

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年8月2日(02.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/157936 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 83/04 (2006.01) C08L 101/06 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) H01L 21/768 (2006.01)
C08G 77/44 (2006.01) H01L 23/532 (2006.01)
C08L 83/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001676

(22) 国際出願日: 2024年1月22日(22.01.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-008162 2023年1月23日(23.01.2023) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 國澤 主 (KUNISAWA, Tsukasa); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 塩島 太郎 (SHIOJIMA, Taro); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 野元 颯 (NOMOTO, Hayate); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 七里 徳重 (SHICHIRI, Tokushige); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

佐藤 憲一郎 (SATO, Kenichiro); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 出口 英寛 (DEGUCHI, Hidenobu); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

(54) Title: RESIN COMPOSITION, CURED FILM, LAMINATE, IMAGING DEVICE, SEMICONDUCTOR DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATE, AND METHOD FOR MANUFACTURING ELEMENT HAVING BONDING ELECTRODE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、硬化膜、積層体、撮像装置、半導体装置、積層体の製造方法及び接合電極を有する素子の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides: a resin composition which has excellent heat resistance and flexibility, can smooth a connection surface even when the surface of an element has irregularities, and can impart high electrical connection reliability between elements; a cured film using the resin composition; a laminate having the cured film; an imaging device and a semiconductor device having the laminate; a method for manufacturing the laminate; and a method for manufacturing an element having a bonding electrode and used for manufacturing the laminate. The present invention is a resin composition containing an organic silicon compound and a modifier, wherein the modifier is held for one hour after raising the temperature of the single substance from room temperature to 300 °C in air at a temperature raising rate of 10°C/min, and then the temperature is raised to 400°C at a temperature raising rate of 10°C/min and the thermal weight reduction amount before and after the single substance is held for 3 hours at 400 °C is 10% or less; the organic silicon compound and 1 part by weight of the modifier with respect to 100 parts by weight of the organic silicon compound are added to ethyl benzoate to prepare a sample having a viscosity of 45 cP at 25°C; and the contact angle of the sample with the silicon wafer when the sample is dropped onto the silicon wafer is at least 9° and at most 20°.

WO 2024/157936 A1

IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、優れた耐熱性、柔軟性を有するとともに、素子表面に凹凸を有する場合であっても接続面を平坦化することができ、素子間に高い電氣的接続信頼性を付与することができる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いた硬化膜、該硬化膜を有する積層体、該積層体を有する撮像装置及び半導体装置、該積層体の製造方法及び該積層体の製造に用いる接合電極を有する素子の製造方法を提供することを目的とする。本発明は、有機ケイ素化合物と改質剤を含有する樹脂組成物であって、前記改質剤は単体を空気下、昇温レート $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件で、室温から 300°C まで昇温した後1時間保持し、続いて $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温レートで 400°C まで昇温した後に 400°C を3時間保持した時の 400°C 3時間保持前後の熱重量減少量が10%以下であり、前記有機ケイ素化合物と、前記有機ケイ素化合物100重量部に対して1重量部の前記改質剤とを安息香酸エチルに加えて、 25°C における粘度が 45cP のサンプルを調製し、前記サンプルをシリコンウエハ上に滴下した時の前記サンプルのシリコンウエハに対する接触角が 9° 以上 20° 以下である樹脂組成物である。

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、硬化膜、積層体、撮像装置、半導体装置、積層体の製造方法及び接合電極を有する素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、該樹脂組成物を用いた硬化膜、該硬化膜を有する積層体、該積層体を有する撮像装置及び半導体装置、該積層体の製造方法及び該積層体の製造に用いる接合電極を有する素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の高性能化に伴い、複数の半導体チップを積層させる三次元化が進行している。このような複数の半導体チップが積層した積層体の製造では、まず、2枚の電極が形成された素子の電極面にダマシン法により、銅からなる接合電極が絶縁膜で囲まれた接合面を形成する。その後、接合面の接合電極同士が対向するように2枚の素子を重ね、熱処理を施すことにより積層体が製造される（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-191081号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記積層体の製造では、電極の接合の際に400℃、4時間という高温処理が行われるため、上記接合面の形成に用いられる絶縁層には高い耐熱性が要求される。そのため、従来の積層体では、絶縁層としてSiNやSiO₂といった絶縁性の無機材料が用いられている。しかしながら、無機材料からなる絶縁層は素子に反りが発生しやすく、素子に反りが発生すると積層体としたときに電極の接続位置がズレたり、電極が割れたりしてしまうことから、積

層体の接続信頼性が低くなることがある。また、近年は半導体装置の高性能化が進み、素子が大型化、薄化してきていることから、素子の反りがより発生しやすくなってきている。

また、近年素子の多機能化に伴い、絶縁層を形成する素子表面には、数 μm から十数 μm の凹凸が形成されることがある。凹凸を有する素子を直接接合する場合、電極同士の接続信頼性の観点から、素子が形成されたウエハの表面を絶縁層で埋めて接続面を平坦にしてから接続する必要がある。そのため、耐熱性、柔軟性及び素子の平坦化性に優れた絶縁層を形成できる材料が求められている。

[0005] 本発明は、優れた耐熱性、柔軟性を有するとともに、素子表面に凹凸を有する場合であっても接続面を平坦化することができ、素子間に高い電氣的接続信頼性を付与することができる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いた硬化膜、該硬化膜を有する積層体、該積層体を有する撮像装置及び半導体装置、該積層体の製造方法及び該積層体の製造に用いる接合電極を有する素子の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は以下の開示1～23を含む。以下、本発明について詳述する。

[開示1]

有機ケイ素化合物と改質剤を含有する樹脂組成物であって、
前記改質剤は単体を空気下、昇温レート $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件で、室温から 300°C まで昇温した後1時間保持し、続いて $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温レートで 400°C まで昇温した後に 400°C を3時間保持した時の 400°C 3時間保持前後の熱重量減少量が10%以下であり、
前記有機ケイ素化合物と、前記有機ケイ素化合物100重量部に対して1重量部の前記改質剤とを安息香酸エチルに加えて、 25°C における粘度が 45cP のサンプルを調製し、前記サンプルをシリコンウエハ上に滴下した時の前記サンプルのシリコンウエハに対する接触角が 9° 以上 20° 以下である樹脂組成物。

[開示 2]

更に溶剤を含有し、前記溶剤を用いて樹脂組成物を粘度が1200cPの溶液とし、シリコンウエハ上に前記溶液を1500rpm、10secでスピコートし、溶剤乾燥後に300℃1時間の条件で硬化させて厚み10μm以上の樹脂硬化膜を形成した時の、前記樹脂硬化膜の表面自由エネルギーが27mJ/m²以上である、開示1に記載の樹脂組成物。

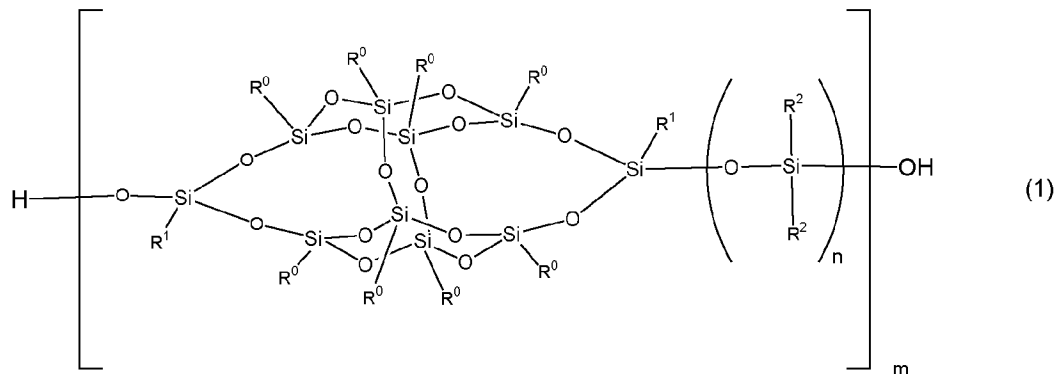
[開示 3]

金属触媒、架橋剤及び耐熱添加剤を含有する、開示1又は2記載の樹脂組成物。

[開示 4]

前記有機ケイ素化合物は下記一般式(1)で示される構造を有する、開示1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。

[化1]



ここで、R⁰、R¹及びR²はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。上記脂肪族基及び上記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。m、nはそれぞれ1以上の整数を表す。

[開示 5]

前記改質剤はポリエーテル変性基を有する、開示1～4のいずれかに記載の樹脂組成物。

[開示 6]

前記改質剤の含有量は、前記有機ケイ素化合物100重量部に対して0.0

1重量部以上10重量部以下である、開示1～5のいずれかに記載の樹脂組成物。

[開示7]

前記改質剤は重量平均分子量が4000以上30000以下である、開示1～6のいずれかに記載の樹脂組成物。

[開示8]

前記樹脂組成物は、前記溶剤を乾燥させた後に300℃1時間で硬化させた硬化物の1%重量減少温度が460℃以上である、開示2記載の樹脂組成物。

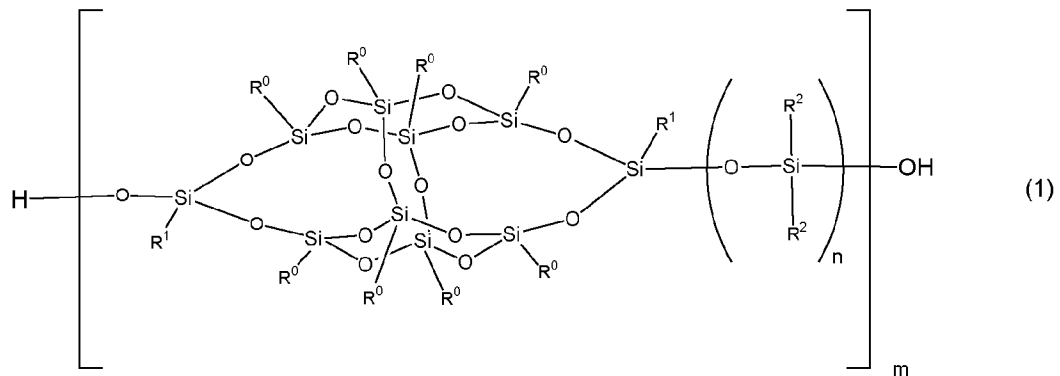
[開示9]

表面に凹凸を有する素子の凹凸面上に絶縁層を形成する用途に用いられる、開示1～8のいずれかに記載の樹脂組成物。

[開示10]

有機ケイ素化合物と改質剤を含有する樹脂組成物であって、前記有機ケイ素化合物は下記一般式(1)で示される構造を有し、前記改質剤はポリエーテル変性基を有する、樹脂組成物。

[化2]



ここで、 R^0 、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。上記脂肪族基及び上記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。 m 、 n はそれぞれ1以上の整数を表す。

[開示11]

開示 1～10 のいずれかに記載の樹脂組成物を用いて形成される、硬化膜。

[開示 12]

電極を有する第 1 の素子と、電極を有する第 2 の素子との間に開示 11 記載の硬化膜を有する積層体であって、前記第 1 の素子の電極と前記第 2 の素子の電極とが、前記硬化膜を貫通する貫通孔を介して電氣的に接続されている、積層体。

[開示 13]

前記第 1 の素子と、前記第 2 の素子との間に無機層を有する、開示 12 記載の積層体。

[開示 14]

前記貫通孔の表面にバリアメタル層を有する、開示 12 又は 13 記載の積層体。

[開示 15]

開示 12～14 のいずれかに記載の積層体を有する撮像装置。

[開示 16]

開示 12～14 のいずれかに記載の積層体を有する半導体装置。

[開示 17]

電極を有する第 1 の素子と電極を有する第 2 の素子の電極が形成された面上に開示 1～10 のいずれかに記載の樹脂組成物を成膜し、硬化させて硬化膜を形成する工程と、

