



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104838490 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 12

(21) 申请号 201380063148. 3 *B32B 27/30*(2006. 01)
(22) 申请日 2013. 11. 29 *C08J 5/18*(2006. 01)
(30) 优先权数据 *C08L 63/00*(2006. 01)
2012-264578 2012. 12. 03 JP *H01L 23/00*(2006. 01)
H01L 23/31(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015. 06. 03
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/082289 2013. 11. 29
(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/087947 JA 2014. 06. 12
(71) 申请人 琳得科株式会社
地址 日本东京都
(72) 发明人 高野健 篠田智则 吾妻佑一郎
(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105
代理人 王利波
(51) Int. Cl.
H01L 23/29(2006. 01)

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称
保护膜形成用膜

(57) 摘要

本发明涉及一种保护膜形成用膜,其用于形成保护半导体芯片的保护膜,所述保护膜形成用膜含有(A)丙烯酸类聚合物、(B)环氧类固化性成分、(C)填充材料及(D1)硅烷偶联剂,构成(A)丙烯酸类聚合物的单体不含含有环氧基团的单体或者以全部单体的8质量%以下的比例包含含有环氧基团的单体,并且(A)丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度为-3℃以上,(D1)硅烷偶联剂的分子量为300以上。

1. 一种保护膜形成用膜,其用于形成保护半导体芯片的保护膜,

所述保护膜形成用膜含有 (A) 丙烯酸类聚合物、(B) 环氧类固化性成分、(C) 填充材料及 (D1) 硅烷偶联剂,

构成 (A) 丙烯酸类聚合物的单体不含含有环氧基团的单体或者以全部单体的 8 质量%以下的比例包含含有环氧基团的单体,并且 (A) 丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度为 -3°C 以上,

(D1) 硅烷偶联剂的分子量为 300 以上。

2. 根据权利要求 1 所述的保护膜形成用膜,其中,构成 (A) 丙烯酸类聚合物的单体含有 (甲基) 丙烯酸烷基酯。

3. 根据权利要求 2 所述的保护膜形成用膜,其中,构成 (A) 丙烯酸类聚合物的单体以全部单体的 12 质量%以下的比例含有烷基碳原子数为 4 以上的 (甲基) 丙烯酸烷基酯。

4. 根据权利要求 3 所述的保护膜形成用膜,其中,所述烷基碳原子数为 4 以上的 (甲基) 丙烯酸烷基酯为 (甲基) 丙烯酸丁酯。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的保护膜形成用膜,其还含有 (E) 着色剂。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的保护膜形成用膜,其中, (D1) 硅烷偶联剂是烷氧基当量大于 13mmol/g 的化合物。

7. 一种带有保护膜的芯片,其具备半导体芯片、和设置在所述半导体芯片上的保护膜,其中,

所述保护膜是使保护膜形成用膜固化而形成的,并且,所述保护膜形成用膜含有 (A) 丙烯酸类聚合物、(B) 环氧类固化性成分、(C) 填充材料及 (D1) 硅烷偶联剂,

构成 (A) 丙烯酸类聚合物的单体不含含有环氧基团的单体或者以全部单体的 8 质量%以下的比例包含含有环氧基团的单体,并且 (A) 丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度为 -3°C 以上,

(D1) 硅烷偶联剂的分子量为 300 以上。

保护膜形成用膜

技术领域

[0001] 本发明涉及用于对例如半导体芯片的背面进行保护的保护膜形成用膜。

背景技术

[0002] 以往,使用被称为倒装方式的安装法进行了半导体装置的制造。在倒装方式中,半导体芯片的形成有凸块等电极的芯片表面与基板等对置并接合,另一方面,芯片背面露出,因此,用保护膜进行了保护。而且,在由保护膜保护的半导体芯片(以下,称为“带有保护膜的芯片”)的背面,通过激光打印等在保护膜上打印标记、文字等。

[0003] 上述保护膜例如通过树脂涂敷等而形成,但近年来,例如如专利文献 1 所公开的那样,为了确保膜厚的均匀性等,粘贴保护膜形成用片而形成的带有保护膜的芯片正在实用化。该保护膜形成用片是在支撑片上设置保护膜形成用膜而成的,所述保护膜形成用膜含有包含环氧树脂等的热固性成分、和包含丙烯酸类聚合物等的粘合剂聚合物成分。

[0004] 另一方面,作为在半导体中使用的粘接膜,已知有各种膜,例如,作为在半导体封装等中使用的粘接膜,在专利文献 2 中公开了在 B 阶状态下相互间发生相分离、且以弹性模量 3500 ~ 10000GPa 的树脂 A 和弹性模量 1 ~ 3000MPa 的树脂 B 的混合物为必须成分的粘接膜。专利文献 2 的粘接膜使用了例如树脂 A 为环氧树脂、树脂 B 为甲基丙烯酸酯和丙烯腈的共聚物的丙烯酸类橡胶。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1 :日本特开 2002-280329 号公报

[0008] 专利文献 2 :日本特开 2001-220556 号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 由专利文献 1 公开的保护膜形成用片来形成半导体芯片的保护膜的情况下,该带有保护膜的芯片有时会由于长期使用而容易引起在芯片与保护膜的接合部产生浮起、剥离,或者在保护膜上产生裂纹等不良情况,可靠性差。另外,如果将如专利文献 2 公开的 2 种成分相分离的组合物转用到保护膜形成用片中,则虽然可靠性有可能会提高,但仍有无法得到足够可靠性的情况。

[0011] 本发明就是鉴于以上问题而进行的,其课题在于得到可靠性得到充分提高的带有保护膜的芯片。

[0012] 解决问题的方法

[0013] 本发明人等为了解决上述课题而反复进行了深入研究,结果发现,通过使丙烯酸类共聚物为给定的配比而使丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度为给定的范围,同时使用具有给定值以上的分子量的硅烷偶联剂,保护膜形成用膜的可靠性得到提高,从而完成了以下的本发明。

[0014] 即,本发明提供以下的(1)~(7)。

[0015] (1)一种保护膜形成用膜,其用于形成保护半导体芯片的保护膜,

[0016] 所述保护膜形成用膜含有(A)丙烯酸类聚合物、(B)环氧类固化性成分、(C)填充材料及(D1)硅烷偶联剂,

[0017] 构成(A)丙烯酸类聚合物的单体不含含有环氧基团的单体或者以全部单体的8质量%以下的比例包含含有环氧基团的单体,并且(A)丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度为 -3°C 以上,

