



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102203917 B

(45) 授权公告日 2015.09.02

(21) 申请号 200980142330.1

H01L 21/304(2006.01)

(22) 申请日 2009.10.22

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

12/263,120 2008.10.31 US

US 2005112337 A1, 2005.05.26, 全文.

US 2008075901 A1, 2008.03.27, 全文.

US 2008085979 A1, 2008.04.10, 全文.

WO 2008/045669 A1, 2008.04.17, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011.04.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/061633 2009.10.22

审查员 程凯芳

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/051212 EN 2010.05.06

(73) 专利权人 布鲁尔科技公司

地址 美国密苏里州

(72) 发明人 洪文斌 白东顺 T·D·弗莱

R·普利吉达

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 郭辉

(51) Int. Cl.

H01L 21/302(2006.01)

权利要求书9页 说明书16页 附图5页

(54) 发明名称

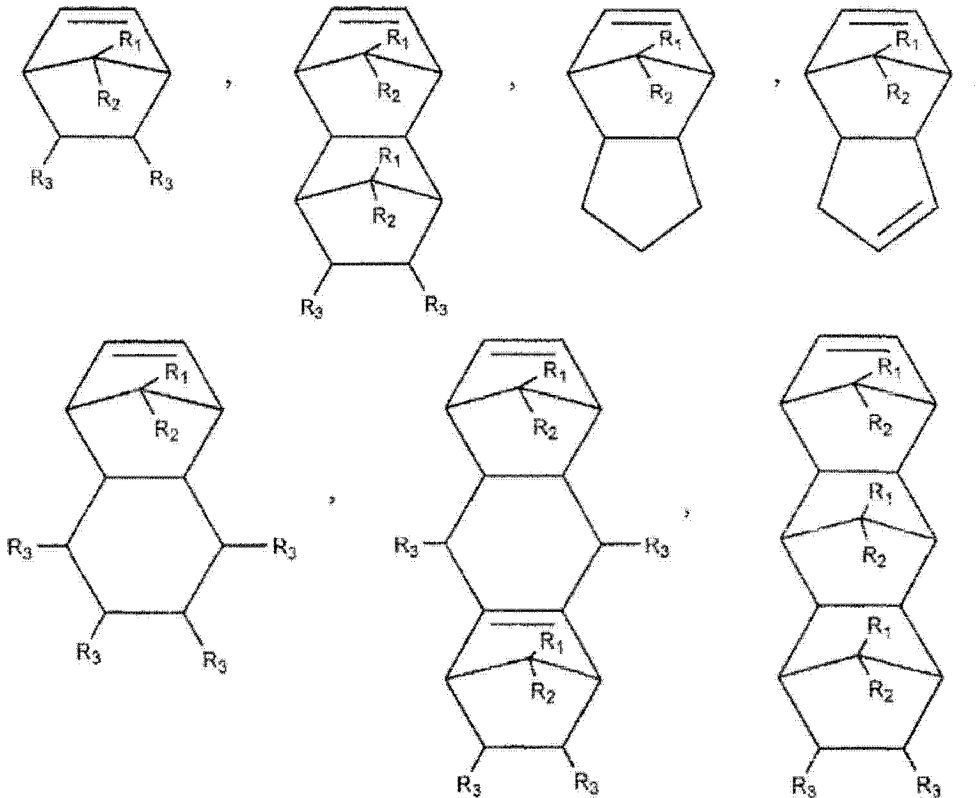
用于临时晶片粘合的环烯烃组合物

(57) 摘要

提供了新颖的组合物以及使用这些组合物作为粘合组合物的方法。所述组合物包含分散或溶解在溶剂体系中的环烯烃共聚物,可以用来将活性晶片粘合到载体晶片或基片上,以便在后续加工和处理过程中帮助保护所述活性晶片及其活性位点。所述组合物形成耐化学和耐热的粘合层,但也可以被软化或溶解以允许所述晶片在制造过程的合适步骤中滑动或拉动分离。

1. 一种晶片粘合方法,它包括:

提供包括通过粘合层粘合在一起的第一基片和第二基片的层叠件,所述粘合层由包含溶解或分散在溶剂体系中的第一环烯烃共聚物和第二环烯烃共聚物的组合物形成,其中,所述组合物不含增粘剂,所述第一环烯烃共聚物是由选自



及上述的组合物聚合而成,

其中:

每个 R1 和 R2 单独地选自由 -H 和烷基组成的组;和

每个 R3 单独地选自由 -H、取代和未取代的芳基、烷基、环烷基、芳烷基、酯基、醚基、乙酰基、醇类、醛基、酮类、腈类、及其组合组成的组;

所述第二环烯烃共聚物的重均分子量小于 20,000 道尔顿;以及

分离所述第一基片和第二基片。

2. 权利要求 1 所述的方法,进一步包括在所述分离前将所述层叠件加热到至少 100°C 的温度,以使所述粘合层软化。

3. 权利要求 1 所述的方法,进一步包括在所述分离前用溶剂溶解所述粘合层。

4. 权利要求 3 所述的方法,其中,所述溶解所述粘合层的溶剂选自由柠檬烯、均三甲苯、双戊烯、蒎烯、双环己烯、环十二烯、1-叔丁基-3,5-二甲基苯、丁基环己烷、环辛烷、环庚烷、环己烷、甲基环己烷、甲基乙基酮、环戊酮及其混合物组成的组。

5. 权利要求 1 所述的方法,其中所述分离包含对所述第一基片和第二基片的至少一个施加作用力,同时使得所述第一基片和第二基片中的另一个抵御所述作用力,所述施加的作用力大小足以使所述第一基片和第二基片分离。

6. 权利要求 1 所述的方法,进一步包括在所述分离前,使所述层叠件进行选自以下的工艺:背研、金属镀覆、图案化、钝化、以及它们的组合。

7. 权利要求 1 所述的方法,其中,所述提供层叠件包括:

将粘合组合物应用到第一基片和第二基片的至少一个上;以及
将所述基片与另一基片接触将所述基片粘合在一起。

8. 权利要求 1 所述的方法,其中:

所述第一基片具有第一表面和远离所述第一表面的第二表面,并包含至少一个活性位点和多个形貌特征,所述粘合层粘合到所述第二表面;以及

所述第二基片包含粘合到所述粘合层的粘合面。

9. 权利要求 8 所述的方法,其中:

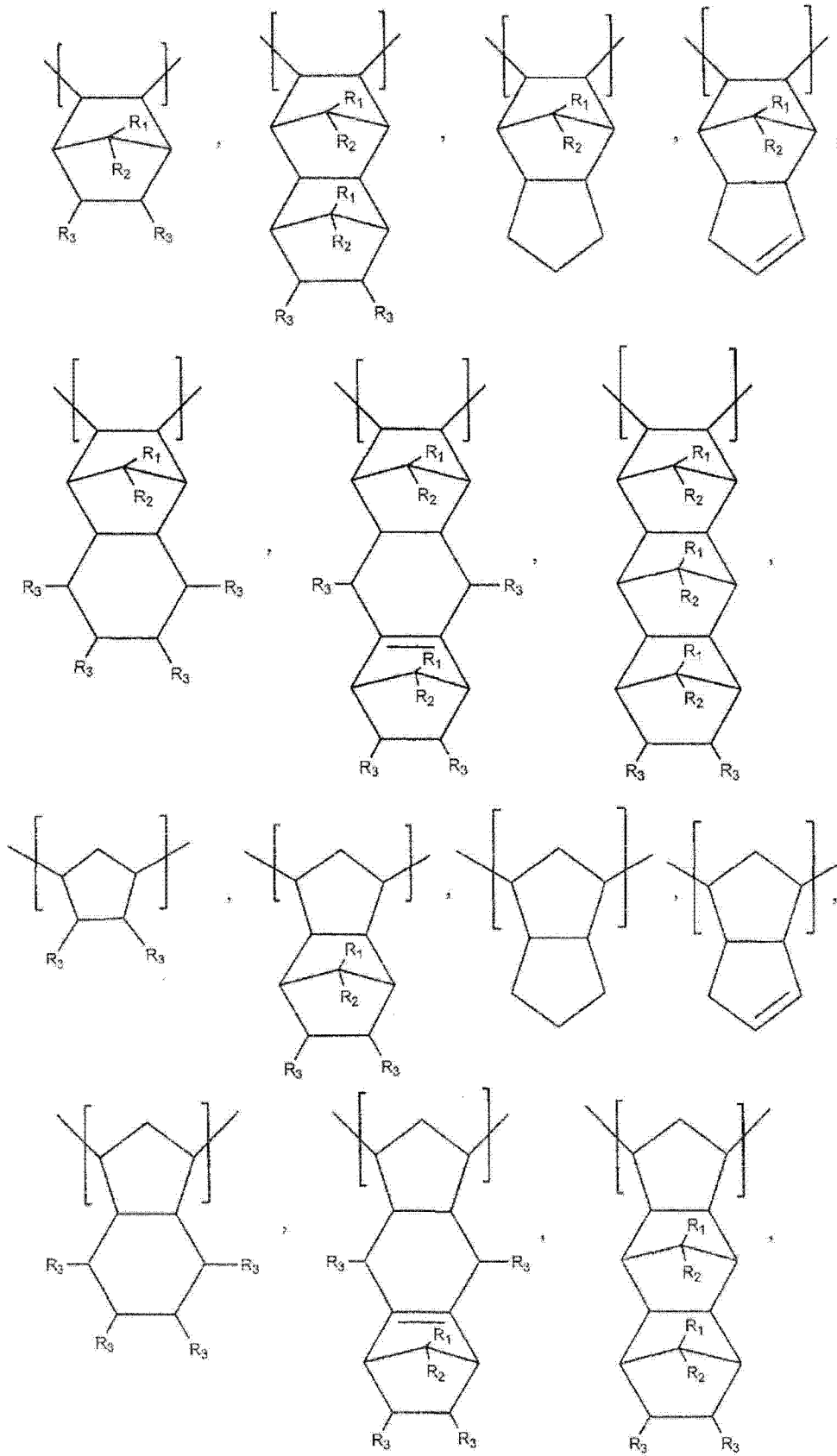
所述形貌特征具有远离所述第一基片的第一表面的各端面,至少一个端面比其它所述端面更远离第一基片的第一表面,所述更远的端面限定出平行于所述第一表面的平面;以及

在所述平面和第二基片粘合面上,所述平面与第二基片上粘合面之间的距离的变化小于 20%。

10. 权利要求 1 所述的方法,所述组合物进一步包含选以下配料:增塑剂、抗氧剂、及其混合物。

11. 权利要求 1 所述的方法,其中所述第一环烯烃共聚物包含重复单体:

(I):



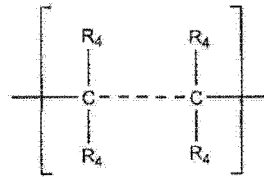
及上述的组合，
其中：

每个 R1 和 R2 单独地选自由 -H 和烷基组成的组 ;和

每个 R3 单独地选自由 -H、取代和未取代的芳基、烷基、环烷基、芳烷基、酯基、醚基、乙酰基、醇类、醛基、酮类、腈类、及其组合组成的组 ;

