



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I565778 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：101140402

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 31 日

(51)Int. Cl. : C09J4/00 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

H01L21/603 (2006.01)

(30)優先權：2011/11/02 美國

61/554,698

(71)申請人：亨克爾股份有限及兩合公司 (德國) HENKEL AG & CO. KGAA (DE)

德國

漢高智慧財產控股公司 (德國) HENKEL IP & HOLDING GMBH (DE)

德國

(72)發明人：村田容子 SUGIURA, YOKO (JP)；堀口有亮 HORIGUCHI, YUSUKE (JP)；佐野美惠子 SANO, MIEKO (JP)；洪吉娜 HOANG, GINA (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1235615A

WO 2011/090038A1

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：4 共 44 頁

(54)名稱

電子組件用黏著劑

ADHESIVE FOR ELECTRONIC COMPONENT

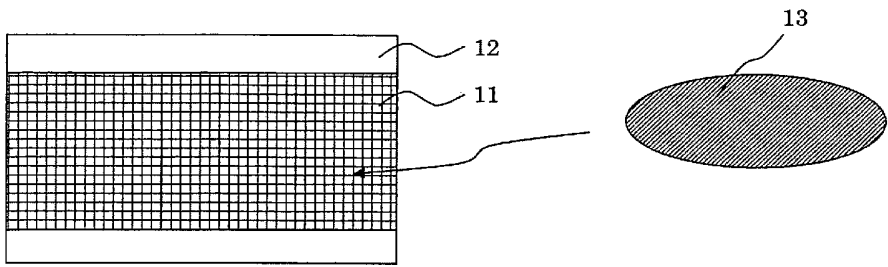
(57)摘要

本發明係關於一種用於預塗型底部填充密封劑之黏著劑組合物，其包含：(a)自由基可聚合單體，其具有一或多個選自由乙烯基、馬來醯亞胺基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基及烯丙基組成之群的官能基；(b)具有極性基團之聚合物；(c)填充劑及(d)熱自由基引發劑。

An adhesive composition for a pre-applied underfill sealant comprising: (a) a radical polymerizable monomer having one or more functional groups selected from the group consisting of vinyl group, maleimide group, acryloyl group, methacryloyl group and allyl group, (b) a polymer having a polar group, (c) a filler, and (d) a thermal radical initiator.

指定代表圖：

(a)



符號簡單說明：

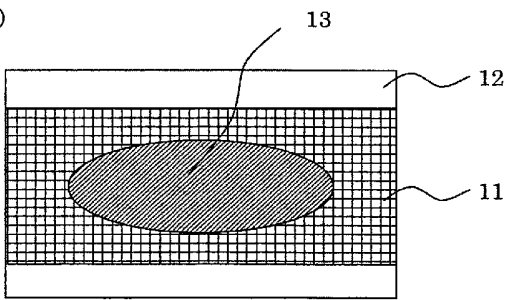
11 . . . 薄膜型黏著劑組合物

12 . . . 支撐基板

13 . . . 晶圓

14 . . . 具有黏著劑層之晶圓

(b)



(c)

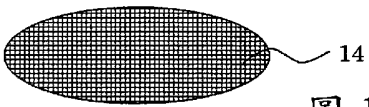


圖 1

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可用於半導體晶片覆晶安裝中之預塗佈應用的黏著劑組合物、具有黏著劑層之電子組件及使用該黏著劑組合物之電子裝置及其製造方法。

【先前技術】

就半導體晶片之安裝技術而言，已知將半導體晶片直接連接至板上的覆晶技術。在覆晶安裝中，將半導體晶片經由半導體晶片之元件形成面(主動電路面)上形成的電極(凸塊)連接至接線板。通常將底部填充材料(其係黏著劑樹脂組合物)填充在接合面之間以加固接合部位並提高接合可靠性。

已知毛細管底部填充係一種填充底部填充材料之方法。此方法包括以下步驟：形成接線板與晶片上之電極之電連接；於該晶片之一或多個面上塗佈液體樹脂組合物；及藉由毛細管作用使該樹脂組合物流入該接線板與該晶片之間的間隙中。當固化時，該底部填充材料係作為封裝劑。然而，該毛細管底部填充系統的缺點在於其需要的時間比可行的最佳密封時間更長，因為難以於短時間內將該樹脂均勻地注入精細電極之間的間隔中。

為解決此問題，已知一種方法，其中將薄膜或漿糊型黏著劑放置於板上，然後安裝半導體晶片且同時進行電極接合及密封。在電子裝置之製造中，此方法需要一個於板上提供黏著劑的步驟。

就進一步縮減該安裝方法而言，已知一種使用該預塗型底部填充密封劑(PAUF)之方法。此方法之特徵係在製造電子裝置時使用預先配備有B階段黏著劑組合物之電子組件。B階段意指蒸發掉該黏著劑組合物中之任何溶劑及/或使該黏著劑部分固化，以使該黏著劑組合物不膠黏。例如，使用具有黏著劑層之晶圓，其預先在該晶圓的一面上施加B階段黏著劑組合物。然後，藉由切割將該具有黏著劑層之晶圓分離成半導體晶片，且將分離的半導體晶片安裝及接合於板上以製造電子裝置。或者，可藉由使用配備有B階段黏著劑組合物之接線板來製造電子裝置。此方法促進接線板製造商提高UPH(即，單元/小時：生產量/小時)，因為在製造電子裝置時可省去將樹脂組合物塗佈至該接線板上之步驟。另外，當堆疊多個半導體晶片時，使用該預塗型底部填充密封劑具有優勢，因為其易於操作；例如，無需塗佈黏著劑之步驟且塗佈的黏著劑無操作變化。

就用於底部填充之黏著劑而言，已知包含環氧樹脂之黏著劑。已開發及使用各類環氧樹脂，因為該等包含環氧樹脂之黏著劑的優點在於對各類基板具有高黏著性及具有極佳機械強度及絕緣性。

然而，含有環氧樹脂之黏著劑因固化反應之逐漸發展而具有短適用期。因此，配備有含環氧樹脂之黏著劑作為預塗型底部填充密封劑之電子組件係不適用於之後經歷若干步驟以製造半導體之方法。在覆晶技術中，亦存在與設定

用於安裝方法之條件有關的諸多問題。例如，使用包含環氧樹脂之黏著劑需要長時間的熱壓接合，因為環氧樹脂需要較長固化時間，且難以控制各安裝步驟中的溫度，因為反應熱係較高。另外，含有環氧樹脂之黏著劑具有自源材料製造產生的高濃度氯，其可腐蝕用於電子材料之金屬。

【發明內容】

本發明提供一種解決在使用上述習知黏著劑時的問題並增加電子裝置產率的黏著劑組合物。另外，本發明提供一種藉由使用該黏著劑組合物製得的具有黏著劑層之電子組件、一種藉由使用該電子組件製得的電子裝置及其製造方法。

本發明係關於一種用於預塗型底部填充密封劑之黏著劑組合物，其包含：(a)自由基可聚合單體，其具有一或多個選自由乙烯基、馬來醯亞胺基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基及烯丙基組成之群的官能基；(b)具有極性基團之聚合物；(c)填充劑及(d)熱自由基引發劑。

在一實施例中，該具有極性基團之聚合物上的極性基團係選自由羥基、羧基、(甲基)丙烯醯基及環氧基組成之群。在另一實施例中，該極性基團具有10,000至1,000,000的重量平均分子量。

該填充劑通常具有小於1 μm 的平均粒徑。

在另一實施例中，該自由基引發劑係有機過氧化物。

該黏著劑組合物可呈液體形式或薄膜形式。當該黏著劑組合物呈薄膜形式時，可將其層壓至支撐膠帶上，然後該

黏著劑組合物將經B階段化。B階段化係指將該黏著劑組合物加熱至該組合物中所含有的各成分不主動引發反應(固化)，但藉由使任何溶劑揮發而使該黏著劑組合物變乾(即，不膠黏)的程度。在其他情況下，使黏著劑B階段化至不膠黏狀態係藉由部分固化或定型來完成。

在一實施例中，使晶圓之背面薄化；此通常係藉由研磨或雷射去除過量厚度來完成。

在其他實施例中，本發明係一種用於製造具有黏著劑層之晶圓之方法，其包括將該液體黏著劑組合物塗佈至該晶圓之元件形成面上之步驟及使該塗佈的黏著劑組合物B階段化。另外，當該黏著劑組合物係呈薄膜形式時，該方法將包括將該薄膜型黏著劑層壓至該晶圓之元件形成面上之步驟。

在其他實施例中，本發明係一種具有呈B階段狀態的上述黏著劑組合物之接線板，該黏著劑組合物係層壓於該接線板上；一種藉由使用上述黏著劑組合物製得的電子裝置及一種藉由使用上述具有黏著劑組合物之晶圓製得的電子裝置。

在其他實施例中，本發明係一種製造電子裝置之方法，其包括以下步驟：切割具有該黏著劑組合物之晶圓以使該晶圓分離成半導體晶片；將該分離的半導體晶片放置於接線板上以使該接線板之電路面與該半導體晶片之黏著劑層面對面；及進行熱壓接合以形成電連接。在另一實施例中，於該切割步驟前使該晶圓之背面薄化。

