



(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 I619790 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：105104515

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 16 日

(51)Int. Cl.：

*C09J183/04 (2006.01)**C09J11/08 (2006.01)**C09J11/06 (2006.01)**B32B5/14 (2006.01)**B32B7/06 (2006.01)**B32B27/18 (2006.01)**B32B3/30 (2006.01)**H01L21/683 (2006.01)*

(30)優先權：2015/03/03 美國

14/636,981

(71)申請人：羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC (US)

美國

陶氏全球科技責任有限公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)

美國

(72)發明人：歐利夫 馬克 S OLIVER, MARK S. (US)；白志峰 BAI, ZHIFENG (CN)；加拉格爾 麥克 K GALLAGHER, MICHAEL K. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201144393A

CN 103779255A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：2 共 47 頁

(54)名稱

暫時性黏合

EPHEMERAL BONDING

(57)摘要

本發明揭露一種適用於短暫性地黏合諸如半導體基材有源側及載體基材之兩個表面的組合物，其含有黏合劑材料、剝離添加劑及銅鈍化劑。這些組合物可用於其中需要將一個部件短暫性黏合至具有銅表面的基材的電子器件製造中。

Compositions containing an adhesive material, a release additive and a copper passivation agent are suitable for temporarily bonding two surfaces, such as a semiconductor substrate active side and a carrier substrate. These compositions are useful in the manufacture of electronic devices where a temporary bonding of a component to a substrate having a copper surface is desired.

指定代表圖：

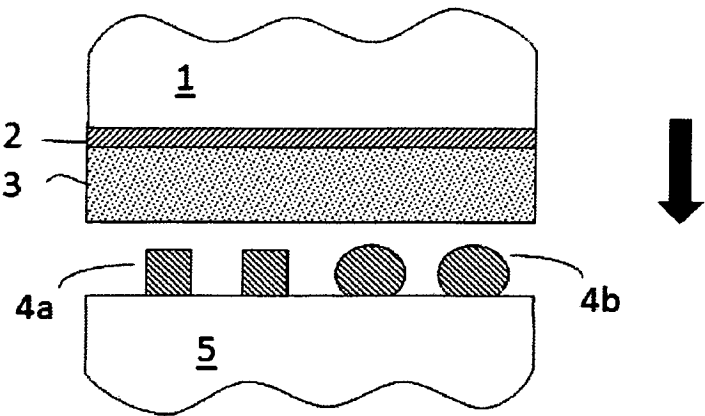


圖1A

- 符號簡單說明：
- 1 . . . 載體基材
 - 2 . . . 增黏層
 - 3 . . . 短暫性黏合組合物/短暫性黏合層
 - 4a . . . 銅導柱
 - 4b . . . 焊料凸塊
 - 5 . . . 半導體基材/半導體晶圓/晶圓

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

暫時性黏合

EPHEMERAL BONDING

【技術領域】

【0001】 本發明係關於半導體製造領域，且更特定言之係關於半導體晶圓與基材之間的短暫性黏合。

【先前技術】

【0002】 在很多製造領域，待加工（處理）之零件必須短暫地黏附於另一個工件或支撐件上。舉例而言，在半導體器件之製造中，通常需要為各種製造步驟而支撐半導體晶圓。對更薄晶粒封裝之需求已促使半導體製造商薄化半導體晶圓。此類薄化一般通過以下步驟完成：將含有有源器件之半導體晶圓的正面短暫性地黏合至載體（支撐件）上，從而以允許對晶圓背面進行研磨。同樣，經薄化的晶圓可經受進一步的處理操作，諸如金屬化、清潔、蝕刻及其類似操作。在此類處理後，經薄化之晶圓必須自載體分離（脫黏）。若短暫性黏合劑與晶圓黏合過強，則晶圓在與載體分離期間可能受損，諸如斷裂，或黏合特徵變形。或者，短暫性黏合劑可能缺乏足夠的塊體（bulk）強度，且在分離之後仍然殘留在晶圓的有源表面上及在基材上，從而需要其他清潔及蝕刻步驟。

【0003】 在半導體器件製造中所使用之習知短暫性結合黏合劑為熱塑性黏合劑或交聯性黏合劑。熱塑性黏合劑具有殘餘黏合劑可輕易藉由溶劑清潔去除之優點。熱塑性黏合劑

之主要問題為其在加熱時會變軟，從而限制了其在某些應用中之使用。交聯性黏合劑無法藉由溶劑清潔輕易移除，且一般在脫黏操作期間或之後藉由剝離移除。該剝離步驟需要交聯性黏合劑在室溫下具有一定程度的柔軟度。令人遺憾地，此種室溫柔軟度為成問題的，因為其使在研磨操作後實現均勻的晶圓厚度成為挑戰。

【0004】 美國專利申請公開案第 2014/0117504 號解決了上述問題中之許多問題。此專利申請案揭露一種製程，此製程用於將包括可固化黏合劑材料及剝離添加劑（release additive）之短暫性黏合組合物的層分佈在半導體晶圓的有源（器件）側及載體基材的黏附表面之間；接著固化所述黏合劑材料以提供分佈在半導體晶圓的有源側及載體基材的黏附表面之間的短暫性黏合層；其中鄰近於載體基材之黏附表面的短暫性黏合層包括相對較低含量的剝離添加劑且鄰近於半導體晶圓之有源側的短暫性黏合層包括相對較高含量的剝離添加劑。當固化黏合劑材料時，剝離添加劑朝向半導體晶圓的有源表面相分離，從而使得能夠在室溫下以低力機械脫黏。雖然此製程作用於半導體晶圓上存在的所有表面，但銅表面在與短暫性黏合組合物接觸之前必須首先經電漿處理，且隨後必須在高於 250℃ 之溫度下固化短暫性黏合組合物，以便提供所需的自銅表面的低力機械脫黏。

【0005】 因為銅為半導體基材上最常用之表面之一，故需要提供自具有銅表面（尤其為銅互連結構）之半導體基材以低力機械脫黏，而無需首先對銅表面進行電漿處理的短暫性黏合組合物及製程。

【發明內容】

【0006】 本發明提供一種短暫性黏合組合物，其包括：可固化之黏合劑材料、剝離添加劑及銅鈍化劑。此短暫性黏合組合物可為溶液、乳液、分散體或乾膜，較佳地所述組合物為溶液或乾膜，且更佳地為溶液。所述剝離添加劑在用於固化黏合劑材料的條件下為不可固化的。所述剝離添加劑經選擇以使得其在未固化之黏合劑材料中為可溶解或可分散的，但在黏合劑材料之固化期間相分離。所述銅鈍化劑在用於固化黏合劑材料之條件下為不可固化的。

【0007】 本發明進一步提供一種用於使半導體基材可剝離地黏附於載體基材之方法，該方法包括：(a) 提供具有正面及背面之半導體基材，所述正面具有銅表面；(b) 提供具有黏附表面之載體基材；(c) 在半導體基材之正面及載體基材之黏附表面之間分佈包括可固化黏合劑材料、剝離添加劑及銅鈍化劑的短暫性黏合組合物；及(d) 使黏合劑材料固化，以提供分佈在半導體基材之正面及載體基材之黏附表面之間的短暫性黏合層；其中鄰近於載體基材之黏附表面的短暫性黏合層包括相對較低含量的剝離添加劑且鄰近於半導體基材之正面的短暫性黏合層包括相對較高含量的剝離添加劑。

【0008】 本發明亦提供了一種結構，其包括：具有正面及背面之半導體基材，所述正面具有銅表面；具有黏附表面之載體基材；及分佈在半導體基材之正面及載體基材的黏附表面之間的短暫性黏合層；其中短暫性黏合層包括固化的黏合劑材料、銅鈍化劑及剝離添加劑；其中鄰近於載體基材之黏附表面的短暫性黏合層包括相對較低含量之剝離添加劑且鄰

近於半導體基材之正面的短暫性黏合層包括相對較高含量之剝離添加劑。

【0009】 已令人驚奇地發現，本發明解決了在半導體工業中所用的習知短暫性黏合途徑中的一種或多種缺陷。本發明在某些處理步驟期間對短暫性黏合半導體基材與載體為有效的。隨後半導體基材自載體脫黏，其與習知短暫性黏合黏合劑相比，具有顯著降低且較佳無特徵變形，及顯著降低且較佳無在晶圓的有源側上留下的殘餘黏合劑。本發明尤其適合用於具有銅表面之半導體基材的處理或用於其中需要短暫性黏合至銅表面的任何其它應用。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖 1A 至圖 1C 為圖解本發明製程之示意圖。

圖 2A 至圖 2F 為圖解本發明製程之示意圖。

【實施方式】

【0011】 在圖式中，相同數字代表相同元件。應理解，當一個元件認為是「鄰近於」另一個元件時，其可以直接鄰近於另一個元件或在其之間可存在中間元件。當一個元件認為是「直接鄰近於」另一個元件時，則不存在中間元件。

【0012】 應理解，儘管術語第一、第二、第三等等可用來描述不同元件、組分、區域、層及/或部分，這些元件、組分、區域、層及/或部分不應侷限於這些術語。這些術語僅用於區分一種元件、組分、區域、層或部分與另一種元件、組分、區域、層或部分。因此，在不脫離本發明之前提下，下文論述的第一元件、組分、區域、層或部分可定義為第二元件、

組分、區域、層或部分。

【0013】 除非文中另有清楚說明，否則如整個說明書中所使用，下列縮略詞具有下述含義： $^{\circ}\text{C}$ = 攝氏度；g = 公克；mg = 毫克；L = 公升；ppm = 百萬分之一份； μm = 微米 (micron/micrometer)；nm = 奈米；mm = 毫米；mL = 毫升；kPa = 千帕斯卡；GPa = 吉帕斯卡；且 Mn = 單位為 Da 的數均分子量。除非另有說明，否則所有含量均為重量百分比，且所有比值為莫耳比。所有數值範圍均包含端值且可以任意順序組合，除非此類數值範圍毫無疑義地侷限於總和為 100%。「Wt%」指重量百分數，基於參照組合物之總重量計，除非另有說明。

【0014】 如整個說明書中所使用，「特徵」指基材，且尤其為半導體晶圓上之幾何形狀。術語「烷基」包含直鏈、分支鏈及環狀烷基。同樣地，「烯基」指直鏈、分支鏈及環狀烯基。「芳基」指芳族碳環及芳族雜環。「(甲基)丙烯酸」指「丙烯酸」與「甲基丙烯酸」。術語「固化」表示增加材料或組合物之分子量的任何製程，諸如聚合或縮合。「可固化的」指在特定條件下能夠固化（諸如聚合）的任何材料。術語「低聚物」指二聚體、三聚體、四聚體及其他能夠進一步固化的相對較低分子量材料。術語「一」，「一個」及「所述」指單數個及多個。術語「及/或」包含相關所列項目中之任意一者或任意組合。

【0015】 已發現，包括可固化之黏合劑材料、剝離添加劑及銅鈍化劑的黏合劑組合物可用於形成暫時性（或短暫性）黏合層。在使用中，首先將本發明之黏合劑組合物分佈在載體基材表面及具有銅表面之部件表面之間，隨後固化所述組

合物，且隨後可在部件上進行各種操作，之後自載體分離部件。

【0016】 詳言之，本發明提供了一種用於使半導體基材可剝離地黏附於載體基材的方法，該方法包括：(a) 提供具有正面及背面之半導體基材，所述正面具有銅表面；(b) 提供具有黏附表面之載體基材；(c) 在半導體基材之正面及載體基材之黏附表面之間分佈包括可固化黏合劑材料、剝離添加劑及銅鈍化劑的短暫性黏合用組合物；及(d) 使黏合劑材料固化，以提供分佈在半導體基材之正面及載體基材之黏附表面之間的短暫性黏合層；其中鄰近於載體基材之黏附表面的短暫性黏合層包括相對較低含量的剝離添加劑且鄰近於半導體基材之正面的短暫性黏合層包括相對較高含量的剝離添加劑。

