

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4875294号
(P4875294)

(45) 発行日 平成24年2月15日(2012.2.15)

(24) 登録日 平成23年12月2日(2011.12.2)

(51) Int.Cl.

F 1

C09J 163/00	(2006.01)	C09J 163/00
C09J 11/02	(2006.01)	C09J 11/02
C09J 133/00	(2006.01)	C09J 133/00
C09J 179/08	(2006.01)	C09J 179/08

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-301706 (P2004-301706)
(22) 出願日	平成16年10月15日 (2004.10.15)
(65) 公開番号	特開2005-120381 (P2005-120381A)
(43) 公開日	平成17年5月12日 (2005.5.12)
審査請求日	平成19年5月1日 (2007.5.1)
(31) 優先権主張番号	10/685818
(32) 優先日	平成15年10月15日 (2003.10.15)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	510208712 ヘンケル・アーゲー・アンド・カンパニー ・カーゲー・アーティ ドイツ国40589デュッセルドルフ、ヘ ンケルシュトラーゼ 67
(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(74) 代理人	100096013 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】半導体ウエハー、ダイ及びデバイスをレーザーマーキングするための噴霧可能な接着性材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体シリコンダイ又はウエハーの回路を含まない表面をレーザーマーキングする方法であって、

(a) 0.5 Pa.s ~ 5.0 Pa.s の範囲内の粘度を有し、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、及びビニルエーテル、ビニルシラン、スチレン系化合物又はシンナミル化合物と組合せたビスマレイミド樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの樹脂、及び接着性組成物の 50 重量 % 以下の量で存在する少なくとも一つの着色充填材を含む噴霧可能な接着性組成物を用意し；

(b) 接着性組成物を半導体シリコンダイ又はウエハーの回路を含まない表面上に、1 10
2.5 μm ~ 150 μm の範囲内の厚さに噴霧し；

(c) 接着性組成物を硬化して硬化物を形成し；

(d) レーザーを使用してマーク又は基準点を接着性組成物の硬化物に焼き込む又は切り込むことによってダイ又はウエハーをマーキングする；
ことを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、半導体ウエハー、ダイ及びデバイスをレーザーマーキングするための材料に

10

20

関する。

【0002】

発明の背景

ミクロ電子デバイスの製造において、多くの作業がマシンビジョン技術を有する機械を使用して行われる。半導体ダイ及びパッケージ化半導体ダイは、これら機械で読み取ることができる基準点 (fiducials) 及び識別マークでマーキングされ、ダイが正確に識別されて選択された基板、例えば回路基板、上に配置される。好ましいマーキング方法は、レーザーを使用して基準点及び識別マークを記すことである。これは、ダイの不活性な表面上に行うことができ（シリコンの色が変化する）、又はダイもしくはウエハーの不活性な表面に施されるマーキングフィルム上に行うことができる。ダイやウエハーが薄くなると、それらの物理的な保全性がこれら方法の何れによっても危険に曝される可能性がある。10
したがって、ダイやウエハーを物理的な危険に曝すことなく施すことができるマーキング媒体が必要とされる。

【0003】

発明の概要

本発明は、ダイ又はウエハーと物理的に接触することなくダイ又はウエハーに施し、マーキング又は識別のためにレーザーによって記号を付することができる接着性の溶液又は希釈ペーストである。この接着性の溶液又はペーストは、1以上の着色充填材を含み、ウエハー又は単一のダイの非活性表面上に噴霧することによって施される。この接着剤は、半導体パッケージのための類似の製造工程下で現在使用されるいかなる接着剤でもよいが、エポキシ接着系又は電子供与及び電子受容接着系が好ましい。レーザーマーキングを容易にする他に、この接着剤は、機械的な支持、並びに静電的衝撃及び光誘起バイアスからの保護を与える。20

【0004】

発明の詳細な記述

好適な充填材は、不活性であり、50ミクロン以下、好ましくは1ミクロン以下の粒子サイズを有し、容易に分散可能であり、非摩耗性であり、イオンで汚染されていない (ionically clean)、明又は暗着色の顔料又は染料のいずれでもよい。好適な明着色の充填材は、二酸化チタンであり；好適な暗着色充填材は、カーボンブラック、グレードチャネルブラックである。その他、着色顔料及び染料は、充填材として使用することができる。そのような場合、記号の代わりの色は、識別マークとしての役割を果たすことができる。以下の表は、様々な色及びそのような色を与える顔料又は染料の化学組成を列挙する。30

