二甲胺、1,5-二氨基萘、联苯胺、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基醚、2,4'-二氨基二苯基醚、2,2'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基砜、3,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基砜、2,4'-二氨基二苯基砜、2,2'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基硫醚、3,4'-二氨基二苯基硫醚、3,3'-二氨基二苯基硫醚、2,4'-二氨基二苯基硫醚、2,2'-二氨基二苯基硫醚、邻联甲苯胺、邻联甲苯胺砜、4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-亚甲基双(2,6-二异丙基苯胺)、2,4-二氨基均三甲苯、1,5-二氨基萘、4,4'-二苯甲酮二胺、双{4-(4'-氨基苯氧基)苯基}砜、2,2-双{4-(4'-氨基苯氧基)苯基}丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、双{4-(3'-氨基苯氧基)苯基}砜、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、9,9-双(4-氨基苯基)芴、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、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-环己烷二胺、1,3-环己烷二胺、二氨基聚硅氧烷等。作为二胺化合物,优选2,2'-二甲基联苯-4,4'-二胺、间苯二胺、4,4'-二氨基二苯基醚及1,3-双(3-氨基苯氧基)苯。其中,从具有柔软的骨架且粘接性优异的观点考虑,更优选4,4'-二氨基二苯基醚、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯及2,2-双{4-(4'-氨基苯氧基)苯基}丙烷。

[0171] 二胺化合物可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0172] 具有通式(1)所表示的结构单元且通式(1)中的 R^6 和 R^7 中的至少一者为1价有机基团的化合物例如可以通过以下的(a)或(b)的方法得到。

[0173] (a)使四羧酸二酐(优选下述通式(8)所表示的四羧酸二酐)与 $R-OH$ 所表示的化合物在有机溶剂中反应而制成二酯衍生物后,使二酯衍生物与 $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物进行缩合反应。

[0174] (b)使四羧酸二酐与 $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物在有机溶剂中反应而获得聚酰胺酸溶液,将 $R-OH$ 所表示的化合物加入至聚酰胺酸溶液中,在有机溶剂中反应而导入酯基。

[0175] 此处, $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物中的 Y 与通式(1)中的 Y 同样,具体例及优选例也相同。另外, $R-OH$ 所表示的化合物中的 R 表示1价有机基团,具体例及优选例与通式(1)中的 R^6 及 R^7 的情况同样。

[0176] 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 $R-OH$ 所表示的化合物可以各自单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0177] 作为上述有机溶剂,可列举 N -甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、二甲氧基咪唑啉酮、3-甲氧基- N,N -二甲基丙酰胺等,其中,优选3-甲氧基- N,N -二甲基丙酰胺。

[0178] 也可使脱水缩合剂与 $R-OH$ 所表示的化合物一同作用于聚酰胺酸溶液而合成聚酰亚胺前体。脱水缩合剂优选包含选自三氟乙酸酐、 N,N' -二环己基碳二亚胺(DCC)及1,3-二异丙基碳二亚胺(DIC)组成的组中的至少1种。

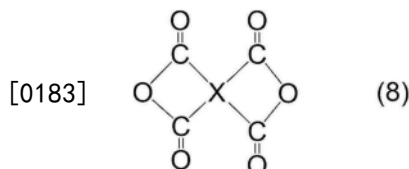
[0179] (A)聚酰亚胺前体中所含的所述化合物可通过如下方式获得:使 $R-OH$ 所表示的化合物作用于下述通式(8)所表示的四羧酸二酐而制成二酯衍生物后,使亚硫酰氯等氯化剂发挥作用而转换成酰氯,接着,使 $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物与酰氯反应。

[0180] (A)聚酰亚胺前体中包含的所述化合物可通过如下方式获得:使 $R-OH$ 表示的化合

物作用于下述通式 (8) 所表示的四羧酸二酐而制成二酯衍生物后,在碳二亚胺化合物的存在下使 $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物与二酯衍生物反应。

[0181] (A) 聚酰亚胺前体中所含的所述化合物可通过如下方式获得:使下述通式 (8) 所表示的四羧酸二酐与 $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物反应而制成聚酰胺酸后,在三氟乙酸酐等脱水缩合剂的存在下将聚酰胺酸进行异酰亚胺化,接着使 $R-OH$ 所表示的化合物发挥作用。或者,也可预先使 $R-OH$ 所表示的化合物作用于四羧酸二酐的一部分,使部分酯化的四羧酸二酐与 $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物反应。

[0182] [化14]



[0184] 通式 (8) 中, X 与通式 (1) 中的 X 同样, 具体例及优选例也相同。

[0185] 作为 (A) 聚酰亚胺前体中所含的所述化合物的合成中所使用的 $R-OH$ 所表示的化合物,可以为在通式 (2) 所表示的基团的 R^x 上键合有羟基的化合物、在通式 (2') 所表示的基团的末端亚甲基上键合有羟基的化合物等。作为 $R-OH$ 所表示的化合物的具体例,可列举甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸2-羟基丁酯、甲基丙烯酸2-羟基丁酯、丙烯酸4-羟基丁酯、甲基丙烯酸4-羟基丁酯等,其中,优选为甲基丙烯酸2-羟基乙酯及丙烯酸2-羟基乙酯。

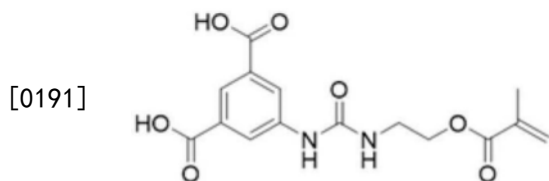
[0186] (A) 聚酰亚胺前体的分子量没有特别限制,例如以重均分子量计优选为10,000~200,000,更优选为10,000~100,000。

[0187] 重均分子量例如可以通过凝胶渗透色谱法进行测定,可以通过使用标准聚苯乙烯标准曲线进行换算而求出。

[0188] 本公开的绝缘膜形成材料可以进一步包含二羧酸,绝缘膜形成材料中所含的(A)聚酰亚胺前体可以具有(A)聚酰亚胺前体中的氨基的一部分与二羧酸中的羧基反应而成的结构。例如,在合成聚酰亚胺前体时,可以使二胺化合物的氨基的一部分与二羧酸的羧基反应。

[0189] 二羧酸可以是具有(甲基)丙烯酸基的二羧酸,例如可以是下式所表示的二羧酸。此时,在合成(A)聚酰亚胺前体时,通过使二胺化合物的氨基的一部分与二羧酸的羧基反应,能够向(A)聚酰亚胺前体中导入源自二羧酸的甲基丙烯酸基。

[0190] [化15]

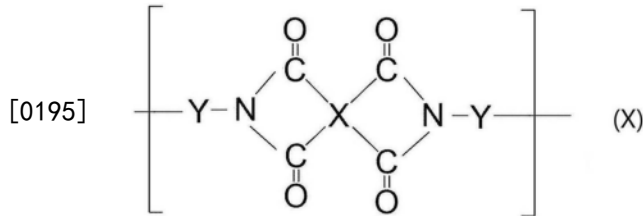


[0192] 本公开的绝缘膜形成材料除了(A)聚酰亚胺前体以外还可以包含聚酰亚胺树脂。通过将聚酰亚胺前体和聚酰亚胺树脂组合,能够抑制因酰亚胺环形成时的脱水环化而生成挥发物,因此有能够抑制孔隙产生的倾向。这里所说的聚酰亚胺树脂是指树脂骨架的全部

或一部分具有酰亚胺骨架的树脂。聚酰亚胺树脂优选能够溶解于使用聚酰亚胺前体的绝缘膜形成材料中的溶剂中。

[0193] 作为聚酰亚胺树脂,只要是具备多个包含酰亚胺键的结构单元的高分子化合物就没有特别限定,例如优选包含具有下述通式(X)所表示的结构单元的化合物。由此,有可得到具备显示高可靠性的绝缘膜的半导体装置的倾向。

[0194] [化16]



[0196] 通式(X)中,X表示4价有机基团,Y表示2价有机基团。通式(X)中的取代基X及Y的优选例与所述通式(1)中的取代基X及Y的优选例同样。

[0197] 在本公开的绝缘膜形成材料包含聚酰亚胺树脂的情况下,聚酰亚胺树脂相对于聚酰亚胺前体及聚酰亚胺树脂的合计的比例可以为15质量%~50质量%,也可以为10质量%~20质量%。

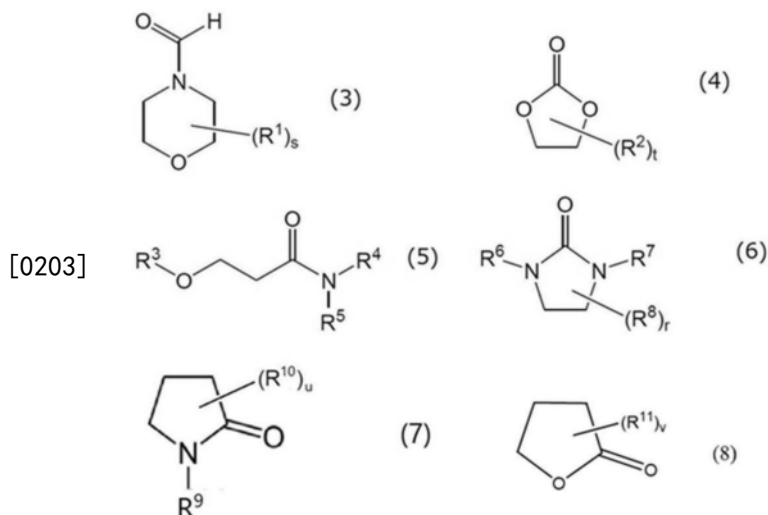
[0198] 本公开的绝缘膜形成材料也可包含除(A)聚酰亚胺前体及聚酰亚胺树脂以外的其他树脂。作为其他树脂,例如从耐热性的观点考虑,可列举酚醛清漆树脂、丙烯酸树脂、聚醚腈树脂、聚醚砜树脂、环氧树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂、聚氯乙烯树脂等。其他树脂可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0199] 本公开的绝缘膜形成材料中,(A)聚酰亚胺前体相对于树脂成分总量的含有率优选为50质量%~100质量%,更优选为70质量%~100质量%,进一步优选为90质量%~100质量%。

[0200] (B) 溶剂

[0201] 本公开的绝缘膜形成材料包含(B)溶剂(以下也称为“(B)成分”)。(B)成分可以单独使用1种,也可以组合2种以上。例如从降低绝缘膜形成材料的生殖毒性和环境负荷的观点考虑,(B)成分优选包含选自由下述式(3)~式(8)所表示的化合物组成的组中的至少一种。

[0202] [化17]



[0204] 式(3)~(8)中, R^1 、 R^2 、 R^8 、 R^{10} 及 R^{11} 各自独立地为碳原子数1~4的烷基, R^3 ~ R^7 及 R^9 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基。 s 为0~8的整数, t 为0~4的整数, r 为0~4的整数, u 及 v 为0~3的整数。

[0205] 式(3)中, s 优选为0。

[0206] 式(4)中,作为 R^2 的碳原子数1~4的烷基,优选为甲基或乙基。 t 优选为0、1或2,更优选为1。

[0207] 式(5)中,作为 R^3 的碳原子数1~4的烷基,优选为甲基、乙基、丙基或丁基。作为 R^4 及 R^5 的碳原子数1~4的烷基,优选为甲基或乙基。

[0208] 式(6)中,作为 R^6 ~ R^8 的碳原子数1~4的烷基,优选为甲基或乙基。 r 优选为0或1,更优选为0。

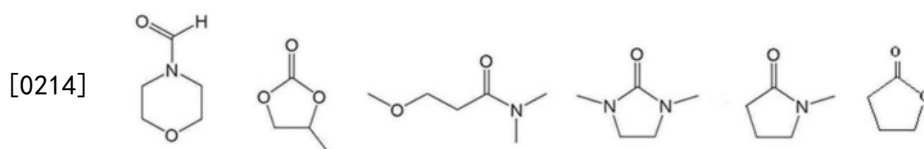
[0209] 式(7)中,作为 R^9 和 R^{10} 的碳原子数1~4的烷基,优选为甲基或乙基。 u 优选为0或1,更优选为0。

[0210] 式(8)中,作为 R^{11} 的碳原子数1~4的烷基,优选为甲基或乙基。 v 优选为0或1,更优选为0。

[0211] (B)成分例如可以为式(4)、(5)、(6)、(7)及(8)所表示的化合物中的至少一种,也可以为式(5)、(7)及(8)所表示的化合物中的至少一种。

[0212] 作为(B)成分的具体例,可列举以下的化合物。

[0213] [化18]



