



(21)申请号 201580006451.9

(22)申请日 2015.01.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105960697 A

(43)申请公布日 2016.09.21

(30)优先权数据
2014-014348 2014.01.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.07.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/000253 2015.01.21

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/115060 JA 2015.08.06

(73)专利权人 信越化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 田上昭平 菅生道博

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

代理人 李英艳

(51)Int.Cl.

H01L 21/02(2006.01)

B32B 7/06(2006.01)

B32B 27/00(2006.01)

C09J 183/04(2006.01)

H01L 21/304(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开2013-110391 A, 2013.06.06, 说明书第7-53段、以及附图1.

TW I397131 B, 2013.05.21, 说明书第6-14页.

KR 10-2009-0065156 A, 2009.06.22, 全文.

JP 特开2013-243350 A, 2013.12.05, 说明书第7-83段、以及附图1.

CN 1155562 A, 1997.07.30, 全文.

US 2007/0212819 A1, 2007.09.13, 全文.

US 2012/0175045 A1, 2012.07.12, 全文.

审查员 朱丹丹

权利要求书6页 说明书22页 附图1页

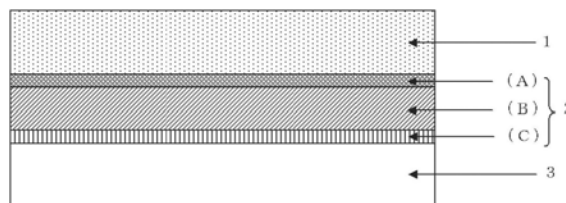
(54)发明名称

晶片加工体、晶片加工用暂时粘合材料、及薄型晶片的制造方法

(57)摘要

本发明是一种晶片加工体,其是在支撑体上形成有暂时粘合材料层,且在暂时粘合材料层上积层有晶片而成,所述晶片在表面具有电路面且应加工背面,所述晶片加工体的特征在于,所述暂时粘合材料层具备复合暂时粘合材料层,所述复合暂时粘合材料层具有以下三层结构:第一暂时粘合层,可剥离地粘合于所述晶片的表面,由热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)构成;第二暂时粘合层,可剥离地积层于该第一暂时粘合层,由热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)构成;以及,第三暂时粘合层,可剥离地积层于该第二暂时粘合层,并可剥离地粘合于所述支撑体,由热固化

性硅氧烷聚合物层(C)构成。由此,提供一种晶片加工用暂时粘合材料、及能够提高薄型晶片的生产率的晶片加工体,所述晶片加工用暂时粘合材料暂时粘合和剥离较容易,且即便在剥离前的薄型晶片被切断的状态下,仍然可以容易地剥离。

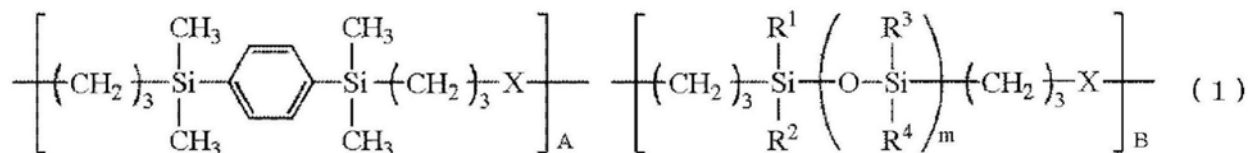


1. 一种晶片加工体,其是在支撑体上形成有暂时粘合材料层,且在暂时粘合材料层上积层有晶片而成,所述晶片在表面具有电路面且应加工背面,所述晶片加工体的特征在于,所述暂时粘合材料层具备复合暂时粘合材料层,所述复合暂时粘合材料层具有以下三层结构:

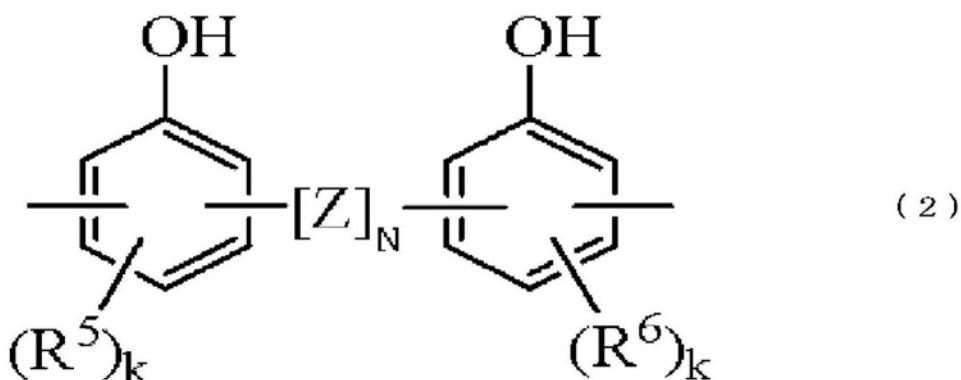
第一暂时粘合层,可剥离地粘合于所述晶片的表面,由热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)构成;第二暂时粘合层,可剥离地积层于该第一暂时粘合层,由热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)构成;以及,第三暂时粘合层,可剥离地积层于该第二暂时粘合层,并可剥离地粘合于所述支撑体,由热固化性硅氧烷聚合物层(C)构成。

2. 如权利要求1所述的晶片加工体,其中,所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)是一种非反应性有机聚硅氧烷层,所述非反应性有机聚硅氧烷层含有99.000~99.999摩尔%的由 $R^{11}R^{12}SiO_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元即D单元、1.000~0.001摩尔%的由 $R^{13}R^{14}R^{15}SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元即M单元、及0.000~0.500摩尔%的由 $R^{16}SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元即T单元,其中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 分别表示未被取代或经取代的1价烃基,且重量平均分子量为200000~1000000,并且分子量740以下的低分子量成分为0.5质量%以下。

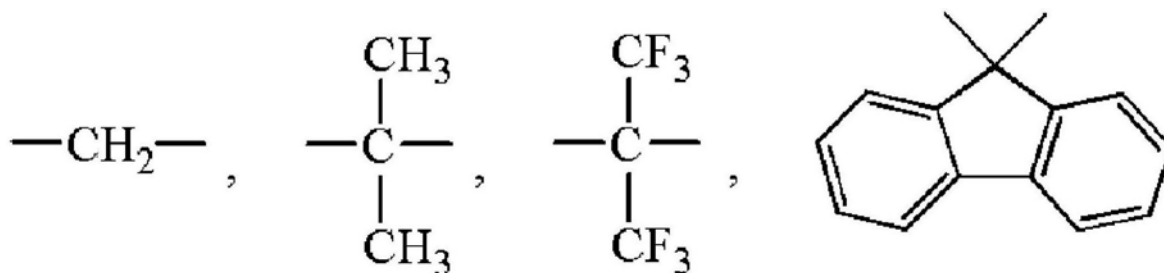
3. 如权利要求1所述的晶片加工体,其中,所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)是一种相对于具有由下述通式(1)表示的重复单元且重量平均分子量为3000~500000的含硅氧烷键聚合物100质量份,含有0.1~50质量份的选自下述任意1种以上交联剂的组合物的固化物层:经福尔马林或福尔马林-乙醇改性而成的氨基缩合物、三聚氰胺树脂、尿素树脂、在1分子中平均具有2个以上羟甲基或烷氧羟甲基的酚化合物、及在1分子中平均具有2个以上环氧基的环氧化合物;



式(1)中, $R^1 \sim R^4$ 表示可相同或不同的碳原子数1~8的1价烃基;此外,m是1~100的整数,B是正数,A是0或正数;X是由下述通式(2)表示的2价有机基团;

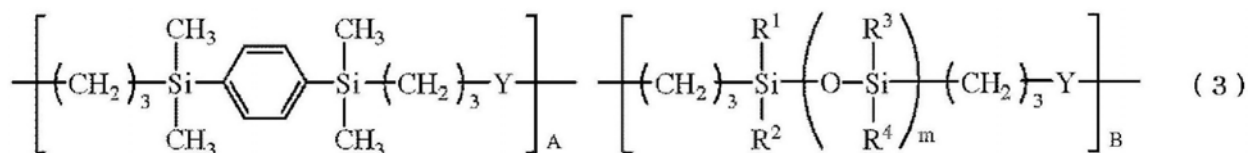


式(2)中,Z是选自下述任一者的2价有机基团,

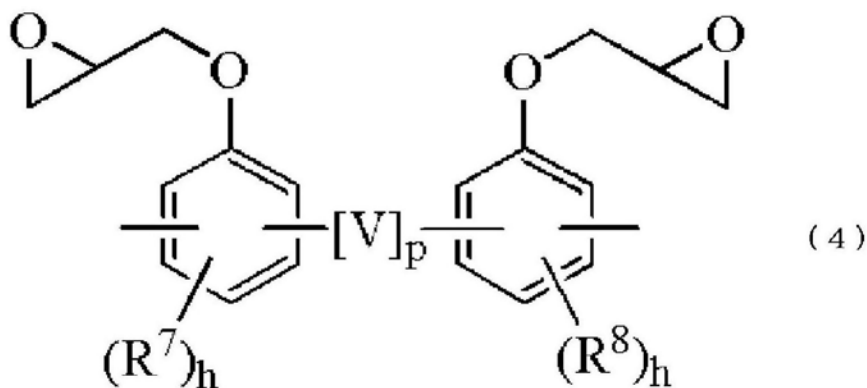


N是0或1;此外, R^5 、 R^6 分别是碳原子数1~4的烷基或烷氧基,可彼此相同或不同;k是0、1、2中的任一者。

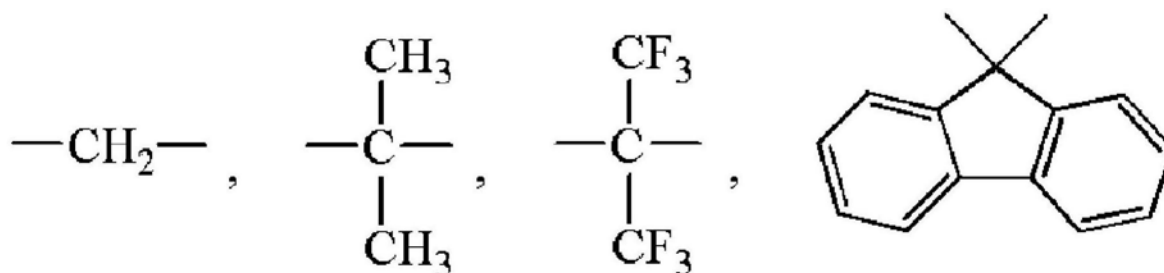
4.如权利要求1所述的晶片加工体,其中,所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)是一种相对于具有由下述通式(3)表示的重复单元且重量平均分子量为3000~500000的含硅氧烷键聚合物100质量份,含有0.1~50质量份的选自下述任意1种以上交联剂的组合物的固化物层:在1分子中平均具有2个以上酚基的酚化合物、及在1分子中平均具有2个以上环氧基的环氧化合物;



式(3)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 表示可相同或不同的碳原子数1~8的1价烃基;此外,m是1~100的整数,B是正数,A是0或正数;进一步地,Y是由下述通式(4)表示的2价有机基团;



式(4)中,V是选自下述任一者的2价有机基团,



p是0或1;此外, R^7 、 R^8 分别是碳原子数1~4的烷基或烷氧基,可彼此相同或不同;h是0、1、2中的任一者。

5.如权利要求1所述的晶片加工体,其中,所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)是一种组合物的固化物层,所述组合物含有:

(C-1)成分:有机聚硅氧烷,在1分子中具有2个以上链烯基;

(C-2)成分:有机氢聚硅氧烷,在1分子中含有2个以上键结于硅原子上的氢原子即Si-H基,其中,相对于所述(C-1)成分中的链烯基,(C-2)成分中的Si-H基的摩尔比是0.3~10的量;以及,

(C-3)成分:铂类催化剂。

6.如权利要求5所述的晶片加工体,其中,所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)进一步含有反应控制剂来作为(C-4)成分,并且,相对于所述(C-1)成分和所述(C-2)成分的合计100质量份,所述(C-4)成分为0.1~10质量份。

7.如权利要求1所述的晶片加工体,其中,积层于所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)上的所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B),从所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)上剥离界面时的热固化后的剥落剥离力,以25mm宽试片的180°剥落剥离力来表示,为2gf以上且50gf以下。

8.如权利要求1所述的晶片加工体,其中,所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A),部分地形成于所述晶片的表面,且可剥离地粘合于所述晶片的表面。

9.一种薄型晶片的制造方法,其特征在于,包括:

步骤(a),隔着由用于权利要求1至8中任一项所述的晶片加工体的所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)、所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)、及所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)构成的复合暂时粘合材料层,将表面具有电路形成面和背面具有电路非形成面的晶片的所述电路形成面接合于支撑体,此时,在形成于所述支撑体上的所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)上形成所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)之后,在真空下将形成有所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)与所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)的支撑体、与形成有所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)的带电路晶片贴合;

步骤(b),使所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)及所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)热固化;

步骤(c),对与所述支撑体接合的所述晶片的电路非形成面进行磨削或研磨;

步骤(d),对所述晶片的电路非形成面实施加工;

步骤(e),从实施了所述加工的晶片上,将所述支撑体与积层于所述支撑体上的所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)一体地剥离;以及,

步骤(f),从进行了所述步骤(e)后的晶片上,剥离所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)。

10.如权利要求9所述的薄型晶片的制造方法,其中,在所述步骤(a)中,在所述带电路晶片上形成所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A),并去除周边部。

11.一种薄型晶片的制造方法,其特征在于,包括:

步骤(a),隔着由用于权利要求1至8中任一项所述的晶片加工体的所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)、所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)、及所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)构成的复合暂时粘合材料层,将表面具有电路形成面和背面具有电路非形成面的晶片的所述电路形成面接合于支撑体,此时,在形成于带电路晶片上的所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)上形成所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)之后,在真空下将形成有所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)与所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)的带电路晶片、与形成有所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)的支撑体贴合;

