



(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 202510124 A

(43) 公開日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 01 日

(21) 申請案號：113114789

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 19 日

(51) Int. Cl. :

*H01L21/60 (2006.01)**C08F290/14 (2006.01)**C08F299/02 (2006.01)**C08G73/10 (2006.01)**H01L25/07 (2006.01)**H01L25/18 (2023.01)**H01L25/065 (2023.01)*

(30) 優先權：2023/04/19

日本

2023-068850

(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：足立憲哉 ADACHI, KENYA (JP)；米田聰 YONEDA, SATOSHI (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：11 項 圖式數：5 共 77 頁

(54) 名稱

絕緣膜形成材料、半導體裝置的製造方法及半導體裝置

(57) 摘要

一種絕緣膜形成材料，包含：(A) 聚醯亞胺前驅物、(B) 溶媒、以及 (C) 填料，所述絕緣膜形成材料中，將所述絕緣膜形成材料成形而成的絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%，且所述絕緣膜形成材料具有感光性。

A material of forming an insulating film includes an (A) polyimide precursor, a (B) solvent and a (C) filler, and an i-line transmittance of an insulating film formed by the material of forming an insulating film is from 5% to 40%.

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】絕緣膜形成材料、半導體裝置的製造方法及半導體裝置

【英文發明名稱】 MATERIAL OF FORMING INSULATING FILM, METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE AND SEMICONDUCTOR DEVICE

### 【中文】

一種絕緣膜形成材料，包含：(A) 聚醯亞胺前驅物、(B) 溶媒、以及 (C) 填料，所述絕緣膜形成材料中，將所述絕緣膜形成材料成形而成的絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%，且所述絕緣膜形成材料具有感光性。

### 【英文】

A material of forming an insulating film includes an (A) polyimide precursor, a (B) solvent and a (C) filler, and an i-line transmittance of an insulating film formed by the material of forming an insulating film is from 5% to 40%.

【指定代表圖】 無。

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】絕緣膜形成材料、半導體裝置的製造方法及半導體裝置

【英文發明名稱】 MATERIAL OF FORMING INSULATING FILM, METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE AND SEMICONDUCTOR DEVICE

### 【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種絕緣膜形成材料、半導體裝置的製造方法及半導體裝置。

### 【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】 但是，於對絕緣膜的材料使用環氧樹脂、苯並環丁烯等環狀烯烴系樹脂等有機材料的情況下，因有機材料的耐熱性不充分、混成鍵結時絕緣膜暴露於高溫而有機材料變質，從而有於基板與絕緣膜的界面等處產生接合不良之虞。

【0008】 就耐熱性優異的觀點而言，本發明者等人正研究對混成鍵結材料使用聚醯亞胺前驅物。但是，於藉由混成鍵結並於同一步驟中將銅等金屬-金屬及絕緣膜-絕緣膜接合時，存在容易產生金屬-金屬的接合不良（例如接合界面的間隙）的問題。

【0009】 本發明者等人著眼於使用聚醯亞胺前驅物形成的絕緣膜與金屬的線膨脹係數（熱膨脹係數（Coefficient of Thermal

Expansion, CTE)) 的差異成為金屬-金屬的接合不良的原因，為了抑制金屬-金屬的接合不良，正研究將填料與聚醯亞胺前驅物混合的方法。但是，於使用填料的情況下，絕緣膜形成材料的感光特性容易下降。因此，理想的是具有感光特性、能夠降低絕緣膜的線膨脹係數的絕緣膜形成材料。

**【0010】** 本揭示是鑒於所述情況而成，其目的在於提供一種具有感光特性、能夠降低絕緣膜的線膨脹係數的絕緣膜形成材料、使用該絕緣膜形成材料的半導體裝置的製造方法及包括由具有感光特性的絕緣膜形成材料形成且降低了線膨脹係數的絕緣膜的半導體裝置。

[解決課題之手段]

**【0011】** 用於達成所述課題的具體手段如下所述。

< 1 > 一種絕緣膜形成材料，包含：

(A) 聚醯亞胺前驅物、

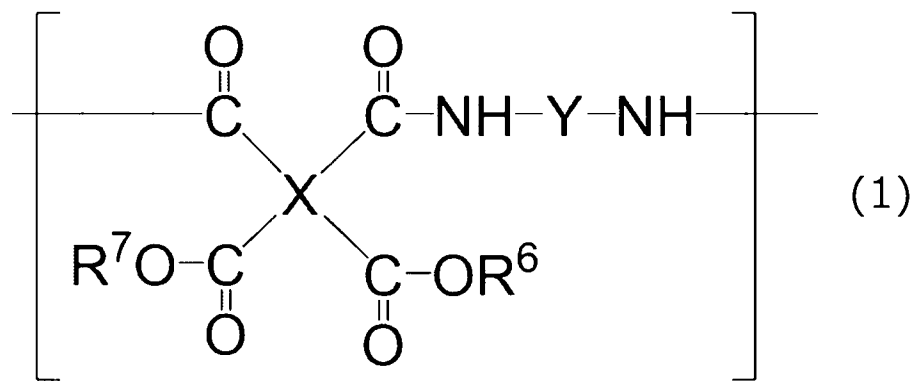
(B) 溶媒、以及

(C) 填料，所述絕緣膜形成材料中，

將所述絕緣膜形成材料成形而成的絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%，且所述絕緣膜形成材料具有感光性。

< 2 > 如 < 1 > 所述的絕緣膜形成材料，其中，所述聚醯亞胺前驅物包含具有下述通式 (1) 所表示的結構單元的化合物。

**【0012】** [化 1]



【0013】 通式（1）中，X 表示四價有機基，Y 表示二價有機基， $R^6$  及  $R^7$  分別獨立地表示氫原子或一價有機基， $R^6$  及  $R^7$  中的至少一個具有聚合性的不飽和鍵。

<3> 如<1>或<2>所述的絕緣膜形成材料，更包含（D）聚合性單體及（E）光聚合起始劑。

<4> 如<1>至<3>中任一項所述的絕緣膜形成材料，其中，所述填料的平均粒徑為 10 nm ~ 100 nm。

<5> 如<1>至<4>中任一項所述的絕緣膜形成材料，其中，所述填料實施了表面處理。

<6> 如<1>至<5>中任一項所述的絕緣膜形成材料，其中，所述溶媒包含非醯胺系溶媒。

<7> 如<6>所述的絕緣膜形成材料，其中，所述非醯胺系溶媒包含環狀酯化合物。

<8> 如<1>至<7>中任一項所述的絕緣膜形成材料，用於形成混成鍵結中使用的絕緣膜。

<9> 一種半導體裝置的製造方法，使用如<8>所述的絕緣

膜形成材料製作第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜中的至少一種有機絕緣膜，將所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜接合。

< 10 > 一種半導體裝置的製造方法，包含：

對第一基板主體賦予絕緣膜形成材料，將賦予至所述第一基板主體的所述絕緣膜形成材料的一部分去除而形成通孔的步驟；

包含將所述第一基板主體中的形成有所述通孔的所述絕緣膜形成材料硬化而形成第一有機絕緣膜、及使電極材料填充至所述通孔而形成第一電極以準備具有設置於所述第一基板主體的一面上的所述第一有機絕緣膜及所述第一電極的第一半導體基板的步驟；

對第二基板主體賦予絕緣膜形成材料，將賦予至所述第一基板主體的所述絕緣膜形成材料的一部分去除而形成通孔的步驟；

包含將所述第二基板主體中的形成有所述通孔的所述絕緣膜形成材料硬化而形成第二有機絕緣膜、及使電極材料填充至所述通孔而形成第二電極以準備具有設置於所述第二基板主體的一面上的所述第二有機絕緣膜及所述第二電極的第二半導體基板的步驟；

將所述第二半導體基板單片化而獲取多個半導體晶片的步驟；  
以及

將所述第一半導體基板的所述第一有機絕緣膜與所述半導體晶片的所述第二有機絕緣膜相互貼合，且將所述第一半導體基板

的所述第一電極與所述半導體晶片的所述第二電極接合的步驟，

賦予至所述第一基板主體的所述絕緣膜形成材料及賦予至所述第二基板主體的所述絕緣膜形成材料中的至少一種為如〈8〉所述的絕緣膜形成材料。

〈11〉 一種半導體裝置，包括：

第一半導體基板，具有第一基板主體、以及設置於所述第一基板主體的一面上的第一有機絕緣膜及第一電極；以及

半導體晶片，具有半導體晶片基板主體、以及設置於所述半導體晶片基板主體的一面上的第二有機絕緣膜及第二電極，且

所述第一半導體基板的所述第一有機絕緣膜與所述半導體晶片的所述第二有機絕緣膜接合，所述第一半導體基板的所述第一電極與所述半導體晶片的所述第二電極接合，

所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜中的至少一種為使包含（A）聚醯亞胺前驅物及（C）填料且具有感光性的絕緣膜形成材料硬化而成的絕緣膜，所述絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%。

[發明的效果]

【0014】 藉由本揭示，可提供一種具有感光特性、能夠降低絕緣膜的線膨脹係數的絕緣膜形成材料、使用該絕緣膜形成材料的半導體裝置的製造方法及包括由具有感光特性的絕緣膜形成材料形成且降低了線膨脹係數的絕緣膜的半導體裝置。

【圖式簡單說明】

**【0015】**

圖 1 是示意性地表示藉由本發明一實施形態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) ~ 圖 2 的 (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) ~ 圖 3 的 (c) 是更詳細地表示圖 2 的 (a) ~ 圖 2 的 (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) ~ 圖 4 的 (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) ~ 圖 2 的 (d) 所示的步驟之後的步驟的圖。

圖 5 的 (a) ~ 圖 5 的 (d) 是表示將本發明一實施形態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】**

**【0016】** 以下，對用於實施本揭示的形態進行詳細說明。但是，本揭示並不限定於以下實施形態。

於本揭示中，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。

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，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。

**【0017】** 於本揭示中，所謂「(甲基)丙烯酸基」，是指「丙烯酸基」及「甲基丙烯酸基」，所謂「(甲基)丙烯酸酯」，是指「丙烯酸酯」及「甲基丙烯酸酯」，所謂「(甲基)丙烯醯基」，是指「丙烯醯基」

及「甲基丙烯醯基」。

於本揭示中，「絕緣膜」為亦包含絕緣層的概念。

於本揭示中，於官能基具有取代基的情況下，官能基中的碳數是指亦包含取代基的碳數的整體的碳數。

當於本揭示中參照圖式對實施形態進行說明的情況下，該實施形態的結構並不限定於圖式所示的結構。另外，各圖中的構件的大小是概念性的，構件間的大小的相對關係不限定於此。

#### 【0018】 <絕緣膜形成材料>

本揭示的絕緣膜形成材料是包含(A)聚醯亞胺前驅物、(B)溶媒、以及(C)填料的絕緣膜形成材料，且是將所述絕緣膜形成材料成形而成的絕緣膜的i射線透過率為5%~40%且具有感光性的材料。

【0019】於本揭示的絕緣膜形成材料中，具有感光特性，能夠降低絕緣膜的線膨脹係數。其理由尚不明確，但可認為如下般。

藉由將本揭示的絕緣膜形成材料成形而成的絕緣膜的i射線透過率為5%以上，可抑制感光特性的下降，例如可獲得解析度高的絕緣膜形成材料。

另外，藉由絕緣膜形成材料包含(A)聚醯亞胺前驅物以及(C)填料，於製成絕緣膜時，與不使用(C)填料的情況相比，有可降低線膨脹係數的傾向。其結果，能夠降低絕緣膜與銅等金屬的線膨脹係數之差。藉此，能夠抑制因絕緣膜與銅等金屬的線膨脹係數之差引起的金屬彼此的接合不良。

【0020】 本揭示的絕緣膜形成材料的硬化後的絕緣膜的線膨脹係數較佳為 60 ppm/K 以下，更佳為 50 ppm/K 以下，進而佳為 45 ppm/K 以下。藉此，能夠適當地抑制金屬彼此的接合不良。絕緣膜的下限並無特別限定，例如可為 20 ppm/K 以上，亦可為 25 ppm/K 以上。

線膨脹係數是在每一溫度下表示由溫度上升引起的絕緣膜的長度膨脹的比例，可藉由使用熱機械分析裝置等對 50°C ~ 100°C 下的絕緣膜的長度的變化量進行測定來算出。

【0021】 將本揭示的絕緣膜形成材料成形而成的絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%，例如可為 10%~40%，亦可為 12%~30%。

絕緣膜的 i 射線透過率例如可根據 (A) 聚醯亞胺前驅物的種類、(B) 溶媒的種類、(C) 填料的種類等進行調整。

i 射線透過率的測定方法如以下所述。具體而言，藉由旋塗等將絕緣膜形成材料塗佈於玻璃基板上，將塗膜於 100°C 下乾燥 2 分鐘後，於 110°C 下乾燥 2 分鐘而形成樹脂膜，使用分光光度計(例如，日立高科技科學 (Hitachi High-Tech Science) 公司製造的 U-3900H 型分光光度計)，對樹脂膜的 i 射線透過率進行測定。將所獲得的值設為絕緣膜的 i 射線透過率。

【0022】 本揭示的絕緣膜形成材料亦可為用於形成混成鍵結中使用的絕緣膜的材料。例如，本揭示的絕緣膜形成材料亦可為應用於 W2W (Wafer-to-Wafer) 接合、C2W (Chip-to-Wafer) 接合等技術的材料。於將絕緣膜彼此貼合且進行混成鍵結時，只要至少一

種絕緣膜由本揭示的絕緣膜形成材料形成即可，較佳為兩個絕緣膜由本揭示的絕緣膜形成材料形成。

**【0023】** ((A) 聚醯亞胺前驅物)

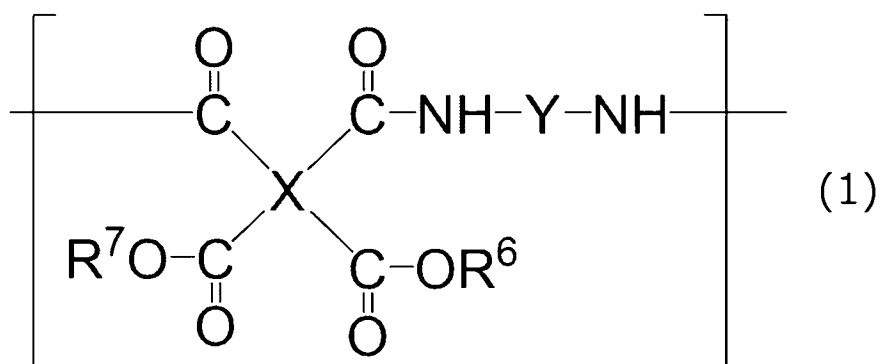
本揭示的絕緣膜形成材料包含(A)聚醯亞胺前驅物(以下，亦稱為「(A)成分」)。

**【0024】** (A)成分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超過 pH7 的鹼性化合物形成鹽結構的化合物。

(A)成分亦可具有聚合性的不飽和鍵。

**【0025】** (A)成分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。

**【0026】** [化 2]



【0027】 通式(1)中，X表示四價有機基，Y表示二價有機基， $R^6$ 及 $R^7$ 分別獨立地表示氫原子或一價有機基， $R^6$ 及 $R^7$ 中的至少一個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、 $R^6$ 及 $R^7$ 分別可相同亦可不同。

再者， $R^6$ 及 $R^7$ 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， $R^6$ 及 $R^7$ 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 $R^6$ 及 $R^7$ 的組合分別可相同亦可不同。

【0028】 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。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。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、羥基、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。

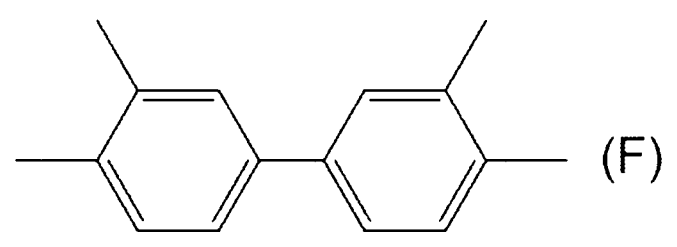
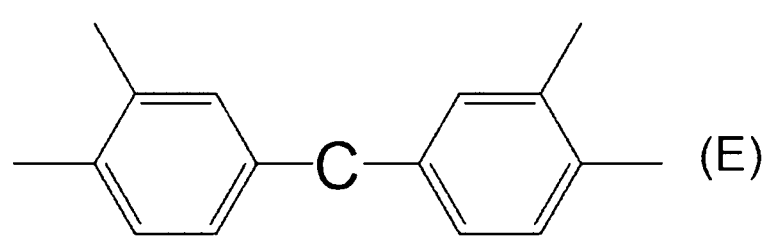
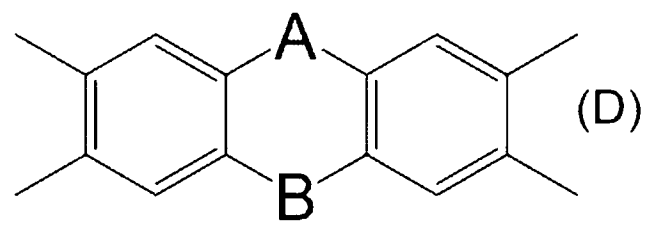
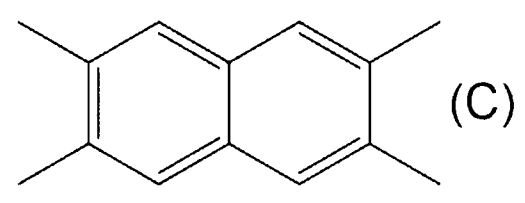
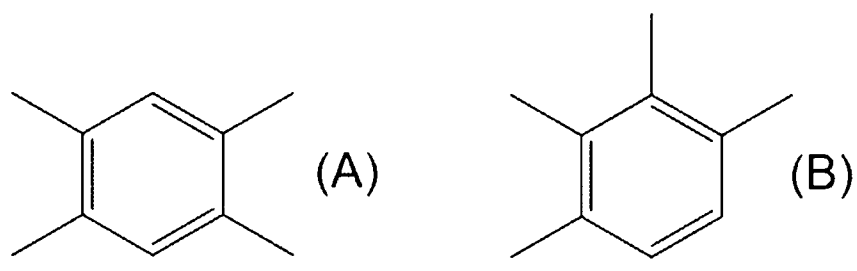
於 X 所表示的四價有機基包含兩個以上的苯環的情況下，各苯環可藉由單鍵連結，亦可藉由伸烷基、鹵化伸烷基、羰基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-)、矽烯鍵 (-Si(R<sup>A</sup>)<sub>2</sub>-；兩個 R<sup>A</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基)、矽氧烷鍵 (-O-(Si(R<sup>B</sup>)<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>；兩個 R<sup>B</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基，n 表示 1 或 2 以上的整數) 等的連結基、將該些連結基至少組合兩個而成的複合連結基等進行鍵結。另外，亦可兩個苯環藉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。

**【0029】** 於通式 (1) 中，-COOR<sup>6</sup> 基與-CONH-基較佳為相互處於鄰位位置，-COOR<sup>7</sup> 基與-CO-基較佳為相互處於鄰位位置。

**【0030】** 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。下述式(F)為下述式(E)中的 C 為單鍵的結構。

再者，本揭示並不限定於下述具體例。

**【0031】** [化 3]



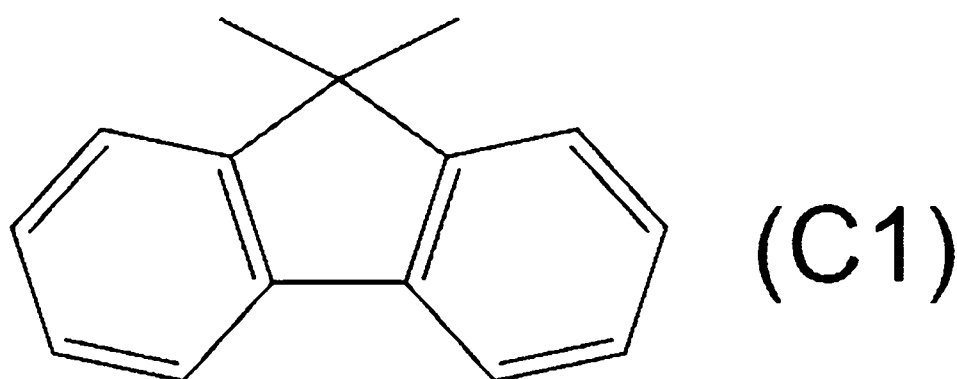
【0032】 於式 (D) 中，A 及 B 分別獨立地為單鍵或不與苯環共軛

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<sup>A</sup>)<sub>2</sub>-；兩個 R<sup>A</sup> 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。

【0033】 於式 (E) 中，C 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<sup>A</sup>)<sub>2</sub>-；兩個 R<sup>A</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基)、矽氧烷鍵 (-O-(Si(R<sup>B</sup>)<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>；兩個 R<sup>B</sup> 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，較佳為醚鍵。

另外，C 亦可包含下述式 (C1) 所表示的結構。

【0034】 [化 4]



【0035】 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。

**【0036】** 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。

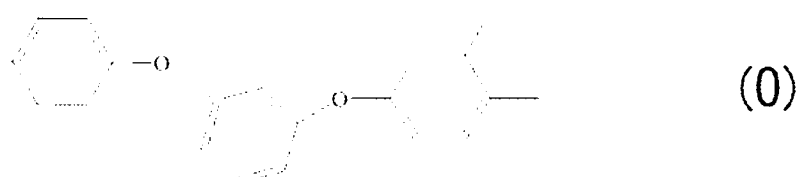
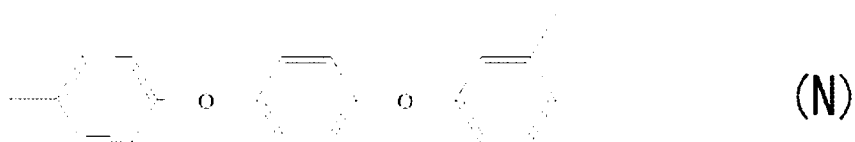
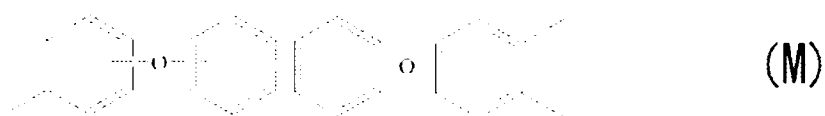
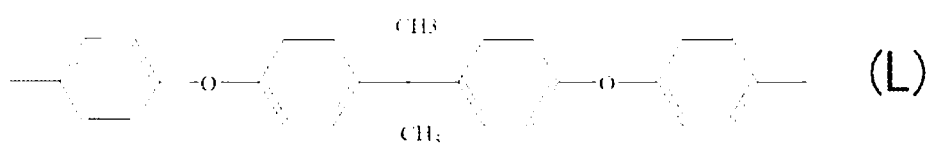
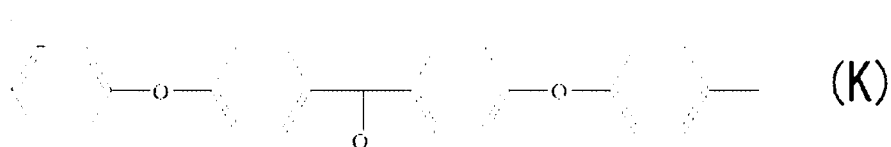
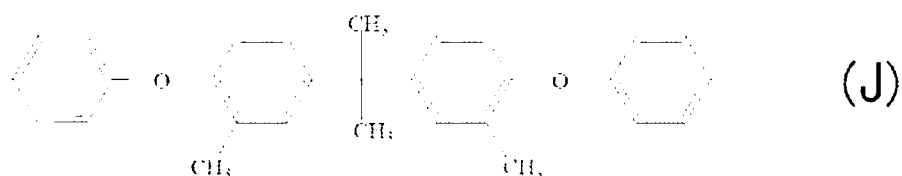
作為式 (E) 中的 C 所表示的鹵化伸烷基的具體例，可列舉所述式 (E) 中的 C 所表示的伸烷基中所含的至少一個氫原子經氟原子、氯原子等鹵素原子取代而成的伸烷基。該些中，較佳為氟亞甲基、二氟亞甲基、六氟二甲基亞甲基等。