【0017】 如本文所用，術語「半導體基材」指包括半導體材料之任何構造，包含但不限於整體半導體材料，諸如半導體晶圓（單獨或在其上包括其他材料的組件中），及半導體材料層（單獨或在包括其他材料的組件中）。半導體器件指在其上已有、正在或將要製造至少一個有源或可操作之半導體器件的半導體基材。本發明中可採用多種半導體基材。半導體基材涵蓋「電子器件基材」、「半導體器件」，及用於各種級別互連的各種封裝，且可為晶圓或面板形式。半導體基材包含單晶粒晶圓、多晶粒晶圓、用於各種級別的封裝，用於發光二級管的基材或其他需要焊接之組件。尤其適合之半導體基材由以下項形成：玻璃、藍寶石、矽酸鹽材料、氮化矽材料、碳化矽材料及及圖案化晶圓，諸如圖案化矽晶圓、圖案化砷

化鎳晶圓，及環氧樹脂模塑化合物晶圓。此類晶圓可為任何適合之大小，諸如直徑為 200 mm 至 300 mm，但亦可使用具有更小或更大尺寸之晶圓。

【0018】 半導體基材之正面（或器件側）一般含有有源器件。「有源」器件為任意類型的具有電控制電流能力之電路部件，諸如，晶體管。用於本發明之半導體基材的正面具有一個或多個銅表面，所述銅表面包含銅合金表面。適合之銅合金包含銅-錫合金、銅-錫-銀合金、銅-鈹合金、銅-鎳合金及其類似物。此類銅表面亦可為金屬堆疊之部分，諸如為具有鎳底層或鎳覆蓋層之銅層。此類銅表面一般為可具有任何適當形式之互連結構形式，諸如銅黏合墊、銅導柱、銅焊球及其類似物。本領域中熟習此項技術者應瞭解，半導體基材之正面具有僅一種類型的銅表面（諸如單一類型的銅互連結構）或一種以上類型之銅表面（諸如銅互連特徵的任何組合）。半導體基材（諸如半導體晶圓）之正面亦可包含不為銅表面的其他互連特徵，諸如金屬黏合墊，焊料凸塊（或焊球），金屬導柱及其類似物。又，合適半導體基材之正面一般具有某些鈍化層，諸如金屬氧化物、金屬氮化物、聚合體（諸如聚醯亞胺）及其類似物。金屬黏合墊一般包括一種或多種選自銅、錫、金、銀、鋁，及其合金的金屬，但亦可使用其他金屬。例示性焊料凸塊一般包括錫、銅、銀、金、鉛、銮及鉍中之一或多者，較佳為錫、銅、銀、金及鉛，且更佳為錫、銅、銀、金、錫-鉛、錫-銀、錫-鋅、錫-鉍及錫-銀-銅。金屬導柱一般包括銅，經常經一種或多種其他金屬所覆蓋，諸如銀、錫-銀、錫-鉍、錫-銮、銮或鎳。較佳地，相較於載體基材之

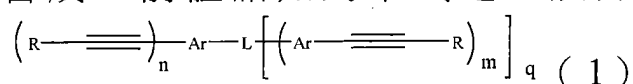
黏附表面，半導體基材之有源表面為相對較親水的。有源表面的親水性可藉由對晶圓表面進行液體或電漿處理以去除表面雜質（諸如外來碳）而得以提高。

【0019】 任何適合之載體可用作載體基材。例示性載體基材包含但不限於，晶圓，玻璃（諸如硼矽酸鹽），石英，二氧化矽，及熱穩定性聚合物。用作載體之晶圓可由矽、碳化矽、鍺化矽、氮化矽、砷化鎵、藍寶石及其類似物構成。熱穩定性聚合物包含但不限於，任何在用來固化黏合劑材料之溫度下穩定的聚合物，諸如聚醯亞胺（諸如，KAPTON™ 聚醯亞胺，可購自 DuPont, Wilmington, Delaware）。較佳地，相較於半導體晶圓的有源表面，載體基材的黏附表面為相對疏水的。若載體基材的黏附表面不夠疏水，則期望的疏水性可用本領域中已知的多種方式給予，諸如藉由使黏附表面與適合之增黏劑接觸或藉由氣相處理黏附表面。黏附表面可使用任何適合之方法與增黏劑接觸，諸如旋塗、浸塗、噴塗、幕塗、輥塗，氣相沈積及其類似方法，且較佳用旋塗。各種氣相處理可用於增加黏附表面的疏水性，諸如電漿處理。較佳地，增黏劑用於處理黏附表面以給予所需的疏水性。可使用任何適合之增黏劑且此類增黏劑的選擇完全在本領域中熟習此項技術者的能力之內。較佳的增黏劑為含矽材料，且更佳為含三烷氧基矽烷的材料。例示性增黏劑包含但不限於：雙(三烷氧基矽烷基烷基)苯，諸如雙(三甲氧基矽烷基乙基)苯；胺基烷基三烷氧基矽烷，諸如胺基丙基三甲氧基矽烷、胺基丙基三乙氧基矽烷、雙[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]胺、雙[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]胺、N-(2-胺乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷

及 N-(2-胺乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷，及苯基胺基丙基三乙氧基矽烷；及其他矽烷偶聯劑，及前述物質的混合物。尤其適合之增黏劑包含 AP 3000、AP 8000 及 AP 9000S，可購自 Dow Electronic Materials (Marlborough, Massachusetts)。

【0020】 本發明之短暫性黏合組合物包括可固化黏合劑材料、剝離添加劑、銅鈍化劑及一種或多種視情況存在之組分。通常，可固化之黏合劑材料當固化後具有大於 1 GPa 之模量。例示性可固化黏合劑材料包含但不限於，聚伸芳基低聚物、環狀烯烴低聚物、芳基環丁烯低聚物、乙烯基芳族低聚物，及其混合物。可固化黏合劑材料可用任何適合部分取代，以便提供其他疏水性，諸如含氟基團，只要此類部分不對固化的黏合劑材料的機械性能產生負面影響。較佳地，可固化黏合劑材料選自芳基環丁烯低聚物、乙烯基芳族低聚物及其混合物中之一或多者。當不同可固化黏合劑材料的混合物用於本發明中時，此類材料經選擇以使得其在固化步驟期間相互固化。當使用不同可固化材料之混合物時，所用此類可固化材料的重量比為 99:1 到 1:99，較佳 95:5 至 5:95，更佳 90:10 至 10:90 且更佳 75:25 至 25:75。

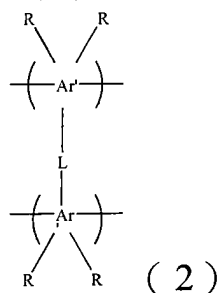
【0021】 本發明中可使用多種聚伸芳基低聚物。如本文所用，術語「聚伸芳基」包含聚伸芳基醚。適合之聚伸芳基低聚物可由前體合成，前體諸如為下式之乙炔芳族化合物：



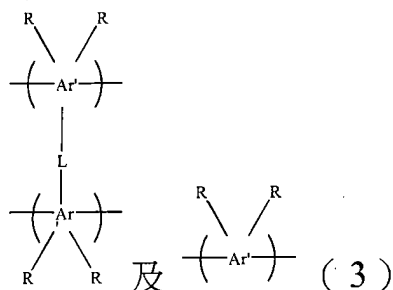
其中各 Ar 為芳族基或經惰性取代之芳族基；各 R 獨立地為氫、烷基、芳基或經惰性取代之烷基或芳基；L 為連接一個

Ar 及至少另一個 Ar 的共價鍵或基團；n 及 m 為至少 2 之整數；且 q 為至少 1 之整數。因此，乙炔芳族化合物一般具有四個或更多個乙炔基團（諸如，四乙炔基芳族化合物）。

【0022】 用於短暫性黏合組合物之適合聚伸芳基低聚物可包括包括下述結構作為聚合單元的聚合物：



其中 Ar' 為 (C≡C)_n-Ar 或 Ar-(C≡C)_m 部分之反應產物的殘基，且 R、L、n 及 m 如上文所定義。用於本發明中之聚伸芳基共聚物包含作為聚合單元的具有下式的單體：



其中 Ar' 及 R 如上文所定義。

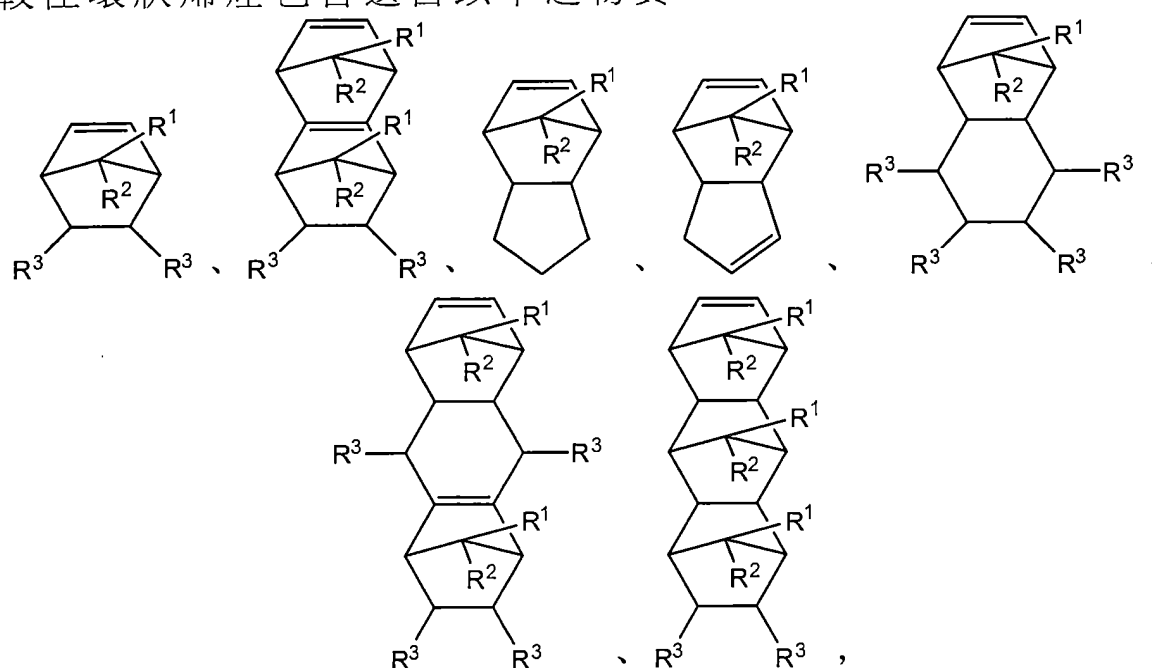
【0023】 例示性聚伸芳基（polyarylenes）包含但不限於，其中 Ar-L-Ar 為如下基團之物質：聯苯基；2,2-二苯基丙烷；9,9'-二苯基芴；2,2-二苯基六氟丙烷；二苯硫醚；氧二伸苯基；二苯基醚；雙(伸苯基)二苯基矽烷；雙(伸苯基)氧化磷；雙(伸苯基)苯；雙(伸苯基)萘；雙(伸苯基)蒽；硫二伸苯基（thiodiphenylene）；1,1,1-三伸苯基乙烷；1,3,5-三伸苯基苯；1,3,5-(2-伸苯基-2-丙基)苯；1,1,1-三伸苯基甲烷；1,1,2,2-四伸苯基-1,2-二苯基乙烷；雙(1,1-二伸苯基乙基)苯；2,2'-二伸

苯基-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷；1,1-二伸苯基-1-苯基乙烷；伸萘基；伸蒽基；或雙(伸苯基)並四苯；更佳為聯伸苯基；伸萘基；p,p'-(2,2-二伸苯基丙烷) (或 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$)；p,p'-(2,2-二伸苯基-1,1,1,3,3,3 六氟丙烷)及 $(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-)$ 。可用的雙苯基衍生物包含 2,2-二苯丙烷；9,9'-二苯基芴；2,2-二苯基六氟丙烷；二苯硫醚；二苯醚；雙(伸苯基)二苯基矽烷；雙(伸苯基)氧化膦；雙(伸苯基)苯；雙(伸苯基)萘；雙(伸苯基)蒽；或雙(伸苯基)並四苯。用於本發明之尤其適合之聚伸芳基包含作為 SiLK™ 半導體電介質出售的材料 (購自 Dow Electronic Materials, Marlborough, Massachusetts))。