步骤(b),使所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)及所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)热固化;

步骤(c),对与所述支撑体接合的所述晶片的电路非形成面进行磨削或研磨;

步骤(d),对所述晶片的电路非形成面实施加工;

步骤(e),从实施了所述加工的晶片上,将所述支撑体与积层于所述支撑体上的所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)一体地剥离;以及,

步骤(f),从进行了所述步骤(e)后的晶片上,剥离所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)。

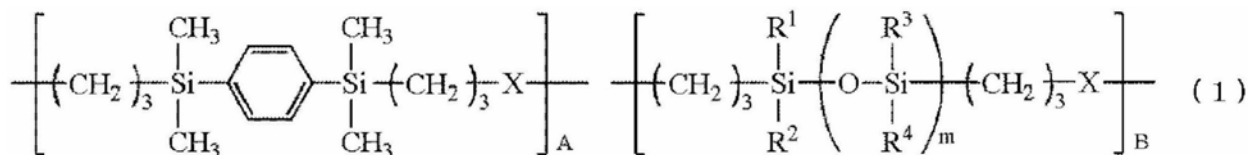
12.如权利要求11所述的薄型晶片的制造方法,其中,在所述步骤(a)中,在所述带电路晶片上形成所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A),并去除周边部。

13.一种晶片加工用暂时粘合材料,其用于将晶片暂时粘合于支撑体,所述晶片在表面具有电路面且应加工背面,所述晶片加工用暂时粘合材料的特征在于,具备复合暂时粘合材料层,所述复合暂时粘合材料层具有以下三层结构:

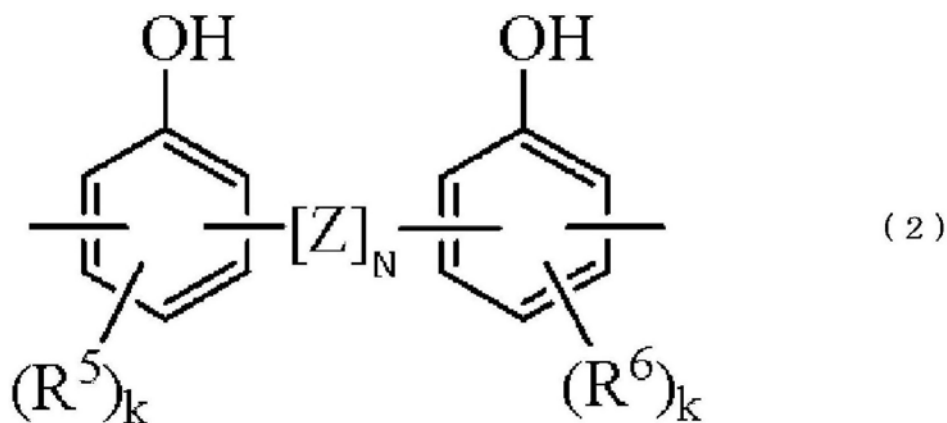
第一暂时粘合层,可剥离地粘合于所述晶片的表面,由热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)构成;第二暂时粘合层,可剥离地积层于该第一暂时粘合层,由热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)构成;以及,第三暂时粘合层,可剥离地积层于该第二暂时粘合层,并可剥离地粘合于所述支撑体,由热固化性硅氧烷聚合物层(C)构成。

14.如权利要求13所述的晶片加工用暂时粘合材料,其中,所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)是一种非反应性有机聚硅氧烷层,所述非反应性有机聚硅氧烷层含有99.000~99.999摩尔%的由 $R^{11}R^{12}SiO_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元即D单元、1.000~0.001摩尔%的由 $R^{13}R^{14}R^{15}SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元即M单元、及0.000~0.500摩尔%的由 $R^{16}SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元即T单元,其中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 分别表示未被取代或经取代的1价烃基,且重量平均分子量为200000~1000000,并且分子量740以下的低分子量成分为0.5质量%以下。

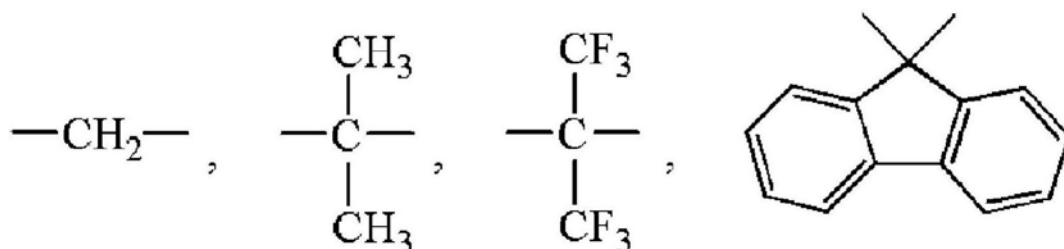
15.如权利要求13所述的晶片加工用暂时粘合材料,其中,所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)是一种相对于具有由下述通式(1)表示的重复单元且重量平均分子量为3000~500000的含硅氧烷键聚合物100质量份,含有0.1~50质量份的选自下述任意1种以上交联剂的组合物的固化物层:经福尔马林或福尔马林-乙醇改性而成的氨基缩合物、三聚氰胺树脂、尿素树脂、在1分子中平均具有2个以上羟甲基或烷氧羟甲基的酚化合物、及在1分子中平均具有2个以上环氧基的环氧化合物;



式(1)中, $R^1 \sim R^4$ 表示可相同或不同的碳原子数1~8的1价烃基;此外,m是1~100的整数,B是正数,A是0或正数;X是由下述通式(2)表示的2价有机基团;

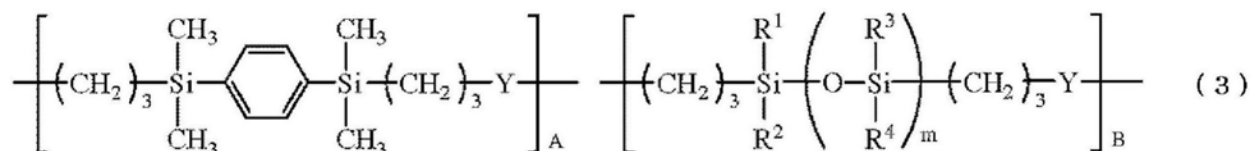


式(2)中,Z是选自下述任一者的2价有机基团,

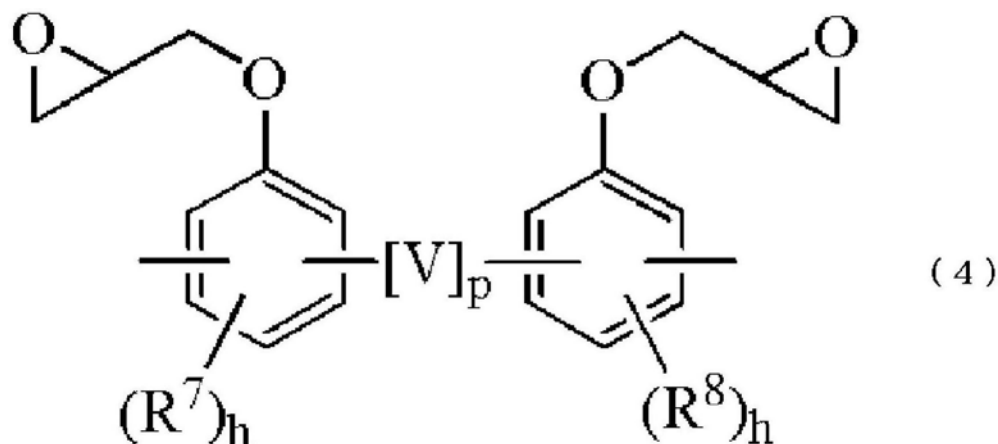


N是0或1;此外, R^5 、 R^6 分别是碳原子数1~4的烷基或烷氧基,可彼此相同或不同;k是0、1、2中的任一者。

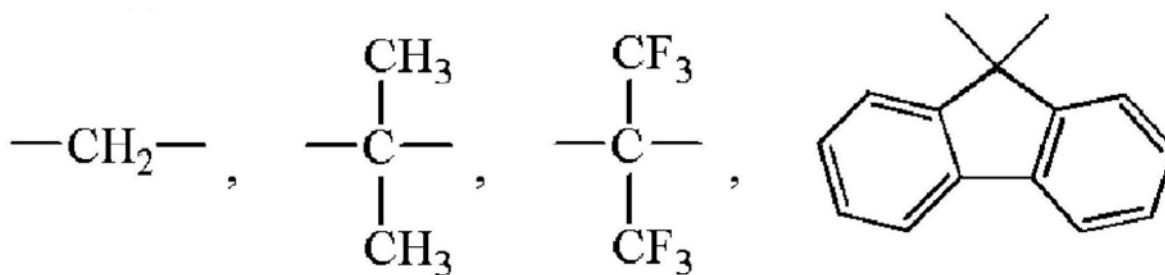
16.如权利要求13所述的晶片加工用暂时粘合材料,其中,所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)是一种相对于具有由下述通式(3)表示的重复单元且重量平均分子量为3000~500000的含硅氧烷键聚合物100质量份,含有0.1~50质量份的选自下述任意1种以上交联剂的组合物的固化物层:在1分子中平均具有2个以上酚基的酚化合物、及在1分子中平均具有2个以上环氧基的环氧化合物;



式(3)中, $R^1 \sim R^4$ 表示可相同或不同的碳原子数1~8的1价烃基;此外,m是1~100的整数,B是正数,A是0或正数;进一步地,Y是由下述通式(4)表示的2价有机基团;



式(4)中,V是选自下述任一者的2价有机基团,



p是0或1;此外, R^7 、 R^8 分别是碳原子数1~4的烷基或烷氧基,可彼此相同或不同;h是0、1、2中的任一者。

17.如权利要求13所述的晶片加工用暂时粘合材料,其中,所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)是一种组合物的固化物层,所述组合物含有:

(C-1)成分:有机聚硅氧烷,在1分子中具有2个以上链烯基;

(C-2)成分:有机氢聚硅氧烷,在1分子中含有2个以上键结于硅原子上的氢原子即Si-H基,其中,相对于所述(C-1)成分中的链烯基,(C-2)成分中的Si-H基的摩尔比是0.3~10的量;以及,

(C-3)成分:铂类催化剂。

18.如权利要求17所述的晶片加工用暂时粘合材料,其中,所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)进一步含有反应控制剂来作为(C-4)成分,并且,相对于所述(C-1)成分和所述(C-2)成分的合计100质量份,所述(C-4)成分为0.1~10质量份。

19.如权利要求13所述的晶片加工用暂时粘合材料,其中,积层于所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)上的所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B),从所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)上剥离界面时的热固化后的剥落剥离力,以25mm宽试片的180°剥落剥离力来表示,为2gf以上且50gf以下。

20.如权利要求13至19中任一项所述的晶片加工用暂时粘合材料,其中,所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A),被去除部分周边部。

晶片加工体、晶片加工用暂时粘合材料、及薄型晶片的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种晶片加工体、晶片加工用暂时粘合材料、及薄型晶片的制造方法，所述晶片加工体可以有效地获得薄型晶片。

背景技术

[0002] 对于进一步实现高密度、大容量化来说，三维半导体安装是必不可少的。三维安装技术是指以下的半导体制造技术：将一个半导体晶片薄型化，再利用硅通孔(through silicon via, TSV)电极将此半导体晶片接线，并积层成多层。为了实现此项技术，需要以下步骤：对于形成有半导体电路的基板，通过非电路形成面(又称为“背面”)上进行磨削来实现薄型化，并在背面形成含有TSV的电极。以往，在硅基板的背面磨削步骤中，在磨削面的相反侧粘贴背面保护胶带，以防止磨削时的晶片破损。然而，此胶带是将有机树脂薄膜用于基材，具有柔软性，但是强度和耐热性等不充分，不适合进行TSV形成步骤和背面上的配线层形成步骤。

[0003] 因此，已提出一种系统，通过将半导体基板隔着粘合层接合于硅、玻璃等支撑体，使它能足以经受得住背面磨削、TSV和背面电极形成等步骤。此时重要的是，将基板接合于支撑体时的粘合层。此粘合层需要能够将基板无缝接合于支撑体，要有足够的耐久性足以经受得住后续步骤，而且最后可以方便地从支撑体上剥离薄型晶片。这样一来，从最后剥离来说，在本说明书中，将此粘合层称为暂时粘合层(或暂时粘合材料层)。

[0004] 作为过去公知的暂时粘合层及其剥离方法，已提出以下技术：向包含吸光性物质的粘合材料上照射高强度的光，并通过将粘合材料层分解来从支撑体上剥离粘合材料层(专利文献1)；以及，将热熔性烃类化合物用于粘合材料，并在加热熔融状态下进行接合、剥离(专利文献2)。前项技术存在以下问题：需要激光器等高价装置，且每一块基板的处理时间会变长等。此外，后项技术由于只通过加热来进行控制，因而较为简便，但由于在超过200℃的高温下，热稳定性不充分，因此应用范围较窄。进一步地，这些暂时粘合层，不适合在高端差基板上形成均匀的膜厚、及对支撑体的完全粘合。

[0005] 还提出了以下技术：将硅酮粘着剂用于暂时粘合层(专利文献3)。此技术是使用加成固化型硅酮粘着剂，将基板接合于支撑体，剥离时浸渍于能够将硅酮树脂溶解或分解的药剂，将基板从支撑体上分离。因此，剥离需要很长的时间，难以应用于实际的制造工序。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本特开2004-64040号公报；