**【0037】** 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。

【0038】 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。

【0039】 [化 5]



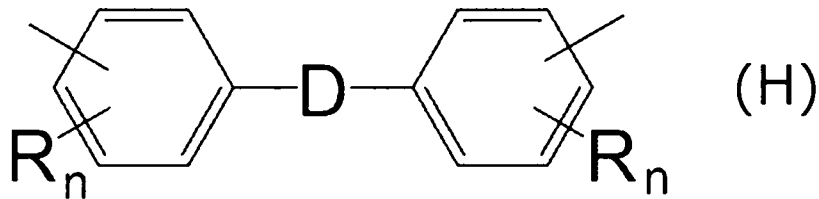
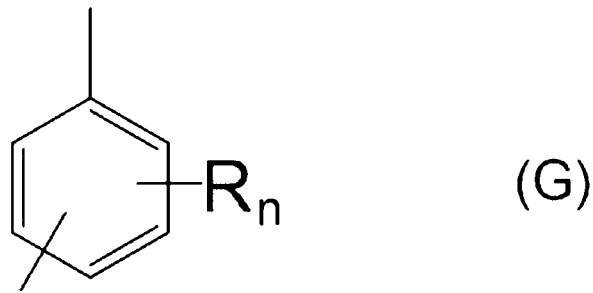
**【0040】** 於通式 (1) 中，Y 所表示的二價有機基的碳數較佳為 4 ~ 25，更佳為 6 ~ 20，進而佳為 12 ~ 18。

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。

**【0041】** 作為 Y 所表示的二價芳香族基的具體例，可列舉下述式 (G) 及式 (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，其中，於下述式 (H) 中，D 更佳為包含單鍵或醚鍵的基，進而佳為包含單鍵或醚鍵的基，特佳為包含醚鍵的基，極佳為醚鍵。

**【0042】** [化 6]



**【0043】** 於式 (G) ~ 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，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<sup>A</sup>)<sub>2</sub>-; 兩個 R<sup>A</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基)、矽氧烷鍵 (-O-(Si(R<sup>B</sup>)<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>; 兩個 R<sup>B</sup> 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。

**【0044】** 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。

**【0045】** 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。

**【0046】** 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。

**【0047】** 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。

**【0048】** 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。

**【0049】** 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。

**【0050】** 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。

**【0051】** 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。

**【0052】** 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。

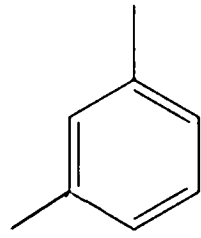
與聚矽氧烷結構中的矽原子鍵結的碳數 6~18 的芳基可為未經取代，亦可經取代基取代。作為芳基具有取代基時的取代基的具體例，可列舉鹵素原子、烷氧基、羥基等。作為碳數 6~18 的芳基的具體例，可列舉苯基、萘基、苺基等。該些中，較佳為苯基。

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。

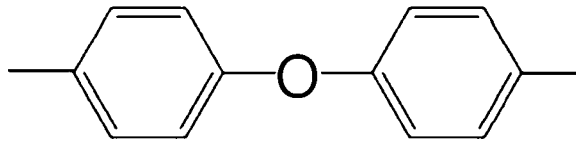
構成 Y 所表示的具有聚矽氧烷結構的二價基的矽原子可經由亞甲基、伸乙基等伸烷基、伸苯基等伸芳基等與通式 (1) 中的 NH 基鍵結。

**【0053】** 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，就具有柔軟的骨架且接合性優異的觀點而言，更佳為下述式 (H') 或式 (H'') 所表示的基。

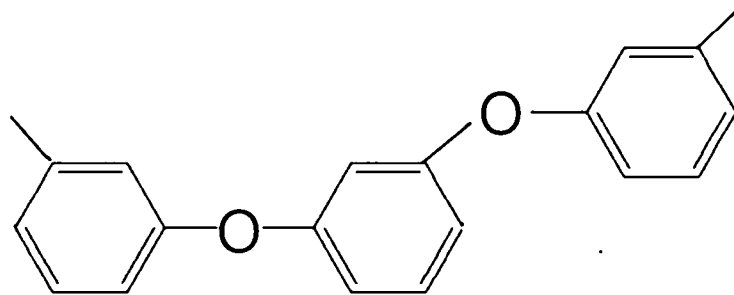
**【0054】** [化 7]



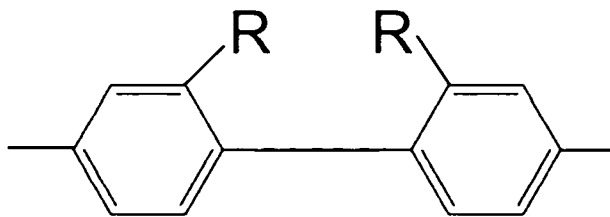
(G')



(H')



(H'')



(H''')

【0055】 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。

【0056】 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，可列舉 X 為式 (E) 所表示的基且 Y 為式 (H) 所表示的基的組合等。

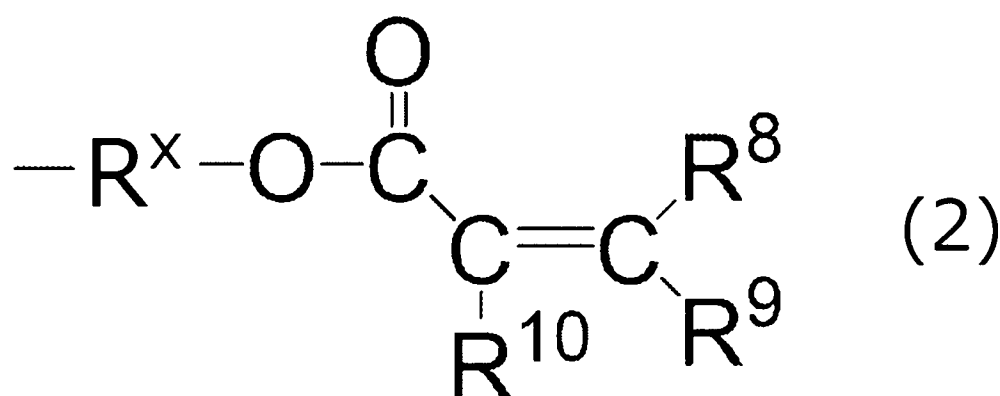
【0057】  $R^6$  及  $R^7$  分別獨立地表示氫原子或一價有機基，其中，至少一個具有聚合性的不飽和鍵。作為一價有機基，較佳為碳數 1

~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。於此情況下， $R^6$  及  $R^7$  中的至少一個為通式(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°C 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鹼等而脫離。

【0058】 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。

【0059】 [化 8]



【0060】 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， $R^x$  表示二價連結基。

【0061】 通式 (2) 中的  $R^8 \sim R^{10}$  所表示的脂肪族烴基的碳數為 1 ~ 3，較佳為 1 或 2。作為  $R^8 \sim R^{10}$  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。

【0062】 作為通式 (2) 中的  $R^8 \sim R^{10}$  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。

【0063】 通式 (2) 中的  $R^x$  為二價連結基，較佳為較佳為碳數 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。

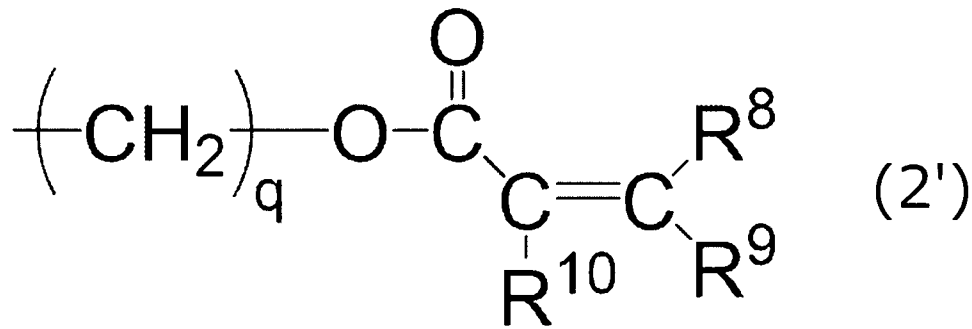
【0064】 於通式 (1) 中，較佳為  $R^6$  及  $R^7$  中的至少其中一者為所述通式 (2) 所表示的基，更佳為  $R^6$  及  $R^7$  此兩者為所述通式 (2) 所表示的基。

【0065】 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%。

【0066】 通式 (2) 所表示的基較佳為下述通式 (2') 所表示的基。

【0067】 [化 9]



【0068】 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， $q$  表示 1~10 的整數。

【0069】 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。

【0070】 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%。

【0071】 (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。

【0072】 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、1,1,4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸酐、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、環戊酮雙螺環降冰片烷四羧酸二酐、2,2-雙{4-(4'-苯氧基)苯基}丙烷四羧酸二酐等。該些中，較佳為3,3',4,4'-聯苯基醚四羧酸二酐、及3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐，就更低溫下的接合的觀點而言，更佳為3,3',4,4'-聯苯基醚四羧酸二酐。

四羧酸二酐可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

**【0073】** 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、鄰聯甲苯胺磺、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}磺、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}磺、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。該些中，就具有柔軟的骨架且接著性優異的觀點而言，更佳為 4,4'-二胺基二苯基醚、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、及 2,2-雙{4-(4'-胺基苯氧基)苯基}丙烷。

二胺化合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

**【0074】** 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媒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媒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，於有機溶媒中反應並導入酯基。

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。

作為所述有機溶媒，可列舉 N-甲基-2-吡咯啉酮、 $\gamma$ -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。

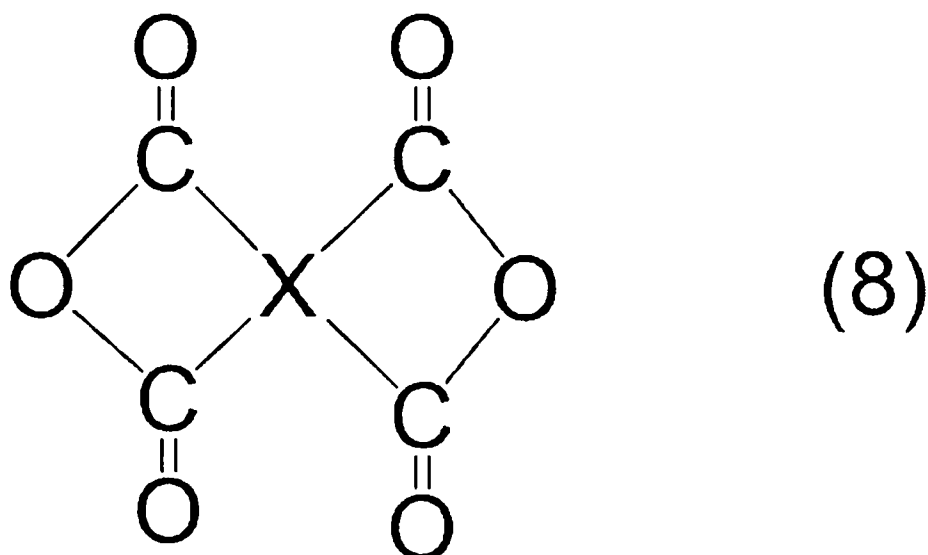
亦可使脫水縮合劑與 R-OH 所表示的化合物一起作用於聚醯胺酸溶液而合成聚醯亞胺前驅物。脫水縮合劑較佳為包含選自由三氟乙酸酐、N,N'-二環己基碳二醯亞胺 (N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, DCC) 及 1,3-二異丙基碳二醯亞胺 (1,3-Diisopropylcarbodiimide, DIC) 所組成的群組中的至少一種。

**【0075】** (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。

**【0076】** [化 10]



【0077】 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。

【0078】 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，可為羥基鍵結於通式（2）所表示的基的 R<sup>x</sup> 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 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、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、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。

【0079】 （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～

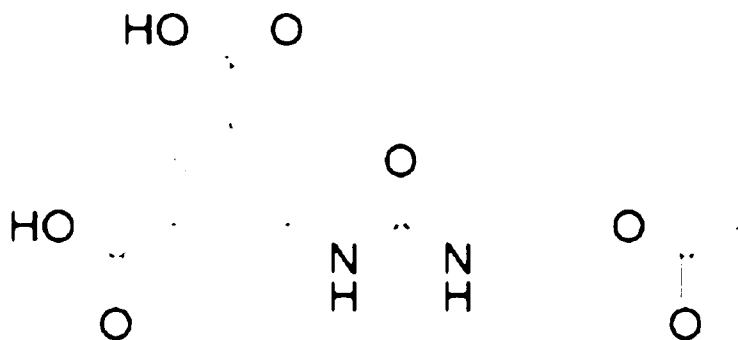
100,000。

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。

**【0080】** 本揭示的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。

**【0081】** [化 11]

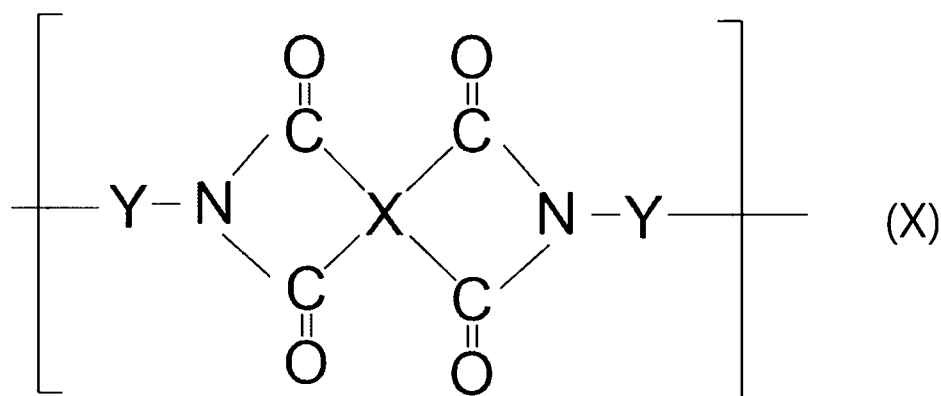


**【0082】** 本揭示的絕緣膜形成材料除了包含(A)聚醯亞胺前驅物以外，亦可包含聚醯亞胺樹脂。藉由組合聚醯亞胺前驅物及聚醯

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媒中。

【0083】 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。

【0084】 [化 12]



【0085】 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。

【0086】 於本揭示的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%。

【0087】 本揭示的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。

【0088】 於本揭示的絕緣膜形成材料中，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%。

【0089】 本揭示的絕緣膜形成材料可包含苯並環丁烯等環狀烯烴系樹脂、環氧樹脂等樹脂成分，亦可不包含苯並環丁烯等環狀烯烴系樹脂、環氧樹脂等樹脂成分。就絕緣膜的耐熱性及機械特性更優異的觀點、及進行混成鍵結時適當地抑制絕緣膜與電極的接合不良及絕緣膜彼此的接合不良的觀點而言，環狀烯烴系樹脂的含有率及環氧樹脂的含有率分別獨立地相對於本揭示的絕緣膜形成材料總量而較佳為 30 質量%以下，更佳為 0 質量%~10 質量%，進而佳為 0 質量%~5 質量%。

【0090】 ((B) 溶媒)

本揭示的絕緣膜形成材料包含(B)溶媒(以下，亦稱為「(B)成分」)。

【0091】 作為(B)成分，並無特別限定，可列舉：酯系溶媒、酮

系溶媒、碳酸酯系溶媒、雜環式化合物系溶媒、醯胺系溶媒等。

酯系溶媒、酮系溶媒、碳酸酯系溶媒、醯胺系溶媒可分別獨立地具有環狀結構，亦可不具有環狀結構。

(B) 成分可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

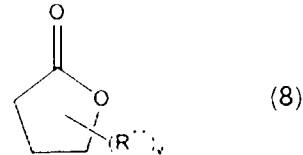
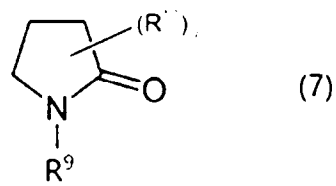
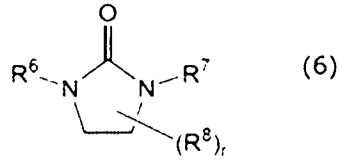
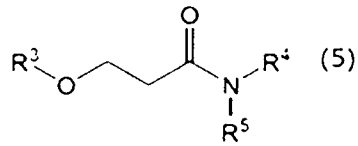
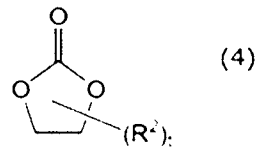
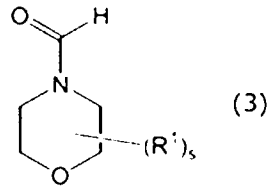
**【0092】** 就絕緣膜形成材料的感光特性的觀點而言，(B) 成分較佳為包含醯胺系溶媒以外的非醯胺系溶媒，更佳為不包含醯胺系溶媒而包含非醯胺系溶媒。

非醯胺系溶媒只要是不包含醯胺基的化合物，則並無特別限定，例如可列舉：所述酯系溶媒、酮系溶媒、碳酸酯系溶媒及雜環式化合物系溶媒。其中，非醯胺系溶媒較佳為環狀酯化合物等酯系溶媒。

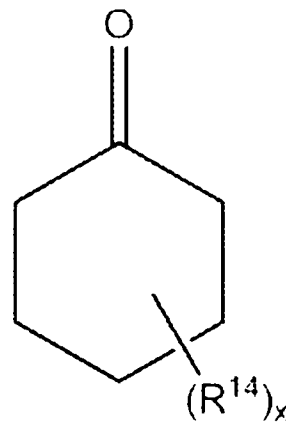
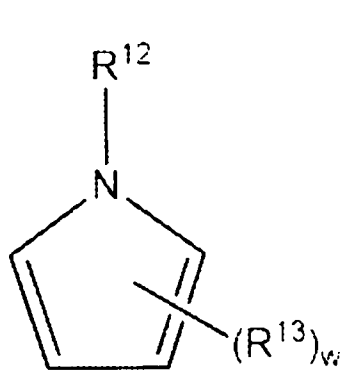
**【0093】** (B) 成分例如亦可包含選自由下述式(3)～式(10)所表示的化合物所組成的群組中的至少一種。

(B) 成分可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

**【0094】** [化 13]



【0095】 [化 14]



【0096】 式(3)~式(10)中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^8$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{13}$  及  $R^{14}$  分別獨立地為碳數 1~4 的烷基， $R^3$ ~ $R^7$ 、 $R^9$  及  $R^{12}$  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， $v$  為 0~3 的整數， $w$  為

0~4 的整數，x 為 0~5 的整數。

**【0097】** 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。

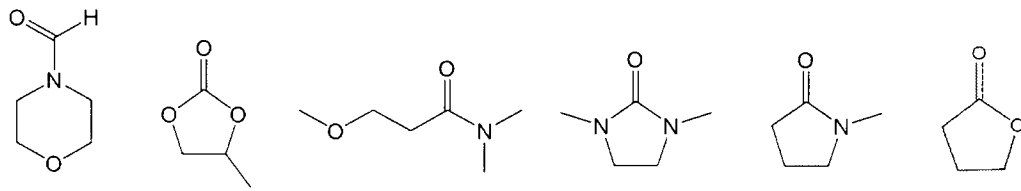
於式 (8) 中，作為  $R^{11}$  的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基或乙基。u 較佳為 0 或 1，更佳為 0。

於式 (9) 中，作為  $R^{12}$  的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基或乙基。作為  $R^{13}$  的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基或乙基。w 較佳為 0 或 1，更佳為 0。

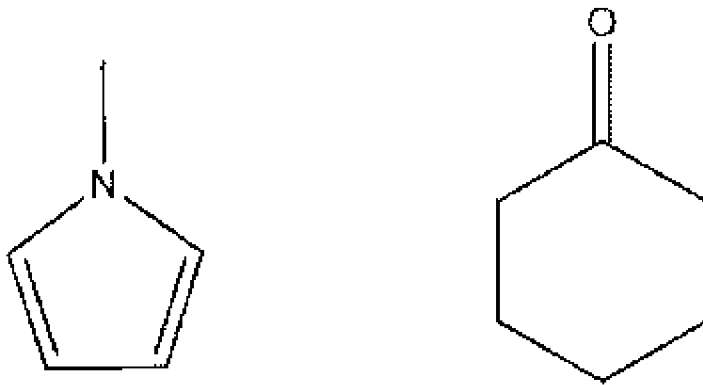
於式 (10) 中，作為  $R^{14}$  的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基或乙基。x 較佳為 0 或 1，更佳為 0。

**【0098】** 作為 (B) 成分的具體例，可列舉以下化合物。就提高 i 射線透過率的觀點而言，(B) 成分例如可包含  $\gamma$ -丁內酯或環己酮，亦可包含  $\gamma$ -丁內酯。

**【0099】** [化 15]



[化 16]



【0100】 於本揭示的絕緣膜形成材料中，就降低生殖毒性等毒性的觀點而言，N-甲基-2-吡咯啉酮（N-methyl-2-pyrrolidone，NMP）的含有率相對於絕緣膜形成材料的總量而可為 1 質量%以下，相對於（A）成分的總量而可為 3 質量%以下。

【0101】 於本揭示的絕緣膜形成材料中，（B）成分的含量相對於（A）成分 100 質量份而較佳為 1 質量份～10000 質量份，更佳為 50 質量份～10000 質量份。