和

(II):



其中 :

---- 是单键或双键 ;和

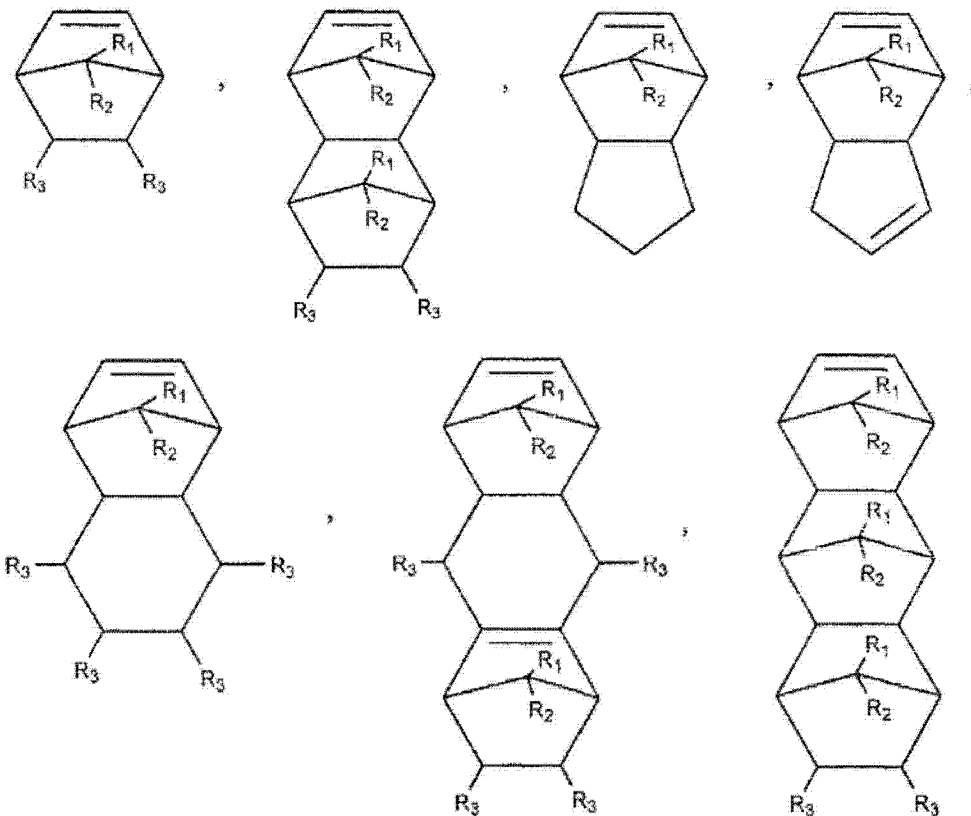
每个 R4 单独地选自 -H 和烷基组成的组。

12. 一种包含第一基片、第二基片和粘合层的制品,包含 :

具有背面和活性面的第一基片,所述活性面包含至少一个活性位点和多种地形特征 ;

具有粘合面的第二基片 ;和

粘合到第一基片活性面和第二基片粘合面的粘合层,其中所述粘合层由包含溶解或分散在溶剂体系中的第一环烯烃共聚物和第二环烯烃共聚物的组合物形成,其中,所述组合物不含增粘剂,所述第一环烯烃共聚物是由选自由



及上述的组合组成的组的环烯烃聚合而成,

其中 :

每个 R1 和 R2 单独地选自由 -H 和烷基组成的组 ;和

每个 R3 单独地选自由 -H、取代和未取代的芳基、烷基、环烷基、芳烷基、酯基、醚基、乙

酰基、醇类、醛基、酮类、腈类、及其组合组成的组；以及

所述第二环烯烃共聚物的重均分子量小于 20,000 道尔顿。

13. 权利要求 12 所述包含第一基片、第二基片和粘合层的制品，其中：

所述地形特征表示远离所述第一基片的背面的端面，至少一个端面比其它所述端面更远离第一基片的背面，所述更远的端面限定出平行于所述背面的平面；以及

在所述平面和第二基片粘合面上，所述平面到所述第二基片上的粘合面的距离变化小于 20%。

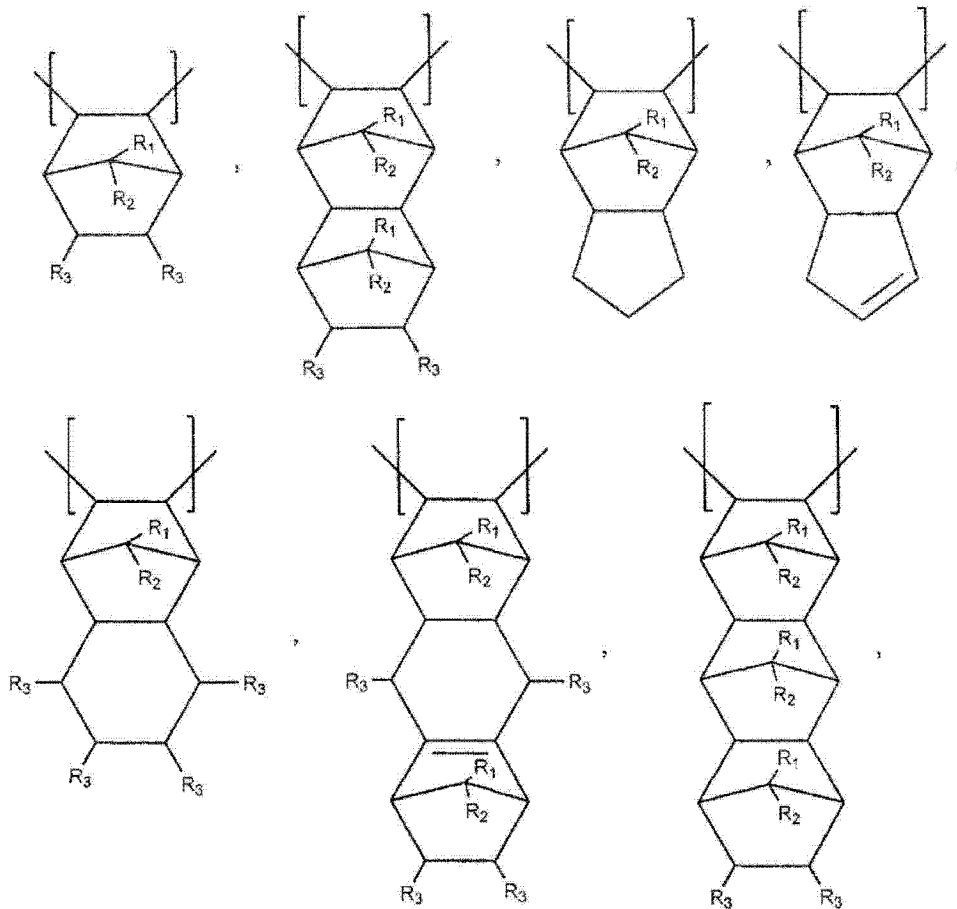
14. 权利要求 12 所述包含第一基片、第二基片和粘合层的制品，其中所述第一基片选自自由微电机系统设备、显示设备、柔性基片、复合半导体、介电层、离子植入层、以及包含硅、铝、钨、硅化钨、砷化镓、锗、钽、亚硝酸钽、SiGe 的基片、及上述的混合物组成的组。

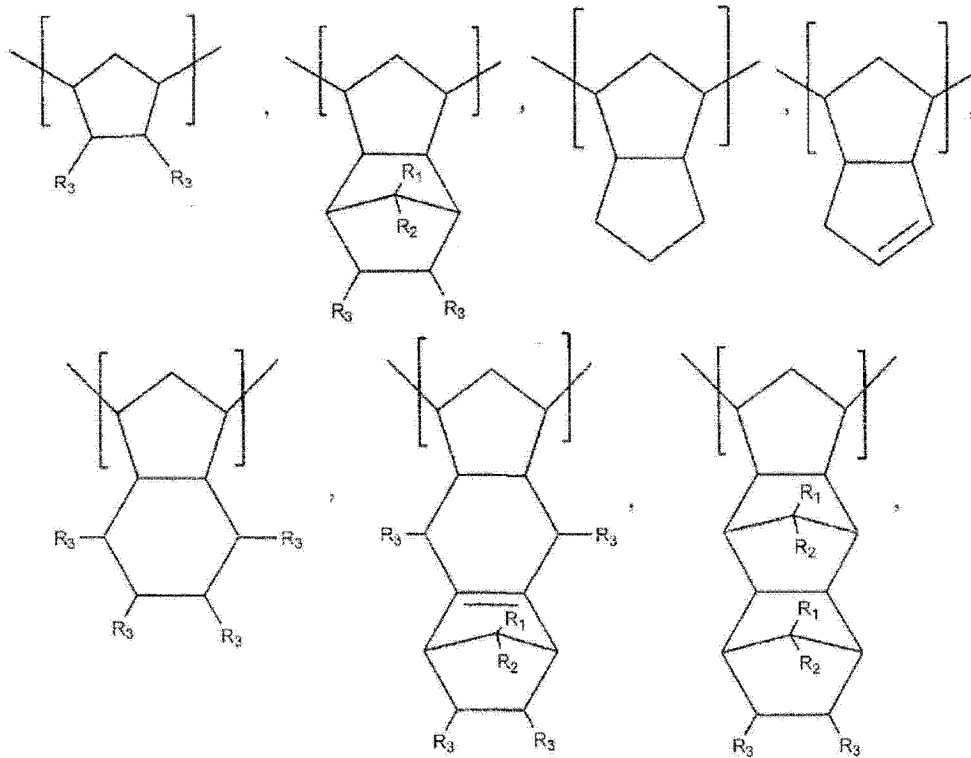
15. 权利要求 14 所述包含第一基片、第二基片和粘合层的制品，其中所述介电层是低 K 介电层。

16. 权利要求 12 所述包含第一基片、第二基片和粘合层的制品，其中所述第二基片包含选自自由蓝宝石、陶瓷、玻璃、石英、铝、银、硅、玻璃-陶瓷复合物、及其组合组成的组的材料。

17. 权利要求 12 所述包含第一基片、第二基片和粘合层的制品，其中所述第一环烯烃共聚物包含重复单体：

(I):





及上述的组合，

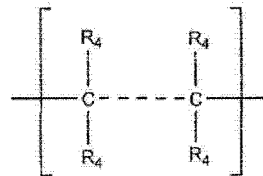
其中：

每个 R1 和 R2 单独地选自由 -H 和烷基组成的组；和

每个 R3 单独地选自由 -H、取代和未取代的芳基、烷基、环烷基、芳烷基、酯基、醚基、乙酰基、醇类、醛基、酮类、腈类、及其组合组成的组；

和

(II):