各前記硬化膜に貫通孔を形成する工程と、

各前記貫通孔を導電性材料で充填する工程と、

前記第 1 の素子及び第 2 の素子の導電性材料を充填した側の表面を研磨して接合電極を形成する工程と、

前記接合電極が形成された前記第 1 の素子及び前記接合電極が形成された第 2 の素子を、前記接合電極同士が接合するように貼り合わせる工程とを有する、積層体の製造方法。

[開示 18]

電極を有する素子の電極が形成された面上に開示 1～10 のいずれかに記載の樹脂組成物を成膜し、硬化させて硬化膜を形成する工程と、
前記硬化膜に貫通孔を形成する工程と、
前記貫通孔を導電性材料で充填する工程と、
前記電極を有する素子の前記導電性材料を充填した側の表面を研磨して接合電極を形成する工程とを有する、接合電極を有する素子の製造方法。

[開示 19]

支持基板と第 3 の素子との間に開示 11 記載の硬化膜を有する積層体であり、
前記第 3 の素子は第 1 面と第 2 面を有し、前記第 1 面は複数のチップを有しており、
前記第 1 面側に前記硬化膜が積層された、積層体。

[開示 20]

前記支持基板と前記硬化膜との間に無機層を有する、開示 19 に記載の積層体。

[開示 21]

前記第 3 の素子の前記第 2 面上にさらに第 4 の素子を有し、前記第 3 の素子と前記第 4 の素子が電氣的に接続されている、開示 19 又は 20 記載の積層体。

[開示 22]

開示 19～21 のいずれかに記載の積層体を有する、撮像装置。

[開示 23]

開示 19～21 のいずれかに記載の積層体を有する、半導体装置。

[0007] 本発明の樹脂組成物は、有機ケイ素化合物を含有する。

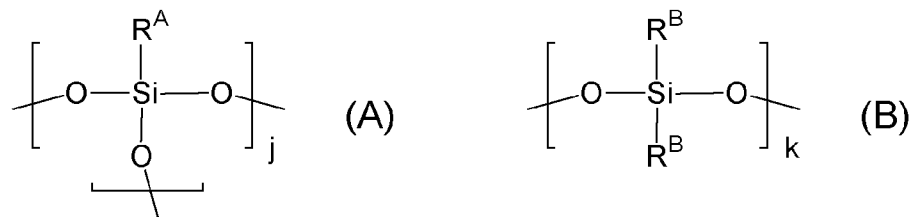
本発明の樹脂組成物を素子が積層した積層体の絶縁層に用いる際に、絶縁層を有機物の樹脂組成物の硬化膜とすることで、絶縁層の柔軟性が高まり、素子の反りを抑えて電氣的接続信頼性を高めることができる。また、樹脂組成物に有機ケイ素化合物を用いることで、耐熱性と素子の平坦化性に優れた絶

縁層とすることができる。

[0008] 上記有機ケイ素化合物は、シルセルキオキサンであることが好ましい。

シルセスキオキサンは有機化合物と同程度の柔軟性を有しながらも高い耐熱性を有するため、シルセスキオキサンを主成分とした硬化膜を積層体の絶縁層とすることで、基板の反りや割れを抑えて電気的接続信頼性を高めることができる。上記シルセスキオキサンは、熱硬化性であれば特に限定されないが、より基板の反りや割れが抑えられることから、一分子内に下記構造式（A）及び（B）で表される構造を有することが好ましい。

[0009] [化3]

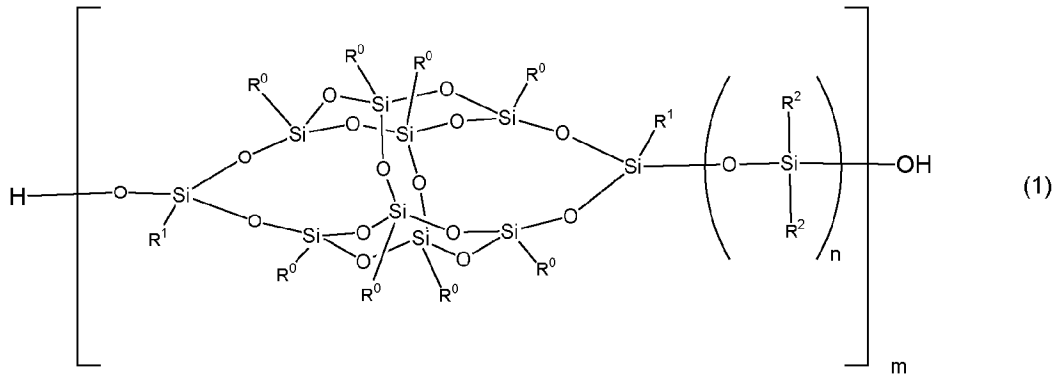


構造式（A）、（B）中、 R^{A} 、 R^{B} はそれぞれ独立して脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。 j 、 k は繰り返し単位であり、それぞれ1以上の整数を表す。

[0010] 上記有機ケイ素化合物は、下記一般式（1）で表される構造を有することがより好ましい。有機ケイ素化合物が下記一般式（1）の構造を有することで、耐熱性がより高まるとともに、積層体の絶縁層に用いたときに電極のズレや割れをより抑えて電気的接続信頼性を高めることができる。また、下記一般式（1）で表される有機ケイ素化合物は、後述する改質剤と結合が可能であるため、改質剤を樹脂組成物全体に分散できることから、積層体の絶縁層に用いたときに素子の平坦化性をより向上させることができる。更に、後述するシリコンウエハに対する接触角を満たしやすくすることができる。

[0011]

[化4]



ここで、 R^0 、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。上記脂肪族基及び上記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。 m 、 n はそれぞれ1以上の整数を表す。

[0012] 上記一般式(1)中 R^0 はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。上記脂肪族基及び上記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。上記 R^0 はフェニル基、炭素数が1~20のアルキル基又はアリールアルキル基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。 R^0 がフェニル基、炭素数が1~20のアルキル基又はアリールアルキル基であることにより、より高い耐熱性を発揮することができる。

[0013] 上記一般式(1)中 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。上記脂肪族基及び上記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。上記 R^1 及び R^2 はフェニル基、炭素数が1~20のアルキル基又はアリールアルキル基であることが好ましく、フェニル基又はメチル基であることがより好ましい。 R^1 及び R^2 がフェニル基、炭素数が1~20のアルキル基又はアリールアルキル基であることにより、より高い耐熱性を発揮することができる。

[0014] 上記一般式(1)中、 m 、 n はそれぞれ1以上の整数であり、繰り返し単位数を表す。上記 m は好ましくは30以上、より好ましくは50以上であり、好ましくは100以下である。上記 n は好ましくは1以上、より好ましくは

3以上、さらに好ましくは4以上であり、好ましくは8以下、より好ましくは6以下である。

[0015] 上記有機ケイ素化合物は、反応性部位を有することが好ましい。

樹脂組成物の硬化性樹脂として反応性部位を有する有機ケイ素化合物を用いることで、積層体の絶縁層に用いたときに素子の反り及び電極のズレや割れをより抑えることができる。また、有機ケイ素化合物は耐熱性に優れるため、電子部品の製造時に行われる高温処理による硬化膜の分解をより抑えることができる。上記反応性部位としては例えば、水酸基、アルコキシ基等が挙げられる。上記反応性部位を有する有機ケイ素化合物としては、例えば、上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物が挙げられる。

[0016] 上記有機ケイ素化合物の含有量は、上記樹脂組成物中の固形分量(溶剤以外の分量)100重量部中に、好ましくは80重量部以上、より好ましくは90重量以上、更に好ましくは95重量部以上である。上記有機ケイ素化合物の含有量は、上記樹脂組成物中の固形分量100重量部中に、好ましくは100重量部未満、より好ましくは98重量部以下である。

[0017] 上記有機ケイ素化合物の重量平均分子量は特に限定されないが、5000以上150000以下であることが好ましい。有機ケイ素化合物の分子量が上記範囲であることで、塗布時の成膜性が上がって平坦化性能がより高まるとともに積層体の絶縁層に用いたときに素子の反り及び電極のズレや割れをより抑えることができる。上記有機ケイ素化合物の分子量は10000以上であることがより好ましく、30000以上であることが更に好ましく、100000以下であることがより好ましく、70000以下であることが更に好ましい。

なお、上記有機ケイ素化合物の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法によりポリスチレン換算分子量として測定される。溶出溶剤をTHFとして、カラムとしては、時間-MB-M6、0×150mm(ウォーターズ社製)又はその同等品を用い、ポリスチレン標準によって算出することができる。

[0018] 上記有機ケイ素化合物は、塗布時の成膜性が上がって平坦化性能がより高まるとともに積層体の絶縁層に用いたときに素子の反り及び電極のズレや割れをより抑えることができる観点から、樹脂組成物中に溶解していることが好ましく、粒子状等の特定の形状を有した状態で分散して存在しないことが好ましい。

[0019] 本発明の樹脂組成物は、改質剤を含有する。

後述する熱重量減少量を有し、上記有機ケイ素化合物と併用した際に、後述するシリコンウエハに対する接触角を満たす改質剤を選択することで、表面に凹凸を有する素子上に用いた場合であっても接続面を平坦化することができ、素子間に高い電氣的接続信頼性を付与することができる。なお、接続面を平坦化するためには高温時においても安定して膜を形成することが要求される。そのため、単に柔軟性を有する有機ケイ素化合物に改質剤を用いるだけでは膜割れが生じて接続面の平坦化性が乏しくなる場合がある。

[0020] 上記改質剤は、単体を空気下、昇温レート $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件で、室温から 300°C まで昇温した後1時間保持し、続いて $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温レートで 400°C まで昇温した後に 400°C を3時間保持した時の 400°C 3時間保持前後の熱重量減少量が10%以下である。

改質剤の上記条件での熱重量減少量が上記範囲であることで、高温処理を経た場合でも改質剤の熱分解及びこれに起因する絶縁層の膜割れを抑えることができ、素子上に用いた場合に素子表面の凹凸を十分に埋めることができる。樹脂組成物の硬化物の耐熱性を更に高める観点から、上記熱重量減少量は、8%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましい。

なお、上記熱重量減少量は、分子量および官能基の種類によって調節することができる。また、上記熱重量減少量は、示差熱重量同時測定装置（TG-DTA；STA7200、日立ハイテクサイエンス社製又は同等品）を用いることで測定でき、具体的には以下の方法で測定することができる。

[0021] 示差熱重量同時測定装置（TG-DTA；STA7200、日立ハイテクサイエンス社製又は同等品）を用いて、改質剤を空気下、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の

昇温速度で25℃から300℃まで加熱し、1時間保持する。1時間保持後、更に10℃/minの昇温速度で400℃まで加熱し、400℃に到達後3時間保持する。各温度における重量の内、最初に400℃に到達したときの重量と、400℃、3時間経過後の重量から熱重量減少量を算出する。

[0022] 上記改質剤は、上記熱重量減少量及び後述するシリコンウエハに対する接触角を満たしていれば特に限定されないが、これらを満たしやすい化合物としては、例えば、ポリエーテル系化合物、アラルキル系化合物、ポリエステル系化合物、シリコン系化合物等が挙げられる。なかでも、上記熱重量減少量及び後述するシリコンウエハに対する接触角を満たしやすくなり、表面に凹凸を有する素子上に用いた場合であっても接続面を平坦化することができることから、上記改質剤はポリエーテル変性基を有することが好ましく、ポリエーテル変性基を有するシリコン系化合物であることがより好ましい。

[0023] 上記改質剤の含有量は特に限定されないが、より素子の接続面を平坦化することができることから、上記有機ケイ素化合物100重量部に対して0.01重量部以上であることが好ましく、0.1重量部以上であることがより好ましく、0.3重量部以上であることが更に好ましく、10重量部以下であることが好ましく、1重量部以下であることがより好ましく、0.7重量部以下であることが更に好ましい。