[0215] 作为本公开的绝缘膜形成材料中所含的(B)成分,不限于上述化合物,也可以是其他溶剂。(B)成分可以为酯类的溶剂、醚类的溶剂、酮类的溶剂、烃类的溶剂、芳香族烃类的溶剂、亚砜类的溶剂等。

[0216] 作为酯类的溶剂,可列举乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸异丁酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、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、乙氧基乙酸甲酯和乙氧基乙酸乙酯)、3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等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2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等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、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等。

[0217] 作为醚类的溶剂,可列举二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯等。

[0218] 作为酮类的溶剂,可列举甲乙酮、环己酮、环戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。

[0219] 作为烃类的溶剂,可列举柠檬烯等。

[0220] 作为芳香族烃类的溶剂,可列举甲苯、二甲苯、苯甲醚等。

[0221] 作为亚砷类的溶剂,可列举二甲基亚砷等。

[0222] 作为(B)成分的溶剂,可列举优选为 γ -丁内酯、环戊酮、乳酸乙酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺等。

[0223] 本公开的绝缘膜形成材料中,从降低生殖毒性等毒性的观点考虑,NMP的含有率相对于绝缘膜形成材料的总量可以为1质量%以下,也可以相对于(A)聚酰亚胺前体的总量为3质量%以下。

[0224] 本公开的绝缘膜形成材料中,相对于(A)聚酰亚胺前体100质量份,(B)成分的含量优选为1质量份~10000质量份,更优选为50质量份~10000质量份。

[0225] (B)成分优选包含溶剂(1)以及溶剂(2)中的至少一者,上述溶剂(1)是选自式(3)~式(6)所表示的化合物组成的组中的至少一种,上述溶剂(2)是选自酯类的溶剂、醚类的溶剂、酮类的溶剂、烃类的溶剂、芳香族烃类的溶剂及亚砷类的溶剂组成的组中的至少一种。

[0226] 另外,相对于溶剂(1)及溶剂(2)的合计,溶剂(1)的含有率可为5质量%~100质量%,也可为5质量%~50质量%。

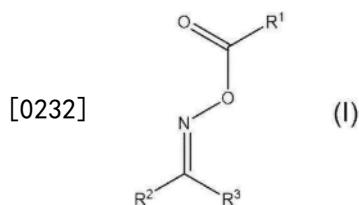
[0227] 相对于(A)聚酰亚胺前体100质量份,溶剂(1)的含量可为10质量份~1000质量份,也可为10质量份~100质量份,还可为10质量份~50质量份。

[0228] ((C)脞系光聚合引发剂)

[0229] 本公开的绝缘膜形成材料包含(C)脞系光聚合引发剂。由此,曝光灵敏度优异,可抑制在接合时产生孔隙。(C)脞系光聚合引发剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0230] 从曝光灵敏度优异、抑制接合时产生孔隙的观点考虑,(C)脞系光聚合引发剂优选包含下述式(I)所表示的化合物。

[0231] [化19]



[0233] 式(I)中, R^1 表示烷基、烷氧基、苯基或苯氧基, R^2 表示烷基, R^3 表示羰基或通过单键连接的1价有机基团。

[0234] 式(I)中, R^1 优选为烷基、烷氧基或苯基,从分辨率及图案轮廓优异的观点考虑,更优选为烷氧基。另一方面,从提高曝光灵敏度的观点考虑, R^1 更优选为烷基或苯基。

[0235] 从维持较高的曝光灵敏度且分辨率及图案轮廓优异的观点考虑,优选并用式(I)中的 R^1 由烷氧基表示的化合物A与式(I)中的 R^1 由烷基或苯基表示的化合物B。

[0236] 化合物A与化合物B的配合比例(化合物A:化合物B)以质量基准计优选为1:1~1:0.01,更优选为1:0.5~1:0.01,进一步优选为1:0.2~1:0.01。

[0237] R^1 所表示的烷氧基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~5,进一步优选为1~3。 R^1 所表示的烷氧基可以为直链状、支链状及环状中的任一种,优选为直链状。

[0238] R^1 所表示的烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~5,进一步优选为1~3。 R^1 所表示的烷基可以为直链状、支链状及环状中的任一种,优选为直链状。

[0239] R^1 所表示的烷基、烷氧基、苯基及苯氧基可具有取代基,也可未经取代,优选未经取代。

[0240] 式(I)中, R^2 优选为烷基,更优选为碳原子数1~10的烷基,进一步优选为碳原子数1~6的烷基。 R^2 所表示的烷基可为直链状、分支状及环状中的任一种,优选为直链状。

[0241] 式(I)中, R^3 表示羰基或通过单键连接的1价有机基团。作为1价有机基团,可列举可以具有取代基的苯基。作为苯基所具有的取代基,可列举苯氧基、苯硫基、苯基、氨基、烷基等,这些基团可以进一步具有取代基。苯基所具有的取代基彼此可以键合而形成环。作为所形成的环,可列举咪唑环等。所形成的环可以进一步具有取代基。作为所形成的环所具有的取代基,可列举烷基、苯基、酰基等,这些基团可以进一步具有取代基。

[0242] 作为(C)脞系光聚合引发剂的具体例,可列举1-苯基-1,2-丁二酮-2-(0-甲氧基羰基)脞、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-甲氧基羰基)脞、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基羰基)脞、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-苯甲酰基)脞、1,3-二苯基丙三酮-2-(0-乙氧基羰基)脞、1-苯基-3-乙氧基丙三酮-2-(0-苯甲酰基)脞、1-[4-(苯硫基)苯基]辛烷-1,2-二酮=2-(0-苯甲酰脞)、0-乙酰基-1-[6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基-9H-咪唑-3-基]乙酮脞、1-[4-(4-羟基乙氧基-苯硫基)苯基]-1,2-丙二酮-2-(0-乙酰脞)等。

[0243] 本公开的绝缘膜形成材料可以在包含(C)脞系光聚合引发剂的同时还包含其他光聚合引发剂。作为其他的光聚合引发剂,可列举苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、3'-甲基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、4'-(甲硫基)- α -吗啉代- α -甲基苯丙酮、1-羟基环己基苯基酮等苯乙酮衍生物;噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、二乙基噻吨酮等噻吨酮衍生物;苯偶酰、苯偶酰二甲基缩酮、苯偶酰- β -甲氧基乙基缩醛等苯偶酰衍生物;苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻苯醚、甲基苯偶姻、乙基苯偶姻、丙基苯偶姻等苯偶姻衍生物;N-苯基甘氨酸等N-芳基甘氨酸类;过氧化苯甲酰等过

氧化物类;2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(邻氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(邻或对甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等芳香族双咪唑类;2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等酰基氧化膦衍生物;Irgacure OXE03 (BASF公司制)、Irgacure OXE04 (BASF公司制)等。其他光聚合引发剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0244] (C) 脞系光聚合引发剂相对于光聚合引发剂的总量的含有率优选为60质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,特别优选为95质量%以上。

[0245] 相对于(A)聚酰亚胺前体100质量份,光聚合引发剂的总量优选为0.1质量份~20质量份,更优选为1质量份~20质量份,进一步优选为5质量份~20质量份。

[0246] 本公开的绝缘膜形成材料包含(A)聚酰亚胺前体、(B)溶剂及(C)脞系光聚合引发剂,根据需要包含(D)敏化剂、(E)聚合性单体、(F)热聚合引发剂、(G)阻聚剂、抗氧化剂、偶联剂、表面活性剂、流平剂、防锈剂、含氮化合物等,也可以在不损害本公开效果的范围内包含其他成分及不可避免杂质。本公开的绝缘膜形成材料优选进一步包含(D)成分和(E)成分。

[0247] 以下,也将(D)敏化剂称为(D)成分,将(E)聚合性单体称为(E)成分,将(F)热聚合引发剂称为(F)成分,将(G)阻聚剂称为(G)成分。

[0248] 本公开的绝缘膜形成材料的例如80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、98质量%以上或100质量%可以包含如下成分:(A)聚酰亚胺前体~(C)成分、(A)聚酰亚胺前体~(D)成分、(A)聚酰亚胺前体~(E)成分、(A)聚酰亚胺前体~(F)成分、(A)聚酰亚胺前体~(G)成分、(A)聚酰亚胺前体~(G)成分以及选自由抗氧化剂、偶联剂、表面活性剂、流平剂、防锈剂及含氮化合物组成的组中的至少任一种。

[0249] 以下,对各成分的优选方式进行说明。

[0250] (D)敏化剂

[0251] 本公开的绝缘膜形成材料优选包含(D)敏化剂。作为(D)敏化剂,可列举二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮(米蚩酮)、N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基氨基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基酮、二苄基酮、苄酮等二苯甲酮衍生物等。(D)敏化剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0252] 在本公开的绝缘膜形成材料包含(D)敏化剂的情况下,(D)敏化剂的含量没有特别限定,相对于(A)聚酰亚胺前体100质量份,优选为0.01质量份~3质量份,更优选为0.1质量份~1质量份。

[0253] (E)聚合性单体

[0254] 本公开的绝缘膜形成材料优选包含(E)聚合性单体。(E)成分优选具有至少一个包含聚合性不饱和双键的基团,从能够通过光聚合引发剂并用而适宜地聚合的观点考虑,更优选具有至少1个(甲基)丙烯酸基。从提高交联密度和提高曝光灵敏度的观点考虑,优选具有2个~6个包含聚合性不饱和双键的基团,更优选具有2个~4个。

[0255] 聚合性单体可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0256] 作为具有(甲基)丙烯酸基的聚合性单体,没有特别限定,例如可以列举二乙二醇

二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化异氰脲酸三丙烯酸酯、乙氧基化异氰脲酸三甲基丙烯酸酯、丙烯酰氧基乙基异氰脲酸酯、甲基丙烯酰氧基乙基异氰脲酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、1,3-双((甲基)丙烯酰氧基)-2-羟基丙烷、环氧乙烷(E0)改性双酚A二丙烯酸酯及环氧乙烷(E0)改性双酚A二甲基丙烯酸酯。

[0257] 作为具有(甲基)丙烯酸基的聚合性单体以外的聚合性单体,没有特别限定,例如可列举苯乙烯、二乙烯基苯、4-乙烯基甲苯、4-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮、亚甲基双丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺及N-羟甲基丙烯酰胺。

[0258] (E)成分并不限定于具有包含聚合性不饱和双键的基团的化合物,也可为具有不饱和双键基以外的聚合性基团(例如环氧乙烷环)的化合物。

[0259] 在本公开的绝缘膜形成材料包含(E)成分的情况下,(E)成分的含量没有特别限定,相对于(A)聚酰亚胺前体100质量份,优选为1质量份~100质量份,更优选为1质量份~75质量份,进一步优选为1质量份~50质量份。

[0260] ((F)热聚合引发剂)

[0261] 从提高固化物的物性的观点考虑,本公开的绝缘膜形成材料可以包含(F)热聚合引发剂。

[0262] 作为(F)成分的具体例,可列举过氧化甲乙酮等过氧化酮、1,1-二(叔己基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔己基过氧化)环己烷、1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷等过氧化缩酮、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、枯烯过氧化氢、过氧化氢对孟烷、二异丙基苯过氧化氢等过氧化氢、过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物等二烷基过氧化物、过氧化二月桂酰、过氧化二苯甲酰等二酰基过氧化物、二(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、二(2-乙基己基)过氧化二碳酸酯等过氧化二碳酸酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化异丙基单碳酸叔己酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯等过氧化酯、双(1-苯基-1-甲基乙基)过氧化物等。热聚合引发剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0263] 在本公开的绝缘膜形成材料包含(F)成分的情况下,相对于聚酰亚胺前体100质量份,(F)成分的含量可以为0.1质量份~20质量份,也可以为1质量份~15质量份,还可以为1质量份~10质量份。

[0264] ((G)阻聚剂)

[0265] 从确保良好的保存稳定性的观点考虑,本公开的绝缘膜形成材料可以包含(G)成分。作为阻聚剂,可列举自由基阻聚剂、自由基聚合抑制剂等。

[0266] 作为(G)成分的具体例,可列举对甲氧基苯酚、二苯基对苯醌、苯醌、氢醌、邻苯三酚、吩噻嗪、间苯二酚、邻二硝基苯、对二硝基苯、间二硝基苯、菲醌、N-苯基-2-萘胺、铜铁灵、2,5-甲苯醌、单宁酸、对苄基氨基苯酚、亚硝酸胺类、受阻酚系化合物等。阻聚剂可以单独

使用1种,也可以组合2种以上。通过组合2种以上的阻聚剂,由于反应性不同,因此有容易调整感光特性的倾向。受阻酚系化合物可以具有阻聚剂的功能和后述的抗氧化剂的功能这两者,也可以具有任一功能。