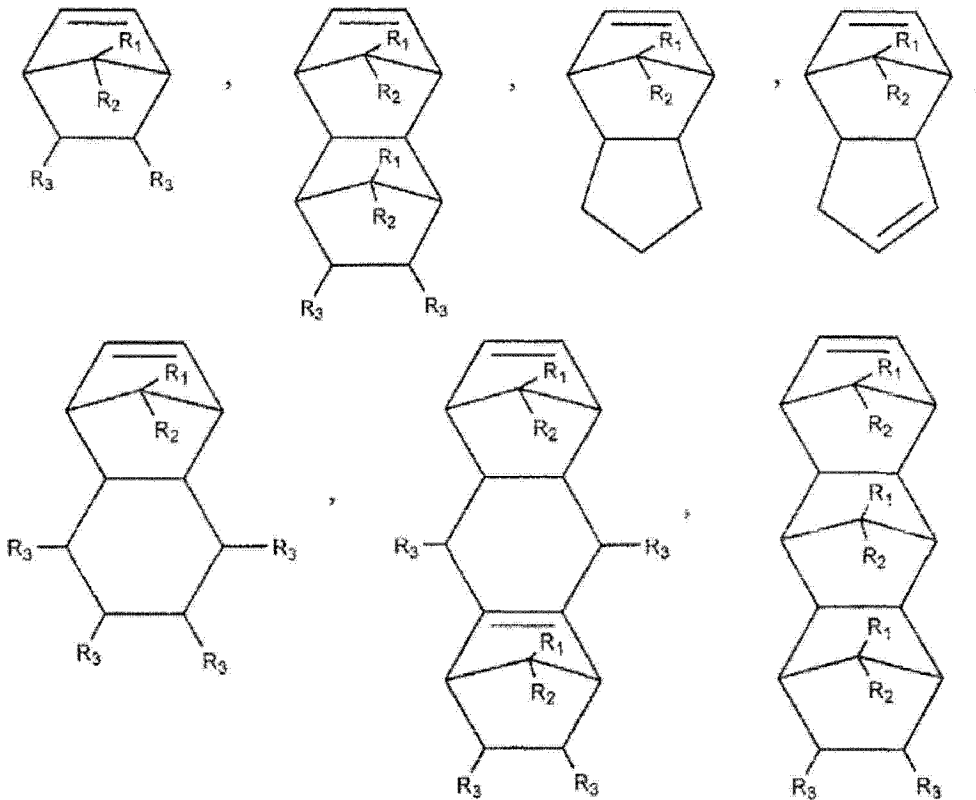
其中：

—— 是单键或双键；和

每个 R4 单独地选自 -H 和烷基组成的组。

18. 权利要求 12 所述包含第一基片、第二基片和粘合层的制品，所述组合物进一步包含以下配料：选自由增塑剂、抗氧化剂、及其混合物组成的组。

19. 一种用于将两种基片粘合在一起的组合物，所述组合物包含溶解或分散在溶剂体系中的第一环烯烃共聚物和配料，以所述组合物总重量为 100 重量%计，所述组合物包含 2-80 重量%的所述配料，所述配料是第二环烯烃共聚物，其中，所述第二环烯烃共聚物的重均分子量为 500-10,000 道尔顿；其中，所述组合物不含增粘剂，所述第一环烯烃共聚物是由选自由



及上述的组合组成的组的环烯烃聚合而成，

其中：

每个 R1 和 R2 单独地选自由 -H 和烷基组成的组；和

每个 R3 单独地选自由 -H、取代和未取代的芳基、烷基、环烷基、芳烷基、酯基、醚基、乙酰基、醇类、醛基、酮类、腈类、及其组合组成的组。

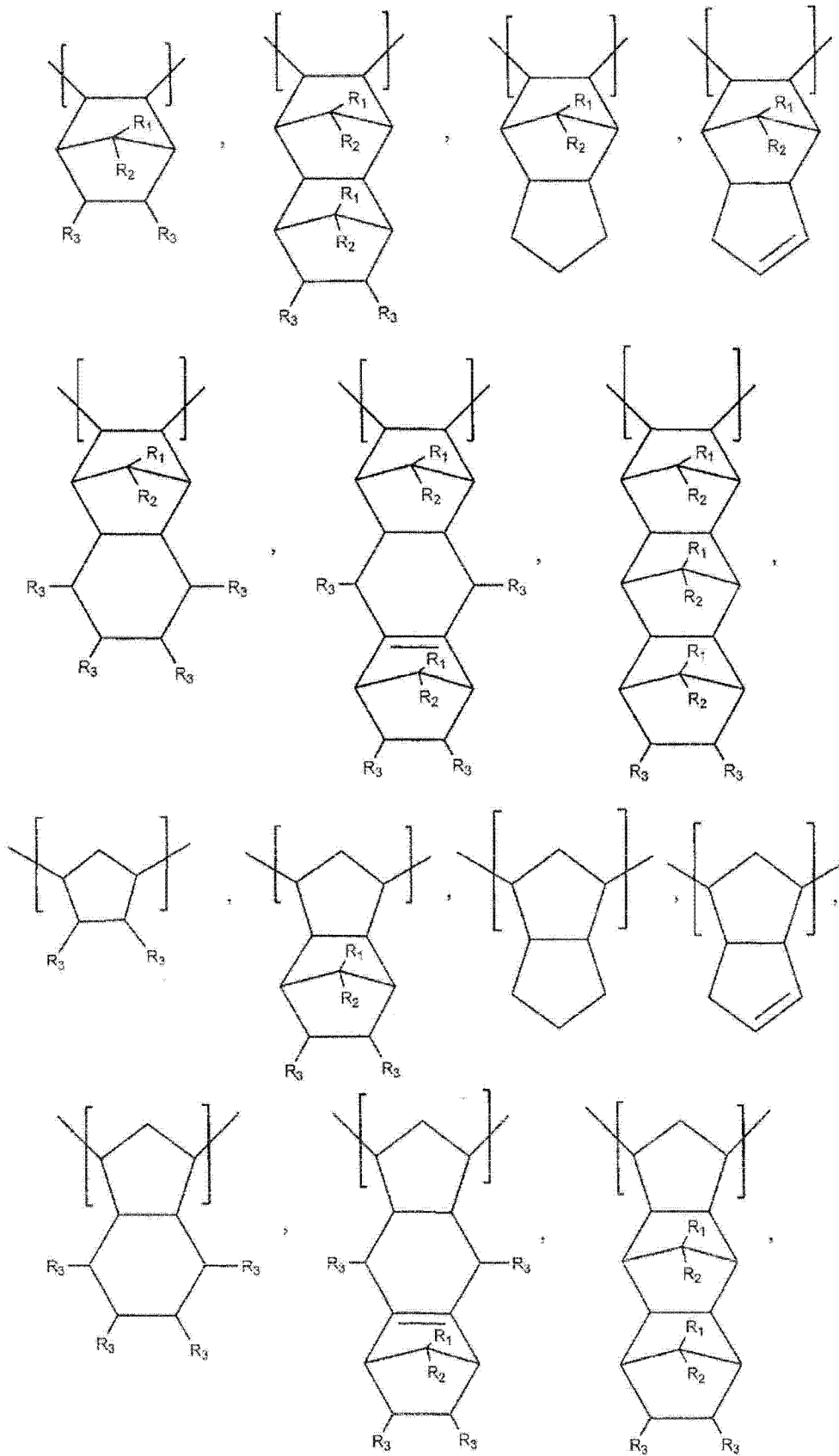
20. 权利要求 19 所述的组合物，所述组合物包含 5 重量% -85 重量%的所述第一环烯烃共聚物，基于组合物的总重量作为 100 重量%计。

21. 权利要求 19 所述的组合物，其中所述溶剂体系选自由柠檬烯、均三甲苯、双戊烯、蒎烯、双环己烯、环十二烯、1-叔丁基-3,5-二甲基苯、丁基环己烷、环辛烷、环庚烷、环己烷、甲基环己烷、甲基乙基酮、环戊酮及其混合物组成的组。

22. 权利要求 19 所述的组合物，其中所述环烯烃与选自由支化和未支化的 C2-C20 烯烃组成的组的非环烯烃聚合。

23. 权利要求 19 所述的组合物，其中所述第一环烯烃共聚物包含重复单体：

(I):



及上述的组合，

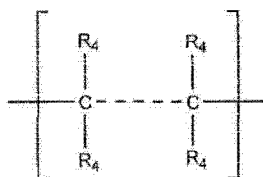
其中：

每个 R1 和 R2 单独地选自由 -H 和烷基组成的组 ;和

每个 R3 单独地选自由 -H、取代和未取代的芳基、烷基、环烷基、芳烷基、酯基、醚基、乙酰基、醇类、醛基、酮类、腈类、及其组合组成的组 ;

和

(II):



其中 :

----- 是单键或双键 ;和

每个 R4 单独地选自 -H 和烷基组成的组。

24. 权利要求 19 所述的组合物,其中所述组合物中不含有粘合促进剂。

25. 权利要求 19 所述的组合物,所述组合物具有热稳定性最高至 350°C 的温度。

26. 权利要求 19 所述的组合物,所述组合物中不含有交联剂。

27. 权利要求 19 所述的组合物,所述组合物进一步包含抗氧化剂,所述抗氧化剂选自由酚类抗氧化剂、亚磷酸盐类抗氧化剂、亚磷酸盐类抗氧化剂、及其混合物组成的组。

28. 权利要求 19 所述的组合物,其中,在所述组合物的剥离温度下,所述组合物具有小于 100Pa · S 的熔体粘度。

用于临时晶片粘合的环烯烃组合物

背景技术

[0001] 政府基金

[0002] 本发明是在由海军研究办公室 (ONR) 授予的第 N00014-07-C-0797 号合同的政府资助下完成的。美国政府具有本发明的某些权利。

技术领域

[0003] 本发明广泛地涉及新颖的组合物及使用这些组合物形成粘合组合物的方法,所述粘合组合物能在晶片减薄和其它工艺过程中晶片将活性晶片支撑在载体或基片上。

[0004] 现有技术描述

[0005] 晶片(基片)减薄已经被用于散热和辅助集成电路(IC)的电气操作。厚的基片引起电容量的增加,需要更粗的传输线,从而需要大量的 IC 覆盖面积。基片减薄会提高阻抗,而电容量会降低阻抗,导致传输线粗度的减小,从而导致 IC 尺寸的减小。因此,基片减薄能促进 IC 的微型化。

[0006] 几何学的限制是基片减薄的另一个诱因。通路孔蚀刻在基片的背面上以促进正面接触。为了使用常见的干蚀刻工艺构造通路,应用了几何限制。对于厚度小于 100 μm 的基片,使用干蚀刻工艺构造直径为 30-70 μm 的通路,其在可接受的时间内形成最少的蚀刻后残留物。对于厚的基片,需要更大的直径。这需要更长的干蚀刻时间并产生更大量的蚀刻后残留物,因此显著地降低了生产能力。更大量的通路还需要更大量的金属镀覆,其是更昂贵的。因此,由于背面处理,可以更快速并更低成本地加工薄基片。