在另一實施例中，本發明係一種製造電子裝置之方法，其包括以下步驟：使上述具有黏著劑層之晶圓之背面薄化；切割該具有黏著劑層之薄晶圓以使該晶圓分離成半導體晶片；將分離的半導體晶片放置於接線板上以使該接線板之電路面與該半導體晶片之黏著劑層面對面；及進行熱壓接合以形成電連接。

或者，該製造電子裝置之方法包括以下步驟：將半導體晶片放置於具有上述黏著劑組合物之接線板上以使該接線板之電路面與該半導體晶片之元件形成面係面對面；及進行熱壓接合以形成電連接。

根據本發明，可獲得解決含有習知環氧樹脂之底部填充密封劑之問題的黏著劑組合物。特定言之，本發明黏著劑組合物係適用於預塗型底部填充密封劑，因為該組合物比習知底部填充密封劑具有更長的適用期及更短的固化時間，且亦具有足以用作底部填充密封劑之黏著力。此外，本發明可提高藉由覆晶安裝製造電子裝置的效率。

【實施方式】

本發明黏著劑組合物可經B階段化並在覆晶技術中用作預塗型底部填充密封劑。本發明黏著劑組合物具有短固化時間、高彈性模量、低線性膨脹係數、高晶粒剪切強度，且抑制空隙生成。

本發明之特徵為該黏著劑組合物係在製造電子組件中用於預塗佈應用且包含至少：(a)自由基可聚合單體；(b)具有極性基團之聚合物；(c)填充劑及(d)熱自由基引發劑。

在下文中將闡釋各組分。

自由基可聚合單體(a)。

本發明黏著劑組合物中所包含的自由基可聚合單體具有一或多個選自由乙烯基、馬來醯亞胺基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基及烯丙基組成之群的官能基。雖然各自由基可聚合單體之官能基數量不受特定限制，但較佳可使用雙官能性自由基可聚合單體。該自由基可聚合單體可單獨或以兩種或更多種單體之組合形式使用。除雙官能性自由基可聚合單體之外，可視需要使用單官能性自由基可聚合單體及/或具有三個或更多個官能基之自由基可聚合單體。例如，本發明黏著劑組合物較佳包含50%或更多(更佳60%或更多，更佳70%或更多)的雙官能性自由基可聚合單體，且視需要包含具有三個或更多個官能基之自由基可聚合單體及/或單官能性自由基可聚合單體。

雖然可根據(例如)該黏著劑組合物中所包含的其他化合物、該黏著劑組合物之製造條件及最終用途應用任意調整自由基可聚合單體之含量，但其較佳係佔該黏著劑組合物總重量之1至50重量%，更佳5至30重量%。當自由基可聚合單體之含量過低時，該黏著劑在固化後的彈性模量可能變得過低，且黏著性可能變得過低。

用於本發明之自由基可聚合單體可包括(但不限於)(例如)以下化合物。

具有單官能(甲基)丙烯醯基之示例性化合物包括苯基苯酚丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、琥珀酸丙烯醯氧

基乙酯、脂肪酸丙烯酸酯、甲基丙烯醯氧基乙基鄰苯二甲酸、苯氧基乙二醇甲基丙烯酸酯、脂肪酸甲基丙烯酸酯、丙烯酸 β -羧乙酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丙酯、丙烯酸二氫環戊二乙酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯、甲基丙烯酸第三丁基胺基乙酯、丙烯酸4-羥丁酯、丙烯酸四氫糠酯、丙烯酸苄酯、乙基卡必醇丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯。

具有兩個或更多個(甲基)丙烯醯基之示例性化合物包括己二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸羥基丙烯醯氧基丙酯、己二醇二丙烯酸酯、丙烯酸胺基甲酸酯、環氧丙烯酸酯、雙酚A型環氧丙烯酸酯、改質型環氧丙烯酸酯、脂肪酸改質型環氧丙烯酸酯、胺改質型雙酚A型環氧丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙氧基化雙酚A二甲基丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、丙氧基化乙氧基化雙酚A二丙烯酸酯、9,9-雙(4-(2-丙烯醯氧基乙氧基)苯基)芴、三環癸烷二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、PO-改質型新戊二醇二丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二異戊四醇聚丙烯酸酯、二異戊四醇六丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙

烷三丙烯酸酯、聚醚三丙烯酸酯、丙氧基化甘油三丙烯酸酯、異戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化異戊四醇四丙烯酸酯、二聚三羥甲基丙烷四丙烯酸酯、單異戊四醇丙烯酸酯、二異戊四醇丙烯酸酯、三異戊四醇丙烯酸酯、聚異戊四醇丙烯酸酯。

具有烯丙基之化合物係烯丙基縮水甘油醚。

具有乙烯基之化合物係乙烯基甲醯胺。

具有馬來醯亞胺基之示例性化合物包括4,4'-二苯基-甲烷雙馬來醯亞胺、間伸苯基雙馬來醯亞胺、雙酚A二苯基醚雙馬來醯亞胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、4-甲基-1,3-伸苯基雙馬來醯亞胺、1,6'-雙馬來醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷及類似物。

在此等中，特別佳地，該黏著劑組合物包含具有兩個或更多個丙烯醯基及/或甲基丙烯醯基之單體。

具有極性基團之聚合物(b)。

本發明黏著劑組合物中所包含的具有極性基團之聚合物具有增加黏度及協助支持該黏著劑組合物形狀之功能。即，當該黏著劑組合物呈液態時，該聚合物係用於使該黏著劑組合物具有適當黏度，以使經塗佈的液體不滴落；或當該黏著劑組合物具有薄膜形狀時，該聚合物係用於保持其薄膜形狀。

具有極性基團之聚合物包括(但不特定限於)苯氧基樹脂、聚醚樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、矽氧烷改質型聚醯亞胺樹脂、聚丁二烯、聚丙烯、苯乙烯-丁

二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物、聚縮醛樹脂、聚乙烯縮丁醛樹脂、聚乙烯基縮醛樹脂、聚醯胺樹脂、丙烯腈-丁二烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-丙烯酸共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚乙酸乙烯酯、尼龍、(甲基)丙烯酸系樹脂、(甲基)丙烯酸系橡膠、(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯聚合物、丙烯酸系共聚物及其改質聚合物。此等聚合物本質上具有極性基團、藉由共聚作用引入的極性基團或藉由聚合物改質引入聚合物中之極性基團。

在特定實施例中，該等樹脂係選自由(甲基)丙烯酸系樹脂、(甲基)丙烯酸系橡膠、(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯聚合物及丙烯酸系共聚物組成之群，其等係個別地自初始材料單體合成，該等初始材料單體包括至少一個選自(甲基)丙烯酸烷基酯及(甲基)丙烯酸(例如丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸異丁酯及甲基丙烯酸丁酯)的單體。

在特定實施例中，上述聚合物中之極性基團係選自(但不特定限於)由羥基、羧基、環氧基及(甲基)丙烯醯基組成之群。此等極性基團係作為靜電或化學交聯劑，其在該等樹脂之間及對黏附物體產生良好效應。

例如，當該聚合物係使用(甲基)丙烯酸烷基酯及/或(甲基)丙烯酸作為至少一種初始材料單體合成的(甲基)丙烯酸系樹脂、(甲基)丙烯酸系橡膠、(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯聚合物或丙烯酸系共聚物時，可藉由(例如)使(甲基)丙烯酸烷基酯與單體(例如，(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羥烷

基酯(例如(甲基)丙烯酸羥乙酯)及含環氧基之(甲基)丙烯酸酯(例如(甲基)丙烯酸縮水甘油酯)一起共聚合將該等極性基團引入該聚合物中。可藉由聚(甲基)丙烯酸酯(其中已藉由共聚合作用引入官能基)上之側鏈反應來引入(甲基)丙烯酸鹽基。

引入該聚合物中的上述極性基團的量係不受特定限制。例如，當該極性基團係(甲基)丙烯酸鹽基時，具有(甲基)丙烯酸鹽基之單元的數量對所有單元之總數量較佳係5%或更多且小於30%。當該極性基團係羧基時，酸值較佳係小於3 mgKOH/g且不大於50 mgKOH/g。當該極性基團係羥基時，鹼值較佳係不小於3 mgKOH/g且不大於50 mgKOH/g。當該極性基團係環氧基時，環氧值較佳係(例如)不小於0.15當量/kg且不大於0.30當量/kg。當該極性基團之引入率係在該範圍內時，容易處理該黏著劑組合物，因為該黏著劑組合物不發生膠凝或黏度增加，且甚至在使該黏著劑組合物固化後，亦不會存在諸如對黏附物體之不良影響或黏著劑之低彈性模量的問題。

欲用於本發明之具有極性基團之聚合物的重量平均分子量係(但不限於)10,000至1,000,000。當該聚合物之重量平均分子量係在上述範圍內時，可充分獲得添加該聚合物之效應，且該聚合物可容易與其他成分混合而無任何黏度問題。