[0024] 上記改質剤は重量平均分子量が4000以上30000以下であることが好ましい。改質剤の重合平均分子量が上記範囲であることで、より素子の接続面を平坦化することができる。上記改質剤の重量平均分子量は、15000以上であることがより好ましく、20000以上であることが更に好ましく、30000以下であることがより好ましく、25000以下であることが更に好ましい。なお、上記改質剤の重量平均分子量は、上記有機ケイ素化合物の重量平均分子量と同様の方法で測定することができる。

[0025] 本発明の樹脂組成物は、溶剤を含有することが好ましい。

樹脂組成物に溶剤を含有させることで、上記有機ケイ素化合物を素子上に塗布することができる程度の粘度に調整しやすくとともに、素子上に用

いた場合に素子表面の凹凸を埋めてより平坦にすることができる。上記溶剤は、単一の成分からなっているとしてもよく、複数の成分の混合物であってもよい。

[0026] 上記溶剤は特に限定されないが、例えば、シクロペンタノンなどのケトン系溶剤、安息香酸エチルなどのエステル系溶剤、他にもラクトン系溶剤、ラクタム系溶剤、グリコールエーテル系溶剤等が挙げられる。なかでも、より素子の接続面を平坦化できることからシクロペンタノンが好ましい。

[0027] 上記溶剤は、沸点が150℃以上250℃以下であることが好ましい。

上記溶剤の沸点が上記範囲であることで、平坦化性能をより高めることができる。また、上記溶剤の沸点が上記下限を満たすことで、スピコート時に溶剤がひも状に揮発して塗膜に付着することによる異物異常を抑制することができる。上記溶剤の沸点は、170℃以上であることがより好ましく、180℃以上であることが更に好ましく、230℃以下であることがより好ましく、220℃以下であることが更に好ましい。上記範囲の沸点を有する溶剤としては、芳香族系有機溶剤、ラクタム系有機溶剤、ラクトン系有機溶剤が挙げられる。ラクタム系有機溶剤とは環内に-C(=O)NR-をもつ複素環式化合物の有機溶剤であり、ラクトン系有機溶剤とは環内に-C(=O)-をもつ複素環式化合物の有機溶剤である。なお、Rは炭化水素を表す。具体的な化合物としては、例えばシクロペンタノン（沸点：131℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（沸点：146℃）、アニソール（沸点：154℃）、安息香酸エチル（沸点：211～213℃）、N-メチル-2-ピロリドン（沸点：202℃）、2-ピペリドン（沸点：256℃）、2-ピロリドン（沸点：245℃）、 γ -ブチロラクトン（沸点：204℃）、 γ -バレロラクトン（沸点：207℃）等が挙げられる。

[0028] 上記溶剤は、上記樹脂組成物における含有量が50重量%以下であることが好ましい。

樹脂組成物中における上記溶剤の含有量が上記範囲であることで、硬化時に

溶剤の揮発に起因する収縮が小さくなるため、得られる硬化膜に凹凸が生じにくくなり、接続面を平坦にできる。その結果、素子の接合信頼性が高まり、電氣的接続信頼性も高めることができる。上記溶剤の含有量は45重量%以下であることが好ましく、40重量%以下であることがより好ましく、35重量%以下であることが更に好ましい。上記溶剤の含有量の下限は特に限定されないが、平坦化性能をより高める観点から30重量%以上であることが好ましい。

[0029] 上記溶剤の含有量は、上記有機ケイ素化合物100重量部に対して50重量部以上100重量部以下であることが好ましい。

上記溶剤の上記有機ケイ素化合物に対する含有量が上記範囲であることで、素子表面の平坦化性能をより高めることができる。上記溶剤の上記有機ケイ素化合物に対する含有量は、55重量部以上であることがより好ましく、60重量部以上であることが更に好ましく、80重量部以下であることがより好ましく、70重量部以下であることが更に好ましい。

[0030] 本発明の樹脂組成物は硬化反応を促進する金属触媒を含有することが好ましい。

樹脂組成物が金属触媒を有することで、樹脂組成物をより完全に硬化させることができ、高温処理による硬化膜の分解をより抑えることができる。

上記金属触媒としては、例えば、ジブチルスズジラウレート、酢酸第一スズ等の有機スズ化合物、ナフテン酸亜鉛等の金属カルボキシレート、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート等のジルコニア化合物、チタン化合物等が挙げられる。なかでもより樹脂組成物の硬化を促進できることからジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジブチルスズジラウレートが好ましい。

上記金属触媒は、樹脂組成物が硬化した後も存在する。すなわち、本発明の樹脂組成物を硬化させることで形成される硬化膜は硬化反応を促進する金属触媒を含有することが好ましい。

[0031] 上記触媒の含有量は特に限定されないが、上記樹脂組成物中の有機ケイ素化合物100重量部に対して0.01重量部以上10重量部以下であることが

好ましい。触媒の含有量を上記範囲とすることで、樹脂組成物の硬化をより促進することができる。上記触媒の含有量は、0.1重量部以上であることがより好ましく、0.2重量部以上であることが更に好ましく、7重量部以下であることがより好ましく、5重量部以下であることが更に好ましい。

[0032] 本発明の樹脂組成物は、架橋剤を含有することが好ましい。

上記反応性部位を有する有機ケイ素化合物の重合体間を有機ケイ素化合物の反応性部位と反応可能な架橋剤が架橋することで、硬化物の架橋密度が上昇し、高温中の分解がより抑制される。その結果、積層体の絶縁層に用いたときの高温処理中の分解ガスの発生による空隙の発生や、それによる接続時の電極のズレや電氣的接続信頼性の低下をより抑制することができる。上記架橋剤としては、例えば、上記反応性部位がシラノール基である場合は、ジメトキシシラン化合物、トリメトキシシラン化合物、ジエトキシシラン化合物、トリエトキシシラン化合物等のアルコキシシラン化合物等又はテトラメトキシシラン化合物及びテトラエトキシシラン化合物の縮合より得られるシリケートオリゴマー等が挙げられる。なかでも架橋密度の向上と耐熱性向上の観点から、シリケートオリゴマーが好ましい。アルコキシシラン化合物の例としては、ジメトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等があり、シリケートオリゴマーの例としては、シリケートMS51、MS56、MS57、MS56S（いずれも三菱ケミカル社製）、エチルシリケート40、エチルシリケート48、EMS485（いずれもコルコート社製）等が挙げられる。

[0033] 上記架橋剤の含有量は特に限定されないが、上記樹脂組成物中の有機ケイ素化合物100重量部に対して1重量部以上50重量部以下であることが好ましい。架橋剤の含有量を上記範囲とすることで、硬化膜の架橋密度を好適な範囲にすることができる。上記架橋剤の含有量は、3重量部以上であることがより好ましく、3.2重量部以上であることが更に好ましく、30重量部以下であることがより好ましく、20重量部以下であることが更に好ましい

。

[0034] 本発明の樹脂組成物は、耐熱添加剤を含有することが好ましい。

樹脂組成物に耐熱添加剤を用いることで、樹脂組成物の硬化物をより耐熱性に優れるものとすることができる。上記耐熱添加剤としては、例えば、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、シアネート樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。なかでも、特に耐熱性を向上できることから、ポリイミド樹脂が好ましい。

[0035] 上記耐熱添加剤の分子量は、重量平均分子量は特に限定されないが、5000以上150000以下であることが好ましい。耐熱添加剤の重量平均分子量が上記範囲であることで、樹脂組成物の粘度及び固形分濃度を本発明の範囲に調節しやすくすることができる。上記耐熱添加剤の分子量は10000以上であることがより好ましく、30000以上であることが更に好ましく、100000以下であることがより好ましく、70000以下であることが更に好ましい。

[0036] 上記耐熱添加剤の含有量は、特に限定されないが、より耐熱性を向上させる観点から、上記有機ケイ素化合物100重量部に対して0.1重量部以上であることが好ましく、0.5重量部以上であることがより好ましく、10重量部以下であることが好ましく、5重量部以下であることがより好ましい。

[0037] 上記耐熱添加剤がポリイミドである場合、上記ポリイミドはシロキサン結合を有することが好ましい。

上記ポリイミドがシロキサン結合を有することで、樹脂組成物に含まれる有機ケイ素化合物との相溶性が高まるため、塗布の際にポリイミドが析出することによる凹凸（面荒れ）をより抑えることができる。

[0038] 上記ポリイミドがシロキサン結合を有する場合、上記ポリイミドは、主鎖構造中の炭素原子とケイ素原子の比C/Siが17以下であることが好ましい。

ポリイミドの主鎖構造中の炭素原子とケイ素原子の比が上記範囲となることで、樹脂組成物に含まれる有機ケイ素化合物との相溶性がより高まるため、

塗布の際に面荒れをより抑えることができる。上記C/S iは、16.5以下であることがより好ましく、16以下であることが更に好ましい。上記C/S iの下限は特に限定されないが、実用上及び400℃耐熱性をより高める観点から4以上であることが好ましい。なお、上記ポリイミドの主鎖構造中の炭素原子とケイ素原子の比C/S iは繰り返し単位内のC、S iの比であり、両末端のC、S iは含まない。また上記C/S iは、¹H-NMR、¹³C-NMR及び²⁹S i-NMRによって上記ポリイミドの構造を得て、主鎖の繰り返し単位からC原子とS i原子の数を計測することで求めることができる。

[0039] 上記ポリイミドは複数の芳香環を有することが好ましい。

上記ポリイミドが複数の芳香環を有することで、厚みのある硬化膜とした場合であっても様々な条件下での高温処理で膜割れが発生し難い硬化膜とすることができる。

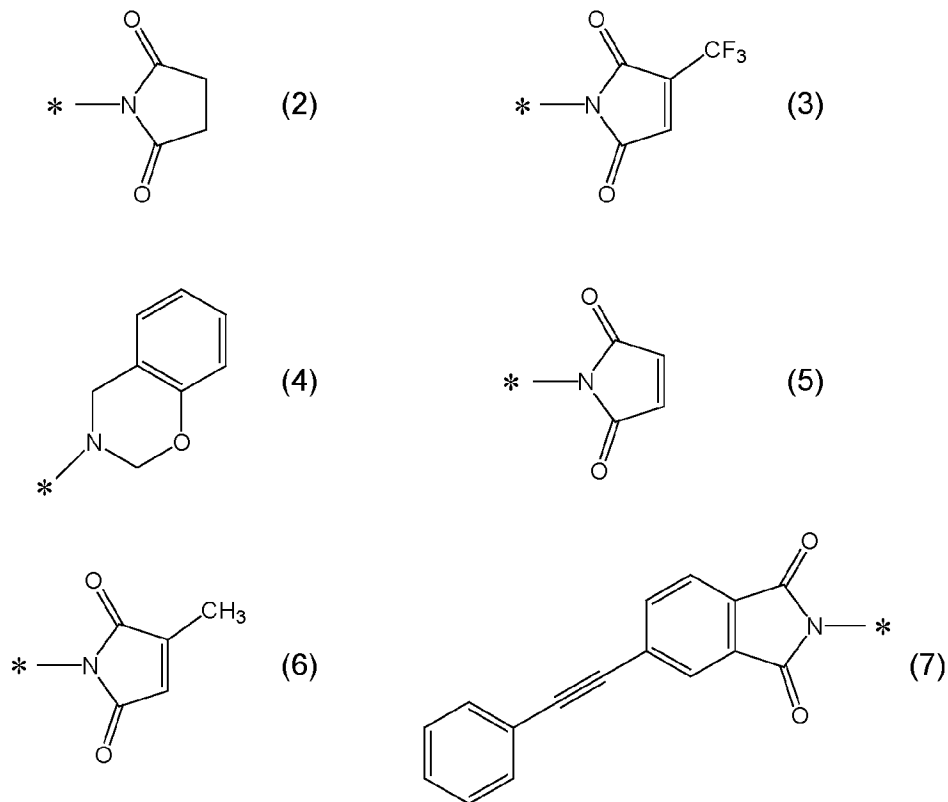
[0040] 上記ポリイミドは末端の少なくとも一方にオキサジン環又はイミド環構造を有することが好ましく、両末端にオキサジン環又はイミド環構造を有することがより好ましい。