[0007] 薄基片还更容易切割和刻划成 IC。较薄的基片需要被穿透和切割的材料量较少,因此需要较少的工作量。不论采用什么方法(锯、划和切断,或者激光烧蚀),从较薄的基片上都比较容易切割 IC 基片。大多数半导体晶片在正面操作后减薄。为了便于操作,晶片在其常规的全尺寸厚度,例如 600-700 μm 下加工(即正面设备)。一旦完成后,它们被减薄至 100-150 μm 的厚度。在某些情况下(例如将如砷化镓(GaAs)的混合基片用于高功率设备时),厚度可以降低至 25 μm 。

[0008] 机械基片减薄通过将晶片表面与包含液体浆料的硬且平坦的卧式旋转盘接触来完成。所述浆料包含磨料介质和例如氨、氟或其组合的化学腐蚀剂。所述磨料提供“粗的”基片去除,即减薄,而化学腐蚀剂促进了亚微米级的“抛光”。所述晶片保持与所述介质接触直到一定数量的基片被去除,达到了目标厚度。

[0009] 对于等于或大于 300 μm 的晶片厚度,所述晶片用工具固定到位,所述工具利用真空吸盘或其它机械连接装置。当晶片厚度减小到小于 300 μm 时,在进一步减薄和加工过程中很难或不可能保持晶片的连接或处理方面的控制。在某些情况下,可以制造机械设备来连接和固定到减薄的晶片上,但是遭遇了很多问题,尤其是当工艺可能变化时。由于这个原因,所述晶片(“活性”晶片)被安装到一个单独的刚性(载体)基片或晶片上。该基片成为用于进一步减薄和减薄后的加工处理的支撑平台。载体基片由例如蓝宝石、石英、特定玻璃和硅之类的材料组成,通常为 1000 μm 的厚度。基片的选择将取决于与每种材料之间热膨胀

系数 (CTE) 密切配合的程度。但是,大多数目前可用的粘附方法不具有足够的热稳定性或机械稳定性以承受在背面加工步骤中的高温,例如金属镀覆或绝缘沉积和退火。多数现有方法也具有差的平整度(其造成了整个晶片尺寸的总厚度变化过大)和差的耐化学性。

[0010] 一种已经被用来将活性晶片安装到载体基片上的方法是通过热释放胶带。该工艺具有两个主要缺点。第一,所述胶带在活性晶片 / 载体基片界面上具有有限的厚度均匀性,该有限的均匀性通常不足以用于超薄晶片处理。第二,热释放粘合剂在低温下软化使得粘合的晶片 / 载体基片的层叠件不能承受在较高温度下进行的许多典型晶片加工步骤。

[0011] 另一方面,热稳定的粘合剂通常需要过高的粘合压力或粘合温度来达到足够的熔体流动来形成良好的粘合。同样地,因为所述粘合剂在实际剥离温度下保持过高的粘度,可能需要过大的机械力来分离活性晶片和载体晶片。热稳定的粘合剂也很难被去除而不留下残余物。

[0012] 人们需要将活性晶片粘附到载体基片上的新的组合物和基片方法,这些组合物和方法可以承受高的加工温度并允许在工艺的合适步骤中很容易的将晶片和基片相分离。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明通过广泛地提供一种晶片粘合方法克服了现有技术中的缺陷,其包括提供一个包含通过粘合层粘合在一起的第一基片和第二基片的层叠件,并分离第一基片和第二基片。所述粘合层由包含溶解或分散在溶剂体系中的环烯烃共聚物 (COC) 的组合物形成。

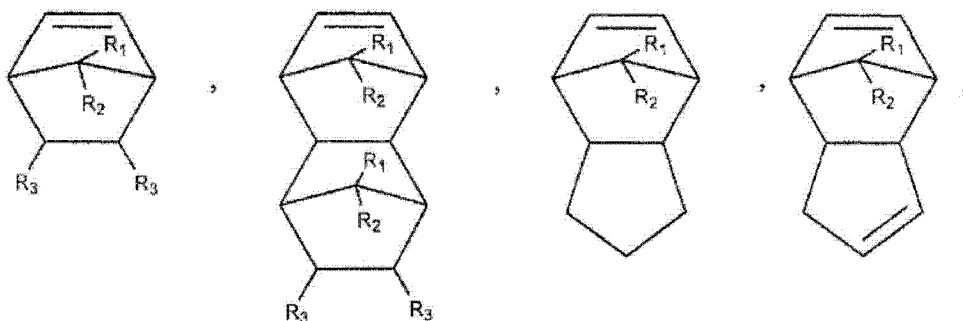
[0015] 本发明也提供了一种包含第一基片和第二基片以及粘合层的制品。所述第一基片包含背面和活性面,其包含至少一个活性位点和多种形貌特征。所述第二基片具有粘合面。所述粘合层粘合到第一基片的活性面和第二基片的粘合面。所述粘合层由包含溶解或分散在溶剂体系中的环烯烃共聚物的组合物形成。

[0016] 在另一个实施方案中,本发明涉及一种适用于将两种基片粘合到一起的组合物基片。本发明的组合物包含溶解或分散在溶剂体系中的环烯烃共聚物和配料。所述配料选自自由增粘树脂、低分子量环烯烃共聚物、及其混合物组成的组。

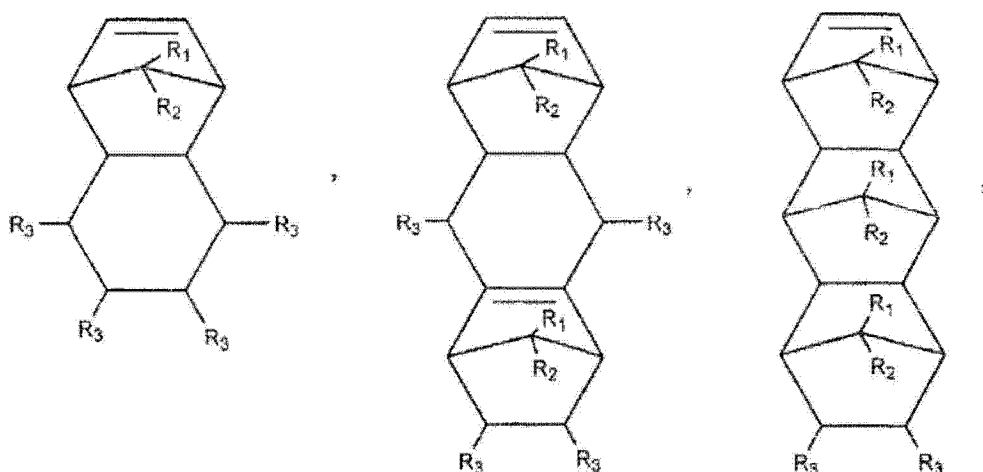
[0017] 本发明具体还提供了一种晶片粘合方法,它包括:

[0018] 提供包括通过粘合层粘合在一起的第一基片和第二基片的层叠件,所述粘合层由包含溶解或分散在溶剂体系中的环烯烃共聚物的组合物形成,所述共聚物是由选自

[0019]



[0020]



[0021] 及上述的组合物聚合而成，

[0022] 其中：

[0023] 每个 R1 和 R2 单独地选自 -H 和烷基组成的组；和

[0024] 每个 R3 单独地选自 -H、取代和未取代的芳基、烷基、环烷基、芳烷基、酯基、醚基、乙酰基、醇类、醛基、酮类、腈类、及其组合组成的组；以及

[0025] 分离所述第一基片和第二基片。

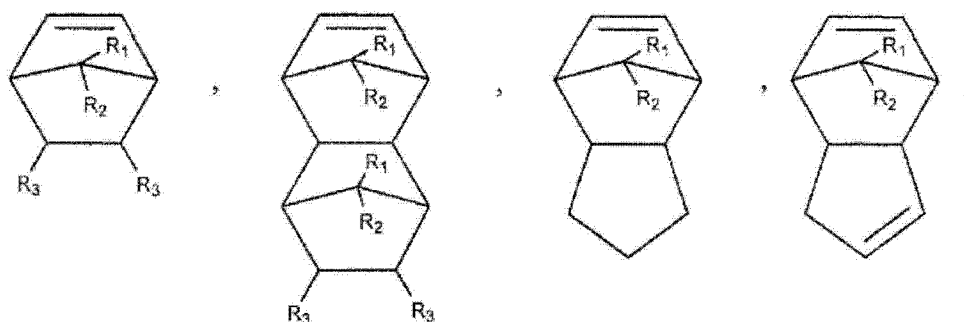
[0026] 另一方面，本发明还具体提供一种包含第一基片、第二基片和粘合层的制品，包含：

[0027] 具有背面和活性面的第一基片，所述活性面包含至少一个活性位点和多种地形特征；

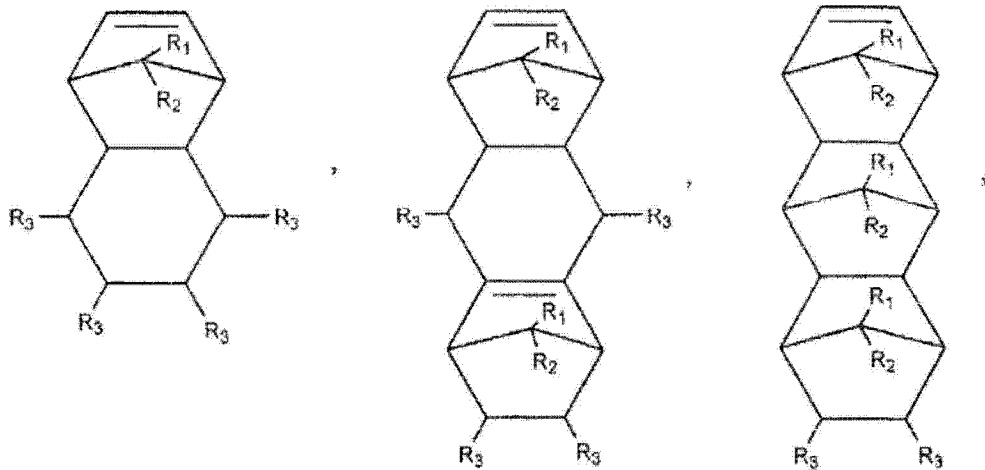
[0028] 具有粘合面的第二基片；和

[0029] 粘合到第一基片活性面和第二基片粘合面的粘合层，其中所述粘合层由包含溶解或分散在溶剂体系中的环烯烃共聚物的组合物形成，其中，所述共聚物是由选自自由

[0030]



[0031]