[0018] (D1)硅烷偶联剂的分子量为300以上。

[0019] (2)上述(1)所述的保护膜形成用膜,其中,构成(A)丙烯酸类聚合物的单体含有(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0020] (3)上述(2)所述的保护膜形成用膜,其中,构成(A)丙烯酸类聚合物的单体以全部单体的12质量%以下的比例含有烷基碳原子数为4以上的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0021] (4)上述(3)所述的保护膜形成用膜,其中,所述烷基碳原子数为4以上的(甲基)丙烯酸烷基酯为(甲基)丙烯酸丁酯。

[0022] (5)上述(1)~(4)中任一项所述的保护膜形成用膜,其还含有(E)着色剂。

[0023] (6)上述(1)~(5)中任一项所述的保护膜形成用膜,其中,(D1)硅烷偶联剂是羟基当量大于 13mmol/g 的化合物。

[0024] (7)一种带有保护膜的芯片,其具备半导体芯片、和设置在所述半导体芯片上的保护膜,其中,

[0025] 所述保护膜是使保护膜形成用膜固化而形成的,并且,所述保护膜形成用膜含有(A)丙烯酸类聚合物、(B)环氧类固化性成分、(C)填充材料及(D1)硅烷偶联剂,

[0026] 构成(A)丙烯酸类聚合物的单体不含含有环氧基团的单体或者以全部单体的8质量%以下的比例包含含有环氧基团的单体,并且(A)丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度为 -3°C 以上,

[0027] (D1)硅烷偶联剂的分子量为300以上。

[0028] 发明的效果

[0029] 通过使用本发明的保护膜形成用膜,能够得到具有优异的可靠性的带有保护膜的芯片。

具体实施方式

[0030] 以下,使用其实施方式对本发明进行具体说明。

[0031] 需要说明的是,在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”是用于表示“丙烯酸酯”及“甲基丙烯酸酯”两者的用语,其它类似用语也相同。

[0032] [保护膜形成用膜]

[0033] 本发明的保护膜形成用膜是用于形成保护半导体芯片的保护膜的膜,其至少含有(A)丙烯酸类聚合物、(B)环氧类固化性成分、(C)填充材料及(D1)硅烷偶联剂。

[0034] <(A)丙烯酸类聚合物>

[0035] (A)丙烯酸类聚合物是对保护膜及保护膜形成用膜赋予柔性、成膜性的成分,构成丙烯酸类聚合物的单体不含含有环氧基团的单体或者以构成丙烯酸类聚合物的全部单体

的 8 质量%以下的比例包含含有环氧基团的单体。

[0036] 构成丙烯酸类聚合物的单体包含含有环氧基团的单体的情况下,构成(A)丙烯酸类聚合物的单体具体来说包括:选自含有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯及含有环氧基团的非丙烯酸类单体中的一种以上含有环氧基团的单体、以及不具有环氧基团的各种(甲基)丙烯酸酯和/或不含环氧基团的非丙烯酸类单体。在该情况下,含有环氧基团的单体仅由含有环氧基团的非丙烯酸类单体构成时,构成丙烯酸类聚合物的单体包含不具有环氧基团的各种(甲基)丙烯酸酯。

[0037] 如果含有环氧基团的单体的比例多于 8 质量%,则(A)成分与(B)成分的固化物之间的相容性提高,难以形成后述的相分离结构,带有保护膜芯片的可靠性下降。从这样的观点考虑,含有环氧基团的单体的含量优选为(A)丙烯酸类共聚物的全部单体的 6 质量%以下。

[0038] 作为含有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯,可以举出例如:(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 β -甲基缩水甘油酯、(3,4-环氧环己基)甲基(甲基)丙烯酸酯、3-环氧环己基-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯等,作为含有环氧基团的非丙烯酸类单体,可以举出例如:丁烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油基醚等。作为含有环氧基团的单体,优选含有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯。

[0039] 需要说明的是,构成丙烯酸类聚合物(A)的单体通过包含含有环氧基团的单体,容易抑制因相分离的进行而发生的保护膜的光泽值的下降,容易使激光打印得到的打印部分的识别性提高。因此,在要求良好的打印识别性的用途中,优选包含含有环氧基团的单体。

[0040] 在包含含有环氧基团的单体的情况下,在全部单体中,含有环氧基团的单体的含量通常为 0.1 质量%以上,从使打印识别性变得良好的观点考虑,优选为全部单体的 1 质量%以上,更优选为 3 质量%以上。

[0041] 构成丙烯酸类聚合物的单体不含含有环氧基团的单体的情况下,具体来说,构成(A)丙烯酸类聚合物的单体由含有羟基的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烷基酯等各种不具有环氧基团的各种(甲基)丙烯酸酯与根据需要组合使用的苯乙烯、乙烯、乙烯基醚、乙酸乙烯酯等不含环氧基团的非丙烯酸类单体构成。

[0042] 另外,作为构成(A)丙烯酸类聚合物的单体,优选包含(甲基)丙烯酸烷基酯。由此,通过增减(甲基)丙烯酸烷基酯的碳原子数、以及组合不同碳原子数的(甲基)丙烯酸烷基酯,容易对(A)丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度进行调节。(甲基)丙烯酸烷基酯优选为构成(A)丙烯酸类聚合物的全部单体的 50 质量%以上,更优选为 70 质量%以上。另外,(甲基)丙烯酸烷基酯优选为构成(A)丙烯酸类聚合物的全部单体的 92 质量%以下。

[0043] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可以举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯等烷基的碳原子数为 1~18 的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0044] 另外,构成(A)丙烯酸类聚合物的单体优选以构成(A)丙烯酸类聚合物的全部单体的 12 质量%以下的量含有上述(甲基)丙烯酸烷基酯中的烷基的碳原子数为 4 以上的

(甲基)丙烯酸烷基酯。由此,可使玻璃化转变温度为 -3°C 以上,并且容易使光泽值变得良好。为了保持可靠性并使光泽值提高,烷基的碳原子数为4以上的(甲基)丙烯酸烷基酯的上述含量优选为1~12质量%、更优选为5~12质量%。作为该烷基的碳原子数为4以上的(甲基)丙烯酸烷基酯,优选(甲基)丙烯酸丁酯。