[0009] 专利文献2：日本特开2006-328104号公报；

[0010] 专利文献3：美国专利第7541264号公报。

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 本发明是鉴于上述问题点而完成的,其目的在于,提供一种晶片加工体、晶片加工用暂时粘合材料及使用它们的薄型晶片的制造方法,所述晶片加工体的暂时粘合较为容易,且能够在高段差基板上形成均匀的膜厚,对于TSV形成、晶片背面配线步骤的步骤适应性较高,而且化学气相沉淀(chemical vapor deposition,CVD)的晶片热工序耐受性优异,即便剥离前的薄型晶片为被切断的状态依然能够容易地剥离,能够提高薄型晶片的生产率。

[0013] 解决课题的手段

[0014] 为了解决上述课题,本发明提供一种晶片加工体,其是在支撑体上形成有暂时粘合材料层,且在暂时粘合材料层上积层有晶片而成,所述晶片在表面具有电路面且应加工背面,所述晶片加工体的特征在于,所述暂时粘合材料层具备复合暂时粘合材料层,所述复合暂时粘合材料层具有以下三层结构:

[0015] 第一暂时粘合层,可剥离地粘合于所述晶片的表面,由热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)构成;第二暂时粘合层,可剥离地积层于该第一暂时粘合层,由热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)构成;以及,第三暂时粘合层,可剥离地积层于该第二暂时粘合层,并可剥离地粘合于所述支撑体,由热固化性硅氧烷聚合物层(C)构成。

[0016] 如果是这种晶片加工体,能够在高段差基板上形成均匀的膜厚,对于TSV形成、晶片背面配线步骤的步骤适应性较高,进一步地,CVD的热工序耐受性也良好,即便剥离前的薄型晶片为被切断的状态依然能够容易地剥离,能够提高薄型晶片的生产率。

[0017] 此时优选为,热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A),部分地形成于所述晶片的表面,且可剥离地粘合于所述晶片的表面。

[0018] 如果是具有这种聚合物层(A)的晶片加工体,热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)与带电路晶片,会部分地直接积层,能够降低在带电路晶片的加工中发生剥离的风险。

[0019] 此外,本发明提供一种晶片加工用暂时粘合材料,用于将晶片暂时粘合于支撑体,所述晶片在表面具有电路面且应加工背面,所述晶片加工用暂时粘合材料的特征在于,具备复合暂时粘合材料层,所述复合暂时粘合材料层具有以下三层结构:

[0020] 第一暂时粘合层,可剥离地粘合于所述晶片的表面,由热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)构成;第二暂时粘合层,可剥离地积层于该第一暂时粘合层,由热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)构成;以及,第三暂时粘合层,可剥离地积层于该第二暂时粘合层,并可剥离地粘合于所述支撑体,由热固化性硅氧烷聚合物层(C)构成。

[0021] 如果是这种晶片加工用暂时粘合材料,晶片与支撑体的暂时粘合较为容易,并且,能够在高段差基板上形成均匀的膜厚,对于TSV形成、晶片背面配线步骤的步骤适应性较高,进一步地,CVD的热工序耐受性也良好,即便剥离前的薄型晶片为被切断的状态依然能够容易地剥离,能够提高薄型晶片的生产率。

[0022] 此时优选为,所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A),被去除部分周边部。

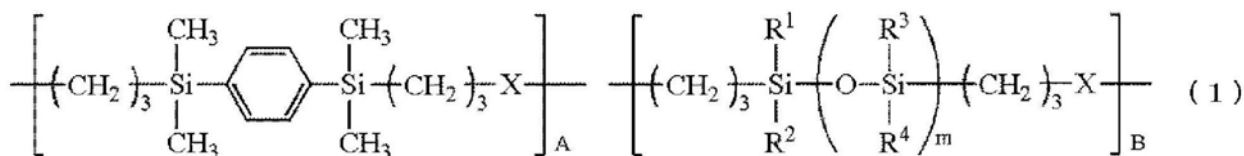
[0023] 如果是具有这种聚合物层(A)的晶片加工用暂时粘合材料,通过作为晶片加工体的暂时粘合材料层使用,热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)与带电路晶片的周边部会直接积层,能够降低在带电路晶片的加工中发生剥离的风险。

[0024] 此外,此时优选为,所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)是一种非反应性有机聚硅氧烷层,所述非反应性有机聚硅氧烷层含有99.000~99.999摩尔%的由 $R^{11}R^{12}SiO_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元即D单元、1.000~0.001摩尔%的由 $R^{13}R^{14}R^{15}SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元即M单元、及0.000~0.500摩尔%的由 $R^{16}SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元即T单元,其中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 分别表示未被取代或经取代的1价烃基,且重量平均分子量为200000~1000000,并且分子量740以下的低分子量成分为0.5质量%以下。

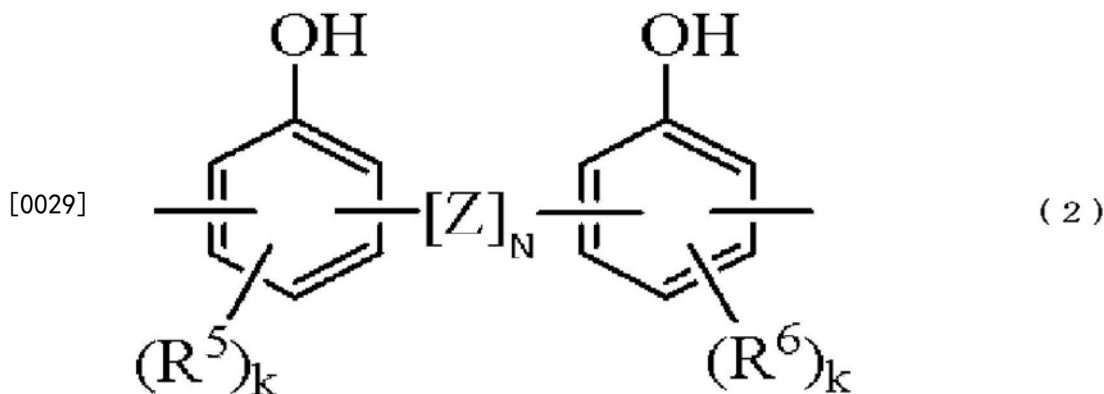
[0025] 如果是这种热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A),由于粘合性及耐热性优异,因而优选。

[0026] 进一步地,此时优选为,所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)是一种相对于具有由下述通式(1)表示的重复单元且重量平均分子量为3000~500000的含硅氧烷键聚合物100质量份,含有0.1~50质量份的选自下述任意1种以上交联剂的组合物的固化物层:经福尔马林或福尔马林-乙醇改性而成的氨基缩合物、三聚氰胺树脂、尿素树脂、在1分子中平均具有2个以上羟甲基或烷氧羟甲基的酚化合物、及在1分子中平均具有2个以上环氧基的环氧化合物;

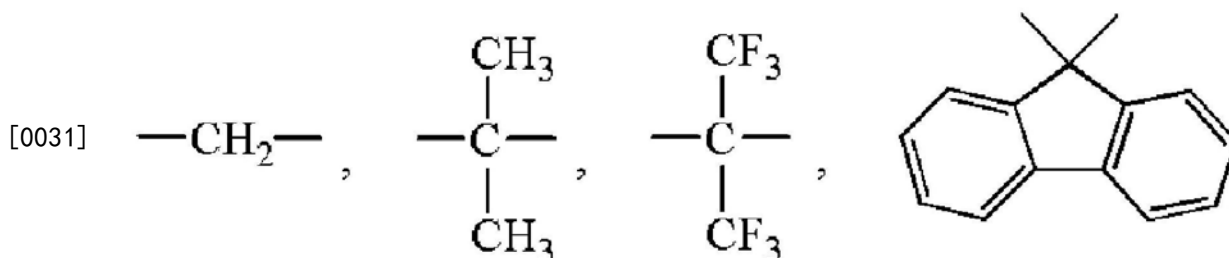
[0027]



[0028] 式(1)中, $R^1 \sim R^4$ 表示可相同或不同的碳原子数1~8的1价烃基;此外,m是1~100的整数,B是正数,A是0或正数;X是由下述通式(2)表示的2价有机基团;



[0030] 式(2)中,Z是选自下述任一者的2价有机基团,

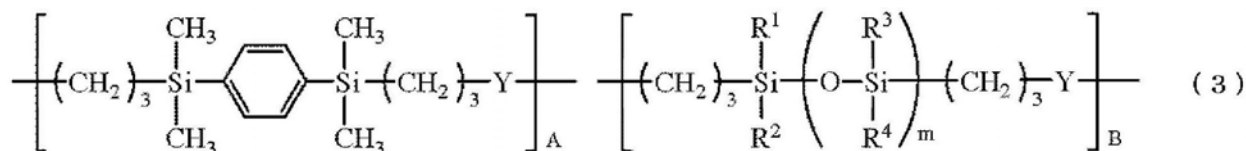


[0032] N是0或1;此外, R^5 、 R^6 分别是碳原子数1~4的烷基或烷氧基,可彼此相同或不同;k是0、1、2中的任一者。

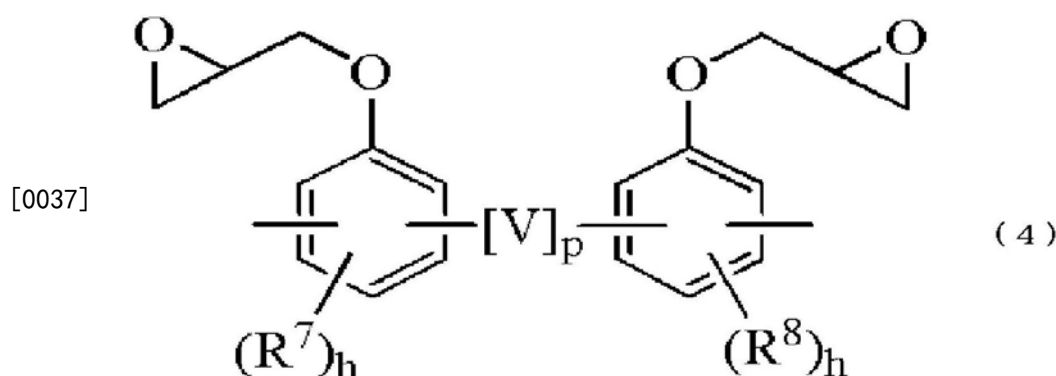
[0033] 如果是这种热固化性硅氧烷改性聚合物层(B),由于耐热性更为优异,因而优选。

[0034] 进一步地,此时优选为,所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)是一种相对于具有由下述通式(3)表示的重复单元且重量平均分子量为3000~500000的含硅氧烷键聚合物100质量份,含有0.1~50质量份的选自下述任意1种以上交联剂的组合物的固化物层:在1分子中平均具有2个以上酚基的酚化合物、及在1分子中平均具有2个以上环氧基的环氧化合物;

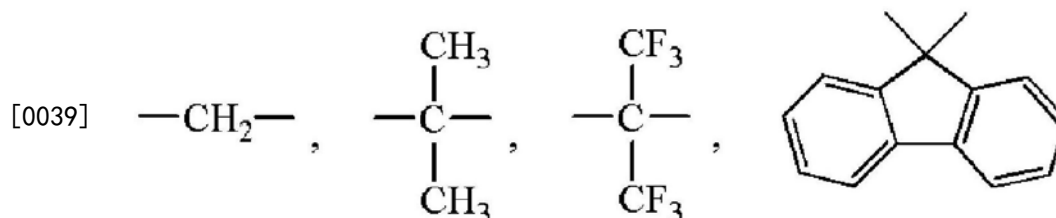
[0035]



[0036] 式(3)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 表示可相同或不同的碳原子数1~8的1价烃基;此外, m 是1~100的整数, B 是正数, A 是0或正数;进一步地, Y 是由下述通式(4)表示的2价有机基团;



[0038] 式(4)中, V 是选自下述任一者的2价有机基团,



[0040] p 是0或1;此外, R^7 、 R^8 分别是碳原子数1~4的烷基或烷氧基,可彼此相同或不同; h 是0、1、2中的任一者。

[0041] 如果是这种热固化性硅氧烷改性聚合物层(B),由于耐热性更为优异,因而优选。

[0042] 进一步地,此时优选为,所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)是一种组合物的固化物层,所述组合物含有:

[0043] (C-1)有机聚硅氧烷,在1分子中具有2个以上链烯基;

[0044] (C-2)有机氢聚硅氧烷,在1分子中含有2个以上键结于硅原子上的氢原子即Si-H基,其中,相对于所述(C-1)成分中的链烯基,(C-2)成分中的Si-H基的摩尔比是0.3~10的量;以及,

[0045] (C-3)铂类催化剂。

[0046] 如果是这种热固化性硅氧烷聚合物层(C),由于CVD耐受性更为优异,因而优选。

[0047] 进一步地,此时优选为,所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)进一步含有反应控制剂来作为(C-4)成分,并且,相对于所述(C-1)和所述(C-2)成分的合计100质量份,所述(C-4)成分为0.1~10质量份。

[0048] 如果是这种热固化性硅氧烷聚合物层 (C), 在加热固化前, 能够使处理液 (组合物) 不会发生增粘和凝胶化等。

[0049] 进一步地, 此时优选为, 积层于所述热固化性硅氧烷聚合物层 (C) 上的所述热固化性硅氧烷改性聚合物层 (B), 从所述聚合物层 (C) 上剥离界面时的热固化后的剥落剥离力, 以 25mm 宽试片的 180° 剥落剥离力来表示, 为 2gf 以上且 50gf 以下。

[0050] 如果是具有这种剥落剥离力的热固化性硅氧烷改性聚合物层 (B), 由于晶片磨削时不用担心晶片会产生偏移, 剥离较容易, 因而优选。

[0051] 进一步地, 在本发明中, 提供一种薄型晶片的制造方法, 其特征在于, 包括:

[0052] 步骤 (a), 隔着由用于上述本发明的晶片加工体的所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层 (A)、所述热固化性硅氧烷改性聚合物层 (B)、及所述热固化性硅氧烷聚合物层 (C) 构成的复合暂时粘合材料层, 将表面具有电路形成面和背面具有电路非形成面的晶片的所述电路形成面接合于支撑体, 此时, 在形成于所述支撑体上的所述热固化性硅氧烷聚合物层 (C) 上形成所述热固化性硅氧烷改性聚合物层 (B) 之后, 在真空下将形成有该聚合物层 (C) 与 (B) 的支撑体、与形成有所述聚合物层 (A) 的带电路晶片贴合;

[0053] 步骤 (b), 使所述聚合物层 (B) 及 (C) 热固化;

[0054] 步骤 (c), 对与所述支撑体接合的所述晶片的电路非形成面进行磨削或研磨;

[0055] 步骤 (d), 对所述晶片的电路非形成面实施加工;

[0056] 步骤 (e), 从实施了所述加工的晶片上, 将所述支撑体与积层于所述支撑体上的所述热固化性硅氧烷聚合物层 (C) 一体地剥离; 以及,

[0057] 步骤 (f), 从进行了所述步骤 (e) 后的晶片上, 剥离所述热固化性硅氧烷改性聚合物层 (B)。

[0058] 如果是这种薄型晶片的制造方法, 通过将本发明中的具有 3 层体系的暂时粘合材料层用于晶片与支撑体的接合, 能够容易地制造使用此暂时粘合材料层并具有通孔电极结构和凸块连接结构的薄型晶片。此外, 根据这种剥离步骤, 能够容易地从实施加工后的晶片上剥离支撑体, 即便在剥离已实施了加工的晶片之前因切割而切断, 仍然可以容易地剥离。进一步地, 通过在真空下将形成有聚合物层 (C) 与 (B) 的支撑体、与形成有聚合物层 (A) 的带电路晶片贴合, 可以通过例如旋涂法来形成聚合物层 (B), 并实施贴合, 而无需考虑带电路晶片的表面状态。

[0059] 进一步地, 在本发明中, 提供一种薄型晶片的制造方法, 其特征在于, 包括:

[0060] 步骤 (a), 隔着由用于上述本发明的晶片加工体的所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层 (A)、所述热固化性硅氧烷改性聚合物层 (B)、及所述热固化性硅氧烷聚合物层 (C) 构成的复合暂时粘合材料层, 将表面具有电路形成面和背面具有电路非形成面的晶片的所述电路形成面接合于支撑体, 此时, 在形成于所述带电路晶片上的所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层 (A) 上形成所述热固化性硅氧烷改性聚合物层 (B) 之后, 在真空下将形成有该聚合物层 (A) 与 (B) 的带电路晶片、与形成有所述热固化性硅氧烷聚合物层 (C) 的支撑体贴合;

[0061] 步骤 (b), 使所述聚合物层 (B) 及 (C) 热固化;

[0062] 步骤 (c), 对与所述支撑体接合的所述晶片的电路非形成面进行磨削或研磨;

[0063] 步骤 (d), 对所述晶片的电路非形成面实施加工;

[0064] 步骤 (e), 从实施了所述加工的晶片上, 将所述支撑体与积层于所述支撑体上的所

述热固化性硅氧烷聚合物层(C)一体地剥离;以及,

[0065] 步骤(f),从进行了所述步骤(e)后的晶片上,剥离所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)。

[0066] 如果是这种薄型晶片的制造方法,通过将本发明中的具有3层体系的暂时粘合材料层用于晶片与支撑体的接合,能够容易地制造使用此暂时粘合材料层并具有通孔电极结构和凸块连接结构的薄型晶片。此外,根据这种剥离步骤,能够容易地从实施加工后的晶片上剥离支撑体,即便在剥离已实施了加工的晶片之前因切割而切断,仍然可以容易地剥离。进一步地,通过在真空下将形成有聚合物层(A)与(B)的带电路晶片、与形成有热固化性硅氧烷聚合物层(C)的支撑体贴合,并利用旋涂法等来形成聚合物层(B)时,由于能够以支撑体侧面无聚合物层(B)残渣的状态进行处理,因此,在后续步骤中没有残渣剥落的担忧。

[0067] 此外,此时优选为,在所述步骤(a)中,在所述带电路晶片上形成所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A),并去除周边部。

[0068] 如果是这种薄型晶片的制造方法,热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)与带电路晶片,其周边部直接积层,能够降低在带电路晶片的加工中发生剥离的风险。

[0069] 发明的效果

[0070] 本发明中的暂时粘合材料层,具有3层结构,尤其是通过使用热固化性硅氧烷改性树脂(聚合物层(B))来作为基板接合用支撑层,由于不仅不会产生树脂的热解,更不会产生高温时的树脂的流动,耐热性较高,因此,可以应用于广泛的半导体成膜工序,即便是对于具有段差的晶片,都可以形成膜厚均匀性较高的粘合材料层,由于此膜厚均匀性,可以容易获得50 μ m以下的均匀的薄型晶片。进一步地,由于在制作薄型晶片后,即便此晶片在剥离前因切割等而被切断,仍然可以在室温下轻松地从支撑体上剥离,因此,能够容易地制造一种易分开的薄型晶片。

附图说明

[0071] 图1是表示本发明的晶片加工体的一个实例的剖面图。

具体实施方式

[0072] 以下,更详细地说明本发明。

[0073] 如上所述,需要一种晶片加工体及晶片加工用暂时粘合材料,所述晶片加工体所述晶片加工体的暂时粘合较为容易,且能够在高段差基板上形成均匀的膜厚,对于TSV形成、晶片背面配线步骤的步骤适应性较高,而且CVD的晶片热工序耐受性优异,即便剥离前的薄型晶片为被切断的状态依然能够容易地剥离,能够提高薄型晶片的生产率。

[0074] 本发明人为了解决上述问题而努力研究,结果发现:在晶片与支撑体的接合中,通过使用具有(A)、(B)、(C)这3层体系的暂时粘合材料层,作为从晶片侧按照(A)、(B)、(C)的顺序形成的结构,可以简单地制造出一种具有通孔电极结构和凸块连接结构的薄型晶片,其中,

[0075] 所述3层体系是由(A)的热塑性有机聚硅氧烷聚合物层构成的热塑性暂时粘合层、

[0076] 由(B)的热固化性硅氧烷改性聚合物层构成的热固化性暂时粘合层、

[0077] 及由(C)的热固化性硅氧烷聚合物层构成的热固化性暂时粘合层。

[0078] 图1是表示本发明的晶片加工体的一个实例的剖面图。如图1所示,本发明的晶片加工体具备:晶片1,其表面具有电路面且应加工背面;支撑体3,其在加工晶片1时支撑晶片1;以及,暂时粘合材料层2,其介于这些晶片1与支撑体3之间;并且,此暂时粘合材料层2由热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)(第一暂时粘合层)、热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)(第二暂时粘合层)、及热固化性硅氧烷聚合物层(C)(第三暂时粘合层)的3层结构构成,第一暂时粘合层可剥离地粘合于晶片1的表面,第三暂时粘合层粘合于支撑体3。

[0079] 此外,本发明的晶片加工用暂时粘合材料由上述(A)、(B)及(C)的积层体构成,各层分别可剥离地积层。

[0080] 以下,进一步地详细说明本发明,但本发明并非限定于以下说明。

[0081] [暂时粘合材料层]

[0082] <第一暂时粘合层(A)/热塑性有机聚硅氧烷聚合物层>

[0083] 第一暂时粘合层由热塑性的有机聚硅氧烷聚合物构成。作为热塑性的有机聚硅氧烷聚合物,例如,可以列举一种非反应性有机聚硅氧烷,所述非反应性有机聚硅氧烷层含有99.000~99.999摩尔%、优选为99.500~99.999摩尔%的由 $R^{11}R^{12}SiO_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元(D单元)、1.000~0.001摩尔%、优选为0.500~0.001摩尔%的由 $R^{13}R^{14}R^{15}SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元(M单元)、及0.000~0.500摩尔%、优选为0.000~0.100摩尔%的由 $R^{16}SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元(T单元),且重量平均分子量为200000~1000000,并且分子量740以下的低分子量成分为0.5质量%以下。

[0084] 上述中,有机取代基 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及 R^{16} 是未被取代或经取代的1价烷基,优选为未被取代或经取代的碳原子数1~10的1价烷基,具体来说,可以列举以下烷基及以下烷基中的部分或全部氢原子被卤原子取代的基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正庚基、叔庚基、正戊基、环戊基及正己基等烷基;环己基等环烷基;以及,苯基、甲苯基等芳基等;其中,优选为甲基及苯基。

[0085] 对该有机聚硅氧烷的分子量,利用凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography, GPC),遵照通过聚苯乙烯标准物质制成的检量线而获得的重量平均分子量(本说明书中,“重量平均分子量”就是这个意思)的值为,重量平均分子量是200000以上,更优选为350000以上,且在1000000以下更优选为800000以下,进一步地,分子量740以下的低分子量成分含有量为0.5质量%以下,更优选为0.1质量%以下。

[0086] 该有机聚硅氧烷中,如果重量平均分子量为200000以上,由于可以充分经受得住用于将晶片薄型化的磨削步骤,因而优选。另一方面,当重量平均分子量为1000000以下时,由于可以用步骤结束后的清洗步骤进行清洗,因而优选。另一方面,如果分子量为740以下的低分子量成分为0.5质量%以下,由于相对于通孔电极形成中的热处理和形成于晶片背面的凸块电极的热处理,可以获得充分的耐热性,因而优选。

[0087] 进一步优选为,D单元构成树脂中的99.000~99.999摩尔%,如果在99.000摩尔%以上,由于可以经受得住用于使晶片薄型化的磨削步骤,因而优选;而如果在99.999摩尔%以下,容易进行步骤结束后的与暂时粘合层(B)的剥离。

[0088] M单元是为了对以D单元为主要成分的树脂的末端的活性基进行封端而添加,并用于调整其分子量。

[0089] 此热塑性有机聚硅氧烷聚合物层,可以作为预制薄膜,并使用辊式层压机等将该

薄膜贴合于晶片来使用,也可以利用旋涂、滚压涂布机等方法将其溶液形成于晶片上来使用。当利用旋涂等方法在晶片上形成此(A)层时,优选为将树脂以溶液的形式进行涂布,但此时,适合使用戊烷、己烷、环己烷、十二烷、异十二烷及柠檬烯(limonene)等烃类溶剂。此外优选为,此(A)层的膜厚在0.1~10 μm 、优选为在0.5~5.0 μm 之间形成并使用。如果在0.1 μm 以上,可以涂布在整个晶片上,不会产生无法完全涂布的部分。此外,可以覆盖器件晶片的段差。如果在10 μm 以下,由于能够充分经受得住形成薄型晶片时的磨削步骤,因而优选。

[0090] 此外优选为,作为晶片加工体的第一暂时粘合层使用时,热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)部分地形成于晶片的表面(部分周边部被去除),并可剥离地粘合。

[0091] 如果是具有这种聚合物层(A)的晶片加工体,热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)与带电路晶片,会部分地直接积层,能够降低在带电路晶片的加工中发生剥离的风险。

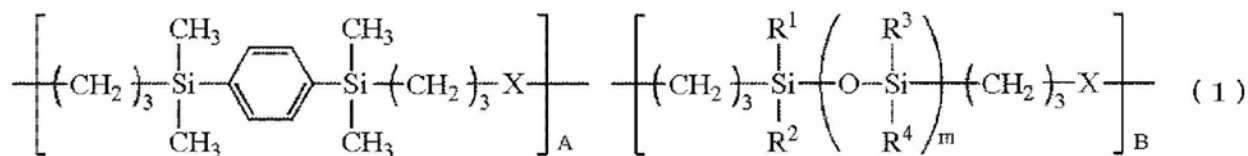
[0092] <第二暂时粘合层(B)/热固化性硅氧烷改性聚合物层>

[0093] 对本发明的晶片加工体及晶片加工用暂时粘合材料的构成要素也就是热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)没有特别限制,只要是热固化性硅氧烷改性聚合物层即可,但优选为将由下述通式(1)或(3)表示的热固化性硅氧烷改性聚合物作为主要成分的热固化性组合物的固化物的层。

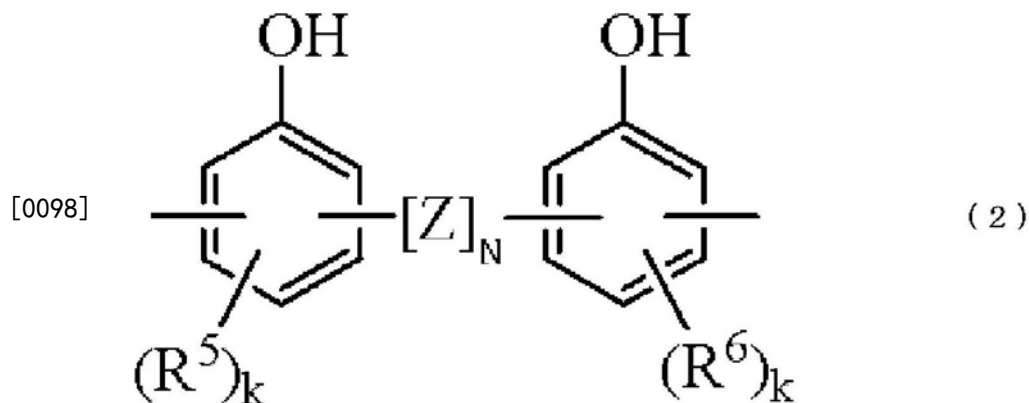
[0094] 通式(1)的聚合物(酚性硅氧烷聚合物):

[0095] 具有由下述通式(1)表示的重复单元且重量平均分子量为3000~500000、优选为10000~100000的含硅氧烷键聚合物(含有酚基有机含硅氧烷键高分子化合物);