【0005】

【表1】

深紅色	アントラキノノイド、ジオキサジン	
深紅色	アントラキノン	
深紅色	アントラキノン	
深紅色	1 : 2 ジヒドロキシアントラキノン レーキ	10
深紅色	キナクリドン ピロリドン	
深紅色	キナクリドン ピロリドン、キナクリドン	
黒色	スペシファイド カーボンブラック	
黒色	カーボンブラック	
青色	銅フタロシアニン	20
青色	フタロシアニンブルー	
青色	ウルトラマリンブルー	
群青色	ナトリウム及びアルミニウムと硫黄との 複合シリケート	
深青色	フタロシアニン錯体	30
深青色	硫黄を含むナトリウム-アルミニウム-シリカ錯体、 フタロシアニン アルファ	
明青色	フタロシアニン、チタニウム（二酸化物）	
明青色	二酸化チタン、塩素化フタロシアニン、 フタロシアニン ベータ	
明青色	酸化亜鉛、フタロシアニン ベータ	40
青紫色	ジオキサジン、キナクリドン	

【0006】

【表2】

明緑色	アリーリド イエロー 10G、 塩素化銅フタロシアニン、酸化亜鉛	
褐色	モノアゾ錯体	
褐色	ベンズイミダゾロン	10
洋紅色	ナフトール カルバミド	
洋紅色	ナフトール ITR	
洋紅色	キナクリドン レッド	
洋紅色	キナクリドン ピロリドン	
白色	酸化亜鉛	20
藍色	フタロシアニンブルー	
暗黄色	アリーリド イエロー RN	
ゼラニウム	キナクリドン、アントラキノン	
ゼラニウム	クロリネーテッド パラ レッド、キナクリドン	
緑色	フタロシアニン グリーン、 ジアリーリド イエロー	30
緑色	フタログリーン、アリーリド イエロー 10G	
緑色	フタログリーン、ジンク ホワイト	
緑色	フタロシアニン グリーン	
緑色	フタログリーン、モノアゾイエロー	40
緑色	硫化カドミウム、酸化コバルト	

【0007】

【表3】

緑色	酸化亜鉛、二酸化チタン ルチル、 安定化モノアゾ、フタロシアニン	
緑色	アリールアミド イエロー、合成酸化鉄、 塩素化銅フタロシアニン	
緑色	酸化クロム水和物、硫化カドミウム	10
緑色	ハンザイエロー 10G、フタロシアニン ベータ	
緑色	ジスアゾ顔料、銅フタロシアニン、 ニッケルーアンチモン チタネート	
緑色	ベンズイミダゾロン、フタロシアニングリーン	
緑色	ポリクロロ銅フタロシアニン、 ニッケルーアンチモン チタネート、 モノアゾ顔料	20
緑色	ニッケルーアンチモン チタネート、 ジスアゾ顔料、ポリクロロ銅フタロシアニン	
緑色	ニッケルーアンチモン チタネート、 モノアゾ顔料、銅フタロシアニン	
深緑色	ニッケルチタニウム、フタロシアニン	30
深緑色	フタロシアニン グリーン、 アリーリド イエロー F G L、二酸化チタン	
深緑色	塩素化フタロシアニン、 アリーリド イエロー、二酸化チタン	
深緑色	塩素化銅フタロシアニン、 アリーリド イエロー	40
深緑色	ポリクロロ銅フタロシアニン	

【0008】

【表4】

深緑色	フタロシアニンとエキステンダー	
深緑色	トリスルホネート化銅フタロシアニン レーキ、モノアゾ顔料、ポリクロロ銅フタロシアニン	
深緑色	硫化亜鉛／硫酸バリウム、モノアゾ イエロー、フタロシアニン ブルー、金属錯体	10
深緑色	塩素化銅フタロシアニン、アリールアミド イエロー	
深緑色	硫化亜鉛／硫酸バリウム、モノアゾイエロー、フタロシアニングリーン	
深緑色	アリーリド イエロー、塩素化銅フタロシアニン	20
深緑色	ジスアゾ顔料、銅フタロシアニン	
深緑色	酸化亜鉛、二酸化チタン ルチル、合成ウルトラマリン B29、フタロシアニン、安定化ジアリーリド	
深緑色	酸化クロム水和物、フタロシアニン グリーン	
深緑色	塩素化銅フタロシアニン、アリーリド イエロー	30
深緑色	塩素化銅フタロシアニン、硫黄を含むナトリウム-アルミニウム-シリカ錯体、硫化カドミウム	
深緑色	塩素化フタロシアニン、フタロシアニン アルファ、ハンザ イエロー 10G	
深緑色	硫黄を含むナトリウム-アルミニウム-シリカ錯体、塩素化フタロシアニン	40