[0267] 作为受阻酚系化合物,没有特别限定,例如可列举2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,5-二叔丁基-氢醌、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、异辛基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-硫代-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,2-硫代-二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-异氰脲酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、1,3,5-三(3-羟基-2,6-二甲基-4-异丙基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-仲丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三[4-(1-乙基丙基)-3-羟基-2,6-二甲基苄基]-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三[4-三乙基甲基-3-羟基-2,6-二甲基苄基]-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(3-羟基-2,6-二甲基-4-苯基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,5,6-三甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-5-乙基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-6-乙基-3-羟基-2-甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-6-乙基-3-羟基-2,5-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-5,6-二乙基-3-羟基-2-甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2-甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,5-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-5-乙基-3-羟基-2-甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]、及1,4,4-三甲基-2,3-二氮杂双环[3.2.2]壬-2-烯-2,3-二氧化物。

[0268] 在本公开的绝缘膜形成材料包含(G)成分的情况下,从绝缘膜形成材料的保存稳定性及所得到的固化物的耐热性的观点考虑,相对于(A)聚酰亚胺前体100质量份,(G)成分的含量优选为0.01质量份~30质量份,更优选为0.01质量份~10质量份,进一步优选为0.05质量份~5质量份。

[0269] (抗氧化剂)

[0270] 从通过捕捉在高温保存、回流处理等中产生的氧自由基和过氧化物自由基能够抑制粘接性降低的观点考虑,本公开的绝缘膜形成材料可以包含抗氧化剂。通过本公开的绝缘膜形成材料包含抗氧化剂,能够抑制绝缘可靠性试验时的电极氧化。

[0271] 作为抗氧化剂的具体例,可列举作为所述受阻酚系化合物而例示的化合物、N,N'-双[2-[2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)乙基羰基氧基]乙基]草酰胺、N,N'-双-3-(3,5-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酰基六亚甲基二胺、1,3,5-三(3-羟基-4-叔丁基-2,6-二甲基苄基)-

1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸等。

[0272] 抗氧化剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0273] 在本公开的绝缘膜形成材料包含抗氧化剂的情况下,相对于(A)聚酰亚胺前体100质量份,抗氧化剂的含量优选为0.1质量份~20质量份,更优选为0.1质量份~10质量份,进一步优选为0.1质量份~5质量份。

[0274] (偶联剂)

[0275] 本公开的绝缘膜形成材料可以包含偶联剂。偶联剂在加热处理中与(A)聚酰亚胺前体反应而交联,或者偶联剂自身聚合。由此,具有能够进一步提高所得到的固化物与基板的粘接性的倾向。

[0276] 偶联剂的具体例没有特别限定。作为偶联剂,可列举3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、二甲氧基甲基-3-哌啶基丙基硅烷、二乙氧基-3-环氧丙氧基丙基甲基硅烷、N-(3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)琥珀酰亚胺、N-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)邻苯二甲酰胺酸、二苯甲酮-3,3'-双(N-(3-三乙氧基甲硅烷基)丙基酰胺)-4,4'-二甲酸、苯-1,4-双(N-(3-三乙氧基甲硅烷基)丙基酰胺)-2,5-二甲酸、3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、N,N'-双(2-羟基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷等硅烷偶联剂;三(乙基乙酰乙酸)铝、三(乙酰丙酮)铝、乙酰乙酸乙酯二异丙酸铝等铝系粘接助剂等。

[0277] 偶联剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0278] 在本公开的绝缘膜形成材料包含偶联剂的情况下,相对于(A)聚酰亚胺前体100质量份,偶联剂的含量优选为0.1质量份~20质量份,更优选为0.3质量份~10质量份,进一步优选为1质量份~10质量份。

[0279] (表面活性剂和流平剂)

[0280] 本公开的绝缘膜形成材料可以包含表面活性剂及流平剂中的至少一种。通过绝缘膜形成材料包含表面活性剂及流平剂中的至少一种,能够提高涂布性(例如抑制条纹(膜厚不均)、粘接性改善、绝缘膜形成材料中的化合物的相溶性等)。

[0281] 作为表面活性剂或流平剂,可列举聚氧乙烯脲基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯酚醚等。

[0282] 表面活性剂及流平剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0283] 在本公开的绝缘膜形成材料包含表面活性剂及流平剂中的至少一种的情况下,相对于(A)聚酰亚胺前体100质量份,表面活性剂及流平剂的合计含量优选为0.01质量份~10质量份,更优选为0.05质量份~5质量份,进一步优选为0.05质量份~3质量份。

[0284] (防锈剂)

[0285] 从抑制铜、铜合金等金属腐蚀的观点以及抑制该金属变色的观点考虑,本公开的绝缘膜形成材料可以包含防锈剂。作为防锈剂,可列举唑化合物、嘌呤衍生物等。

[0286] 作为唑化合物的具体例,可列举1H-三唑、5-甲基-1H-三唑、5-乙基-1H-三唑、4,5-二甲基-1H-三唑、5-苯基-1H-三唑、4-叔丁基-5-苯基-1H-三唑、5-羟基苯基-1H-三唑、苯基

三唑、对乙氧基苯基三唑、5-苯基-1-(2-二甲基氨基乙基)三唑、5-苄基-1H-三唑、羟基苯基三唑、1,5-二甲基三唑、4,5-二乙基-1H-三唑、1H-苯并三唑、2-(5-甲基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-[2-羟基-3,5-双(α,α -二甲基苄基)苯基]-苯并三唑、2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基)-苯并三唑、2-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、羟基苯基苯并三唑、甲苯基三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、4-甲基-1H-苯并三唑、4-羧基-1H-苯并三唑、5-羧基-1H-苯并三唑、1H-四唑、5-甲基-1H-四唑、5-苯基-1H-四唑、5-氨基-1H-四唑、1-甲基-1H-四唑等。

[0287] 作为嘌呤衍生物的具体例,可列举嘌呤、腺嘌呤、鸟嘌呤、次黄嘌呤、黄嘌呤、可可碱、咖啡因、尿酸、异鸟嘌呤、2,6-二氨基嘌呤、9-甲基腺嘌呤、2-羟基腺嘌呤、2-甲基腺嘌呤、1-甲基腺嘌呤、N-甲基腺嘌呤、N,N-二甲基腺嘌呤、2-氟腺嘌呤、9-(2-羟乙基)腺嘌呤、鸟嘌呤脒、N-(2-羟乙基)腺嘌呤、8-氨基腺嘌呤、6-氨基-8-苯基-9H-嘌呤、1-乙基腺嘌呤、6-乙基氨基嘌呤、1-苄基腺嘌呤、N-甲基鸟嘌呤、7-(2-羟乙基)鸟嘌呤、N-(3-氯苯基)鸟嘌呤、N-(3-乙基苯基)鸟嘌呤、2-氮杂腺嘌呤、5-氮杂腺嘌呤、8-氮杂腺嘌呤、8-氮杂鸟嘌呤、8-氮杂嘌呤、8-氮杂黄嘌呤及8-氮杂次黄嘌呤等、它们的衍生物等。

[0288] 防锈剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

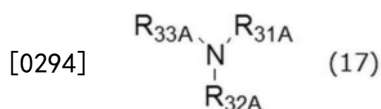
[0289] 在本公开的绝缘膜形成材料包含防锈剂的情况下,防锈剂的含量相对于(A)聚酰亚胺前体100质量份优选为0.01质量份~10质量份,更优选为0.1质量份~5质量份,进一步优选为0.5质量份~3质量份。特别是,通过使防锈剂的含量为0.1质量份以上,从而在铜或铜合金的表面上赋予本公开的绝缘膜形成材料的情况下,铜或铜合金的表面变色得到抑制。

[0290] 从促进(A)成分的酰亚胺化反应而得到具有高可靠性的固化物的观点考虑,本公开的树脂组合物可以包含含氮化合物。

[0291] 作为含氮化合物的具体例,可列举2-(甲基苯基氨基)乙醇、2-(乙基苯胺基)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-苯基吗啉、2,2'-(4-甲基苯基亚氨基)二乙醇、4-氨基苯甲酰胺、2-氨基苯甲酰胺、烟酰胺、4-氨基-N-甲基苯甲酰胺、4-氨基乙酰苯胺、4-氨基苯乙酮等,其中,优选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-苯基吗啉、2,2'-(4-甲基苯基亚氨基)二乙醇等。含氮化合物可以单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0292] 含氮化合物优选包含下述式(17)所表示的化合物。

[0293] [化20]



[0295] 式(17)中, $R_{31A} \sim R_{33A}$ 各自独立地为氢原子、1价脂肪族烃基、具有羟基的1价脂肪族烃基、或1价芳香族基, $R_{31A} \sim R_{33A}$ 的至少一个(优选为一个)为1价芳香族基。 $R_{31A} \sim R_{33A}$ 也可由邻接的基团彼此形成环结构。作为所形成的环结构,可列举可具有甲基、苯基等取代基的5元环、6元环等。1价脂肪族烃基的氢原子可以被羟基以外的官能团取代。

[0296] 式(17)中,优选 $R_{31A} \sim R_{33A}$ 的至少一个(优选为一个)为1价脂肪族烃基、具有羟基的1价脂肪族烃基、或1价芳香族基。

[0297] 式(17)中,关于 $R_{31A} \sim R_{33A}$ 的1价脂肪族烃基,优选碳原子数为1~10,更优选碳原子数为1~6。1价脂肪族烃基优选甲基、乙基等。

[0298] 式(17)中, $R_{31A} \sim R_{33A}$ 的具有羟基的1价脂肪族烃基优选为在 $R_{31A} \sim R_{33A}$ 的1价脂肪族烃基上键合有1个以上羟基的基团,更优选为键合有1个~3个羟基的基团。作为具有羟基的1价脂肪族烃基的具体例,可列举羟甲基、羟乙基等,其中,优选羟乙基。

[0299] 作为式(17)的 $R_{31A} \sim R_{33A}$ 的1价芳香族基,可列举1价芳香族烃基、1价芳香族杂环式基等,优选1价芳香族烃基。关于1价芳香族烃基,优选碳原子数为6~12,更优选碳原子数为6~10。

[0300] 作为1价芳香族烃基,可列举苯基、萘基等。

[0301] 式(17)的 $R_{31A} \sim R_{33A}$ 的1价芳香族基可具有取代基。作为取代基,可列举与式(17)的 $R_{31A} \sim R_{33A}$ 的1价脂肪族烃基及上述式(17)的 $R_{31A} \sim R_{33A}$ 的具有羟基的1价脂肪族烃基同样的基团。

[0302] 在本公开的树脂组合物包含含氮化合物的情况下,含氮化合物的含量相对于(A)成分100质量份优选为0.1质量份~20质量份,从保存稳定性的观点考虑,更优选为0.3质量份~15质量份,进一步优选为0.5质量份~10质量份。

[0303] (绝缘膜形成材料的特性)

[0304] 从在低温下接合的观点考虑,本公开的绝缘膜形成材料在制成固化物时的玻璃化转变温度优选为 $50^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$,更优选为 $50^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 。制成固化物时的玻璃化转变温度可以为 200°C 以下。

[0305] 固化物的玻璃化转变温度如下测定。首先,将绝缘膜形成材料在氮气氛下以可进行固化反应的预定固化温度(例如 $150^{\circ}\text{C} \sim 375^{\circ}\text{C}$)加热2小时,得到固化物。将得到的固化物切断,制作 $5\text{mm} \times 50\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的长方体,利用动态粘弹性测定装置(例如TA Instruments制造,RSA-G2),使用拉伸夹具,在频率:1Hz、升温速度: $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的条件下,在 $50^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内测定动态粘弹性。玻璃化转变温度(Tg)设为由通过上述方法得到的储能模量与损耗模量之比求出的 $\tan\delta$ 中峰顶部分的温度。

[0306] 本公开的绝缘膜形成材料可以是负型感光性绝缘膜形成材料或正型感光性绝缘膜形成材料。另外,负型感光性绝缘膜形成材料或正型感光性绝缘膜形成材料也可以用于如下操作中的至少一者:在设置于后述的第一基板主体的一个面上的第一有机绝缘膜中设置多个用于配置多个端子电极的贯通孔;以及在设置于第二基板主体的一个面上的第二有机绝缘膜中设置多个用于配置多个端子电极的贯通孔。

[0307] 本公开的绝缘膜形成材料在制成固化物时的热膨胀率优选为150ppm/K以下,更优选为100ppm/K以下,进一步优选为70ppm/K以下。由此,作为固化物的绝缘膜的热膨胀率与电极的热膨胀率成为同等或接近的值,因此即使在使用半导体装置时产生了发热等的情况下,也能够抑制由绝缘层与电极的热膨胀率的差异导致的半导体装置的破损。热膨胀率是以单位温度表示由温度上升引起的固化物长度膨胀的比例的值。热膨胀率可以通过使用热机械分析装置等测定 $100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 下的固化物长度的变化量来算出。