具有上述極性基團之聚合物之含量較佳係(但不限於)該黏著劑組合物之總重量之1至30重量%(更佳1至20重量

%)。當該聚合物之含量係在上述範圍內時，可充分獲得添加該聚合物之效應，該聚合物可容易與其他成分混合而無黏度問題，且在使該黏著劑組合物固化後可獲得極佳的彈性模量及黏著力。

具有極性基團之聚合物包括(但不限於)(例如)市售產品，例如由Negami Chemical Industrial Co., Ltd.製造的Paracron系列及Art樹脂系列、由Toagosei Co., Ltd.製造的Arufon系列、由Nagase ChemteX Co.,製造的Teisan樹脂系列及由Nippon Steel Chemical Co., Ltd製造的苯氧基樹脂YP系列及其專用品級。

亦可使用其中已預先分散有橡膠顆粒之具有極性基團之丙烯酸系樹脂。此樹脂與其他組分(例如自由基可聚合單體，特定言之具有(甲基)丙烯醯基之化合物)具有極佳可混溶性。

填充劑(c)。

本發明之黏著劑組合物包含填充劑。藉由包含填充劑，可獲得具有低線性膨脹係數及極佳空間安定性及高阻燃性之黏著劑。就填充劑而言，可根據該黏著劑組合物之最終用途應用來選擇絕緣無機填充劑或導電無機填充劑。絕緣無機填充劑包括二氧化矽、矽酸鈣、氫氧化鋁、氫氧化鎂、碳酸鈣、碳酸鎂、氧化鎂、氮化鋁、氮化硼及類似物，且特別佳係二氧化矽。導電無機填充劑係(例如)金屬或碳黑。

亦可使用已視需要經表面改質之填充劑。市售產品包括

(例如)由 Mitsubishi Chemical Co., 製造的「Mitsubishi Carbon Black」系列；由 Asahi Carbon Co., Ltd. 製造的「Asahi」系列；由 Kawai Lime Industry Co., Ltd. 製造的矽酸鈣「PCM Light」系列、氫氧化鋁「ALH」系列及基於氧化鋁之「Celasule」；由 Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 製造的氧化鈦「STR系列」、二氧化矽「Sciqus系列」、氧化鋅「FINEEX系列」、氧化鎂「SMO系列」及氧化鋇「STR系列」；由 Admatechs Co., Ltd. 製造的二氧化矽及氧化鋁「Admafine」系列；由 Nissan Chemical Industries, Ltd. 製造的二氧化矽「Snowtex」系列；由 C. I. Kasei Co., Ltd. 製造的二氧化矽及含氧化鋁之金屬氧化物「NanoTek」系列及類似物。

欲用於本發明之填充劑之平均粒徑較佳係小於最終製得的電子裝置中IC晶片的元件形成面與接線板之間的間隙尺寸。如果該填充劑之平均粒徑過大，則填充劑於製造電子裝置期間可嵌在金屬連接之間，並導致良好電可靠性之損失。

當於晶圓或板的對準遮罩(即，用於使裝置與晶圓或板對準的遮罩)上塗佈本發明之B階段黏著劑組合物時，亦要求黏著劑組合物之透明度以在光學上識別對準。當要求黏著劑組合物之透明度時，該填充劑之平均粒徑較佳係小於1 μm ，因為如果該填充劑之平均粒徑過大，則黏著劑組合物之透明度降低。

雖然可(例如)根據應用調整填充劑的含量，但在特定實

施例中，其係黏著劑組合物總重量之10至80重量%且在其他實施例中係30至70重量%。如果填充劑的含量係在上述範圍內，則可充分獲得該填充劑之效應且黏著劑組合物具有不存在操作問題的黏度。

熱自由基引發劑(d)。

欲用於本發明之熱自由基引發劑係選自於適當溫度下產生自由基之化合物；以有機過氧化物較佳。在本發明中，熱自由基引發劑之半衰期變為1分鐘時之溫度較佳係高於黏著劑組合物經B階段化時之溫度且低於在覆晶技術中進行熱壓接合時之溫度。明確言之，熱自由基引發劑之半衰期變為1分鐘時之溫度較佳係在(例如)80至300°C的範圍內。

該熱自由基引發劑包括(但無任何特定限制)(例如)二異丁基過氧化物、過氧新癸酸異丙苯酯、過氧碳酸二正丙酯、過氧碳酸二異丙酯、過氧碳酸二第二丁酯、過氧新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧二碳酸二(4-第三丁基環己基)酯、過氧二碳酸二(2-乙基己基)酯、過氧新癸酸第三己酯、過氧新癸酸第三丁酯、過氧新庚酸第三丁酯、過氧特戊酸第三己酯、過氧特戊酸第三丁酯、過氧化二(3,5,5-三甲基己醯)、過氧化二月桂醯、過氧基-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧化二琥珀酸、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧基)己烷、過氧基-2-乙基己酸第三己酯、過氧化二(4-甲基苯甲醯)、過氧基-2-乙基己酸第三丁酯、過氧化二苯甲醯、1,1-二(第三丁基過氧基)-2-甲基環己烷、

1,1-二(第三己基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-二(第三己基過氧基)-環己烷、1,1-二(第三丁基過氧基)環己烷、2,2-二(4,4-二-(第三丁基過氧基)-環己基)丙烷、單碳酸第三己基過氧基異丙酯、第三丁基過氧基馬來酸、過氧基-3,5,5-三甲基己酸第三丁酯、過氧月桂酸第三丁酯、第三丁基過氧基-單碳酸異丙酯、第三丁基過氧基單碳酸2-乙基己酯、過氧苯甲酸第三己酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)己烷、過氧乙酸第三丁基酯、2,2-二(第三丁基過氧基)丁烷、過氧苯甲酸第三丁酯、正丁基-4,4-二(第三丁基過氧基)-戊酸酯、二(2-第三丁基過氧基異丙基)苯、過氧化二異丙苯、二第三己基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、過氧化第三丁基異丙苯、二第三丁基過氧化物、對薄荷烷氫過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、氫過氧化3,5-二異丙苯、1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧化物、氫過氧化異丙苯、第三丁基氫過氧化物、2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷及類似物。此等有機過氧化物可購自 Akzo Nobel N.V.、GEO Specialty Chemicals, Inc.、Arkema Inc.、NOF Co.、Kayaku Akzo Co., Ltd.等。此等可單獨或以兩者或更多者之組合形式使用。

該熱自由基引發劑的含量較佳係黏著劑組合物總重量之0.01至10重量%，更佳0.1至5重量%。當該熱自由基引發劑的含量係在上述範圍內時，則在使黏著劑組合物B階段化時，不存在反應物之安定性問題，且亦無需較長固化時

間。

其他組分(e)。

除上述成分以外，本發明黏著劑組合物可視需要包含添加劑，例如矽烷偶合劑、橡膠內容物、抗氧化劑、耐光安定劑、自由基安定劑及界面活性劑。藉由在該黏著劑組合物中添加矽烷偶合劑及橡膠內容物，可增加該黏著劑之黏著性且可獲得諸如應力鬆弛及減少固化反應物翹曲之優點。當需要進一步延長適用期時，亦可使用抗氧化劑及自由基安定劑。可添加界面活性劑作為變形劑且其可提高可潤濕性及勻化能力。

藉由將矽烷偶合劑摻合至黏著劑組合物中，該黏著劑之黏著性提高。

矽烷偶合劑包括(但不限於)(例如)胺基矽烷偶合劑、環氧基矽烷偶合劑、脲基矽烷偶合劑、異氰酸酯矽烷偶合劑、乙烯基矽烷偶合劑、丙烯醯基矽烷偶合劑、酮亞胺矽烷偶合劑及類似物；且較佳係異氰酸酯矽烷偶合劑、丙烯醯基矽烷偶合劑及環氧基矽烷偶合劑。此等矽烷偶合劑係可購自Dow Corning Toray Co., Ltd.、Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.、Matsumoto Fine Chemical Co., Ltd.、Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.等。

雖然可任意調整矽烷偶合劑的含量，但其較佳係(例如)黏著劑組合物總重量之0至10重量%(更佳0至5重量%)。當矽烷偶合劑的含量過多時，空隙藉由矽烷偶合劑在覆晶技術中之熱壓接合中蒸發而產生。

藉由在黏著劑組合物中摻合橡膠，當將黏著劑組合物製成薄膜形狀時，可獲得諸如黏著劑應力鬆弛及減少翹曲之優點。

橡膠組分包括(但不限於)(例如)橡膠產品(例如丙烯酸系橡膠、腈橡膠、丁二烯橡膠及丁腈橡膠)及用於橡膠之低分子量交聯劑。橡膠產品之商品包括(例如)由 Negami Chemical Industrial Co., Ltd.製造的「Paracron RP」系列；由 GANZ Chemical Co., Ltd.製造的「Staphyloid IM」系列及「Staphyloid AC」系列；由 ZEON Kasei Co., Ltd.製造的「ZEON」系列；由 Mitsubishi Rayon Co., Ltd.製造的「Metablen C/E/W/S/SX/SRX」。用於橡膠之低分子量交聯劑之商品包括(例如)由 SARTOMER Co.製造的「Ricon」系列；由 Idemitsu Kosan Co., Ltd.製造的「poly bd」、「poly ip」系列、「EPOL」系列、「KRASOL」；由 Nippon Soda Co., Ltd.製造的「NISSO-PB」及類似物。此等可單獨或以兩者或更多者之組合形式使用。