【0009】

【表 5】

深緑色	酸化クロム水和物	
深緑色	アリーリド、銅フタロシアニン	
深緑色	アリーリド、銅フタロシアニン	
明緑色	フタロシアニン、アリールアミド	10
明緑色	アリーリド イエロー、塩素化銅フタロシアニン	
明緑色	濃硫化カドミウム亜鉛、塩素化銅フタロシアニン	
明緑色	フタロシアニン、チタニウム（二酸化物）	
明緑色	硫化カドミウム、塩素化フタロシアニン	
明緑色	二酸化チタン、アリールアミド イエロー、銅フタロシアニン、アリールアミドイエロー	20
明緑色	アリーリド イエロー、フタロ グリーン、ジンク ホワイト	
明緑色	塩素化銅フタロシアニン、アリールアミド イエロー	
明緑色	モノアゾ顔料、ポリクロロ銅フタロシアニン	30
明緑色	モノアゾ顔料、ポリクロロ銅フタロシアニン	
明緑色	硫化亜鉛／硫酸バリウム、モノアゾ イエロー、フタロシアニン グリーン	
明緑色	塩素化銅フタロシアニン、アリールアミド イエロー	
明緑色	モノアゾ イエロー、フタロシアニン ブルー	40
明緑色	フタロ グリーン、モノアゾ イエロー	

【0010】

単一着色又は明もしくは暗着色の充填材、又は1以上の対照着色の充填材のいずれもが使用できる。1より多い色の顔料又は染料を使用する接着剤において、異なる色は、ブレンドして接着剤にした後、物理的又は化学的な親和性によって解離すると共に、異なる層を形成する傾向がある。殆どの場合、分離及び解離は重力が起因して起こる。

【0011】

単一色の充填材を使用する場合、充填材は、好ましくは暗着色充填材である。その理由は、レーザーエネルギーは、明るい層よりも暗い層によって強く吸収されるからである。この増大したエネルギー吸収は、明るい層を通じて切削することよりも速く暗い層を通じて切削することを可能にする。2以上の対照着色充填材が使用される場合、より明るい色又は最も明るい色の充填材は、最も重い又は最も濃密な充填材であるように選択されるべきであり、その結果、それはダイ又はウエハーに近接した位置にある。暗色充填材は明色充填材よりもレーザーによってより容易により速く切り出し又は焼き出すことができるので、レーザーが明色充填材に達するときに、レーザーによる切り出し又は焼き出しは、かなりゆっくり又は徐々に行う。その結果、レーザーによる切り出し又は焼き出しの深さは、ある程度まで自動調節される。

【0012】

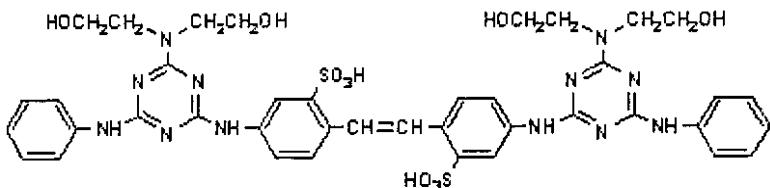
当業者であれば認識するように、異なる顔料及び染料は、異なる屈折率及びエネルギー吸収率を有する。それゆえ、マーキング又は識別を達成するために選択されるレーザーは、接着剤に存在する顔料又は染料に対する適切なエネルギーに同調されることができる。レーザーエネルギーが固定される場合、顔料又は染料は、レーザーの波長に対応する屈折率に基づいて選択されることができる。慣用的には、半導体ダイ及びパッケージをマーキングするためのミクロ電子産業において使用されるレーザーは、1064 nm又は532 nmの波長を有する。

【0013】

蛍光増白剤を加えて、光学的清澄性、及び充填材の光学的なピックアップ認識性を高めることができる。蛍光増白剤又は着色向上剤(color enhancer)としては、例えば、Sigma-Aldrichによって供給されるCalcofluor M2R(好ましい充填量は0.1~2.0重量%)が挙げられる。Calcofluorの構造は、以下のとおりである。