[0308] 从抑制在接合等时产生孔隙的观点考虑,本公开的绝缘膜形成材料在制成固化物时的5%热失重温度优选为 200°C 以上,更优选为 250°C 以上。

[0309] 5%热失重温度如下算出:将10mg聚酰亚胺树脂膜作为测定试样,使用差热热重同

时测定装置,测定从25℃至800℃以每分钟10℃升温时测定试样的重量减少5%的温度,由此算出。

[0310] <半导体装置>

[0311] 本公开的半导体装置具备第一半导体基板和半导体芯片,所述第一半导体基板具有第一基板主体和设置于所述第一基板主体的一个面的所述第一有机绝缘膜及第一电极,所述半导体芯片具有半导体芯片基板主体和设置于所述半导体芯片基板主体的一个面的所述第二有机绝缘膜及第二电极,所述第一有机绝缘膜与所述第二有机绝缘膜接合,所述第一电极与所述第二电极接合,所述第一有机绝缘膜及所述第二有机绝缘膜中的至少一者为本公开的绝缘膜形成材料的固化物。

[0312] 本公开的半导体装置中,第一有机绝缘膜和有机绝缘膜部分中的至少一者为本公开的绝缘膜形成材料的固化物,因此绝缘膜的接合界面处的孔隙少。

[0313] <半导体装置的制造方法>

[0314] 在本公开的半导体装置的制造方法中,使用本公开的绝缘膜形成材料来制造半导体装置。具体而言,在本公开的半导体装置的制造方法中,准备具有第一基板主体和设置于所述第一基板主体的一个面上的第一电极和第一有机绝缘膜的第一半导体基板,准备具有半导体芯片基板主体和设置于所述半导体芯片基板主体的一个面上的第二有机绝缘膜和第二电极的半导体芯片,进行所述第一电极与所述第二电极的接合以及所述第一有机绝缘膜与所述第二有机绝缘膜的贴合,在第一有机绝缘膜和第二有机绝缘膜中至少一者的有机绝缘膜的制作中使用本公开的绝缘膜形成材料。

[0315] 以下,参照附图对本公开的半导体装置的一个实施方式以及本公开的半导体装置的制造方法的一个实施方式进行详细说明。在以下的说明中,对相同或相当的部分标注相同的附图标记,省略重复的说明。另外,只要没有特别说明,上下左右等位置关系是基于附图所示的位置关系。而且,附图的尺寸比率不限于图示的比率。

[0316] (半导体装置的一例)

[0317] 图1是示意性地示出本公开的半导体装置的一例的剖视图。如图1所示,半导体装置1例如是半导体封装的一例,具备第一半导体芯片10(第一半导体基板)、第二半导体芯片20(半导体芯片)、柱部30、再布线层40、基板50以及电路基板60。

[0318] 第一半导体芯片10是LSI(大规模集成电路)芯片或CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor,互补金属氧化物半导体)传感器等半导体芯片,为第二半导体芯片20被安装在下方的三维安装结构。第二半导体芯片20是LSI、存储器等半导体芯片,是俯视时的面积比第一半导体芯片10小的芯片部件。第二半导体芯片20以Chip-to-Chip(C2C)方式接合于第一半导体芯片10的背面。第一半导体芯片10和第二半导体芯片20是通过后面详细描述混合键合而将各自的端子电极与其周围的绝缘膜彼此牢固地微细接合。

[0319] 柱部30是由铜(Cu)等金属形成的多个柱31被树脂32密封的连接部。多个柱31是从柱部30的上表面朝向下表面延伸的导电性构件。多个柱31例如可以具有直径3 μm 以上且20 μm 以下(在一例中为直径5 μm)的圆柱形状,也可以以各柱31的中心间距离成为15 μm 以下的方式配置。多个柱31将第一半导体芯片10的下侧的端子电极与再布线层40的上侧的端子电极进行倒装芯片连接。通过使用柱部30,在半导体装置1中,能够不使用被称为TMV(Through mold via,穿塑孔)的对模具进行开孔并焊接的技术而形成连接电极。柱部30例如具有与第

二半导体芯片20相同程度的厚度,沿水平方向配置在第二半导体芯片20的侧面。需要说明的是,也可以代替柱部30而配置多个焊球,也可以通过焊球将第一半导体芯片10的下侧的端子电极与再布线层40的上侧的端子电极电连接。

[0320] 再布线层40是具有作为封装基板功能的端子间距变换功能的布线层,是在第二半导体芯片20的下侧的绝缘膜上以及柱部30的下表面上用聚酰亚胺和铜布线等形成有再布线图案的层。再布线层40以将第一半导体芯片10、第二半导体芯片20等上下翻转的状态形成(参照图4的(d))。

[0321] 再布线层40将第二半导体芯片20的下表面的端子电极和隔着柱部30的第一半导体芯片10的端子电极与基板50的端子电极电连接。基板50的端子间距比柱31的端子间距和第二半导体芯片20的端子间距宽。需要说明的是,也可以在基板50上安装各种电子部件51。另外,在再布线层40与基板50的端子间距存在较大差距的情况下,也可以在再布线层40与基板50之间使用无机中介层等来实现再布线层40与基板50的电连接。

[0322] 电路基板60是在其上搭载第一半导体芯片10和第二半导体芯片20,且在内部具有与连接于第一半导体芯片10、第二半导体芯片20和电子部件51等的基板50电连接的多个贯通电极的基板。在电路基板60中,通过多个贯通电极,第一半导体芯片10和第二半导体芯片20的各端子电极与设置在电路基板60背面的端子电极61电连接。

[0323] (半导体装置的制造方法的一例)

[0324] 接下来,参照图2~图4对半导体装置1的制造方法的一例进行说明。图2是依次示出用于制造图1所示半导体装置的方法的图。图3是更详细地示出图2所示的半导体装置制造方法中的接合方法(混合键合)的图。图4是用于制造图1所示半导体装置的方法,是依次示出图2所示的工序之后的工序的图。

[0325] 半导体装置1例如可以经过以下的工序(a)~工序(n)来制造。

[0326] (a) 准备与第一半导体芯片10对应的第一半导体基板100的工序。

[0327] (b) 准备与第二半导体芯片20对应的第二半导体基板200的工序。

[0328] (c) 研磨第一半导体基板100的工序。

[0329] (d) 研磨第二半导体基板200的工序。

[0330] (e) 将第二半导体基板200单片化,获得多个半导体芯片205的工序。

[0331] (f) 进行多个半导体芯片205各自的端子电极203相对于第一半导体基板100的端子电极103的对位的工序。

[0332] (g) 将第一半导体基板100的绝缘膜102与多个半导体芯片205的各绝缘膜部分202b相互贴合的工序(参照图3的(b))。

[0333] (h) 将第一半导体基板100的端子电极103与多个半导体芯片205各自的端子电极203接合的工序(参照图3的(c))。

[0334] (i) 在第一半导体基板100的连接面上且多个半导体芯片205之间形成柱300(与柱31对应)的工序。

[0335] (j) 以覆盖半导体芯片205和柱300的方式,在第一半导体基板100的连接面上模制树脂301而获得半成品M1的工序。

[0336] (k) 对工序(j)中经模制的半成品M1的树脂301侧进行磨削而薄化,获得半成品M2的工序。

[0337] (1)在工序(k)中经薄化的半成品M2上形成与再布线层40对应的布线层400的工序。

[0338] (m)将工序(1)中形成有布线层400的半成品M3以成为各半导体装置1的方式沿着切断线A切断的工序。

[0339] (n)将工序(m)中经单个化的半导体装置1a翻转而设置在基板50和电路基板60上的工序(参照图1)。

[0340] 本公开的绝缘膜形成材料可以是用于通过包括至少一个与工序(f)和工序(i)~工序(n)对应的工序的半导体装置的制造方法来制作第一有机绝缘膜和第二有机绝缘膜中的至少一者的绝缘膜的绝缘膜形成材料。

[0341] [工序(a)及工序(b)]

[0342] 工序(a)是准备第一半导体基板100的工序,该第一半导体基板100是与多个第一半导体芯片10对应,形成有由半导体元件及将它们连接的布线等构成的集成电路的硅基板。在工序(a)中,如图2的(a)所示,在由硅等构成的第一基板主体101的一个面101a上,以预定的间隔设置由铜、铝等构成的多个端子电极103(第一电极),并且在其间隔部分设置作为本公开的绝缘膜形成材料的固化物的绝缘膜102(第一绝缘膜)。可以在将绝缘膜102设置于第一基板主体101的一个面101a上之后设置多个端子电极103,也可以在将多个端子电极103设置于第一基板主体101的一个面101a之后设置绝缘膜102。需要说明的是,为了在后述的工序中形成柱300,在多个端子电极103之间设置有预定的间隔,在它们之间形成有与柱300连接的其他端子电极(未图示)。

[0343] 工序(b)是准备第二半导体基板200的工序,该第二半导体基板200是与多个第二半导体芯片20对应,形成有具备半导体元件及将它们连接的布线的集成电路的硅基板。在工序(b)中,如图2的(a)所示,在由硅等构成的第二基板主体201的一个面201a上连续地设置由铜、铝等构成的多个端子电极203(多个第二电极),并且设置作为本公开的绝缘膜形成材料的固化物的绝缘膜202(第二绝缘膜、有机绝缘区域)。可以在将绝缘膜202设置于第二基板主体201的一个面201a上之后设置多个端子电极203,也可以在将多个端子电极203设置于第二基板主体201的一个面201a之后设置绝缘膜202。

[0344] 工序(a)和工序(b)中使用的绝缘膜102和202可以均为本公开的绝缘膜形成材料的固化物,也可以绝缘膜102和202中的一者为本公开的绝缘膜形成材料的固化物而另一者为其他固化物。作为用于形成其他固化物的绝缘膜形成材料,可列举不包含(A)聚酰亚胺前体而包含(A)聚酰亚胺前体以外的其他树脂的材料、不包含(C)肟系光聚合引发剂的材料。作为其他树脂,可列举包含不具有聚合性不饱和键部位的聚酰亚胺前体、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、苯并环丁烯(BCB)、聚苯并噁唑(PBO)、PBO前体等的绝缘膜形成材料。绝缘膜102和202在25℃时的拉伸弹性模量优选为7.0GPa以下,更优选为5.0GPa以下,进一步优选为3.0GPa以下,特别优选为2.0GPa以下,更进一步优选为1.5GPa以下。

[0345] 绝缘膜102及202的热膨胀率优选为150ppm/K以下,更优选为100ppm/K以下,进一步优选为90ppm/K以下。

[0346] 绝缘膜102及202的厚度优选为0.1 μm ~50 μm ,更优选为1 μm ~15 μm 。由此,能够在确保绝缘膜的膜厚均匀性的同时,在后续的研磨工序中缩短处理时间。

[0347] 从工序(c)和工序(d)中的作业变得容易进行、能够简化这些工序的观点考虑,优

选满足绝缘膜102的研磨速率为端子电极103的研磨速率的0.1倍~5倍、以及绝缘膜202的研磨速率为端子电极203的研磨速率的0.1倍~5倍中的至少一者(优选满足两者)。作为一例,在端子电极103或203由铜构成且铜的研磨速率为50nm/min的情况下,绝缘膜102或202的研磨速率优选为200nm/min以下(铜的研磨速率的4倍以下),更优选为100nm/min以下(铜的研磨速率的2倍以下),进一步优选为50nm/min以下(铜的研磨速率的同等以下)。

[0348] 接着,对绝缘膜的制作方法进行说明。绝缘膜通过将绝缘膜形成材料固化而得到。作为上述绝缘膜的制作方法,例如可列举:(α)包括将绝缘膜形成材料涂布在基板上并干燥而形成树脂膜的工序和对树脂膜进行加热处理的工序的方法;(β)包括在实施了脱模处理的膜上使用绝缘膜形成材料以一定膜厚成膜后通过层压方式将树脂膜转印于基板的工序和在转印后对形成在基板上的树脂膜进行加热处理的工序的方法。从平坦性的观点考虑,优选上述方法(α)。

[0349] 作为绝缘膜形成材料的涂布方法,例如可列举旋涂法、喷墨法及狭缝涂布法。

[0350] 在旋涂法中,例如可以在旋转速度为300rpm(转每分钟)~3,500rpm、优选为500rpm~1,500rpm、加速度为500rpm/秒~15,000rpm/秒、旋转时间为30秒~300秒的条件下,旋涂所述绝缘膜形成材料。

[0351] 也可以在将绝缘膜形成材料涂布于支撑体、膜等之后包含干燥工序。可以使用热板、烘箱等进行干燥。干燥温度优选为75℃~130℃,从提高绝缘膜的平坦性的观点考虑,更优选为90℃~120℃。干燥时间优选为30秒~5分钟。