【0024】 聚伸芳基前體單體可藉由本領域中已知之多種方法製備，諸如在國際專利申請案第 WO 97/10193 號 (Babb) 中所描述的。式 (1) 之乙炔基芳族單體可用於製備式 (2) 或式 (3) 之聚合物。乙炔基芳族單體的聚合完全在本領域中熟習此項技術者的能力內。儘管聚合之特定條件取決於多種因素，包含聚合的特定乙炔基芳族單體及所得聚合物的所需性質，但聚合的一般條件詳述於國際專利申請案第 WO 97/10193 號中。

【0025】 適合之環狀烯烴材料為聚(環狀烯烴)，其可為熱塑性的，且較佳具有 2000 至 200,000 Da，更佳 5000 至 100,000 Da，且甚至更佳 2000 至 50,000 Da 的重均分子量(M_w)。較佳的聚(環狀烯烴)具有至少 100°C，且更佳至少 140°C 之軟化溫度 (熔融黏度為 3000 PaS)。適合之聚(環狀烯烴)亦較佳具有至少 60°C，更佳 60 至 200°C，且最佳 75 至 160°C 之玻璃轉化溫度 (T_g)。

【0026】 較佳的聚(環狀烯烴)由環狀烯烴及無環烯烴的重複性單體或基於環狀烯烴的開環聚合物構成。用於本發明中之適合環狀烯烴選自降冰片烯基的烯烴、四環十二碳烯基的烯烴、二環戊二烯基的烯烴及其衍生物。衍生物包含烷基(較佳 C_{1-20} 烷基, 更佳為 C_{1-10} 烷基)、亞烷基(較佳 C_{1-20} 亞烷基, 更佳為 C_{1-10} 亞烷基)、芳烷基(較佳 C_{6-30} 芳烷基, 更佳為 C_{6-18} 芳烷基)、環烷基(較佳 C_{3-30} 環烷基, 更佳為 C_{3-18} 環烷基)、醚基、乙醯基、芳族基、酯基、羥基、烷氧基、氰基、醯胺基、醯亞胺基及矽烷基取代之衍生物。用於本發明中之尤其較佳環狀烯烴包含選自以下之物質：

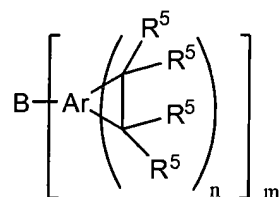


及前述之組合, 其中各 R^1 及 R^2 獨立地選自 H 及烷基(較佳 C_{1-20} 烷基), 且各 R^3 獨立地選自 H、取代及未取代之芳基(較佳為 C_{6-18} 芳基)、烷基(較佳 C_{1-20} 烷基)、環烷基(較佳 C_{3-30} 環烷基)、芳烷基(較佳 C_{6-30} 芳烷基, 諸如苯甲基、苯乙基、苯丙基及其類似基團)、酯基、醚基、乙醯基、醇(較佳為 C_{1-10} 醇)、醛基、酮、腈及其組合。

【0027】 較佳的無環烯烴選自分支鏈及非分支鏈之 C_{2-20} 烯烴（較佳為 C_{2-10} 烯烴）。更佳地，無環烯烴具有結構 $(R^4)_2C = C(R^4)_2$ ，其中各 R^4 獨立地選自 H 及烷基（較佳 C_{1-20} 烷基）。用於本發明中之尤其較佳無環烯烴包含選自乙烯、丙烯及丁烯的物質。

【0028】 環狀烯烴共聚物為本領域中眾所周知的。舉例而言，環狀烯烴共聚物可藉由環狀單體與無環單體的鏈式聚合而產生，如美國專利第 6,008,298 號中所揭露。環狀烯烴共聚物亦可藉由各種環狀單體的開環易位聚合隨後氫化而產生，如美國專利第 5,191,026 號中所揭露。適合之環狀烯烴共聚物包含可以 TOPAS™（由 Topas Advanced Polymers 生產）、APEL™（由 Mitsui Chemicals 生產）、ZEONOR™（由 Zeon Chemicals 生產）及 ARTON™（由 JSR Corporation）為商標購得的物質。

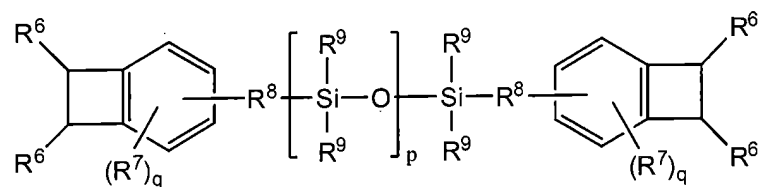
【0029】 用作本發明之可固化黏合劑材料的芳基環丁烯低聚物為本領域中眾所周知的。適合之芳基環丁烯低聚物包含但不限於，具有下式的物質：



其中 B 為 n 價連接基；Ar 為多價芳基，且環丁烯環之碳原子鍵結在 Ar 之同一芳族環的相鄰碳原子上；m 為 1 或更大之整數；n 為 1 或更大之整數；且 R^5 為單價基團。較佳地，多價芳基 Ar 可由 1-3 個芳族碳環或雜芳族環構成。較佳芳基包括單獨的芳族環，且更佳苯環。芳基視情況經 1-3 個選自

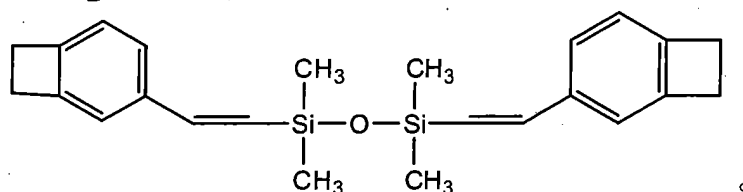
C₁₋₆ 烷基、三-C₁₋₆ 烷基矽烷基、C₁₋₆ 烷氧基，及鹵素，較佳一個或多個 C₁₋₆ 烷基、三-C₁₋₃ 烷基矽烷基、C₁₋₃ 烷氧基，及氟，且更佳一個或多個 C₁₋₃ 烷基，三-C₁₋₃ 烷基矽烷基，C₁₋₃ 烷氧基的基團所取代。較佳地，芳基為未取代的。較佳 n = 1 或 2，且更佳 n = 1。較佳 m = 1-4，更佳 m = 2-4，且更較佳 m = 2。較佳地，R⁵ 選自 H 及 C₁₋₆ 烷基，且更佳選自 H 及 C₁₋₃ 烷基。較佳地，B 包括一或多個碳-碳雙鍵（烯鍵式不飽和鍵）。適合之單價 B 基團較佳具有式 -[C(R¹⁰)=CR¹¹]_xZ，其中，R¹⁰ 及 R¹¹ 獨立地選自 H、C₁₋₆ 烷基及芳基；Z 選自氫、C₁₋₆ 烷基、芳基、矽氧烷基、-CO₂R¹²；各 R¹² 獨立地選自 H、C₁₋₆ 烷基、芳基、芳烷基及烷芳基；且 x = 1 或 2。較佳地，R¹⁰ 及 R¹¹ 獨立地選自 H、C₁₋₃ 烷基及芳基，且更佳為 H 及 C₁₋₃ 烷基。較佳 R¹² 為 C₁₋₃ 烷基、芳基及芳烷基。Z 較佳為矽氧基。較佳矽氧基具有式 -[Si(R¹³)₂-O]_p-Si(R¹³)₂-，其中各 R¹³ 獨立地選自 H、C₁₋₆ 烷基、芳基、芳烷基及烷芳基；且 p 為 1 或更大之整數。較佳 R¹³ 選自 C₁₋₃ 烷基、芳基、芳基及芳烷基。適合之芳烷基包含苯甲基、苯乙基及苯丙基。

【0030】 較佳地，芳基環丁烯低聚物包括一個或多個下式之低聚物：



其中各 R⁶ 獨立地選自 H 及 C₁₋₆ 烷基，且較佳選自 H 及 C₁₋₃ 烷基；各 R⁷ 獨立地選自 C₁₋₆ 烷基、三-C₁₋₆-烷基矽烷基、C₁₋₆ 烷氧基及鹵素；各 R⁸ 獨立地為二價、烯鍵式不飽和有機基團；

各 R^9 獨立地選自 H、 C_{1-6} 烷基，芳烷基及苯基； p 為 1 或更大之整數；且 q 為 0 至 3 之整數。各 R^6 較佳獨立地選自 H 及 C_{1-3} 烷基，且更佳各 R^6 為 H。較佳各 R^7 獨立地選自 C_{1-6} 烷基、三- C_{1-3} 烷基矽烷基、 C_{1-3} 烷氧基及氬，且更佳選自 C_{1-3} 烷基、三- C_{1-3} 烷基矽烷基及 C_{1-3} 烷氧基。較佳地，各 R^8 獨立地選自 C_{2-6} 烯基，且更佳各 R^8 為 $-C=C-$ 。各 R^9 較佳選自 C_{1-3} 烷基，且更佳各 R^9 為甲基。較佳 $p=1-5$ ，更佳 $p=1-3$ ，且更佳 $p=1$ 。較佳 $q=0$ 。尤其較佳之芳基環丁烯低聚物，1,3-雙(2-雙環[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-3-基乙烯基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷(「DVS-雙 BCB」)，具有下式：



【0031】 芳基環丁烯低聚物可藉由任何適合之手段製備，諸如在美國專利第 4,812,588 號；第 5,136,069 號；第 5,138,081 號及國際專利申請案第 WO 94/25903 號中所述。適合之芳基環丁烯亦可藉由以商標名 CYCLOTENE™ 商購獲得，購自 Dow Electronic Materials。

【0032】 任何能夠固化的乙烯基芳族低聚物可用作本發明中之可固化黏合劑材料。此類乙烯基芳族低聚物一般為具有一個或多個反應性烯鍵式不飽和共聚單體的乙烯基芳族單體的低聚物。較佳地，乙烯基芳族單體含有一個乙烯基。適合之乙烯基芳族單體為未取代之乙烯基芳族單體及取代之乙烯基芳族單體，其中一個或多個氫經選自以下項組成之群組的取代基所取代： C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、鹵素及胺基。例示

性乙烯基芳族單體包含但不限於、苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、乙烯基苯甲醚、乙烯基二甲氧基苯、乙烯基苯胺、鹵基苯乙烯（諸如氟代苯乙烯）、 α -甲基苯乙烯、 β -甲氧基苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、乙烯基吡咯及其混合物。較佳乙烯基芳族單體為苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、乙烯基苯甲醚、乙基乙烯基苯及其混合物。較佳的反應性共聚單體為包括除了用於乙烯基芳族低聚物之烯烴（或烯鍵式不飽和）部分之外的反應性部分，亦即，能夠在乙烯基芳族低聚物形成之後進一步聚合（或交聯）的部分，諸如烯丙基或乙烯基。更佳地，除了用於形成乙烯基芳族低聚物之烯鍵式不飽和基團之外，反應性共聚單體包括烯丙基部分，且甚至更佳，除了烯鍵式不飽和基團之外，包括烯丙酯部分。用於形成乙烯基芳族低聚物之例示性反應性共聚單體包含但不限於，馬來酸二烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、肉桂酸烯丙酯、富馬酸二烯丙酯、巴豆酸烯丙酯（allyl tiglate）、二乙烯基苯及其混合物。較佳的反應性共聚單體為馬來酸二烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯及其混合物，且更佳為馬來酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯及其混合物。本領域中熟習此項技術者應理解，一種或多種二級共聚單體亦可用來形成乙烯基芳族低聚物。此類二級共聚單體為烯鍵式不飽和的，但不含有反應性部分。例示性二級共聚單體包含但不限於，(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸 C_{1-10} 烷基酯、(甲基)丙烯酸芳香酯、取代的乙烯單體及聚(環氧烷)單體。

【0033】 在此類乙烯基芳族低聚物中，乙烯基芳族單體與

共聚單體的莫耳比較佳爲 99:1 至 1:99，更佳 95:5 至 5:95，且更佳 90:10 至 10:90。此類乙烯基芳族低聚物可藉由任何適合方法製備，諸如本領域中已知之任何方法。通常，乙烯基芳族低聚物藉由乙烯基芳族單體與共聚單體之自由基聚合製備。較佳乙烯基芳族低聚物包括未反應之烯丙基部分，所述基團可使此類低聚物進一步固化。