【0014】

【化1】



【0015】

着色充填材又は複数の着色充填材は、高せん断ミキサー(3000~5000 rpmの範囲内)及び/又は三本ロールミキサーを使用して接着剤樹脂に分散される。せん断は、充填材が接着剤中に安定に存在するまで続けられる。好ましい充填量は、暗色及び明色充填材の各々について5~50重量%であり、所望の色の構成に応じて作業員が変えることができる。高い充填量の範囲程、典型的には、いくつかの光官能性デバイスの、高いUV又は光の遮蔽性が求められる用途に採用される。充填された接着剤は、噴霧することによってウエハー又は個々のダイ上に施される。好ましいスプレーへッドは、Asymtek EFD 7 80S-ss spray headである。接着剤の付着は、ウエハー又はダイの形状に従った前後の動作で、又は同心円状で噴霧することによって達成される。最小限の実施で、スプレー動作の範囲は、過剰の接着剤がウエハー又はダイの活性表面を汚染しないように決めることができる。十分な接着剤が堆積されて、硬化後の層が12.5 μm~150 μmの範囲内、好ましくは25 μm~50 μmの範囲内となる。

【0016】

好適な接着剤としては、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、及びビニルエーテル、ビニルシラン、スチレン系化合物又はシンナミル化合物と組合せたビスマレイミド樹脂が

10

20

30

40

50

挙げられる。

【0017】

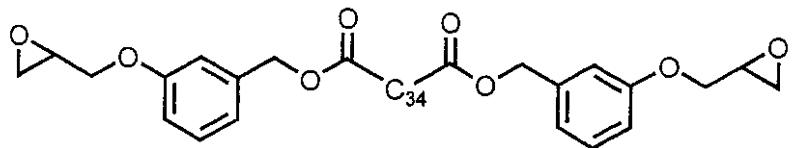
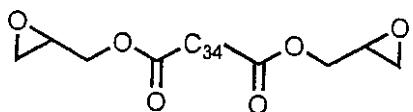
エポキシ樹脂としては、グリシジルエーテル、例えば、ビスフェノールAに基づくもの(Resolution Technologyから市販されている)、又はビスフェノールFに基づくもの(CVC Speciality Chemicals of Maple Shade, New Jersey から8230Eの名称で、Resolution Performance Products LLCからRSL1739の名称で、それぞれ市販されている)、ビスフェノールAとビスフェノールFのブレンド(日本ケミカルカンパニーからZX-1059の名称で市販されている)；フェノール又はクレゾールノボラック類のポリグリシジルエーテル(VanticoからEPN1138として市販されている)；ビフェニルエポキシ樹脂(ビフェニル樹脂とエピクロロヒドリンとの反応によって製造される)；ジシクロペンタジエンに基づくエポキシ樹脂；ナフタレンに基づくエポキシ樹脂；エポキシ官能性ブタジエン／アクリロニトリル共重合体；エポキシ官能性ポリジメチルシロキサン；脂環族エポキシ樹脂(例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)；ビニルシクロヘキセンジオキサイド；3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート；ジシクロペンタジエンジオキサイドなどが挙げられる。10

【0018】

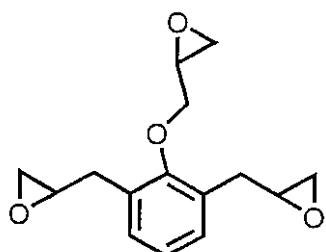
噴霧可能な接着剤のマーキングのための他の好適な樹脂としては、例えば、以下の構造を有する化合物が挙げられる。(ここで、C₃₄は、34個の炭素原子を有する線状又は分枝状の炭化水素鎖である。)20

【0019】

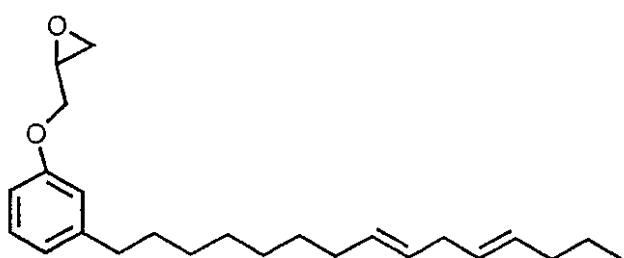
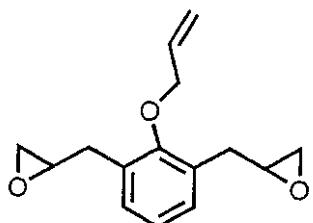
【化2】