[0032] 及上述的组合组成的组的环烯烃聚合而成，

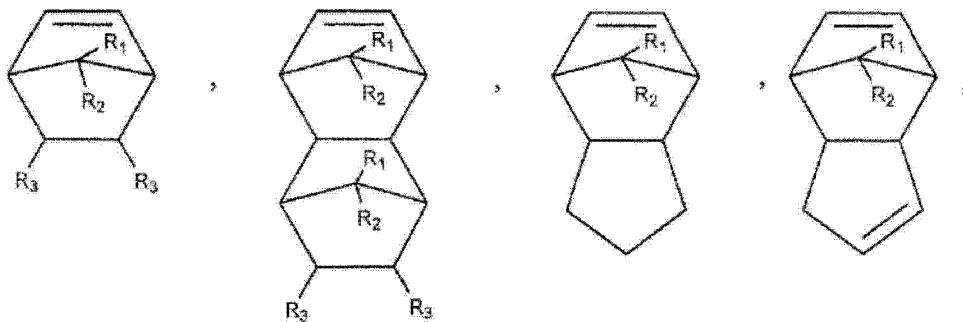
[0033] 其中：

[0034] 每个 R1 和 R2 单独地选自自由 -H 和烷基组成的组；和

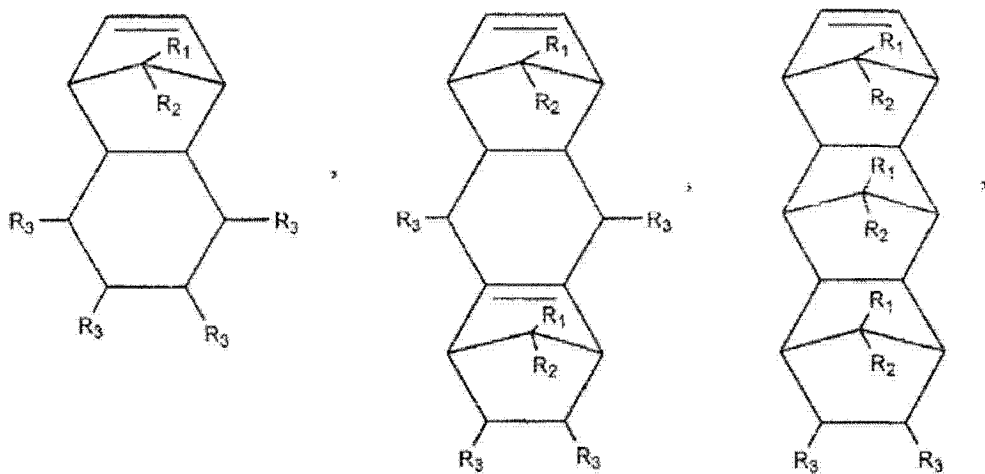
[0035] 每个 R3 单独地选自自由 -H、取代和未取代的芳基、烷基、环烷基、芳烷基、酯基、醚基、乙酰基、醇类、醛基、酮类、腈类、及其组合组成的组。

[0036] 又一方面，本发明还具体提供一种用于将两种基片粘合在一起的组合物，所述组合物包含溶解或分散在溶剂体系中的环烯烃共聚物和配料，所述配料选自自由增粘树脂、低分子量环烯烃共聚物、及其混合物组成的组；其中，所述共聚物是由选自自由

[0037]



[0038]



[0039] 及上述的组合组成的组的环烯烃聚合而成，

[0040] 其中：

[0041] 每个 R1 和 R2 单独地选自自由 -H 和烷基组成的组；和

[0042] 每个 R3 单独地选自自由 -H、取代和未取代的芳基、烷基、环烷基、芳烷基、酯基、醚基、乙酰基、醇类、醛基、酮类、腈类、及其组合组成的组。

[0043] 附图简要说明

[0044] 图 1 表示根据本发明的两块晶片的减薄和剥离方法；

[0045] 图 2 是实施例中采用的典型工艺步骤的流程图；

[0046] 图 3 描绘了在 150°C 剥离后的根据本发明的粘合组合物的流变分析结果；

[0047] 图 4 描绘了在 200°C 剥离后的根据本发明的粘合组合物的流变分析结果；和

[0048] 图 5 描绘了在 250°C 剥离后的根据本发明的粘合组合物的流变分析结果。

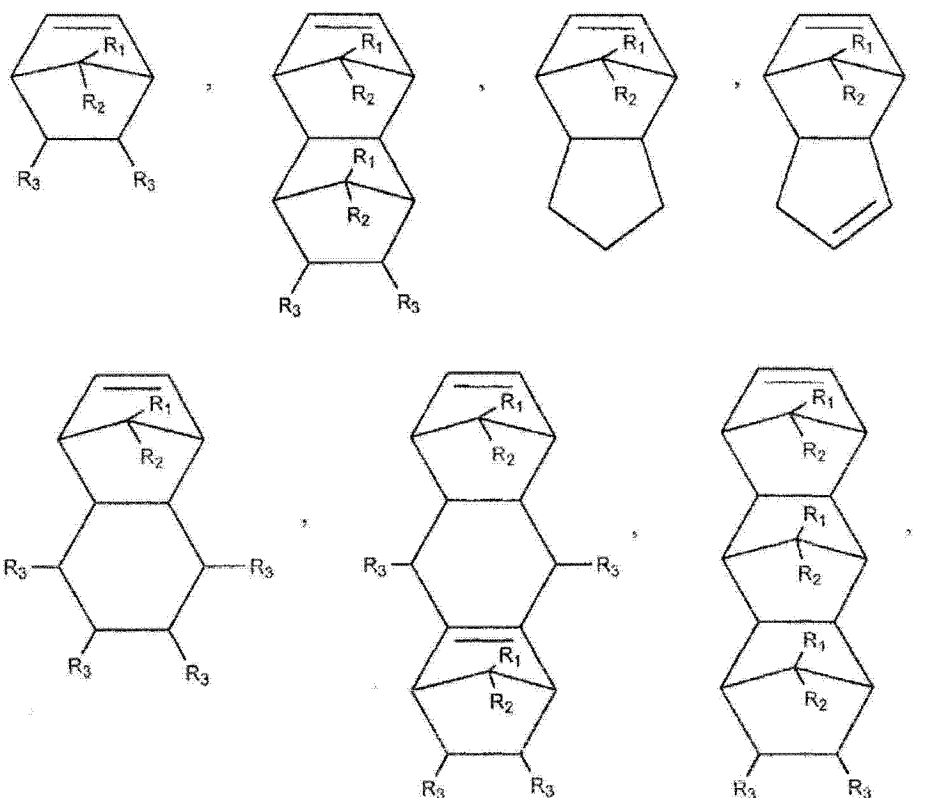
[0049] 优选实施方式的详细描述

[0050] 更详细地，本发明组合物包含溶解或分散在溶剂体系中的环烯烃共聚物(COC)。基于组合物的总重量作为 100 重量%，所述共聚物优选以约 5 重量% - 约 85 重量%的水平存在于组合物中，更优选约 5 重量% - 约 60 重量%，最优选约 10 重量% - 约 40 重量%。

[0051] 优选的共聚物是热塑性的并优选具有约 2,000 道尔顿 - 约 200,000 道尔顿的重均分子量(M_w)，更优选约 5,000 道尔顿 - 约 100,000 道尔顿。优选的共聚物优选具有至少约 100°C 的软化温度(熔融粘度在 3,000Pa·S)，更优选至少约 140°C，甚至更优选约 160°C - 约 220°C。合适的共聚物也优选具有至少约 60°C 的玻璃化转变温度(T_g)，更优选约 60°C - 约 200°C，最优选约 75°C - 约 160°C。

[0052] 优选的环烯烃共聚物由环烯烃和非环烯烃、或基于环烯烃的开环聚合物的重复单体组成。用于本发明的合适的环烯烃选自自由基于降冰片烯的烯烃、基于四环十二烯(tetracyclododecene-based)的烯烃、基于双环戊二烯的烯烃、及其衍生物。衍生物包括烷基(优选 C_1 - C_{20} 烷基，更优选 C_1 - C_{10} 烷基)、亚烷基(优选 C_1 - C_{20} 亚烷基，更优选 C_1 - C_{10} 亚烷基)、芳烷基(优选 C_6 - C_{30} 芳烷基，更优选 C_6 - C_{18} 芳烷基)、环烷基(优选 C_3 - C_{30} 环烷基，更优选 C_3 - C_{18} 环烷基)、醚、乙酰基、芳基、酯、羟基、烷氧基、氰基、酰胺、酰亚胺、以及甲硅烷基取代衍生物。特别优选用于本发明的环烯烃包括选自自由

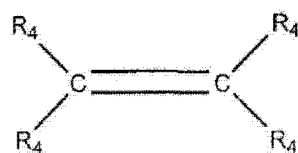
[0053]



[0054] 及上述的组合组成的组的那些,其中每个 R_1 和 R_2 单独地选自由 $-H$ 和烷基(优选 C_1-C_{20} 烷基,更优选 C_1-C_{10} 烷基)组成的组,每个 R_3 单独地选自由 $-H$ 、取代和未取代的芳基(优选 C_6-C_{18} 芳基)、烷基(优选 C_1-C_{20} 烷基,更优选 C_1-C_{10} 烷基)、环烷基(优选 C_3-C_{30} 环烷基,更优选 C_3-C_{18} 环烷基)、芳烷基(优选 C_6-C_{30} 芳烷基,更优选 C_6-C_{18} 芳烷基,例如苯甲基、苯乙基和苯丙基等)、酯基、醚基、乙酰基、醇类(优选 C_1-C_{10} 醇)、醛基、酮类、腈类、及其组合组成的组。

[0055] 优选的非环烯烃选自由支化和未支化的 C_2-C_{20} 烯烃(优选 C_2-C_{10} 烯烃)组成的组。更优选地,用于本发明地合适非环烯烃具有结构

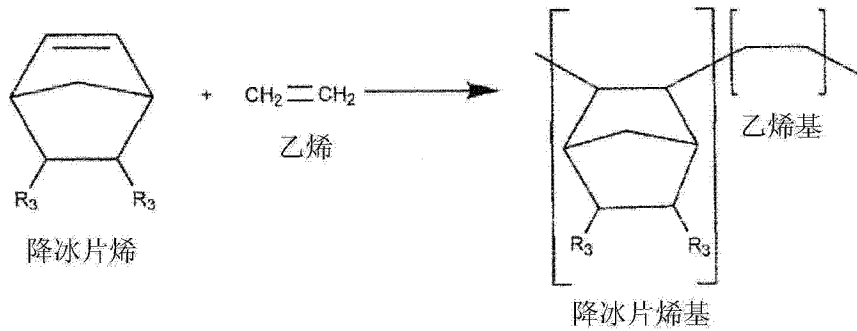
[0056]



[0057] 其中每个 R_4 单独地选自由 $-H$ 和烷基(优选 C_1-C_{20} 烷基,更优选 C_1-C_{10} 烷基)组成的组。特别优选的用于本发明的非环烯烃包括选自由乙烯、丙烯和丁烯组成的组的那些,最优选乙烯。