【0034】 多種材料可在短暫性黏合組合物中用作剝離添加劑，前提爲此類材料在儲存及使用條件下不與黏合劑材料反應，且在用於固化黏合劑材料的條件下不可固化。另外，剝離添加劑可與短暫性黏合組合物相容，亦即，剝離添加劑必須與黏合劑材料及在短暫性黏合組合物中使用的任何其他組分（諸如有機溶劑）可分散的，可混溶的或以其他方式基本上相容。本發明之剝離添加劑爲足夠非揮發性的，以使其在使用條件下基本上不揮發，亦即，其在任何沈積步驟（諸如旋塗）或用來去除任意有機溶劑或固化黏合劑材料的任何隨後加熱步驟期間均基本上不揮發。當短暫性黏合組合物的膜或層流延（cast）時，諸如藉由旋塗，大量（或全部）溶劑揮發。較佳剝離添加劑溶於所用的任何有機溶劑，但不完全溶於可固化黏合劑材料中。剝離添加劑較佳比固化的黏合劑材料更親水。不侷限於理論，據信當黏合劑材料固化時，剝離添加劑相分離且較佳朝著半導體基材的有源表面（與載體表面相比更親水的表面）遷移。在剝離添加劑中使用適合之親水性部分可使剝離添加劑在短暫性黏合組合物中完全分散或較佳溶解，且剝離添加劑在黏合劑材料固化期間相分離，並伴隨著剝離添加劑朝著更親水表面遷移。在固化期間不自

黏合劑材料相分離之任何材料將無法用作根據本發明的剝離添加劑。可使用混合物或剝離添加劑。

【0035】 通常，剝離添加劑將含有一或多種相對較親水之部分，諸如含有一個或多個氧、氮、磷及硫的部分。適合之剝離添加劑包含但不限於：醚、酯、羧酸酯 (carboxylate)、醇、硫醚、硫醇、胺、亞胺、鹽胺及其混合物。較佳地，剝離添加劑含有一或多種極性端基，其含有一個或多個氧、氮及硫，且較佳氧。例示性極性端基包含：烷氧基、芳氧基、羥基、羧酸酯、烷氧基羰基、巰基、烷硫基、一級胺基、二級胺基，及三級胺基；較佳端基選自 C_{1-6} 烷氧基、 C_{6-10} 芳氧基、羥基、羧酸酯、 C_{1-6} 烷氧基羰基、巰基、 C_{1-6} 烷硫基、胺基、 C_{1-6} 烷基胺基，及二- C_{1-6} 烷基胺基；更佳選自 C_{1-6} 烷氧基、 C_{6-10} 芳氧基、羥基、羧酸酯，及 C_{1-6} 烷氧基羰基；且甚至更佳選自 C_{1-6} 烷氧基、羥基、羧酸酯，及 C_{1-6} 烷氧基羰基。尤其較佳的極性端基選自羥基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、羰基，及乙鹽氧基。較佳地，剝離添加劑不含矽。

【0036】 適合之剝離添加劑具有 $\leq 10,000$ Da，較佳 ≤ 7500 Da，且更佳 ≤ 7000 Da 的數均分子量 (M_n)。剝離添加劑具有足以使剝離添加劑在使用條件下基本上不揮發的最低 M_n ，亦即，在使用過程中， $< 5\%$ ，較佳 $< 3\%$ ，且更佳 $\leq 1\%$ 的剝離添加劑揮發。較佳地，剝離添加劑具有 ≥ 500 Da 的 M_n 。較佳的 M_n 範圍為 500 至 10,000 Da，更佳 500 至 7500 Da，且更佳 500 至 7000 Da。儘管剝離添加劑可為線性聚合物；枝鏈聚合物，諸如樹枝狀聚合物、星狀聚合物及其類似物；聚合物顆粒；及其類似物，但較佳剝離添加劑為線性聚合物或聚合物顆

粒，且更佳為線性聚合物。儘管不侷限於理論，據信與枝鏈聚合物相比，線性聚合物能夠更好的穿過固化的黏合劑材料相朝著親水性半導體表面遷移。

【0037】 聚醚及聚醚胺為較佳剝離添加劑，且更佳地使用聚醚及聚醚胺之混合物。聚醚化合物包含環氧烷均聚物、環氧烷共聚物及其混合物。聚環氧烷共聚物可為無規或嵌段的。聚環氧烷剝離添加劑可具有多種極性端基，較佳此類極性端基為羥基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{1-6} 烷氧基羰基及胺基，且更佳為羥基、 C_{1-3} 烷氧基及乙醯氧基。較佳聚醚化合物為聚二醇（或聚環氧烷），諸如聚 C_{1-4} 環氧烷化合物，其可包括單一的環氧烷重複單元或兩種或更多種不同的環氧烷重複單元。較佳的聚醚及聚醚胺化合物包含聚乙二醇、聚丙二醇、聚(1,3-丙二醇)、聚(四氫呋喃)、環氧乙烷（EO）-環氧丙烷（PO）共聚物、EO-環氧丁烷（BO）共聚物、胺基封端的聚環氧丙烷及其混合物。其他適合之剝離添加劑包含聚環氧烷官能化的多胺，諸如 EO/PO 四官能化的乙二胺。較佳地，當剝離添加劑包括環氧丁烷作為重複單元時，其為具有一個或多個不同的環氧烷重複單元的共聚物。本領域中熟習此項技術者可理解，剝離添加劑之混合物可用於本發明之短暫性黏合組合物中。適合之剝離添加劑包含以 PLURONIC，TETRONIC 及 POLYTHF 產品名（購自 BASF, Ludwigshafen, Germany），FORTEGRA 產品名（購自 The Dow Chemical Company, Midland Michigan），TERATHANE 產品名（購自 Invista, Wichita, Kansas），及 JEFFAMINE 聚醚胺（購自 Huntsman Corp.）所售的聚醚，其均可不經進一步純化而使用。

【0038】 如整個說明書中所使用，用語「銅鈍化劑」指任何能夠覆蓋銅層表面以便保護或鈍化銅表面的材料。儘管不希望侷限於理論，但據信銅鈍化劑可為錯合、吸附、化學吸附、配位、螯合、鍵結或以其他方式充分地黏附於銅表面以減少銅表面及固化的黏合劑材料之間的相互作用。如本文所用，在銅表面上「塗覆」銅鈍化劑涵蓋以下項中之一或多者：錯合、吸附、化學吸附、配位、螯合、鍵結或以其他方式黏附。相較於未經鈍化的銅表面，本發明之短暫性黏合組合物更易於自此類經鈍化的銅表面剝離。用於本發明中之銅鈍化劑在短暫性黏合組合物中為可溶解的或可混溶的。這些銅鈍化劑在儲存及使用條件下不與黏合劑材料反應，且在用於固化黏合劑材料的條件下不固化。本發明之銅鈍化劑為足夠非揮發性的，以使其在使用條件下基本上不揮發，亦即，其在任何沈積步驟（諸如旋塗）或用來去除任意有機溶劑或固化黏合劑材料的任何隨後加熱步驟期間均基本上不揮發。亦即， $\leq 10\%$ ，較佳地 $\leq 5\%$ ，且更佳地 $\leq 2\%$ 的銅鈍化劑在使用條件下揮發。在去除任何溶劑後，銅鈍化劑可仍然溶於或分散於黏合劑材料中。儘管不希望侷限於理論，但據信在使用條件下銅鈍化劑塗覆半導體晶圓或其他基材的銅表面。此類在銅表面上塗覆銅鈍化劑的步驟在黏合劑材料固化之前及/或期間發生。

【0039】 任何銅鈍化劑可適當地用於本發明中，前提為此類銅鈍化劑可溶於或可混溶於短暫性黏合組合物中且提供短暫性黏合層自銅表面的剝離。適合之銅鈍化劑包含銅腐蝕抑制劑、有機可焊性保護劑及其類似物。銅鈍化劑較佳為含氮

經基化合物，其可視情況含有一或多種選自氧、硫及鹵素的原子。較佳銅鈍化劑為含氮芳族化合物，更佳為含氮雜芳族環化合物，且甚至更佳為含氮稠合芳族化合物，諸如具有稠合至含氮雜環之苯環的芳族化合物。尤其較佳的銅鈍化劑為經取代的含氮芳族雜環化合物，其芳族環上的一個或多個氫選自以下的一或多種取代基取代： C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{7-20} 芳烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{1-10} 烷氧基、羧基、 C_{1-10} 烷氧羰基、含碳- C_{1-10} -烷氧基、硫氧基、羥基、硫醇、 C_{1-10} 烷基硫醇、 C_{6-10} 芳基硫醇、胺基、 C_{1-10} 烷基胺基、二- C_{1-10} -烷基胺基、 C_{6-10} 芳基胺基、二- C_{6-10} 芳基胺基、 C_{1-10} 胺基、 C_{2-50} 烷基胺基、 C_{3-50} 二烷基胺基，及鹵素。更佳地，銅鈍化劑為經取代之吡啶、經取代之咪啶、經取代之三啶、經取代之四啶、經取代之吡嗪、經取代之苯并咪啶、經取代之苯并三啶、經取代之苯并四啶及經取代之吡嗪咪啶 (pyrazinimidazoles)，甚至更佳地為經取代之咪啶、經取代之三啶、經取代之四啶、經取代之苯并咪啶、經取代之苯并三啶及經取代之苯并四啶，更佳地為經取代之三啶、經取代之四啶、經取代之苯并咪啶、經取代之苯并三啶及經取代之苯并四啶，且亦更佳地為經取代之苯并咪啶及經取代之苯并三啶。銅鈍化劑較佳用選自以下的一或多者取代： C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{7-20} 芳烷基、 C_{1-10} 烷氧基、羧基、 C_{1-10} 烷氧羰基、含碳- C_{1-10} 烷氧基、羥基、硫醇、 C_{1-10} 烷基硫醇、胺基、 C_{1-10} 烷基胺基、二- C_{1-10} 烷基胺基、 C_{6-10} 芳基胺基、二- C_{6-10} 芳基胺基、 C_{1-10} 胺基、 C_{2-50} 烷基胺基、 C_{3-50} 二烷基胺基及鹵素。較佳的銅鈍化劑為 C_{1-10} 烷基苯并咪啶、胺基苯并咪啶、 C_{1-10} 烷基胺基苯并咪啶、二- C_{1-10} 烷

基苯并咪唑、 C_{6-10} 芳基苯并咪唑、羧基苯并咪唑、 C_{1-10} 烷氧羰基苯并咪唑、鹵素苯并咪唑、 C_{1-10} 烷基苯并三唑、胺基苯并三唑、 C_{1-10} 烷基胺基苯并三唑、二- C_{1-10} 烷基苯并三唑、 C_{6-10} 芳基苯并三唑、羧基苯并三唑、 C_{1-10} 烷氧羰基苯并三唑、 C_{1-10} 醯胺基苯并三唑、 C_{2-50} 烷基醯胺基苯并三唑、 C_{3-50} 二烷基醯胺基苯并三唑及鹵素苯并三唑，更佳為 C_{1-10} 烷基苯并咪唑、胺基苯并咪唑、 C_{1-10} 烷基胺基苯并咪唑、二- C_{1-10} 烷基苯并咪唑、 C_{6-10} 芳基苯并咪唑、羧基苯并咪唑、 C_{1-10} 烷氧羰基苯并咪唑、鹵素苯并咪唑、 C_{1-10} 烷基苯并三唑、胺基苯并三唑、 C_{1-10} 烷基胺基苯并三唑、二- C_{1-10} 烷基苯并三唑、 C_{6-10} 芳基苯并三唑、羧基苯并三唑、 C_{1-10} 烷氧羰基苯并三唑及鹵素苯并三唑，且甚至更佳為 C_{1-10} 烷基苯并三唑、胺基苯并三唑、 C_{1-10} 烷基胺基苯并三唑、二- C_{1-10} 烷基苯并三唑、 C_{6-10} 芳基苯并三唑、羧基苯并三唑、 C_{1-10} 烷氧羰基苯并三唑及鹵素苯并三唑。本發明中可採用銅鈍化劑之混合物。當使用 2 種銅鈍化劑之混合物時，所述 2 種銅鈍化劑可以 99:1 至 1:99 之重量比使用。本領域中熟習此項技術者應理解，具有相對較反應性的基團（諸如羧基）的銅鈍化劑可與具有相對較反應性的極性端基（諸如羥基、胺基、巰基及其類似基團）的剝離添加劑反應。適合之銅鈍化劑為本領域中眾所周知的且易於商購獲得，諸如購自 PMC Specialties Group (Cincinnati, Ohio)、Shikoku Chemicals Corp. (Tokyo, Japan)，及 Sigma-Aldrich (Milwaukee, Wisconsin) 或可藉由文獻中已知的任何適合之方法製備。