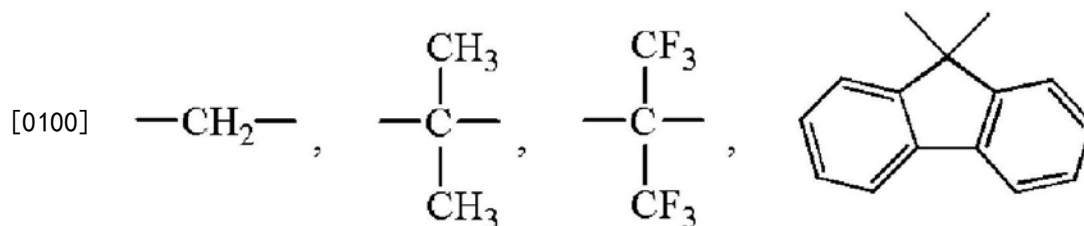
[0096]



[0097] 式(1)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 表示可相同或不同的碳原子数1~8的1价烃基;此外,m是1~100的整数,B是正数,A是0或正数;X是由下述通式(2)表示的2价有机基团;



[0099] 式(2)中,Z是选自下述任一者的2价有机基团,



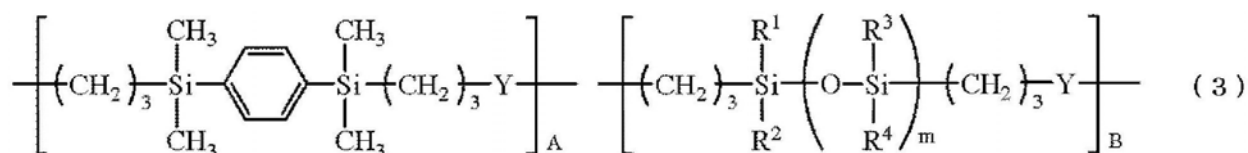
[0101] N是0或1;此外, R^5 、 R^6 分别是碳原子数1~4的烷基或烷氧基,可彼此相同或不同;k是0、1、2中的任一者。

[0102] 此时,作为 $R^1 \sim R^4$ 的具体例,可以列举甲基、乙基等烷基、苯基等,m优选为3~60,更优选为8~40的整数。此外,B/A是0~20,尤其是0.5~5。

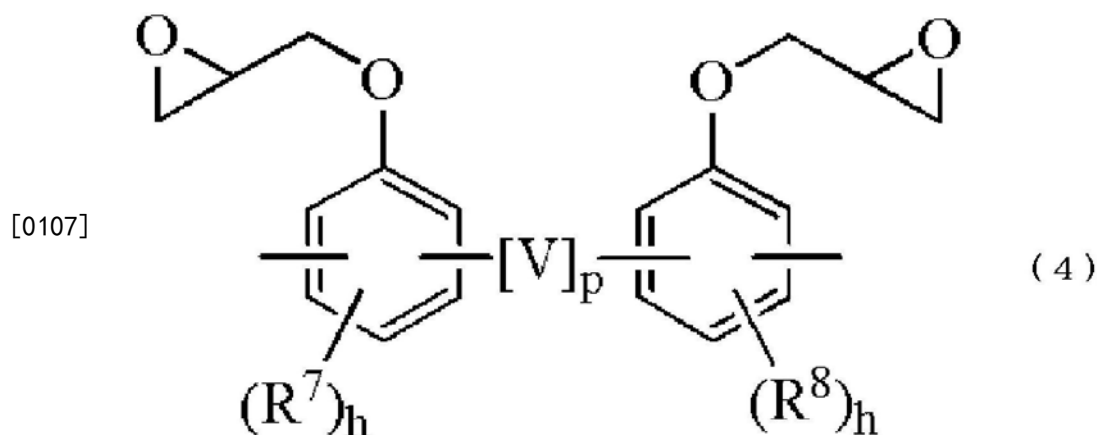
[0103] 通式(3)的聚合物(环氧改性硅氧烷聚合物):

[0104] 具有由下述通式(3)表示的重复单元且重量平均分子量为3000~500000的含硅氧烷键聚合物(含环氧基硅酮高分子化合物);

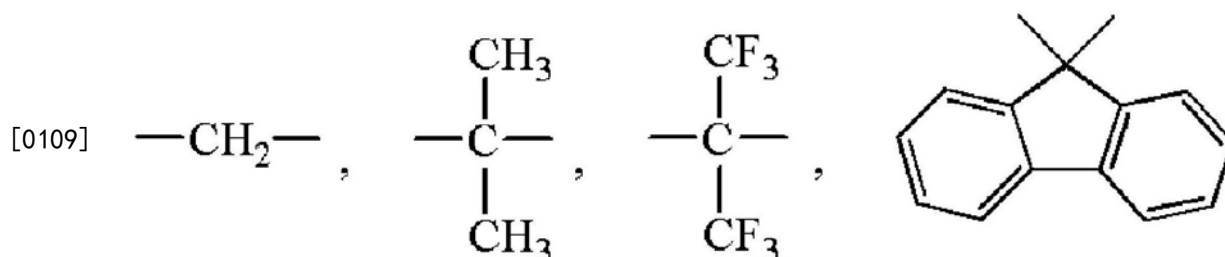
[0105]



[0106] 式(3)中, $R^1 \sim R^4$ 表示可相同或不同的碳原子数1~8的1价烃基;此外,m是1~100的整数,B是正数,A是0或正数;进一步地,Y是由下述通式(4)表示的2价有机基团;



[0108] 式(4)中,V是选自下述任一者的2价有机基团,



[0110] p是0或1;此外, R^7 、 R^8 分别是碳原子数1~4的烷基或烷氧基,可彼此相同或不同;h是0、1、2中的任一者。

[0111] 此时, $R^1 \sim R^4$ 、m的具体例与上述通式(1)相同。

[0112] 将上述通式(1)或(3)的热固化性硅氧烷改性聚合物作为主要成分的热固化性组合物,为了进行其热固化,在通式(1)的酚性硅氧烷聚合物的情况下,含有选自下述任意1种以上交联剂:经福尔马林或福尔马林-乙醇改性而成的氨基缩合物、三聚氰胺树脂、尿素树脂、在1分子中平均具有2个以上羟甲基或烷氧羟甲基的酚化合物、及在1分子中平均具有2个以上环氧基的环氧化合物。

[0113] 这里,作为经福尔马林或福尔马林-乙醇改性而成的氨基缩合物、三聚氰胺树脂、

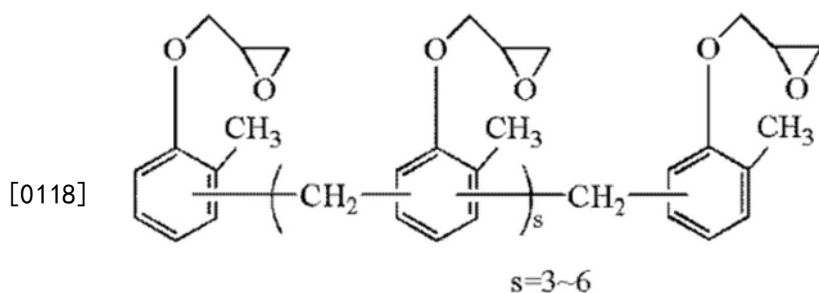
尿素树脂,可以列举以下组合物。例如,将经福尔马林或福尔马林-乙醇改性而成的三聚氰胺树脂(缩合物)、改性三聚氰胺单体(例如三甲氧基甲基单羟甲基三聚氰胺)、或它们的多聚物(例如二聚物,三聚物等低聚体)按照公知的方法,与甲醛进行加成缩聚,直至成为所需分子量。而且,可以混合使用它们中的1种或2种以上。

[0114] 此外,经福尔马林或福尔马林-乙醇改性而成的尿素树脂(缩合物)的制备,例如可按照公知的方法,利用福尔马林将所需分子量的尿素缩合物进行羟甲基化来改性,或利用乙醇进一步进行烷氧化来改性。作为经福尔马林或福尔马林-乙醇改性而成的尿素树脂的具体例,可以列举例如:甲氧基甲基化尿素缩合物、乙氧基甲基化尿素缩合物、及丙氧基甲基化尿素缩合物等。而且,可以混合使用它们中的1种或2种以上。

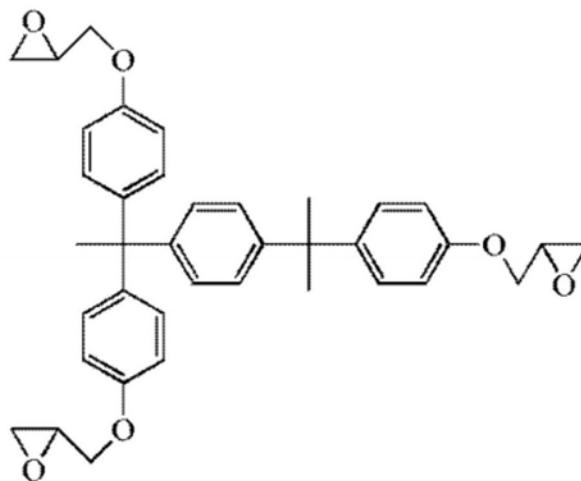
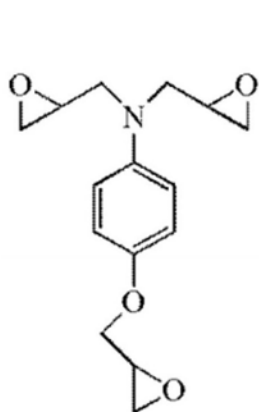
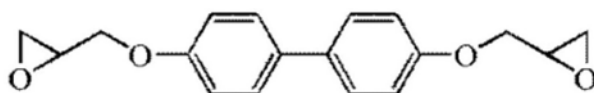
[0115] 此外,作为在1分子中平均具有2个以上羟甲基或烷氧羟甲基的酚化合物,可以列举例如(2-羟基-5-甲基)-1,3-苯二甲醇、2,2',6,6'-四甲氧基甲基双酚A等。而且,可以混合使用这些酚化合物的1种或2种以上。

[0116] 另一方面,在通式(3)的环氧改性硅氧烷聚合物的情况下,作为交联剂,含有下述中的任1种以上:在1分子中平均具有2个以上环氧基的环氧化合物、或在1分子中平均具有2个以上酚基的酚化合物。

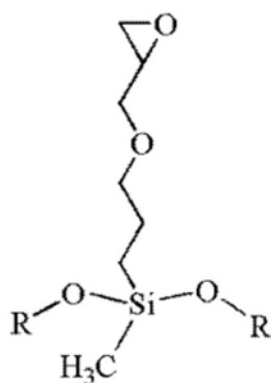
[0117] 这里,作为用于通式(1)及(3)的具有多官能环氧基的环氧化合物,并无特别限制,尤其是双官能、三官能、及四官能以上的多官能环氧树脂,可以含有例如日本化药股份有限公司(Kayaku Co., Ltd.)制造的EOCN-1020、EOCN-102S、XD-1000、NC-2000-L、EPPN-201、GAN、NC6000和下述式的交联剂。



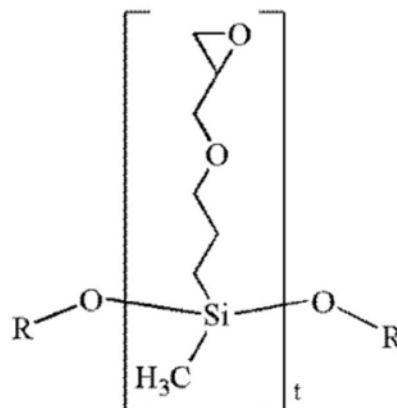
EOCN-1020



[0119]



R = 甲基或乙基



R = 甲基或乙基

t=1 20%

t=2 75%

t≥3 5%

[0120] 在上述通式(3)的环氧改性硅氧烷聚合物的情况下,作为热固化性硅氧烷改性聚合物的交联剂,可以列举:间类甲酚酚醛清漆树脂、对类甲酚酚醛清漆树脂,例如旭有机材工业(ASAHI YUKIZAI CORPORATION)制造的EP-6030G;三官能酚类化合物,例如本州化学(Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.)制造的Tris-P-PA;以及,四官能性酚类化合物,例如旭有机材工业制造的TEP-TPA等。

[0121] 相对于所述热固化性硅氧烷改性聚合物100质量份,交联剂的调配量为0.1~50质量份,优选为0.1~30质量份,进一步优选为1~20质量份,还可以混合调配2种或3种以上。

[0122] 此外,相对于热固化性硅氧烷改性聚合物100质量份,还可以含有10质量份以下的酸酐等固化催化剂。

[0123] 此外,将此组合物(热固化性硅氧烷改性聚合物)溶解于溶液,并利用涂布,具体来说为旋涂、滚压涂布及模具涂布等方法,尤其是利用旋涂法形成在(A)层或(C)层上。此时,可以列举例如:环己酮、环戊酮、甲基-2-正戊基甲酮等甲酮类;3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇类;丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙二醇单乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等的醚类;以及,丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸叔丁酯、丙酸叔丁酯、丙二醇单叔丁醚乙酸酯及 γ -丁内酯等酯类等;可单独使用其中1种,或并用2种以上。

[0124] 而且,为了进一步提高耐热性,还可以相对于热固化性硅氧烷改性聚合物100质量份,添加公知的抗氧化剂、氧化硅等填料50质量份以下。进一步地,为了提高涂布均匀性,还可以添加界面活性剂。

[0125] 作为可以添加至聚合物层(B)中的抗氧化剂的具体例,可以列举四[亚甲基-(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化桂皮酸)]甲烷(Tetrakis[methylene(3,5-di-t-butyl-4-hydrocinnamate)]methan)(商品名:Adekastab A0-60)等受阻酚类化合物。