【0102】 （（C）填料）

本揭示的混合絕緣膜形成材料包含（C）填料（以下，亦稱為「（C）成分」）。（C）成分可為有機填料，亦可為無機填料，亦

可為無機-有機複合填料。

(C) 成分可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

**【0103】** 作為有機填料，例如可列舉：聚乙烯纖維、聚丙烯纖維、聚酯纖維、聚醯胺纖維、氟纖維、硬橡膠粉末、熱硬化性樹脂中空球、環氧樹脂填料、矽系填料、薩冉空球、蟲膠、木粉、軟木粉末、聚乙烯醇纖維、纖維素粉末及木材紙漿。該些中，特別是就耐熱性及機械特性優異的理由而言，較佳為環氧樹脂填料、矽系填料、熱硬化性樹脂的中空粒子、氟纖維等。

**【0104】** 作為無機填料，例如可列舉：二氧化矽、氧化鋁、氫氧化鋁、氫氧化鎂、碳酸鈣、碳酸鎂、矽酸鈣、矽酸鎂、矽酸鋯、氧化鈣、氧化鎂、氧化鈦、氮化矽、氮化鋁、氮化硼、鈦酸鈣、鈦酸鋇、鈹、氧化鋯、鋯石、鎂橄欖石、塊滑石、尖晶石、莫來石、二氧化鈦、滑石、黏土及雲母。該些中，特別是較佳為二氧化矽及氧化鋁，更佳為二氧化矽。

**【0105】** 於(C)成分為粒子狀的情況下，其體積平均粒徑並無特別限制。例如，體積平均粒徑較佳為 10 nm~1 μm，更佳為 10 nm~500 nm，就填料分散性的觀點而言，進而佳為 10 nm~100 nm，特佳為 15 nm~50 nm。

(C) 成分的體積平均粒徑是指藉由雷射繞射散射法粒度分佈測定裝置作為體積平均粒徑(D50)而測定出的值。

**【0106】** 絕緣膜形成材料或絕緣膜中的(C)成分的體積平均粒徑可藉由公知的方法進行測定。作為一例，使用有機溶媒、硝酸、

王水等，自絕緣膜形成材料或絕緣膜中提取（C）成分（較佳為無機填料），藉由超音波分散機等充分地進行分散來製備分散液。可使用所述分散液，根據由雷射繞射散射法粒度分佈測定裝置測定的體積基準的粒度分佈，對（C）成分（較佳為無機填料）的體積平均粒徑進行測定。或者，可根據藉由掃描式電子顯微鏡觀察將絕緣膜埋入至透明的環氧樹脂等中並進行研磨獲得的剖面而獲得的體積基準的粒度分佈，對（C）成分的體積平均粒徑進行測定。進而，亦可使用聚焦離子束（Focused Ion Beam，FIB）裝置（聚焦離子束掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope，SEM））等，連續地進行絕緣膜的二維的剖面觀察，藉由進行三維結構解析來進行測定。

**【0107】**（C）成分較佳為實施了表面處理。藉此，有本揭示的絕緣膜形成材料中的（C）成分的分散性提高的傾向，其結果，有具有良好的感光特性的傾向。

**【0108】**本揭示的絕緣膜形成材料較佳為包含實施了表面處理的無機填料，更佳為包含實施了表面處理的二氧化矽及實施了表面處理的氧化鋁中的至少其中一者。

**【0109】**作為表面處理，就提高（C）成分的分散性的觀點而言，可列舉疏水化處理。作為實施了表面處理的（C）成分，亦可使用市售的填料。或者，亦可對未實施表面處理的（C）成分使用後述的偶合劑等各種表面處理劑來實施表面處理。

**【0110】**於本揭示的絕緣膜形成材料中，（C）成分的含量相對於

(A) 成分 100 質量份而可為 5 質量份～200 質量份，亦可為 10 質量份～150 質量份，亦可為 10 質量份～100 質量份，亦可為 15 質量份～50 質量份，亦可為 25 質量份～50 質量份。

於使用分散於分散溶媒中的填料的情況下，(C) 成分的含量是指作為將該分散溶媒除外的固體成分的填料的含量。

**【0111】** 就抑制凝聚的觀點而言，(C) 成分亦可為分散於分散溶媒中的填料。作為分散溶媒，並無特別限定，可列舉環己酮、二甲基乙醯胺等公知的溶媒。

**【0112】** 本揭示的絕緣膜形成材料視需要亦可包含 (D) 聚合性單體、(E) 光聚合起始劑、(F) 增感劑、(G) 偶合劑、熱聚合起始劑、聚合抑制劑、抗氧化劑、界面活性劑、調平劑、防鏽劑、含氮化合物或二羧酸中的至少一個。

本揭示的絕緣膜形成材料亦可包含 (D) 聚合性單體及 (E) 光聚合起始劑。

**【0113】** ((D) 聚合性單體)

本揭示的絕緣膜形成材料亦可包含 (D) 聚合性單體 (以下，亦稱為「(D) 成分」)。(D) 成分較佳為具有至少一個包含聚合性不飽和雙鍵的基，就藉由與 (E) 光聚合起始劑的併用而能夠適當地進行聚合的觀點而言，更佳為具有至少一個(甲基)丙烯酸基。就提高交聯密度及提高光感度的觀點而言，較佳為具有兩個～六個的包含聚合性不飽和雙鍵的基，更佳為具有兩個～四個。

聚合性單體可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

【0114】 作為具有(甲基)丙烯酸基的聚合性單體，並無特別限定，例如可列舉：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、三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、三羥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、乙氧基化異三聚氰酸三丙烯酸酯、乙氧基化異三聚氰酸三甲基丙烯酸酯、異三聚氰酸丙烯醯基氧基乙酯、異三聚氰酸甲基丙烯醯基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯、1,3-雙((甲基)丙烯醯基氧基)-2-羥基丙烷、環氧乙烷 (ethylene oxide, EO) 改質雙酚 A 二丙烯酸酯及環氧乙烷 (EO) 改質雙酚 A 二甲基丙烯酸酯。

具有(甲基)丙烯醯基的聚合性單體亦可為四乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯或該些的混合物。

【0115】 作為具有(甲基)丙烯酸基的聚合性單體以外的聚合性單體，並無特別限定，例如可列舉苯乙烯、二乙烯基苯、4-乙烯基甲苯、4-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯啉酮、亞甲基雙丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺及 N-羥甲基丙烯醯胺。

【0116】 (D)成分並不限定於具有包含聚合性不飽和雙鍵的基的

化合物，亦可為具有不飽和雙鍵基以外的聚合性基（例如環氧乙烷（oxirane）環）的化合物。

【0117】於本揭示的絕緣膜形成材料包含(D)成分的情況下，(D)成分的含量並無特別限定，相對於(A)成分 100 質量份而較佳為 1 質量份～100 質量份，更佳為 1 質量份～75 質量份，進而佳為 1 質量份～50 質量份。

【0118】於(D)成分為四乙二醇二甲基丙烯酸酯(D1)與乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(D2)的混合物的情況下，D2 相對於 D1 的質量比率(D2/D1)可為 50/100～100/100，亦可為 60/100～90/100。

【0119】((E)光聚合起始劑)

本揭示的絕緣膜形成材料亦可包含(E)光聚合起始劑（以下，亦稱為「(E)成分」）。

作為(E)成分，並無特別限定，例如可列舉：

1-苯基-1,2-丁二酮-2-(O-甲氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-甲氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-苯甲醯基)肟、1,3-二苯基丙烷三酮-2-(O-乙氧基羰基)肟、1-苯基-3-乙氧基丙烷三酮-2-(O-苯甲醯基)肟、1-[4-(苯硫基)苯基]辛烷-1,2-二酮-2-(O-苯甲醯基)肟、O-乙醯基-1-[4-(4-羥基乙基氧基-苯硫基)苯基]-1,2-丙烷二酮-2-(O-乙醯基)肟等肟系化合物；

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-羥基-2-甲基苯丙酮、4'-(甲硫基)- $\alpha$ -嗎啉基- $\alpha$ -甲基苯丙酮、1-羥基環己基苯基酮等苯乙酮衍生物；

噻噸酮、2-甲基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、二乙基噻噸酮等噻噸酮衍生物；

苯偶醯、苯偶醯二甲基縮酮、苯偶醯- $\beta$ -甲氧基乙基縮醛等苯偶醯衍生物；

安息香、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香苯基醚、甲基安息香、乙基安息香、丙基安息香等安息香衍生物；

N-苯基甘胺酸等 N-芳基甘胺酸類；

過氧化苯甲醯等過氧化物類；

2-(鄰氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(鄰氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(鄰或對甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等芳香族聯咪唑類；

2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦等醯基氧化膦衍生物、豔佳固 (Irgacure) OXE03 (巴斯夫 (BASF) 公司製造)、豔佳固 (Irgacure) OXE04 (巴斯夫 (BASF) 公司製造) 等。

就曝光感度優異、接合時的空隙的產生得到抑制的觀點而言，(E) 成分較佳為包含脲系化合物。

(E) 成分可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

**【0120】** 脲系化合物相對於 (E) 成分的總量的含有率較佳為 60

質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上，特佳為 95 質量%以上。

**【0121】** (E) 成分的總量相對於 (A) 成分 100 質量份而較佳為 0.1 質量份～20 質量份，更佳為 1 質量份～20 質量份，進而佳為 2 質量份～10 質量份。

**【0122】** ((F) 增感劑)

本揭示的絕緣膜形成材料亦可包含 (F) 增感劑。作為 (F) 增感劑，可列舉：二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮(米其勒酮)、N,N'-四乙基-4,4'-二胺基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基胺基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯甲酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、鄰苯甲醯基苯甲酸甲酯、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基酮、二苄基酮、芴酮等。

(F) 成分可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

**【0123】** 於本揭示的絕緣膜形成材料包含(F)成分的情況下，(F) 成分的含量並無特別限定，相對於 (A) 成分 100 質量份而較佳為 0.01 質量份～3 質量份，更佳為 0.1 質量份～1 質量份。

**【0124】** ((G) 偶合劑)

本揭示的絕緣膜形成材料亦可包含 (G) 偶合劑。作為 (G) 偶合劑，並無特別限定，可列舉：3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、

二甲氧基甲基-3-哌啶基丙基矽烷、二乙氧基-3-縮水甘油氧基丙基甲基矽烷、N-(3-二乙氧基甲基矽烷基丙基)丁二醯亞胺、N-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]鄰苯二甲醯胺酸、二苯甲酮-3,3'-雙(N-[3-三乙氧基矽烷基]丙基醯胺)-4,4'-二羧酸、苯-1,4-雙(N-[3-三乙氧基矽烷基]丙基醯胺)-2,5-二羧酸、3-(三乙氧基矽烷基)丙基丁二酸酐、N-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷、N,N'-雙(2-羥基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷等矽烷偶合劑；三(乙醯乙酸乙酯)鋁、三(乙醯丙酮)鋁、乙醯乙酸乙酯二異丙酸鋁等鋁系接著助劑等。

(G) 成分可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

該些偶合劑亦可用於所述(C)成分的表面處理。

**【0125】** 本揭示的絕緣膜形成材料的製備方法並無特別限定，只要將所述各成分混合即可。

**【0126】** <半導體裝置>

本揭示的半導體裝置為如下半導體裝置，即包括：第一半導體基板，具有第一基板主體、以及設置於所述第一基板主體的一面上的所述第一有機絕緣膜及第一電極；以及半導體晶片，具有半導體晶片基板主體、以及設置於所述半導體晶片基板主體的一面上的第二有機絕緣膜及第二電極，且所述第一半導體基板的所述第一有機絕緣膜與所述半導體晶片的所述第二有機絕緣膜接合，所述第一半導體基板的所述第一電極與所述半導體晶片的所述第二電極接合，所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜中的至

少一種為使包含 (A) 聚醯亞胺前驅物及 (C) 填料且具有感光性的絕緣膜形成材料硬化而成的絕緣膜，所述絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%。

**【0127】** 本揭示的半導體裝置中，第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜中的至少一種為使包含 (A) 聚醯亞胺前驅物及 (C) 填料且具有感光性的絕緣膜形成材料硬化而成的絕緣膜。進而，絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%。藉此，本揭示的半導體裝置包括由具有感光特性的絕緣膜形成材料形成且降低了線膨脹係數的絕緣膜。

本揭示的半導體裝置中所使用的絕緣膜形成材料只要包含 (A) 聚醯亞胺前驅物及 (C) 填料且具有感光性，並且其 i 射線透過率為 5%~40%即可。例如，該絕緣膜形成材料亦可為所述本揭示的絕緣膜形成材料。

另外，本揭示的半導體裝置例如可藉由以下所示的半導體裝置的製造方法來製造。

**【0128】** 將本揭示的半導體裝置中所使用的絕緣膜形成材料成形而成的絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%，例如可為 10%~40%，亦可為 12%~30%。

**【0129】** < 半導體裝置的製造方法 >

關於本揭示的半導體裝置的製造方法，藉由如下方式形成：使用所述本揭示的絕緣膜形成材料製作第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜中的至少一種有機絕緣膜，將所述第一有機絕緣膜與所

述第二有機絕緣膜接合。更具體而言，可藉由經過以下步驟（1）～步驟（5）來製造半導體裝置。

步驟（1） 準備具有第一基板主體、以及設置於所述第一基板主體的一面上的所述第一有機絕緣膜及第一電極的第一半導體基板。

步驟（2） 準備具有第二基板主體、以及設置於所述第二基板主體的一面上的所述第二有機絕緣膜及多個第二電極的第二半導體基板。

步驟（3） 將所述第二半導體基板單片化，獲取分別包括所述第二有機絕緣膜與至少一個所述第二電極的多個半導體晶片。

步驟（4） 將所述第一半導體基板的所述第一有機絕緣膜與所述半導體晶片的所述第二有機絕緣膜相互貼合。

步驟（5） 將所述第一半導體基板的所述第一電極與所述半導體晶片的所述第二電極接合。

**【0130】** 步驟（1）亦可包含：

對第一基板主體賦予絕緣膜形成材料，將賦予至所述第一基板主體的所述絕緣膜形成材料的一部分去除而形成通孔的步驟；  
以及

包含使所述第一基板主體中的形成有所述通孔的所述絕緣膜形成材料硬化而形成第一有機絕緣膜、及使電極材料填充至所述通孔而形成第一電極以準備具有設置於所述第一基板主體的一面上的所述第一有機絕緣膜及所述第一電極的第一半導體基板的步

驟。

步驟（2）亦可包含：

對第二基板主體賦予絕緣膜形成材料，將賦予至所述第一基板主體的所述絕緣膜形成材料的一部分去除而形成通孔的步驟；以及

包含使所述第二基板主體中的形成有所述通孔的所述絕緣膜形成材料硬化而形成第二有機絕緣膜、及使電極材料填充至所述通孔而形成第二電極以準備具有設置於所述第二基板主體的一面上的所述第二有機絕緣膜及所述第二電極的第二半導體基板的步驟。

**【0131】** 或者步驟（1）亦可包含：

藉由在第一基板主體上形成第一電極之後於所述第一電極的周圍形成第一有機絕緣膜以準備具有設置於所述第一基板主體的一面上的所述第一有機絕緣膜及第一電極的第一半導體基板的步驟。

步驟（2）亦可包含：

藉由在第二基板主體上形成第二電極之後於所述第二電極的周圍形成第二有機絕緣膜以準備具有設置於所述第二基板主體的一面上的所述第二有機絕緣膜及第二電極的第二半導體基板的步驟。

**【0132】** 以下，將參照圖式詳細地說明本揭示半導體裝置的一實施形態及本揭示半導體裝置的製造方法的一實施形態。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。

**【0133】**（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（半導體晶片）、柱部 30、再配線層 40、基板 50、及電路基板 60。

**【0134】** 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且無位置偏移地微細接合。

**【0135】** 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  $\mu\text{m}$  以上且 20  $\mu\text{m}$  以下（於一例中為直徑 5  $\mu\text{m}$ ）的圓柱形狀，亦可以各柱 31 的中心間距離為 15  $\mu\text{m}$  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 上側的端子電極電性連接。

**【0136】** 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（第一半導體基板 100）、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））。

**【0137】** 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。

**【0138】** 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。

**【0139】**（半導體裝置的製造方法的一例）

接著，參照圖 2 的 (a) ~ 圖 4 的 (d) 來對半導體裝置 1 的製造方法的一例進行說明。圖 2 的 (a) ~ 圖 2 的 (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) ~ 圖 3 的 (c) 是更詳細地表示圖 2 的 (a) ~ 圖 2 的 (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) ~ 圖 4 的 (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) ~ 圖 2 的 (d) 所示的步驟之後的步驟的圖。

**【0140】** 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 對應的第一半導體基板 100 的步驟。

(b) 準備與第二半導體晶片 20 對應的第二半導體基板 200 的步驟。

(c) 以端子電極 103 的各表面 103a 位於相對於絕緣膜 102 的表面 102a 而為同等的位置或突出的位置的方式使用化學機械研磨（Chemical Mechanical Polishing, CMP）法、使用平面刨床等的研磨等研磨方法，對作為第一半導體基板 100 的表面的一面 101a

側進行研磨的步驟（參照圖 3 的（a））。

（d）以端子電極 203 的各表面 203a 位於相對於絕緣膜 202 的表面 202a 而為同等的位置或突出的位置的方式使用 CMP 法、使用平面刨床等的研磨等研磨方法，對作為第二半導體基板 200 的表面的一面 201a 側進行研磨的步驟（參照圖 3 的（a））。

（e）如圖 2 的（b）所示，將第二半導體基板 200 單片化，獲取多個半導體晶片 205 的步驟。

（f）如圖 2 的（c）所示，相對於第一半導體基板 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）將第一半導體基板 100 的絕緣膜 102 與多個半導體晶片 205 的各絕緣膜 202b 相互貼合的步驟（參照圖 2 的（d）及圖 3 的（b））。此時，亦可賦予熱 H、壓力或此兩者。

（h）將第一半導體基板 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）於第一半導體基板 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（參照圖 4 的（a））。

（j）以覆蓋半導體晶片 205 及柱 300 的方式於第一半導體基板 100 的連接面上對樹脂 301 進行模製而獲取半成品 M1 的步驟（參照圖 4 的（b））。

（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，獲取半成品 M2 的步驟（參照圖 4 的（c））。

(1) 於步驟 (k) 中薄化的半成品 M2 上形成與再配線層 40 對應的配線層 400 的步驟 (參照圖 4 的 (d))。

(m) 將於步驟 (1) 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 (參照圖 4 的 (d))。

(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)。

**【0141】** 例如，於本揭示的半導體裝置的製造方法中，步驟 (1) 對應於所述步驟 (a) 及步驟 (c)，步驟 (2) 對應於所述步驟 (b) 及步驟 (d)，步驟 (3) 對應於步驟 (e)，步驟 (4) 對應於步驟 (g)，步驟 (5) 對應於步驟 (h)。進而，本揭示的絕緣膜形成材料可為用於利用半導體裝置的製造方法製作第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜中的至少一種絕緣膜的絕緣膜形成材料。

**【0142】** 步驟 (a) 是準備第一半導體基板 100 的步驟，所述第一半導體基板 100 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連接該些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，於包含矽等的第一基板主體 101 的一面 101a 上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)，並且設置作為將本揭示的絕緣膜形成材料硬化而成的硬化物的絕緣膜 102 (第一絕緣膜)。於絕緣膜形成材料為負型感光性絕緣膜形成材料、正型感光性絕緣膜形成材料等感光性材料的情況下，可於將絕緣膜 102 設置於第一基板主體 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

第一基板主體 101 的一面 101a 上之後設置絕緣膜 102。於絕緣膜形成材料為非感光性材料的情況下，亦可於將多個端子電極 103 設置於第一基板主體 101 的一面 101a 上之後設置絕緣膜 102。

**【0143】** 步驟 (b) 是準備第二半導體基板 200 的步驟，所述第二半導體基板 200 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連接該些的配線的積體電路的矽基板。於步驟 (b) 中，如圖 2 的 (a) 所示，於包含矽等的第二基板主體 201 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)，並且設置作為將本揭示的絕緣膜形成材料硬化而成的硬化物的絕緣膜 202 (第二絕緣膜)。於絕緣膜形成材料為負型感光性絕緣膜形成材料、正型感光性絕緣膜形成材料等感光性材料的情況下，可於將絕緣膜 202 設置於第二基板主體 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 設置於第二基板主體 201 的一面 201a 上之後設置絕緣膜 202。於絕緣膜形成材料為非感光性材料的情況下，亦可於將多個端子電極 203 設置於第二基板主體 201 的一面 201a 上之後設置絕緣膜 202。

**【0144】** 並不限定於步驟 (a) 及步驟 (b) 中使用的絕緣膜 102 及絕緣膜 202 均為將本揭示的絕緣膜形成材料硬化而成的硬化物的結構，亦可為絕緣膜 102 及絕緣膜 202 中的至少其中一者為將本揭示的絕緣膜形成材料硬化而成的硬化物的結構。

**【0145】** 另外，於圖 1 中圖示了利用 C2C 的接合例，但亦可將本發明應用於圖 5 的 (a) ~ 圖 5 的 (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 (第一基板主體)、以及設置於基板主體 411 的一面上的絕緣膜 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)。進而，準備具有基板主體 421 (第二基板主體)、以及設置於基板主體 421 的一面上的絕緣膜 422 (第二絕緣膜) 及多個端子電極 423 (第二電極) 的多個半導體晶片 420 的單片化前的半導體基板 (第二半導體基板)。然後，與所述步驟 (c) 及步驟 (d) 同樣地，藉由 CMP 法、使用平面刨床等的研磨等研磨方法對半導體晶圓 410 的一面側及單片化為半導體晶片 420 之前的第二半導體基板的一面側進行研磨。其後，對第二半導體基板進行與步驟 (e) 相同的單片化處理，獲取多個半導體晶片 420。

**【0146】** 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 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))，獲取如圖 5 的 (b) 所示的半成品。藉此，形成絕緣膜 412 與絕緣膜 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。

【0147】 於步驟 (h) 中，如圖 2 的 (d) 所示，當步驟 (g) 的貼合結束時，賦予熱 H、壓力或此兩者，作為混成鍵結而將第一半導體基板 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°C 以上且 400°C 以下，更佳為 200°C 以上且 300°C 以下。特別是，藉由使用本揭示的絕緣膜形成材料，亦能夠將退火溫度設定得低。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。再者，步驟 (h) 的電極接合可於步驟 (g) 的貼合後進行，亦可與步驟 (g) 的貼合同時進行。

【0148】 其後，如圖 5 的 (c) 及圖 5 的 (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，獲取半導體裝置 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。

【0149】 於此種半導體裝置 401 的製造方法中，亦與所述半導體裝置 1 的製造方法同樣地，半導體晶圓 410 的絕緣膜 412 及半導體晶片 420 的絕緣膜 422 中的至少其中一者為作為將本揭示的絕緣膜形成材料硬化而成的硬化物的絕緣膜。因此，能夠降低絕緣膜與銅電極等端子電極的線膨脹係數之差，於將端子電極彼此貼合時，能夠抑制因絕緣膜與端子電極的線膨脹係數之差引起的端