【0040】 較佳地，一或多種有機溶劑用於短暫性黏合組合物中。任何溶解或分散，且較佳溶解可固化黏合劑材料、剝

離添加劑及鈍化劑的溶劑或溶劑混合物可適用於短暫性黏合組合物中。例示性有機溶劑包含但不限於：芳族烴，諸如甲苯、二甲苯及均三甲苯；醇類，諸如 2-甲基-1-丁醇、4-甲基-2-戊醇，及甲基異丁基甲醇；酯類，諸如乳酸乙酯、丙二醇甲基醚乙酸酯及 2-羥基異丁酸甲基酯；內酯，諸如 γ -丁內酯；內醯胺，諸如 N-甲基吡咯啉酮；醚類，諸如丙二醇甲基醚及二丙二醇二甲醚異構體（購自 Dow Chemical Company，商品名為 PROGLYDE™ DMM）；酮類，諸如環己酮及甲基環己酮；及其混合物。

【0041】 本發明之短暫性黏合組合物可視情況包含一或多種其他組分，諸如增容劑、固化劑、抗氧化劑、稠化劑及其類似物。此類視情況存在之其他組分及所使用量的選擇完全在本領域中熟習此項技術者的能力之內。術語「增容劑」指可混溶於（溶解於）或分散於黏合劑材料中的任何材料，前提為此類增容劑在儲存及使用條件下不會與黏合劑材料反應，且在用於固化黏合劑材料的條件下不固化，且相較於未使用增容劑時增加了可溶於或分散於黏合劑材料中的剝離添加劑的量。適合之增容劑揭露於在 2013 年 10 月 31 日申請之美國專利申請案第 14/069,348 號。較佳增容劑為包括環氧丁烷單元的聚醚，且更佳為聚環氧丁烷均聚物或聚(環氧丁烷-環氧丙烷)共聚物。增容劑可視情況經封端，較佳地增容劑具有一個端基（end cap），且更佳地兩個端基。進一步較佳地，增容劑具有 300 至 7500 Da，更佳地 500 至 6000 Da，且更佳地 500 至 5000 Da 的數均分子量。適合之固化劑可幫助固化黏合劑材料，且可用加熱或光活化。例示性固化劑包含但不

限於熱致引發劑、光引發劑、疊氮化物、氮烯及交聯劑（諸如多元胺及多元硫醇）。稠化劑包含任何增加短暫性黏合組合物黏度，從而減少組合物在黏合材料完全固化之前自載體及有源器件之間流出的任意材料。稠化劑亦可包含可快速高分子化（advanced）（聚合）的低分子量材料，以便在使用時增加短暫性黏合組合物的黏度。

【0042】 短暫性黏合組合物包括含量為 50 重量%至 99 重量%的一種或多種可固化黏合劑材料，含量為 1 重量%至 50 重量%的一或多種剝離添加劑，含量為 0.01 重量%至 10 重量%的一或多種銅鈍化劑，及視情況存在的一或多種其他組分。可固化黏合劑材料較佳以 50 重量%至 95 重量%之含量存在。較佳剝離添加劑以 2 重量%至 50 重量%，更佳 5 重量%至 45 重量%，且甚至更佳 5 重量%至 40 重量%之含量存在。較佳地，銅鈍化劑以 0.01 重量%至 5 重量%，更佳 0.01 重量%至 2.5 重量%，且甚至更佳 0.01 重量%至 2 重量%之含量存在。當使用較低含量之銅鈍化劑，諸如 ≤ 0.05 重量%時，較佳使用聚醚胺作為剝離添加劑，且更佳使用聚醚及聚醚胺的組合作為剝離添加劑。當存在時，有機溶劑之含量較佳足以溶解或分散，且較佳溶解可固化黏合劑材料、剝離添加劑、銅鈍化劑，及任何視情況存在的其他組分。有機溶劑之含量一般為 0 重量%至 50 重量%。較佳地，使用有機溶劑。視情況，一或多種增容劑可基於組合物之總重量以 0 重量%至 40 重量%之含量，且較佳地 1 重量%至 40 重量%之含量使用。其他組分可各自以 0 重量%至 15 重量%之含量存在。本發明之短暫性黏合組合物可藉由以任意順序組合可固化黏合劑材料、剝離

添加劑、銅鈍化劑，及任意視情況存在之其他組分而製備。

【0043】 在使用中，本發明之短暫性黏合組合物可藉由任意適合方法分佈在載體基材之黏附表面、具有銅表面之半導體基材的正面或兩種表面上。在這些方法中，用於分佈短暫性黏合組合物之適合方法尤其包含但不限於，旋塗、幕塗、噴塗、輥塗、浸塗、氣相沈積及層壓（諸如真空層壓）。在半導體晶圓製造工業中，旋塗為較佳方法，以利用現有設備及製程。在旋塗中，可調整組合物之固體含量及旋轉速度，以便獲得在其施塗的表面上所需厚度的組合物。通常，本發明的組合物以 400 至 4000 rpm 的旋轉速度進行旋塗。在半導體基材或載體基材上分配的短暫性黏合組合物的量取決於組合物中之總固體含量、所得短暫性黏合層之所需厚度及其他本領域中熟習此項技術者熟知的因素。當短暫性黏合組合物的膜或層流延（cast）時，諸如藉由旋塗，大量（或全部）溶劑在膜沈積期間揮發。較佳地，在分佈至表面上之後，加熱（烘焙）短暫性黏合組合物，從而去除任何殘留溶劑。典型的烘焙溫度為 90℃ 至 160℃，但亦可適當地使用其他溫度。此類用於去除殘餘溶劑的烘焙一般在大約 2 分鐘內完成，但亦可適當地使用更長或更短的時間。

【0044】 在另一較佳方法中，短暫性黏合組合物作為乾膜形成且藉由層壓法分佈在載體基材的黏附表面、具有銅表面之半導體基材的正面或兩種表面上。可使用各種適合層壓技術（包含真空層壓技術）及本領域中熟習此項技術者所熟知的技術。在形成乾膜期間，使用狹縫型擠壓式塗覆，凹版印刷，或其他適合方法，將短暫性黏合組合物首先分佈至適合

膜支撐片（諸如聚酯片，較佳聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）片，或聚醯亞胺片，諸如 KAPTON™ 聚醯亞胺）的正面上。隨後在適合溫度（諸如 90 至 140℃）下軟烘烤組合物適合時間（諸如 1 至 30 分鐘），從而去除任意溶劑。隨後在室溫下將聚合物膜覆蓋片（諸如聚乙烯）輥壓層壓至乾燥的短暫性黏合組合物上，以便在儲存及處理過程中保護組合物。爲了將乾燥的短暫性黏合組合物分佈至載體及/或半導體基材上，首先去除覆蓋片。隨後，使用輥壓層壓或真空層壓，將支撐片上之乾燥的短暫性黏合組合物層壓至適合之表面上。層壓溫度可在 20 至 120℃ 之範圍內變化。隨後去除（剝落）支撐片，剩下乾燥的短暫性黏合組合物在表面上。使用此方法，可實現圖 1A、圖 1B 及圖 1C 中所說明的所有結構。

【0045】 圖 1A 說明了本發明之第一實施例，其中短暫性黏合組合物 3，諸如藉由旋塗，分佈至載體基材 1 之黏附表面上視情況存在的增黏層 2 上。圖 1B 說明本發明之另一實施例，其中短暫性黏合組合物 3 分佈在具有銅導柱 4a 形式的含銅互連特徵且可視情況具有其他互連特徵（諸如焊料凸塊 4b）的半導體基材（說明爲晶圓）5 的正面上，所述半導體基材亦可具有銅表面。本領域中熟習此項技術者可理解，半導體晶圓可具有僅一種類型的含銅特徵結構（諸如銅導柱）或各種含銅特徵結構。圖 1B 中之短暫性黏合組合物 3 可充分流動，以足以填充在銅導柱 4a 及視情況存在之焊料凸塊 4b 附近。在圖 1B 中，載體基材 1 的黏附表面具有視情況存在之增黏層 2。圖 1C 說明了本發明之第三實施例，其中短暫性黏合組合物 3 分佈在半導體晶圓 5 的正面及具有增黏層 2 之載體基材 1

的黏附表面兩者上。圖 1C 中的短暫性黏合組合物 3 可充分流動，以足以填充在銅導柱 4a 及視情況存在之焊料凸塊 4b 附近。在圖 1C 中，分佈在半導體晶圓上之短暫性黏合組合物可與分佈在載體基材之黏附表面上的短暫性黏合組合物相同或不同。本領域中熟習此項技術者可理解，可塗覆多層短暫性黏合組合物以便得到所需厚度。

【0046】 在短暫性黏合組合物分佈在具有銅表面之半導體晶圓的正面或載體基材的黏附表面上之後，藉由使載體晶圓之黏附表面或具有銅表面之半導體晶圓的正面分別地與短暫性黏合組合物接觸而形成結構，如圖 1A 及 1B 中箭頭所示。在短暫性黏合組合物分佈在具有銅表面之半導體晶圓的正面及載體基材的黏附表面上之後，藉由使兩個短暫性黏合組合物層接觸而形成結構，如圖 1C 中箭頭所示。可使用任何適合方法使載體基材、半導體晶圓及短暫性黏合組合物接觸，諸如藉由熱壓黏合，其中施用了壓力及熱。例示性方法描述於美國專利第 7,713,835 號及美國專利申請案公開案第 2010/0263794 號及第 2011/0272092 號中。通常，熱壓黏合在真空下進行以便減少孔穴形成 (voiding)。較佳地，在芳基環丁烯黏合劑材料之情況下，載體基材及半導體晶圓均放置在真空室中，分佈在載體基材及晶圓中之至少一者上的短暫性黏合組合物隨後加熱至所需溫度，諸如 50 至 200℃，持續 1 至 10 分鐘，隨後抽空真空室，且使載體基材及半導體晶圓接觸短暫性黏合組合物，隨後視情況使真空室增壓，諸如至 1 至 100 kPa。接著，黏合對可自真空室去除且固化或視情況在真空室內固化。在芳基環丁烯黏合劑材料之情況下，短暫性

黏合組合物之固化一般藉由將組合物加熱至 180 至 250℃ 的溫度，持續 1 至 600 分鐘而得到。

【0047】 圖 2A 說明了在圖 1A 至圖 1C 的各圖中所說明的組分接觸後所形成的結構。在圖 2A 中，半導體晶圓 5 具有說明為銅導柱 4a 及焊料凸塊 4b 的互連特徵，半導體晶圓 5 可具有或可不具有銅表面，短暫性黏合組合物 3 直接鄰近於半導體晶圓 5，且分佈在特徵 4a 及 4b 附近，短暫性黏合組合物亦直接鄰近於視情況存在之增黏層 2，視情況存在之增黏層 2 直接鄰近載體基材 1。形成了圖 2A 中之結構後，短暫性黏合組合物隨後經受足以固化黏合劑材料之條件。此類條件包含加熱、曝露於光化輻射（光）或其組合。較佳地，單獨地或與曝光結合地使用加熱，且更佳地，藉由加熱固化黏合劑材料。選擇加熱速率，以使得黏合劑材料不立即固化，而是以更可控的方式固化。亦即，聚合速率必須小於剝離添加劑的相分離速率。在黏合劑材料固化步驟之前及/或期間，銅鈍化劑覆蓋銅表面。