亦可使用其中已預先分散有橡膠顆粒之丙烯酸系樹脂之商品，其包括(例如)由 Negami Chemical Industrial Co., Ltd.製造的 Paracron SN-50、AS-3000、ME-2000、W-1163、W-248E、W-197C、Precoat 200、Panlon S-2012。此等橡膠組分及其中已預先分散有橡膠顆粒之樹脂可用作本發明黏著劑組合物中之橡膠或聚合物。

雖然可任意調整橡膠的含量，但其較佳係(例如)黏著劑組合物總重量之0至30重量%，更佳0至20重量%。當橡膠

的摻含量過高時，該黏著劑組合物由於黏度增加過大而不容易處理且與其他組分的可混溶性降低；因此，該組合物之黏著性低。

抗氧化劑及自由基安定劑包括(例如)氫醌、苯并醌及受阻酚；及耐光安定劑包括苯并三唑型、三嗪型、二苯甲酮型、苯甲酸酯型、受阻胺型紫外光吸收劑及類似物。界面活性劑可根據目的選自市售商品目錄。

製造B階段化前的黏著劑組合物之方法。

可藉由(但不限於)利用已知的各種捏合機(例如均勻分散機、通用混合機、班伯里(Banbury)混合機、捏合機、雙輥機、三輥機及擠壓機)(其等可單獨或組合使用)均勻地捏合預定量的各成分來製造所需的黏著劑組合物。該捏合係於室溫或加熱溫度，標準壓力、減壓或增壓及/或無惰性氣體流下進行。

黏著劑組合物之形式。

本發明黏著劑組合物可根據其應用呈薄膜或液體形式。

薄膜型黏著劑組合物。

本發明黏著劑組合物可係其中該組合物已經B階段化之薄膜。本發明薄膜型黏著劑組合物之厚度較佳係由欲經接合之物體間的空間體積來確定。當該薄膜型黏著劑之厚度過厚時，可能難以滿足縮小電子裝置尺寸的需求且裝置可被上升至接合物體頂面的擠出組合物污染。當該薄膜黏著劑之厚度過薄時，由於接合物體間的黏著劑填充不充分，因此接合強度可係極低且作為底部填充密封劑之應力鬆弛

效應可變得不足。該薄膜型黏著劑組合物之厚度較佳係(但不特定限於)不小於5 μm 且不大於100 μm 。在本發明中，B階段化係指將該黏著劑組合物加熱至該組合物中所含有的各成分不主動引發反應，因此藉由使任何溶劑揮發而使該黏著劑組合物變乾(即，不膠黏)的程度。在其他情況下，使黏著劑B階段化至不膠黏狀態係藉由部分固化或定型來完成。

用於製造本發明薄膜型黏著劑組合物之方法包括(例如)以下步驟：將上述本發明黏著劑組合物溶解或分散於溶劑中；及將其塗佈於支撐基板上；及藉由加熱移除該溶劑使該黏著劑組合物B階段化。

上述支撐基板可包括(但不限於)塑膠薄膜及類似物(例如，聚對苯二甲酸乙二酯薄膜、聚四氟乙烯薄膜、聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜及聚甲基戊烯薄膜)。

上述溶劑較佳係(但不限於)由考慮與沸點有關的B階段化時的揮發性來確定。特定實例較佳包括具有相當低沸點之溶劑(例如甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、甲基乙基酮、丙酮、甲基異丁基酮、甲苯及二甲苯)，因為使用該溶劑可在B階段化時防止黏著劑層中固化的進展。就提高塗佈效率之目的而言，亦可使用具有相當高沸點之溶劑，例如二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮及環己酮。此等溶劑可單獨或以兩種或更多種溶劑之組合形式使用。

可藉由使用市售塗佈機及類似物來進行於支撐基板上塗

佈黏著劑組合物之方法，其包括通常已知的方法，如(例如)刮塗法、輥塗法、噴塗法、凹版塗佈法、棒塗法及幕塗法。

雖然可根據欲製造之薄膜的組成及厚度、溶劑及類似物來任意調整用於B階段化的條件，但使該溶劑蒸發的溫度較佳係70°至150°C(在另一實施例中為90°至130°C)且持續(例如)0.5分鐘至10分鐘。可藉由使該組合物於靜態乾燥烘箱中保持一段時間或藉由將其放置於直插式烘箱、傳送帶式爐或類似物中來進行B階段化。可視需要採用逐步加熱、恆速增溫、恆速降溫及類似操作。

本發明薄膜型黏著劑組合物較佳係以與上述支撐基板層合的狀態提供。另外，本發明薄膜型黏著劑組合物亦可經另一層(例如背向研磨膠帶及保護性薄膜)層壓。

背向研磨膠帶係一種用於在薄化操作(例如背向研磨)期間支撐及保護晶圓之膠帶。背向研磨係用於在電子裝置之製造中研磨晶圓的元件形成面之相反面(即背面)以使該裝置薄化。在本發明中，上述支撐基板可係背向研磨膠帶。或者，背向研磨膠帶可以順序為「支撐基板/薄膜型黏著劑組合物/背向研磨膠帶」的層壓狀態提供。該背向研磨膠帶之層壓允許保護黏著劑表面，且該薄膜型黏著劑組合物(其上已預先層壓該背向研磨膠帶)促進製造電子裝置之更高效率。

本發明薄膜型黏著劑組合物可經除背向研磨膠帶以外之保護性薄膜層壓，且此保護性薄膜可係上述支撐基板。亦

可以「支撐基板/薄膜型黏著劑組合物/保護性薄膜」的順序進行層壓。

液體黏著劑組合物。

可藉由將上述黏著劑組合物中所包含的各組分均勻混合至溶劑中來獲得本發明之液體黏著劑組合物。可在使用時控制該液體黏著劑組合物以使其黏度允許藉由塗佈機(例如分配器)進行塗佈。該黏著劑組合物甚至可係不含溶劑。溶劑包括彼等可用於製造上述薄膜型黏著劑者。另外,可藉由該黏著劑組合物中的各組分的含量來控制該黏著劑組合物之黏度。

電子裝置及其製造方法。

現在闡釋藉由使用本發明黏著劑組合物來製造電子裝置之方法。製造電子裝置之方法較佳係(但不限於)使用覆晶技術。由於本發明黏著劑組合物較佳係用作預塗型底部填充密封劑,因此以在製造電子裝置期間首先製造具有黏著劑層之晶圓(其中B階段黏著劑組合物層係層壓於晶圓上)特別佳。製造本發明電子裝置之方法包括(例如): (a)於晶圓上層壓黏著劑組合物以製造具有黏著劑層之晶圓的步驟; (b)切割該具有黏著劑層之晶圓以使該晶圓分離成半導體晶片之切割步驟; 及(c)於半導體晶片與接線板之間形成電連接及密封其間隙之接合及密封步驟。

在下文中將闡釋各步驟。

1.製造具有黏著劑層之晶圓之步驟。

在製造具有黏著劑層之晶圓之步驟中,以於該晶圓之元

件形成面上層壓B階段黏著劑組合物層的方式來製造該具有黏著劑層之晶圓。可根據黏著劑組合物之形式如下所述來製造該具有黏著劑層之晶圓。亦可於具有本發明黏著劑層之晶圓上層壓背向研磨膠帶。

圖1顯示藉由使用薄膜型黏著劑組合物來製造具有黏著劑層之晶圓之步驟之一實例。上述薄膜型黏著劑組合物之特徵係該黏著劑組合物11已在支撐基板12上經B階段化(圖1(a))。在將該薄膜型黏著劑組合物層壓於晶圓13之元件形成面上(圖1(b))後，藉由將該薄膜切割成與晶圓形狀一致來獲得具有黏著劑層之晶圓14(圖1(c))。就另一方法而言，可藉由將該已被切割成晶圓形狀的薄膜型黏著劑組合物層壓於該晶圓之元件形成面上來製造該具有黏著劑層之晶圓。就製造具有配備有背向研磨膠帶的黏著劑層之晶圓之方法而言，可使用已具有該背向研磨膠帶之薄膜型黏著劑組合物。如果該薄膜型黏著劑組合物不具有背向研磨膠帶，則可在於該晶圓上層壓該黏著劑組合物之後將背向研磨膠帶另外層壓於該薄膜型黏著劑組合物上。

圖2顯示藉由使用液體黏著劑組合物來製造具有黏著劑層之晶圓之步驟之一實例。藉由旋塗機將該液體黏著劑組合物塗佈於晶圓21之元件形成面上(圖2(a))，然後加熱以使溶劑蒸發至乾以使該黏著劑組合物B階段化(圖2(b))。由此可獲得具有黏著劑層之晶圓24(圖2(c))。塗佈黏著劑組合物之方法包括(但不限於)藉由旋塗機、分配器、輥及類似物進行塗佈之方法及印刷方法。可按照製造上述薄膜型