[0352] 干燥可以进行2次以上。由此,能够将上述绝缘膜形成材料形成为膜状而得到树脂膜。

[0353] 在狭缝涂布法中,例如可以在药液排出速度10 μ L/秒~400 μ L/秒、药液排出部高度0.1 μ m~1.0 μ m、工作台速度(或药液排出部速度)1.0mm/秒~50.0mm/秒、工作台加速度10mm/秒~1000mm/秒、减压干燥时的到达真空度10Pa~100Pa、减压干燥时间30秒~600秒、干燥温度60℃~150℃及干燥时间30~300秒的条件下,对所述绝缘膜形成材料进行狭缝涂布。

[0354] 也可以对所形成的树脂膜进行加热处理。加热温度优选为150℃~450℃,更优选为150℃~350℃。通过使加热温度在上述范围内,能够抑制对基板、器件等的损伤而实现工艺的节能化,并且能够适当地制作绝缘膜。

[0355] 加热时间优选为5小时以下,更优选为30分钟~3小时。通过使加热处理的时间在上述范围内,能够使交联反应或脱水闭环反应充分进行。

[0356] 加热处理的气氛可以为大气中,也可以为氮气等非活性气氛中,从能够防止树脂膜氧化的观点考虑,优选为氮气气氛下。

[0357] 作为用于加热处理的装置,可列举石英管式炉、热板、快速热退火、立式扩散炉、红外线固化炉、电子束固化炉、微波固化炉等。

[0358] 在使用作为负型感光性绝缘膜形成材料或正型感光性绝缘膜形成材料的本公开的绝缘膜形成材料的情况下,在将绝缘膜202设置于第二基板主体201的一个面201a上之后设置多个端子电极203时,例如可以使用包括下述工序的方法:将绝缘膜形成材料涂布于基板上的工序;进行干燥而形成树脂膜的工序;对树脂膜进行图案曝光,使用显影液进行显影而得到图案树脂膜的工序;以及对图案树脂膜进行加热处理的工序。由此,可获得经固化的

图案绝缘膜。

[0359] 或者,在将绝缘膜202设置于第二基板主体201的一个面201a上之后设置多个端子电极203时,例如可以使用包括下述工序的方法:将本公开的绝缘膜形成材料以外的绝缘膜形成材料涂布在基板上的工序;进行干燥而形成树脂膜的工序;在树脂膜上涂布作为负型感光性绝缘膜形成材料或正型感光性绝缘膜形成材料的本公开的绝缘膜形成材料并干燥后进行图案曝光,使用显影液进行显影而得到图案树脂膜的工序;以及对图案树脂膜进行加热处理的工序。由此,可获得经固化的图案绝缘膜。

[0360] 图案曝光例如隔着光掩模曝光成预定的图案。

[0361] 照射的活性光线可列举i射线、宽频带等的紫外线、可见光线、放射线等,优选为i射线。作为曝光装置,可以使用平行曝光机、投影曝光机、步进曝光机、扫描仪曝光机等。

[0362] 通过曝光后显影,能够得到作为形成有图案的树脂膜的图案树脂膜。在本公开的绝缘膜形成材料为负型感光性绝缘膜形成材料的情况下,用显影液除去未曝光部。

[0363] 关于用作负型显影液的有机溶剂,作为显影液,可单独使用感光性树脂膜的良溶剂,或将良溶剂与不良溶剂适当混合而使用。

[0364] 作为良溶剂,可列举N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙酰基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、 γ -丁内酯、 α -乙酰基- γ -丁内酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、环戊酮、环己酮、环庚酮等。

[0365] 作为不良溶剂,可列举甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、水等。

[0366] 在本公开的绝缘膜形成材料为正型感光性绝缘膜形成材料的情况下,用显影液除去曝光部。

[0367] 作为用作正型显影液的溶液,可列举四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液、碳酸钠溶液等。

[0368] 负型显影液和正型显影液中的至少一者可以包含表面活性剂。表面活性剂的含量相对于显影液100质量份优选为0.01质量份~10质量份,更优选为0.1质量份~5质量份。

[0369] 显影时间可以设为例如将感光性树脂膜浸渍于显影液直至该树脂膜完全溶解为止的时间的2倍。

[0370] 显影时间可以根据本公开的绝缘膜形成材料中所含的(A)聚酰亚胺前体进行调节,例如优选为10秒~15分钟,更优选为10秒~5分钟,从生产率的观点考虑,进一步优选为20秒~5分钟。

[0371] 也可利用冲洗液对显影后的图案树脂膜进行清洗。

[0372] 作为冲洗液,可以单独或适当混合使用蒸馏水、甲醇、乙醇、异丙醇、甲苯、二甲苯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚等,另外,也可以将它们阶段性地组合使用。

[0373] 需要说明的是,作为除了本公开的绝缘膜形成材料的固化物以外的构成绝缘膜102和202的有机材料,也可以使用感光性树脂、热固性的非导电性膜(NCF:Non Conductive Film)或热固性树脂。该有机材料也可以是底部填充材料。另外,构成绝缘膜102和202的有机材料也可以是耐热性的树脂。

[0374] [工序(c)和工序(d)]

[0375] 工序(c)是研磨第一半导体基板100的工序。在工序(c)中,如图3的(a)所示,以端子电极103的各表面103a相对于绝缘膜102的表面102a成为同等的位置或稍高(突出)的位

置的方式,使用化学机械研磨法(CMP法)对第一半导体基板100的表面即一个面101a侧进行研磨。在工序(c)中,例如也可以在选择性地较深地切削由铜等构成的端子电极103的条件下通过CMP法对第一半导体基板100进行研磨。在工序(c)中,也可以以端子电极103的各表面103a与绝缘膜102的表面102a一致的方式通过CMP法进行研磨。研磨方法不限于CMP法,也可以采用背面研磨等。在基于CMP法的研磨之前,也可以通过表面刨光机等研磨装置进行机械研磨。

[0376] 在端子电极103的各表面103a相对于绝缘膜102的表面102a为稍高的位置的情况下,各表面103a与表面102a的高度差可以为1nm~150nm,也可以为1nm~15nm。

[0377] 工序(d)是研磨第二半导体基板200的工序。在工序(d)中,如图3的(a)所示,以端子电极203的各表面203a相对于绝缘膜202的表面202a成为同等的位置或稍高(突出)的位置的方式使用CMP法对第二半导体基板200的表面即一个面201a侧进行研磨。在工序(d)中,例如,在选择性地较深地切削由铜等构成的端子电极203的条件下,通过CMP法对第二半导体基板200进行研磨。在工序(d)中,也可以以端子电极203的各表面203a与绝缘膜202的表面202a一致的方式通过CMP法进行研磨。研磨方法不限于CMP法,也可以采用背面研磨等。

[0378] 在端子电极203的各表面203a相对于绝缘膜202的表面202a为稍高的位置的情况下,各表面203a与表面202a的高度差可以为1nm~50nm,也可以为1nm~15nm。

[0379] 在工序(c)和工序(d)中,可以以绝缘膜102的厚度与绝缘膜202的厚度相同的方式进行研磨,例如也可以以绝缘膜202的厚度大于绝缘膜102的厚度的方式进行研磨。另一方面,也可以以绝缘膜202的厚度小于绝缘膜102的厚度的方式进行研磨。在绝缘膜202的厚度大于绝缘膜102的厚度的情况下,能够利用绝缘膜202包住在将第二半导体基板200单片化时或芯片安装时附着在接合界面的大部分异物,能够进一步减少接合不良。另一方面,在绝缘膜202的厚度小于绝缘膜102的厚度的情况下,能够实现所安装的半导体芯片205、即半导体装置1的低背化。

[0380] 可以执行工序(c)和工序(d)中的至少一者,优选执行工序(c)和工序(d)这两者。

[0381] [工序(e)]

[0382] 工序(e)是将第二半导体基板200单片化从而获得多个半导体芯片205的工序。在工序(e)中,如图2的(b)所示,通过切割等切断手段将第二半导体基板200单片化为多个半导体芯片205。在切割第二半导体基板200时,可以在绝缘膜202上被覆保护材料等,然后进行单片化。通过工序(e),第二半导体基板200的绝缘膜202被分割为与各半导体芯片205对应的绝缘膜部分202b。作为将第二半导体基板200单片化的切割方法,可列举等离子体切割、隐形切割、激光切割等。作为切割时的第二半导体基板200的表面保护材料,例如可以设置能够利用水、TMAH等除去的有机膜、或者能够利用等离子体等除去的碳膜等薄膜。

[0383] 需要说明的是,在该实施方式中,在准备大面积的第二半导体基板200之后,进行单片化而得到了多个半导体芯片205,但半导体芯片205的准备方法并不限于于此。

[0384] [工序(f)]

[0385] 工序(f)是进行多个半导体芯片205各自的端子电极203相对于第一半导体基板100的端子电极103的对位的工序。在工序(f)中,如图2的(c)所示,以各半导体芯片205的端子电极203与第一半导体基板100所对应的多个端子电极103对置的方式进行各半导体芯片205的对位。为了进行该对位,可以在第一半导体基板100上设置对准标记等。

[0386] [工序(g)]

[0387] 工序(g)是将第一半导体基板100的绝缘膜102与多个半导体芯片205的各绝缘膜部分202b相互贴合的工序。在工序(g)中,在除去附着于各半导体芯片205表面的有机物、金属氧化物等之后,如图2的(c)所示,进行半导体芯片205相对于第一半导体基板100的对位,之后,作为混合键合而将多个半导体芯片205各自的绝缘膜部分202b与第一半导体基板100的绝缘膜102接合(参照图3的(b))。此时,可以在将多个半导体芯片205的绝缘膜部分和第一半导体基板100的绝缘膜102均匀地加热之后进行接合。通过一边加热一边进行接合,由于绝缘膜102和绝缘膜部分202b的热膨胀率与端子电极103、203的热膨胀率之差,使得绝缘膜102及绝缘膜部分202b与端子电极103、203相比膨胀。通过由加热引起的热膨胀,可以以绝缘膜102的高度成为与端子电极103的高度相同程度以上的方式在工序(c)中研磨第一半导体基板100,也可以以绝缘膜部分202b的高度成为与端子电极203的高度相同程度以上的方式在工序(d)中研磨第二半导体基板200。接合时的半导体芯片205与第一半导体基板100的温度差例如优选为10℃以内。通过这样的均匀性高的温度下的加热接合,绝缘膜102与绝缘膜部分202b被接合成绝缘接合部分S1,多个半导体芯片205被机械地牢固安装于第一半导体基板100。另外,由于是均匀性高的温度下的加热接合,因此不易产生接合部位的位置偏移等,能够进行高精度的接合。在该安装阶段,第一半导体基板100的端子电极103与半导体芯片205的端子电极203相互分离,不连接(但进行了对位)。半导体芯片205与第一半导体基板100的贴合也可以通过其他接合方法进行,例如也可以通过常温接合等进行接合。

[0388] 绝缘膜102与绝缘膜部分202b接合成的绝缘接合部分即有机绝缘膜的厚度没有特别限定,例如可以为0.1μm以上,从抑制异物的影响、器件设计的观点考虑,可以为1μm~20μm,优选为1μm~5μm。

[0389] [工序(h)]

[0390] 工序(h)是将第一半导体基板100的端子电极103与多个半导体芯片205各自的端子电极203接合的工序。在工序(h)中,如图2的(d)所示,当工序(g)的贴合结束时,施加热H、压力或这两者,作为混合键合而将第一半导体基板100的端子电极103与多个半导体芯片205的各端子电极203接合(参照图3的(c))。在端子电极103和203由铜构成的情况下,工序(g)中的退火温度优选为150℃以上且400℃以下,更优选为200℃以上且300℃以下。通过这样的接合处理,端子电极103和与其对应的端子电极203被接合成电极接合部分S2,端子电极103和端子电极203被机械且电气地牢固接合。需要说明的是,工序(h)的电极接合可以在工序(g)的贴合后进行,也可以与工序(g)的贴合同时进行。

[0391] 由上,在第一半导体基板100上,多个半导体芯片205以高精度被电气且机械地设置在预定位置。也可以在图2的(d)所示的半成品阶段进行例如产品的可靠性试验(连接试验等),在以后的工序中仅使用合格品。接着,参照图4说明使用了这样的半成品的半导体装置的一例的制造方法。

[0392] [工序(i)]

[0393] 工序(i)是在第一半导体基板100的连接面100a上且多个半导体芯片205之间形成多个柱300的工序。在工序(i)中,如图4的(a)所示,在多个半导体芯片205之间形成例如铜制的多个柱300。柱300能够由镀铜、导电体膏、铜销等形成。柱300形成为一端与第一半导体基板100的端子电极中的未与半导体芯片205的端子电极203连接的端子电极连接,另一端