上記ポリイミドが末端にオキサジン環又はイミド環構造を有することで、厚膜とした際の面荒れをより抑えることができる。なお上記オキサジン環及びイミド環構造は置換基を有していてもよい。

なかでも、上記ポリイミドは少なくとも一方の末端に下記式(2)~(7)のうちいずれかの構造を有することが更に好ましく、両末端が下記式(2)~(7)のうちいずれかの構造を有することが特に好ましい。なお、下記式中の「*」は上記ポリイミドの末端以外の部分との結合箇所を表す。

[0041]

[化5]



[0042] 上記ポリイミドは重量平均分子量が1000以上50000以下であることが好ましい。

上記ポリイミドの重量平均分子量が上記範囲であることで、有機ケイ素化合物との相溶性が向上し、取り扱い性をより高めることができる。上記重量平均分子量は2000以上であることがより好ましく、3000以上であることが更に好ましく、35000以下であることがより好ましく、30000以下であることが更に好ましい。

なお、上記ポリイミドの重量平均分子量は、ゲルパーミアエーションクロマトグラフィ（GPC）法によりポリスチレン換算分子量として測定される。溶出溶剤をTHFとして、カラムとしては、時間-MB-M6.0×150mm（ウォーターズ社製）又はその同等品を用い、ポリスチレン標準によって算出することができる。

[0043] 上記ポリイミドの含有量は、上記有機ケイ素化合物100重量部に対して0.5重量部以上50重量部以下であることが好ましい。

ポリイミドの含有量を上記範囲とすることで、厚みのある硬化膜とした場合であっても高温処理でより膜割れが発生し難い硬化膜とすることができる。上記ポリイミドの含有量は、有機ケイ素化合物100重量部に対して0.7重量部以上であることが好ましく、0.75重量部以上であることがより好ましく、1重量部以上であることが更に好ましく、20重量部以下であることが好ましく、10重量部以下であることがより好ましく、5重量部以下であることが更に好ましい。

[0044] 本発明の樹脂組成物は必要に応じて粘度調整剤、充填剤、密着付与剤等の他の添加剤を含有していてもよい。ただし、高温時の熱分解量を抑制して耐熱性を高める観点から蛍光剤は含有しないことが好ましい。

[0045] 本発明の樹脂組成物は、上記有機ケイ素化合物と、上記有機ケイ素化合物100重量部に対して1重量部の上記改質剤とを安息香酸エチルに加えて、25℃における粘度が45cPのサンプルを調製し、上記サンプルをシリコンウエハ上に滴下した時の上記サンプルのシリコンウエハに対する接触角が90°以上20°以下である。

上記有機ケイ素化合物及び特定量の改質剤を特定粘度の安息香酸エチル溶液とし、シリコンウエハ上に滴下したときの接触角を上記範囲とすることで、樹脂組成物を凹部の底面まで行き渡らせて接続面を平坦にすることができる。

より素子の接続面を平坦とする観点から、上記接触角は、12°以上であることが好ましく、14°以上であることがより好ましく、18°以下であることが好ましく、15°以下であることがより好ましい。上記接触角は、上記有機ケイ素化合物及び上記改質剤の種類組み合わせで調節することができる。より具体的には、例えば、有機ケイ素化合物として上述の一般式(1)で示される構造を有する化合物、改質剤としてポリエーテル変性基を有する化合物を用いた場合、接触角を上記の範囲に調整しやすくすることができる。

なお、上記25℃における粘度は、E型粘度計(TVE100H、東機産業

社製、又はその同等品)を用いて、25℃、10.0rpmせん断時における動粘度を測定することで測定することができる。また、上記接触角は、JIS R3257に準拠した方法で測定することができ、具体的には以下の方法で測定することができる。

[0046] 有機ケイ素化合物と、有機ケイ素化合物100重量部に対して1重量部の改質剤とを安息香酸エチルに加えて、25℃における粘度が45cPのサンプルを調製する。得られたサンプルを接触角測定器(全自動接触角計DMO-702、協和界面科学社製又はその同等品)を用いて、シリコンウエハ上に滴下し、サンプルのシリコンウエハに対する接触角を測定する。

[0047] 本発明の樹脂組成物は、更に溶剤を含有し、上記溶剤を用いて樹脂組成物を25℃における粘度が1200cPの溶液とし、シリコンウエハ上に上記溶液を1500rpm、10secでスピコートし、溶剤乾燥後に300℃1時間の条件で硬化させて厚み10μm以上の樹脂硬化膜を形成した時の、上記樹脂硬化膜の表面自由エネルギーが27mJ/m²以上であることが好ましい。

樹脂硬化膜の表面自由エネルギーが上記範囲であると、Siウエハに対する濡れ性を低くでき、樹脂組成物の流出を抑制できることから、表面に凹凸を有する素子上に用いた場合であっても接続面を平坦化することができる。より素子の接続面を平坦する観点から、上記樹脂硬化膜の表面自由エネルギーは、30mJ/m²以上であることがより好ましく、33mJ/m²以上であることが更に好ましく、38mJ/m²以下であることがより好ましく、35以下mJ/m²以下であることが更に好ましい。

上記樹脂硬化膜の表面自由エネルギーは、上記有機ケイ素化合物の種類及び含有量、上記改質剤の種類及び含有量、上記触媒の種類及び含有量、上記架橋剤の種類及び含有量、上記耐熱添加剤の種類及び含有量、溶媒種等によって調節することができる。なお、上記樹脂硬化膜の表面エネルギーは、接触角測定器(全自動接触角計DMO-702、協和界面科学社製又はその同等品)によって測定することができ、具体的には以下の方法で測定すること

ができる。また、上記溶剤としては上記粘度とすることができ、樹脂硬化膜とした際に完全に揮発するものであれば特に限定されず、例えば、上述の溶剤と同様のものを用いることができる。

[0048] 樹脂組成物に溶剤を加えて25℃における粘度が1200cPの溶液とする。室温条件下、8インチのシリコンウエハ中央部に溶液を滴下し、スピコーター（ACT-40011、ACTIVE社製又は同等品）を用い、1500rpm、10秒間の条件で樹脂組成物をシリコンウエハ上に塗布する。溶液を塗布したウエハを125℃で10分間加熱し溶剤を乾燥させる。その後300℃で1時間加熱し、厚み10μm以上の樹脂硬化膜を得る。得られた樹脂硬化膜について、接触角測定器（全自動接触角計 DMo-702、協和界面科学社製又はその同等品）を用いて水とジヨードメタンを滴下し、それぞれの液の樹脂硬化膜に対する接触角を測定することで、分散エネルギー γ^d 、相互作用エネルギー γ^h を測定し、これらの和から表面自由エネルギー γ を算出する。

[0049] 本発明の樹脂組成物は、上記溶剤を乾燥させた後に300℃1時間で硬化させた硬化物の1%重量減少温度が440℃以上であることが好ましい。硬化物の重量減少率が上記範囲であることで、素子をより確実に接合できるとともに、電極接合の際に分解した硬化物に起因する界面での気泡、クラックの発生や界面での剥離をより抑えることができる。上記重量減少温度は450℃以上であることがより好ましく、460℃以上であることが更に好ましい。上記重量減少温度の上限は特に限定されず、高いほど良いものであるが、製造技術上480℃程度が限度である。

[0050] 上記重量減少温度は、樹脂組成物の組成、樹脂組成物を構成する樹脂素材の種類、樹脂組成物の硬化条件等により調整することができる。

具体的には例えば、樹脂組成物に耐熱性の高い樹脂素材や無機成分を用いること、架橋剤の含有量を増やすこと等により、上記重量減少温度を向上させることができる。

また、樹脂素材の種類を、耐熱性の高い樹脂（例えば分子量の大きい樹脂や

、耐熱性の高い主鎖や置換基を有する樹脂) にすることで、上記重量減少温度を向上させることができる。

[0051] 上記樹脂組成物の硬化物の重量減少温度は、具体的には以下の方法で測定することができる。

アプリケーション等を用いてシート状に塗布した樹脂組成物を、125℃で10分間加熱して乾燥させ、更にその後300℃で1時間加熱し、厚み35μmの樹脂組成物の硬化物のフィルム(硬化膜)を得る。得られたフィルムを3~10mg程度秤量し、示差熱重量同時測定装置(TG-DTA; STA7200、日立ハイテクサイエンス社製、又はその同等品)を用いて、窒素フロー(50mL/min)下、10℃/minの昇温速度で加熱したときに、重量減少率が1%となった時の温度を測定する。

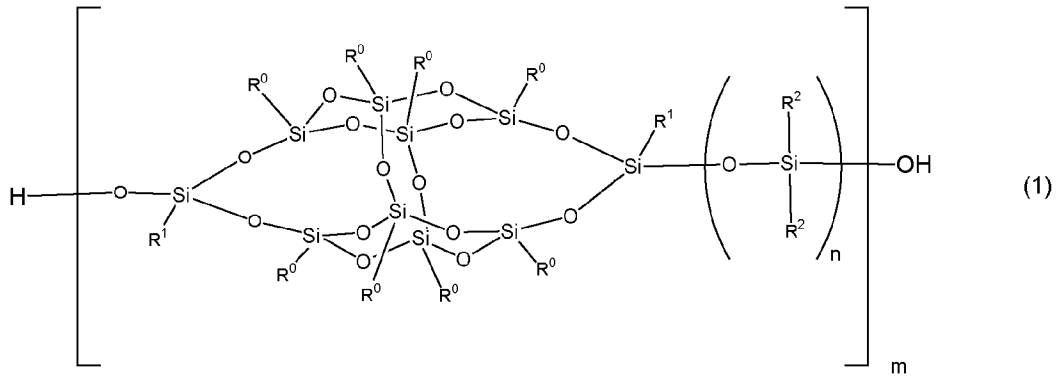
[0052] 本発明の樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、例えば、上記有機ケイ素化合物及び上記改質剤と必要に応じて上記触媒や上記架橋剤等の添加剤を混合することで製造することができる。

[0053] 本発明の樹脂組成物は、有機ケイ素化合物と改質剤を含有し、上記改質剤が上記重量減少量を満たし、上記シリコンウエハに対する接触角を満たすことで、優れた耐熱性、柔軟性を有するとともに、素子表面に凹凸を有する場合であっても接続面を平坦化することができ、素子間に高い電氣的接続信頼性を付与することができる。一方で、上記有機ケイ素化合物が上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物である場合は、上記改質剤がポリエーテル変性基を有することで、本発明の効果を発揮することができる。

このような、有機ケイ素化合物と改質剤を含有する樹脂組成物であって、前記有機ケイ素化合物は下記一般式(1)で示される構造を有し、前記改質剤はポリエーテル変性基を有する、樹脂組成物もまた、本発明の1つである。なお、上記有機ケイ素化合物、上記改質剤、その他の添加剤及び各種物性の詳細については、上述のものと同様である。

[0054]

[化6]



ここで、 R^0 、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。上記脂肪族基及び上記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。 m 、 n はそれぞれ1以上の整数を表す。

[0055] 本発明の樹脂組成物の用途は特に限定されないが、凹凸を埋めて平坦化する性能に優れており、硬化膜は耐熱性と柔軟性を有していることから、表面に凹凸を有する素子の凹凸面上に絶縁層を形成する用途や電極を有する2つの素子の電極間を電氣的に接続して積層体を製造する際の絶縁層として好適に用いることができる。

このような表面に凹凸を有する素子の凹凸面上に絶縁層を形成する用途に用いられる本発明の樹脂組成物及び、本発明の樹脂組成物を用いて形成される、硬化膜もまた本発明の1つである。

上記素子としては、例えば、画素部（画素領域）が設けられたセンサ回路素子、固体撮像装置の動作に係る各種信号処理を実行するロジック回路等の周辺回路部が搭載された回路素子等が挙げられる。