10



20



30

【0020】

これらのエポキシ樹脂のための、好適な触媒としては、市販されているものの他に、イミダゾール・無水物の付加物が挙げられる。この付加物を形成するために好適なイミダゾールとしては、例えば、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、イミダゾールなどの非 - N - 置換イミダゾールなどが挙げられる。付加物のための他の有用なイミダゾール成分としては、アルキル置換イミダゾール、N - 置換イミダゾール、それらの混合物が挙げられる。

40

【0021】

好適なアクリル樹脂としては、Sartomerから入手できるものが挙げられる。好適なビスマレイミド樹脂としては、Ciba Specialty Chemicals 又はNational Starchから入手できるものが挙げられる。好適なビニルエーテル及びビニルシランは、例えばAldrichから、商業的に容易に入手できる。

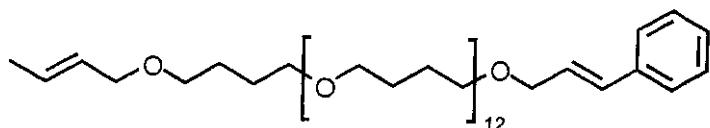
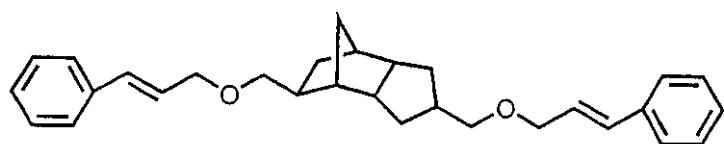
【0022】

マレイミド類と組み合わせて使用する好適なシンナミル化合物としては、以下のものが挙げられる。

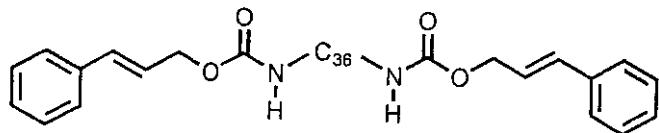
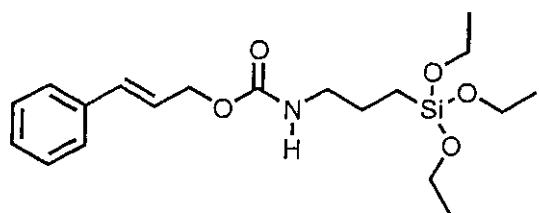
【0023】

50

【化3】



10



20

【0024】

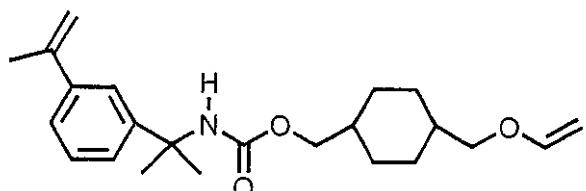
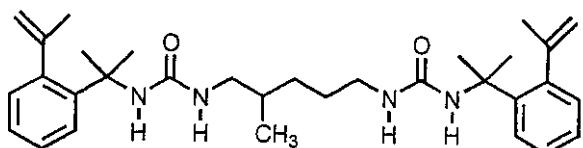
(ここで、C₃₆は、リノール酸及びオレイン酸から誘導される36個の炭素の線状又は分枝状アルキルを表する。)

マレイミド類と組み合わせて使用する好適なスチレン系化合物としては、以下のものが挙げられる。

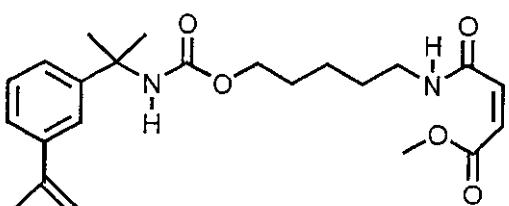
【0025】

30

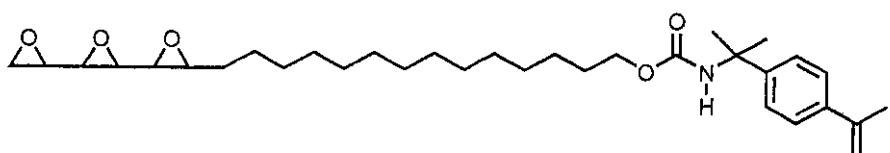
【化4】



10



20



30

【0026】

(ここで、 C_{36} は、リノール酸及びオレイン酸から誘導される36個の炭素の線状又は分枝状アルキルを表す。)