【0048】 在固化期間，不侷限於理論，據信剝離添加劑自固化的黏合劑材料相分離（亦即，發生了聚合導致的相分離）且通常朝著半導體晶圓相對較親水的表面（正面）遷移。在黏合劑材料固化步驟之前及/或期間，鈍化劑覆蓋銅表面。在固化以後，短暫性黏合層形成於半導體晶圓及載體基材的黏附表面之間，如圖 2B 所示，其中固化的短暫性黏合組合物（現為短暫性黏合層）3 由與載體晶圓相鄰的包括相對較低含量的剝離添加劑的第一區域 3a 及與半導體晶圓相鄰的包括相對較高（更大）含量的剝離添加劑的第二區域 3b 構成。區域 3b

與區域 **3a** 相比，相對較小。圖 2B 僅出於說明性目的而說明定義的區域 **3a** 及 **3b**。據信，不侷限於理論，區域 **3a** 及 **3b** 在短暫性黏合層內可表示連續濃度（從 **3a** 處的較低至 **3b** 處的較高）之剝離添加劑或其可表示包括不同濃度之分離添加劑的不同區域，其中區域 **3b** 可包括主要含量的剝離添加劑。無論區域 **3a** 及 **3b** 是否表示不同區域抑或連續區域，區域 **3b** 主要包括剝離添加劑。當固化的黏合劑材料（短暫性黏合層）由芳基環丁烯黏合劑材料構成時，此類固化材料一般具有 >1 GPa 之模量，且具有 $<20\%$ 之斷裂點伸長率。

【0049】 形成短暫性黏合層後，可在半導體晶圓上進行一或多種適合操作，諸如研磨（薄化）晶圓之背面，如圖 2C 所示，其中半導體晶圓 **5** 之背面已研磨（薄化）且形成平坦表面 **5a**。可進行進一步操作，諸如在半導體晶圓之背面圖案化，形成通孔，及形成導電接頭。圖 2D 說明了具有視情況存在之增黏層 **2** 的載體基材 **1**、連接半導體晶圓 **5** 至載體基材 **1** 之短暫性黏合層 **3** 的結構，其中短暫性黏合層包圍互連特徵，諸如在半導體晶圓正面上具有銅表面的銅導柱及/或焊料凸塊，其中晶圓 **5** 的背面已研磨，且在其上形成了金屬接觸點 **6**。

【0050】 相對於在與載體基材鄰近之短暫性黏合層中的剝離添加劑的濃度，與半導體晶圓的正面相鄰，且較佳直接相鄰的剝離添加劑的較高濃度提供了與載體基材及短暫性黏合層之間的黏附能相比具有半導體基材及短暫性黏合層之間的更低黏附能的結構。較佳地，半導體基材-短暫性黏合層界面與載體基材-短暫性黏合層界面之間的黏附能差異為 >20 J/m²，且更佳 >25 J/m²。短暫性黏合層與不具有互連結構之半

導體基材的正面之間的黏附能 $\leq 5 \text{ J/m}^2$ ，較佳 $< 5 \text{ J/m}^2$ ，更佳 $< 3 \text{ J/m}^2$ ，且最較佳 $\leq 2 \text{ J/m}^2$ 。短暫性黏合層與載體基材的黏附表面之間的黏附能較佳 $> 30 \text{ J/m}^2$ ，更佳 $> 35 \text{ J/m}^2$ ，且更佳 $\geq 40 \text{ J/m}^2$ 。此類黏附能差異允許半導體晶圓相對於載體基材從短暫性黏合層上更容易剝離。

【0051】 在半導體基材上進行的操作完成後，隨後將半導體基材自載體基材及短暫性黏合層分離。可使用任何用來自短暫性黏合層分離半導體基材的適合方法，諸如揭露於美國專利申請案公開案第 2010/0263794 號；第 2011/0308739 號；及第 2012/0028438 號，及國際專利申請案第 WO2011/079170 號中的方法。可視情況加熱結構，從而促進半導體晶圓的分離，但此類加熱並非必需的。本發明之一個優勢在於，由於在短暫性黏合層及半導體基材之間的黏附能如此低，藉由在半導體基材及載體基材之間擠入楔形物來擠開或撬開結構，分離可容易地實現。分離開始後，很容易地自短暫性黏合層分離出半導體基材。圖 2E 說明了本發明之一個態樣，其展示經處理之半導體基材（說明為晶圓）**5** 具有在正面上說明為銅導柱 **4a** 及焊料凸塊 **4b** 的互連特徵及在自具有視情況存在之增黏層 **2** 的載體基材 **1** 分離的背面上的導電接頭 **6**，及短暫性黏合層的兩個區域 **3a** 及 **3b**。經處理之半導體晶圓 **5** 隨後用適合之溶劑或溶劑混合物沖洗以去除任意殘餘物，且隨後乾燥。適合之沖洗劑包含但不限於，異丙醇、丙酮、均三甲苯、胺/水、水/界面活性劑及其類似物。圖 2F 說明另一態樣，其中區域 **3b** 在分離之後仍留在半導體晶圓之正面上，其隨後藉由使半導體晶圓 **5** 與適合溶劑或溶劑混合物接觸繼而乾燥而

很容易地移除。如圖 2E 及圖 2F 所示，本發明之短暫性黏合層能夠自半導體基材的表面移除，甚至自具有形貌特徵（諸如金屬導柱及焊料凸塊）的區域，留下很少固化的黏合劑材料殘餘，甚至無固化的黏合劑材料殘餘。

【0052】 某些互連特徵（諸如焊料凸塊及導柱）由於其特徵的大小與形狀及此類特徵在給定區域中的相對密度，而帶來了去除任意短暫性黏合層方面的挑戰。這導致表面積增大，而在 C4 凸塊之情況下，半導體基材表面附近有凹入輪廓。此凹入輪廓或凸起顯著地增大了進行黏合劑低能脫黏的難度。因此，在本發明之短暫性黏合組合物中可能需要更高含量之剝離添加劑，以便確保具有這些互連特徵的半導體基材的良好剝離。較高含量剝離添加劑產生了與半導體基材之正面相鄰的較大區域（圖 2B 中的 **3b**），該區域主要包括剝離添加劑，此有利於晶圓在具有此類形貌特徵的區域中的分離。本發明之鈍化劑覆蓋半導體基材正面上的銅表面。相較於自未經鈍化之銅表面，更易於自此類經鈍化之銅表面分離短暫性黏合層，尤其自經鈍化之含銅互連結構，諸如經鈍化之銅導柱。

【0053】 半導體晶圓塗覆：半導體晶圓在具有整合加熱板及晶圓傳輸系統的 Site Service Tractrix 旋塗系統上進行塗覆。使用動態分配器及 1000 至 2000 rpm 的旋轉速度持續至多 45 秒鐘將一定量（6-8 g）樣品分佈在未處理的矽晶圓上，隨後在加熱板上於 120℃ 下軟烘焙 90 秒鐘。最終塗層厚度與旋轉速度成反比，且一般在 25 μm 至 50 μm 範圍內。

【0054】 載體基材塗覆：除非另有說明，否則藉由使用聚

(烷氧基矽烷)增黏劑 (AP-9000S™ 增黏劑 (AP-9000S™ Adhesion Promoter), 購自 Dow Electronic Materials) 處理晶圓表面以便提高固化後短暫性黏合層的黏附力, 來製備載體晶圓供進行黏合研究。使用具有靜態分配器的旋塗機塗覆增黏劑, 隨後在 2000 rpm 下旋塗 45 秒, 並具有在 100℃ 持續 2 分鐘的加熱板烘焙步驟。

【0055】 半導體晶圓與載體基材黏合: 半導體晶圓件及載體晶圓件 (其中一個具有分佈在其上之短暫性黏合組合物的層) 藉由以下步驟進行黏合: 用加熱板加熱、放置為直接接觸, 且隨後附著夾子以阻止各部分滑離。或者, 所述晶圓件在真空層壓機中黏合。隨後樣品在快速熱退火室或氮氣熔爐中於 210℃ 下固化 1 小時。

【0056】 實例 1: 對照. 用短暫性黏合組合物旋塗按原樣使用之 100 mm 矽晶圓, 所述短暫性黏合組合物包括含有 DVS-bisBCB 低聚物之黏合劑, 按固體含量計 8 重量%、 M_n 為 6700 的環氧乙烷-環氧丁烷-環氧乙烷三嵌段聚合物 (FORTEGRA™, 可購自 The Dow Chemical Company) 作為剝離添加劑, 及按固體含量計 16 重量%、 M_n 為 1800 的聚環氧丁烷單十二醚作為增容劑。將經塗覆之晶圓黏合至已在 210℃ 下固化 1 分鐘、塗覆有 200 nm 的純 DVS-bisBCB 聚合物的 100 mm 矽載體晶圓。在黏合的晶圓對於 210℃ 下固化 1 小時後, 所述晶圓可藉由在晶圓之間插入剃刀片而輕易地分離。

【0057】 實例 2: 比較 1: 除了使用具有濺射銅表面之 100 mm 矽晶圓替代矽晶圓, 且將短暫性黏合組合物塗覆至銅表面以外, 重複實例 1 的程序。在固化黏合的晶圓對之後, 所述

晶圓無法藉由在晶圓之間插入剃刀片來分離。

【0058】 實例 3：比較 2.除了首先在以下這些條件下用 Ar 電漿清潔矽晶圓之銅表面以外：功率 = 250 W，壓力 = 300 mTorr，Ar 流率 = 170 sccm，電漿時間 = 90 秒，重複實例 2 的程序。將短暫性黏合組合物塗覆至經電漿清潔的銅表面上。將經塗覆之晶圓黏合至已在 210°C 固化 1 分鐘、塗覆有 200 nm 的純 DVS-bisBCB 聚合物的 100 mm 矽載體晶圓。黏合的晶圓對隨後於 210°C 固化 1 小時。在固化後，所述晶圓無法藉由在晶圓之間插入剃刀片來分離。接著，將固化的黏合晶圓對於 260°C 進一步固化 5 分鐘且隨後使其冷卻至室溫。在此進一步高溫固化步驟後，所述晶圓可藉由在晶圓之間插入剃刀片來分離。

【0059】 實例 4：比較 3. 用短暫性黏合組合物層旋塗按原樣使用之表面塗覆有濺射銅的 100 mm 矽晶圓，所述短暫性黏合組合物層包括 75 重量%的 DVS-bisBCB 低聚物作為黏合劑材料，按固體含量計 8 重量%、 M_n 為 6700 的環氧乙烷-環氧丁烷-環氧乙烷三嵌段聚合物作為剝離添加劑，按固體含量計 16 重量%、 M_n 為 1800 的聚環氧丁烷單十二醚作為增容劑，及按固體含量計 1 重量%的酚類抗氧化劑 (Irganox 1010)，其在 PROGLYDE™ DMM 溶劑 (Dow Chemical Company) 中具有 68.4 重量%的總固體。隨後將短暫性黏合組合物層於 120°C 乾燥 2 分鐘。將經塗覆之晶圓黏合至塗覆有 AP-9000S 增黏劑 (Dow Chemical Company) 薄層的 100 mm 矽載體晶圓上，且隨後於 100°C 下乾燥 2 分鐘。在黏合的晶圓對在氮保護氛圍下於 210°C 下固化 1 小時後，所述晶圓無法藉由在晶圓之間插

入剃刀片而分離。

【0060】 實例 5：比較 4. 除了用以下短暫性黏合組合物替代所用短暫性黏合組合物以外，重複實例 4 的程序：所述短暫性黏合組合物包括 79 重量%的 DVS-bisBCB 低聚物作為黏合劑材料，按固體含量計 13 重量%、分子量為 2900 的聚(丁二醇)（可以商品名 POLYTHF 2900 從 BASF 購得（）作為剝離添加劑，按固體含量計 6 重量%的 BAC-45（二丙烯酸封端的丁二烯橡膠，分子量為 3000）、按固體含量計 1 重量%的過氧化異丙苯，及按固體含量計 0.7 重量%的酚類抗氧化劑（IRGANOX™ 1010），其在 PROGLYDE™ DMM 溶劑中具有 68.7 重量%的總固體。在黏合的晶圓對在氮保護氛圍下於 210℃下固化 1 小時後，所述晶圓無法藉由在晶圓之間插入剃刀片而分離。