[0056] 本発明の硬化膜は、1%重量減少温度が440℃以上であることが好ましい。

硬化膜の窒素加熱後の重量減少率が上記範囲であることで、素子をより確実に接合できるとともに、電極接合の際に分解した硬化物に起因する界面での気泡、クラックの発生や界面での剥離をより抑えることができる。上記重量減少温度は450℃以上であることがより好ましく、460℃以上であるこ

とが更に好ましい。上記重量減少温度の上限は特に限定されず、高いほど良いものであるが、製造技術上480℃程度が限度である。

[0057] 上記重量減少温度は、樹脂組成物の組成、樹脂組成物を構成する樹脂素材の種類、樹脂組成物の硬化条件等により調整することができる。

具体的には例えば、樹脂組成物に耐熱性の高い樹脂素材や無機成分を用いること、架橋剤の含有量を増やすこと等により、上記重量減少温度を向上させることができる。

また、硬化膜を構成する樹脂素材の種類を、耐熱性の高い樹脂（例えば分子量の大きい樹脂や、耐熱性の高い主鎖や置換基を有する樹脂）にすることや、硬化膜の原料である樹脂組成物の硬化条件を、硬化が十分に進行するような高温としたり、硬化時間を長時間としたりすることで、上記重量減少温度を向上させることができる。

[0058] 上記硬化膜の重量減少温度は、具体的には以下の方法で測定することができる。

硬化膜を3-10mg程度秤量し、示差熱重量同時測定装置（TG-DTA；STA7200、日立ハイテクサイエンス社製、又はその同等品）を用いて、窒素フロー（50mL/min）下、10℃/minの昇温速度で加熱したときに、重量減少率が1%となった時の温度を測定する。

[0059] また、電極を有する第1の素子と、電極を有する第2の素子との間に本発明の硬化膜を有する積層体であって、前記第1の素子の電極と前記第2の素子の電極とが、前記硬化膜を貫通する貫通孔を介して電氣的に接続されている、積層体もまた、本発明の1つである。（以下、積層体Aともいう）以下、本発明の積層体について説明する。

[0060] 本発明の積層体Aは、電極を有する第1の素子と、電極を有する第2の素子との間に本発明の硬化膜を有し、上記第1の素子の電極と上記第2の素子の電極とが、上記硬化膜を貫通する貫通孔を介して電氣的に接続されている。第1の素子の電極（以下、第1の電極ともいう）と第2の素子の電極（以下、第2の電極ともいう）との間に設けられた硬化膜が絶縁層として働くこと

によって、電流の短絡を抑えることができる。従来の絶縁層はSiNやSiO₂といった固い無機材料を用いていたため、絶縁層の形成時や積層体の形成時に反りが発生した場合、これを応力緩和で解消することができず、その結果、素子の反り及びこれに起因する電極のズレや割れが起りやすくなっていた。本発明では、無機材料よりも柔軟性の高い樹脂からなる硬化膜を絶縁層として用いることで、高い電氣的接続信頼性を発揮することができる。特に、上記硬化膜の元になる本発明の樹脂組成物は、素子に凹凸を有する場合であっても、凹凸を埋めて接合面を平坦とすることができることから、高い電氣的接続信頼性を有する積層体とすることができる。また、従来の絶縁層は、蒸着によって形成していたため、形成に時間がかかっていたが、本発明の積層体の硬化膜は、例えば樹脂組成物の塗布、硬化によって形成できるため、生産効率を高めることができる。

なおここで、電氣的に接続されているとは、上記貫通孔に充填された導電性材料等によって第1の電極及び第2の電極が接続されている状態のことを指す。

[0061] 上記第1の素子及び第2の素子は、特に限定されず、素子、配線及び電極が形成された回路素子を用いることができる。例えば、画素部（画素領域）が設けられたセンサ回路素子、固体撮像装置の動作に係る各種信号処理を実行するロジック回路等の周辺回路部が搭載された回路素子などを用いることができる。

[0062] 上記第1の素子及び第2の素子が有する電極の材料及び上記導電性材料は特に限定されず、金、銅、アルミニウム等の従来公知の電極材料を用いることができる。

[0063] 上記硬化膜の厚みは特に限定されないが、10 μ m以上300 μ m以下であることが好ましい。

硬化膜の厚みが上記範囲であることで、絶縁層としての機能をより発揮することができるとともに、電極のズレや割れをより抑えることができる。上記硬化膜の厚みは20 μ m以上であることがより好ましく、30 μ m以上であ

ることが更に好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

[0064] 本発明の積層体Aは、上記第1の素子と、上記第2の素子との間に無機層を有することが好ましい。

第1の素子と、第2の素子との間に無機層を設けることで、絶縁性が高まり、より接続信頼性に優れた積層体とすることができる。なお、従来の積層体は、 $10\sim 20\mu\text{m}$ 程度の厚みを有する無機材料からなる絶縁層を用いているため、素子及び積層体の反りが解消できず接続信頼性低下の原因となるが、本発明では絶縁層が主に上記硬化膜であるため、上記無機層の厚みを薄くすれば無機層の効果を発揮しつつ素子及び積層体に発生した反りも解消することができる。

[0065] 上記無機層の材料は特に限定されず、例えば、 SiN 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等が挙げられる。なかでも、絶縁性と耐熱性に優れることから SiN 、 SiO_2 が好ましい。

[0066] 上記無機層の厚みは、より積層体の接続信頼性を高める観点から 1nm 以上であることが好ましく、 5nm 以上であることがより好ましく、 10nm 以上であることが更に好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 500nm 以下であることがより好ましく、 100nm 以下であることが更に好ましい。

[0067] 本発明の積層体Aは、上記貫通孔の表面にバリアメタル層を有することが好ましい。

バリアメタル層は貫通孔に充填された導電性材料（例えばCu電極の場合Cu原子）の硬化膜中への拡散を防ぐ役割を有する。貫通孔の表面にバリアメタル層を設けることで、貫通孔を埋める導電性材料は電極と接する面以外がバリアメタル層で覆われることになるため、導電性材料の硬化膜への拡散による短絡、導通不良をより抑制することができる。上記バリアメタル層の材料は、タンタル、窒化タンタル、窒化チタン、酸化ケイ素、窒化ケイ素などの公知の材料を用いることができる。

- [0068] 上記バリアメタル層の厚みは特に限定されないが、より積層体の接続信頼性を高める観点から1nm以上であることがより好ましく、10nm以上であることが更に好ましく、100nm以下であることがより好ましく、50nm以下であることが更に好ましい
- [0069] ここで、本発明の積層体Aの一態様を模式的に表した図を図1に示す。図1に示すように、本発明の積層体Aは、電極3を有する第1の素子1と第2の素子2が硬化膜4を介して接着されており、第1の素子1及び第2の素子2上の電極3は、硬化膜4に設けられた貫通孔5に充填された導電性材料を通して電氣的に接続された構造となっている。従来の積層体は、絶縁層に当たる硬化膜4の部分が固い無機材料であったため、素子や積層体に反りが発生した場合にこれを応力緩和によって解消できず、電極のズレや割れが起きやすくなっていた。本発明は絶縁層に柔軟性を有する有機化合物を用いることで、素子や積層体の反りを解消できるため、電極のズレや割れを抑えることができる。
- [0070] 図2に本発明の積層体Aの一態様を模式的に表した図を示した。図2の態様では、硬化膜4の間に無機層6が設けられており、より絶縁性が高められている。なお、本発明の無機層6の厚みは、従来の積層体の絶縁層よりも格段に薄くてよいため、素子や積層体の反りを解消する際の妨げとならない。また、図2では無機層6が硬化膜4の間に設けられているが、第1の素子1及び第2の素子2上に設けられていてもよい。また、図2では無機層6が、第1の素子1側及び第2の素子2側の硬化膜4上にそれぞれ設けられているが、どちらか一方のみに設けられていてもよい。更に、図2の態様では貫通孔5の表面にバリアメタル層7が設けられている。貫通孔5の表面にバリアメタル層7を形成することで、貫通孔5内に充填される導電性材料が硬化膜4に拡散し難くなるため、短絡や導通不良をより抑えることができる。
- [0071] 本発明の積層体Aを製造する方法としては例えば、電極を有する第1の素子と電極を有する第2の素子の電極が形成された面上に本発明の樹脂組成物を成膜し、硬化させて硬化膜を形成する工程と、各前記硬化膜に貫通孔を形成

する工程と、各前記貫通孔を導電性材料で充填する工程と、前記第1の素子及び第2の素子の導電性材料を充填した側の表面を研磨して接合電極を形成する工程と、前記接合電極が形成された前記第1の素子及び前記接合電極が形成された第2の素子を、前記接合電極同士が接合するように貼り合わせる工程とを有する、積層体の製造方法が挙げられる。このような、積層体の製造方法もまた、本発明の1つである。

[0072] 本発明の積層体の製造方法は、まず、電極を有する第1の素子と電極を有する第2の素子の電極が形成された面上に本発明の樹脂組成物を成膜し、硬化させて硬化膜を形成する工程を行う。

上記電極を有する第1及び第2の素子、及び、樹脂組成物は、本発明の積層体の電極を有する第1及び第2の素子、及び、本発明の樹脂組成物と同様のものを用いることができる。また、本発明の樹脂組成物が溶剤を含有する場合、上記硬化膜を形成する工程は本発明の樹脂組成物を成膜し、溶剤を乾燥した後に行う。

[0073] 上記成膜の方法は特に限定されず、スピンコート法等従来公知の方法を用いることができる。

溶剤乾燥条件は特に限定されないが、残存溶剤を減らし硬化膜の耐熱性を向上させる観点から、好ましくは70℃以上、より好ましくは100℃以上、好ましくは250℃以下、より好ましくは200℃以下の温度で、例えば30分、より好ましくは1時間程度加熱することが好ましい。

硬化条件は特に限定されないが、硬化反応を十分に進行させ、耐熱性をより向上させる観点から、好ましくは200℃以上、より好ましくは220℃以上、好ましくは400℃以下、より好ましくは300℃以下の温度で、例えば1時間以上、より好ましくは2時間以上程度加熱することが好ましい。加熱時間の上限は特に限定されないが、硬化膜の熱分解を抑制する観点から3時間以下であることが好ましい。

[0074] 本発明の積層体の製造方法は、次いで、各上記硬化膜に貫通孔を形成する工程を行う。

上記貫通孔はパターンニングされていてもよい。上記貫通孔を形成する方法は特に限定されず、CO₂レーザー等のレーザー照射やエッチング等によって形成することができる。なお上記貫通孔は素子の電極面上に他の層が形成されている場合、上記他の層も貫通して素子の電極面が露出するように形成される。

[0075] 本発明の積層体の製造方法は、次いで、必要に応じて無機層及び／又はバリアメタル層を形成する工程を行う。

上記無機層及びバリアメタル層は本発明の積層体と同様のものを用いることができる。上記無機層及びバリアメタル層はスパッタリングや蒸着等によって形成することができる。

上記無機層を形成する工程は、上記硬化膜を形成する工程の前及び／又は後に行うことが好ましい。上記バリアメタル層の形成は上記貫通孔を形成する工程の後に行うことが好ましい。

[0076] 本発明の積層体の製造方法は、次いで、各前記貫通孔を導電性材料で充填する工程を行う。上記導電性材料を充填する方法としてはメッキなどを用いることができる。

上記導電性材料は、本発明の積層体の導電性材料と同様のものを用いることができる。

[0077] 本発明の積層体の製造方法は、次いで、上記第1の素子及び第2の素子の導電性材料を充填した側の表面を研磨して接合電極を形成する工程を行う。

研削によって不要な部分に形成された上記導電性材料を除去することで2枚の素子に形成された電極間をつなぐ接合電極が形成される。上記研磨は、硬化膜が露出する、又は、上記無機層がある場合は無機層が露出するまで、導電性材料で形成された層を平坦化除去することが好ましい。