硬化剤、例えば、フリーラジカル開始剤、熱開始剤及び光開始剤は、組成物を硬化するために効果的な量で存在させる。一般に、その量は、組成物中の総有機材料（即ち、無機充填材を除く）の0.1重量%～30重量%、好ましくは1重量%～20重量%の範囲である。実際の硬化プロフィールは、成分によって変化し、作業員による過剰な実験なしで決めることができる。接着剤の好適な硬化方法は、熱硬化又はUV硬化などの放射線硬化である。

【0027】

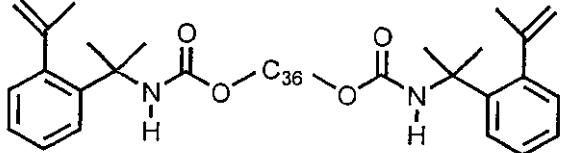
40

溶媒は、組成物の粘度を調整するために利用できる。使用する場合、溶媒は、接着剤樹脂と相溶であり、樹脂の硬化の間に蒸発するように選択されるべきである。好適な溶媒としては、例えば、1-メトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、グリコールエーテル、グリコールアセテート、グリコールアルコール、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテルなどが挙げられる。充填された接着剤の処理しやすい粘度範囲は、0.5～5.0 Pa·sであり、好適な粘度は0.5 Pa·s以下である。

【0028】

接着性組成物は、更に、非伝導性又は熱的もしくは電気的伝導性の充填材を含んでもよい。好適な非伝導性充填材は、バーミキュライト、マイカ、ウォラストナイト、炭酸カル

50



シウム、チタニア、砂、ガラス、フューズドシリカ、フュームドシリカ、硫酸バリウム、及びハロゲン化エチレンポリマー、例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ビニルフルオライド、ビニリデンクロライド、及びビニルクロライドの粒子である。好適な伝導性充填剤は、カーボンブラック、グラファイト、金、銀、銅、白金、パラジウム、ニッケル、アルミニウム、シリコンカーバイド、ダイアモンド、及びアルミナである。使用する場合、充填材は一般に接着性組成物の 90 重量% 以下の量で存在する。

【 0 0 2 9 】

実施例

二つの配合物を以下のように調製した。

10

配合物 A は、重量基準で、23 % の固体エポキシ樹脂、9 % の液体エポキシ樹脂、10 % のフェノール性硬化剤、0.1 % のイミダゾール触媒、50 % の溶媒、0.1 % のシラン接着促進剤、6.2 % のカーボンブラック、及び 0.1 % の青色顔料（黒色を濃厚にするため）を含んだ。配合物 A の粘度は 0.58 Pa.s であった。配合物 B は、重量基準で、22 % の固体エポキシ樹脂、9 % の液体エポキシ樹脂、10 % のフェノール性硬化剤、0.5 % のイミン触媒、49 % の溶媒、0.1 % のシラン接着促進剤、6 % のカーボンブラック、3 % の二酸化チタン、及び 0.2 % の青色顔料を含んだ。配合物 B の粘度は 0.33 Pa.s であった。

【 0 0 3 0 】

配合物 A 及び B は、Asymtek EFD 780S-ss スプレー ヘッドを使用して、5 インチシリコンウエハーの不活性な表面上に 50 μm の厚さで噴霧された。接着剤は、ウエハー上で 10 分間 130 °C で加熱されて溶媒を蒸発させ、その後、150 °C で 30 分間加熱することによって硬化した。その後、ウエハーは 4 つの 4 分円に切断され、各四分円にはリードフレームボールグリッドアレイ半導体デバイスが取付けられた。各四分円は、Rofin slnar RSG 1010-4 レーザーを使用して、18 A の電流、680 mm/s、65 KHz で、識別マークをマーキングされた。読み取り易さは、マークとコーティング表面との間の相違がマークの色及びコントラストとなっている全ての場合について良好であった。

20

フロントページの続き

(74)代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(72)発明者 シピン・ヘ

アメリカ合衆国カリフォルニア州 90703 , セリトス , セモラ・プレイス 13531

(72)発明者 トーリー・トマソ

アメリカ合衆国カリフォルニア州 92694 , ラデラ・ランチ , カイル・コート 21

審査官 江間 正起

(56)参考文献 特開昭 56 - 151724 (JP, A)

特開平 06 - 045414 (JP, A)

特開 2001 - 326299 (JP, A)

特表平 08 - 503320 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 163/00 - 163/10

C09J 11/02 - 11/06

C09J 133/00 - 133/26

C09J 179/08