黏著劑組合物之方法來進行該方法中之B階段化。亦可於上述B階段黏著劑層上層壓該背向研磨膠帶。

2.切割步驟。

在切割步驟中，將上述具有黏著劑層之晶圓分離成預定尺寸的具有黏著劑層之半導體晶片。在該切割步驟中，可藉由使用普通切割膠帶及切割機以乾式或濕式切割進行該分離。亦可採用新一代切割方法(例如雷射切割方法及隱形切割方法)。

圖3顯示藉由使用具有黏著劑層之晶圓34以覆晶技術製造電子裝置之步驟之一實例。該具有黏著劑層之晶圓34包含層壓於晶圓31之具有焊料凸塊32之表面(即，元件形成面)上的黏著劑層33(圖3(a))。圖3(b)係切割該具有黏著劑層之晶圓34之步驟之一實例，其中藉由切割機35將該具有黏著劑層之晶圓34切割成預定尺寸，以獲得具有黏著劑層之晶片36(圖3(c))。

3.接合及密封步驟。

在接合及密封步驟中，形成半導體元件與接線板之電連接，且同時使用黏著劑組合物密封該半導體元件與該接線板之間的間隙，以製造電子裝置。明確言之，將具有黏著劑層之晶片放置於接線板上，以使該接線板之電路面與該分離晶片之黏著劑層面對面，且使其等對準並進行熱壓接合。在熱壓接合後，可進一步加熱其等以使該黏著劑組合物固化完全。就用於熱壓接合之方法而言，通常使用在對準後藉由使用覆晶接合機完成熱壓接合之方法，或在對準

及試安裝後藉由回焊爐熱連接之方法。本文採用適用於包裝及密封方法之熱分佈。就安裝晶片而言，不僅可利用覆晶接合機，亦可利用可進行對準的機器(例如晶粒接合機)。

雖然熱壓接合之溫度不受特定限制，但當電極係焊料凸塊或焊料負載型凸塊時，該溫度較佳係比該電極之熔點高 10° 至 100°C 。該溫度較佳係不低於 200°C 且更佳係 210° 至 300°C 。熱壓接合之時間較佳係1至20秒且其壓力較佳係0.1至7 MPa。在彼等於熱壓接合後再進行加熱以使該黏著劑組合物固化完全的情況下，該加熱溫度較佳係 150° 至 220°C 且該加熱時間較佳係30至180分鐘。在其他情況下，於熱壓接合後不進行加熱，但延遲加熱並在溫度隨著後續焊料回焊操作或模塑操作上升期間完成。

圖3(d)至(f)係顯示該接合及密封步驟之一實例之示意圖。使具有黏著劑層之半導體晶片36之焊料凸塊32與接線板37之電極38對準(圖3(d))，並進行熱壓接合(圖3(e))。由此獲得電子裝置(圖3(f))。

用於製造本發明電子裝置之方法可另外包括藉由研磨機研磨晶圓之元件形成面的相對面(在下文中可稱為「晶圓背面」)之背向研磨步驟，以用於使該晶圓薄化。該背向研磨步驟可於切割步驟前的任何時間進行且其可於提供具有黏著劑組合物的晶圓之前或之後進行。在該背向研磨步驟中，較佳地，於欲經研磨面之相對面上層壓背向研磨膠帶。

在本段中，闡釋一實例，其中在於晶圓上提供黏著劑組合物之前進行背向研磨步驟。首先，研磨晶圓背面，其中於元件形成面上層壓背向研磨膠帶。然後，於該已經研磨之晶圓背面上層壓切割膠帶，並移除該背向研磨膠帶。隨後，於該晶圓之元件形成面上提供黏著劑組合物，然後使用該具有黏著劑層之晶圓進行切割步驟。

就另一方法而言，闡釋一實例，其中在於晶圓上提供黏著劑組合物之後進行背向研磨步驟。如果該具有黏著劑層之晶圓已具有背向研磨膠帶，則可依此進行背向研磨。另一方面，如果該具有黏著劑層之晶圓不具有背向研磨膠帶，則較佳在於該黏著劑層上層壓背向研磨膠帶之後進行該背向研磨。在完成背向研磨後，於該晶圓背面上層壓切割膠帶並移除該背向研磨膠帶；然後，製造進行至使用此晶圓之切割步驟。

除藉由使用上述具有黏著劑層之晶圓之方法以外，亦可藉由使用具有黏著劑之接線板製造電子裝置。可藉由於接線板上印刷黏著劑組合物及使該施加的黏著劑組合物B階段化來獲得該具有黏著劑之接線板。

圖4顯示用於製造具有黏著劑之接線板之方法之一實例。於接線板41之電路面上之欲安裝半導體晶片的區域上絲網印刷液體黏著劑組合物42(圖4(b))，並加熱以使該黏著劑組合物B階段化。由此獲得具有黏著劑之接線板44(圖4(c))。

當藉由使用具有黏著劑之接線板製造電子裝置時，將半

導體晶片放置於在接線板之電路面之區域上形成的黏著劑上，並進行熱壓接合。用於熱壓接合之方法、條件及類似物係如上述密封及接合步驟中所闡釋。

由於可預先於電子組件上提供呈B階段狀態的本發明黏著劑組合物以用於預塗佈應用，因此不必連續進行提供具有黏著劑之電子組件的步驟及後續步驟。此允許縮減電子裝置製造方法中之步驟。另外，由於本發明黏著劑組合物比習知黏著劑具有更長的適用期，因此其特別適用於上述用於製造預先具有黏著劑之電子組件之方法。此外，本發明黏著劑組合物的優點在於：其可使熱壓接合之持續時間比在使用習知黏著劑組合物之情況下更短且容易設定熱壓條件。另一優點在於：當在電子裝置中堆疊多個半導體晶片時，此等接合及密封步驟可一次性同時進行。

實例

根據以下實例更詳細闡釋本發明。然而，本發明不受下述實例限制。

表1顯示用於以下實例、參照例及比較例中之化合物。

表 1

組分	源名稱	化合物解釋
自由基可聚合單體	CD401	由Sartomer Co., Inc.製造的1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯
	Viscoat802	由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.製造之單異戊四醇丙烯酸酯、二異戊四醇丙烯酸酯、三異戊四醇丙烯酸酯及聚異戊四醇丙烯酸酯之混合物
	EBECRYL 3701	由Dicel-Cytec Co., Ltd.製造的改質型環氧丙烯酸酯
	BMI5100	由Daiwa Chemical Industries Co., Ltd.製造的3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯甲烷雙馬來醯亞胺
環氧單體	AER260	由Asahi Kasei Co.製造的雙酚A型環氧樹脂
聚合物	W116.3	由Negami Chemical Industrial Co., Ltd.製造的丙烯酸系橡膠，主要組分：EA，引入COOH/-OH作為極性基團
	Precoat200	由Negami Chemical Industrial Co., Ltd.製造的丙烯酸系橡膠，主要組分：MMA，無極性基團
	YP-50EK35	由Nippon Steel Chemical Co., Ltd.製造的苯氧基樹脂
	丙烯酸系樹脂1	丙烯酸系樹脂，Mw：240,000；丙烯醯基含量：8%
	丙烯酸系樹脂2	丙烯酸系樹脂，Mw：240,000；丙烯醯基含量：15 %
	SG-P3	由Nagase ChemteX Co.製造的丙烯酸酯共聚物EA-BA-AN，引入環氧基
填充劑	Seahostar KEP10	SiO ₂ ，平均粒徑：100 nm，由Nippon Shokubai Co., Ltd.製造
	Seahostar KEP100	SiO ₂ ，平均粒徑：1 μm，由Nippon Shokubai Co., Ltd.製造
矽烷偶合劑	KBE-9007	由Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造的3-異氰醯丙基三乙氧基矽烷
橡膠	PNR-1H	由JSR Co.製造的丙烯腈丁二烯橡膠
	Ricon 130MA13	經馬來酸酐加成之聚丁二烯(由Sartomer Co., Inc.製造)
熱自由基引發劑	Perbuthyl C	由NOF Co.製造的過氧化第三丁基異丙苯
環氧固化劑	Novacure HX-3722	由Asahi Kasei Co.製造的潛環氧固化劑

黏著劑組合物之製法。

藉由利用以下方法混合各組分來製備B階段化前的黏著劑組合物。各實例、參照例及比較例中所摻合的化合物及其含量(重量%)係示於表2中。

實例1。

混合物A(自由基可聚合單體、橡膠組分及填充劑之混合物)之製法。

於200 ml迪斯可杯(disco cup)中加入自由基可聚合單體CD401、Viscoat802及EBECRYL3701及橡膠組分RICON130MA13。將此調整至50℃並用刮勺混合。添加Thereto Seahostar KEP10填充劑並用刮勺混合以製備混合物A。將此混合物A於50℃下儲存片刻。然後，將三輥機的輥部分調整為50℃並將輥間隙調整為10 μm，且使該三輥機以約100 rpm旋轉。將製得的混合物A載入該三輥機中並輥軋三次，隨後將輥間隙再調整為5 μm且輥軋該混合物兩次。對經輥軋的混合物A進行稱重。