子電極彼此的接合不良。

**【0150】**（變形例）

於本揭示的半導體裝置及半導體裝置的製造方法中，對將第一電極與第二電極加以結合的結構進行了說明，但本發明並不限定於該些結構。

例如，於本揭示的半導體裝置中，第一電極及第二電極可為貫通第一半導體基板及第二半導體基板的貫通電極。

例如，本揭示的半導體裝置的製造方法可為如下方法，即，將本揭示的絕緣膜形成材料用於製作第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜中的至少一種有機絕緣膜，並經過以下的步驟（1）'～步驟（5）'來製造半導體裝置。

步驟（1）' 準備具有第一基板主體、以及設置於所述第一基板主體的一面上的所述第一有機絕緣膜的第一半導體基板。

步驟（2）' 準備具有第二基板主體、以及設置於所述第二基板主體的一面上的所述第二有機絕緣膜的第二半導體基板。

步驟（3）' 將所述第二半導體基板單片化，獲取包括所述第二有機絕緣膜的多個半導體晶片。

步驟（4）' 將所述第一半導體基板的所述第一有機絕緣膜與所述半導體晶片的所述第二有機絕緣膜相互貼合。

步驟（5）' 於貼合後的第一半導體基板及第二半導體基板的一部分設置貫通孔，並於所述貫通孔設置貫通電極。

於所述（5）'中，作為設置貫通孔的方法及設置貫通電極的

方法，並無特別限定。例如，可藉由蝕刻等設置貫通孔，亦可藉由電場鍍敷、無電解鍍敷、濺鍍等設置貫通電極。

[實施例]

【0151】 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。

【0152】 (合成例 1 (A1 的合成))

使 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)) 62 g 以及 2,2'-二甲基聯苯-4,4'-二胺(4-二甲基胺基吡啶(4-dimethylaminopyridine, DMAP)) 36 g 溶解於 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺 915 g 中。將所獲得的溶液於 30°C 下攪拌 2 小時，從而獲得聚醯胺酸。於室溫 (25°C) 下向其中加入三氟乙酸酐 78 g 及甲基丙烯酸-2-羥基乙酯 (2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA) 109 g，於 45°C 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並收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯亞胺前驅物 (以下，設為聚合物 A1)。

使用凝膠滲透層析 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 法，並藉由標準聚苯乙烯換算而求出聚合物 A1 的重量平均分子量。聚合物 A1 的重量平均分子量為 25000。具體而言，使用使聚合物 A1 0.5 mg 溶解於溶媒[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。

(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)、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (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°C

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

### 【0153】 (合成例 2 (A2 的合成))

使 3,3',4,4'-聯苯基醚四羧酸二酐 (ODPA) 62 g、4,4'-二胺基二苯基醚 (4,4'-diaminodiphenyl ether, ODA) 23 g 以及間苯二胺 (m-phenylenediamine, MPD) 5 g 溶解於 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺 915 g 中。將所獲得的溶液於 30°C 下攪拌 2 小時，從而獲得聚醯胺酸。於室溫 (25°C) 下向其中加入三氟乙酸酐 78 g 及甲基丙烯酸-2-羥基乙酯 (HEMA) 109 g，於 45°C 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並收集，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)。

與聚合物 A1 同樣地求出聚合物 A2 的重量平均分子量。聚合物 A2 的重量平均分子量為 22000。

**【0154】** [實施例 1～實施例 7、比較例 1～比較例 3]

(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 7 及比較例 1～比較例 3 的絕緣膜形成材料。表 1 的各成分的調配量的單位為質量份。另外，表 1 中的「-」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媒性容器內並於室溫下混練一晚後，使用孔為 3  $\mu\text{m}$  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。

關於 (C) 成分的 C1 及 C2，使用分散於溶媒中的填料。表 1 中的 (C) 成分的括號內的數值是指填料相對於 (A) 成分 100 質量份的固體分量。

**【0155】** 表 1 中的各成分如下所述。

· (A) 成分

A1：所述合成例 1 中合成的聚合物 A1

A2：所述合成例 2 中合成的聚合物 A2

· (B) 成分

B1： $\gamma$ -丁內酯

B2：3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺

B3：環己酮

· (C) 成分

C1：二氧化矽粒子（體積平均粒徑：22 nm，表面處理：疏水處理，分散溶媒：環己酮，不揮發成分：30 質量%）

C2：二氧化矽粒子（體積平均粒徑：50 nm，表面處理：甲基丙烯酸處理，分散溶媒：環己酮，不揮發成分：40 質量%）

C3：二氧化矽粒子（體積平均粒徑：12 nm，無表面處理的粉體，無分散溶媒）

· (D) 成分

D1：四乙二醇二甲基丙烯酸酯（tetraethylene glycol dimethacrylate，TEGDMA）

D2：乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯（ATM-4E，乙氧基的合計數：4）

· (E) 成分

E：1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟

· (F) 成分

F：4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮

· (G) 成分：

G：3-脲基丙基三乙氧基矽烷的 50%乙醇溶液

#### 【0156】 [i 射線透過率]

使用旋塗機將所獲得的絕緣膜形成材料旋塗於玻璃基板上，於 100°C 下乾燥 2 分鐘後，於 110°C 下乾燥 2 分鐘而形成樹脂膜。使用 U-3900H 型分光光度計（日立高科技科學（Hitachi High-Tech Science）公司製造），對所形成的樹脂膜的 365 nm 的 i 射線的透

過率進行測定。將結果示於表 1 中。

**【0157】 [解析度評價]**

使用塗佈裝置 Act8（東京電子股份有限公司製造），將所獲得的絕緣膜形成材料旋塗於矽晶圓上，於 100℃ 下乾燥 2 分鐘後，於 110℃ 下乾燥 2 分鐘而形成乾燥膜厚為 10 μm~12 μm 的感光性樹脂膜。

將所獲得的感光性樹脂膜浸漬於環戊酮中直至完全溶解為止的時間的 2 倍設定為顯影時間。

另外，與所述同樣地形成感光性樹脂膜，對所獲得的感光性樹脂膜使用 i 射線步進器 NES2WA06（尼康（Nikon）公司製造），於曝光量 400 mJ/cm<sup>2</sup> 的條件下進行曝光。

使用 Act8 將曝光後加熱後的樹脂膜以所述顯影時間在環戊酮中進行覆液顯影後，藉由丙二醇單甲醚乙酸酯（propylene glycol monomethyl ether acetate，PGMEA）進行淋洗清洗，獲得圖案樹脂膜。

對於所獲得的圖案硬化物，使用光學顯微鏡進行觀察，將形成有相對於通孔的遮罩尺寸的面積為 55% 以上的基板表面露出的開口的最小直徑設為解析度。將解析度為 30 μm 以下時設為評價 A，將解析度為大於 30 μm 且為 50 μm 以下時設為評價 B，將解析度為大於 50 μm 時設為評價 C。若為評價 A 或評價 B，則解析度的結果良好。

將結果示於表 1 中。

## 【0158】 [熱膨脹率的測定]

使用所獲得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 100°C 下加熱乾燥 120 秒後於 110°C 下加熱乾燥 120 秒，藉此以硬化後成為約 10  $\mu\text{m}$  的方式形成樹脂膜。

使用垂直式擴散爐  $\mu\text{-TF}$ ，於氮氣環境下，以硬化溫度：200°C 及硬化時間：2 小時的條件將所獲得的樹脂膜硬化，獲得膜厚 10  $\mu\text{m}$  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成形為 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(理學(Rigaku)公司製造，TMA8310)，於初始樣品長度 10 mm、載荷 10 g、升溫速度 5°C/min 的條件下對作為測定試樣的圖案硬化物的面方向的 50°C ~ 100°C 的線熱膨脹係數進行測定。所獲得的結果作為線膨脹係數 (ppm/K) 示於表 1 中。

## 【0159】 [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	實施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
A1	100	100	100	100	-	100	100	100	-	100
A2	-	-	-	-	100	-	-	-	100	-
B1	150	130	150	130	150	-	75	150	150	150
B2	-	-	-	-	-	150	-	-	-	-
B3	-	-	-	-	-	-	75	-	-	-
C1	65 (20)	100 (30)	-	-	-	-	-	-	-	-
C2	-	-	50 (20)	75 (30)	50 (20)	50 (20)	50 (20)	-	-	-

C3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
D1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
D2	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
E	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
F	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
G	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
i 射線 (365 nm) 透過率	12	12	15	15	20	8	12	15	20	2
解析度	A	A	A	A	A	B	A	A	A	C
線膨脹係數 (ppm/K)	45	40	50	45	50	50	50	65	65	50

【0160】 如表 1 所示，於實施例 1～實施例 7 中，解析度評價良好，且亦能夠降低線膨脹係數。另一方面，於比較例 1 及比較例 2 中，線膨脹係數較實施例 1～實施例 7 高。於比較例 3 中，解析度評價與實施例 1～實施例 7 相比不良。

【0161】 日本專利申請案第 2023-068850 號的揭示的全部內容藉由參照併入本說明書中。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】

#### 【0162】

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:第一半導體基板
- 101:第一基板主體
- 101a、201a:一面
- 102、412: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:第二半導體基板
- 201:第二基板主體
- 202、422:絕緣膜（第二絕緣膜）
- 202b:絕緣膜
- 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（第一基板主體）

420:半導體晶片（第二半導體基板）

421:基板主體（第二基板主體）

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】

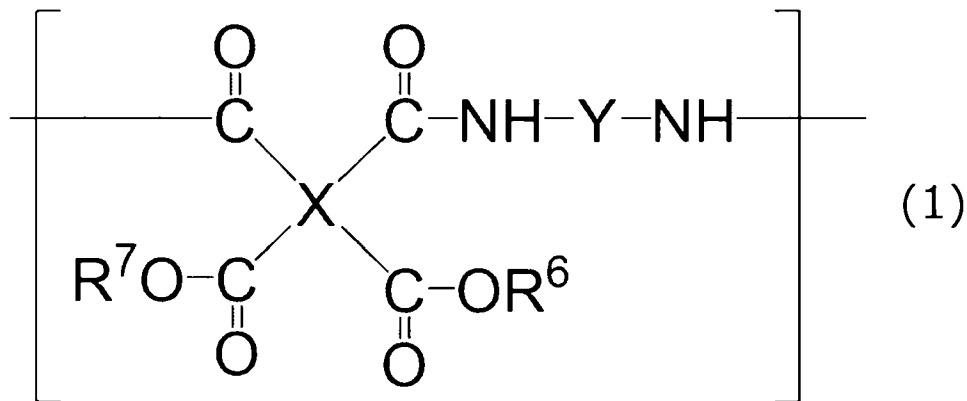
【請求項1】 一種絕緣膜形成材料，包含：

- (A) 聚醯亞胺前驅物、
- (B) 溶媒、以及
- (C) 填料，所述絕緣膜形成材料中，

將所述絕緣膜形成材料成形而成的絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%，且所述絕緣膜形成材料具有感光性。

【請求項2】 如請求項 1 所述的絕緣膜形成材料，其中，所述聚醯亞胺前驅物包含具有下述通式 (1) 所表示的結構單元的化合物，

[化 1]



通式 (1) 中，X 表示四價有機基，Y 表示二價有機基，R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 中的至少一個具有聚合性的不飽和鍵。

【請求項3】 如請求項 1 所述的絕緣膜形成材料，更包含 (D) 聚

合性單體及 (E) 光聚合起始劑。

【請求項4】 如請求項 1 所述的絕緣膜形成材料，其中，所述填料的平均粒徑為 10 nm~100 nm。

【請求項5】 如請求項 1 所述的絕緣膜形成材料，其中，所述填料實施了表面處理。

【請求項6】 如請求項 1 所述的絕緣膜形成材料，其中，所述溶媒包含非醯胺系溶媒。

【請求項7】 如請求項 6 所述的絕緣膜形成材料，其中，所述非醯胺系溶媒包含環狀酯化合物。

【請求項8】 如請求項 1 至 7 中任一項所述的絕緣膜形成材料，用於形成混成鍵結中使用的絕緣膜。

【請求項9】 一種半導體裝置的製造方法，使用如請求項 8 所述的絕緣膜形成材料製作第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜中的至少一種有機絕緣膜，將所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜接合。

【請求項10】 一種半導體裝置的製造方法，包含：

對第一基板主體賦予絕緣膜形成材料，將賦予至所述第一基板主體的所述絕緣膜形成材料的一部分去除而形成通孔的步驟；

包含將所述第一基板主體中的形成有所述通孔的所述絕緣膜形成材料硬化而形成第一有機絕緣膜、及使電極材料填充至所述通孔而形成第一電極以準備具有設置於所述第一基板主體的一面上的所述第一有機絕緣膜及所述第一電極的第一半導體基板的步

驟；

對第二基板主體賦予絕緣膜形成材料，將賦予至所述第一基板主體的所述絕緣膜形成材料的一部分去除而形成通孔的步驟；

包含將所述第二基板主體中的形成有所述通孔的所述絕緣膜形成材料硬化而形成第二有機絕緣膜、及使電極材料填充至所述通孔而形成第二電極以準備具有設置於所述第二基板主體的一面上的所述第二有機絕緣膜及所述第二電極的第二半導體基板的步驟；

將所述第二半導體基板單片化而獲取多個半導體晶片的步驟；  
以及

將所述第一半導體基板的所述第一有機絕緣膜與所述半導體晶片的所述第二有機絕緣膜相互貼合，且將所述第一半導體基板的所述第一電極與所述半導體晶片的所述第二電極接合的步驟，

賦予至所述第一基板主體的所述絕緣膜形成材料及賦予至所述第二基板主體的所述絕緣膜形成材料中的至少一種為如請求項8所述的絕緣膜形成材料。

**【請求項11】** 一種半導體裝置，包括：

第一半導體基板，具有第一基板主體、以及設置於所述第一基板主體的一面上的第一有機絕緣膜及第一電極；以及

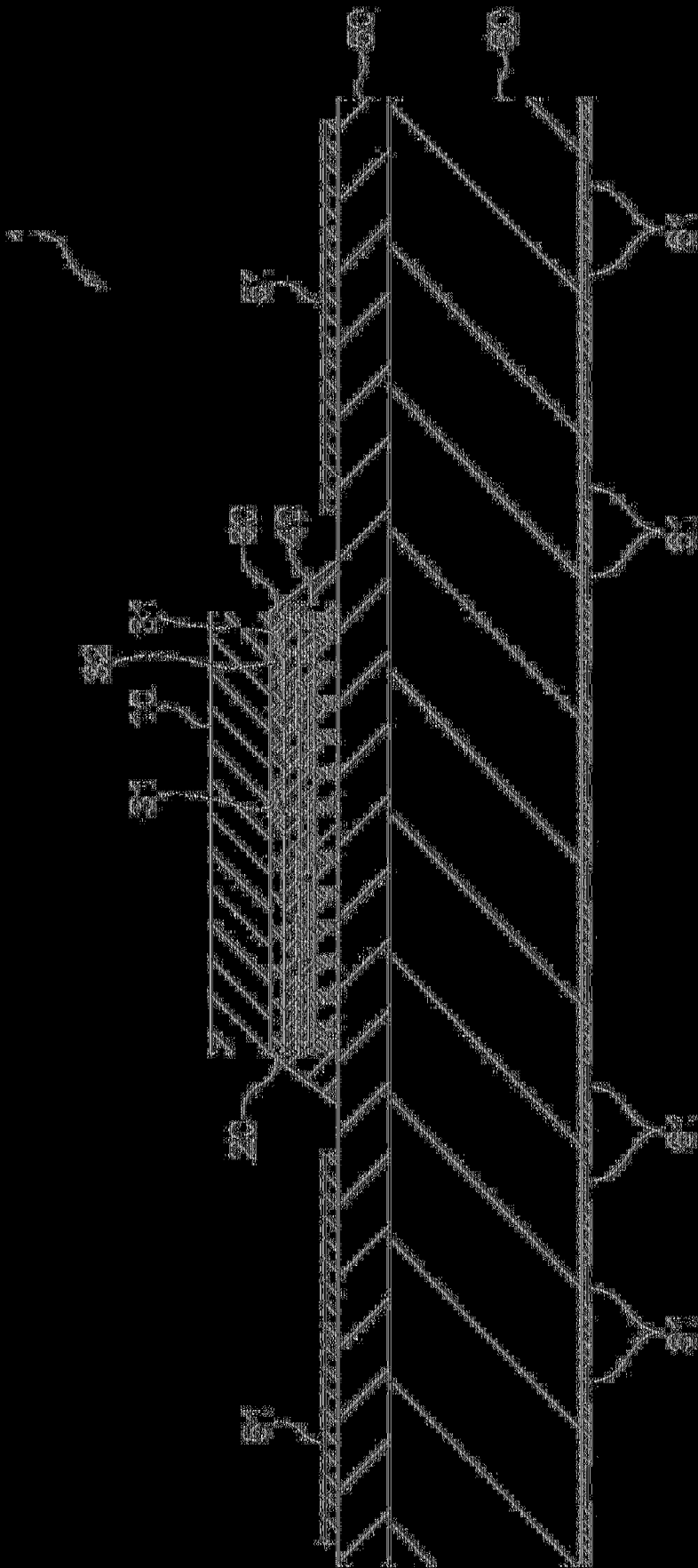
半導體晶片，具有半導體晶片基板主體、以及設置於所述半導體晶片基板主體的一面上的第二有機絕緣膜及第二電極，且

所述第一半導體基板的所述第一有機絕緣膜與所述半導體晶

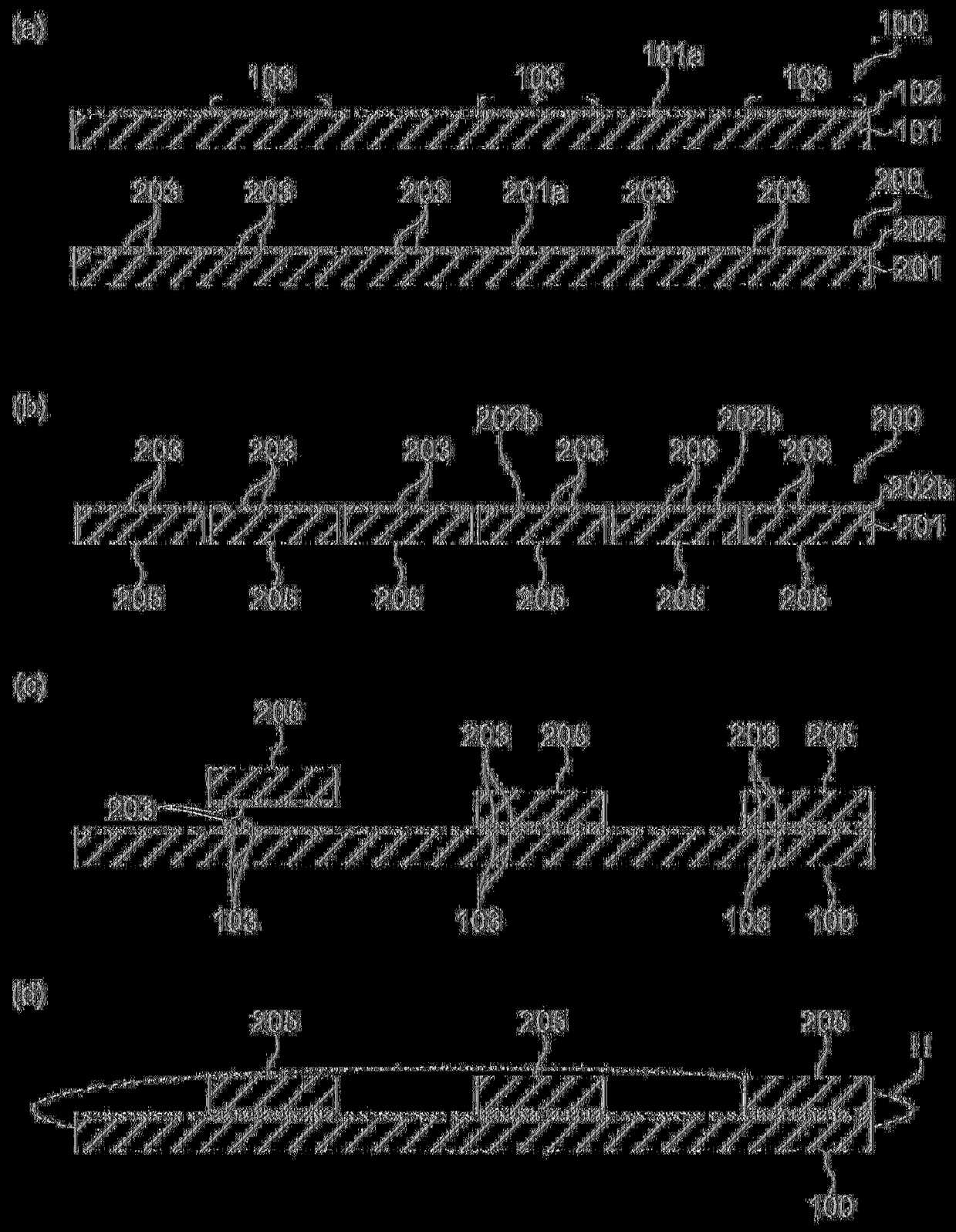
片的所述第二有機絕緣膜接合，所述第一半導體基板的所述第一電極與所述半導體晶片的所述第二電極接合，

所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜中的至少一種為使包含（A）聚醯亞胺前驅物及（C）填料且具有感光性的絕緣膜形成材料硬化而成的絕緣膜，所述絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%。