朝上方延伸。柱300例如直径为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,另外,高度为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $1000\mu\text{m}$ 以下。需要说明的是,也可以在一对半导体芯片205之间设置例如1个以上且10000个以下的柱300。

[0394] [工序(j)]

[0395] 工序(j)是在第一半导体基板100的连接面100a上模制树脂301以覆盖多个半导体芯片205和多个柱300的工序。在工序(j)中,如图4的(b)所示,对环氧树脂等进行模制,整体地覆盖多个半导体芯片205和多个柱300。作为模制方法,例如可列举压缩模制、传递模制、将膜状的环氧膜层压的方法等。通过该树脂模制,多个柱300之间以及柱300与半导体芯片205之间被树脂301填充。

[0396] 由此,形成填充有树脂的半成品M1。需要说明的是,也可以在将环氧树脂等模制后进行固化处理。另外,在大致同时进行工序(i)和工序(j)的情况下,即在进行树脂模制的时机也形成柱300的情况下,也可以使用作为微细转印的压印和导电性膏或者电镀来形成柱。

[0397] [工序(k)]

[0398] 工序(k)是从树脂301侧对由工序(j)中经模制的树脂301、多个柱300和多个半导体芯片205构成的半成品M1进行磨削而薄化,从而获得半成品M2的工序。在工序(k)中,如图4的(c)所示,用研磨机等对半成品M1的上方进行研磨,从而将树脂模制后的第一半导体基板100等薄化,制成半成品M2。通过工序(k)中的研磨,半导体芯片205、柱300及树脂301的厚度例如被薄化至数 $10\mu\text{m}$ 左右,半导体芯片205成为与第二半导体芯片20对应的形状,柱300及树脂301成为与柱部30对应的形状。

[0399] [工序(l)]

[0400] 工序(l)是在工序(k)中经薄化的半成品M2上形成与再布线层40对应的布线层400的工序。在工序(l)中,如图4的(d)所示,在磨削后的半成品M2的第二半导体芯片20和柱部30之上利用聚酰亚胺、铜布线等形成再布线图案。由此,形成具有将第二半导体芯片20和柱部30的端子间距扩大的布线结构的半成品M3。

[0401] [工序(m)和工序(n)]

[0402] 工序(m)是将工序(l)中形成有布线层400的半成品M3以成为各半导体装置1的方式沿着切断线A切断的工序。在工序(m)中,如图4的(d)所示,通过切割等以成为各半导体装置1的方式沿着切断线A切断半导体装置基板。然后,在工序(n)中,将工序(m)中被单个化的半导体装置1a翻转而设置在基板50及电路基板60上,获得多个图1所示的半导体装置1。

[0403] 根据作为半导体装置的制造方法的一例的上述实施方式,第一半导体基板100的绝缘膜102和第二半导体基板200的绝缘膜202为本公开的绝缘膜形成材料的固化物。本公开的绝缘膜形成材料的曝光灵敏度高,可抑制在接合等时产生孔隙。

[0404] 以上,对本公开的半导体装置的制造方法的一个实施方式进行了详细说明,但本公开并不限于上述实施方式。例如,在上述实施方式中,在图4所示的工序中,在形成柱300的工序(i)之后,依次进行了对树脂301进行模制的工序(j)和对树脂301等进行磨削而薄化的工序(k),但也可以首先进行将树脂301模制在第一半导体基板100的连接面上的工序(j),接着进行将树脂301磨削至预定厚度而薄化的工序(k),之后进行形成柱300的工序(i)。在该情况下,能够减少切削柱300的作业等,另外,不需要柱300中的切削部分,因此能够降低材料费。

[0405] 另外,在上述实施方式中,说明了采用C2C的接合例,但也可以将本发明应用于图5所示的采用Chip-to-Wafer(C2W)的接合。在C2W中,准备具有基板主体411(第一基板主体)和设置于基板主体411的一个面的绝缘膜412(第一绝缘膜)及多个端子电极413(第一电极)的半导体晶片410(第一半导体基板),并且准备具有基板主体421(第二基板主体)和设置于基板主体421的一个面的绝缘膜部分422(第二绝缘膜)及多个端子电极423(第二电极)的多个半导体芯片420的单片化前的半导体基板(第二半导体基板)。然后,与上述工序(c)及工序(d)同样地,通过CMP法等对半导体晶片410的一个面侧和单片化为半导体芯片420之前的第二半导体基板的一个面侧进行研磨。之后,对第二半导体基板进行与工序(e)同样的单片化处理,获得多个半导体芯片420。

[0406] 接着,如图5的(a)所示,进行半导体芯片420的端子电极423相对于半导体晶片410的端子电极413的对位(工序(f))。然后,将半导体晶片410的绝缘膜412与半导体芯片420的绝缘膜部分422相互贴合(工序(g)),并且将半导体晶片410的端子电极413与半导体芯片420的端子电极423接合(工序(h)),获得图5的(b)所示的半成品。由此,绝缘膜412与绝缘膜部分422被接合成绝缘接合部分S3,半导体芯片420被机械地牢固且高精度地安装于半导体晶片410。另外,端子电极413和与其对应的端子电极423被接合成电极接合部分S4,端子电极413和端子电极423被机械且电气地牢固接合。

[0407] 之后,如图5的(c)和(d)所示,通过同样的方法将多个半导体芯片420与作为半导体晶片的半导体晶片410接合,从而获得半导体装置401。需要说明的是,多个半导体芯片420可以一个一个地通过混合键合而与半导体晶片410接合,也可以一起通过混合键合而与半导体晶片410接合。

[0408] 在这样的半导体装置401的制造方法中,也与上述半导体装置1的制造方法同样地,半导体晶片410的绝缘膜412和半导体芯片420的绝缘膜部分422中的至少一者为作为本公开的绝缘膜形成材料的固化物的绝缘膜。因此,即使因单片化为半导体芯片420时的切割而产生的异物附着于绝缘膜,异物周边的绝缘膜也容易变形,能够使异物包在绝缘膜内而不会使绝缘膜产生较大的空隙。即,能够通过绝缘膜来抑制异物的影响。因此,在上述C2W的制造方法中,也与C2C同样地,能够进行半导体晶片410与半导体芯片420的微细接合,并且减少接合不良。

[0409] 并且,在上述半导体装置的制造方法中,在起到本发明效果的范围内,也可以在半导体基板110的绝缘膜102、半导体芯片205的绝缘膜202等的一部分中包含无机材料。

[0410] 日本专利申请2022-050451号的公开整体通过参照而被并入本说明书中。

[0411] 本说明书中记载的所有文献、专利申请和技术标准,与具体且分别记载有通过参照而并入各个文献、专利申请和技术标准的情况相同程度地,被引用和并入本说明书中。

[0412] 实施例

[0413] 以下,基于实施例和比较例,对本公开进行更具体的说明。需要说明的是,本公开并不限定于下述实施例。

[0414] (合成例1(A1的合成))

[0415] 将3,3',4,4'-联苯醚四甲酸二酐(ODPA)62g、4,4'-二氨基二苯基醚(ODA)23g和间苯二胺(MPD)5g溶解在3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺915g中。将得到的溶液在30℃搅拌2小时,得到聚酰胺酸。在室温(25℃)向其中加入三氟乙酸酐78g和甲基丙烯酸2-羟基乙酯

(HEMA) 109g, 在45℃搅拌10小时。将该反应液滴加到蒸馏水中, 过滤收集沉淀物, 进行减压干燥, 由此得到聚酰亚胺前体A1。

[0416] 使用凝胶渗透色谱 (GPC) 法, 通过标准聚苯乙烯换算, 求出A1的重均分子量。A1的重均分子量为22000。具体而言, 使用将0.5mg的A1溶解于溶剂[四氢呋喃 (THF)/二甲基甲酰胺 (DMF) = 1/1 (容积比)] 1mL中而得的溶液, 在以下的条件下测定重均分子量。

[0417] (测定条件)

[0418] 测定装置: 株式会社岛津制作所SPD-M20A

[0419] 泵: 株式会社岛津制作所LC-20AD

[0420] 柱温箱: 株式会社岛津制作所: CTO-20A

[0421] 测定条件: 色谱柱Gelpack GL-S300MDT-5×2根

[0422] 洗脱液: THF/DMF = 1/1 (容积比)

[0423] LiBr (0.03mol/L)、H₃PO₄ (0.06mol/L)

[0424] 流速: 1.0mL/min, 检测器: UV270nm, 柱温: 40℃

[0425] 标准聚苯乙烯: 利用东曹制造的TSKgel standard Polystyrene Type F-1、F-4、F-20、F-80、A-2500来制作标准曲线。

[0426] <酯化率>

[0427] 在以下的条件下进行NMR测定, 从而算出A1的酯化率 (与HEMA反应而成的酯基相对于与HEMA反应而成的酯基和未与HEMA反应的羧基的合计的比例)。酯化率为78摩尔%, 未反应的羧基的比例为22摩尔%。

[0428] (测定条件)

[0429] 测定设备: Bruker BioSpin公司AV400M

[0430] 磁场强度: 400MHz

[0431] 基准物质: 四甲基硅烷 (TMS)

[0432] 溶剂: 二甲基亚砷 (DMSO)

[0433] (合成例2 (A2的合成))

[0434] 将合成例1的4,4'-二氨基二苯基醚 (ODA) 23g和间苯二胺 (MPD) 5g变更为1,3-双(3-氨基苯氧基)苯 (APB-1,3,3) 51g, 除此以外, 进行与合成例1同样的操作, 得到聚酰亚胺前体A2。A2的重均分子量为25000。

[0435] 在上述条件下进行NMR测定, 从而算出A2的酯化率。酯化率为75摩尔%, 未反应的羧基的比例为25摩尔%。

[0436] (合成例3 (A3的合成))

[0437] 将合成例2的ODPA变更为4,4'-(4,4'-亚异丙基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐 (BPADA) 104g, 除此以外, 进行与合成例2同样的操作, 得到聚酰亚胺前体A3。A3的重均分子量为25000。

[0438] 在上述条件下进行NMR测定, 从而算出A4的酯化率。酯化率为78摩尔%, 未反应的羧基的比例为22摩尔%。

[0439] (合成例4 (A4的合成))

[0440] 将合成例1的4,4'-二氨基二苯基醚 (ODA) 23g和间苯二胺 (MPD) 5g变更为2,2'-二甲基联苯-4,4'-二胺 (DMAP) 36g, 除此以外, 进行与合成例1同样的操作, 得到聚酰亚胺前体

A4。A4的重均分子量为25,000。

[0441] 在上述条件下进行NMR测定,从而算出A2的酯化率。酯化率为74摩尔%,未反应的羧基的比例为26摩尔%。

[0442] [实施例1~14、比较例1~2]

[0443] (绝缘膜形成材料的制备)

[0444] 按照表1所示的成分和配合量,如下制备实施例1~14和比较例1~2的绝缘膜形成材料。表1的各成分的配合量的单位为质量份。另外,表1中的空栏是指未配合该成分。在各实施例和比较例中,将各成分的混合物在一般的耐溶剂性容器内于室温(25℃)混炼一夜后,使用0.2 μ m孔的过滤器进行加压过滤。使用所得到的绝缘膜形成材料进行以下的评价。

[0445] 表1中的各成分如下所述。

[0446] • (A) 成分:聚酰亚胺前体

[0447] 上述的A1~A4

[0448] • (B) 成分:溶剂

[0449] B1:3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺

[0450] B2: γ -丁内酯

[0451] • (C) 成分:光聚合引发剂

[0452] C1:1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基羰基)肟

[0453] C2:1-[4-(苯硫基)苯基]辛烷-1,2-二酮=2-(0-苯甲酰肟)

[0454] C3:0-乙酰基-1-[6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基-9H-咪唑-3-基]乙酮肟

[0455] C4:1-[4-(4-羟基乙氧基-苯硫基)苯基]-1,2-丙二酮-2-(0-乙酰肟)

[0456] C5:2-羟基-2-甲基苯丙酮(IRGACURE1173)

[0457] C6:4'-(甲硫基)- α -吗啉代- α -甲基苯丙酮(Irgacure907)

[0458] • (D) 成分:敏化剂

[0459] D1:4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(EMK)

[0460] • (E) 成分:聚合性单体

[0461] E1:三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)

[0462] • (G) 成分:阻聚剂

[0463] G1:1,4,4-三甲基-2,3-二氮杂双环[3.2.2]壬-2-烯-2,3-二氧化物

[0464] • (H) 成分:偶联剂

[0465] H1:3-脲基丙基三乙氧基硅烷的50质量%甲醇溶液

[0466] (有无孔隙的评价)