【0061】 實例 6：比較 5. 除了所述短暫性黏合組合物亦包括按固體含量計 0.8 重量%之苯并三唑以外，重複實例 4 的程序。在黏合的晶圓對在氮保護氛圍下於 210℃固化 1 小時後，所述晶圓無法藉由在晶圓之間插入剃刀片而分離。

【0062】 實例 7. 用短暫性黏合組合物層旋塗按原樣使用之表面塗覆有濺射銅的 100 mm 矽晶圓，所述短暫性黏合組合物層包括 75 重量%的 DVS-bisBCB 低聚物作為黏合劑材料，按固體含量計 8 重量%、 M_n 為 6700 的環氧乙烷-環氧丁烷-環氧乙烷三嵌段聚合物作為剝離添加劑，按固體含量計 16 重量%、 M_n 為 1800 的聚環氧丁烷單十二醚作為增容劑，按固體含量計 1 重量%的酚類抗氧化劑（Irganox 1010），及按固體含量計 0.8 重量%的 5-甲基-1H-苯并三唑作為銅鈍化劑，其在

PROGLYDE™ DMM 溶劑 (Dow Chemical Company) 中具有 68.4 重量%的總固體。所述短暫性黏合組合物層隨後於 120℃ 下乾燥 2 分鐘。將此經塗覆的晶圓黏合至塗覆有 AP-9000S 增黏劑 (Dow Chemical Company) 薄層的 100 mm 矽載體晶圓上，且隨後於 100℃ 乾燥 2 分鐘。在黏合的晶圓對在氮保護氛圍下於 210℃ 下固化 1 小時後，所述晶圓可藉由在晶圓之間插入剃刀片而分離。

【0063】 實例 8. 除了用按固體含量計 0.05 重量%的 5-胺基-1H-苯并三唑替代 5-甲基-1H-苯并三唑作為銅鈍化劑以外，重複實例 7 的程序。在固化之後，所述晶圓可藉由在晶圓之間插入剃刀片而分離。

【0064】 實例 9. 用短暫性黏合組合物層旋塗按原樣使用之表面塗覆有濺射銅的 100 mm 矽晶圓，所述短暫性黏合組合物層包括 79 重量%的 DVS-bisBCB 低聚物作為黏合劑材料，按固體含量計 13 重量%、分子量為 2900 的聚(丁二醇) (可以商品名 POLYTHF 2900 從 BASF 公司購得) 作為剝離添加劑，按固體含量計 6 重量%的 BAC-45 (二丙烯酸封端的丁二烯橡膠，分子量為 3000)、按固體含量計 1 重量%的過氧化異丙苯，及按固體含量計 0.7 重量%的酚類抗氧化劑 (IRGANOX™ 1010)，及按固體含量計 0.8 重量%的 5-甲基-1H-苯并三唑作為銅鈍化劑，其在 PROGLYDE™ DMM 溶劑中具有 68.4 重量%的總固體。所述短暫性黏合組合物層隨後於 120℃ 下乾燥 2 分鐘。將此經塗覆的晶圓黏合至塗覆有 AP-9000S 增黏劑 (Dow Chemical Company) 薄層的 100 mm 矽載體晶圓上，且隨後於 100℃ 下乾燥 2 分鐘。在黏合的晶圓對在氮保護氛圍下於 210

℃下固化 1 小時後，所述晶圓可藉由在晶圓之間插入剃刀片而分離。

【0065】 實例 10. 除了用按固體含量計 0.05 重量%的 5-胺基-1H-苯并三唑替代 5-甲基-1H-苯并三唑作為銅鈍化劑以外，重複實例 9 的程序。在固化之後，所述晶圓無法藉由在晶圓之間插入剃刀片而分離，表明對於此配方可需要更高含量的銅鈍化劑。

【0066】 實例 11-12. 除了用按固體含量計 0.05 重量%的苯并三唑-5-羧酸替代 5-甲基-1H-苯并三唑（實例 11）或用按固體含量計 0.01 重量%的苯并三唑-5-羧酸替代 5-甲基-1H-苯并三唑（實例 12）作為銅鈍化劑以外，重複實例 7 的程序。在固化後，源自實例 11 及實例 12 兩者的晶圓均可藉由在晶圓之間插入剃刀片而分離。

【0067】 實例 13. 除了用按固體含量計 0.01 重量%的苯并三唑-5-羧酸替代 5-甲基-1H-苯并三唑以外，重複實例 9 的程序。在固化之後，所述晶圓無法藉由在晶圓之間插入剃刀片而分離，表明對於此組合物可需要更高含量的銅鈍化劑。

【0068】 實例 14-20. 除了用以表 1 中顯示量之 1,2,3-苯并三唑-5-羧酸甲酯替代 5-甲基-1H-苯并三唑作為銅鈍化劑以外，重複實例 7 的程序多次。在固化之後，藉由在晶圓之間插入剃刀片來評估黏合的晶圓對的剝離。實例 14 至實例 19 各者中的晶圓對可輕易地分離。實例 20 的晶圓對無法藉由在晶圓之間插入剃刀片而分離，表明可能需要含量>0.001 重量%的銅鈍化劑。

表 1

實例	銅鈍化劑 (按固體含量計的重量%)	固化後黏合晶圓對的剝離
14	0.8	是
15	0.4	是
16	0.2	是
17	0.1	是
18	0.05	是
19	0.01	是
20	0.001	否

【0069】 實例 21-22. 除了用按固體含量計 0.8 重量%的 1,2,3-苯并三唑-5-羧酸甲酯替代 5-甲基-1H-苯并三唑(實例 21)或用按固體含量計 0.05 重量%的 1,2,3-苯并三唑-5-羧酸甲酯替代 5-甲基-1H-苯并三唑(實例 22)作為銅鈍化劑以外,重複實例 9 的程序。在固化後,源自實例 21 及實例 22 兩者的晶圓對均可藉由在晶圓之間插入剃刀片而輕易地分離。

【0070】 實例 23-26. 除了用以表 2 中顯示量之 5-氯苯并三唑替代 5-甲基-1H-苯并三唑作為銅鈍化劑以外,重複實例 7 的程序多次。在固化之後,藉由在晶圓之間插入剃刀片來評估黏合的晶圓對的剝離。實例 23 至實例 26 中的各實例的晶圓對可輕易地分離,如表 2 所指示。

表 2

實例	銅鈍化劑 (按固體含量計的重量%)	固化後黏合晶圓對的剝離
23	0.8	是
24	0.4	是
25	0.2	是
26	0.1	是

【0071】 實例 27. 除了用按固體含量計 0.8 重量%的 5-苯并三唑-氯苯并三唑替代 5-甲基-1H-苯并三唑作為銅鈍化劑以

外，重複實例 9 的程序。在固化之後，所述晶圓可藉由在晶圓之間插入剃刀片而輕易地分離。

【0072】 實例 28-31. 除了如表 3 所示改變 5-甲基-1H-苯并三唑之含量以外，重複實例 9 的程序多次。在固化之後，藉由在晶圓之間插入剃刀片來評估黏合的晶圓對的剝離。實例 28 至實例 30 各者中之晶圓對可輕易地分離。實例 31 之晶圓對無法藉由在晶圓之間插入剃刀片而分離，表明在此配方中可能需要>0.05 重量%的銅鈍化劑。

表 3

實例	銅鈍化劑 (按固體含量計的重量%)	固化後黏合晶圓對的剝離
28	0.4	是
29	0.2	是
30	0.1	是
31	0.05	否

【0073】 實例 32. 用單層短暫性黏合組合物旋塗具有 25 μm 銅導柱陣列的四個 100 mm 矽晶圓測試載具(test vehicles)中的每一者。短暫性黏合組合物 A 含有 75 重量%的 DVS-bis BCB 低聚物作為黏合劑，8 重量%固體的環氧乙烷-環氧丁烷-環氧乙烷三嵌段聚合物作為剝離添加劑， M_n 為 1800、16 重量%固體的聚環氧丁烷單十二醚作為增容劑，及 0.8 重量%固體的酚類抗氧化劑 (IRGANOX 1010)，其在 PROGLYDE™ DMM 溶劑中具有 68.4 重量%的總固體。短暫性黏合組合物 B 與短暫性黏合組合物 A 相同，但更包含平均分子量為 2000、2.5 重量%固體的胺封端的聚環氧丙烷聚合物 (Jeffamine D-2000) 作為補充的剝離添加劑。短暫性黏合組合物 C 與短暫性黏合組合物 A 相同，但更包含 0.025 重量%固體的苯并三唑-5-羧

酸作為銅鈍化劑。短暫性黏合組合物 D 與短暫性黏合組合物 A 相同，但更包含平均分子量為 2000、2.5 重量%固體的胺封端的聚環氧丙烷聚合物（Jeffamine D-2000）作為補充的剝離添加劑及 0.025 重量%固體的苯并三唑-5-羧酸作為銅鈍化劑。將各經塗覆之晶圓黏合至塗覆有 AP-9000S 增黏劑薄層的 100 mm 矽載體晶圓，且隨後於 120℃ 下乾燥 2 分鐘。在黏合的晶圓對在氮保護氛圍下於 210℃ 固化 1 小時後，可藉由在晶圓之間插入剃刀片來評估所述黏合的晶圓對的剝離。自樣品 A 至樣品 C 形成的晶圓對未能脫黏。僅自樣品 D 形成的晶圓對輕易地脫黏。

【符號說明】

【0074】

- 1：載體基材
- 2：增黏層
- 3：短暫性黏合組合物/短暫性黏合層
- 3a：區域
- 3b：區域
- 4a：銅導柱
- 4b：焊料凸塊
- 5：半導體基材/半導體晶圓/晶圓
- 5a：表面
- 6：金屬接觸點

公 告 本

發明摘要

※ 申請案號： 105104515

※ 申請日： 1052.16

※IPC 分類：

C09J183/04(2006.01)
C09J11/08(2006.01)
C09J11/06(2006.01)
B32B5/14(2006.01)
B32B7/06(2006.01)
B32B27/18(2006.01)
B32B3/30(2006.01)
H01L21/683(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

暫時性黏合

EPHEMERAL BONDING

【中文】

本發明揭露一種適用於短暫性地黏合諸如半導體基材有源側及載體基材之兩個表面的組合物，其含有黏合劑材料、剝離添加劑及銅鈍化劑。這些組合物可用於其中需要將一個部件短暫性黏合至具有銅表面的基材的電子器件製造中。

【英文】

Compositions containing an adhesive material, a release additive and a copper passivation agent are suitable for temporarily bonding two surfaces, such as a semiconductor substrate active side and a carrier substrate. These compositions are useful in the manufacture of electronic devices where a temporary bonding of a component to a substrate having a copper surface is desired.