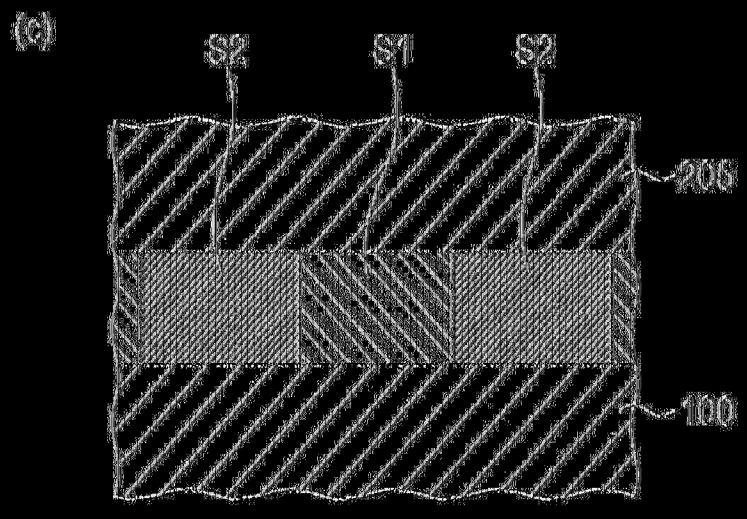
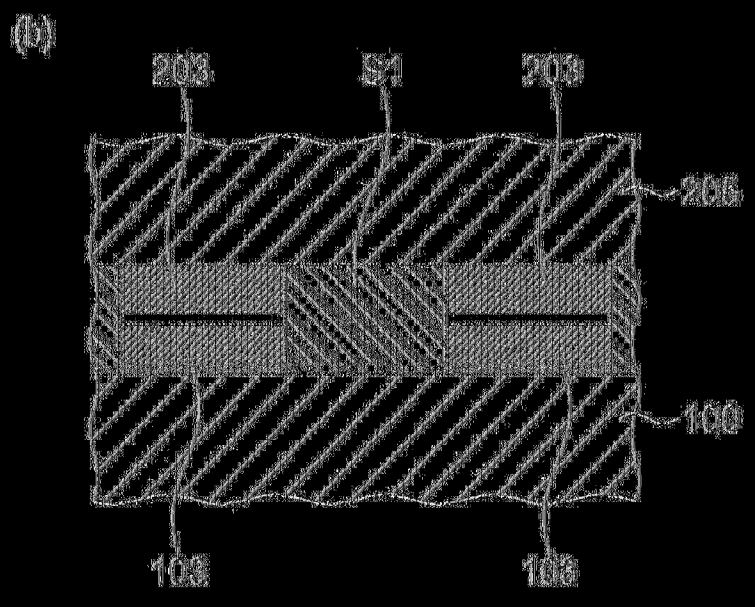
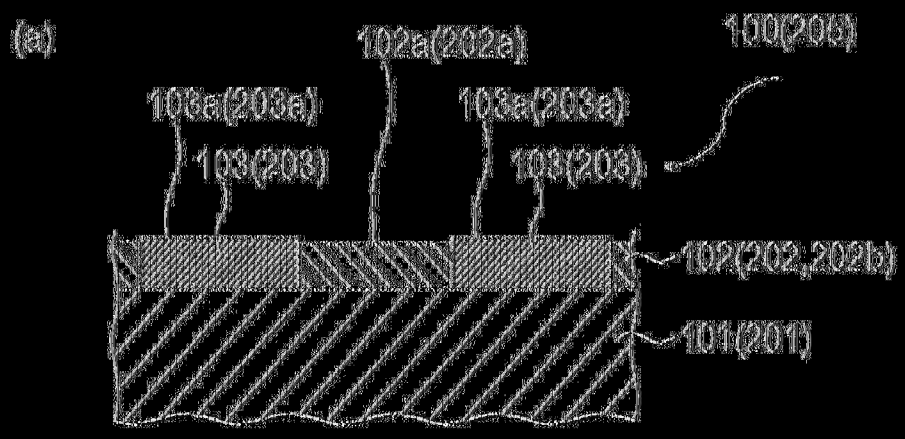
(發明圖式)



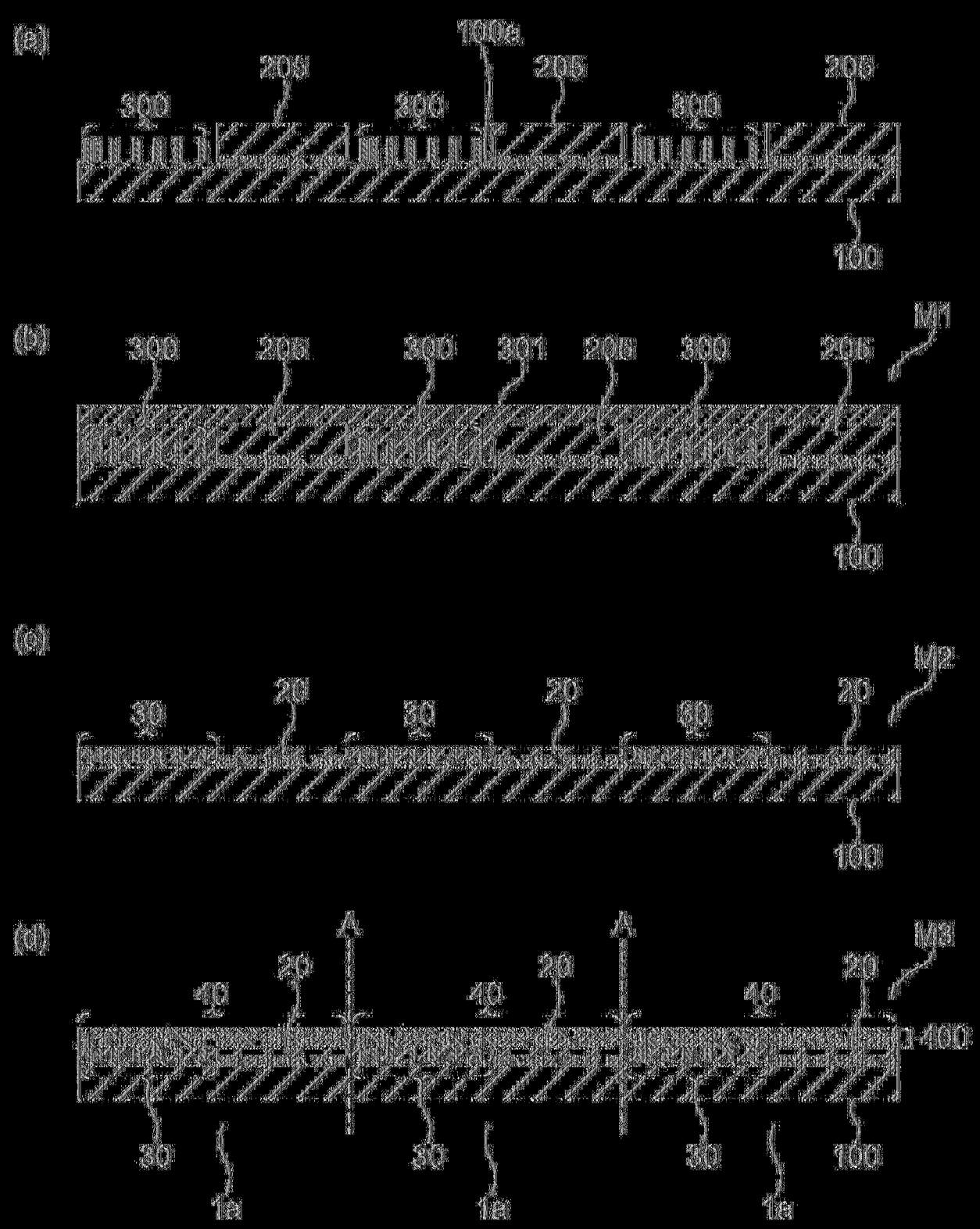
(圖)



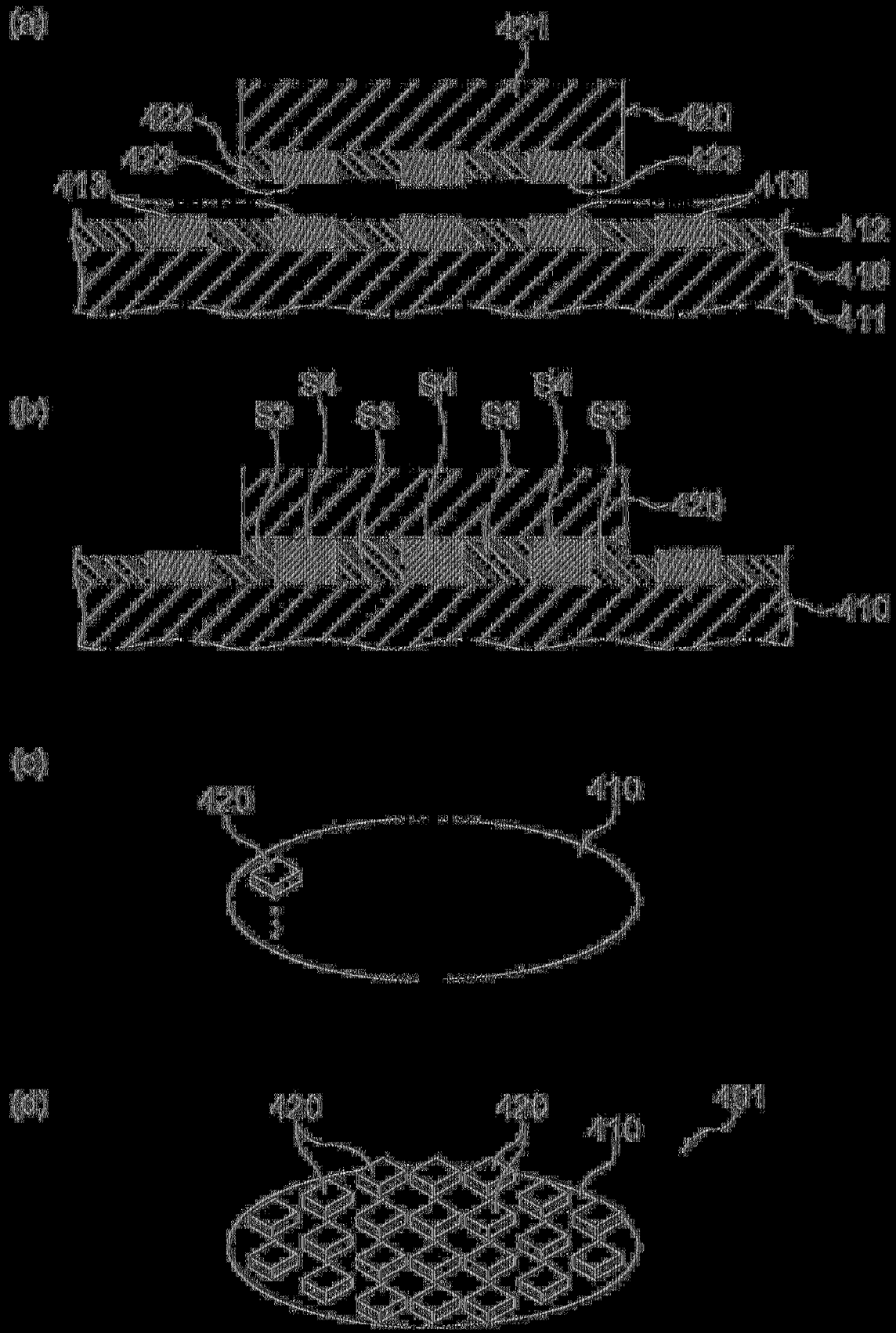
(圖2)



(圖3)



(圖4)



(圖5)

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】絕緣膜形成材料、半導體裝置的製造方法及半導體裝置

【英文發明名稱】 MATERIAL OF FORMING INSULATING FILM, METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE AND SEMICONDUCTOR DEVICE

### 【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種絕緣膜形成材料、半導體裝置的製造方法及半導體裝置。

### 【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】 但是，於對絕緣膜的材料使用環氧樹脂、苯並環丁烯等環狀烯烴系樹脂等有機材料的情況下，因有機材料的耐熱性不充分、混成鍵結時絕緣膜暴露於高溫而有機材料變質，從而有於基板與絕緣膜的界面等處產生接合不良之虞。

【0008】 就耐熱性優異的觀點而言，本發明者等人正研究對混成鍵結材料使用聚醯亞胺前驅物。但是，於藉由混成鍵結並於同一步驟中將銅等金屬-金屬及絕緣膜-絕緣膜接合時，存在容易產生金屬-金屬的接合不良（例如接合界面的間隙）的問題。

【0009】 本發明者等人著眼於使用聚醯亞胺前驅物形成的絕緣膜與金屬的線膨脹係數（熱膨脹係數（Coefficient of Thermal

Expansion, CTE)) 的差異成為金屬-金屬的接合不良的原因，為了抑制金屬-金屬的接合不良，正研究將填料與聚醯亞胺前驅物混合的方法。但是，於使用填料的情況下，絕緣膜形成材料的感光特性容易下降。因此，理想的是具有感光特性、能夠降低絕緣膜的線膨脹係數的絕緣膜形成材料。

**【0010】** 本揭示是鑒於所述情況而成，其目的在於提供一種具有感光特性、能夠降低絕緣膜的線膨脹係數的絕緣膜形成材料、使用該絕緣膜形成材料的半導體裝置的製造方法及包括由具有感光特性的絕緣膜形成材料形成且降低了線膨脹係數的絕緣膜的半導體裝置。

[解決課題之手段]

**【0011】** 用於達成所述課題的具體手段如下所述。

< 1 > 一種絕緣膜形成材料，包含：

(A) 聚醯亞胺前驅物、

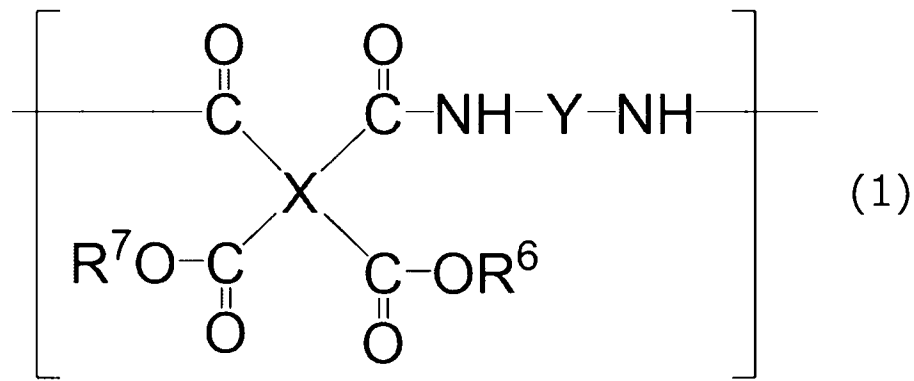
(B) 溶媒、以及

(C) 填料，所述絕緣膜形成材料中，

將所述絕緣膜形成材料成形而成的絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%，且所述絕緣膜形成材料具有感光性。

< 2 > 如 < 1 > 所述的絕緣膜形成材料，其中，所述聚醯亞胺前驅物包含具有下述通式 (1) 所表示的結構單元的化合物。

**【0012】** [化 1]



【0013】 通式（1）中，X 表示四價有機基，Y 表示二價有機基， $R^6$  及  $R^7$  分別獨立地表示氫原子或一價有機基， $R^6$  及  $R^7$  中的至少一個具有聚合性的不飽和鍵。

<3> 如<1>或<2>所述的絕緣膜形成材料，更包含（D）聚合性單體及（E）光聚合起始劑。

<4> 如<1>至<3>中任一項所述的絕緣膜形成材料，其中，所述填料的平均粒徑為 10 nm ~ 100 nm。

<5> 如<1>至<4>中任一項所述的絕緣膜形成材料，其中，所述填料實施了表面處理。

<6> 如<1>至<5>中任一項所述的絕緣膜形成材料，其中，所述溶媒包含非醯胺系溶媒。

<7> 如<6>所述的絕緣膜形成材料，其中，所述非醯胺系溶媒包含環狀酯化合物。

<8> 如<1>至<7>中任一項所述的絕緣膜形成材料，用於形成混成鍵結中使用的絕緣膜。

<9> 一種半導體裝置的製造方法，使用如<8>所述的絕緣

膜形成材料製作第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜中的至少一種有機絕緣膜，將所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜接合。

< 10 > 一種半導體裝置的製造方法，包含：

對第一基板主體賦予絕緣膜形成材料，將賦予至所述第一基板主體的所述絕緣膜形成材料的一部分去除而形成通孔的步驟；

包含將所述第一基板主體中的形成有所述通孔的所述絕緣膜形成材料硬化而形成第一有機絕緣膜、及使電極材料填充至所述通孔而形成第一電極以準備具有設置於所述第一基板主體的一面上的所述第一有機絕緣膜及所述第一電極的第一半導體基板的步驟；

對第二基板主體賦予絕緣膜形成材料，將賦予至所述第二基板主體的所述絕緣膜形成材料的一部分去除而形成通孔的步驟；

包含將所述第二基板主體中的形成有所述通孔的所述絕緣膜形成材料硬化而形成第二有機絕緣膜、及使電極材料填充至所述通孔而形成第二電極以準備具有設置於所述第二基板主體的一面上的所述第二有機絕緣膜及所述第二電極的第二半導體基板的步驟；

將所述第二半導體基板單片化而獲取多個半導體晶片的步驟；  
以及

將所述第一半導體基板的所述第一有機絕緣膜與所述半導體晶片的所述第二有機絕緣膜相互貼合，且將所述第一半導體基板

的所述第一電極與所述半導體晶片的所述第二電極接合的步驟，

賦予至所述第一基板主體的所述絕緣膜形成材料及賦予至所述第二基板主體的所述絕緣膜形成材料中的至少一種為如< 8 >所述的絕緣膜形成材料。

< 11 > 一種半導體裝置，包括：

第一半導體基板，具有第一基板主體、以及設置於所述第一基板主體的一面上的第一有機絕緣膜及第一電極；以及

半導體晶片，具有半導體晶片基板主體、以及設置於所述半導體晶片基板主體的一面上的第二有機絕緣膜及第二電極，且

所述第一半導體基板的所述第一有機絕緣膜與所述半導體晶片的所述第二有機絕緣膜接合，所述第一半導體基板的所述第一電極與所述半導體晶片的所述第二電極接合，

所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜中的至少一種為使包含（A）聚醯亞胺前驅物及（C）填料且具有感光性的絕緣膜形成材料硬化而成的絕緣膜，所述絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%。

[發明的效果]

【0014】 藉由本揭示，可提供一種具有感光特性、能夠降低絕緣膜的線膨脹係數的絕緣膜形成材料、使用該絕緣膜形成材料的半導體裝置的製造方法及包括由具有感光特性的絕緣膜形成材料形成且降低了線膨脹係數的絕緣膜的半導體裝置。

【圖式簡單說明】

**【0015】**

圖 1 是示意性地表示藉由本發明一實施形態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) ~ 圖 2 的 (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) ~ 圖 3 的 (c) 是更詳細地表示圖 2 的 (a) ~ 圖 2 的 (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) ~ 圖 4 的 (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) ~ 圖 2 的 (d) 所示的步驟之後的步驟的圖。

圖 5 的 (a) ~ 圖 5 的 (d) 是表示將本發明一實施形態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】**

**【0016】** 以下，對用於實施本揭示的形態進行詳細說明。但是，本揭示並不限定於以下實施形態。

於本揭示中，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。

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，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。

**【0017】** 於本揭示中，所謂「(甲基)丙烯酸基」，是指「丙烯酸基」及「甲基丙烯酸基」，所謂「(甲基)丙烯酸酯」，是指「丙烯酸酯」及「甲基丙烯酸酯」，所謂「(甲基)丙烯醯基」，是指「丙烯醯基」

及「甲基丙烯醯基」。

於本揭示中，「絕緣膜」為亦包含絕緣層的概念。

於本揭示中，於官能基具有取代基的情況下，官能基中的碳數是指亦包含取代基的碳數的整體的碳數。

當於本揭示中參照圖式對實施形態進行說明的情況下，該實施形態的結構並不限定於圖式所示的結構。另外，各圖中的構件的大小是概念性的，構件間的大小的相對關係不限定於此。

#### 【0018】 <絕緣膜形成材料>

本揭示的絕緣膜形成材料是包含(A)聚醯亞胺前驅物、(B)溶媒、以及(C)填料的絕緣膜形成材料，且是將所述絕緣膜形成材料成形而成的絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%且具有感光性的材料。

【0019】 於本揭示的絕緣膜形成材料中，具有感光特性，能夠降低絕緣膜的線膨脹係數。其理由尚不明確，但可認為如下般。

藉由將本揭示的絕緣膜形成材料成形而成的絕緣膜的 i 射線透過率為 5%以上，可抑制感光特性的下降，例如可獲得解析度高的絕緣膜形成材料。

另外，藉由絕緣膜形成材料包含(A)聚醯亞胺前驅物以及(C)填料，於製成絕緣膜時，與不使用(C)填料的情況相比，有可降低線膨脹係數的傾向。其結果，能夠降低絕緣膜與銅等金屬的線膨脹係數之差。藉此，能夠抑制因絕緣膜與銅等金屬的線膨脹係數之差引起的金屬彼此的接合不良。

【0020】 本揭示的絕緣膜形成材料的硬化後的絕緣膜的線膨脹係數較佳為 60 ppm/K 以下，更佳為 50 ppm/K 以下，進而佳為 45 ppm/K 以下。藉此，能夠適當地抑制金屬彼此的接合不良。絕緣膜的下限並無特別限定，例如可為 20 ppm/K 以上，亦可為 25 ppm/K 以上。

線膨脹係數是在每一溫度下表示由溫度上升引起的絕緣膜的長度膨脹的比例，可藉由使用熱機械分析裝置等對 50°C ~ 100°C 下的絕緣膜的長度的變化量進行測定來算出。

【0021】 將本揭示的絕緣膜形成材料成形而成的絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%，例如可為 10%~40%，亦可為 12%~30%。

絕緣膜的 i 射線透過率例如可根據 (A) 聚醯亞胺前驅物的種類、(B) 溶媒的種類、(C) 填料的種類等進行調整。

i 射線透過率的測定方法如以下所述。具體而言，藉由旋塗等將絕緣膜形成材料塗佈於玻璃基板上，將塗膜於 100°C 下乾燥 2 分鐘後，於 110°C 下乾燥 2 分鐘而形成樹脂膜，使用分光光度計(例如，日立高科技科學 (Hitachi High-Tech Science) 公司製造的 U-3900H 型分光光度計)，對樹脂膜的 i 射線透過率進行測定。將所獲得的值設為絕緣膜的 i 射線透過率。

【0022】 本揭示的絕緣膜形成材料亦可為用於形成混成鍵結中使用的絕緣膜的材料。例如，本揭示的絕緣膜形成材料亦可為應用於 W2W (Wafer-to-Wafer) 接合、C2W (Chip-to-Wafer) 接合等技術的材料。於將絕緣膜彼此貼合且進行混成鍵結時，只要至少一

種絕緣膜由本揭示的絕緣膜形成材料形成即可，較佳為兩個絕緣膜由本揭示的絕緣膜形成材料形成。

**【0023】** ((A) 聚醯亞胺前驅物)

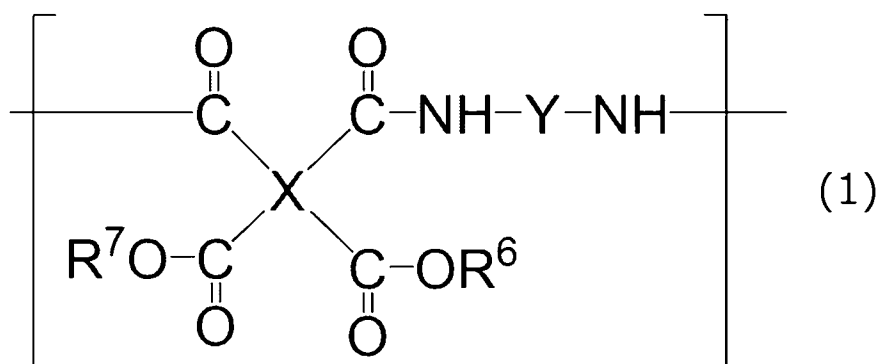
本揭示的絕緣膜形成材料包含(A)聚醯亞胺前驅物(以下，亦稱為「(A)成分」)。

**【0024】** (A)成分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超過 pH7 的鹼性化合物形成鹽結構的化合物。

(A)成分亦可具有聚合性的不飽和鍵。

**【0025】** (A)成分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。

**【0026】** [化 2]



【0027】 通式(1)中，X 表示四價有機基，Y 表示二價有機基， $R^6$  及  $R^7$  分別獨立地表示氫原子或一價有機基， $R^6$  及  $R^7$  中的至少一個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、 $R^6$  及  $R^7$  分別可相同亦可不同。