上記研磨方法は特に限定されず、例えば化学的機械研磨法などを用いることができる。

[0078] このような、電極を有する素子の電極が形成された面上に本発明の樹脂組成物を成膜し、硬化させて硬化膜を形成する工程と、前記硬化膜に貫通孔を形

成する工程と、前記貫通孔を導電性材料で充填する工程と、前記素子の表面を研磨して接合電極を形成する工程とを有する、接合電極を有する素子の製造方法もまた、本発明の1つである。

上記接合電極を有する素子は、素子間の接合電極同士が接合するように貼り合わせることで、積層体を形成するための部材である。上記素子、硬化膜、樹脂組成物及びその他の構成及び各工程については、本発明の樹脂組成物、積層体及び積層体の製造方法に関する説明と同様である。

[0079] 本発明の積層体の製造方法は、次いで、上記接合電極が形成された前記第1の素子及び上記接合電極が形成された第2の素子を、上記接合電極同士が接合するように貼り合わせる工程を行う。

本発明の樹脂組成物は、素子表面に凹凸を有する場合であっても凹凸を埋めることができるため、得られる硬化膜の接合面が平坦となり、貼り合わせを確実に進めることから電気的接続信頼性を高めることができる。

第1の素子と第2の素子を貼り合わせる方法としては、熱処理によって電極及び接続電極を熔融させて接続する方法等が挙げられる。上記熱処理は通常400℃4時間程度である。

[0080] 本発明の積層体の用途は特に限定されないが、高い電気的接続信頼性を有し、特に薄い素子同士を接合させる場合であっても素子や積層体の反り、割れが抑えられることから、半導体装置、撮像装置を構成する積層体に好適に用いることができる。

このような本発明の積層体を有する半導体装置及び撮像装置もまた、本発明の1つである。

[0081] 本発明の硬化膜は上記積層体Aのような構造を有する積層体の絶縁層として好適に用いることができるが、複数のチップ有する素子のチップを有する面上に支持基板が積層した構造の積層体の絶縁層としても好適に用いることができる。

このような支持基板と第3の素子との間に本発明の硬化膜を有する積層体であり、上記第3の素子は第1面と第2面を有し、上記第1面は複数のチップ

を有しており、上記第1面側に硬化膜が積層された、積層体もまた、本発明の1つである。（以下積層体Bともいう）

[0082] 本発明の積層体Bは、支持基板と第3の素子との間に本発明の硬化膜を有する。

上記支持基板としては、例えば、ガラス、単結晶シリコン等が挙げられる。上記第3の素子としては上記第1及び第2の素子と同様である。また、上記硬化膜についても上述の通りである。

[0083] 上記第3の素子は第1面と第2面を有し、上記第1面は複数のチップを有しており、上記第1面側に上記硬化膜が積層されている。

上記第3の素子の複数のチップを有している面は、チップにより表面の凹凸がより大きくなっている。本発明では、硬化膜の素となる樹脂組成物が大きな凹凸を有する表面であっても十分に隙間を埋めて接続面を平坦とできることから、上記支持基板との接続信頼性を高めることができ、素子の反りや割れを抑えることができる。なお上記チップの数は2個以上であれば特に限定されない。

[0084] 本発明の積層体Bは、上記支持基板と上記硬化膜との間に無機層を有することが好ましい。

支持基板と硬化膜の間にさらに無機層を設けることで、絶縁性をより高めることができる。上記無機層については、上記積層体Aの無機層と同様のものを用いることができる。

[0085] 本発明の積層体Bは、上記第3の素子の上記第2面上にさらに第4の素子を有し、上記第3の素子と上記第4の素子が電氣的に接続されていることが好ましい。

本発明の積層体Bは、チップにより表面に大きな凹凸を有していながらも本発明の硬化膜によって支持基板と十分に接着している。そのため、第3の素子の反りや割れが抑えられることから、第3の素子に積層された第4の素子の反りや割れも抑えられる。その結果、素子間電極のずれや割れも抑えられることから電氣的接続信頼性を高めることができる。

上記第4の素子は、上記第1～3の素子と同様のものを用いることができる。

[0086] ここで、本発明の積層体Bの一態様を模式的に表した図を図3に示す。図3に示すように、本発明の積層体Bは、第3の素子8の第1面上に第3の素子8と電氣的に接続された複数のチップ9が積層され、第1面の反対面である第2面上に第3の素子8と電氣的に接続された第4の素子10が積層されており、更に、第3の素子8の第1面と支持基板11とが硬化膜4を介して積層された構造となっている。本発明の積層体Bでは硬化膜に本発明の樹脂組成物の硬化膜を用いることでチップ9と支持基板11の間の凹凸を十分に充填して接続面を平坦化でき、素子やチップの反り及び接着不良を解消できるため、素子間に高い電氣的接続信頼性を付与することができる。

[0087] 図4に本発明の積層体Bの一態様を模式的に表した図を示した。図4の態様では、図3の態様に加えて硬化膜4と支持基板11の間に無機層6が設けられており、より絶縁性が高められている。なお、本発明の無機層6の厚みは、従来の積層体の絶縁層よりも格段に薄くてよいため、素子や積層体の反りを解消する際の妨げとならない。

[0088] 本発明の積層体Bの用途は特に限定されないが、上記積層体Aと同様に撮像装置や半導体装置に好適である。

このような、本発明の積層体Bを有する撮像装置及び半導体装置もまた、本発明の1つである。

発明の効果

[0089] 本発明によれば、優れた耐熱性、柔軟性を有するとともに、素子表面に凹凸を有する場合であっても接続面を平坦化することができ、素子間に高い電氣的接続信頼性を付与することができる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いた硬化膜、該硬化膜を有する積層体、該積層体を有する撮像装置及び半導体装置、該積層体の製造方法及び該積層体の製造に用いる接合電極を有する素子の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0090] [図1]本発明の積層体の一態様を模式的に表した図である。

[図2]本発明の積層体の一態様を模式的に表した図である。

[図3]本発明の積層体の一態様を模式的に表した図である。

[図4]本発明の積層体の一態様を模式的に表した図である。

発明を実施するための形態

[0091] 以下に実施例を掲げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0092] (1) 有機ケイ素化合物 a の製造

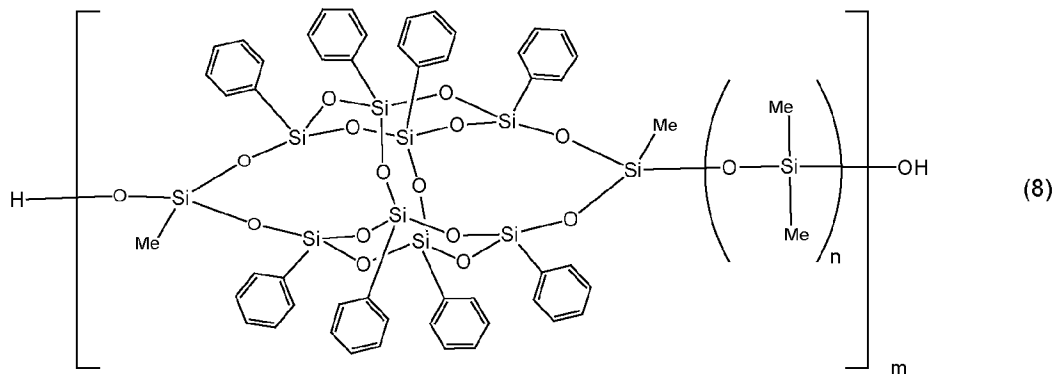
還流冷却器、温度計、及び滴下漏斗を取り付けた反応容器に、フェニルトリメトキシシラン（東京化成工業社製、分子量198.29）320g、水酸化ナトリウム8.8g、水6.6g、及び2-プロパノール263mLを加えた。窒素気流下、攪拌しながら加熱を開始した。還流開始から6時間攪拌を継続したのち室温で1晩静置した。そして反応混合物を濾過器に移し、窒素ガスで加圧して濾過した。得られた固体を2-プロピルアルコールで1回洗浄、濾過したのち80℃で減圧乾燥を行うことにより、無色固体（DD-ONa）330gを得た。

[0093] 次に、還流冷却器、温度計、及び滴下漏斗を取り付けた反応容器に、シクロペンチルメチルエーテル20g、2-プロパノール2.4g、イオン交換水14g、トリクロロメチルシラン（東京化成工業社製、分子量149.48）7.25gを加え、窒素雰囲気下、室温で攪拌した。続いて滴下ロートに、上記得られた化合物（DD-ONa）8g、シクロペンチルメチルエーテル20gを加え、スラリー状にして30分かけて反応器に滴下し、滴下終了後30分攪拌を継続した。反応後攪拌を停止し、静置して有機層と水層に分けた。得られた有機層は水洗により中性とした後、メンブレンフィルタにてゴミを取り除き、ロータリーエバポレーターを用いて60℃で減圧濃縮して、9.5gの無色固体を得た。この無色固体を酢酸メチル10gで洗浄し、減圧乾燥して無色粉末状の固体（DD(Me)-OH）6.2gを得た。

[0094] 100mLフラスコに冷却管、メカニカルスターラー、ディーンスターク管

、オイルバス、温度計保護管を取り付け、フラスコ内部を窒素置換した。（DD (Me) -OH) 5.0 g、オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4) 2.5 g、RCP-160M (強酸性陽イオン交換樹脂、三菱ケミカル (株) 製：含水量 23.4 mass%) 0.5 g、脱水トルエン 51.0 mL をフラスコに入れた。1 時間還流を行い、トルエン 22.4 mL と RCP-160M に 23.4 mass% 含まれる水 0.12 g を抜き出した。還流終了後 80℃ まで冷却し、純水を 0.55 g 加えて 80℃ で熟成させたところ、5 時間で平衡に達した。室温まで冷却後、RCP-160M をろ別し、得られたろ液を 1 回水洗した。その後、ろ液の溶媒及び低沸成分を留去して、得られた粗生成物をヘプタンで再沈殿させて精製することで下記式 (8) の構造を有し、m が 30、n (DMS 鎖数) が平均 4 である有機ケイ素化合物 (有機ケイ素化合物 a、重量平均分子量 36000) を得た。

[0095] [化7]



[0096] (2) 有機ケイ素化合物 b の準備

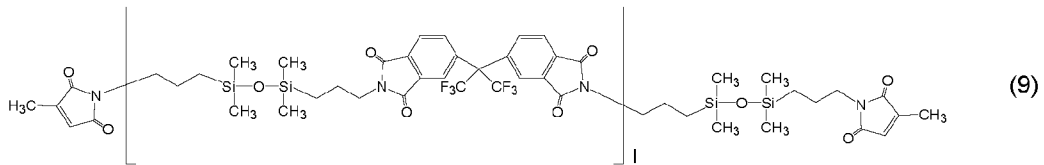
有機ケイ素化合物 b として Gelest 社製 SST-3PM4 を用いた。なお、SST-3PM4 は上記一般式 (1) を満たさない有機ケイ素化合物である。

[0097] (3) 樹脂 A (耐熱添加剤) の製造

攪拌機、分水器、温度計及び窒素ガス導入基を備えた反応容器にテトラカルボン酸二無水物 4, 4' - (Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (東京化成工業株式会社製、分子量 444.24) 10.00 g とアニソール 92.72 g とを

入れ、反応容器中の溶液を60℃まで加熱した。次いで、反応容器中に芳香族ジアミンPAM-E（信越化学工業株式会社製、分子量280.51）7.573gを添加した。ディーンスタークトラップとコンデンサーとをフラスコに取り付け、混合物を100℃で1時間加熱還流し、更に170℃で4時間還流させることによって、両末端がアミンであるイミド化合物を得た。冷却したのち、シトラコン酸無水物（東京化成工業社製、分子量112.08）を加え、120℃で10分間加熱しながら攪拌し、更に170℃で20分間加熱することによって、下記式（9）の構造を有するイミド構造を有する化合物（樹脂A、重量平均分子量9000）を得た。

[0098] [化8]