[0045] 另外,构成(A)丙烯酸类聚合物的单体优选含有上述(甲基)丙烯酸烷基酯中的烷基的碳原子数为3以下的(甲基)丙烯酸烷基酯。通过含有烷基的碳原子数为3以下的(甲基)丙烯酸烷基酯,可使热稳定性等变得良好,并且如后面所叙述那样容易使(A)丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度为 -3°C 以上。从上述观点考虑,烷基的碳原子数为3以下的(甲基)丙烯酸烷基酯优选为构成(A)丙烯酸类聚合物的全部单体的50质量%以上,更优选为60质量%以上。另外,烷基的碳原子数为3以下的(甲基)丙烯酸烷基酯优选为构成(A)丙烯酸类聚合物的全部单体的90质量%以下。另外,作为该烷基的碳原子数为3以下的(甲基)丙烯酸烷基酯,优选(甲基)丙烯酸甲酯或(甲基)丙烯酸乙酯,更优选(甲基)丙烯酸甲酯。

[0046] 此外,构成(A)丙烯酸类聚合物的单体也可以包含含有羟基的(甲基)丙烯酸酯。如果利用含有羟基的(甲基)丙烯酸酯在丙烯酸类共聚物中导入羟基,则对半导体芯片控制密合性、粘合特性变得容易。作为含有羟基的(甲基)丙烯酸酯,可以举出(甲基)丙烯酸羟基甲酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯等。

[0047] 含有羟基的(甲基)丙烯酸酯优选为构成(A)丙烯酸类聚合物的全部单体的1~30质量%,更优选为5~25质量%,进一步优选为10~20质量%。

[0048] 另外,构成(A)丙烯酸类聚合物的单体如上述那样也可以含有苯乙烯、乙烯、乙烯基醚、乙酸乙烯酯等不含环氧基团的非丙烯酸类单体。

[0049] 为了能够对保护膜形成用膜赋予柔性、成膜性,(A)丙烯酸类聚合物的重均分子量(M_w)优选为10,000以上。另外,上述重均分子量更优选为15,000~1,000,000,进一步优选为20,000~500,000。重均分子量(M_w)可以按照后面叙述的实施例的方法来测定。

[0050] 在本发明中,(A)丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度为 -3°C 以上。如果玻璃化转变温度低于 -3°C ,则(A)丙烯酸类聚合物的运动性不会被充分抑制,保护膜容易因加热过程而变形,不能使带有保护膜的芯片的可靠性充分提高。在本发明中,(A)丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度是利用Fox式求出的理论值。

[0051] 另外,(A)丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度优选为 6°C 以下。通过使玻璃化转变温度为 6°C 以下,使后述的光泽值提高,从而可以使打印部的识别性变得良好。其理由虽然并不明确,但推定如下:由于丙烯酸类聚合物(A)适度地具有运动性,固化后的保护膜的表面形状变得平滑。

[0052] 保护膜形成用膜通过完全不含来源于含有环氧基团的单体的成分,或者将其含量抑制在较少的量,在保护膜中容易使富含(A)成分的相与富含后述的(B)成分的固化物的相发生相分离,带有保护膜的芯片的可靠性提高。推测这是由于,即使在芯片安装后经过温度变化的情况下,由于柔软的富含(A)的相会缓和由于温度变化引起的变形所带来的应力,因此不易产生由应力所导致的保护膜的剥离。另外,热固化后的保护膜形成用膜(即保护膜)中的相分离优选富含(A)的相形成了连续相。由此,可以进一步提高上述的提高可靠性的效果。

[0053] 富含 (A) 的相和富含 (B) 的固化物的相可以如下判定:通过例如拉曼散射分光测定,由某一相的测定谱图来观察何种物质为该相的主成分。另外,相分离结构的大小为拉曼分光法的分辨率以下的情况下,以 SPM(扫描探针显微镜)的接触模式测定的硬度为指标,可以推定硬度更硬者为富含 (B) 成分的固化物的相,更柔软者为富含 (A) 成分的相。因此,在本发明中,可以通过对保护膜形成用膜固化而得到的保护膜进行拉曼散射分光测定或 SPM 观察来确定是否形成了相分离结构。

[0054] 需要说明的是,作为 (A) 丙烯酸类聚合物在保护膜形成用膜的总质量(换算成固体成分)中所占的比例,通常为 10 ~ 80 质量%,优选为 15 ~ 50 质量%。

[0055] < (B) 环氧类固化性成分 >

[0056] (B) 环氧类固化性成分是由于通过固化而在半导体芯片上形成硬质的保护膜的成分,通常由环氧类化合物及热固化剂构成。

[0057] 在保护膜形成用膜中,相对于 (A) 丙烯酸类聚合物 100 质量份,(B) 环氧类固化性成分优选为 250 质量份以下,更优选为 150 质量份以下,进一步优选为 100 质量份以下。另外,相对于 (A) 丙烯酸类聚合物 100 质量份,(B) 环氧类固化性成分优选为 20 质量份以上,更优选为 40 质量份以上,进一步优选为 60 质量份以上。

[0058] 通过使 (B) 环氧类固化性成分的含量为上述范围,可获得对半导体芯片等被粘附物的充分的粘接性,另外,与后述的支撑片之间的剥离力合适,还可以防止将支撑片从保护膜形成用膜上剥离时的剥离不良等。此外,如上所述通过将 (B) 成分的配合量限制在给定的上限值以下的范围,富含 (A) 成分的相容易成为连续相,可以提高半导体芯片的可靠性,并且容易使光泽值提高。

[0059] 需要说明的是,作为 (B) 环氧类固化性成分在保护膜形成用膜的总质量(换算成固体成分)中所占的比例,通常为 5 ~ 60 质量%,优选为 10 ~ 40 质量%左右。

[0060] 作为环氧类化合物,可以使用以往公知的环氧化合物。具体可以举出:联苯化合物、双酚 A 二缩水甘油醚及其氢化物、邻甲酚醛环氧树脂、二环戊二烯酚型环氧树脂、联苯型环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、亚苯基骨架型环氧树脂、苯氧基树脂等分子中具有 2 个以上官能团的环氧类化合物。这些化合物可以单独使用一种,或者组合 2 种以上使用。

[0061] 热固化剂对于环氧化合物起到固化剂的作用。作为优选的热固化剂,可以举出在一个分子中具有 2 个以上能够与环氧基团反应的官能团的化合物。作为其官能团,可以举出:酚羟基、醇羟基、氨基、羧基及酸酐等。其中,优选举出酚羟基、氨基、酸酐等,进一步优选举出酚羟基、氨基。