[0058] 制备环烯烃共聚物的方法在现有技术中是已知的。例如,环烯烃共聚物可以通过环状单体和非环单体(例如如下所示的降冰片烯和乙烯)的链聚合来制备。

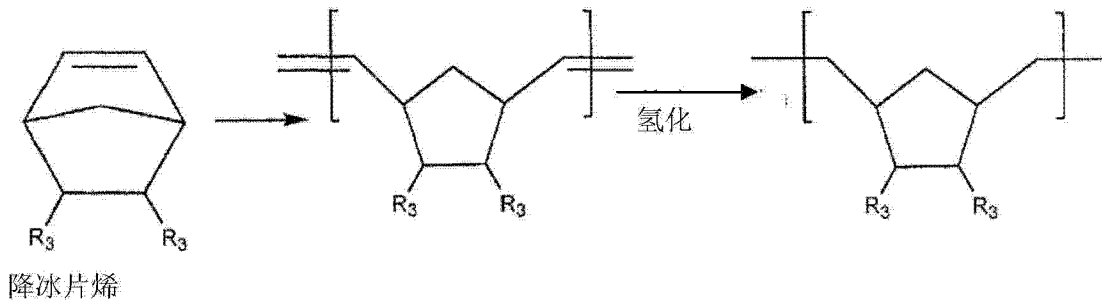
[0059]



[0060] 上述反应产生了包含交替的降冰片烯基和乙烯基单元的乙烯-降冰片烯共聚物。由该方法制备的共聚物的实例包括由古风罗 (Goodfellow) 公司和托派司高级聚合物公司 (TOPAS Advanced Polymers) 生产的 **TOPAS®**, 以及由三井化学生产的 **APEL®**。制备这些共聚物的合适的方法公开于美国专利 No. 6, 008, 298 中, 其并入此处作为参考。

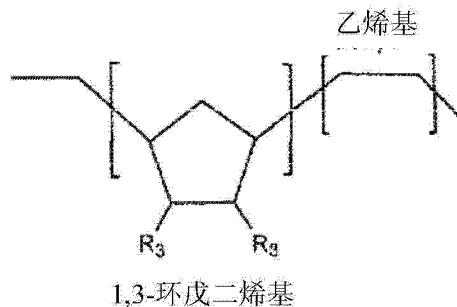
[0061] 环烯烃共聚物也可以通过如下所示的多种环状单体的开环易位聚合随后氢化来制备。

[0062]



[0063] 由这类聚合反应得到的聚合物可以在概念上被看作乙烯和环烯烃单体 (例如如下所示的乙烯和 1,3-环戊二烯的交替单元) 的共聚物。

[0064]

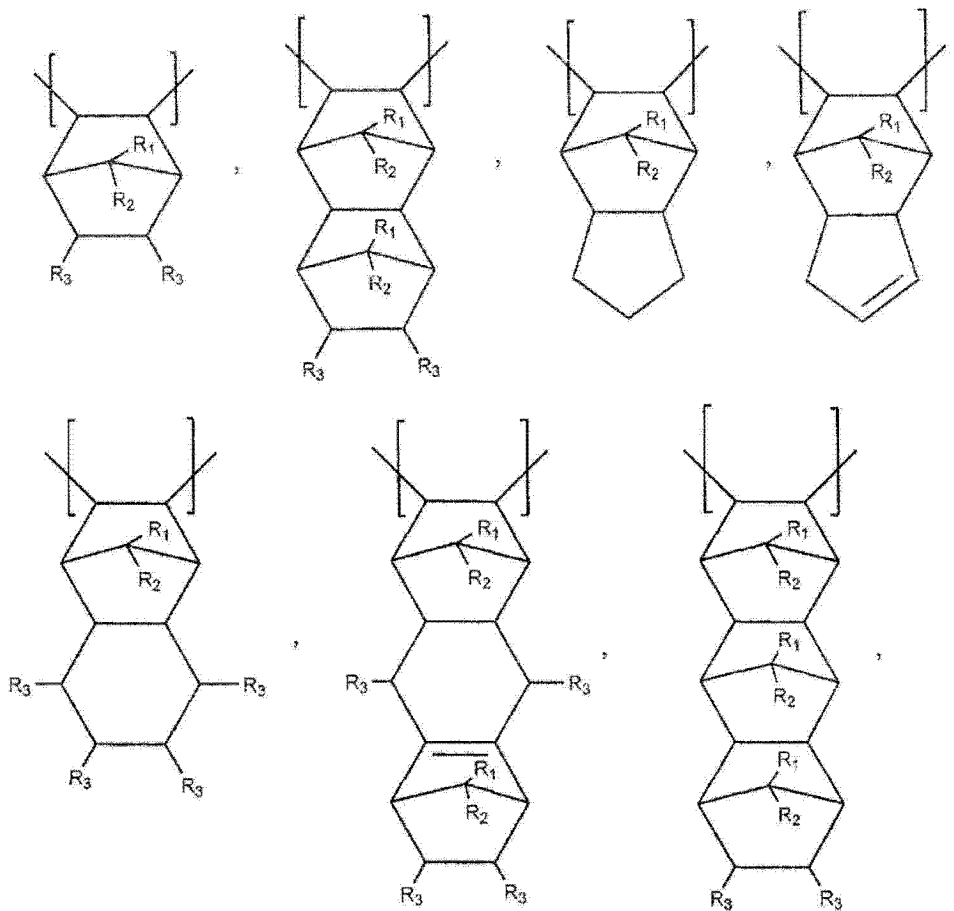


[0065] 该方法制备的共聚物的实例包括吉恩化工的 **ZEONOR®**, 以及 JSR 公司的 **ARTON®**。制备这些共聚物的合适的方法公开于美国专利 No. 5, 191, 026 中, 其并入此处作为参考。

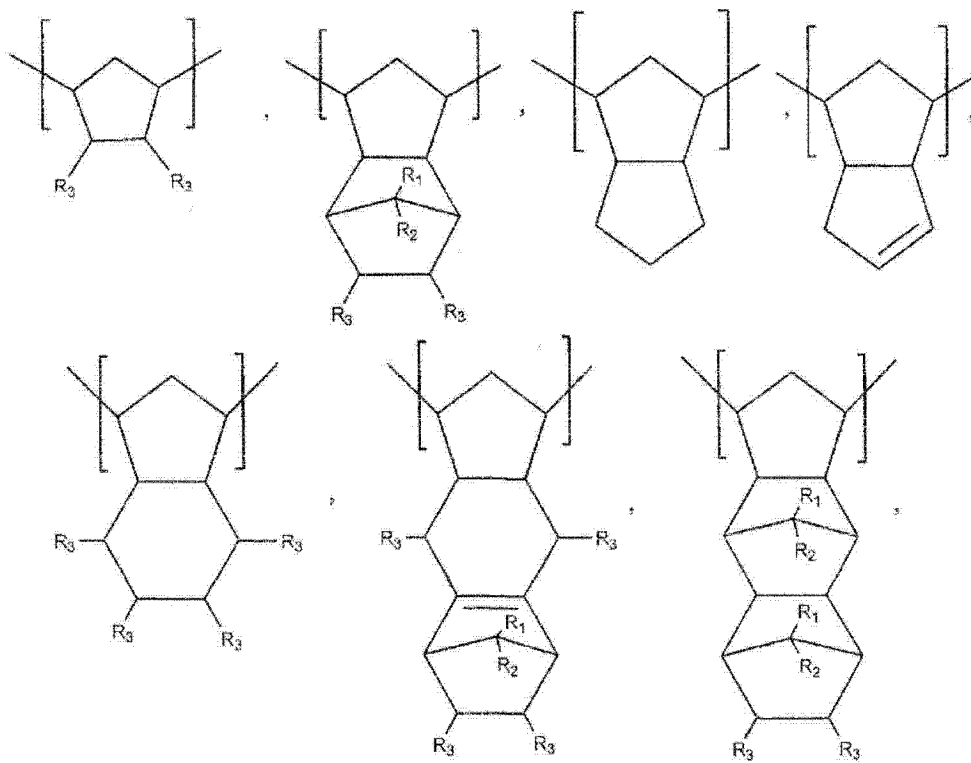
[0066] 相应地, 本发明的共聚物优选包含重复单体:

[0067]

(I):



[0068]



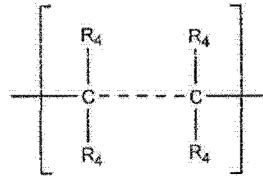
[0069] 及上述的组合,其中:

[0070] 每个 R_1 和 R_2 单独地选自由 -H 和烷基 (优选 C_1 - C_{20} 烷基, 更优选 C_1 - C_{10} 烷基) 组成的组, 每个 R_3 单独地选自由 -H、取代和未取代的芳基 (优选 C_6 - C_{18} 芳基)、烷基 (优选 C_1 - C_{20} 烷基, 更优选 C_1 - C_{10} 烷基)、环烷基 (优选 C_3 - C_{30} 环烷基, 更优选 C_3 - C_{18} 环烷基)、芳烷基 (优选 C_6 - C_{30} 芳烷基, 更优选 C_6 - C_{18} 芳烷基, 例如苯甲基、苯乙基和苯丙基等)、酯基、醚基、乙酰基、醇类 (优选 C_1 - C_{10} 醇)、醛基、酮类、腈类、及其组合组成的组;

[0071] 和

[0072]

(II):



[0073] 其中:

[0074] ----- 是单键或双键; 和

[0075] 每个 R_4 单独地选自 -H 和烷基 (优选 C_1 - C_{20} 烷基, 更优选 C_1 - C_{10} 烷基) 组成的组。

[0076] 聚合物中单体 (I) 和单体 (II) 的比率优选从约 5:95 至约 95:5, 更优选从约 30:70 至约 70:30。

[0077] 本发明的组合物通过将环烯烃共聚物和其它配料用溶剂体系简单混合形成, 优选在室温至约 150°C , 时间为约 1-72 小时。

[0078] 基于组合物的总重量作为 100 重量%, 所述组合物应当包含至少约 15 重量% 的溶剂体系, 优选约 30 重量% - 约 95 重量% 的溶剂体系, 更优选约 40 重量% - 约 90 重量% 的溶剂体系, 甚至更优选约 60 重量% - 约 90 重量% 的溶剂体系。所述溶剂体系应当具有约 50 - 280°C 的沸点, 优选约 120 - 250°C 。合适的溶剂包括但不限于甲基乙基酮 (MEK) 和环戊酮, 以及选自由柠檬烯、均三甲苯、双戊烯、蒎烯、双环己烯 (bicyclohexyl)、环十二烯、1-叔丁基-3,5-二甲基苯、丁基环己烷、环辛烷、环庚烷、环己烷、甲基环己烷、及其混合物组成的组的烃溶剂。

[0079] 基于组合物的总重量作为 100 重量%, 所述组合物中的总的固体水平应当为至少约 5 重量%, 优选约 5 重量% - 约 85 重量%, 更优选约 5 重量% - 约 60 重量%, 甚至更优选约 10 重量% - 约 40 重量%。

[0080] 根据本发明, 所述组合物可以包括其它配料, 包括低分子量环烯烃共聚物 (COC) 树脂和 / 或增粘树脂或松香。所述组合物也可以包括大量选自由增塑剂、抗氧化剂、及其混合物组成的组的可选配料。