ここで1は繰り返し単位数を表す。

[0099] (4) 改質剤の準備

改質剤として以下の化合物を用意した。

改質剤A（BYK-320、ビッグケミー社製）：ポリエーテル変性基を有するポリメチルアルキルシロキサン、分子量22000

改質剤B（BYK-325N、ビッグケミー社製）：ポリエーテル変性基を有するポリメチルアルキルシロキサン、分子量17000

改質剤C（KP-341、信越化学工業社製）：ポリエーテル変性基を有するシリコーン系化合物、分子量18000

改質剤D（KP-112、信越化学工業社製）：ポリエーテル変性基を有するシリコーン系化合物、分子量20000

改質剤E（BYK-326、ビッグケミー社製）：ポリエーテル変性基を有するポリメチルアルキルシロキサン、分子量25000

改質剤F（BYK-307、ビッグケミー社製）：ポリエーテル変性基を有するポリジメチルシロキサン、分子量31000

改質剤G (BYK-330、ビッグケミー社製) : ポリエーテル変性基を有するポリジメチルシロキサン、分子量19000

改質剤H (BYK-327、ビッグケミー社製) : ポリエーテル変性基を有するポリジメチルシロキサン、分子量6700

改質剤I (BYK-310、ビッグケミー社製) : ポリエーテル変性基を有するポリメチルアルキルシロキサン、分子量4400

改質剤J (BYK-322、ビッグケミー社製) : アラルキル変性基を有するポリメチルアルキルシロキサン、分子量12000

改質剤K (BYK-323、ビッグケミー社製) : アラルキル変性基を有するポリメチルアルキルシロキサン、分子量27000

改質剤L (KF-96-100cs、信越化学工業社製) : シリコンオイル、分子量12000

改質剤M (KF-96-1000cs、信越化学工業社製) : シリコンオイル、分子量34000

改質剤N : フッ素系界面活性剤、分子量14000

改質剤O (BYK-394、ビッグケミー社製) : ポリアクリレート系表面調整剤、分子量7000

[0100] (5) 改質剤の熱重量減少量の測定

示差熱熱重量同時測定装置 (TG-DTA ; STA7200、日立ハイテクサイエンス社製) を用いて、各改質剤を空気下、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 25°C から 300°C まで加熱し、1時間保持した。1時間保持後、更に $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 400°C まで加熱し、 400°C に到達後3時間保持した。各温度における重量の内、最初に 400°C に到達したときの重量と、 400°C 、3時間経過後の重量から熱重量減少量を算出した。

[0101] (実施例1)

有機ケイ素化合物100重量部、改質剤A0.5重量部、架橋剤 (シリケートMS-51、三菱ケミカル社製) 3.2重量部、触媒 (ZC-162、マツモトファインケミカル社製) 0.2重量部、樹脂A (耐熱添加剤) 1.0

重量部に溶剤としてシクロペンタノンを得られる組成物の粘度が1200 cPとなるように加え、樹脂組成物を得た。

[0102] (実施例2～12、比較例1～8)

表1、2に示す組成となるように、有機ケイ素化合物、改質剤及び溶剤の種類、配合量を変更した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。

なお、実施例及び比較例の樹脂組成物は全て粘度を1200 cPとした。

[0103] <物性>

得られた樹脂組成物について以下の測定を行った。結果を表1、2に示した。

[0104] (接触角の測定)

上記有機ケイ素化合物と、上記有機ケイ素化合物100重量部に対して1重量部の前記改質剤とを安息香酸エチルに加えて、25℃における粘度が45 cPのサンプルを調製し、上記サンプルを接触角測定器(全自動接触角計DMo-702、協和界面科学社製)を用いて、シリコンウエハ上に滴下し、上記サンプルのシリコンウエハに対する接触角を測定した。なお、比較例4、5については、改質剤が溶剤に溶けなかったため、接触角の測定及び以下の測定、評価を行っていない。

[0105] (表面自由エネルギーの測定)

表1、2に記載の樹脂組成物を溶液として用い、下記の測定を行った。室温条件下、8インチのシリコンウエハ中央部に溶液を6g滴下し、スピナー(ACT-400II、ACTIVE社製)を用い、1500rpm、10秒間の条件で樹脂組成物をシリコンウエハ(表面粗さ<0.1μm)上に塗布した。溶液を塗布したウエハを125℃で10分間加熱し溶剤を乾燥させた。その後300℃で1時間加熱し、厚み35μmの樹脂硬化膜を得た。得られた樹脂硬化膜について、接触角測定器(全自動接触角計DMo-702、協和界面科学株式会社製)を用いて水とジヨードメタンを滴下し、それぞれの液の樹脂硬化膜に対する接触角を測定することで、分散エネルギー γ^d 、相互作用エネルギー γ^h を測定し、これらの和から表面自由エネルギー

— γ を算出した。

[0106] <評価>

実施例及び比較例で得られた樹脂組成物について、以下の評価を行った。結果を表1、2に示した。

[0107] (膜割れの評価)

上記表面自由エネルギーの測定と同様の方法で得られた溶液を、室温条件下、8インチのシリコンウエハ中央部に6g滴下し、スピコーター (ACT-400II、ACTIVE社製) を用い、1500rpm、10秒間の条件で樹脂組成物をシリコンウエハ (表面粗さ $<0.1\mu\text{m}$) 上に塗布した。溶液を塗布したウエハを125°Cで10分間加熱し溶剤を乾燥させた。このときスピコーターの回転時間を調整し、乾燥後の樹脂組成物の厚みが35 μm となるように調整した。更にその後300°Cで1時間加熱し、樹脂組成物を硬化させた。室温まで冷却後、硬化膜の塗布面 (表面) を観察し、膜割れの有無を評価した。

[0108] (1%熱重量減少温度の評価)

膜割れの評価と同様の方法により硬化膜を作製した。得られた硬化膜について示差熱重量同時測定装置 (TG-DTA; STA7200、日立ハイテクサイエンス社製) を用いて、200mL/minでの窒素フロー下、10°C/minの昇温速度で加熱したときに、重量減少率が1%となった時の温度を測定した。

[0109] (溝埋め性の評価)

深さ10 μm 、幅300 μm の溝が40mm間隔で掘られた8インチのシリコンウエハ中央部に、上記表面自由エネルギーの測定と同様の方法で得られた溶液を6g滴下し、スピコーター (ACT-400II、ACTIVE社製) を用い、シリコンウエハ (溝部分以外の表面粗さ $<0.1\mu\text{m}$) 上に製膜した。溶液を塗布したウエハを125°C10分間加熱し溶剤を乾燥させた。このときスピコーターの回転時間を調整し、乾燥後の樹脂組成物の厚みが35 μm となるように調整した。更にその後300°Cで1時間加熱し、樹

脂組成物を硬化させた。加熱硬化後の硬化物表面におけるシリコンウエハの溝部分をレーザー顕微鏡（OLS4100；Olympus社製）を用いて観察し、溝部分の深さを測定した。レーザー顕微鏡で測定した溝の深さを、ウエハの元の溝の深さ10 μ mで除した割合（下記式であらわされる値）を凹み量（％）として、下記基準で溝埋め性（平坦化性）を評価した。なお表中の数値は凹み量の数値（％）である。

$$\text{凹み量（％）} = (\text{樹脂組成物を塗布及び硬化後の溝深さ（}\mu\text{m）}) / 10 (\mu\text{m}) \times 100$$

○：凹みが7％未満

△：凹みが7％以上10％未満

×：凹みが10％以上

[0110]

[0111] [表2]

組成	種類	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
		無し	J	K	L	M	N	O	A
改質剤	置換基等	-	アラルキル変性基	アラルキル変性基	シリコンオイル	シリコンオイル	フッ素系	ポリアクリレート系	ホリエーテル変性基
	分子量	-	12000	27000	12000	34000	14000	7000	22000
	熱重量減少量	%	47.9	61.4	22.9	11.9	2.9	13	1.9
	含有量	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
有機ケイ素化合物	種類	a	a	a	a	a	a	a	b
	含有量	100	100	100	100	100	100	100	100
溶剤	シロソルタン	○	○	○	○	○	○	○	○
	安息香酸エチル	-	-	-	-	-	-	-	-
物性	接触角	23.5	9.14	8.88	x不溶	x不溶	30.54	9.9	22.1
	分散エネルギー γ^d	29.96	30.7	29.55	-	-	23.36	29.38	38.3
	相互作用エネルギー γ^h	0.47	0.92	0.74	-	-	1.48	0.52	1.6
	表面自由エネルギー γ	30.43	31.62	30.29	-	-	33.84	29.9	39.9
評価	膜割れ	無	有	有	-	-	無	有	有
	1%熱重量減少温度	461	470	466	-	-	463	460	401
	溝埋め性	11.34	8.31	8.66	-	-	11	10	13
		x	△	△	-	-	x	x	x

産業上の利用可能性

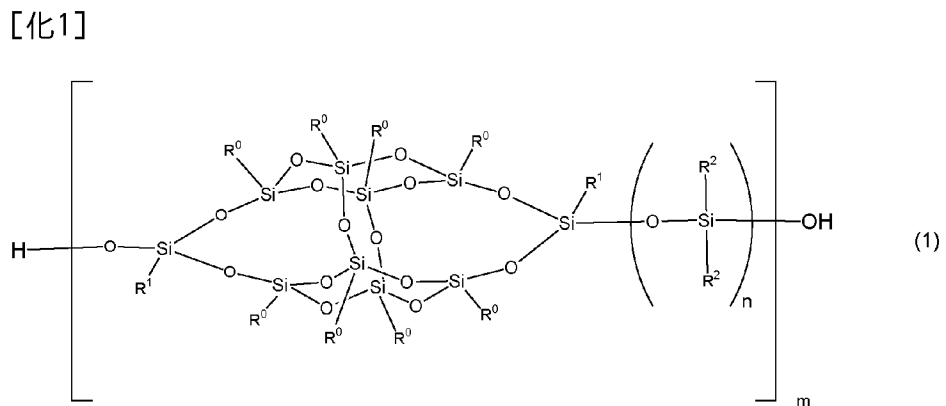
[0112] 本発明によれば、優れた耐熱性、柔軟性を有するとともに、素子表面に凹凸を有する場合であっても接続面を平坦化することができ、素子間に高い電気的接続信頼性を付与することができる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いた硬化膜、該硬化膜を有する積層体、該積層体を有する撮像装置及び半導体装置、該積層体の製造方法及び該積層体の製造に用いる接合電極を有する素子の製造方法を提供することができる。

符号の説明

- [0113] 1 第1の素子
2 第2の素子
3 電極
4 硬化膜
5 貫通孔
6 無機層
7 バリアメタル層
8 第3の素子
9 チップ
10 第4の素子
11 支持基板

請求の範囲

- [請求項1] 有機ケイ素化合物と改質剤を含有する樹脂組成物であって、前記改質剤は単体を空気下、昇温レート $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件で、室温から 300°C まで昇温した後1時間保持し、続いて $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温レートで 400°C まで昇温した後に 400°C を3時間保持した時の 400°C 3時間保持前後の熱重量減少量が10%以下であり、前記有機ケイ素化合物と、前記有機ケイ素化合物100重量部に対して1重量部の前記改質剤とを安息香酸エチルに加えて、 25°C における粘度が 45cP のサンプルを調製し、前記サンプルをシリコンウエハ上に滴下した時の前記サンプルのシリコンウエハに対する接触角が 9° 以上 20° 以下である樹脂組成物。
- [請求項2] 更に溶剤を含有し、前記溶剤を用いて樹脂組成物を粘度が 1200cP の溶液とし、シリコンウエハ上に前記溶液を 1500rpm 、 10sec でスピコートし、溶剤乾燥後に 300°C 1時間の条件で硬化させて厚み $10\mu\text{m}$ 以上の樹脂硬化膜を形成した時の、前記樹脂硬化膜の表面自由エネルギーが $27\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 金属触媒、架橋剤及び耐熱添加剤を含有する、請求項1又は2記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記有機ケイ素化合物は下記一般式(1)で示される構造を有する、請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。