再者， $R^6$  及  $R^7$  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， $R^6$  及  $R^7$  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  $R^6$  及  $R^7$  的組合分別可相同亦可不同。

【0028】 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。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。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、羥基、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。

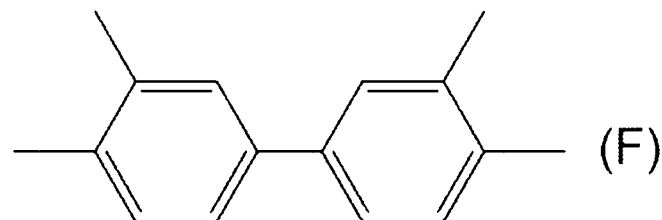
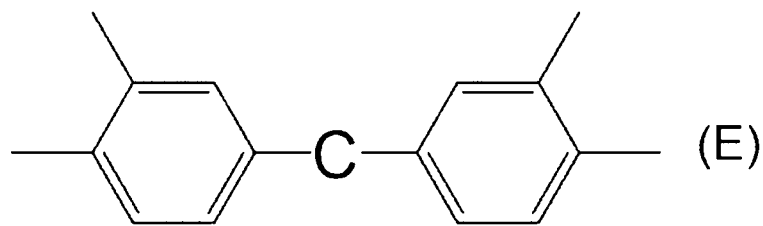
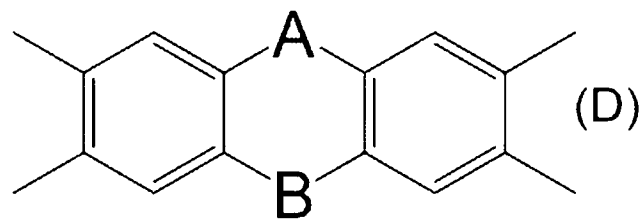
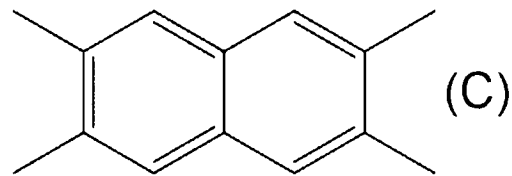
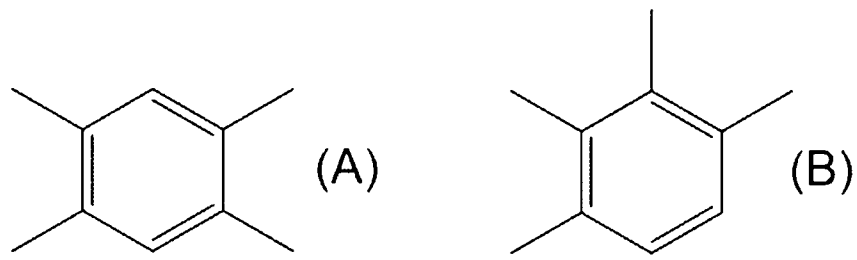
於 X 所表示的四價有機基包含兩個以上的苯環的情況下，各苯環可藉由單鍵連結，亦可藉由伸烷基、鹵化伸烷基、羰基、磺醯基、醚鍵（-O-）、硫醚鍵（-S-）、矽烯鍵（ $-\text{Si}(\text{R}^{\text{A}})_2-$ ；兩個  $\text{R}^{\text{A}}$  分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基）、矽氧烷鍵（ $-\text{O}-(\text{Si}(\text{R}^{\text{B}})_2-\text{O}-)_n$ ；兩個  $\text{R}^{\text{B}}$  分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基， $n$  表示 1 或 2 以上的整數）等的連結基、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。

【0029】 於通式（1）中， $-\text{COOR}^6$  基與 $-\text{CONH}-$ 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。

【0030】 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。下述式（F）為下述式（E）中的 C 為單鍵的結構。

再者，本揭示並不限定於下述具體例。

【0031】 [化 3]



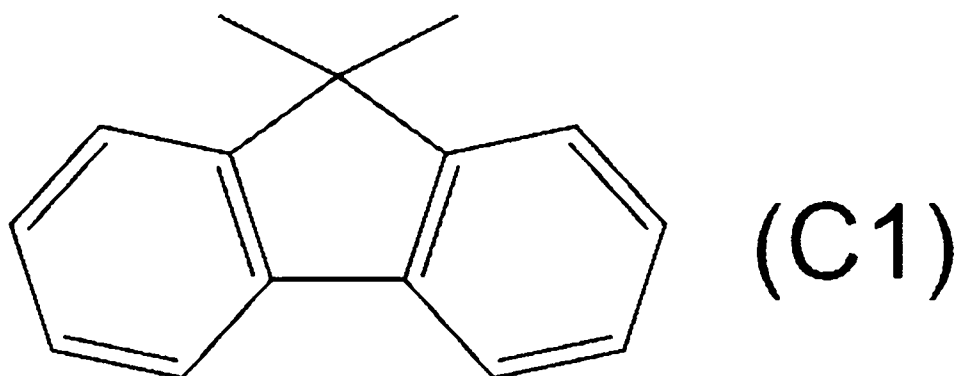
【0032】 於式 (D) 中，A 及 B 分別獨立地為單鍵或不與苯環共軛

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<sup>A</sup>)<sub>2</sub>-；兩個 R<sup>A</sup> 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。

【0033】於式 (E) 中，C 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<sup>A</sup>)<sub>2</sub>-；兩個 R<sup>A</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基)、矽氧烷鍵 (-O-(Si(R<sup>B</sup>)<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>；兩個 R<sup>B</sup> 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 亦可包含下述式 (C1) 所表示的結構。

【0034】 [化 4]



【0035】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。

**【0036】** 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。

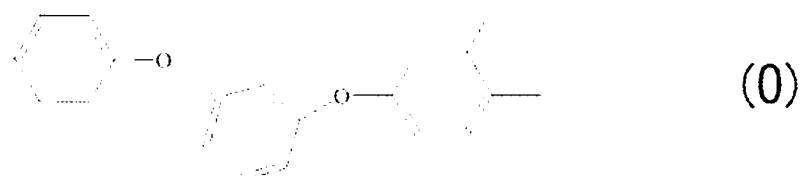
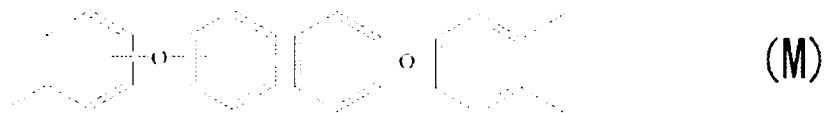
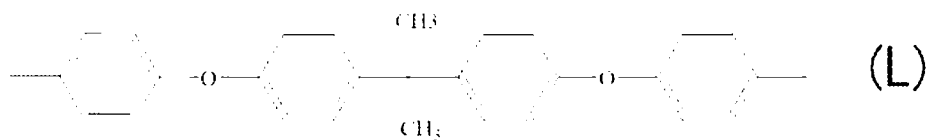
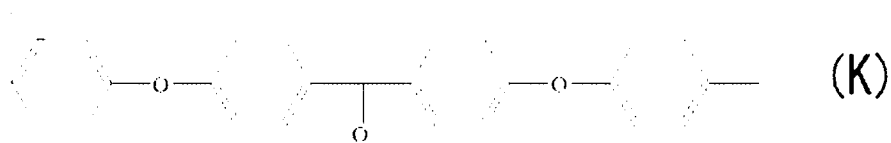
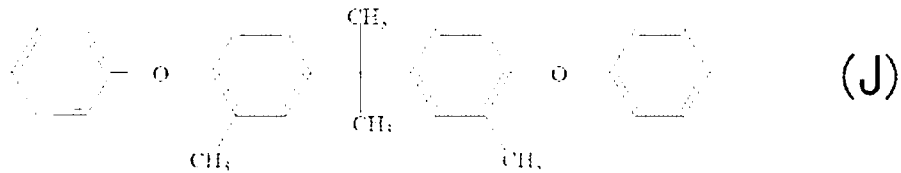
作為式 (E) 中的 C 所表示的鹵化伸烷基的具體例，可列舉所述式 (E) 中的 C 所表示的伸烷基中所含的至少一個氫原子經氟原子、氯原子等鹵素原子取代而成的伸烷基。該些中，較佳為氟亞甲基、二氟亞甲基、六氟二甲基亞甲基等。

**【0037】** 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。

【0038】 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。

【0039】 [化 5]



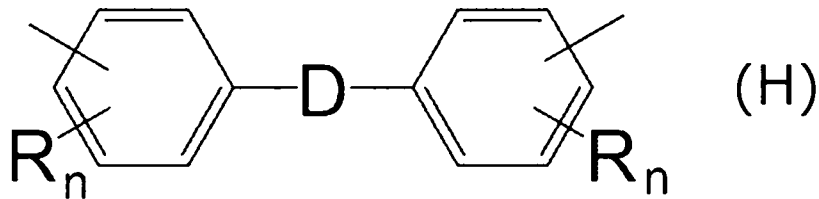
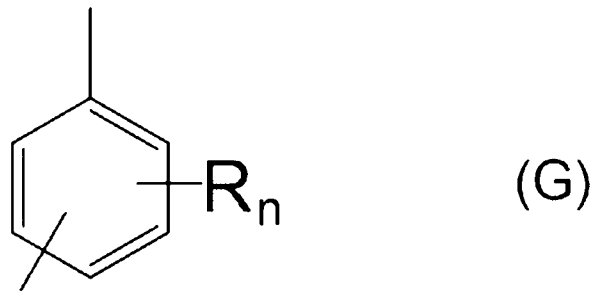
【0040】 於通式（1）中，Y 所表示的二價有機基的碳數較佳為 4～25，更佳為 6～20，進而佳為 12～18。

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。

【0041】 作為 Y 所表示的二價芳香族基的具體例，可列舉下述式（G）及式（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，其中，於下述式（H）中，D 更佳為包含單鍵或醚鍵的基，特佳為包含醚鍵的基，極佳為醚鍵。

【0042】 [化 6]



【0043】 於式 (G) ~ 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，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<sup>A</sup>)<sub>2</sub>-; 兩個 R<sup>A</sup> 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基)、矽氧烷鍵 (-O-(Si(R<sup>B</sup>)<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>; 兩個 R<sup>B</sup> 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。

【0044】 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。

**【0045】** 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。

**【0046】** 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。

**【0047】** 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。

**【0048】** 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。

**【0049】** 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。

**【0050】** 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。

**【0051】** 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。

**【0052】** 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。

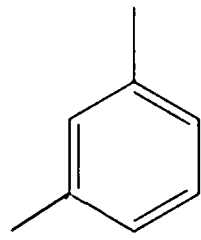
與聚矽氧烷結構中的矽原子鍵結的碳數 6~18 的芳基可為未經取代，亦可經取代基取代。作為芳基具有取代基時的取代基的具體例，可列舉鹵素原子、烷氧基、羥基等。作為碳數 6~18 的芳基的具體例，可列舉苯基、萘基、苝基等。該些中，較佳為苯基。

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。

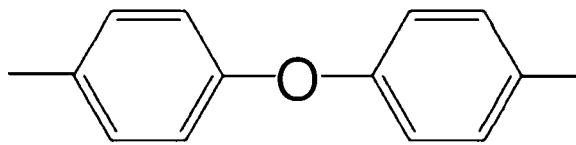
構成 Y 所表示的具有聚矽氧烷結構的二價基的矽原子可經由亞甲基、伸乙基等伸烷基、伸苯基等伸芳基等與通式 (1) 中的 NH 基鍵結。

**【0053】** 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，就具有柔軟的骨架且接合性優異的觀點而言，更佳為下述式 (H') 或式 (H'') 所表示的基。

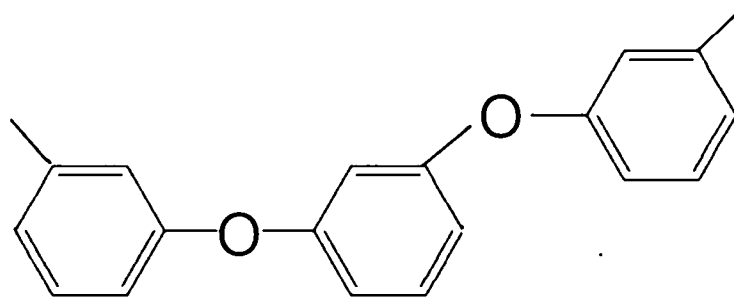
**【0054】** [化 7]



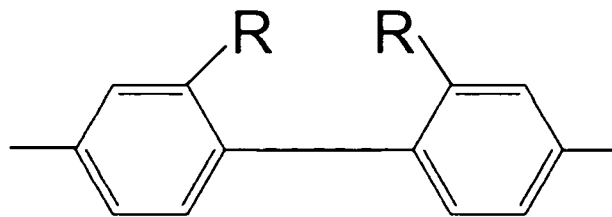
(G')



(H')



(H'')



(H''')

【0055】 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。

【0056】 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，可列舉 X 為式 (E) 所表示的基且 Y 為式 (H) 所表示的基的組合等。

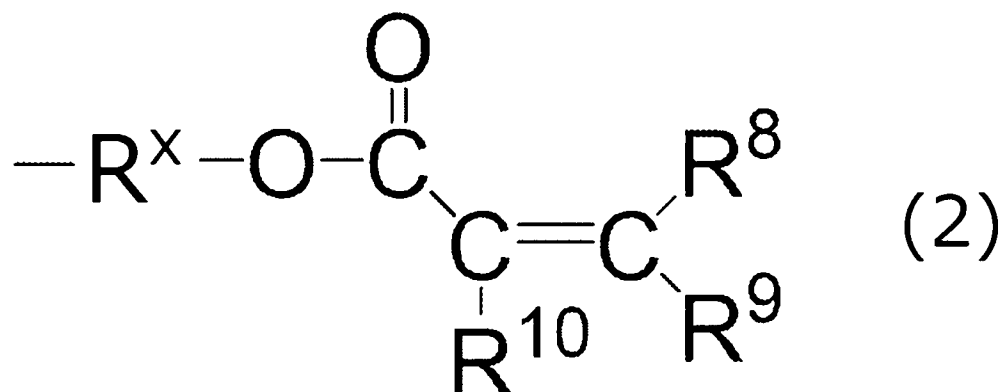
【0057】  $R^6$  及  $R^7$  分別獨立地表示氫原子或一價有機基，其中，至少一個具有聚合性的不飽和鍵。作為一價有機基，較佳為碳數 1

~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。於此情況下， $R^6$  及  $R^7$  中的至少一個為通式(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°C 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鹼等而脫離。

【0058】 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。

【0059】 [化 8]



【0060】 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， $R^x$  表示二價連結基。

【0061】 通式(2)中的  $R^8 \sim R^{10}$  所表示的脂肪族烴基的碳數為 1 ~ 3, 較佳為 1 或 2。作為  $R^8 \sim R^{10}$  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。

【0062】 作為通式(2)中的  $R^8 \sim R^{10}$  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。

【0063】 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。

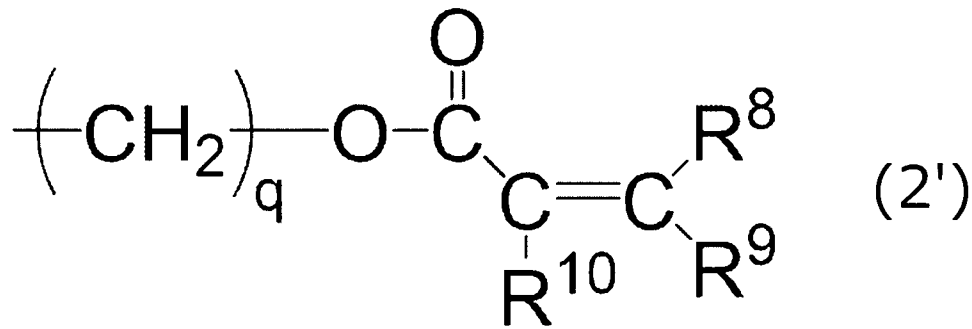
【0064】 於通式(1)中, 較佳為  $R^6$  及  $R^7$  中的至少其中一者為所述通式(2)所表示的基, 更佳為  $R^6$  及  $R^7$  此兩者為所述通式(2)所表示的基。

【0065】 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%。

【0066】 通式(2)所表示的基較佳為下述通式(2')所表示的基。

【0067】 [化 9]



【0068】 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， $q$  表示 1~10 的整數。

【0069】 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。

【0070】 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%。

【0071】 (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。

【0072】 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、1,1,4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸酐、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、環戊酮雙螺環降冰片烷四羧酸二酐、2,2-雙{4-(4'-苯氧基)苯基}丙烷四羧酸二酐等。該些中，較佳為3,3',4,4'-聯苯基醚四羧酸二酐、及3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐，就更低溫下的接合的觀點而言，更佳為3,3',4,4'-聯苯基醚四羧酸二酐。

四羧酸二酐可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0073】 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、鄰聯甲苯胺磺、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}磺、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}磺、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。該些中，就具有柔軟的骨架且接著性優異的觀點而言，更佳為 4,4'-二胺基二苯基醚、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、及 2,2-雙{4-(4'-胺基苯氧基)苯基}丙烷。

二胺化合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

**【0074】** 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媒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媒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，於有機溶媒中反應並導入酯基。

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。

作為所述有機溶媒，可列舉 N-甲基-2-吡咯啉酮、 $\gamma$ -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。

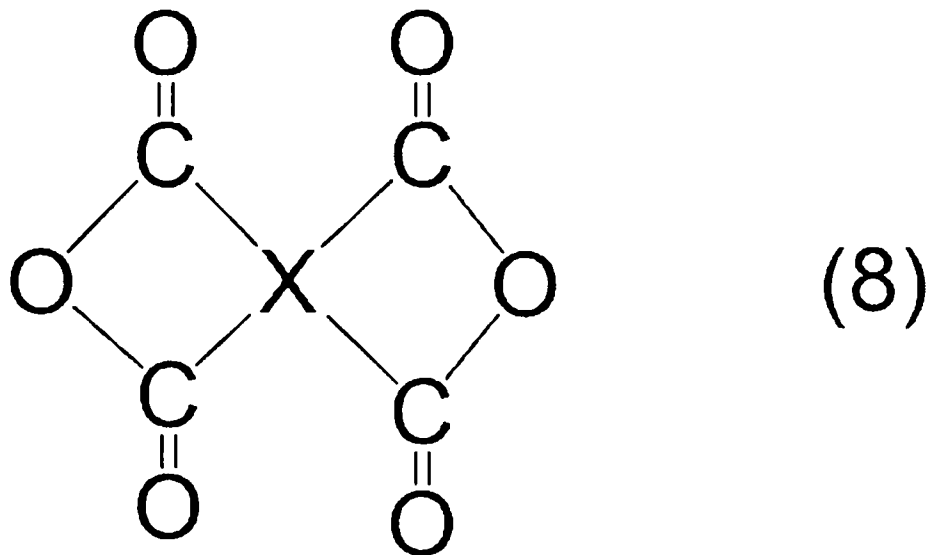
亦可使脫水縮合劑與 R-OH 所表示的化合物一起作用於聚醯胺酸溶液而合成聚醯亞胺前驅物。脫水縮合劑較佳為包含選自由三氟乙酸酐、N,N'-二環己基碳二醯亞胺 (N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, DCC) 及 1,3-二異丙基碳二醯亞胺 (1,3-Diisopropylcarbodiimide, DIC) 所組成的群組中的至少一種。

【0075】 (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。

【0076】 [化 10]



【0077】 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。

【0078】 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，可為羥基鍵結於通式（2）所表示的基的 R<sup>x</sup> 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 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、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、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。

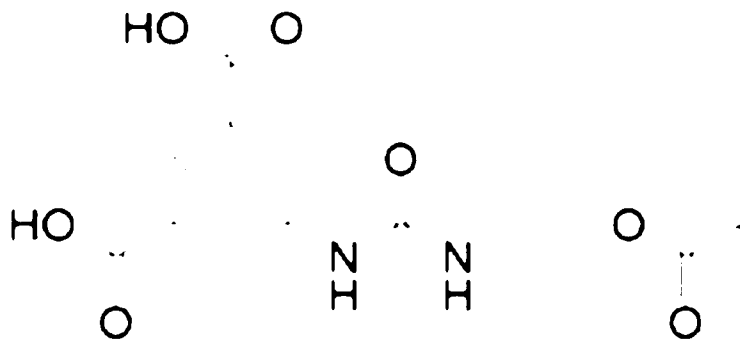
【0079】 （A）聚醯亞胺前驅物的分子量並無特別限制，例如，以重量平均分子量計而較佳為 10,000~200,000，更佳為 10,000~100,000。

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。

**【0080】** 本揭示的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。

**【0081】** [化 11]

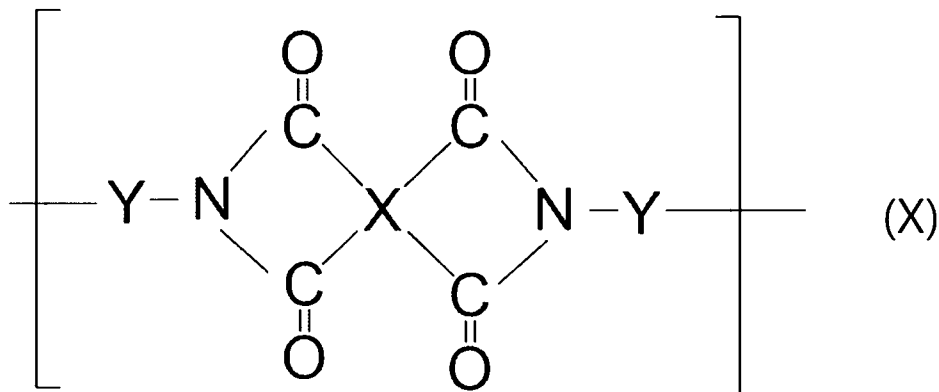


**【0082】** 本揭示的絕緣膜形成材料除了包含(A)聚醯亞胺前驅物以外，亦可包含聚醯亞胺樹脂。藉由組合聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺樹脂，能夠抑制醯亞胺環形成時由脫水環化引起的揮發物的