混合物B(聚合物內容物及溶劑之混合物)之製法。

使聚合物組分W116.3與甲基乙基酮溶劑摻合，以使固體含量變為30至20%，並藉由攪拌機攪拌至完全溶解以製備混合物B。

混合物C(混合物A及混合物B之混合物)之製法。

使用攪拌機以約500 rpm至1,000 rpm的速率將上文(1)中經輥軋及稱重的混合物A及適當量的混合物B攪拌30至180分鐘，以製備混合物C。

黏著劑組合物之製法。

另外，將自由基反應引發劑PERBUTYL C及矽烷偶合劑KBE-9007添加至上文(3)中獲得的混合物C中，並藉由攪拌機以約500 rpm至1,000 rpm的速率攪拌10分鐘，以製備黏著劑組合物。

實例2至7及9。

除如表2中所示改變欲摻合至該等黏著劑組合物中之各組分以外，如實例1中所述來製備該等黏著劑組合物。

實例8。

藉由以下製程來製備B階段化前的黏著劑組合物。摻合至該等黏著劑組合物中之各化合物之比例(重量%)係示於表2中。

混合物D(聚合物及溶劑之混合物)之製法。

使聚合物W116.3與甲基乙基酮溶劑摻合，以使固體含量變為20%，並藉由攪拌機攪拌至完全溶解以製備混合物D。

混合物E之製法(添加填充劑)。

將填充劑Seahostar KEP10添加至混合物D中，使用高剪切混合機以3,500 rpm攪拌2小時且同時冷卻，以製備混合物E。

混合物F之製法(添加矽烷偶合劑)。

將適當量的KBE-9007添加至混合物E中，並藉由攪拌機以約500 rpm至1,000 rpm的速率攪拌10分鐘，以製備混合物F。

混合物G之製法(添加自由基可聚合單體及橡膠組分)。

然後，將自由基可聚合單體雙馬來醯亞胺BMI5100及橡膠組分RICON130MA13添加至混合物F中，並藉由攪拌機以約500 rpm至1,000 rpm的速率攪拌60分鐘，以製備混合物G。

黏著劑組合物之製法。

將反應引發劑PERBUTYL C添加至混合物G中，並藉由攪拌機以約500 rpm至1,000 rpm的速率攪拌10分鐘，以製備黏著劑組合物。

參照例1。

除用平均粒徑為1 μm 之Seahostar KEP100代替欲經摻合之填充劑以外，如實例1中所述製備該黏著劑組合物。

參照例2。

如實例1中所述製備該黏著劑組合物以使各成分之比例如表2中所示，且不添加矽烷偶合劑及橡膠組分。

參照例3。

如實例1中所述製備該黏著劑組合物以使各組分之比例如表2中所示，且不添加矽烷偶合劑。

比較例1。

除使用環氧單體及環氧固化劑代替實例1中所使用之自由基可聚合單體及熱自由基引發劑以外，如實例1中所述製備該黏著劑組合物。

比較例2。

除使用無極性基團之Precoat 200作為聚合物以外，如實

例1中所述製備該黏著劑組合物。

比較例3。

除將該填充劑用量改變至5重量%及其他組分用量係如表2中所示以外，如實例1中所述製備該黏著劑組合物。

黏著劑組合物之B階段化。

使用市售塗佈機(由Kodaira Seisakusho Co. Ltd., 製造的Baker Applicator YBA)將上文中製得的各黏著劑組合物以薄膜形式塗佈於100 μm 厚度的透明聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(在下文中稱為「PET薄膜」)上。將其於烘箱中及90℃下加熱10分鐘以使該黏著劑組合物B階段化。藉由厚度計測量所得薄膜之厚度，以製造具有60 μm 厚度的B階段薄膜型黏著劑組合物。使用其等進行測試。測試方法係如下所述。

測試方法。

透明度。

評估在經B階段黏著劑組合物層壓之PET薄膜下是否可辨認12號字體大小的字母。評估標準如下：

(1) OK：可辨認上述字母。

(2) NG：不可辨認上述字母。

使用壽命。

首先，藉由差示掃描量熱儀(在下文中稱為DSC，條件：以10℃/分鐘自30℃上升至400℃)測定該B階段黏著劑組合物在放熱開始時的溫度及放熱最高時的溫度。然後，將該B階段黏著劑組合物於45℃下靜置3天且使其再經歷

DSC以測定放熱開始時的溫度及放熱最高時的溫度。評估標準如下：

(1) OK：靜置後放熱開始時的溫度及放熱最高時的溫度與靜置前該等溫度之差異均在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 內。

(2) NG：靜置後放熱開始時的溫度及/或放熱最高時的溫度與靜置前該(等)溫度之差異超過 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

膠凝時間。

在 50°C 下，將B階段黏著劑組合物層壓於7 mm正方形的矽基板上。用鋁箔保護熱板面並調整至 230°C 。將該矽基板之黏著劑面按壓至該經鋁箔保護的熱板面上，並用推力輕推該矽基板直至其因黏著而無法移動。測定直至該矽基板變得不可移動的間隔時間作為膠凝時間。

彈性模量及線性膨脹係數。

層壓B階段黏著劑組合物薄膜且同時移除PET薄膜，以使其厚度為 $500\text{ }\mu\text{m}$ 至 $10,000\text{ }\mu\text{m}$ ，並藉由萬用刀將其切割成10 mm寬及60 mm長。將以此方式形成的B階段黏著劑組合物於爐中及 200°C 下加熱2小時。在使該組合物恢復至室溫後，使用砂紙塑造其形狀，且藉由Seiko Instruments Inc.製造的DMS6100測量其彈性模量及線性膨脹係數。就線性膨脹係數而言， α_1 係在等於或低於玻璃轉化溫度(T_g)下的線性膨脹係數，且 α_2 係在等於或高於 T_g 下的線性膨脹係數。

晶粒剪切A。

於 50°C 下，將B階段黏著劑組合物層壓於2 mm正方形的

SiN基板上。將其以1 N/200℃按壓至印刷接線板FR-5等級之基板上以用於臨時黏著。在該臨時黏著後，使其於180℃下固化1小時，且隨後於85℃及85%濕度的條件下將其儲存48小時。在冷卻至室溫後，藉由DEGA Co製造的Bondtester系列4000測量使該黏著材料斷裂之力度。

晶粒剪切B。

除使用SiN基板代替該FR-5等級基板以外，如上述晶粒剪切A之測量方法來進行測量。

表2：各黏著劑組合物中之化合物之摻含量

內容物	源名稱	實例									參照例			比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	1	2	3
自由基可聚合單體	CD 401	12	11	12	12	14	14	14		12	12	15	12		12	23
	Viscoat 802	12		13	12	14	14	14		12	12	15	13		12	24
	EBECRYL 3071	12	11	13	12	13	13	13		12	12	14	12		12	24
	BMI 5100		11						33							
環氧單體	AER 260													40		
聚合物	W116.3	15	15	15		15	7	7	15		15	15	15	15		15
	Precoat 200														15	
	YP-50EK 35				15											
	丙烯酸系樹脂1						8									
	丙烯酸系樹脂2							8								
	SG-P3									10						
填充劑	Seahostar KEP 10	40	40	45	40	40	40	40	40	45		40	40	40	40	5
	Seahostar KEP 100										40					
矽烷偶合劑	KBE-9007	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			1	1	1
橡膠	PNR-1H					2	2	2								
	Ricon 130MA13	7	10		7				10	7	7		7	4	7	7
反應引發劑	PERBUTYL C	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	1
環氧固化劑	NOVACUREH X-3722													5		
	總計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

(值單位：重量%)

表 3

	實例									參照例			比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	1	2	3
透明度	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	OK	OK	OK	OK	OK
使用壽命	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	OK	OK
膠凝時間(秒)	<5	<5	<5	<5	<5	ND	ND	ND	<5	<5	<5	<5	11	<5	<5
彈性模量(Gpa)	5.5	4.9	4	3.1	4.6	5.3	6.1	4.3	4.3	6.6	3.2	3.7	6.1	1	3.7
線性膨脹係數(α_1)($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	35	32	29	33	30	ND	ND	26	30	30	26	ND	30	32	113
線性膨脹係數(α_2)($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	79	66	64	80	75	ND	ND	59	70	73	68	ND	67	89	357
晶粒剪切A(N/mm2)	22	20	19	14	21	ND	ND	16	21	19	7	11	26	11	24
晶粒剪切B(N/mm2)	24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	17	22	ND	ND	ND

(ND：無數據)

當在參照例 1 之黏著劑組合物中摻合平均粒徑為 1 μm 之填充劑時，所得之黏著劑薄膜具有低透明度。此顯示在其中要求黏著劑透明度之應用中需要使用更微細的填充劑。

在參照例 2 之黏著劑組合物中未摻合矽烷偶合劑及橡膠，且在參照例 3 之黏著劑組合物中未摻合矽烷偶合劑。自此等黏著劑組合物獲得的黏著劑具有低晶粒剪切 A。此顯示需要根據黏附物體摻合矽烷偶合劑及/或橡膠以提高黏著劑之晶粒剪切力。