[0126] 根据晶片侧的段差,由上述的热固化性硅氧烷改性聚合物构成的热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)在固化时,膜厚优选为15~150 μm ,进一步优选为20~120 μm 来成膜。如果膜厚是15 μm 以上,可以充分经受得住晶片薄型化的磨削步骤;而如果是150 μm 以下,由于在TSV形成步骤等热处理步骤中,不用担心树脂发生变形,可以经受得住实际使用,因而优选。

[0127] <第三暂时粘合层(C)/热固化性硅氧烷聚合物层(热固化性硅酮聚合物层)>

[0128] 本发明的晶片加工体及晶片加工用暂时粘合材料的构成要素也就是热固化性硅氧烷聚合物层(C),如果是由热固化性的硅氧烷聚合物构成就没有特别限制。优选为例如,含有下述(C-1)~(C-3)成分,并根据需要含有(C-4)成分的组合物固化物层:

[0129] (C-1)有机聚硅氧烷,在1分子中具有2个以上链烯基;

[0130] (C-2)有机氢聚硅氧烷,在1分子中含有2个以上键结于硅原子上的氢原子(Si-H基),其中,相对于(C-1)成分中的链烯基,(C-2)成分中的Si-H基的摩尔比是0.3~10的量;以及,

[0131] (C-3)铂类催化剂。

[0132] 此时优选为,热固化性硅氧烷聚合物层(C)进一步含有反应控制剂来作为(C-4)成分,并且,相对于(C-1)及(C-2)成分的合计100质量份,所述(C-4)成分为0.1~10质量份。

[0133] 以下,对各成分进行说明。

[0134] [(C-1)成分]

[0135] (C-1)成分是在1分子中具有2个以上链烯基的有机聚硅氧烷。(C-1)成分优选为,在1分子中含有2个以上的链烯基的直链状或支链状的二有机聚硅氧烷。尤其是优选为,在1分子中含有0.6mol%(链烯基摩尔数/Si摩尔数)~9mol%的链烯基的二有机聚硅氧烷。

[0136] 作为这种二有机聚硅氧烷,具体来说可以列举由下述式(5)和/或(6)表示的二有机聚硅氧烷。

[0137] $\text{R}^9_{(3-a)}\text{X}_a\text{SiO}-(\text{R}^9\text{XSiO})_m-(\text{R}^9_2\text{SiO})_n-\text{SiR}^9_{(3-a)}\text{X}_a\cdots$ (5)

[0138] $\text{R}^9_2(\text{HO})\text{SiO}-(\text{R}^9\text{XSiO})_{m+2}-(\text{R}^9_2\text{SiO})_n\text{SiR}^9_2(\text{OH})\cdots$ (6)

[0139] 式(5)、(6)中, R^9 各自独立为不具有脂肪族不饱和键的1价烃基,X各自独立为含链

烯基的1价有机基团, a 是0~3的整数。此外,式(5)中, $2a+m$ 是在1分子中链烯基的含有量为0.6~9mol%的数。式(6)中, $m+2$ 是在1分子中链烯基的含有量为0.6~9mol%的数。

[0140] 上述式(5)、(6)中,作为 R^9 ,优选为碳原子数1~10的1价烃基,举例来说,为甲基、乙基、丙基、庚基等烷基;环己基等环烷基;以及,苯基、甲苯基等芳基等;尤其优选为甲基等烷基或苯基。

[0141] 作为X的含链烯基的1价有机基团,优选为碳原子数2~10的有机基团,可以列举:乙烯基、烯丙基、己烯基、辛烯基等链烯基;丙烯酰基丙基、丙烯酰基甲基、甲基丙烯酰丙基等(甲基)丙烯酰基烷基;丙烯酰氧基丙基、丙烯酰氧基甲基、甲基丙烯酰氧基丙基、甲基丙烯酰氧基甲基等(甲基)丙烯酰氧基烷基;环己烯基乙基、乙烯氧丙基等含链烯基的1价烃基;工业上,尤其优选为乙烯基。

[0142] 上述通式(5)中, a 是0~3的整数,如果 a 是1~3,由于分子链末端由链烯基封端,因此,利用反应性较好的此分子链末端链烯基,可以短时间内完结反应,因而优选。进一步地,从成本方面考虑,工业上优选为 $a=1$ 。含有此链烯基的二有机聚硅氧烷的性状优选为油状或生胶状。含有此链烯基的二有机聚硅氧烷可以是直链状也可以是支链状。

[0143] [(C-2)成分]

[0144] (C-2)成分是交联剂,是在1分子中含有2个以上键结于硅原子上的氢原子(Si-H基)的有机氢聚硅氧烷。(C-2)成分是在1分子中至少具有2个、优选为3个以上键结于硅原子上的氢原子(SiH基)的有机氢聚硅氧烷,可以使用直链状、支链状、或环状的有机氢聚硅氧烷。

[0145] (C-2)成分的有机氢聚硅氧烷在25℃中的粘度优选为1~5000mPa.s,进一步优选为5~500mPa.s。此有机氢聚硅氧烷可以是2种以上的混合物。

[0146] 按照(C-2)成分中的Si-H基相对于(C-1)成分中的链烯基的摩尔比(SiH基/链烯基)为0.3~10,尤其优选为1.0~8.0的范围,来调配(C-2)成分。如果此SiH基与链烯基的摩尔比是0.3以上,交联密度不会变低,也不会发生粘着剂层不固化等问题。如果是10以下,交联密度不会变得过高,可以获得充分的粘着力和粘性。此外,如果所述摩尔比是10以下,能够延长处理液的可使用时间。

[0147] [(C-3)成分]

[0148] (C-3)成分是铂类催化剂(即铂族金属催化剂),可以列举例如:氯铂酸、氯铂酸的乙醇溶液、氯铂酸与乙醇的反应物、氯铂酸与烯烃化合物的反应物、及氯铂酸与含乙烯基硅氧烷的反应物等。

[0149] (C-3)成分的添加量为有效量,通常相对于(C-1)、及(C-2)的合计(含有下述所示的(C-4)成分时,为(C-1)、(C-2)及(C-4)的合计),铂的分量(质量换算)为1~5000ppm,优选为5~2000ppm。如果是1ppm以上,组合物的固化性不会降低,交联密度不会降低,保持力不会降低。如果是5000ppm以下,可以延长处理浴的可使用时间。

[0150] [(C-4)成分]

[0151] (C-4)成分是反应控制剂,是为了在调和组合物并涂布至基材时,避免在加热固化前产生处理液增粘和凝胶化而结合需要任意添加的成分。

[0152] 作为具体例,可以列举3-甲基-1-丁炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、1-乙炔环己醇、3-甲基-3-三甲基硅氧基-1-丁炔、3-甲基-3-三甲基硅氧基-

1-戊炔、3,5-二甲基-3-三甲基硅氧基-1-己炔、1-乙炔-1-三甲基硅氧基环己烷、双(2,2-二甲基-3-丁炔醇)二甲基硅烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、及1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷等,优选为1-乙炔环己醇、及3-甲基-1-丁炔-3-醇。

[0153] 组合物中含有(C-4)成分时,其调配量优选为相对于(C-1)及(C-2)成分的合计100质量份为0.1~10质量份。更优选为0.1~8.0质量份,尤其优选为0.1~2.0质量份。如果是10质量份以下,组合物的固化性不会降低;而如果是0.1质量份以上,会充分发挥反应控制的效果。

[0154] 可以利用旋涂、辊式涂布等方法,将热固化性硅氧烷聚合物层(C)的溶液形成在支撑体上。当利用旋涂等方法在支撑体上形成热固化性硅氧烷聚合物层(C)时,优选为将树脂以溶液的形式来涂布,但此时适合使用戊烷、己烷、环己烷、异辛烷、壬烷、癸烷(decane)、对薄荷烷(p-menthane)、蒎烯(pinene)、异十二烷、柠檬烯等烃类溶剂。此外,可以对此热固化性硅氧烷聚合物溶液添加公知的抗氧化剂,以提高耐热性。

[0155] 此外,热固化性硅氧烷聚合物层(C)优选为,膜厚在0.1~30 μm 、优选为1.0~15 μm 之间形成并使用。如果膜厚为0.1 μm 以上,可以涂布在整个晶片上,不会产生无法完全涂布的部分;而另一方面,如果膜厚为30 μm 以下,可以经受得住在形成薄型晶片时的磨削步骤,因而优选。而且,可以对此热固化性硅氧烷聚合物层(C)添加相对于聚合物层(C)100质量份为50质量份以下的氧化硅等填料,以进一步提高耐热性。

[0156] 此外,所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B),其积层于聚合物(C)上的热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)在界面剥离时的热固化后的剥落剥离力,以25mm宽试片的180°剥落剥离力表示,通常为2gf以上且50gf以下,优选为3gf以上30gf以下,进一步优选为5gf以上20gf以下。如果是2gf以上,在磨削晶片时不用担心晶片会产生偏移;而如果是50gf以下,由于容易剥离晶片,因而优选。

[0157] <任意成分>

[0158] 可以向本发明的晶片加工用暂时粘合材料中,添加除上述各成分以外的任意成分。可以使用例如下述成分或它们的混合溶剂等:聚二甲基硅氧烷、聚二甲基二苯硅氧烷等非反应性的聚有机硅氧烷;酚类、醌类、胺类、磷类、亚磷酸盐类、硫类、硫醚类等抗氧化剂;三唑类、二苯甲酮类等光稳定剂;磷酸酯类、卤素类、磷类、锑类等阻燃剂;阳离子活性剂、阴离子活性剂、非离子类活性剂等抗静电剂;作为降低涂覆时的粘度的溶剂的甲苯、二甲苯等芳香族类溶剂;己烷、辛烷、异链烷等脂肪族类溶剂;甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类溶剂;乙酸乙酯、乙酸异丁酯等酯类溶剂;以及,二异丙醚、1,4-二恶烷等醚类溶剂。

[0159] [薄型晶片的制造方法]

[0160] 本发明的薄型晶片的制造方法的特征在于,使用由热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)、热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)与热固化性硅氧烷聚合物层(C)的3层构成的复合暂时粘合材料层,来作为具有半导体电路等的晶片与支撑体的粘合层。利用本发明的制造方法所获得的薄型晶片的厚度,典型的是5~300 μm ,更典型的是10~100 μm 。

[0161] 本发明的薄型晶片的制造方法具有步骤(a)~(e)。此外,根据需要,还具有步骤(f)~(j)。

[0162] [步骤(a)]

[0163] 步骤(a)为以下步骤:将表面具有电路形成面和背面具有电路非形成面的晶片的

所述电路形成面,隔着由用于上述本发明的晶片加工用暂时粘合材料的热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)、热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)、及热固化性硅氧烷聚合物层(C)构成的复合暂时粘合材料层,接合于支撑体时,此时,在形成于所述支撑体上的所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)上形成所述聚合物层(B)之后,在真空下,将形成有该聚合物层(C)与(B)的支撑体、及形成有所述聚合物层(A)的带电路晶片实施贴合;或者,在所述聚合物(A)的所形成的带电路晶片上形成所述聚合物层(B)之后,在真空下,及形成有该聚合物层(A)与(B)的带电路晶片、与所述聚合物(C)的所形成的支撑体实施贴合。

[0164] 具有电路形成面及电路非形成面的晶片,是一面为电路形成面,另一面为电路非形成面的晶片。本发明可应用的晶片通常是半导体晶片。作为该半导体晶片的一个实例,除了硅晶片,还可以列举锗晶片、镓-砷晶片、镓-磷晶片及镓-砷-铝晶片等。该晶片的厚度并无特别限制,典型的是600~800 μm ,更典型的是625~775 μm 。

[0165] 作为支撑体,没有任何限制,可以使用硅晶片、玻璃板或石英晶片等基板。本发明中,不需要隔着支撑体对暂时粘合材料层照射辐射能线,支撑体可以不具备透光性。

[0166] 暂时粘合层(A)、(B)及(C)可以分别以薄膜的形式形成于晶片和支撑体上,或者可以通过利用旋涂等方法将各自的溶液形成于晶片和支撑体上。此时,在旋涂后,根据它们的溶剂的挥发条件,以80~200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,预先进行预焙后,以供使用。

[0167] 形成有暂时粘合层(A)层、(B)层与(C)层的晶片及支撑体,是以隔着(A)、(B)及(C)层而被接合的基板而形成。此时,优选以40~200 $^{\circ}\text{C}$,更优选以60~180 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围,在此温度进行减压,将此基板均匀压接,从而形成由晶片与支撑体接合而成的晶片加工体(积层体基板)。

[0168] 作为晶片贴合装置,可以列举市售的晶片接合装置,例如EVG公司的EVG520IS、850TB,SUSS公司的XBC300等。

[0169] 此外,根据需要,可以在所述步骤(a)中,在所述带电路晶片上形成所述热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A),并去除周边部。优选为例如,在带电路晶片上形成聚合物层(A)时,对距离晶片的外周为0.1mm以上且10mm以下,优选为0.5mm以上且5mm以下,更优选为1mm以上且4mm以下的范围,设置不形成聚合物层(A)的部分。由此,不形成聚合物层(A)的部分,会直接积层所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)与带电路晶片,可以降低在带电路晶片的加工中发生剥离的风险。关于不形成的范围的宽度,如果是0.1mm以上,由于带电路晶片与聚合物层(B)牢牢粘合,因此而获得充分的防止剥离效果;而如果是10mm以下,从经加工的带电路晶片获取的晶片的数量增加,因而优选。

[0170] 作为设置不形成聚合物层(A)的部分的方法,可以列举例如:通过用旋涂法将热塑性有机聚硅氧烷聚合物的溶液涂布在晶片表面等,来形成聚合物层(A)后,进行边割(Edge cut)处理的方法;或者,在旋涂的同时进行边割处理的方法。作为边割处理的方法,可以列举:用溶剂(例如异十二烷)溶解去除粘合部的方法、或机械地强制去除的方法等。