[0062] 作为具有酚羟基的酚类固化剂的具体例子,可以举出:多官能酚醛树脂、联苯酚、酚醛清漆型酚醛树脂、二环戊二烯类酚醛树脂、XYLOK 型酚醛树脂、芳烷基酚醛树脂等。作为具有氨基的胺类固化剂的具体例子,可以举出双氰胺。这些热固化剂可以单独使用一种,或者混合 2 种以上使用。

[0063] 另外,相对于环氧化合物 100 质量份,热固化剂的含量优选为 0.1 ~ 100 质量份,更优选为 0.5 ~ 50 质量份,进一步优选为 1 ~ 20 质量份。通过使热固化剂的含量为上述下限值以上,容易使 (B) 成分固化而获得与被粘附物的粘接性。另外,通过使热固化剂的含量为上述上限值以下,保护膜形成用膜的吸湿率得到抑制,容易使半导体装置的可靠性变

得良好。

[0064] < (C) 填充材料 >

[0065] (C) 填充材料是对保护膜赋予耐湿性、尺寸稳定性等的成分,具体可举出无机填料等。另外,对保护膜实施激光标记(利用激光削去保护膜表面来进行打印的方法)的情况下,在利用激光削去的部分(打印部分)露出(C)填充材料而使反射光散射,与非打印部分的对比度提高,从而能够加以识别。

[0066] 作为优选的无机填料,可以举出:二氧化硅、氧化铝、滑石、碳酸钙、氧化钛、氧化铁、碳化硅、氮化硼等的粉末、将它们进行球形化而得到的珠、单晶纤维及玻璃纤维等。这些当中,特别优选二氧化硅填料及氧化铝填料。另外,上述无机填料可以单独使用或者混合2种以上使用。

[0067] 另外,填充材料的平均粒径没有特别限定,优选为 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 。如果为 $0.1 \mu\text{m}$ 以上,则在将保护膜形成用组合物涂布在支撑片上并进行干燥而得到保护膜形成用膜等情况下,存在保护膜形成用组合物形成适合于涂布的性状的倾向。另外,如果为 $20 \mu\text{m}$ 以下,则光泽值更容易提高。

[0068] 另外,从上述观点考虑,填充材料的平均粒径更优选为 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$,进一步优选为 $0.3 \sim 6 \mu\text{m}$ 。

[0069] 需要说明的是,平均粒径是通过采用了动态光散射法的粒度分布仪测得的值。作为粒度分布仪,可以举出例如日机装株式会社制造的 Nanotrac150 等。

[0070] 对于保护膜形成用膜中的(C)填充材料的含量而言,以在保护膜形成用膜的总质量(换算成固体成分)中所占的比例计,优选为10质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为50质量%以上。另外,相对于保护膜形成用膜的总质量,(C)填充材料的含量优选为80质量%以下,更优选为70质量%以下,进一步优选为63质量%以下。通过使(C)填充材料的含量为上述范围,容易发挥出上述的填充材料的效果。另外,通过使(C)填充材料的含量为50质量%以上,经过激光标记的打印部和非打印部的对比度提高,打印的识别性变得良好。另外,通过使(C)填充材料的含量为上述上限值以下,容易使光泽值提高。

[0071] < (D1) 硅烷偶联剂 >

[0072] (D1) 硅烷偶联剂是所谓的低聚物型的硅烷偶联剂,其分子量为300以上,并具有能够与无机材料表面键合的反应性官能团、以及能够与有机化合物键合的反应性官能团。

[0073] 低聚物型的(D1)硅烷偶联剂容易发生水解反应,并且容易使存在物理距离的被粘附物表面与用于形成保护膜的聚合物成分键合。因此,在保护膜形成用膜加热固化时,(D1)硅烷偶联剂容易与被粘附物(半导体晶片或芯片)的表面发生化学反应,并且,与被粘附物表面具有偶极子的相互作用,容易与被粘附物表面结合。因此,可以改善保护膜与半导体芯片之间的粘接性,使带有保护膜的芯片的可靠性提高。这样的低聚物型的硅烷偶联剂中,优选具有直接键合于硅原子上的烷氧基作为能够与无机材料表面键合的反应性官能团的具有硅氧烷骨架的有机聚硅氧烷,因为该有机聚硅氧烷使保护膜与半导体芯片之间的粘接性提高的倾向较强。

[0074] (D1) 硅烷偶联剂优选具有烷氧基作为能够与无机材料表面键合的反应性官能团,且烷氧基当量大于 13mmol/g 。烷氧基当量更优选为 15mmol/g 以上。在本发明中,通过使烷氧基当量增大,使得与被粘附物之间的粘接性提高,从而容易提高半导体芯片的可靠性。另

外,烷氧基当量没有特别限定,从其结构上看,优选为 22mmol/g 以下,更优选为 20mmol/g 以下。需要说明的是,烷氧基当量表示的是每单位质量化合物中所含的烷氧基的绝对数量。

[0075] 另外,烷氧基优选具有碳原子数 1~6 的脂肪族烃基的烷氧基,具体可以举出:甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等,更优选甲氧基、乙氧基。

[0076] (D1) 硅烷偶联剂的分子量优选为 400 以上,更优选为 500 以上。另外,(D1) 硅烷偶联剂的分子量优选为 5000 以下,更优选为 2000 以下。

[0077] 作为 (D1) 硅烷偶联剂所具有的能够与有机化合物键合的反应性官能团,优选与 (A) 丙烯酸类共聚物、(B) 环氧类固化性成分等所具有的官能团反应的反应性官能团,可以举出:环氧丙氧基、环氧丙氧基以外的环氧基、氨基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰氧基以外的乙烯基、巯基等。这些当中,优选环氧丙氧基、环氧基。

[0078] 这些反应性官能团可以直接与硅原子键合,也可以通过烃基等与硅原子键合,例如可以以 γ -环氧丙氧基丙基这样的环氧丙氧基 C1~C4 烷基的形式直接与硅原子键合。

[0079] 另外,(D1) 硅烷偶联剂还可以具有直接键合在硅原子上的甲基等碳原子数 1~4 的烷基、苯基等芳基。

[0080] 作为 (D1) 硅烷偶联剂,具体可以举出选自下述化合物中的 1 种以上化合物通过烷氧基的水解及脱水缩合而得到的缩合生成物,即低聚物型的硅烷偶联剂,所述化合物包括: γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -(甲基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷等具有 2 个或 3 个烷氧基且具有至少一个上述反应性官能团的低分子硅烷化合物;等等。