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媒中。

【0083】 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。

【0084】 [化 12]



【0085】 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。

【0086】 於本揭示的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%。

【0087】 本揭示的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。

【0088】 於本揭示的絕緣膜形成材料中，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%。

【0089】 本揭示的絕緣膜形成材料可包含苯並環丁烯等環狀烯烴系樹脂、環氧樹脂等樹脂成分，亦可不包含苯並環丁烯等環狀烯烴系樹脂、環氧樹脂等樹脂成分。就絕緣膜的耐熱性及機械特性更優異的觀點、及進行混成鍵結時適當地抑制絕緣膜與電極的接合不良及絕緣膜彼此的接合不良的觀點而言，環狀烯烴系樹脂的含有率及環氧樹脂的含有率分別獨立地相對於本揭示的絕緣膜形成材料總量而較佳為 30 質量%以下，更佳為 0 質量%~10 質量%，進而佳為 0 質量%~5 質量%。

【0090】 ((B) 溶媒)

本揭示的絕緣膜形成材料包含(B)溶媒(以下，亦稱為「(B)成分」)。

【0091】 作為(B)成分，並無特別限定，可列舉：酯系溶媒、酮系溶媒、碳酸酯系溶媒、雜環式化合物系溶媒、醯胺系溶媒等。

酯系溶媒、酮系溶媒、碳酸酯系溶媒、醯胺系溶媒可分別獨立地具有環狀結構，亦可不具有環狀結構。

(B) 成分可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

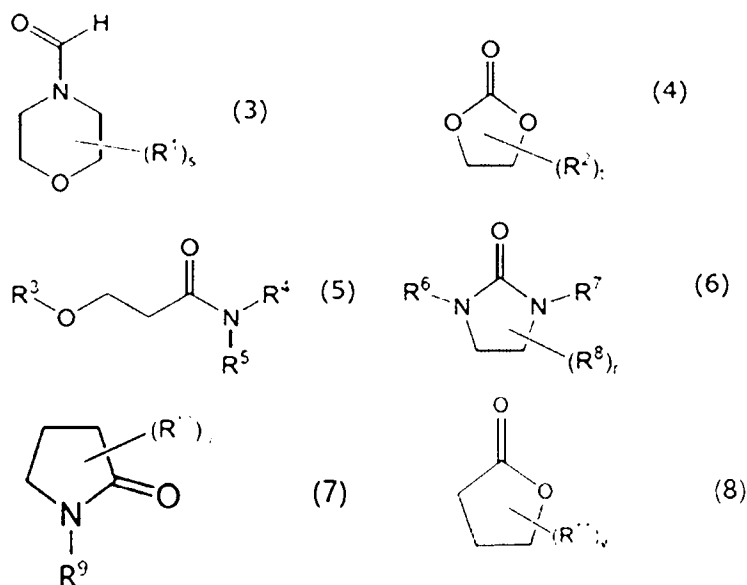
**【0092】** 就絕緣膜形成材料的感光特性的觀點而言，(B) 成分較佳為包含醯胺系溶媒以外的非醯胺系溶媒，更佳為不包含醯胺系溶媒而包含非醯胺系溶媒。

非醯胺系溶媒只要是不包含醯胺基的化合物，則並無特別限定，例如可列舉：所述酯系溶媒、酮系溶媒、碳酸酯系溶媒及雜環式化合物系溶媒。其中，非醯胺系溶媒較佳為環狀酯化合物等酯系溶媒。

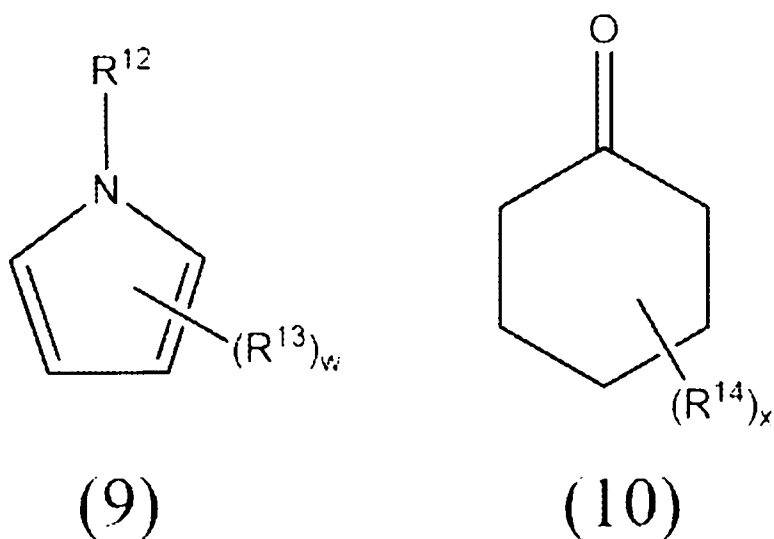
**【0093】** (B) 成分例如亦可包含選自由下述式(3)～式(10)所表示的化合物所組成的群組中的至少一種。

(B) 成分可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

**【0094】** [化 13]



## 【0095】 [化 14]



【0096】 式(3)~式(10)中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^8$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{13}$  及  $R^{14}$  分別獨立地為碳數 1~4 的烷基， $R^3$ ~ $R^7$ 、 $R^9$  及  $R^{12}$  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， $v$  為 0~3 的整數， $w$  為

0~4 的整數，x 為 0~5 的整數。

【0097】 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。

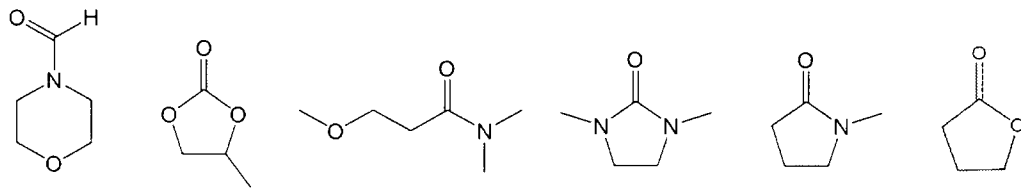
於式 (8) 中，作為  $R^{11}$  的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基或乙基。u 較佳為 0 或 1，更佳為 0。

於式 (9) 中，作為  $R^{12}$  的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基或乙基。作為  $R^{13}$  的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基或乙基。w 較佳為 0 或 1，更佳為 0。

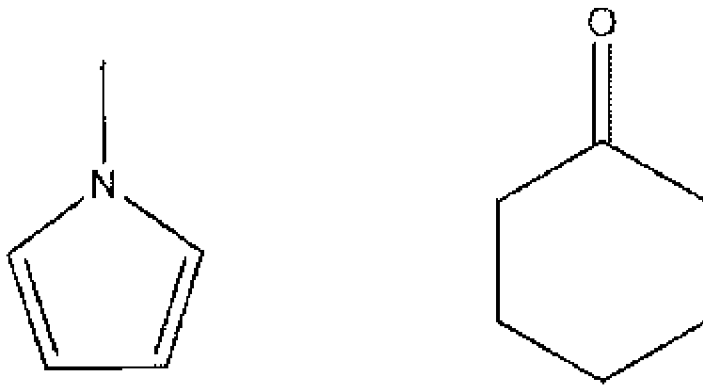
於式 (10) 中，作為  $R^{14}$  的碳數 1~4 的烷基，較佳為甲基或乙基。x 較佳為 0 或 1，更佳為 0。

【0098】 作為 (B) 成分的具體例，可列舉以下化合物。就提高 i 射線透過率的觀點而言，(B) 成分例如可包含  $\gamma$ -丁內酯或環己酮，亦可包含  $\gamma$ -丁內酯。

【0099】 [化 15]



[化 16]



【0100】 於本揭示的絕緣膜形成材料中，就降低生殖毒性等毒性的觀點而言，N-甲基-2-吡咯啉酮（N-methyl-2-pyrrolidone，NMP）的含有率相對於絕緣膜形成材料的總量而可為 1 質量%以下，相對於（A）成分的總量而可為 3 質量%以下。

【0101】 於本揭示的絕緣膜形成材料中，（B）成分的含量相對於（A）成分 100 質量份而較佳為 1 質量份～10000 質量份，更佳為 50 質量份～10000 質量份。

【0102】 （（C）填料）

本揭示的絕緣膜形成材料包含（C）填料（以下，亦稱為「（C）成分」）。（C）成分可為有機填料，亦可為無機填料，亦可為無機-

有機複合填料。

(C) 成分可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

**【0103】** 作為有機填料，例如可列舉：聚乙烯纖維、聚丙烯纖維、聚酯纖維、聚醯胺纖維、氟纖維、硬橡膠粉末、熱硬化性樹脂中空球、環氧樹脂填料、矽系填料、薩冉空球、蟲膠、木粉、軟木粉末、聚乙烯醇纖維、纖維素粉末及木材紙漿。該些中，特別是就耐熱性及機械特性優異的理由而言，較佳為環氧樹脂填料、矽系填料、熱硬化性樹脂的中空粒子、氟纖維等。

**【0104】** 作為無機填料，例如可列舉：二氧化矽、氧化鋁、氫氧化鋁、氫氧化鎂、碳酸鈣、碳酸鎂、矽酸鈣、矽酸鎂、矽酸鋯、氧化鈣、氧化鎂、氧化鈦、氮化矽、氮化鋁、氮化硼、鈦酸鈣、鈦酸鋇、鈹、氧化鋯、鋯石、鎂橄欖石、塊滑石、尖晶石、莫來石、二氧化鈦、滑石、黏土及雲母。該些中，特別是較佳為二氧化矽及氧化鋁，更佳為二氧化矽。

**【0105】** 於(C)成分為粒子狀的情況下，其體積平均粒徑並無特別限制。例如，體積平均粒徑較佳為 10 nm~1 μm，更佳為 10 nm~500 nm，就填料分散性的觀點而言，進而佳為 10 nm~100 nm，特佳為 15 nm~50 nm。

(C) 成分的體積平均粒徑是指藉由雷射繞射散射法粒度分佈測定裝置作為體積平均粒徑(D50)而測定出的值。

**【0106】** 絕緣膜形成材料或絕緣膜中的(C)成分的體積平均粒徑可藉由公知的方法進行測定。作為一例，使用有機溶媒、硝酸、

王水等，自絕緣膜形成材料或絕緣膜中提取（C）成分（較佳為無機填料），藉由超音波分散機等充分地進行分散來製備分散液。可使用所述分散液，根據由雷射繞射散射法粒度分佈測定裝置測定的體積基準的粒度分佈，對（C）成分（較佳為無機填料）的體積平均粒徑進行測定。或者，可根據藉由掃描式電子顯微鏡觀察將絕緣膜埋入至透明的環氧樹脂等中並進行研磨獲得的剖面而獲得的體積基準的粒度分佈，對（C）成分的體積平均粒徑進行測定。進而，亦可使用聚焦離子束（Focused Ion Beam，FIB）裝置（聚焦離子束掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope，SEM））等，連續地進行絕緣膜的二維的剖面觀察，藉由進行三維結構解析來進行測定。

**【0107】**（C）成分較佳為實施了表面處理。藉此，有本揭示的絕緣膜形成材料中的（C）成分的分散性提高的傾向，其結果，有具有良好的感光特性的傾向。

**【0108】**本揭示的絕緣膜形成材料較佳為包含實施了表面處理的無機填料，更佳為包含實施了表面處理的二氧化矽及實施了表面處理的氧化鋁中的至少其中一者。

**【0109】**作為表面處理，就提高（C）成分的分散性的觀點而言，可列舉疏水化處理。作為實施了表面處理的（C）成分，亦可使用市售的填料。或者，亦可對未實施表面處理的（C）成分使用後述的偶合劑等各種表面處理劑來實施表面處理。

**【0110】**於本揭示的絕緣膜形成材料中，（C）成分的含量相對於

(A) 成分 100 質量份而可為 5 質量份～200 質量份，亦可為 10 質量份～150 質量份，亦可為 10 質量份～100 質量份，亦可為 15 質量份～50 質量份，亦可為 25 質量份～50 質量份。

於使用分散於分散溶媒中的填料的情況下，(C) 成分的含量是指作為將該分散溶媒除外的固體成分的填料的含量。

**【0111】** 就抑制凝聚的觀點而言，(C) 成分亦可為分散於分散溶媒中的填料。作為分散溶媒，並無特別限定，可列舉環己酮、二甲基乙醯胺等公知的溶媒。

**【0112】** 本揭示的絕緣膜形成材料視需要亦可包含 (D) 聚合性單體、(E) 光聚合起始劑、(F) 增感劑、(G) 偶合劑、熱聚合起始劑、聚合抑制劑、抗氧化劑、界面活性劑、調平劑、防鏽劑、含氮化合物或二羧酸中的至少一個。

本揭示的絕緣膜形成材料亦可包含 (D) 聚合性單體及 (E) 光聚合起始劑。

**【0113】 ((D) 聚合性單體)**

本揭示的絕緣膜形成材料亦可包含 (D) 聚合性單體 (以下，亦稱為「(D) 成分」)。(D) 成分較佳為具有至少一個包含聚合性不飽和雙鍵的基，就藉由與 (E) 光聚合起始劑的併用而能夠適當地進行聚合的觀點而言，更佳為具有至少一個(甲基)丙烯酸基。就提高交聯密度及提高光感度的觀點而言，較佳為具有兩個～六個的包含聚合性不飽和雙鍵的基，更佳為具有兩個～四個。

聚合性單體可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

【0114】 作為具有(甲基)丙烯酸基的聚合性單體，並無特別限定，例如可列舉：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、三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、三羥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、乙氧基化異三聚氰酸三丙烯酸酯、乙氧基化異三聚氰酸三甲基丙烯酸酯、異三聚氰酸丙烯醯基氧基乙酯、異三聚氰酸甲基丙烯醯基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯、1,3-雙((甲基)丙烯醯基氧基)-2-羥基丙烷、環氧乙烷（ethylene oxide，EO）改質雙酚 A 二丙烯酸酯及環氧乙烷（EO）改質雙酚 A 二甲基丙烯酸酯。

具有(甲基)丙烯醯基的聚合性單體亦可為四乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯或該些的混合物。

【0115】 作為具有(甲基)丙烯酸基的聚合性單體以外的聚合性單體，並無特別限定，例如可列舉苯乙烯、二乙烯基苯、4-乙烯基甲苯、4-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯啉酮、亞甲基雙丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺及 N-羥甲基丙烯醯胺。

【0116】 (D)成分並不限定於具有包含聚合性不飽和雙鍵的基的

化合物，亦可為具有不飽和雙鍵基以外的聚合性基（例如環氧乙烷（oxirane）環）的化合物。

【0117】於本揭示的絕緣膜形成材料包含(D)成分的情況下，(D)成分的含量並無特別限定，相對於(A)成分 100 質量份而較佳為 1 質量份～100 質量份，更佳為 1 質量份～75 質量份，進而佳為 1 質量份～50 質量份。

【0118】於(D)成分為四乙二醇二甲基丙烯酸酯(D1)與乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(D2)的混合物的情況下，D2 相對於 D1 的質量比率(D2/D1)可為 50/100～100/100，亦可為 60/100～90/100。

【0119】((E)光聚合起始劑)

本揭示的絕緣膜形成材料亦可包含(E)光聚合起始劑（以下，亦稱為「(E)成分」）。

作為(E)成分，並無特別限定，例如可列舉：

1-苯基-1,2-丁二酮-2-(O-甲氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-甲氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-苯甲醯基)肟、1,3-二苯基丙烷三酮-2-(O-乙氧基羰基)肟、1-苯基-3-乙氧基丙烷三酮-2-(O-苯甲醯基)肟、1-[4-(苯硫基)苯基]辛烷-1,2-二酮-2-(O-苯甲醯基)肟、O-乙醯基-1-[6-(2-甲基苯甲醯基)-9-乙基-9H-吡啶-3-基]乙酮肟、1-[4-(4-羥基乙基氧基-苯硫基)苯基]-1,2-丙烷二酮-2-(O-乙醯基)肟等肟系化合物；

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-羥基-2-甲基苯丙酮、4'-(甲硫基)- $\alpha$ -嗎啉基- $\alpha$ -甲基苯丙酮、1-羥基環己基苯基酮等苯乙酮衍生物；

噻噸酮、2-甲基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、二乙基噻噸酮等噻噸酮衍生物；

苯偶醯、苯偶醯二甲基縮酮、苯偶醯- $\beta$ -甲氧基乙基縮醛等苯偶醯衍生物；

安息香、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香苯基醚、甲基安息香、乙基安息香、丙基安息香等安息香衍生物；

N-苯基甘胺酸等 N-芳基甘胺酸類；

過氧化苯甲醯等過氧化物類；

2-(鄰氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(鄰氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(鄰或對甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等芳香族聯咪唑類；

2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦等醯基氧化膦衍生物、豔佳固 (Irgacure) OXE03 (巴斯夫 (BASF) 公司製造)、豔佳固 (Irgacure) OXE04 (巴斯夫 (BASF) 公司製造) 等。

就曝光感度優異、接合時的空隙的產生得到抑制的觀點而言，(E) 成分較佳為包含脞系化合物。

(E) 成分可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

**【0120】** 脞系化合物相對於 (E) 成分的總量的含有率較佳為 60

質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上，特佳為 95 質量%以上。

**【0121】** (E) 成分的總量相對於 (A) 成分 100 質量份而較佳為 0.1 質量份～20 質量份，更佳為 1 質量份～20 質量份，進而佳為 2 質量份～10 質量份。

**【0122】** ((F) 增感劑)

本揭示的絕緣膜形成材料亦可包含 (F) 增感劑。作為 (F) 增感劑，可列舉：二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮(米其勒酮)、N,N'-四乙基-4,4'-二胺基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基胺基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯甲酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、鄰苯甲醯基苯甲酸甲酯、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基酮、二苄基酮、芴酮等。

(F) 成分可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

**【0123】** 於本揭示的絕緣膜形成材料包含(F)成分的情況下，(F) 成分的含量並無特別限定，相對於 (A) 成分 100 質量份而較佳為 0.01 質量份～3 質量份，更佳為 0.1 質量份～1 質量份。

**【0124】** ((G) 偶合劑)

本揭示的絕緣膜形成材料亦可包含 (G) 偶合劑。作為 (G) 偶合劑，並無特別限定，可列舉：3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、

二甲氧基甲基-3-哌啶基丙基矽烷、二乙氧基-3-縮水甘油氧基丙基甲基矽烷、N-(3-二乙氧基甲基矽烷基丙基)丁二醯亞胺、N-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]鄰苯二甲醯胺酸、二苯甲酮-3,3'-雙(N-[3-三乙氧基矽烷基]丙基)丙基醯胺)-4,4'-二羧酸、苯-1,4-雙(N-[3-三乙氧基矽烷基]丙基)醯胺)-2,5-二羧酸、3-(三乙氧基矽烷基)丙基丁二酸酐、N-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷、N,N'-雙(2-羥基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷等矽烷偶合劑；三(乙醯乙酸乙酯)鋁、三(乙醯丙酮)鋁、乙醯乙酸乙酯二異丙酸鋁等鋁系接著助劑等。

(G) 成分可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

該些偶合劑亦可用於所述(C)成分的表面處理。

**【0125】** 本揭示的絕緣膜形成材料的製備方法並無特別限定，只要將所述各成分混合即可。

**【0126】** <半導體裝置>

本揭示的半導體裝置為如下半導體裝置，即包括：第一半導體基板，具有第一基板主體、以及設置於所述第一基板主體的一面上的所述第一有機絕緣膜及第一電極；以及半導體晶片，具有半導體晶片基板主體、以及設置於所述半導體晶片基板主體的一面上的第二有機絕緣膜及第二電極，且所述第一半導體基板的所述第一有機絕緣膜與所述半導體晶片的所述第二有機絕緣膜接合，所述第一半導體基板的所述第一電極與所述半導體晶片的所述第二電極接合，所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜中的至

少一種為使包含（A）聚醯亞胺前驅物及（C）填料且具有感光性的絕緣膜形成材料硬化而成的絕緣膜，所述絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%。

**【0127】** 本揭示的半導體裝置中，第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜中的至少一種為使包含（A）聚醯亞胺前驅物及（C）填料且具有感光性的絕緣膜形成材料硬化而成的絕緣膜。進而，絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%。藉此，本揭示的半導體裝置包括由具有感光特性的絕緣膜形成材料形成且降低了線膨脹係數的絕緣膜。

本揭示的半導體裝置中所使用的絕緣膜形成材料只要包含（A）聚醯亞胺前驅物及（C）填料且具有感光性，並且其 i 射線透過率為 5%~40%即可。例如，該絕緣膜形成材料亦可為所述本揭示的絕緣膜形成材料。

另外，本揭示的半導體裝置例如可藉由以下所示的半導體裝置的製造方法來製造。

**【0128】** 將本揭示的半導體裝置中所使用的絕緣膜形成材料成形而成的絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%，例如可為 10%~40%，亦可為 12%~30%。

**【0129】** <半導體裝置的製造方法>

關於本揭示的半導體裝置的製造方法，藉由如下方式形成：使用所述本揭示的絕緣膜形成材料製作第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜中的至少一種有機絕緣膜，將所述第一有機絕緣膜與所

述第二有機絕緣膜接合。更具體而言，可藉由經過以下步驟（1）～步驟（5）來製造半導體裝置。

步驟（1） 準備具有第一基板主體、以及設置於所述第一基板主體的一面上的所述第一有機絕緣膜及第一電極的第一半導體基板。

步驟（2） 準備具有第二基板主體、以及設置於所述第二基板主體的一面上的所述第二有機絕緣膜及多個第二電極的第二半導體基板。

步驟（3） 將所述第二半導體基板單片化，獲取分別包括所述第二有機絕緣膜與至少一個所述第二電極的多個半導體晶片。

步驟（4） 將所述第一半導體基板的所述第一有機絕緣膜與所述半導體晶片的所述第二有機絕緣膜相互貼合。

步驟（5） 將所述第一半導體基板的所述第一電極與所述半導體晶片的所述第二電極接合。

**【0130】** 步驟（1）亦可包含：

對第一基板主體賦予絕緣膜形成材料，將賦予至所述第一基板主體的所述絕緣膜形成材料的一部分去除而形成通孔的步驟；  
以及

包含使所述第一基板主體中的形成有所述通孔的所述絕緣膜形成材料硬化而形成第一有機絕緣膜、及使電極材料填充至所述通孔而形成第一電極以準備具有設置於所述第一基板主體的一面上的所述第一有機絕緣膜及所述第一電極的第一半導體基板的步