ここで、 R^0 、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。上記脂肪族基及び上記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。 m 、 n はそれぞれ1以上の整数を表す。

[請求項5] 前記改質剤はポリエーテル変性基を有する、請求項1～4のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項6] 前記改質剤の含有量は、前記有機ケイ素化合物100重量部に対して0.01重量部以上10重量部以下である、請求項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物。

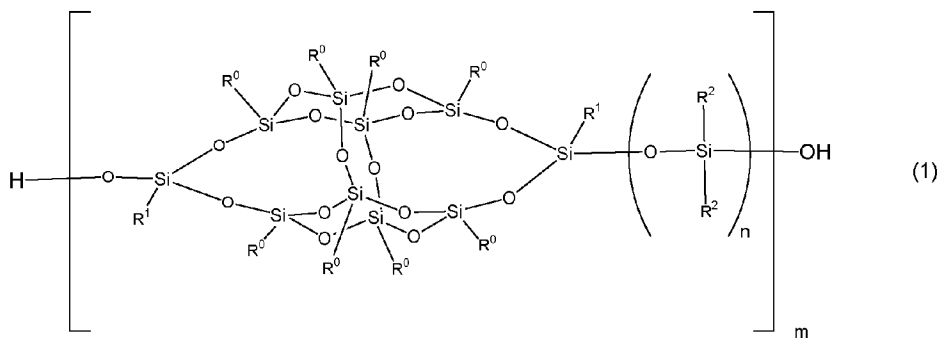
[請求項7] 前記改質剤は重量平均分子量が4000以上30000以下である、請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項8] 前記樹脂組成物は、前記溶剤を乾燥させた後に300℃1時間で硬化させた硬化物の1%重量減少温度が460℃以上である、請求項2記載の樹脂組成物。

[請求項9] 表面に凹凸を有する素子の凹凸面上に絶縁層を形成する用途に用いられる、請求項1～8のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項10] 有機ケイ素化合物と改質剤を含有する樹脂組成物であって、前記有機ケイ素化合物は下記一般式(1)で示される構造を有し、前記改質剤はポリエーテル変性基を有する、樹脂組成物。

[化2]



ここで、 R^0 、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族基、芳香族基又は水素を表す。上記脂肪族基及び上

記芳香族基は置換基を有していても有していなくてもよい。m、nはそれぞれ1以上の整数を表す。

- [請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の樹脂組成物を用いて形成される、硬化膜。
- [請求項12] 電極を有する第1の素子と、電極を有する第2の素子との間に請求項11記載の硬化膜を有する積層体であって、前記第1の素子の電極と前記第2の素子の電極とが、前記硬化膜を貫通する貫通孔を介して電気的に接続されている、積層体。
- [請求項13] 前記第1の素子と、前記第2の素子との間に無機層を有する、請求項12記載の積層体。
- [請求項14] 前記貫通孔の表面にバリアメタル層を有する、請求項12又は13記載の積層体。
- [請求項15] 請求項12～14のいずれかに記載の積層体を有する撮像装置。
- [請求項16] 請求項12～14のいずれかに記載の積層体を有する半導体装置。
- [請求項17] 電極を有する第1の素子と電極を有する第2の素子の電極が形成された面上に請求項1～10のいずれかに記載の樹脂組成物を成膜し、硬化させて硬化膜を形成する工程と、
各前記硬化膜に貫通孔を形成する工程と、
各前記貫通孔を導電性材料で充填する工程と、
前記第1の素子及び第2の素子の導電性材料を充填した側の表面を研磨して接合電極を形成する工程と、
前記接合電極が形成された前記第1の素子及び前記接合電極が形成された第2の素子を、前記接合電極同士が接合するように貼り合わせる工程とを有する、積層体の製造方法。
- [請求項18] 電極を有する素子の電極が形成された面上に請求項1～10のいずれかに記載の樹脂組成物を成膜し、硬化させて硬化膜を形成する工程と、
、
前記硬化膜に貫通孔を形成する工程と、

前記貫通孔を導電性材料で充填する工程と、
前記電極を有する素子の前記導電性材料を充填した側の表面を研磨して接合電極を形成する工程とを有する、接合電極を有する素子の製造方法。

[請求項19] 支持基板と第3の素子との間に請求項11記載の硬化膜を有する積層体であり、
前記第3の素子は第1面と第2面を有し、前記第1面は複数のチップを有しており、
前記第1面側に前記硬化膜が積層された、積層体。

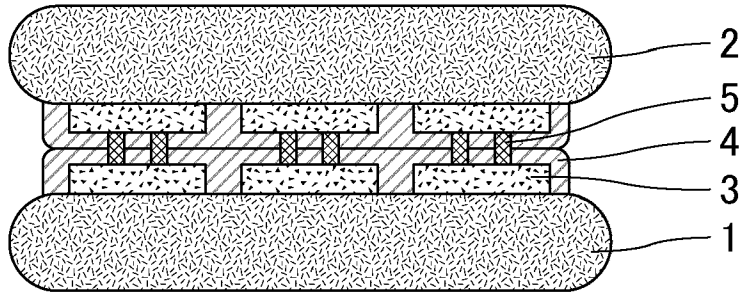
[請求項20] 前記支持基板と前記硬化膜との間に無機層を有する、請求項19に記載の積層体。

[請求項21] 前記第3の素子の前記第2面上にさらに第4の素子を有し、前記第3の素子と前記第4の素子が電氣的に接続されている、請求項19又は20記載の積層体。

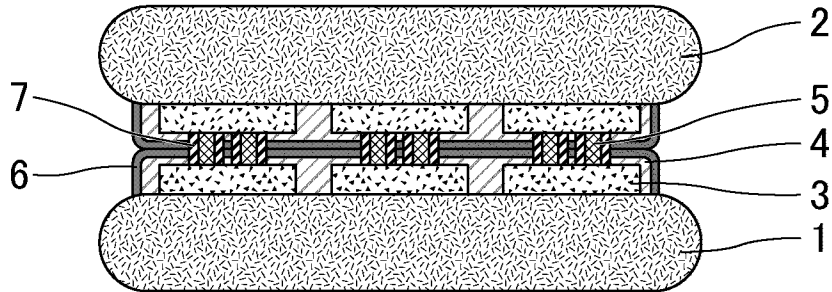
[請求項22] 請求項19～21のいずれかに記載の積層体を有する、撮像装置。

[請求項23] 請求項19～21のいずれかに記載の積層体を有する、半導体装置。

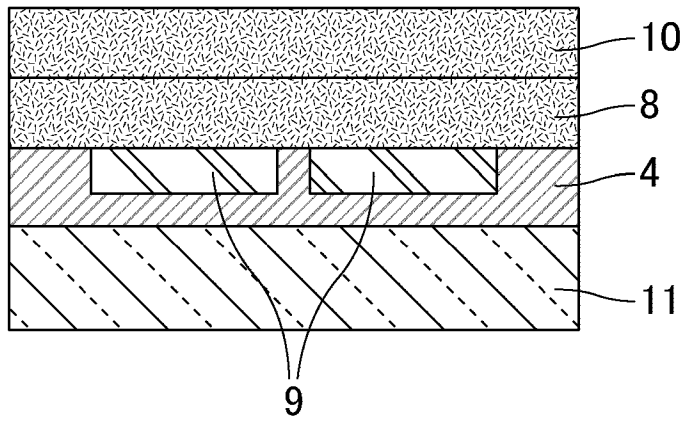
[図1]



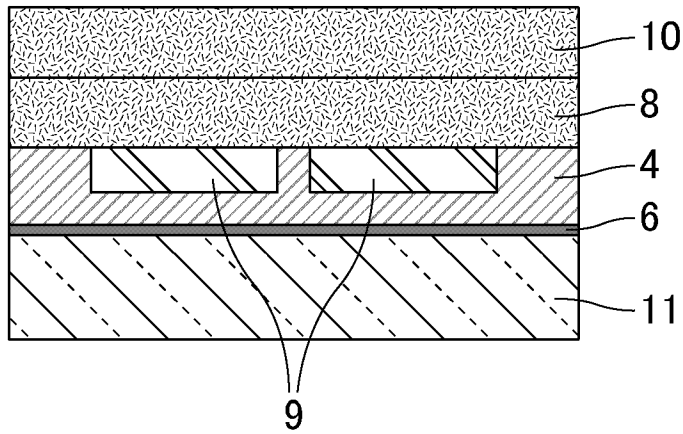
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 83/04</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>C08G 77/44</i> (2006.01)i; <i>C08L 83/12</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/06</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/768</i> (2006.01)i; <i>H01L 23/532</i> (2006.01)i FI: C08L83/04; C08L83/12; C08L101/06; C08G77/44; B32B27/00 101; H01L21/90 S		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L83/04; B32B27/00; C08G77/44; C08L83/12; C08L101/06; H01L21/768; H01L23/532		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022/215759 A2 (JNC CORP.) 13 October 2022 (2022-10-13) entire text	1-23
A	WO 2021/261403 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 30 December 2021 (2021-12-30)	1-23
A	WO 2022/112662 A1 (BRIGHTPLUS OY) 02 June 2022 (2022-06-02) entire text	1-23
A	JP 2020-100819 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 July 2020 (2020-07-02) entire text	1-23
P, A	WO 2023/120625 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 29 June 2023 (2023-06-29) entire text	1-23
P, A	JP 2023-94125 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 05 July 2023 (2023-07-05) entire text	1-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 March 2024		Date of mailing of the international search report 02 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/001676

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/215759	A2	13 October 2022	TW	202313788	A	
WO	2021/261403	A1	30 December 2021	US	2023/0245936	A1	
				entire text			
				EP	4169971	A1	
				CN	115244670	A	
				KR	10-2023-0028205	A	
				TW	202204482	A	
WO	2022/112662	A1	02 June 2022	JP	2023-551011	A	
				CN	116547248	A	
JP	2020-100819	A	02 July 2020	(Family: none)			
WO	2023/120625	A1	29 June 2023	TW	202336161	A	
JP	2023-94125	A	05 July 2023	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 83/04(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; C08G 77/44(2006.01)i; C08L 83/12(2006.01)i; C08L 101/06(2006.01)i; H01L 21/768(2006.01)i; H01L 23/532(2006.01)i FI: C08L83/04; C08L83/12; C08L101/06; C08G77/44; B32B27/00 101; H01L21/90 S		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L83/04; B32B27/00; C08G77/44; C08L83/12; C08L101/06; H01L21/768; H01L23/532 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2022/215759 A2 (JNC株式会社) 13.10.2022 (2022-10-13) 全文	1-23
A	WO 2021/261403 A1 (積水化学工業株式会社) 30.12.2021 (2021-12-30)	1-23
A	WO 2022/112662 A1 (BRIGHTPLUS OY) 02.06.2022 (2022-06-02) 全文	1-23
A	JP 2020-100819 A (東レ株式会社) 02.07.2020 (2020-07-02) 全文	1-23
P, A	WO 2023/120625 A1 (積水化学工業株式会社) 29.06.2023 (2023-06-29) 全文	1-23
P, A	JP 2023-94125 A (積水化学工業株式会社) 05.07.2023 (2023-07-05) 全文	1-23
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19.03.2024	国際調査報告の発送日 02.04.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 尾立 信広 4J 8380 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/001676

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/215759	A2	13.10.2022	TW	202313788	A	
WO	2021/261403	A1	30.12.2021	US	2023/0245936	A1	
				全文			
				EP	4169971	A1	
				CN	115244670	A	
				KR	10-2023-0028205	A	
				TW	202204482	A	
WO	2022/112662	A1	02.06.2022	JP	2023-551011	A	
				CN	116547248	A	
JP	2020-100819	A	02.07.2020	(ファミリーなし)			
WO	2023/120625	A1	29.06.2023	TW	202336161	A	
JP	2023-94125	A	05.07.2023	(ファミリーなし)			