[0081] 在保护膜形成用膜中,对于 (D1) 硅烷偶联剂的含量,以其在保护膜形成用膜的总质量(换算成固体成分)中所占的比例计,优选为 0.01~7.0 质量%,更优选为 0.1~2.0 质量%。

[0082] 通过使 (D1) 硅烷偶联剂的含量为上述下限值以上,在保护膜形成用膜加热固化时,(D1) 硅烷偶联剂与被粘附物表面充分地键合,其结果,能够表现出高粘接性。如果 (D1) 硅烷偶联剂的含量为上述上限值以下,则可防止保护膜形成用膜的表面张力上升,在制成膜状时,可以防止产生涂刷困难等。另外,能够以使保护膜形成用膜粘固残留在被粘附物上的状态容易地将保护膜形成用膜从后面叙述的支撑片上剥离,不易产生制造上及加工上的不良情况。

[0083] 本发明的保护膜形成用膜除了以上说明的 (A)~(C) 及 (D1) 成分以外,还可以含有以下所示的 (D2) 低分子量硅烷偶联剂、(E) 着色剂、(F) 固化促进剂、以及 (G) 其它添加剂中的任意一种以上。

[0084] <(D2) 低分子量硅烷偶联剂>

[0085] 保护膜形成用膜除了上述分子量为 300 以上的 (D1) 硅烷偶联剂以外,还可以含有分子量低于 300 的 (D2) 低分子量硅烷偶联剂。

[0086] (D2) 低分子量硅烷偶联剂具有能够与无机材料表面键合的反应性官能团、以及能够与有机化合物键合的反应性官能团。(D2) 低分子量硅烷偶联剂优选含有烷氧基作为能够与无机材料表面键合的反应性官能团,且优选烷氧基当量为 13mmol/g 以下。另外,作为 (D2) 低分子量硅烷偶联剂所具有的能够与有机化合物键合的反应性官能团,优选与 (A) 丙烯酸类聚合物、(B) 环氧类固化性成分等所具有的官能团反应的反应性官能团,可以举出:

环氧丙氧基、环氧丙氧基以外的环氧基、氨基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰氧基以外的乙烯基、巯基等。这些当中,优选环氧丙氧基、环氧基。

[0087] 作为(D2)低分子量硅烷偶联剂,具体可以举出: γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基丙烯酰丙基)三甲氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -脲丙基三乙氧基硅烷、N-6-(氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -巯丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯丙基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等。

[0088] 在本发明中,通过配合(D2)低分子量硅烷偶联剂,即使在长期保存后,仍然能够确保高粘接力,保存稳定性优异。

[0089] 即,(D2)低分子量硅烷偶联剂的反应性低,不易发生水解反应,因此,在保存一定期间后,也容易残留烷氧基。另外,如果在形成保护膜形成用膜之后经过一定的保存期间,则(D2)低分子量硅烷偶联剂的烷氧基的一部分发生分子间缩合反应而形成多聚物。因此,(D2)低分子量硅烷偶联剂难以在制造后立即提高粘接力,但在保存一定期间后,与高分子量的(D1)硅烷偶联剂同样,能够使其与被粘附物表面的键合变得牢固。因此,即使是在经过长时间后、(D1)硅烷偶联剂的粘接力下降的情况下,通过配合(D2)低分子量硅烷偶联剂,也可以使保护膜形成用膜整体保持适当的粘接力。

[0090] 为了发挥这样的效果,(D2)低分子量硅烷偶联剂相对于分子量300以上的(D1)硅烷偶联剂的质量比(D2/D1)优选为0.1~10,更优选为0.2~5,进一步优选为1.1~3。

[0091] <(E)着色剂>

[0092] 保护膜形成用膜优选含有(E)着色剂,这是由于,在将半导体芯片安装到机器中时,可以屏蔽由周围的装置所产生的红外线等而防止半导体芯片的误动作。另外,通过含有(E)着色剂,在对保护膜形成用膜固化而得到的保护膜打印产品编号、标识等时,可以使文字的识别性提高。即,有时通过激光标识法等在半导体的形成有保护膜的背面打印产品编号等,该情况下,通过使保护膜含有(E)着色剂,打印部分与非打印部分的对比度差增大,识别性提高。

[0093] 作为(E)着色剂,可使用有机或无机的颜料或染料。作为染料,可以使用酸性染料、反应染料、直接染料、分散染料、阳离子染料等任意的染料。另外,颜料也没有特别限制,可以从公知的颜料中适当选择使用。

[0094] 这些当中,优选对电磁波、红外线的屏蔽性良好、且可提高由激光标识法带来的识别性的黑色颜料。作为黑色颜料,可以使用炭黑、氧化铁、二氧化锰、苯胺黑、活性炭等,但并不限于这些。从提高半导体芯片的可靠性的观点考虑,特别优选炭黑。(E)着色剂可以单独使用一种,也可以组合2种以上使用。

[0095] 对于(E)着色剂的配合量而言,以其在保护膜形成用膜的总质量(换算成固体成分)中所占的比例计,优选为0.01~25质量%,更优选为0.03~15质量%。

[0096] <(F)固化促进剂>

[0097] 为了调整保护膜形成层的固化速度,还在保护膜形成用膜中可以含有(F)固化促进剂。

[0098] 作为优选的固化促进剂,可以举出:三乙二胺、苄基二甲胺、三乙醇胺、二甲基氨基

乙醇、三(二甲基氨基甲基)苯酚等叔胺类;2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑等咪唑类;三丁基磷、二苯基磷、三苯基磷等有机磷类;四苯基磷四苯基硼酸盐、三苯基磷四苯基硼酸盐等四苯基硼盐等。它们可以单独使用一种,或者混合2种以上使用。

[0099] 相对于(B)环氧类固化性成分100质量份,优选以0.01~10质量份、更优选以0.1~5质量份的量含有(F)固化促进剂。通过上述范围的量含有(F)固化促进剂,保护膜形成用膜即使暴露于高温高湿度下,也具有优异的粘接特性,即使在暴露于严酷的条件下,也可以实现高可靠性。

[0100] <(G)其它添加剂>

[0101] 作为在保护膜形成用膜中任选含有的其它添加剂,没有特别限定,可以举出交联剂、增容剂、流平剂、增塑剂、防静电剂、抗氧剂、离子捕捉剂、吸气剂、链转移剂、能量线聚合性化合物、光聚合引发剂等。保护膜形成用膜通过配合例如增容剂,可以适当调整富含(A)成分的相与富含(B)成分的固化物的相之间的相容性,从而能够设计适宜的相分离结构。