驟。

步驟（2）亦可包含：

對第二基板主體賦予絕緣膜形成材料，將賦予至所述第二基板主體的所述絕緣膜形成材料的一部分去除而形成通孔的步驟；  
以及

包含使所述第二基板主體中的形成有所述通孔的所述絕緣膜形成材料硬化而形成第二有機絕緣膜、及使電極材料填充至所述通孔而形成第二電極以準備具有設置於所述第二基板主體的一面上的所述第二有機絕緣膜及所述第二電極的第二半導體基板的步驟。

**【0131】** 或者步驟（1）亦可包含：

藉由在第一基板主體上形成第一電極之後於所述第一電極的周圍形成第一有機絕緣膜以準備具有設置於所述第一基板主體的一面上的所述第一有機絕緣膜及第一電極的第一半導體基板的步驟。

步驟（2）亦可包含：

藉由在第二基板主體上形成第二電極之後於所述第二電極的周圍形成第二有機絕緣膜以準備具有設置於所述第二基板主體的一面上的所述第二有機絕緣膜及第二電極的第二半導體基板的步驟。

**【0132】** 以下，將參照圖式詳細地說明本揭示半導體裝置的一實施形態及本揭示半導體裝置的製造方法的一實施形態。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。

**【0133】**（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（半導體晶片）、柱部 30、再配線層 40、基板 50、及電路基板 60。

**【0134】** 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且無位置偏移地微細接合。

**【0135】** 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  $\mu\text{m}$  以上且 20  $\mu\text{m}$  以下（於一例中為直徑 5  $\mu\text{m}$ ）的圓柱形狀，亦可以各柱 31 的中心間距離為 15  $\mu\text{m}$  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 上側的端子電極電性連接。

**【0136】** 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（第一半導體基板 100）、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））。

**【0137】** 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。

**【0138】** 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。

**【0139】**（半導體裝置的製造方法的一例）

接著，參照圖 2 的（a）～圖 4 的（d）來對半導體裝置 1 的製造方法的一例進行說明。圖 2 的（a）～圖 2 的（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）～圖 3 的（c）是更詳細地表示圖 2 的（a）～圖 2 的（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）～圖 4 的（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）～圖 2 的（d）所示的步驟之後的步驟的圖。

**【0140】** 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 對應的第一半導體基板 100 的步驟。

（b）準備與第二半導體晶片 20 對應的第二半導體基板 200 的步驟。

（c）以端子電極 103 的各表面 103a 位於相對於絕緣膜 102 的表面 102a 而為同等的位置或突出的位置的方式使用化學機械研磨（Chemical Mechanical Polishing, CMP）法、使用平面刨床等的研磨等研磨方法，對作為第一半導體基板 100 的表面的一面 101a

側進行研磨的步驟（參照圖 3 的（a））。

（d）以端子電極 203 的各表面 203a 位於相對於絕緣膜 202 的表面 202a 而為同等的位置或突出的位置的方式使用 CMP 法、使用平面刨床等的研磨等研磨方法，對作為第二半導體基板 200 的表面的一面 201a 側進行研磨的步驟（參照圖 3 的（a））。

（e）如圖 2 的（b）所示，將第二半導體基板 200 單片化，獲取多個半導體晶片 205 的步驟。

（f）如圖 2 的（c）所示，相對於第一半導體基板 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）將第一半導體基板 100 的絕緣膜 102 與多個半導體晶片 205 的各絕緣膜 202b 相互貼合的步驟（參照圖 2 的（d）及圖 3 的（b））。此時，亦可賦予熱 H、壓力或此兩者。

（h）將第一半導體基板 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）於第一半導體基板 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（參照圖 4 的（a））。

（j）以覆蓋半導體晶片 205 及柱 300 的方式於第一半導體基板 100 的連接面上對樹脂 301 進行模製而獲取半成品 M1 的步驟（參照圖 4 的（b））。

（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，獲取半成品 M2 的步驟（參照圖 4 的（c））。

(1) 於步驟 (k) 中薄化的半成品 M2 上形成與再配線層 40 對應的配線層 400 的步驟 (參照圖 4 的 (d))。

(m) 將於步驟 (1) 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 (參照圖 4 的 (d))。

(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)。

**【0141】** 例如，於本揭示的半導體裝置的製造方法中，步驟 (1) 對應於所述步驟 (a) 及步驟 (c)，步驟 (2) 對應於所述步驟 (b) 及步驟 (d)，步驟 (3) 對應於步驟 (e)，步驟 (4) 對應於步驟 (g)，步驟 (5) 對應於步驟 (h)。進而，本揭示的絕緣膜形成材料可為用於利用半導體裝置的製造方法製作第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜中的至少一種絕緣膜的絕緣膜形成材料。

**【0142】** 步驟 (a) 是準備第一半導體基板 100 的步驟，所述第一半導體基板 100 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連接該些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，於包含矽等的第一基板主體 101 的一面 101a 上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)，並且設置作為將本揭示的絕緣膜形成材料硬化而成的硬化物的絕緣膜 102 (第一絕緣膜)。於絕緣膜形成材料為負型感光性絕緣膜形成材料、正型感光性絕緣膜形成材料等感光性材料的情況下，可於將絕緣膜 102 設置於第一基板主體 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

第一基板主體 101 的一面 101a 上之後設置絕緣膜 102。於絕緣膜形成材料為非感光性材料的情況下，亦可於將多個端子電極 103 設置於第一基板主體 101 的一面 101a 上之後設置絕緣膜 102。

**【0143】** 步驟 (b) 是準備第二半導體基板 200 的步驟，所述第二半導體基板 200 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連接該些的配線的積體電路的矽基板。於步驟 (b) 中，如圖 2 的 (a) 所示，於包含矽等的第二基板主體 201 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)，並且設置作為將本揭示的絕緣膜形成材料硬化而成的硬化物的絕緣膜 202 (第二絕緣膜)。於絕緣膜形成材料為負型感光性絕緣膜形成材料、正型感光性絕緣膜形成材料等感光性材料的情況下，可於將絕緣膜 202 設置於第二基板主體 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 設置於第二基板主體 201 的一面 201a 上之後設置絕緣膜 202。於絕緣膜形成材料為非感光性材料的情況下，亦可於將多個端子電極 203 設置於第二基板主體 201 的一面 201a 上之後設置絕緣膜 202。

**【0144】** 並不限定於步驟 (a) 及步驟 (b) 中使用的絕緣膜 102 及絕緣膜 202 均為將本揭示的絕緣膜形成材料硬化而成的硬化物的結構，亦可為絕緣膜 102 及絕緣膜 202 中的至少其中一者為將本揭示的絕緣膜形成材料硬化而成的硬化物的結構。

**【0145】** 另外，於圖 1 中圖示了利用 C2C 的接合例，但亦可將本發明應用於圖 5 的 (a) ~ 圖 5 的 (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 (第一基板主體)、以及設置於基板主體 411 的一面上的絕緣膜 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)。進而，準備具有基板主體 421 (第二基板主體)、以及設置於基板主體 421 的一面上的絕緣膜 422 (第二絕緣膜) 及多個端子電極 423 (第二電極) 的多個半導體晶片 420 的單片化前的半導體基板 (第二半導體基板)。然後，與所述步驟 (c) 及步驟 (d) 同樣地，藉由 CMP 法、使用平面刨床等的研磨等研磨方法對半導體晶圓 410 的一面側及單片化為半導體晶片 420 之前的第二半導體基板的一面側進行研磨。其後，對第二半導體基板進行與步驟 (e) 相同的單片化處理，獲取多個半導體晶片 420。

**【0146】** 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 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))，獲取如圖 5 的 (b) 所示的半成品。藉此，形成絕緣膜 412 與絕緣膜 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。

【0147】 於步驟（h）中，如圖 2 的（d）所示，當步驟（g）的貼合結束時，賦予熱 H、壓力或此兩者，作為混成鍵結而將第一半導體基板 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°C 以上且 400°C 以下，更佳為 200°C 以上且 300°C 以下。特別是，藉由使用本揭示的絕緣膜形成材料，亦能夠將退火溫度設定得低。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。再者，步驟（h）的電極接合可於步驟（g）的貼合後進行，亦可與步驟（g）的貼合同時進行。

【0148】 其後，如圖 5 的（c）及圖 5 的（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，獲取半導體裝置 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。

【0149】 於此種半導體裝置 401 的製造方法中，亦與所述半導體裝置 1 的製造方法同樣地，半導體晶圓 410 的絕緣膜 412 及半導體晶片 420 的絕緣膜 422 中的至少其中一者為作為將本揭示的絕緣膜形成材料硬化而成的硬化物的絕緣膜。因此，能夠降低絕緣膜與銅電極等端子電極的線膨脹係數之差，於將端子電極彼此貼合時，能夠抑制因絕緣膜與端子電極的線膨脹係數之差引起的端

子電極彼此的接合不良。

**【0150】**（變形例）

於本揭示的半導體裝置及半導體裝置的製造方法中，對將第一電極與第二電極加以結合的結構進行了說明，但本發明並不限定於該些結構。

例如，於本揭示的半導體裝置中，第一電極及第二電極可為貫通第一半導體基板及第二半導體基板的貫通電極。

例如，本揭示的半導體裝置的製造方法可為如下方法，即，將本揭示的絕緣膜形成材料用於製作第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜中的至少一種有機絕緣膜，並經過以下的步驟（1）'～步驟（5）'來製造半導體裝置。

步驟（1）' 準備具有第一基板主體、以及設置於所述第一基板主體的一面上的所述第一有機絕緣膜的第一半導體基板。

步驟（2）' 準備具有第二基板主體、以及設置於所述第二基板主體的一面上的所述第二有機絕緣膜的第二半導體基板。

步驟（3）' 將所述第二半導體基板單片化，獲取包括所述第二有機絕緣膜的多個半導體晶片。

步驟（4）' 將所述第一半導體基板的所述第一有機絕緣膜與所述半導體晶片的所述第二有機絕緣膜相互貼合。

步驟（5）' 於貼合後的第一半導體基板及第二半導體基板的一部分設置貫通孔，並於所述貫通孔設置貫通電極。

於所述（5）'中，作為設置貫通孔的方法及設置貫通電極的

方法，並無特別限定。例如，可藉由蝕刻等設置貫通孔，亦可藉由電解鍍敷、無電解鍍敷、濺鍍等設置貫通電極。

[實施例]

【0151】 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。

【0152】 (合成例 1 (A1 的合成))

使 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)) 62 g 以及 2,2'-二甲基聯苯-4,4'-二胺(4-二甲基胺基吡啶(4-dimethylaminopyridine, DMAP)) 36 g 溶解於 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺 915 g 中。將所獲得的溶液於 30°C 下攪拌 2 小時，從而獲得聚醯胺酸。於室溫 (25°C) 下向其中加入三氟乙酸酐 78 g 及甲基丙烯酸-2-羥基乙酯 (2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA) 109 g，於 45°C 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並收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯亞胺前驅物 A1 (以下，設為聚合物 A1)。

使用凝膠滲透層析 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 法，並藉由標準聚苯乙烯換算而求出聚合物 A1 的重量平均分子量。聚合物 A1 的重量平均分子量為 25000。具體而言，使用使聚合物 A1 0.5 mg 溶解於溶媒[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。

(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)、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (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°C

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

### 【0153】 (合成例 2 (A2 的合成))

使 3,3',4,4'-聯苯基醚四羧酸二酐 (ODPA) 62 g、4,4'-二胺基二苯基醚 (4,4'-diaminodiphenyl ether, ODA) 23 g 以及間苯二胺 (m-phenylenediamine, MPD) 5 g 溶解於 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺 915 g 中。將所獲得的溶液於 30°C 下攪拌 2 小時，從而獲得聚醯胺酸。於室溫 (25°C) 下向其中加入三氟乙酸酐 78 g 及甲基丙烯酸-2-羥基乙酯 (HEMA) 109 g，於 45°C 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並收集，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)。

與聚合物 A1 同樣地求出聚合物 A2 的重量平均分子量。聚合物 A2 的重量平均分子量為 22000。

**【0154】** [實施例 1～實施例 7、比較例 1～比較例 3]

(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 7 及比較例 1～比較例 3 的絕緣膜形成材料。表 1 的各成分的調配量的單位為質量份。另外，表 1 中的「-」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媒性容器內並於室溫下混練一晚後，使用孔為 3  $\mu\text{m}$  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。

關於 (C) 成分的 C1 及 C2，使用分散於溶媒中的填料。表 1 中的 (C) 成分的括號內的數值是指填料相對於 (A) 成分 100 質量份的固體分量。

**【0155】** 表 1 中的各成分如下所述。

· (A) 成分

A1：所述合成例 1 中合成的聚合物 A1

A2：所述合成例 2 中合成的聚合物 A2

· (B) 成分

B1： $\gamma$ -丁內酯

B2：3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺

B3：環己酮

· (C) 成分

C1：二氧化矽粒子（體積平均粒徑：22 nm，表面處理：疏水處理，分散溶媒：環己酮，不揮發成分：30 質量%）

C2：二氧化矽粒子（體積平均粒徑：50 nm，表面處理：甲基丙烯酸處理，分散溶媒：環己酮，不揮發成分：40 質量%）

C3：二氧化矽粒子（體積平均粒徑：12 nm，無表面處理的粉體，無分散溶媒）

· (D) 成分

D1：四乙二醇二甲基丙烯酸酯（tetraethylene glycol dimethacrylate，TEGDMA）

D2：乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯（ATM-4E，乙氧基的合計數：4）

· (E) 成分

E：1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟

· (F) 成分

F：4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮

· (G) 成分：

G：3-脲基丙基三乙氧基矽烷的 50%乙醇溶液

#### 【0156】 [i 射線透過率]

使用旋塗機將所獲得的絕緣膜形成材料旋塗於玻璃基板上，於 100°C 下乾燥 2 分鐘後，於 110°C 下乾燥 2 分鐘而形成樹脂膜。使用 U-3900H 型分光光度計（日立高科技科學（Hitachi High-Tech Science）公司製造），對所形成的樹脂膜的 365 nm 的 i 射線的透

過率進行測定。將結果示於表 1 中。

**【0157】 [解析度評價]**

使用塗佈裝置 Act8（東京電子股份有限公司製造），將所獲得的絕緣膜形成材料旋塗於矽晶圓上，於 100℃ 下乾燥 2 分鐘後，於 110℃ 下乾燥 2 分鐘而形成乾燥膜厚為 10 μm~12 μm 的感光性樹脂膜。

將所獲得的感光性樹脂膜浸漬於環戊酮中直至完全溶解為止的時間的 2 倍設定為顯影時間。

另外，與所述同樣地形成感光性樹脂膜，對所獲得的感光性樹脂膜使用 i 射線步進器 NES2WA06（尼康（Nikon）公司製造），於曝光量 400 mJ/cm<sup>2</sup> 的條件下進行曝光。

使用 Act8 將曝光後加熱後的樹脂膜以所述顯影時間在環戊酮中進行覆液顯影後，藉由丙二醇單甲醚乙酸酯（propylene glycol monomethyl ether acetate，PGMEA）進行淋洗清洗，獲得圖案樹脂膜。

對於所獲得的圖案硬化物，使用光學顯微鏡進行觀察，將形成有相對於通孔的遮罩尺寸的面積為 55% 以上的基板表面露出的開口的最小直徑設為解析度。將解析度為 30 μm 以下時設為評價 A，將解析度為大於 30 μm 且為 50 μm 以下時設為評價 B，將解析度為大於 50 μm 時設為評價 C。若為評價 A 或評價 B，則解析度的結果良好。

將結果示於表 1 中。

**【0158】 [熱膨脹率的測定]**

使用所獲得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 100°C 下加熱乾燥 120 秒後於 110°C 下加熱乾燥 120 秒，藉此以硬化後成為約 10  $\mu\text{m}$  的方式形成樹脂膜。

使用垂直式擴散爐  $\mu\text{-TF}$ ，於氮氣環境下，以硬化溫度：200°C 及硬化時間：2 小時的條件將所獲得的樹脂膜硬化，獲得膜厚 10  $\mu\text{m}$  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成形為 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(理學(Rigaku)公司製造，TMA8310)，於初始樣品長度 10 mm、載荷 10 g、升溫速度 5°C/min 的條件下對作為測定試樣的圖案硬化物的面方向的 50°C ~ 100°C 的線熱膨脹係數進行測定。所獲得的結果作為線膨脹係數 (ppm/K) 示於表 1 中。

**【0159】 [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	實施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
A1	100	100	100	100	-	100	100	100	-	100
A2	-	-	-	-	100	-	-	-	100	-
B1	150	130	150	130	150	-	75	150	150	150
B2	-	-	-	-	-	150	-	-	-	-
B3	-	-	-	-	-	-	75	-	-	-
C1	65 (20)	100 (30)	-	-	-	-	-	-	-	-
C2	-	-	50 (20)	75 (30)	50 (20)	50 (20)	50 (20)	-	-	-

C3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
D1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
D2	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
E	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
F	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
G	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
i 射線 (365 nm) 透過率	12	12	15	15	20	8	12	15	20	2
解析度	A	A	A	A	A	B	A	A	A	C
線膨脹係數 (ppm/K)	45	40	50	45	50	50	50	65	65	50

【0160】 如表 1 所示，於實施例 1～實施例 7 中，解析度評價良好，且亦能夠降低線膨脹係數。另一方面，於比較例 1 及比較例 2 中，線膨脹係數較實施例 1～實施例 7 高。於比較例 3 中，解析度評價與實施例 1～實施例 7 相比不良。

【0161】 日本專利申請案第 2023-068850 號的揭示的全部內容藉由參照併入本說明書中。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】

#### 【0162】

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:第一半導體基板

101:第一基板主體

101a、201a:一面

102、412: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:第二半導體基板

201:第二基板主體

202、422:絕緣膜（第二絕緣膜）

202b:絕緣膜

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（第一基板主體）

420:半導體晶片（第二半導體基板）

421:基板主體（第二基板主體）

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】

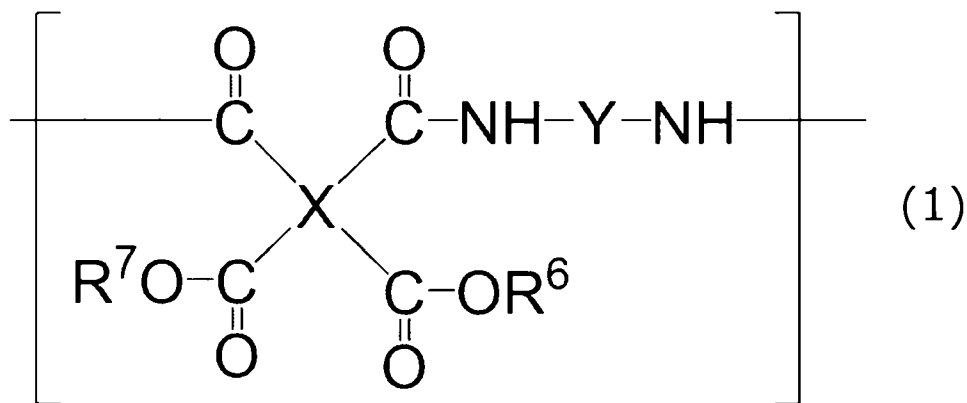
【請求項1】 一種絕緣膜形成材料，包含：

- (A) 聚醯亞胺前驅物、
- (B) 溶媒、以及
- (C) 填料，所述絕緣膜形成材料中，

將所述絕緣膜形成材料成形而成的絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%，且所述絕緣膜形成材料具有感光性。

【請求項2】 如請求項 1 所述的絕緣膜形成材料，其中，所述聚醯亞胺前驅物包含具有下述通式 (1) 所表示的結構單元的化合物，

[化 1]



通式 (1) 中，X 表示四價有機基，Y 表示二價有機基，R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 中的至少一個具有聚合性的不飽和鍵。

【請求項3】 如請求項 1 所述的絕緣膜形成材料，更包含 (D) 聚

合性單體及（E）光聚合起始劑。

【請求項4】 如請求項 1 所述的絕緣膜形成材料，其中，所述填料的平均粒徑為 10 nm～100 nm。

【請求項5】 如請求項 1 所述的絕緣膜形成材料，其中，所述填料實施了表面處理。

【請求項6】 如請求項 1 所述的絕緣膜形成材料，其中，所述溶媒包含非醯胺系溶媒。

【請求項7】 如請求項 6 所述的絕緣膜形成材料，其中，所述非醯胺系溶媒包含環狀酯化合物。

【請求項8】 如請求項 1 至 7 中任一項所述的絕緣膜形成材料，用於形成混成鍵結中使用的絕緣膜。

【請求項9】 一種半導體裝置的製造方法，使用如請求項 8 所述的絕緣膜形成材料製作第一有機絕緣膜及第二有機絕緣膜中的至少一種有機絕緣膜，將所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜接合。

【請求項10】 一種半導體裝置的製造方法，包含：

對第一基板主體賦予絕緣膜形成材料，將賦予至所述第一基板主體的所述絕緣膜形成材料的一部分去除而形成通孔的步驟；

包含將所述第一基板主體中的形成有所述通孔的所述絕緣膜形成材料硬化而形成第一有機絕緣膜、及使電極材料填充至所述通孔而形成第一電極以準備具有設置於所述第一基板主體的一面上的所述第一有機絕緣膜及所述第一電極的第一半導體基板的步

驟；

對第二基板主體賦予絕緣膜形成材料，將賦予至所述第二基板主體的所述絕緣膜形成材料的一部分去除而形成通孔的步驟；

包含將所述第二基板主體中的形成有所述通孔的所述絕緣膜形成材料硬化而形成第二有機絕緣膜、及使電極材料填充至所述通孔而形成第二電極以準備具有設置於所述第二基板主體的一面上的所述第二有機絕緣膜及所述第二電極的第二半導體基板的步驟；

將所述第二半導體基板單片化而獲取多個半導體晶片的步驟；  
以及

將所述第一半導體基板的所述第一有機絕緣膜與所述半導體晶片的所述第二有機絕緣膜相互貼合，且將所述第一半導體基板的所述第一電極與所述半導體晶片的所述第二電極接合的步驟，

賦予至所述第一基板主體的所述絕緣膜形成材料及賦予至所述第二基板主體的所述絕緣膜形成材料中的至少一種為如請求項8所述的絕緣膜形成材料。

**【請求項11】** 一種半導體裝置，包括：

第一半導體基板，具有第一基板主體、以及設置於所述第一基板主體的一面上的第一有機絕緣膜及第一電極；以及

半導體晶片，具有半導體晶片基板主體、以及設置於所述半導體晶片基板主體的一面上的第二有機絕緣膜及第二電極，且

所述第一半導體基板的所述第一有機絕緣膜與所述半導體晶

片的所述第二有機絕緣膜接合，所述第一半導體基板的所述第一電極與所述半導體晶片的所述第二電極接合，

所述第一有機絕緣膜及所述第二有機絕緣膜中的至少一種為使包含（A）聚醯亞胺前驅物及（C）填料且具有感光性的絕緣膜形成材料硬化而成的絕緣膜，所述絕緣膜的 i 射線透過率為 5%~40%。