[0467] 使用涂布装置旋涂机,将实施例1~14和比较例1~2的绝缘膜形成材料旋涂在8英寸Si晶片上,在100℃加热干燥240秒而形成树脂膜。对得到的树脂膜载置能够制作直径180mm的圆形状树脂膜的掩模,照射预定曝光量的波长365nm(i射线)的光。然后,用环戊酮或2.38体积%TMAH显影预定时间。使用立式扩散炉 μ -TF,在氮气气氛下、200℃将得到的图案树脂膜固化2小时,在Si晶片上的树脂膜中,从外周起去除10mm,制作图案树脂膜。

[0468] 通过CMP法对所获得的固化膜实施研磨,获得在使用AFM(原子力显微镜)的测定中10 μ m²内的表面粗糙度Ra成为0.5nm~3nm的研磨完毕的固化膜。使用一般的清洗液对研磨完毕的固化膜实施擦洗后,利用刀片切割机(株式会社DISCO,DFD-6362)将清洗后的研磨完

毕的固化膜的一部分单片化为5mm见方,由此得到带树脂的芯片。

[0469] 将所获得的带树脂的芯片通过倒装芯片接合机在预定压力和250℃下压接于研磨完毕的固化膜15秒,制作带芯片的固化膜。对于各绝缘膜形成材料,对压接在研磨完毕的固化膜上的每5个芯片实施后述的评价。

[0470] 对于所获得的带芯片的固化膜,使用SAT(超声波探伤检查:Scanning Acoustic Tomography)观察有无显示绝缘膜界面的粘接不良的孔隙。孔隙的评价基准如下。将结果示于表1。如果评价为A,则孔隙的产生得到抑制,判断为评价良好。

[0471] -孔隙的评价基准-

[0472] A:在5个芯片中观察到孔隙的芯片为2个以下。

[0473] B:在5个芯片中观察到孔隙的芯片多于2个。

[0474] C:测定SAT时芯片剥离了1个以上。

[0475] (灵敏度的评价)

[0476] 将绝缘膜形成材料旋涂在Si基板上,在热板上以100℃加热干燥240秒,以涂布后的厚度为约12μm的方式形成树脂膜。对于该树脂膜,隔着光掩模,使用i射线步进器NES2WA06(株式会社尼康制造),将100~1100mJ/cm²的i射线以每100mJ/cm²照射成预定图案而进行曝光。然后,利用环戊酮,使用涂布显影机ACT8(东京电子株式会社制)将曝光后的树脂膜显影20秒。将曝光部的树脂膜的膜厚成为初始膜厚的70%以上时的最小曝光量作为灵敏度。

[0477] 灵敏度的评价基准如下。将结果示于表1。如果评价为A,则灵敏度高,判断为评价良好。

[0478] -灵敏度的评价基准-

[0479] A:灵敏度为300mJ/cm²以下

[0480] B:灵敏度大于300mJ/cm²且为500mJ/cm²以下

[0481] C:灵敏度大于500mJ/cm²

[0482] (图案轮廓(PP)的评价)

[0483] 用金刚石笔切出在上述灵敏度评价中以600mJ/cm²曝光的区域,用扫描型电子显微镜(SEM)观察100μm的线图案的截面,对图案截面的形状评价图案轮廓。

[0484] 图案轮廓的评价基准如下。将结果示于表1。如果评价为A,则图案轮廓优异,判断为评价良好。

[0485] -图案轮廓(PP)的评价基准-

[0486] A:在截面形状中,上表面与侧面的交点明确,在交点处不存在突起等异常。

[0487] B:在截面形状中,侧面的锥形变形,上表面与侧面的交点不明确。

[0488] C:在截面形状中,在上表面与侧面的交点处存在突起等异常。

[0489] (低温接合性的评价)

[0490] 用与上述孔隙产生的评价同样的方法准备图案树脂膜和带树脂的芯片,在图案树脂膜上放置带树脂的芯片,盖上高度差吸收用的碳片。使用压接装置(EVG制),在大气条件下以180℃对1厘米尺寸的加压区域施加100N的载荷180秒,实施压接。对3个芯片实施压接,将即使对压接后的芯片施加较小的外力而芯片也不会脱落作为低温接合性的指标。

[0491] 低温接合性的评价基准如下所述。将结果示于表1。如果评价为A,则低温接合性优

异,判断为评价良好。

[0492] -低温接合性的评价基准-

[0493] A:3个芯片中的所有芯片确认到粘接。

[0494] B:3个芯片中的1个或2个芯片确认到粘接。

[0495] C:3个芯片中的所有芯片均未确认到粘接。

[0496] [表1]

材料	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	比较例 1	比较例 2
A1	100														
A2		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			100	100
A3												100			
A4													100		
B1	150	150	150	150	150	150	150	150	150			150	150	150	150
B2										150	150				
C1	10	5	10	10		10		10		10	10	10	10		
C2				0.5	2										
C3						0.5	2				0.5				
C4								0.5	2						
C5														10	
C6															10
D1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
E1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
G1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
H1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
孔隙	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C
灵敏度	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C
PP	A	A	A	A	B	A	B	A	B	A	A	A	A	C	C
低温接合性	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A

[0497] 如表1所示,与比较例1~2相比,实施例1~14的曝光灵敏度优异,绝缘膜界面处的孔隙产生得到抑制。实施例中,使用C1作为光聚合引发剂的实施例1~4、6、9、11~14中图案轮廓优异。另外,并用了C1与C2~C4中的任一者作为光聚合引发剂的实施例4、6、9、12中,维持了图案轮廓,并且曝光灵敏度更优异。

[0498] 另一方面,与实施例相比,比较例1~2在接合界面处产生了较多孔隙,灵敏度也变低了。比较例1~2中图案轮廓也比实施例差。

[0499] (固化膜的玻璃化转变温度(Tg)的测定)

[0500] 使用实施例1、13、14和比较例1的绝缘膜形成材料如下形成固化膜,接着测定玻璃化转变温度。将感光性绝缘膜形成材料旋涂在Si基板上,在热板上以100℃加热干燥240秒,以固化后成为约10μm的方式形成感光性树脂膜。

[0501] 使用掩模对准器MA-8(SUSS MicroTec公司制),以800mJ/cm²的曝光量对得到的感光性树脂膜进行宽频带(BB)曝光。利用环戊酮,使用涂布显影机ACT8(东京电子株式会社制)将曝光后的树脂膜显影20秒,得到10mm宽的长条状的图案树脂膜。

[0502] 使用立式扩散炉μ-TF,在氮气气氛下、200℃将得到的图案树脂膜固化2小时,得到膜厚10μm的图案固化物。将得到的图案固化物浸渍于4.9质量%氢氟酸水溶液中,将10mm宽的图案固化物从Si基板剥离。

[0503] 使用TA Instruments制造的RSA-G2,在试验频率1Hz、升温速度5℃/min、测定模

式:拉伸、N₂气氛下、测定范围-50℃~400℃、卡盘间距离10mm、样品宽度2.0mm的条件下,测定从Si基板剥离的图案固化物的储能模量和损耗模量。由得到的储能模量和损耗模量求出损耗角正切,将损耗角正切的峰作为T_g(玻璃化转变温度)。

[0505] 实施例1的T_g为210℃,实施例13的T_g为160℃,实施例14的T_g为220℃,比较例1的T_g为170℃。

[0506] 附图标记说明

[0507] 1、1a、401:半导体装置、10:第一半导体芯片、20:第二半导体芯片、30:柱部、40:再布线层、50:基板、60:电路基板、61:端子电极、100:第一半导体基板、101:第一基板主体、101a:一个面、102:绝缘膜(第一绝缘膜)、103:端子电极(第一电极)、103a:表面、200:第二半导体基板、201:第二基板主体、201a:一个面、202:绝缘膜(第二绝缘膜)、203:端子电极(第二电极)、203a:表面、205:半导体芯片、300:柱、301:树脂、410:半导体晶片(第一半导体基板)、411:基板主体(第一基板主体)、412:绝缘膜(第一绝缘膜)、413:端子电极(第一电极)、420:半导体芯片(第二半导体基板)、421:基板主体(第二基板主体)、422:绝缘膜部分(第二绝缘膜)、423:端子电极(第二电极)、A:切断线、H:热、M1~M3:半成品、S1:绝缘接合部分、S2:电极接合部分、S3:绝缘接合部分、S4:电极接合部分。