[0081] 当低分子量 COC 树脂用于所述组合物时, 基于组合物的总重量作为 100 重量%, 优选以约 2 重量% - 约 80 重量% 的水平存在于所述组合物中, 更优选约 5 重量% - 50 重量%, 甚至更优选约 15 重量% - 约 35 重量%。术语“低分子量环烯烃共聚物”是指具有小于约 50,000 道尔顿的重均分子量 (M_w) 的 COC, 优选小于约 20,000 道尔顿, 更优选约 500-约 10,000 道尔顿。这类共聚物也优选具有约 50°C - 约 120°C 的 T_g , 更优选约 60°C - 约 90°C , 最优选约 60°C - 约 70°C 。用于本发明组合物的典型的低分子量 COC 树脂是可购自托派司高级聚合物公司 (Topas Advanced Polymers) 的商品名为 TOPAS® Toner TM (M_w 8,000) 的那些产品。

[0082] 当采用增粘剂或松香时,基于组合物的总重量作为 100 重量%,优选以约 2 重量% - 约 80 重量%的水平存在于所述组合物中,更优选约 5 重量% -50 重量%,甚至更优选约 15 重量% - 约 35 重量%。所述增粘剂选自那些与所述环烯烃共聚物化学相容的,这样在所述组合物中不会发生相分离。合适的增粘剂的实例包括但不限于多萜烯树脂(商品名 SYLVARES™TR 树脂;亚利桑那化工)、 β -多萜烯树脂(商品名 SYLVARES™TR-B 树脂;亚利桑那化工)、苯乙烯改性萜烯树脂(商品名 ZONATAC NG 树脂;亚利桑那化工)、聚合松香树脂(商品名 SYLVAROS®PR 树脂;亚利桑那化工)、松香酯树脂(商品名 EASTOTAC™树脂;伊士曼化工)、脂环族烃树脂(商品名 PLASTOLYN™树脂;伊士曼化工,或商品名 ARKON™树脂;荒川化工)、C5 脂肪烃树脂(商品名 PICCOTAC™树脂;伊士曼化工)、氢化石油树脂(商品名 REGALITE™树脂;伊士曼化工)、及其混合物。

[0083] 当采用抗氧剂时,基于组合物的总重量作为 100 重量%,优选以约 0.1 重量% - 约 2 重量%的水平存在于所述组合物中,更优选约 0.5 重量% -1.5 重量%。合适的抗氧剂的实例包括那些选自由酚类抗氧剂(例如由 Ciba 以商品名为 IRGANOX® 1010 销售的季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯)、亚磷酸盐类抗氧剂(例如由西巴(Ciba)以商品名 IRGAFOS® 168 销售的三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸盐)、亚膦酸盐类(phosphonite)抗氧剂(例如由西巴(Ciba)以商品名 IRGAFOX® P-EPQ 销售的四(2,4-二叔丁基苯基)[1,1-联苯基]-4,4'-二亚磷酸酯)、及其混合物组成的组。

[0084] 在替代的实施方案中,优选所述组合物基本上不含有(少于约 0.1 重量%,优选约 0 重量%)粘合促进剂,例如二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯、氨丙基三(烷氧基硅烷)(例如,氨丙基三(甲氧基硅烷)、氨丙基三(乙氧基硅烷)、苯基氨丙基三(乙氧基硅烷))、和其它硅烷偶联剂、或其混合物。在一些实施方案中,最终组合物也是热塑性的(即不可交联的)。因此,在这些替代的实施方案中,所述组合物将基本上不含有(少于约 0.1 重量%,优选约 0 重量%)交联剂,例如赛特(Cytec)的 POWDERLINK®和河西龙专业化学品公司(Hexion Specialty Chemicals)的 EPI-CURE™3200。

[0085] 根据一个方面,最终组合物的熔体粘度(综合粘度系数)将优选小于约 100Pa·S,更优选小于约 50Pa·S,甚至更优选约 1Pa·S- 约 35Pa·S。出于这些测量的目的,所述熔体粘度通过流变静态分析(TA 仪,AR-2000,两个直径为 25mm 的平行板)来测定。此外,所述熔体粘度优选在待测组合物的优选剥离温度下测定。此处所用的术语组合物的“优选剥离温度”定义为组合物熔体粘度低于 100Pa·S 的温度,并在温度斜坡中 1Hz 动荡频率动态测量测得。当在组合物的优选剥离温度下测定时,所述组合物也优选具有小于约 100Pa 的储能模量(G'),优选小于约 50Pa,甚至更优选约 1Pa- 约 26Pa。所述储能模量通过在温度斜坡中 1Hz 动荡频率动态测量测得。

[0086] 所述组合物是热稳定的直到约 350°C。在优选剥离温度加 50°C 的温度下(优选在约 200°C -300°C 的温度下)一小时后也优选小于约 5 重量%,更优选小于约 1.5 重量%的组合物损失,取决于所述组合物。换句话说,在该温度下的组合物中几乎没有热分解发生,如通过此处所述的热重分析(TGA)测定。

[0087] 虽然所述组合物可以首先应用到载体基片或者活性晶片,但优选首先应用到活性晶片。可以涂布这些组合物得到凸点晶片应用所需的无气孔的厚膜并达到所要求的整个晶片均匀性。优选的应用方法包括在约 500-5000rpm(更优选约 1000-3500rpm)的旋转速度、

3000-10,000rpm/秒的加速度下旋涂所述组合物,旋转时间约30-180秒。应当被理解的是为了达到特定的厚度,所述应用步骤可以改变。

[0088] 涂布后,可以(例如在加热板上)烘烤所述基片以蒸发掉溶剂。典型的烘烤可以在约70-250℃的温度下,优选约80-240℃的温度下进行约1-60分钟,更优选约2-10分钟。烘烤后的膜厚(在形貌最高处)将典型地为至少约1 μm,更优选约10-200 μm。

[0089] 烘烤后,所述载体晶片与之接触并压到本发明组合物层上。所述载体晶片通过在约100-300℃的温度下加热粘到本发明的组合物上,优选约120-180℃。该加热优选在真空下进行,时间约1-10分钟,粘合力约0.1-约25千牛顿。所述粘合层可以经历背研、金属镀覆、图案化、钝化、成型、和/或晶片减薄中的其它工艺步骤,如下面更详细解释。

[0090] 图1(a)表示示例性层叠件10,其包括活性晶片12和载体晶片或基片14的。应当理解层叠件10不是比例显示的,是为了表示的目的已经放大的。活性晶片12具有活性面18。如图1(a)所示,活性面18可以包含多种形貌特征20a-20d。典型的活性晶片12可以包括任意微电子基片。一些可能的活性晶片12的实例包括那些选自微电机系统(MEMS)设备、显示设备、柔性基片(例如固化环氧基片、可以用来形成图的卷起基片)、化合物半导体、低K介电层、介电层(例如氧化硅、氮化硅)、离子植入层、以及包含硅、铝、钨、硅化钨、砷化镓、锗、钽、亚硝酸钽、SiGe的基片、及上述的材料的混合物组成的组。

[0091] 载体基片14具有粘合面22。典型的载体基片14包含选自以下材料:蓝宝石、陶瓷、玻璃、石英、铝、银、硅、玻璃-陶瓷复合物(例如可购自肖特股份有限公司的以商品名Zerodur®销售的产品)、及其其组合。

[0092] 晶片12和载体基片14通过粘合组合物层24粘合在一起。粘合层24由上述的环烯烃组合物形成,如上所述进行施涂和干燥。如图1(a)所示,粘合层24粘合到晶片12的活性面18和基片14的粘合面22上。不同于现有技术的胶带,粘合层24是在其厚度上是均匀的(化学相同的)材料。换言之,整个粘合层24由相同的组合物形成。

[0093] 可以理解理解,因为粘合层24可以通过旋涂或喷涂应用到活性面18上,所述粘合组合物会流入到各种形貌特征。而且,所述粘合层24在活性面18的形貌上形成一个均匀的层。为了说明这一点,图1显示了由虚线26构成的平面,其位于底部21并基本上平行于背面16。从该平面到粘合面22的距离由厚度“T”表示。所述厚度“T”在基片14的平面26的长度上变化小于约20%,优选小于约10%,更优选小于约5%,甚至更优选小于约2%,最优选小于约1%。

[0094] 如图1(b)所示,可以对所述晶片层叠件进行基片的后续减薄(或其它工艺),其中12'表示减薄后的晶片12。应当理解所述基片可以被减薄至小于约100 μm的厚度,优选小于约50 μm,更优选小于约25 μm。减薄后,可以进行典型的背面处理,包括背研(backgrinding)、图案化(例如光刻,通孔蚀刻)、钝化、和金属镀覆、及其组合。

[0095] 有利地,干燥后的本发明组合物层拥有大量非常理想的性质。例如,所述涂层对真空蚀刻工艺表现出低气体释放性。也就是说,如果15 μm厚的组合物膜在80-250℃烘烤2-60分钟(更优选2-4分钟)后,溶剂将被从所述组合物中除去,这样在后续的140-300℃下2-4分钟的烘烤导致膜厚度变化小于约5%,优选小于约2%,甚至更优选小于约1.0%或者甚至0%(称为“膜收缩试验”)。因此,干燥的涂层可以加热至最高约350℃的温度,优选最高约320℃,更优选最高约300℃,而不会在涂层中发生化学反应。在一些实施方案中,所述涂

层也可以接触 80℃的有机溶剂(例如 N-甲基-2-吡咯烷酮) 15 分钟而不反应。

[0096] 所述干燥涂层甚至可以在接触酸或碱时保持粘合完整性。也就是说,具有约 15 μm 厚度的干燥的组合物涂层可以浸入 85℃的酸性介质(例如浓硫酸)或碱(例如 30wt% 的 KOH) 中约 45 分钟而保持粘合完整性。粘合完整性可以采用玻璃载体基片,透过玻璃载体基片目视观察粘合组合物层以检查气泡、空洞等来评价。此外,如果不能手工分开活性晶片和载体基片,也说明保持了粘合完整性。

[0097] 所需处理发生后,所述活性晶片或基片可以从载体基片上分离。在一个实施方案中,通过加热到足以软化粘合层的温度来分离所述活性晶片和基片。更具体地,所述层叠件被加热至至少约 100℃的温度,优选至少约 120℃,更优选约 150℃-约 300℃。这些温度范围表示所述粘合组合物层的优选剥离温度。如图 1(c) 所示,该加热将引起粘合组合外层软化并形成软化的粘合组合物层 24', 在这一点两种基片可以通过例如滑动来分离。图 1(c) 显示了轴 28, 其穿过晶片 12 和基片 14, 滑动力通常施加在垂直于轴 28 的方向上。替代滑动, 晶片 12 或基片 14 可以通过向上提升(即通常远离晶片 12 或基片 14 的另一个的方向)从基片 14 上分离晶片 12。