圖式

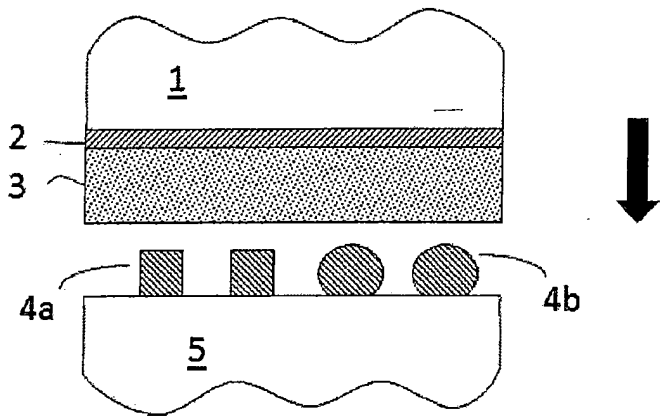


圖1A

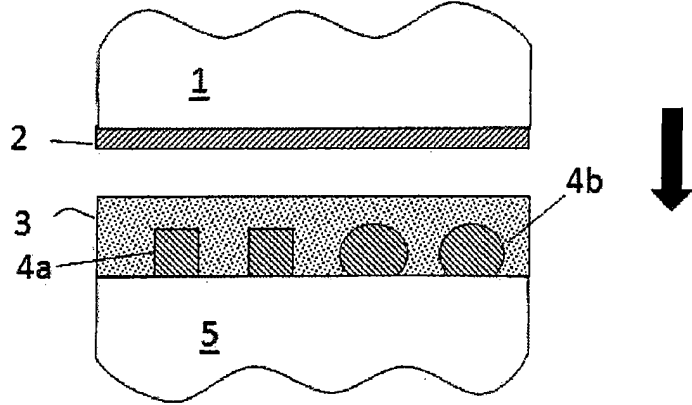


圖1B

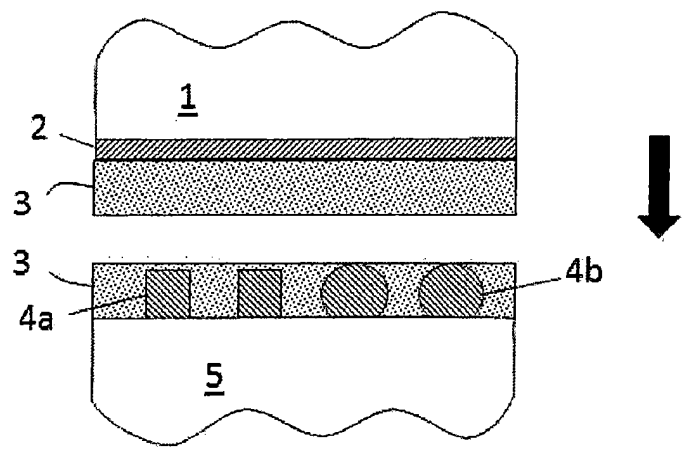


圖1C

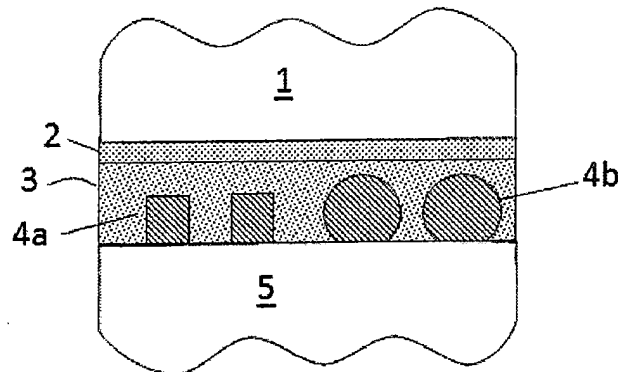


圖2A

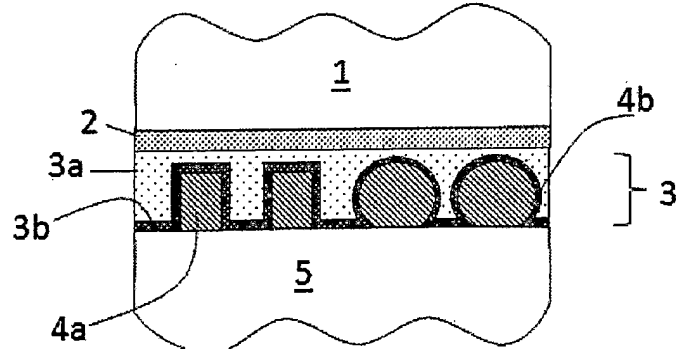


圖2B

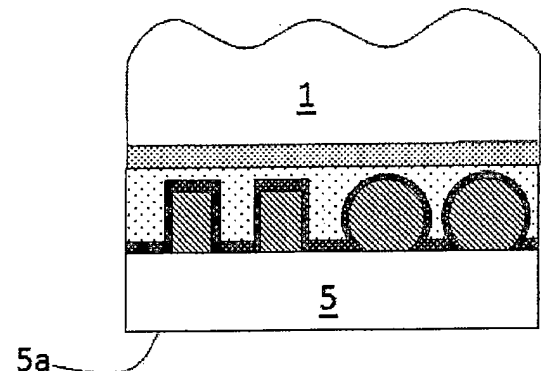


圖2C

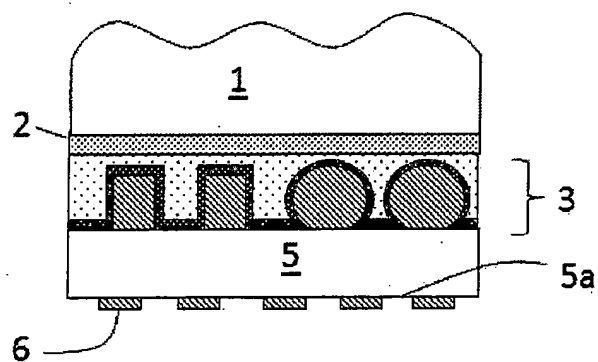


圖2D

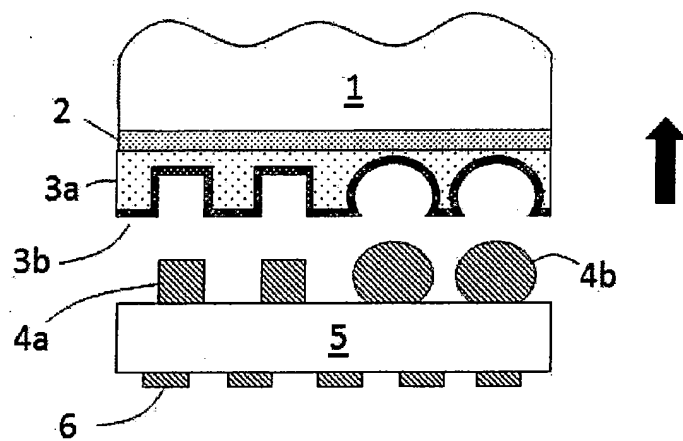


圖2E

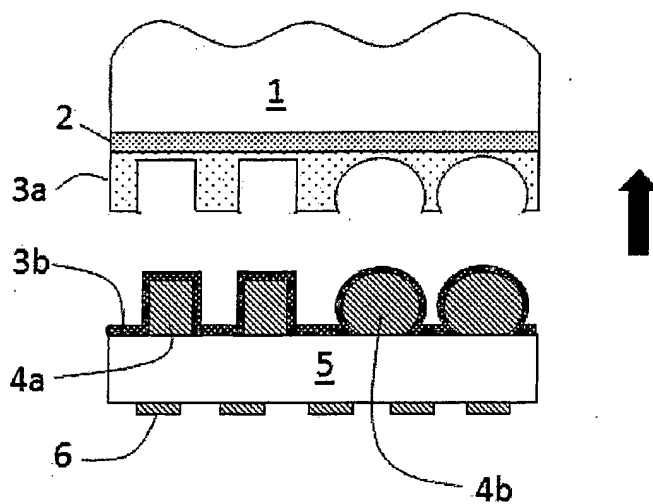


圖2F

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1A ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：載體基材

2：增黏層

3：短暫性黏合組合物/短暫性黏合層

4a：銅導柱

4b：焊料凸塊

5：半導體基材/半導體晶圓/晶圓

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種用於使半導體基材可剝離地黏附於載體基材之方法，其包括：

(a) 提供具有正面及背面之半導體基材，所述正面具有銅表面；

(b) 提供具有黏附表面之載體基材；

(c) 在所述半導體基材之所述正面及所述載體基材之所述黏附表面之間分佈包括可固化黏合劑材料、剝離添加劑及銅鈍化劑的短暫性黏合用組合物；及

(d) 使所述黏合劑材料固化，以提供分佈在所述半導體基材之所述正面及所述載體基材之所述黏附表面之間的短暫性黏合層；其中鄰近於所述載體基材之所述黏附表面的所述短暫性黏合層包括相對較低含量之所述剝離添加劑且鄰近於所述半導體基材之所述正面的所述短暫性黏合層包括相對較高含量之所述剝離添加劑，其中，所述銅鈍化劑提供所述短暫性黏合層自所述銅表面的剝離，

其中所述銅鈍化劑係選自 C_{1-10} 烷基苯并咪唑、胺基苯并咪唑、 C_{1-10} 烷基胺基苯并咪唑、二- C_{1-10} 烷基苯并咪唑、 C_{6-10} 芳基苯并咪唑、羧基苯并咪唑、 C_{1-10} 烷氧羰基苯并咪唑、鹵素苯并咪唑、 C_{1-10} 烷基苯并三唑、胺基苯并三唑、 C_{1-10} 烷基胺基苯并三唑、二- C_{1-10} 烷基苯并三唑、 C_{6-10} 芳基苯并三唑、羧基苯并三唑、 C_{1-10} 烷氧羰基苯并三唑、 C_{1-10} 醯胺基苯并三唑、 C_{2-50} 烷基醯胺基苯并三唑、 C_{3-50} 二烷基醯胺基苯并三唑及鹵素苯并三唑。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述可固化黏合

劑材料選自聚伸芳基低聚物、環狀烯烴低聚物、芳基環丁烯低聚物、乙烯基芳族低聚物及其混合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述剝離添加劑選自聚醚化合物、聚醚胺化合物及其混合物。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述剝離添加劑選自聚環氧烷均聚物、聚環氧烷共聚物及其混合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其更包括在與所述短暫性黏合組合物接觸之前用增黏劑處理所述載體基材的所述黏附表面的步驟。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其更包括以下步驟：
(e) 在所述半導體基材之所述背面上進行操作；及 (f) 自所述短暫性黏合層分離所述半導體基材的所述正面。
7. 一種短暫性黏合組合物，其包括：可固化黏合劑材料、剝離添加劑及銅鈍化劑，其中，所述銅鈍化劑提供所述短暫性黏合層自所述銅表面的剝離，且其中所述銅鈍化劑係選自 C_{1-10} 烷基苯并咪唑、胺基苯并咪唑、 C_{1-10} 烷基胺基苯并咪唑、二- C_{1-10} 烷基苯并咪唑、 C_{6-10} 芳基苯并咪唑、羧基苯并咪唑、 C_{1-10} 烷氧羰基苯并咪唑、鹵素苯并咪唑、 C_{1-10} 烷基苯并三唑、胺基苯并三唑、 C_{1-10} 烷基胺基苯并三唑、二- C_{1-10} 烷基苯并三唑、 C_{6-10} 芳基苯并三唑、羧基苯并三唑、 C_{1-10} 烷氧羰基苯并三唑、 C_{1-10} 醯胺基苯并三唑、 C_{2-50} 烷基醯胺基苯并三唑、 C_{3-50} 二烷基醯胺基苯并三唑及鹵素苯并三唑。
8. 一種結構，其包括：具有正面及背面之半導體基材，所述正面具有銅表面；具有黏附表面之載體基材；及分佈在所

述半導體基材之所述正面及所述載體基材的所述黏附表面之間的短暫性黏合層；其中所述短暫性黏合層包括固化之黏合劑材料、銅鈍化劑及剝離添加劑；其中鄰近於所述載體基材之所述黏附表面的所述短暫性黏合層包括相對較低含量之所述剝離添加劑且鄰近於所述半導體基材之所述正面的所述短暫性黏合層包括相對較高含量之所述剝離添加劑，其中，所述銅鈍化劑提供所述短暫性黏合層自所述銅表面的剝離，且其中所述銅鈍化劑係選自 C_{1-10} 烷基苯并咪唑、胺基苯并咪唑、 C_{1-10} 烷基胺基苯并咪唑、二- C_{1-10} 烷基苯并咪唑、 C_{6-10} 芳基苯并咪唑、羧基苯并咪唑、 C_{1-10} 烷氧羰基苯并咪唑、鹵素苯并咪唑、 C_{1-10} 烷基苯并三唑、胺基苯并三唑、 C_{1-10} 烷基胺基苯并三唑、二- C_{1-10} 烷基苯并三唑、 C_{6-10} 芳基苯并三唑、羧基苯并三唑、 C_{1-10} 烷氧羰基苯并三唑、 C_{1-10} 醯胺基苯并三唑、 C_{2-50} 烷基醯胺基苯并三唑、 C_{3-50} 二烷基醯胺基苯并三唑及鹵素苯并三唑。