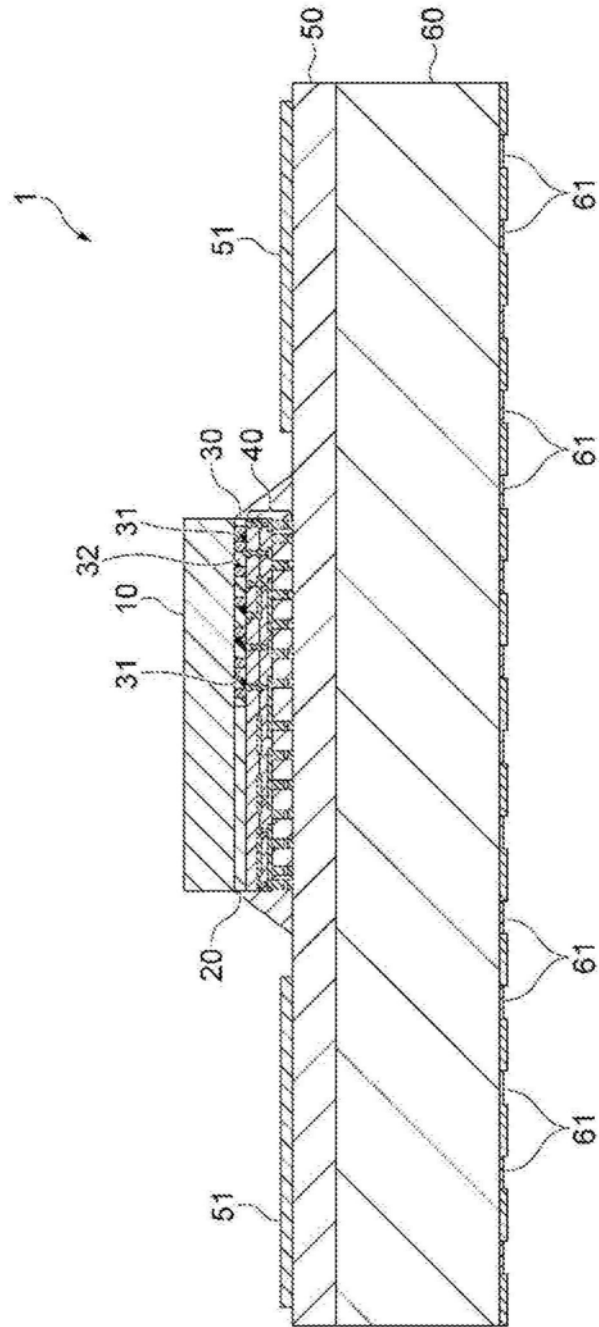


图1

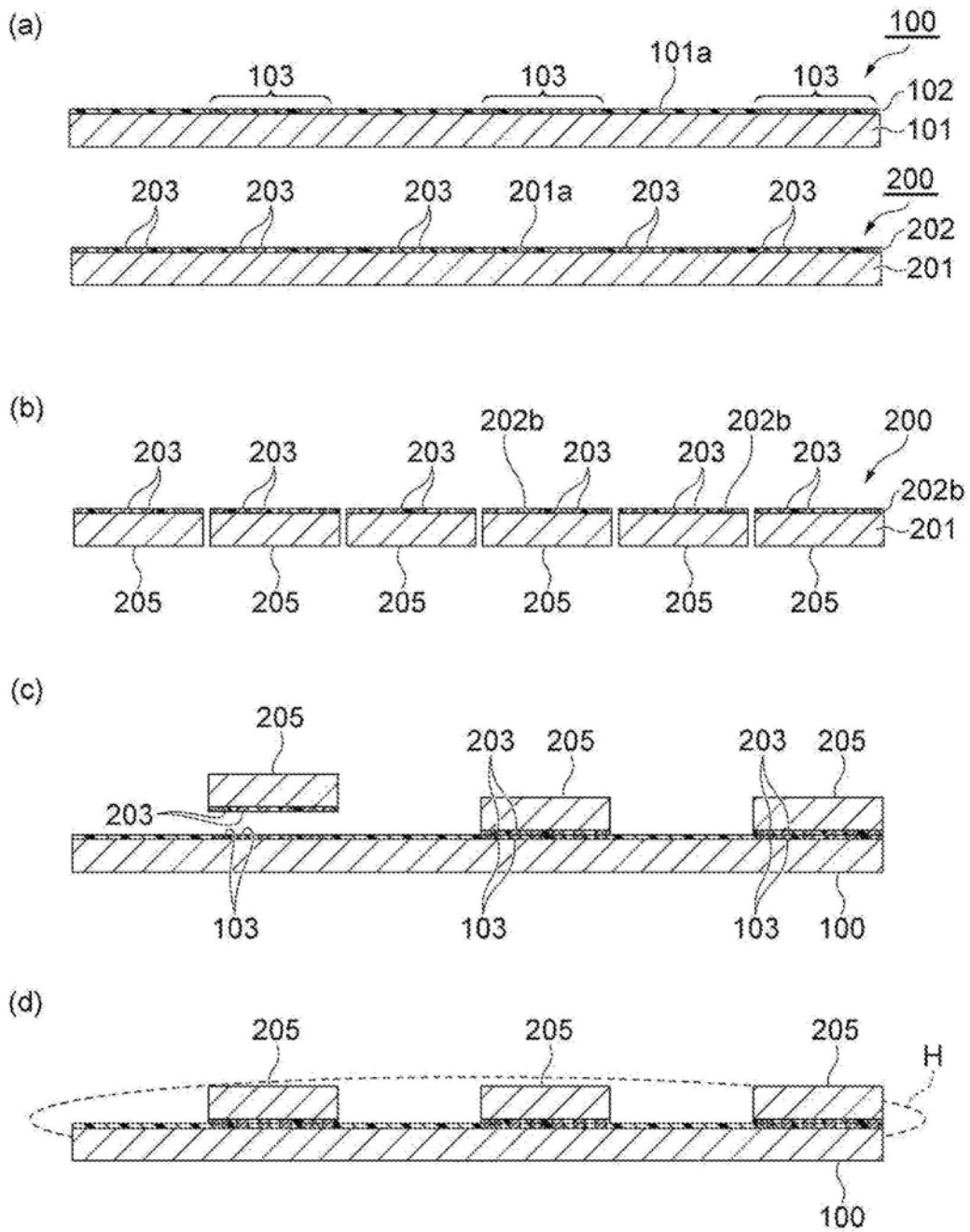


图2

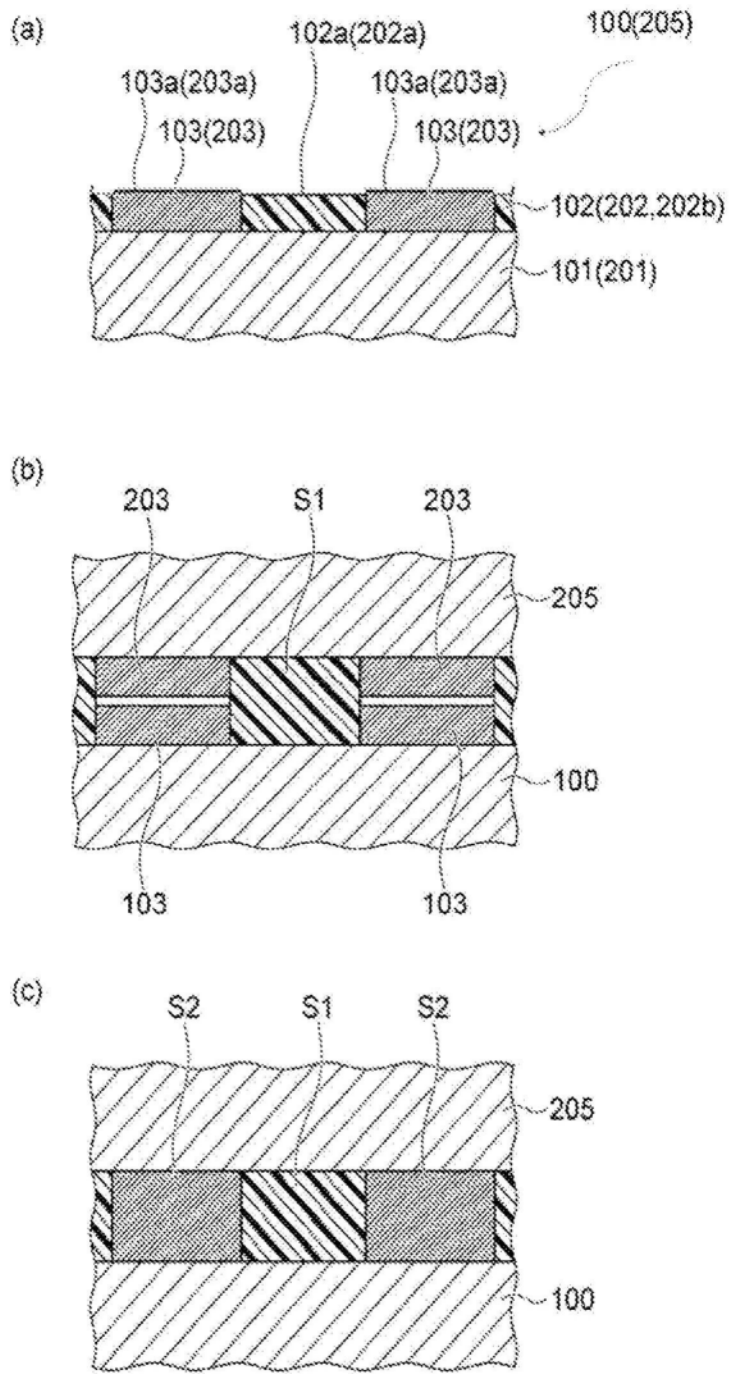


图3

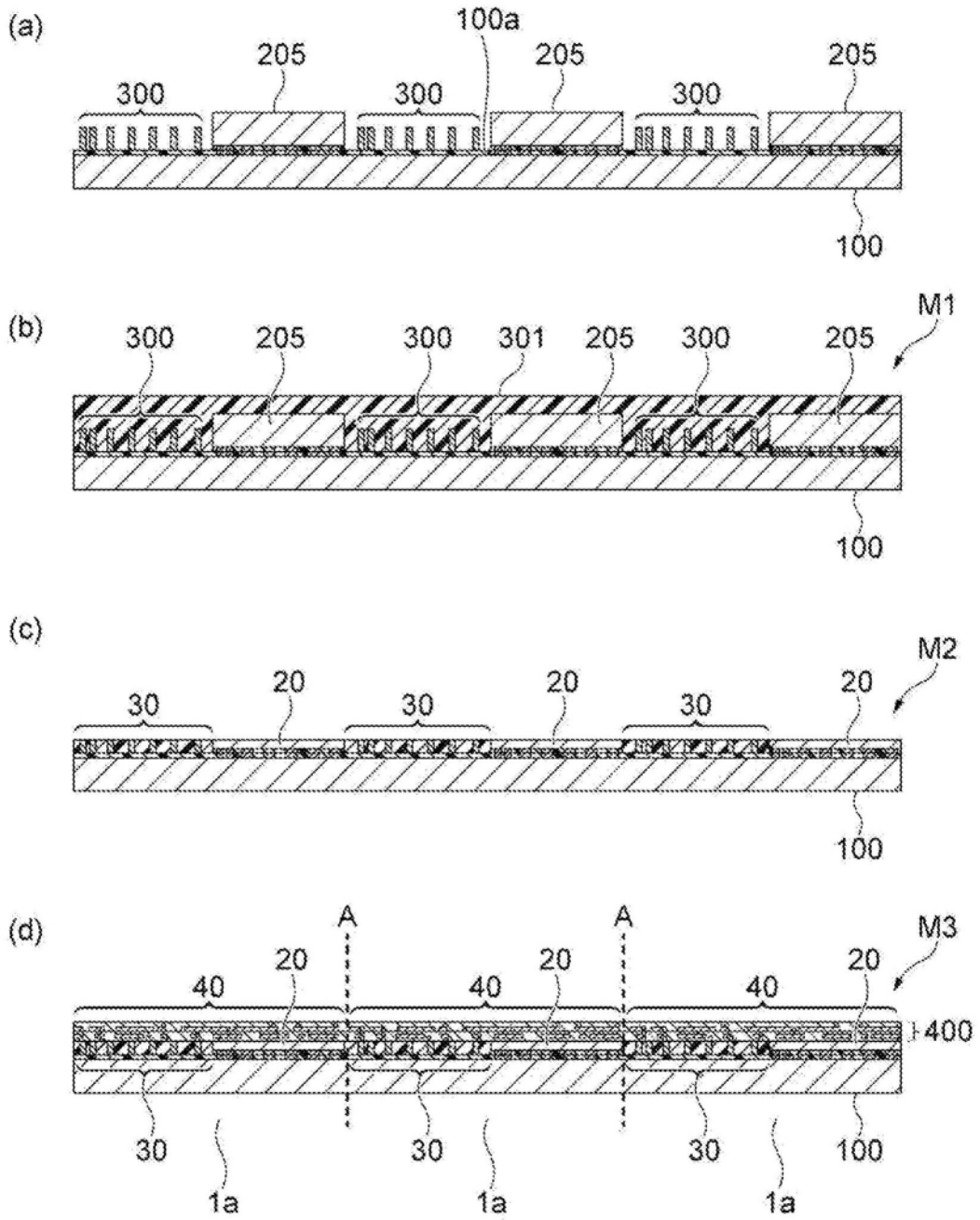


图4

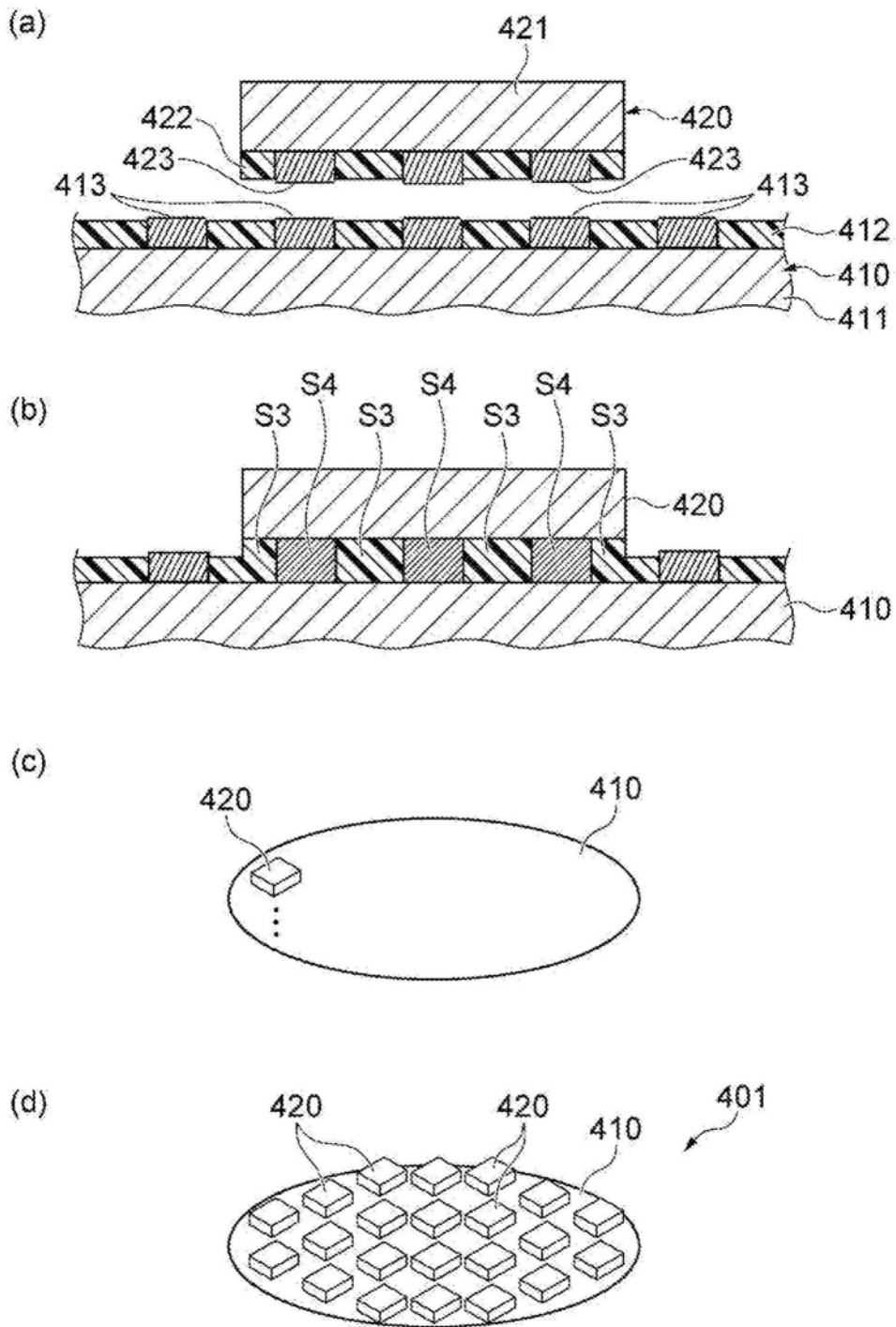


图5