當比較例 1 之黏著劑組合物包含環氧單體時，其膠黏時間係較長且其使用壽命不佳。即，其顯示與使用自由基可聚合單體相比，需要更長固化時間且安定性亦更低。

當在比較例 2 之黏著劑組合物中摻合不含極性基團之 Percoat 200 聚合物時，彈性模量係較低。

當比較例 3 之黏著劑組合物具有含量減少至 5% 的填充劑時，線性膨脹係數係較高。因此，該組合物係不適用於底部填充應用。

【圖式簡單說明】

圖1顯示藉由使用本發明薄膜型黏著劑組合物來製造具有黏著劑層之晶圓之方法之一實例。

圖2顯示藉由使用本發明液體黏著劑組合物來製造具有黏著劑層之晶圓之方法之一實例。

圖3顯示製造本發明電子裝置之方法之一實例。

圖4顯示藉由使用本發明黏著劑組合物來製造具有黏著劑之接線板之方法之一實例。

【主要元件符號說明】

- | | |
|----|---------------|
| 11 | 薄膜型黏著劑組合物 |
| 12 | 支撐基板 |
| 13 | 晶圓 |
| 14 | 具有黏著劑層之晶圓 |
| 21 | 晶圓 |
| 22 | 液體黏著劑組合物 |
| 23 | 已塗佈有黏著劑組合物之晶圓 |
| 24 | 具有黏著劑層之晶圓 |
| 31 | 晶圓 |
| 32 | 焊料凸塊 |
| 33 | 黏著劑層 |
| 34 | 具有黏著劑層之晶圓 |
| 35 | 切割機 |
| 36 | 具有黏著劑層之晶片 |
| 37 | 接線板 |

38	電 極
39	加 熱 台
40	電 子 裝 置
41	接 線 板
42	塗 佈 的 黏 著 劑 組 合 物
43	B 階 段 黏 著 劑 組 合 物
44	具 有 黏 著 劑 之 接 線 板

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101140402

※申請日：101.10.21

※IPC 分類：C09J 4/60 (2006.01)

11/66 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)

21/603 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

電子組件用黏著劑

ADHESIVE FOR ELECTRONIC COMPONENT

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於預塗型底部填充密封劑之黏著劑組合物，其包含：(a)自由基可聚合單體，其具有一或多個選自由乙烯基、馬來醯亞胺基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基及烯丙基組成之群的官能基；(b)具有極性基團之聚合物；(c)填充劑及(d)熱自由基引發劑。

三、英文發明摘要：

An adhesive composition for a pre-applied underfill sealant comprising: (a) a radical polymerizable monomer having one or more functional groups selected from the group consisting of vinyl group, maleimide group, acryloyl group, methacryloyl group and allyl group, (b) a polymer having a polar group, (c) a filler, and (d) a thermal radical initiator.

八、圖式：

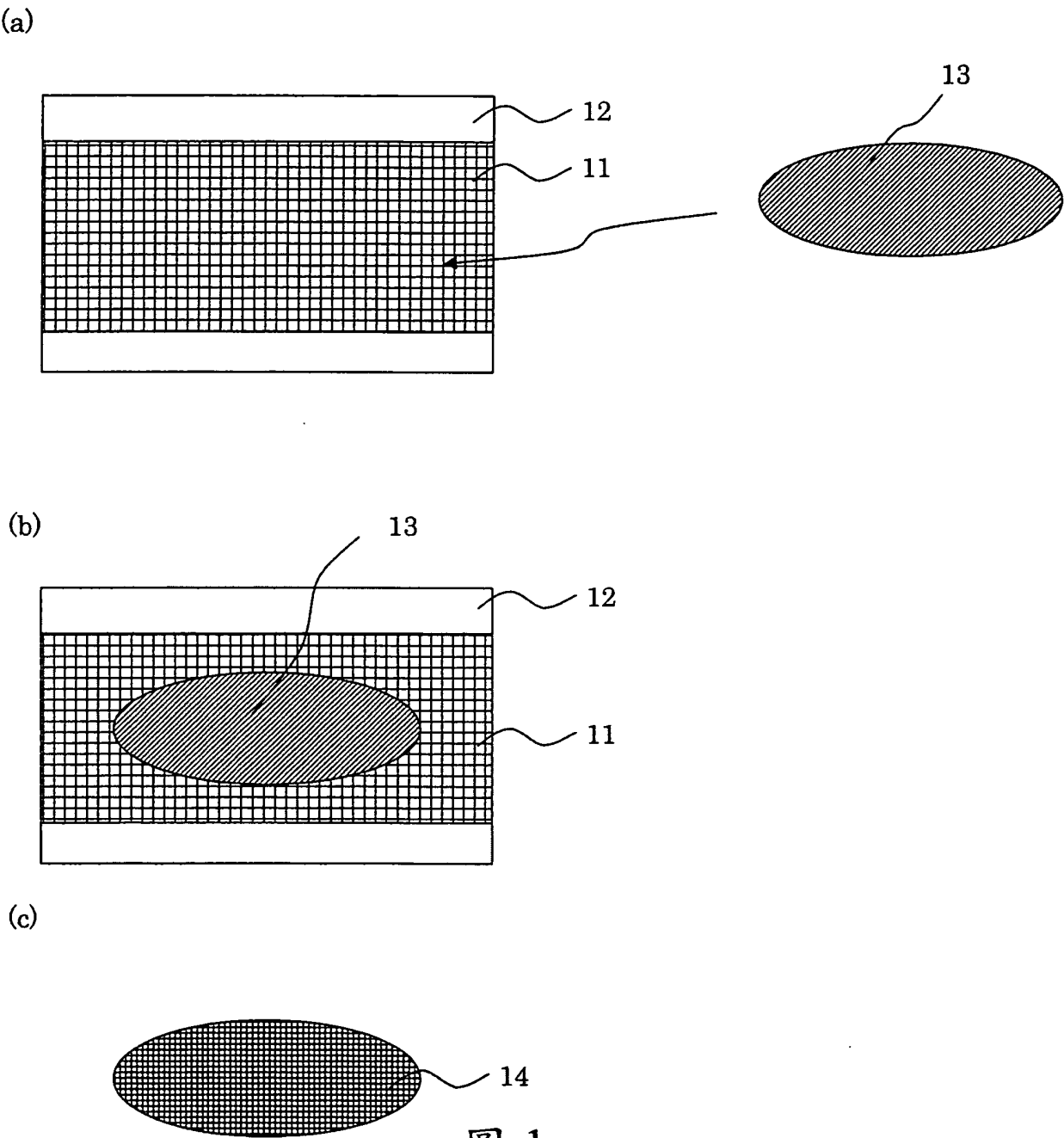
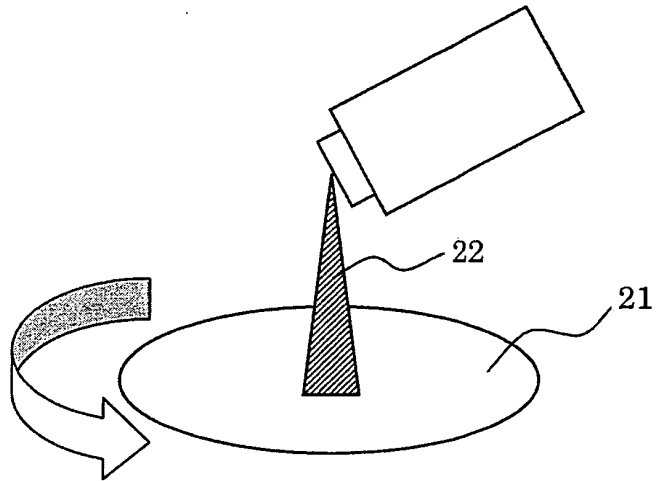
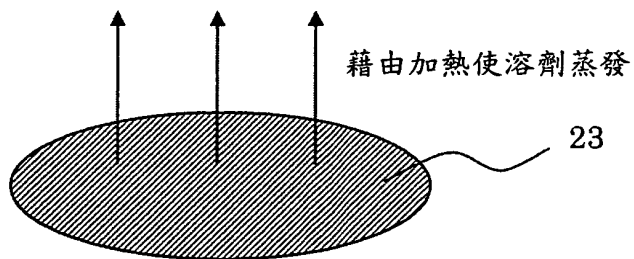


圖 1

(a) 旋塗



(b) 加熱



(c)