[0102] <光泽值>

[0103] 优选基于JIS Z 8741测定的保护膜形成用膜固化而得到的保护膜的至少一面的光泽值为20以上。保护膜形成用膜的与光泽值为20以上的面相反侧的面与晶片粘贴而固化时,保护膜的利用激光标记来进行打印的面具有20以上的光泽值。因此,进行激光打印的面变得平滑,打印部与非打印部的对比度提高,打印部分的识别性变得良好。

[0104] 为了使对比度进一步提高而提高文字的识别性,上述光泽值更优选为27以上。另外,光泽值没有特别限定,但优选为45以下。

[0105] 需要说明的是,光泽值没有特别限定,可以通过例如调整含有环氧基团的单体及烷基的碳原子数为4以上的(甲基)丙烯酸烷基酯等的量、调整(B)成分相对于(A)成分的含量、填充剂的种类的选择、填充剂的含量或粒径的调整、或者添加其它添加剂来进行适当调整。

[0106] 保护膜形成用膜的厚度没有特别限定,优选为3~300 μm ,更优选为5~250 μm ,进一步优选为7~200 μm 。

[0107] [保护膜形成用复合片]

[0108] 本发明的保护膜形成用膜通常可剥离地形成在支撑片上,以作为叠层体的保护膜形成用复合片的形式使用。保护膜形成用膜可以与支撑片为相同形状。另外,保护膜形成用复合片的保护膜形成用膜被制备成与晶片基本相同的形状或能够完全包含晶片的形状,也可以采取叠层在比保护膜形成用膜尺寸更大的支撑片上的结构(以下,也称为“预先成形结构”)。

[0109] 支撑片是用于支撑保护膜形成用膜的片材,可以使用例如:聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚丁烯膜、聚丁二烯膜、聚甲基戊烯膜、聚氯乙烯膜、氯乙烯共聚物膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚萘二甲酸乙二醇酯膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯膜、聚氨酯膜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物膜、离聚物树脂膜、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物膜、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物膜、聚苯乙烯膜、聚碳酸酯膜、聚酰亚胺膜、氟树脂膜等膜。另外,也可以使用它们的交联膜。此外,还可以是它们的叠层膜。另外,还可以使用将它们着色而成的膜。

[0110] 支撑片的欲形成保护膜形成用膜一侧的面还可以适宜地实施剥离处理。作为剥离

处理所使用的剥离剂,可以举出例如:醇酸类、聚硅氧烷类、含氟类、不饱和聚酯类、聚烯烃类、蜡类等,由于醇酸类、聚硅氧烷类、含氟类的剥离剂具有耐热性,因此优选。

[0111] 另外,在保护膜形成用复合片中,可以在保护膜形成用膜的与设置支撑片一侧相反的面上贴合轻剥离性的剥离片,利用该剥离片对保护膜形成用膜进行保护。

[0112] 保护膜形成用膜如下获得:将上述各成分以适宜的比例混合到适当的溶剂中或者不添加溶剂而混合,形成保护膜形成用组合物,再将保护膜形成用组合物涂布在该支撑片上并进行干燥。另外,也可以将保护膜形成用组合物涂布在不同于支撑片的工程膜上,干燥而成膜,再适宜地转印到支撑片等上而形成保护膜形成用膜。工程膜在其后可以不用除去而作为上述的剥离片使用。

[0113] 另外,也可以通过湿法层压或干法层压、热熔层压、熔融挤出层压、共挤出加工等来进行膜的叠层,由此来调整支撑片的表面张力。即,也可以将至少一面的表面张力处于作为上述支撑片的与保护膜形成用膜相接的面的优选范围内的膜与其它膜叠层来制造叠层体,并使得该面为与保护膜形成用膜相接的面,从而制成支撑片。

[0114] 另外,也可以将在上述膜上形成有粘合剂层的粘合片作为支撑片使用。该情况下,保护膜形成用膜被叠层在设于支撑片上的粘合剂层上。通过制成这样的结构,特别是在保护膜形成用复合片上将晶片连同保护膜形成用膜或保护膜一起切成一片一片的芯片的情况下,晶片及芯片的固定性能变得优异,故优选。通过将粘合剂层作为再剥离性粘合剂层,可容易地将保护膜形成用膜或保护膜从支撑片上分离,故优选。再剥离性粘合剂层可以使用弱粘合性粘合剂,所述弱粘合性粘合剂是具有能够剥离保护膜形成层的程度的粘合力的粘合剂,也可以使用通过能量线照射使粘合力降低的能量线固化性粘合剂。具体来说,再剥离性粘合剂层可以由目前公知的各种粘合剂(例如,橡胶类、丙烯酸类、聚硅氧烷类、聚氨酯类、乙烯基醚类等通用粘合剂、具有表面凹凸的粘合剂、能量线固化型粘合剂、含有热膨胀成分的粘合剂等)形成。

[0115] 在使用能量线固化性的再剥离性粘合剂层的情况下,保护膜形成用复合片采取预先成形结构时,预先对叠层保护膜形成用膜的区域进行能量线照射,使粘合性降低,而在其它区域不进行能量线照射,例如为了粘接到夹具上,也可以保持粘合力高的状态。要仅对其它区域不进行能量线照射时,例如只要在与支撑片的其它区域对应的区域通过印刷等设置能量线遮蔽层,并从支撑片侧进行能量线照射即可。另外,为了获得同样的效果,也可以制成在粘合剂的粘合剂层上的要叠层保护膜形成用膜的区域进一步叠层与保护膜形成用膜基本相同形状的再剥离性粘合剂层的结构。作为再剥离性粘合剂用膜,可以使用与上述相同的膜。

[0116] 保护膜形成用膜不采取预先成形结构的情况下,为了在保护膜形成用膜的表面(与被粘附物相接的面)的外周部固定环状框架等其它夹具,还可以另外设置粘接剂层或双面胶粘带。保护膜形成用膜采取预先成形结构的情况下,为了固定环状框架等其它夹具,可以在支撑片外周部的未叠层保护膜形成用膜的区域另外设置粘接剂层或双面胶粘带。

[0117] [保护膜形成用膜的使用方法]

[0118] 保护膜形成用膜被粘贴在半导体晶片、半导体芯片等被粘附物上,然后热固化而作为保护膜使用。在此,保护膜形成用膜粘贴在被粘附物而制成保护膜形成用复合片的情况下,首先,在由剥离片加以保护时,将剥离片剥离,接着,保护膜形成用膜和支持膜形成的