[0171] [步骤(b)]

[0172] 步骤(b)是使所述聚合物层(B)及(C)热固化的步骤。在形成上述晶片加工体(积层体基板)后,以120~220 $^{\circ}\text{C}$,优选以150~200 $^{\circ}\text{C}$ 加热10分~4小时,优选加热30分~2小时,来进行所述聚合物层(B)及(C)的固化。

[0173] [步骤(c)]

[0174] 步骤(c)是对与支撑体接合的晶片的电路非形成面进行磨削或研磨的步骤,即对步骤(a)中贴合而得的晶片加工体的晶片背面侧进行磨削,使该晶片的厚度变薄。晶片背面的磨削加工的方式并无特别限制,采用公知的磨削方式。优选为,一边泼水冷却晶片与磨石(金刚石等)一边进行磨削。作为磨削加工晶片背面的装置,可以列举例如股份有限公司迪思科(DISCO Corporation)制造的DAG-810(商品名)等。此外,还可以化学机械磨削(chemical mechanical polishing, CMP)晶片背面侧。

[0175] [步骤(d)]

[0176] 步骤(d)是对电路非形成面磨削的晶片加工体,也就是对利用背面磨削而薄型化的晶片加工体的电路非形成面实施加工的步骤。此步骤中包括晶片水平所使用的各种工序。作为一个实例,可以列举电极形成、金属配线形成及保护膜形成等。更具体来说,可以列举下述以往公知的工序:用于形成电极等的金属溅镀、蚀刻金属溅镀层的湿式蚀刻、通过对用于作为形成金属配线的掩膜的抗蚀剂进行涂布、曝光、及显影而形成图案、抗蚀剂的剥离、干式蚀刻、金属电镀的形成、用于形成TSV的硅蚀刻、硅表面的氧化膜形成等。而且除此以外,也可以将利用切割等方法而背面磨削并薄型化的晶片切断为晶片尺寸。

[0177] [步骤(e)]

[0178] 步骤(e)是从在步骤(d)中实施了加工的晶片,将支撑体及积层于此支撑体的热固化性硅氧烷聚合物层(C)上一体地剥离的步骤,也就是对经过薄型化的晶片实施了各种加工后,从晶片加工体上,将支撑体和聚合物层(C)剥离。此剥离步骤可以列举以下方法:一般在室温至60℃左右的较低温的条件下实施,将晶片加工体的晶片或支撑基板中的一个水平固定,将另一个与水平方向成一定角度地抬起;以及,在磨削后的晶片的磨削面上粘贴保护薄膜,通过剥落方式将晶片与保护薄膜从晶片加工体上剥离等。

[0179] 可以对本发明应用这些剥离方法中的任一种。当然不限于上述方法。这些剥离方法通常是在室温下实施。

[0180] 此外优选为,从实施了上述(e)加工的晶片上将支撑体和聚合物层(C)剥离的步骤包含以下步骤:

[0181] (g)在实施了加工的晶片的加工面上粘合切割胶带;

[0182] (h)将切割胶带面真空吸附于吸附面;

[0183] (i)在吸附面的温度为10℃~100℃的温度范围内,利用撕拉(peel off)的方式,将支撑体从实施了加工的晶片上剥离。这样一来,能够容易地将支撑体从实施了加工的晶片上剥离,而且能够容易地进行后续切割步骤。

[0184] [步骤(f)]

[0185] 步骤(f)是在(e)中将所述支撑体和所述热固化性硅氧烷聚合物层(C)剥离后,从实施了加工的晶片上利用胶带剥落等将所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)剥离的步骤。

[0186] 此剥离步骤一般在室温至60℃左右的较低温的条件下实施,可以列举以下方法:将晶片加工体水平固定,对露出的热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)贴合剥离用的胶带材料,通过剥落方式将此胶带材料剥拉,从对聚合物层(B)实施加工后的晶片上剥离。

[0187] 作为胶带材料,只要是可剥离的胶带材料即可使用,但尤其优选为使用硅酮粘着材料的胶带,适宜用于例如寺冈制作所股份有限公司(TERAOKA SEISAKUSHO CO., LTD.)制

造的聚酯纤维薄膜粘着胶带No.646S、No.648等。

[0188] 而且,在所述(a)步骤中,将暂时粘合层(A)形成于晶片时,设置不形成于外周部的区域的情况下,虽然会在该部分残留暂时粘合层(B),但由于晶片外周部原本就是不获取良品晶片的范围,因此没有问题。

[0189] 此外,在从实施了所述(f)加工的晶片上将所述热固化性硅氧烷改性聚合物层(B)剥离的步骤之后,

[0190] 优选为进行步骤(j),去除已剥离的晶片的电路形成面上残存的暂时粘合材料层。在通过所述步骤步骤(f)而从支撑体上剥离的晶片的电路形成面上,会残存部分暂时粘合层(A),该暂时粘合层(A)的去除,可以利用例如清洗晶片来进行。

[0191] 在所述步骤(j)中,如果是溶解暂时粘合材料层中的(A)层也就是热塑性有机聚硅氧烷聚合物层的清洗液,就都可以使用,具体来说可以列举:戊烷、己烷、环己烷、癸烷、异壬烷、对薄荷烷、蒎烯、异十二烷、及柠檬烯等。这些溶剂,可以单独使用1种或组合2种以上使用。此外,难以去除时,可以向上述溶剂中添加碱类、及酸类。作为碱类的一个实例,可以使用:乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三乙胺、胺等氨类;以及氢氧化四甲铵等铵盐。作为酸类,可以使用乙酸、草酸、苯磺酸及十二烷基苯磺酸等有机酸。添加量按照清洗液中浓度为0.01~10质量%,优选为0.1~5质量%。此外,为了提高残存物的去除性,还可以添加现有的界面活性剂。作为清洗方法,可以使用上述液体并利用搅棒进行清洗,利用喷雾器喷雾的方式来清洗,或浸渍于清洗液槽。较适宜的温度为10~80℃,优选为15~65℃,必要的情况下,可以通过在用这些溶解液来溶解(A)层后,最终进行水洗或用乙醇进行冲洗,进行干燥处理,来获得薄型晶片。

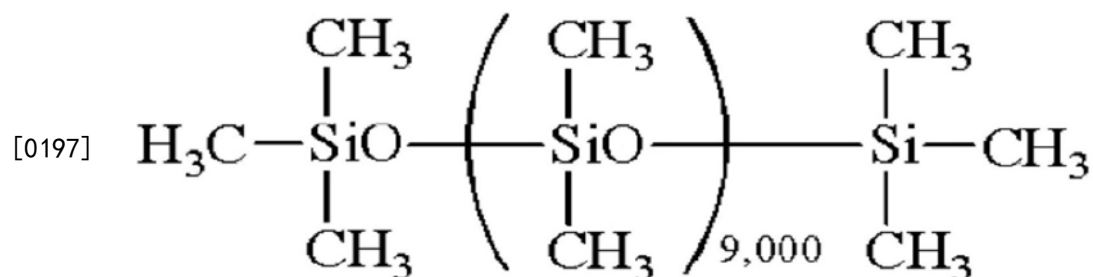
[0192] [实施例]

[0193] 以下,示出实施例和比较例,更具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0194] [树脂合成例1]

[0195] 向四口烧瓶内装入八甲基环四硅氧烷1000g(3.38摩尔)及六甲基二硅氧烷0.24g(0.0015摩尔),将温度保持在110℃。然后,向其中加入10质量%四丁基氢氧化膦硅醇(Tetrabutylphosphonium hydroxide silicate)4g,经4小时聚合后,以160℃进行后处理2小时,获得二甲基聚硅氧烷。

[0196] 利用 ^{29}Si -NMR法检查此二甲基聚硅氧烷的D单元与M单元的比例,鉴定为D单元为99.978%、M单元为0.022%、大致聚合度9000的下述结构的二甲基聚硅氧烷。



[0198] 将此二甲基聚硅氧烷500g溶解于己烷500g后,将其投入2L的丙酮中,回收析出的树脂,然后,在真空下除去己烷等,获得分子量740以下的低分子量成分为0.05质量%且重量平均分子量为700000的二甲基聚硅氧烷聚合物。将此聚合物10g溶解于异十二烷90g,用

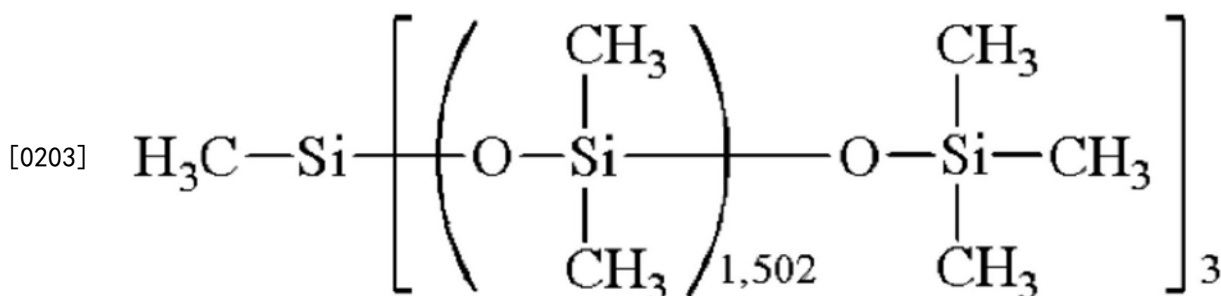
0.2 μ m的膜滤器进行过滤,获得二甲基聚硅氧烷聚合物的异十二烷溶液(A-1)。

[0199] 而且,利用GPC测定重量平均分子量。

[0200] [树脂合成例2]

[0201] 向四口烧瓶内装入八甲基环四硅氧烷1000g (3.38摩尔) 及三(三甲基硅氧基) 甲基硅烷0.93g (0.003摩尔), 将温度保持在110℃。然后,向其中加入10质量%四丁基氢氧化磷硅醇4g,经4小时聚合后,以160℃进行后处理2小时,获得二甲基聚硅氧烷。

[0202] 利用²⁹Si-NMR法检查此二甲基聚硅氧烷的D单元、M单元、T单元各自的比例,鉴定为D单元为99.911%、M单元为0.067%、T单元为0.022%、下述结构的支链状二甲基聚硅氧烷。



[0204] 将此支链状二甲基聚硅氧烷500g溶解于己烷500g后,将其投入2L的丙酮中,回收析出的树脂,然后,在真空下除去己烷等,获得分子量740以下的低分子量成分为0.07质量%且重量平均分子量为400000的二甲基聚硅氧烷聚合物。将此聚合物20g溶解于异十二烷80g,用0.2 μ m的膜滤器进行过滤,获得二甲基聚硅氧烷聚合物的异十二烷溶液(A-2)。

[0205] [树脂合成例3]

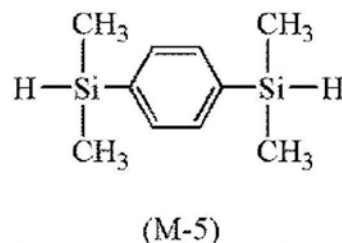
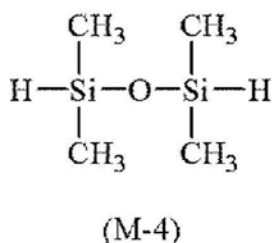
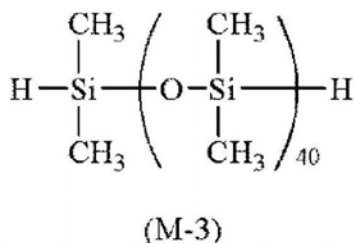
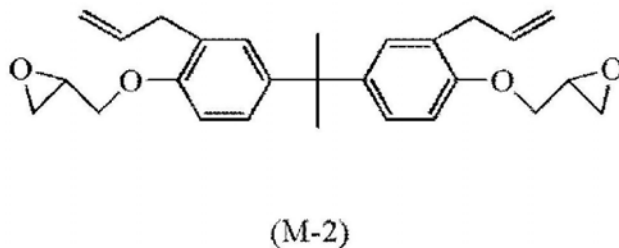
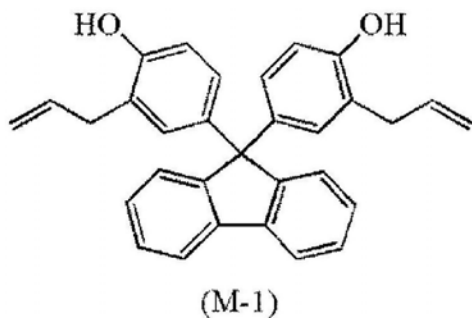
[0206] 向具备搅拌机、温度计、氮取代装置及回流冷却器的烧瓶内,装入9,9'-双(3-丙烯基-4-羟基苯) 芴(M-1) 43.1g、由平均结构式(M-3)表示的有机氢硅氧烷29.5g、甲苯135g、氯铂酸0.04g,升温至80℃。然后,经1小时将1,4-双(二甲基硅烷基) 苯(M-5) 17.5g滴入烧瓶内。此时,烧瓶内温度上升至85℃。滴入完成后,进一步以80℃熟化2小时后,馏去甲苯,并添加环己酮100g,获得以树脂固体成分浓度40质量%的环己酮作为溶剂的树脂溶液。利用GPC测定此溶液的树脂成分的分子量,以聚苯乙烯换算,重量平均分子量为45000。进一步地,向此树脂溶液50g中,添加环氧交联剂E0CN-1020(日本化药股份有限公司制造) 7.5g作为交联剂,添加和光纯药工业股份有限公司(Wako Pure Chemical Industries,Ltd)制造的BSDM(双(叔丁基磺酰基) 重氮甲烷) 0.2g作为固化催化剂,进一步添加四[亚甲基-(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化桂皮酸)] 甲烷(商品名:Adekastab A0-60) 0.1g作为抗氧化剂,利用0.2 μ m的膜滤器进行过滤,获得树脂溶液(B-1)。