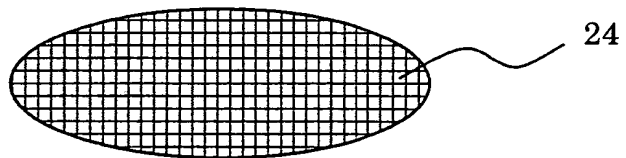
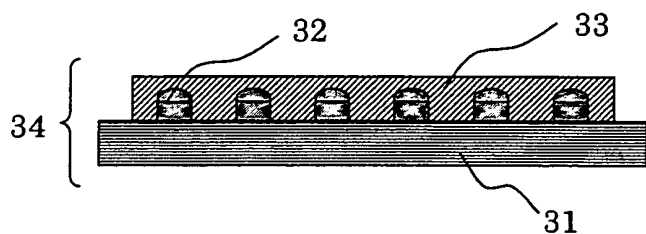
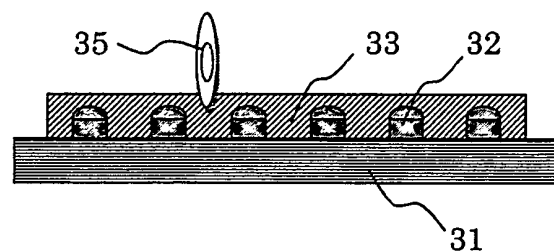


圖 2

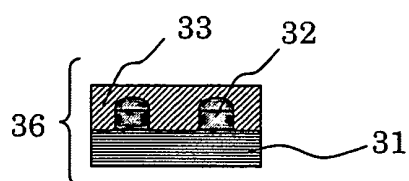
(a)



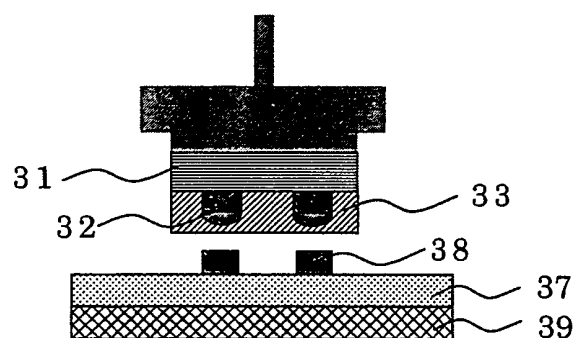
(b)切割



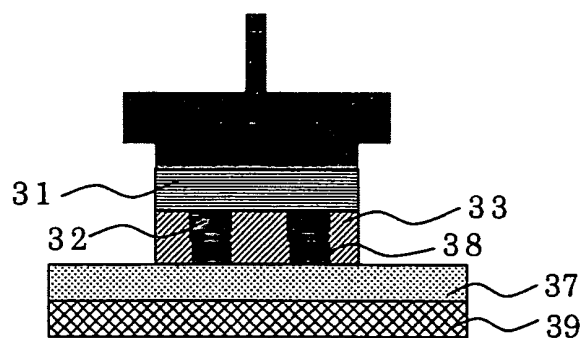
(c)



(d)拾取及放置



(e)熱壓接合



(f)最終包裝

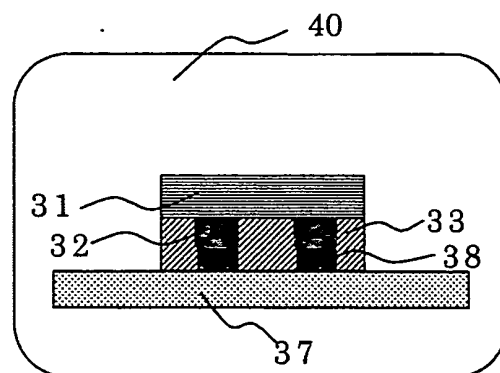
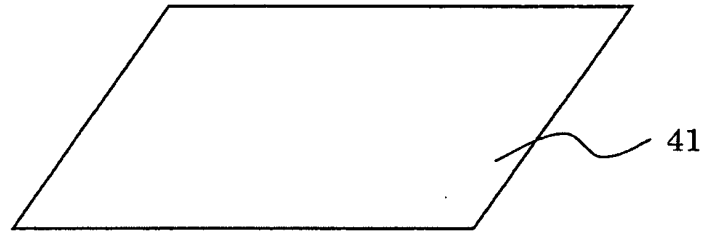
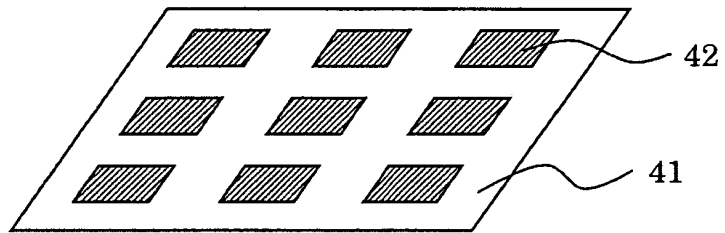


圖 3

(a) 絲網印刷



(b) 加熱



(c)

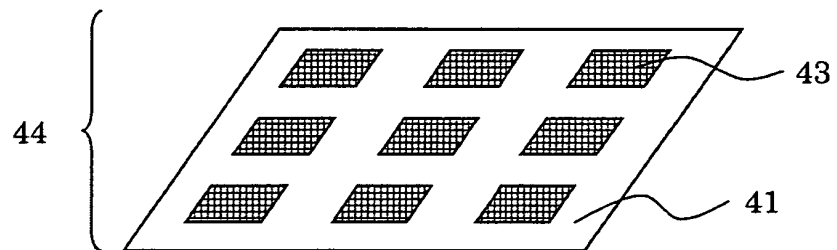


圖 4

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|----|-----------|
| 11 | 薄膜型黏著劑組合物 |
| 12 | 支撐基板 |
| 13 | 晶圓 |
| 14 | 具有黏著劑層之晶圓 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

七、申請專利範圍：

105年6月21日^{修正}(本)

1. 一種用於預塗型底部填充密封劑之黏著劑組合物，其包含：

(a)自由基可聚合單體，其具有一或多個選自由乙烯基、馬來醯亞胺基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基及烯丙基組成之群的官能基；

(b)具有極性基團之聚合物，其中該極性基團選自由羥基、羧基、(甲基)丙烯醯基及環氧基組成之群，且該聚合物具有10,000至1,000,000之重量平均分子量；

(c)填充劑，其具有小於1 μm 的平均粒徑；及

(d)熱自由基引發劑，

其中該黏著劑組合物係呈薄膜形式，其具有不小於5 μm 且不大於100 μm 之厚度。

2. 如請求項1之黏著劑組合物，其中該熱自由基引發劑(d)係有機過氧化物。
3. 如請求項1之黏著劑組合物，其進一步包含層壓於該黏著劑組合物上之支撐膠帶。
4. 一種製造薄膜型黏著劑組合物之方法，其包括將如請求項1之黏著劑組合物塗佈於支撐基板上及使該塗佈的黏著劑組合物B階段化之步驟。
5. 一種具有黏著劑層之晶圓，其包含呈B階段狀態並層壓於晶圓之元件形成面上的如請求項1之黏著劑組合物。
6. 如請求項5之具有黏著劑層之晶圓，其另外包含層壓於該黏著劑層上之支撐膠帶。

7. 一種用於製造具有黏著劑層之晶圓之方法，其包括將如請求項1之黏著劑組合物塗佈於晶圓之元件形成面上及使該塗佈的黏著劑組合物B階段化之步驟。
8. 一種用於製造具有黏著劑層之晶圓之方法，其包括將如請求項1之薄膜型黏著劑組合物層壓於晶圓之元件形成面上之步驟。
9. 一種具有黏著劑之接線板，其包含呈B階段狀態且層壓於接線板上之如請求項1之黏著劑組合物。
10. 一種製造具有黏著劑之接線板之方法，其包括將如請求項1之黏著劑組合物塗佈於接線板上及使該塗佈的黏著劑組合物B階段化之步驟。
11. 一種電子裝置，其藉由使用如請求項1之黏著劑組合物製得。
12. 一種製造電子裝置之方法，其包括以下步驟：
 - (a)切割如請求項5之具有黏著劑層之晶圓，以使該晶圓分離成半導體晶片；及
 - (b)將該分離的半導體晶片放置於接線板上以使該接線板之電路面與該半導體晶片之黏著劑層面對面；並進行熱壓接合以形成電連接。
13. 一種製造電子裝置之方法，其包括以下步驟：
 - (a)使如請求項5之具有黏著劑層之晶圓的背面薄化；
 - (b)切割該具有黏著劑層之薄晶圓以使該晶圓分離成半導體晶片；
 - (c)將該分離的半導體晶片放置於接線板上以使該接線

板之電路面與該半導體晶片之黏著劑層面對面；並進行熱壓接合以形成電連接。

14. 一種製造電子裝置之方法，其包括以下步驟：

(a)使如請求項6之具有黏著劑層之晶圓的背面薄化；

(b)切割該具有黏著劑層之薄晶圓以使該晶圓分離成半導體晶片；

(c)將該分離的半導體晶片放置於接線板上以使該接線板之電路面與該半導體晶片之黏著劑層面對面；並進行熱壓接合以形成電連接。

15. 一種製造電子裝置之方法，其包括以下步驟：將半導體晶片放置於如請求項9之具有黏著劑之接線板上以使該接線板之電路面與該半導體晶片之元件形成面係面對面；及進行熱壓接合以形成電連接。