叠层体被粘贴在被粘附物上,然后从保护膜形成用膜上剥离支撑片。

[0119] 以下,对于保护膜形成用膜的使用方法,以保护膜形成用膜用于半导体芯片的背面保护用途来制造带有保护膜的芯片为例进行说明,但并不限于以下所示的例子。

[0120] 在本方法中,首先将上述保护膜形成用膜叠层在半导体晶片的背面。例如,在使用保护膜形成用复合片的情况下,将保护膜形成用膜和基材片形成的叠层体粘贴在半导体晶片的背面。然后,从保护膜形成用膜上剥离支撑片,然后将叠层在半导体晶片上的保护膜形成用膜进行热固化,在晶片的整个面上形成保护膜。

[0121] 需要说明的是,半导体晶片可以为硅晶片,并且,也可以为镓-砷等化合物半导体晶片。另外,半导体晶片在其表面形成有电路,并且背面被适当地磨削等而使厚度为 50 ~ 500 μm 左右。

[0122] 接着,按照晶片表面所形成的电路将半导体晶片和保护膜形成的叠层体进行切割。切割以将晶片和树脂膜一起切断的方式进行,通过切割,半导体晶片和保护膜形成的叠层体被分割成多个芯片。需要说明的是,晶片的切割通过使用了切割胶带的通常方法进行。接着,将切割后的芯片利用开口夹等通用装置拾取,由此得到背面具有保护膜的半导体芯片(带有保护膜的芯片)。

[0123] 需要说明的是,半导体芯片的制造方法并不限于以上的例子,例如,支撑片的剥离可以在保护膜热固化后进行,也可以在切割后进行。另外,在切割后进行支撑片的剥离的情况下,支撑片可以起到切割胶带的作用。另外,保护膜形成用膜的热固化也可以在切割后进行。

[0124] [带有保护膜的芯片]

[0125] 本发明的带有保护膜的芯片可通过例如上述制造方法得到,其具备半导体芯片、以及叠层在该半导体芯片背面的保护膜,该保护膜是使上述得保护膜形成用膜固化而形成的用来保护芯片背面的膜。而且,优选保护膜的与半导体芯片侧的面相反侧的面按照 JIS Z 8741 测定的光泽值为 20 以上。

[0126] 可以通过以倒装方式将带有保护膜的芯片安装于基板等上来制造半导体装置。另外,也可以通过将带有保护膜的芯片粘接在晶垫部或其它半导体芯片等其它构件上(芯片搭载部上)来制造半导体装置。

[0127] 实施例

[0128] 以下,基于实施例更详细地对本发明进行说明,但本发明并不受这些例子的限定。

[0129] 本发明中的测定方法、评价方法如下。

[0130] (1) 重均分子量 (Mw)

[0131] 通过凝胶渗透色谱 (GPC) 法测定了换算成标准聚苯乙烯的重均分子量 Mw。

[0132] 测定装置:在东曹株式会社制造的高效 GPC 装置“HLC-8120GPC”上依次连接高效柱“TSK guard column H_{XL}-H”、“TSK Gel GMH_{XL}”、“TSK Gel G2000H_{XL}”(以上均为东曹株式会社制造)而进行了测定。

[0133] 柱温:40℃、送液速度:1.0mL/分、检测器:差示折射率仪

[0134] (2) 可靠性评价

[0135] 使用 Tape Mounter(琳得科株式会社制造,Adwill RAD-3600F/12)、将剥离片剥离后的保护膜形成用复合片的保护膜形成用膜一边加热到 70℃ 一边粘贴在经过 #2000 研磨

的硅晶片（直径 200mm、厚度 280 μm ）的研磨面上。接着，将支撑片剥离后，通过在 130°C 下进行 2 小时加热，将保护膜形成用膜固化，在硅晶片上形成了保护膜。然后，将保护膜侧粘贴在切割胶带（琳得科株式会社制造，Adwill D-676H）上，使用切割装置（DISCO Inc. 制造，DFD651）切割成 3mm \times 3mm 的尺寸，得到了可靠性评价用带有保护膜的芯片。

[0136] 上述可靠性评价用带有保护膜的芯片首先在模仿实际安装半导体芯片的工艺的条件（预调节、precondition）下进行了处理。具体来说，将带有保护膜的芯片在 125°C 下烘烤 20 小时，接着，在 85°C、85% RH 的条件下放置 168 小时使其吸湿，然后立即在预热 160°C、加热温度 260°C、加热时间 30 秒钟的条件的 IR 回焊炉中通过 3 次。以上述预调节进行处理后的 25 个带有保护膜的芯片设置在冷热冲击装置（ESPEC 公司制造，TSE-11-A）内，在 -65°C 下保持 10 分钟，然后在 150°C 下保持 10 分钟，将该循环反复进行了 1000 次。

[0137] 然后，将 25 个带有保护膜的芯片从冷热冲击装置中取出，对可靠性进行了评价。具体来说，通过扫描超声波探伤装置（Hitachi Kenki Fine Tech 公司制造，Hye-Focus）及截面观察对芯片与保护膜的接合部有无浮起、剥离、以及保护膜中是否有裂纹进行了评价，将存在浮起、剥离及裂纹中的任意情况者设定为 NG。将 25 个芯片中的 NG 个数示于表 3。

[0138] (3) 光泽值

[0139] 使用 Tape Mounter（琳得科株式会社制造，Adwill RAD-3600F/12）、将剥离片剥离后的保护膜形成用复合片的保护膜形成用膜一边加热到 70°C 一边粘贴在经过 #2000 研磨的硅晶片（直径 200mm、厚度 280 μm ）的研磨面上。接着，将支撑片剥离后，通过在 130°C 下进行 2 小时加热，将保护膜形成用膜固化，在硅晶片上形成了保护膜。以下述测定装置及测定条件对保护膜表面的 60 度镜面光泽度进行测定，作为光泽值。

[0140] 测定装置：VG 2000 日本电色工业株式会社制造

[0141] 测定条件：基于 JIS Z 8741 标准

[0142] 实施例 1

[0143] 在实施例 1 中，用于形成保护膜形成膜的成分如下所示。

[0144] (A) 丙烯酸类共聚物：将丙烯酸正丁酯 1 质量份、甲基丙烯酸甲酯 79 质量份、丙烯酸 2-羟基乙酯 15 质量份、甲基丙烯酸缩水甘油酯 5 质量份共聚而成的重均分子量 (Mw) 37 万、玻璃化转变温度 (Tg) 7°C 的共聚物