[0207] [树脂合成例4]

[0208] 向具备搅拌机、温度计、氮取代装置及回流冷却器的烧瓶内,将环氧化合物(M-2) 84.1g溶解于甲苯600g后,加入化合物(M-3) 294.6g、化合物(M-4) 25.5g,升温至60℃。然后,投入碳载铂催化剂(5质量%) 1g,确认内部反应温度升温至65~67℃后,进一步地,升温至90℃,熟化3小时。接着冷却至室温后,加入甲基异丁基酮(methyl iso butyl ketone, MIBK) 600g,利用过滤器将本反应溶液进行加压过滤,来去除铂催化剂。将此树脂溶液中的溶剂减压馏去,并添加丙二醇甲醚醋酸酯(Propylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA) 270g,获得以固体成分浓度65质量%的PGMEA作为溶剂的树脂溶液。利用GPC测定此树脂溶液中的树脂的分子量后,以聚苯乙烯换算,重量平均分子量为28000。进一

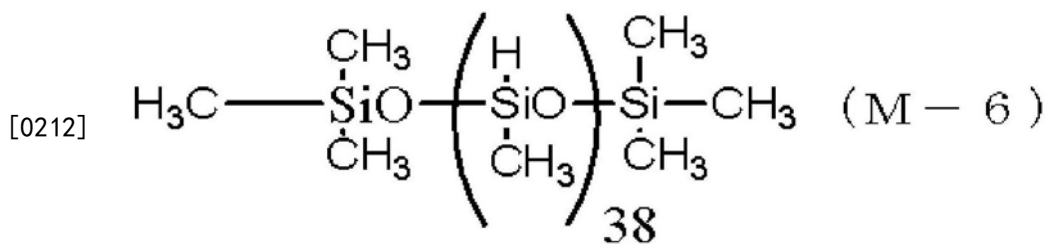
步地,向此树脂溶液100g中,添加四官能酚类化合物也就是TEP-TPA(旭有机材工业制造)9g、四氢苯酐(新日本理化股份有限公司(New Japan Chemical co.,ltd.)制造,RIKACID HH-A)0.2g,利用0.2μm的膜滤器进行过滤,获得树脂溶液(B-2)。

[0209]



[0210] [树脂溶液制作例1]

[0211] 向由80质量份的分子侧链具有0.5摩尔%的乙烯基且数平均分子量(Mn)为3万的聚二甲基硅氧烷、及400质量份的异十二烷所组合的溶液中,添加并混合由下述式(M-6)表示的有机氢聚硅氧烷3.0份、及乙炔环己醇0.7份。进一步地,添加铂催化剂CAT-PL-5(信越化学工业股份有限公司(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.)制造)0.5份,利用0.2μm的膜滤器进行过滤,获得热固化性硅氧烷聚合物溶液(C-1)。



[0213] [树脂溶液制作例2]

[0214] 向由60质量份的分子侧链具有0.5摩尔%的乙烯基且数平均分子量(Mn)为3万的聚二甲基硅氧烷、20质量份两末端链具有0.15摩尔%的乙烯基且数平均分子量(Mn)为6万的聚二甲基硅氧烷、及400质量份的异十二烷所组成的溶液中,添加并混合由下述式(M-6)表示的有机氢聚硅氧烷2.5份、及乙炔环己醇0.7份。进一步地,添加铂催化剂CAT-PL-5(信越化学工业股份有限公司制造)0.5份,利用0.2μm的膜滤器进行过滤,获得热固化性硅氧烷聚合物溶液(C-2)。

[0215] [树脂溶液制作例3]

[0216] 向由40质量份的分子侧链具有0.5摩尔%的乙烯基且数平均分子量(Mn)为3万的聚二甲基硅氧烷、40质量份两末端链具有0.15摩尔%的乙烯基且数平均分子量(Mn)为6万

的聚二甲基硅氧烷、及400质量份的异十二烷所组成的溶液中,添加并混合由下述式(M-6)表示的有机氢聚硅氧烷2.0份、及乙炔环己醇0.7份。进一步地,添加铂催化剂CAT-PL-5(信越化学工业股份有限公司制造)0.5份,利用0.2 μ m的膜滤器进行过滤,获得热固化性硅氧烷聚合物溶液(C-3)。

[0217] [实施例1~5及比较例1~3]

[0218] 向整个表面上形成有高度10 μ m且直径40 μ m的铜柱的直径200mm硅晶片(厚度:725 μ m)上进行旋涂后,利用加热板,以180℃加热5分钟,由此将与(A)层相对应的材料按照表1所示的膜厚,成膜于晶片凸块形成面上。而且,实施例1~3、5、及比较例3中,在旋涂后,使用异十二烷,将晶片外周部的(A)层按照表1所示的宽度,进行边割处理。另一方面,将直径200mm(厚度:500 μ m)的玻璃板作为支撑体,首先将与(C)层相对应的聚合物溶液旋涂于此支撑体上,并利用加热板以200℃加热5分钟,由此按照表1中所述的膜厚,形成于玻璃支撑体上。然后,将相当于(B)层的聚合物溶液,仍然旋涂于形成于玻璃支撑体上的(C)层上,由此按照表1中的膜厚来形成。然后进一步在加热板上以150℃加热3分钟。这样一来,在真空贴合装置内,按照表1所示的条件,由分别以树脂面相合的方式,将具有此热塑性有机聚硅氧烷聚合物层(A)的硅晶片、及由热固化性硅氧烷聚合物构成的(C)层,与在该(C)层上具有(B)层的玻璃板贴合,来制作积层体(压接条件)。

[0219] 而且,这里,为了以目测来判别基板粘合后的异常,使用玻璃板来作为支撑体,但也可以使用晶片等不透光的硅基板。

[0220] 然后,对此接合后的基板进行下述试验,将实施例和比较例的结果示于表1。此外,按照下述的顺序实施评价,评价过程中,当基板为异常(判定“×”)时,中止后续评价。

[0221] —粘合性试验—

[0222] 200mm的晶片接合是使用EVG公司的晶片接合装置EVG 520IS来进行。接合温度为表1所述的值,接合时的腔室内压力为 10^{-3} mbar以下,载荷为5kN来实施。接合后,先暂时使用烤炉以180℃加热基板1小时,实施(B)层及(C)层的固化后,冷却至室温,以目测确认后续界面的粘合状况,当界面上未发生气泡等异常时评价为良好并标示为“○”;当发生异常时评价为不良并标示为“×”。

[0223] —背面磨削耐受性试验—

[0224] 在磨床(DISCO制,DAG 810)上利用金刚石磨石对硅晶片的背面进行磨削。最后将基板厚度磨至50 μ m后,利用光学显微镜(100倍)来检查有无裂纹、剥离等异常。当未发生异常时评价为良好并标示为“○”;当发生异常时评价为不良并标示为“×”。

[0225] 而且,在实施例2~4及比较例3中,进行背面磨削后,用切割机(DISCO制)对经过背面磨削的硅晶片进行切割处理。切割是按如下设定来进行:晶片尺寸为10mm×10mm,切断深度为背面磨削晶片及(A)层与(B)层的中间,而不切割(C)层及支撑体。有关于切割处理的进行,在表1中记载为有无切割。

[0226] —耐热性试验—

[0227] 将硅晶片背面经过研磨后的积层体,加入到氮环境下的200℃烤炉2小时后,在260℃的加热板上加热10分钟后,检查有无外观异常。当外观未发生异常时评价为良好并标示为“○”;当虽然可见晶片扭曲,但没有产生空隙、晶片鼓起、或晶片破损等异常时评价为大致良好并标示为“△”;当发生空隙、晶片鼓起、晶片破损等外观异常时评价为不良并标示为“×”。

“×”。

[0228] —支撑体剥离性试验—

[0229] 利用以下方法来评价支撑体的剥离性。首先,使用切割框(dicing frame),向完成耐热性试验后薄型化至50 μ m的晶片加工面(电路非形成面)侧粘贴切割胶带,通过真空吸附将此切割胶带面配置于吸附板上。然后,在室温下,通过利用镊子将玻璃基板的1点抬起,来剥离玻璃基板。当可以在不破坏的前提下使50 μ m的晶片剥离时标示为“○”;当发生破坏等异常时评价为不良并标示为“×”。

[0230] —胶带剥落剥离性试验—

[0231] 利用以下方法来进行胶带剥落剥离性试验。首先,对完成支撑体剥离性试验的晶片,继续利用真空吸附将切割胶带面配置在吸附板上。然后,将寺冈制作所股份有限公司制造的聚酯纤维薄膜粘着胶带No.648贴付在露出于表面的聚合物层(B)上,进行胶带剥落剥离,由此从晶片上将聚合物层(B)剥离。当可以在不破坏的前提下使50 μ m的晶片剥离时标示为“○”;当发生破坏等异常时评价为不良并标示为“×”。

[0232] —清洗去除性试验—

[0233] 对于上述胶带剥落剥离性试验结束后的隔着切割胶带装配于切割框上的200mm晶片(暴露于耐热性试验条件),使粘合层朝上地配置于旋涂机,将异壬烷作为清洗溶剂喷雾3分钟后,一边让晶片旋转,一边喷雾异丙酮(isopropyl alcohol;IPA)来进行冲洗。然后,观察外观,以目测核对有无残存的粘合材料树脂。当看不到树脂残存时评价为良好并标示为“○”;当看到树脂残存时评价为不良并标示为“×”。

[0234] —剥落剥离力试验—

[0235] 在与上述实施例和比较例进行制造的相同的条件下,在硅晶片上形成聚合物层(C)来作为支撑体,并在支撑体上形成聚合物层(B)后,贴设5条150mm长 $\times$ 25mm宽的聚酰亚胺胶带,并除去未被胶带覆盖的部分的(B)层。使用岛津制作所公司(Shimadzu Corporation)的AUTOGRAPH(AG-1),从胶带的一端以180°剥离来揭下120mm,将此时花费的平均力(120mm行程(stroke) $\times$ 5次),作为其暂时粘合层的剥落剥离。

[0236] [表1]

[0237]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3
作成 条件	树脂层(A)	A-1	A-2	A-2	A-2	A-1	无	A-2	A-2
	(A)层膜厚	1 μm	5 μm	5 μm	5 μm	1 μm	-	5 μm	5 μm
	(A)层边割 处理	3mm	3mm	3mm	无	3mm	-	无	3mm
	树脂层(B)	B-1	B-2	B-2	B-2	B-2	B-1	无	B-2
	(B)层膜厚	30 μm	50 μm	100 μm	50 μm	50 μm	30 μm	-	100 μm
	树脂层(C)	C-1	C-2	C-3	C-3	C-2	C-1	C-2	无
	(C)层膜厚	5 μm	5 μm	5 μm	10 μm	2 μm	5 μm	5 μm	-
	(C)层剥落 剥离力	5gf	10gf	20gf	40gf	5gf	5gf	10gf	-
	粘合温度	150°C	120°C	120°C	120°C	120°C	150°C	150°C	120°C
	切割处理	无	有	有	有	无	无	-	有
结果	粘合性	○	○	○	○	○	○	×	○
	背面磨削 耐受性	○	○	○	○	○	○	-	○
	耐热性	○	○	○	○	○	○	-	○
	支撑体剥 离性	○	○	○	○	○	○	-	×
	胶带剥落 剥离性	○	○	○	○	○	×	-	-
	清洗去除 性	○	○	○	○	○	-	-	-

[0238] 由表1所示可知,在满足本发明的要件的实施例1~5中,暂时粘合和剥离较容易,尤其是实施例2~4,可以进行剥离前的切割而不会导致晶片翘片等,即便在剥离前的薄型晶片被切断的状态下,仍然可以容易地剥离。此外,由于实施例1~5的剥落剥离力为5~40gf,因此,不用担心磨削晶片时会发生晶片偏移。

[0239] 另一方面,比较例1是实施例1中未涂布(A)层的情况,无法对残留于经磨削的晶片上的(B)层进行胶带剥落。此外,比较例2是实施例2中未涂布(B)层的情况,无法使其粘合。进一步地,比较例3是实施例3中未涂布(C)层的情况,无法剥离支撑体。这样一来,可知3层中无论缺少哪一层,都无法处理到最后。

[0240] 而且,本发明并非限定于上述实施方式。上述实施方式仅为示例,具有和本发明的权利要求中所述的技术思想实质上相同的结构且起到相同作用效果的技术方案,均包含于本发明的技术范围内。

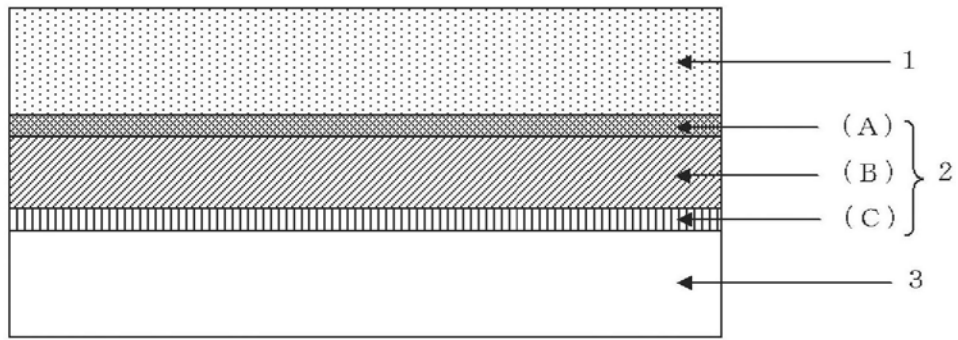


图1