[0145] (B) 环氧类固化性成分

[0146] 环氧类化合物：双酚 A 型环氧树脂（株式会社日本触媒制造，BPA-328）、以及二环戊二烯型环氧树脂（大日本油墨化学工业株式会社制造，Epiclon HP-7200HH）

[0147] 热固化剂：双氰胺（ADEKA 公司制造，Adeka Hardener 3636AS）

[0148] (C) 填充剂：平均粒径 8 μm 的熔融石英填料（二氧化硅填料，龙森株式会社制造，将 SV-10 进行物理粉碎而成）

[0149] (D1) 硅烷偶联剂：低聚物型硅烷偶联剂（信越化学工业株式会社制造，X-41-1056，甲氧基当量 17.1mmol/g、分子量 500 ~ 1500、具有环氧丙氧烷基作为反应性官能团）

[0150] (D2) 低分子量硅烷偶联剂： γ -环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷（信越化学工业株式会社制造，KBE-403，甲氧基当量 8.1mmol/g、分子量 278.4）、 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷（信越化学工业株式会社制造，KBM-403，甲氧基当量 12.7mmol/g、分子量 236.3）

[0151] (E) 着色剂:炭黑(三菱化学株式会社制造,MA600、平均粒径:28nm)

[0152] (F) 固化促进剂:2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑(四国化成工业株式会社制造,CUREZOL 2PHZ)

[0153] 将以表 1 所示的比例配合上述各材料而得到的保护膜形成用组合物用甲乙酮进行稀释,将其涂布在由单面实施了剥离处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(琳得科株式会社制造,SP-PET5011、厚度 50 μm)形成的支撑片的剥离处理面上,并使得干燥后的厚度为 25 μm ,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 3 分钟,在支撑片上形成了保护膜形成用膜。接着,将另一剥离片(琳得科株式会社制造,SP-PET3811、厚度 38 μm)叠合在该保护膜形成用膜上,得到了实施例 1 的保护膜形成用复合片。

[0154] 实施例 2、3、比较例 1~5

[0155] 除了使用表 2 所示的物质作为(A)丙烯酸类共聚物这点以外,进行了与实施例 1 同样的操作。需要说明的是,对于各实施例、比较例的(A)丙烯酸类共聚物,将其重均分子量(Mw)及玻璃化转变温度(Tg)一并示于表 2。

[0156] 比较例 6

[0157] 如表 1、2 所示那样,作为硅烷偶联剂,未配合分子量 300 以上的(D)硅烷偶联剂,而仅配合了(D2)低分子量硅烷偶联剂(信越化学工业株式会社制造,KBM-403)1 质量份,除了这点以外,进行了与实施例 2 同样的操作。

[0158] [表 1]

[0159]

		实施例 1~3 比较例 1~5		比较例 6		
		质量份	质量%	质量份	质量%	
(A)成分	丙烯酸类共聚物	100	25.55	100	25.58	
(B)成分	环氧化合物	BPA-328	60	15.33	60	15.35
		HP-7200HH	20	5.11	20	5.12
	热固化剂		2	0.51	2	0.51
(C)成分	二氧化硅填料	200	51.10	200	51.15	
(D1)成分	硅烷偶联剂	X-41-1056	0.6	0.15	-	-
(D2)成分	低分子量硅烷偶联剂	KBE-403	0.4	0.10	-	-
		KBM-403	0.4	0.10	1	0.26
(E)成分	炭黑	6	1.53	6	1.53	
(F)成分	固化促进剂	2	0.51	2	0.51	

[0160] ※ 需要说明的是,质量份以固体成分为基准,质量%以保护膜形成用膜的总质量为基准(固体成分基准)

[0161] [表 2]

[0162]

	(A)丙烯酸类共聚物		
	组成比(BA/MA/HEA/GMA)	Tg(°C)	Mw
实施例 1	1/79/15/5	7	370000
实施例 2	10/70/15/5	-1	270000
实施例 3	1/84/15/0	5	360000
比较例 1	15/65/15/5	-4	440000
比较例 2	15/70/15/0	-6	420000
比较例 3	1/74/15/10	8	440000
比较例 4	1/64/15/20	11	540000
比较例 5	74/1/15/10	-41	830000
比较例 6	10/70/15/5	-1	270000

[0163] ※ 组成比是构成 (A) 丙烯酸类共聚物的单体的组成比, 表示的是丙烯酸正丁酯 (BA)、甲基丙烯酸甲酯 (MA)、丙烯酸 2- 羟基乙酯 (HEA) 和甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 的质量比

[0164] 对于各实施例 1 ~ 3、比较例 1 ~ 6, 评价了可靠性, 并且还测定了光泽值。将其结果示于表 3。

[0165] [表 3]

[0166]

	可靠性	光泽值
实施例 1	0/25	21
实施例 2	0/25	32
实施例 3	0/25	18
比较例 1	12/25	38
比较例 2	10/25	30
比较例 3	19/25	24
比较例 4	23/25	26
比较例 5	25/25	32
比较例 6	6/25	31

[0167] 由表 3 可知, 对于实施例 1 ~ 3 而言, 通过使 (A) 丙烯酸类聚合物以 8 质量%以下的比例包含含有环氧基团的单体作为构成单体, 或者不含含有环氧基团的单体, 且使玻璃化转变温度为 -3°C 以上, (A) 成分与 (B) 成分的固化物之间的相分离性良好, 可以使带有保护膜的芯片的可靠性良好。另外, 对于实施例 1、2 而言, 由于 (A) 丙烯酸类聚合物以 8 质

量%以下的比例包含了含有环氧基团的单体作为构成单体,因此其光泽值为 20 以上,还可以使激光打印的打印识别性变得良好。

[0168] 另一方面,对于比较例 1、2、5 而言,由于 (A) 丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度低于 -3°C ,因此推测保护膜在经历加热过程时发生了变形,无法使带有保护膜的芯片的可靠性充分提高。另外,对于比较例 3、4 而言,由于 (A) 丙烯酸类聚合物含有大量的含有环氧基团的单体作为构成单体,因此相分离性下降,带有保护膜的芯片的可靠性降低。此外,对于比较例 6 而言,由于保护膜形成用膜不含分子量 300 以上的 (D) 硅烷偶联剂,因此无法充分提高与半导体芯片之间的粘接性,无法使可靠性充分提高。