[0098] 另外,替代加热软化涂层,所述粘合组合物可以用溶剂溶解。一旦所述涂层被溶解,可以随后分离活性晶片和基片。用于溶解所述粘合层的合适溶剂可以是干燥前组合物组成部分的任意溶剂,例如那些选自由 MEK 和环戊酮、以及选自由柠檬烯、均三甲苯、双戊烯、蒎烯、双环己烯、环十二烯、1-叔丁基-3,5-二甲苯、丁基环己烷、环辛烷、环庚烷、环己烷、甲基环己烷、及其混合物组成的组的烃溶剂。

[0099] 所述粘合组合物无论是被软化或溶解,应当理解可以简单地施加力去滑动和/或提升晶片 12 或基片 14 之一来完成分离而保持另一个在大致固定的位置来抵御滑动或提升力(例如通过同时施加相对滑动或提升力到晶片 12 和基片 14)。这都可以通过常规设备完成。

[0100] 任何残留在设备区域的粘合组合物可以通过合适的溶剂冲洗随后旋干容易地除去。合适的溶剂包括干燥前是组合物组成部分的原始溶剂和上面所列的那些在剥离过程中适于溶解组合物的溶剂。与所述溶剂接触 5-15 分钟后,任何留下的组合物将完全溶解(至少约 98%, 优选至少约 99%, 更优选约 100%)。也可以接受单独地或与溶剂去除工艺结合使用等离子蚀刻来除去任何残留的粘合组合物。该步骤后,将留下干净的、不含粘合组合物的晶片 12' 和载体基片 14。

实施例

[0101] 以下实施例阐述了根据本发明优选的方法。然而,应当理解这些实施例是以说明的方式提供的,不应当视为对本发明整体保护范围的限制。

[0102] 实施例 1 环烯烃共聚物树脂和低分子量 COC 树脂共混物

[0103] 在该实施例中,做了包含环烯烃共聚物树脂和低分子量 COC 树脂的配方。在一些配方中加入了抗氧化剂。

[0104] 1、样品 1.1

[0105] 在该过程中,将 1.2 克乙烯-降冰片烯共聚物(TOPAS® 5010, T_g 110℃;购自托派司高级聚合物公司(TOPAS Advanced Polymers), 佛罗伦萨, 肯塔基)和 2.8 克低分子量环

烯烃共聚物(TOPAS® Toner TM, M_w 8,000, M_w/M_n 2.0)溶解在6克D-柠檬烯(佛罗里达化工有限公司)中。室温下搅拌所述溶液直到所述配料溶解成溶液。所述溶液中具有约40%的固体。

[0106] 2、样品 1.2

[0107] 在该过程中,将0.75克乙烯-降冰片烯共聚物(TOPAS® 8007, T_g 78°C)和3.25克低分子量环烯烃共聚物(TOPAS® Toner TM)溶解在6克D-柠檬烯中。室温下搅拌所述溶液直到所述配料溶解成溶液。所述溶液中具有约40%的固体。

[0108] 3、样品 1.3

[0109] 对于该过程,将1.519克乙烯-降冰片烯共聚物(TOPAS® 5013, T_g 134°C)和2.481克低分子量环烯烃共聚物(TOPAS® Toner TM)、0.04克酚类抗氧化剂(IRGANOX® 1010)、以及0.04克亚膦酸盐类抗氧化剂(IRGAFOX® P-EPQ)溶解在5.92克D-柠檬烯中。室温下搅拌所述溶液直到所述配料溶解成溶液。所述溶液中具有约40%的固体。

[0110] 4、样品 1.4

[0111] 在该过程中,将1.2克乙烯-降冰片烯共聚物(TOPAS® 8007)和2.8克低分子量环烯烃共聚物(TOPAS® Toner TM)、0.04克酚类抗氧化剂(IRGANOX® 1010)、以及0.04克亚膦酸盐类抗氧化剂(IRGAFOX® P-EPQ)溶解在5.92克D-柠檬烯中。室温下搅拌所述溶液直到所述配料溶解成溶液。所述溶液中具有约40%的固体。

[0112] 5、样品 1.5

[0113] 对于该过程,将2.365克乙烯-降冰片烯共聚物(TOPAS® 5013)和1.635克低分子量环烯烃共聚物(TOPAS® Toner TM)、0.04克酚类抗氧化剂(IRGANOX® 1010)、以及0.04克亚膦酸盐类抗氧化剂(IRGAFOX® P-EPQ)溶解在5.92克D-柠檬烯中。室温下搅拌所述溶液直到所述配料溶解成溶液。所述溶液中具有约40%的固体。

[0114] 6、样品 1.6

[0115] 在该过程中,将2.2克由开环聚合制备的基于氢化降冰片烯的共聚物(ZEONOR® 1060, T_g 100°C;购自吉恩化工,路易斯维尔,肯塔基)和1.8克低分子量环烯烃共聚物(TOPAS® Toner TM)溶解在5.92克环辛烷(Aldrich, Milwaukee, WI)中。室温下搅拌所述溶液直到所述配料溶解成溶液。所述溶液中具有约40%的固体。

[0116] 实施例 2 环烯烃共聚物树脂和增粘剂共混物

[0117] 在该实施例中,做了包含环烯烃共聚物树脂和各种增粘剂共混的配方。与实施例1一样,在一些配方中加入了抗氧化剂。

[0118] 1、样品 2.1

[0119] 在该过程中,将0.83克乙烯-降冰片烯共聚物(TOPAS® 8007)和3.17克氢化石油树脂(REGALITE® R1125;购自伊士曼化工有限公司, Kingsport TN)、0.04克酚类抗氧化剂(IRGANOX® 1010)、以及0.04克亚膦酸盐类抗氧化剂(IRGAFOX® P-EPQ)溶解在5.92克D-柠檬烯中。室温下搅拌所述溶液直到所述配料溶解成溶液。所述溶液中具有约40%

的固体。

[0120] 2、样品 2.2

[0121] 对于该过程,将 0.7 克乙烯-降冰片烯共聚物(TOPAS® 8007)和 3.3 克苯乙烯改性萘烯树脂(ZONATA® NG98 ;购自亚利桑那化工, Jacksonville FL)、0.04 克酚类抗氧化剂(IRGANOX® 1010)、以及 0.04 克亚膦酸盐类抗氧化剂(IRGAFOX® P-EPQ)溶解在 5.92 克 D-柠檬烯中。室温下搅拌所述溶液直到所述配料溶解到溶液中。所述溶液中具有约 40% 的固体。

[0122] 3、样品 2.3

[0123] 在该配方中,将 1.9 克乙烯-降冰片烯共聚物(TOPAS® 5013)和 2.1 克环脂肪烃树脂(ARKON® P-140 ;购自美国荒川化学公司, Chicago IL)、0.04 克酚类抗氧化剂(IRGANOX® 1010)、以及 0.04 克亚膦酸盐类抗氧化剂(IRGAFOX® P-EPQ)溶解在 5.92 克 D-柠檬烯中。室温下搅拌所述溶液直到所述配料溶解到溶液中。

[0124] 4、样品 2.4

[0125] 在该过程中,将 2.42 克乙烯-降冰片烯共聚物(TOPAS® 5013)和 1.58 克环脂肪烃树脂(PLASTOLYN® R-1140 ;购自美国荒川化学公司, Chicago IL)、0.04 克酚类抗氧化剂(IRGANOX® 1010)、以及 0.04 克亚膦酸盐类抗氧化剂(IRGAFOX® P-EPQ)溶解在 5.92 克 D-柠檬烯中。室温下搅拌所述溶液直到所述配料溶解到溶液中。所述溶液中具有约 40% 的固体。

[0126] 实施例 3 应用、粘合与剥离、以及分析

[0127] 将上述实施例 1 和 2 中准备的配方旋涂在各种基片晶片上。烘烤除去溶剂并允许粘合组合物回流,通过加压将第二晶片粘合到各个涂覆的晶片上。图 2 中示出了用粘合组合物临时晶片粘合的典型过程。测试粘合后晶片的机械强度、热稳定性和耐化学性。所述晶片通过在可接受的温度下手工滑动它们来测试剥离性。剥离后,所述粘合组合物残余物用溶剂冲洗和旋转来清理。

[0128] 测试了实施例 1 和 2 每个配方的流变性能。所有这些材料都成功地测试了剥离性。测得样品 1.1、1.2、2.1 和 2.2 的优选剥离温度为 150°C。样品 1.3、1.4 和 2.3 的优选剥离温度为 200°C,样品 1.5、1.6 和 2.4 的优选剥离温度为 250°C。每个样品在其优选剥离温度下的储能模量(G')和熔体粘度(η^* , 综合粘度系数)记录如下。每个剥离温度的流变数据也示于图 3-5 中。

[0129] 表 1

[0130]

样品编号	储能模量, G' (Pa)	粘度, η^* (Pa · S)	剥离温度(°C)
1.1	25.5	35.0	150
1.2	9.6	16.7	150
1.3	8.0	13.9	200

1.4	3.5	5.1	200
1.5	16.3	20.1	250
1.6	8.1	15.1	250
2.1	24.9	14.5	150
2.2	1.3	2.4	150
2.3	21.7	28.7	200
2.4	5.5	14.1	250

[0131] 对这些组合物也进行了有关热稳定性和耐化学性的进一步研究。热重分析(TGA)在TA仪器热重分析仪上进行。通过刮下旋涂的和烘烤后的实施例1和2的粘合组合物样品得到TGA样品。对于恒温热重分析测量,在氮气中以10°C/分钟的速率加热样品,直到它们的优选剥离温度加50°C,在此温度保持恒温1小时来测定特定粘合组合物的热稳定性。每个样品的恒温测量记录在下面的表2中。对于扫描热重分析测量,在氮气中以10°C/分钟的速率加热样品,从室温至650°C。

[0132] 表2- 恒温热重结果 - 热稳定性(在N₂中)

[0133]

样品	重量损失 (%) (恒温1小时)	恒温温度 (°C)
1.1	0.123	200
1.2	0.847	200
1.3	1.268	250
1.4	0.764	250
1.5	0.752	300
1.6	0.596	300
2.1	5.496	200
2.2	4.650	200
2.3	5.737	250
2.4	5.191	300

[0134] 从上表可以看出,所有的COC-低分子量COC树脂共混物(实施例1)拥有所需的热稳定性至少直到300°C并表现出最小的质量损失(<1.5wt%)。当维持在测试温度时,COC-增粘剂共混物(实施例2)具有约5wt%的平均质量损失。然而,如下表3所示,1wt%质量损失

的温度高于它们各自的粘合 / 剥离温度,表明晶片粘合应用的足够耐热性。

[0135] 表 3- 扫描热重结果

[0136]

样品	1.0%质量损失时的温度 (°C)	剥离温度 (°C)
2.1	214	150
2.2	223	150
2.3	228	200
2.4	252	250

[0137] 为了测定耐化学性,使用特定待测粘合组合物粘合两个硅晶片。粘合后的晶片放入 85°C 的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮(NMP) 或 30 重量 % 的 KOH 化学浴、以及室温的浓硫酸中来测定耐化学性。45 分钟后目视观察粘合完整性,并测定粘合组合物对各自相应的化学作用的稳定性。所有粘合组合物保留了粘合完整性。

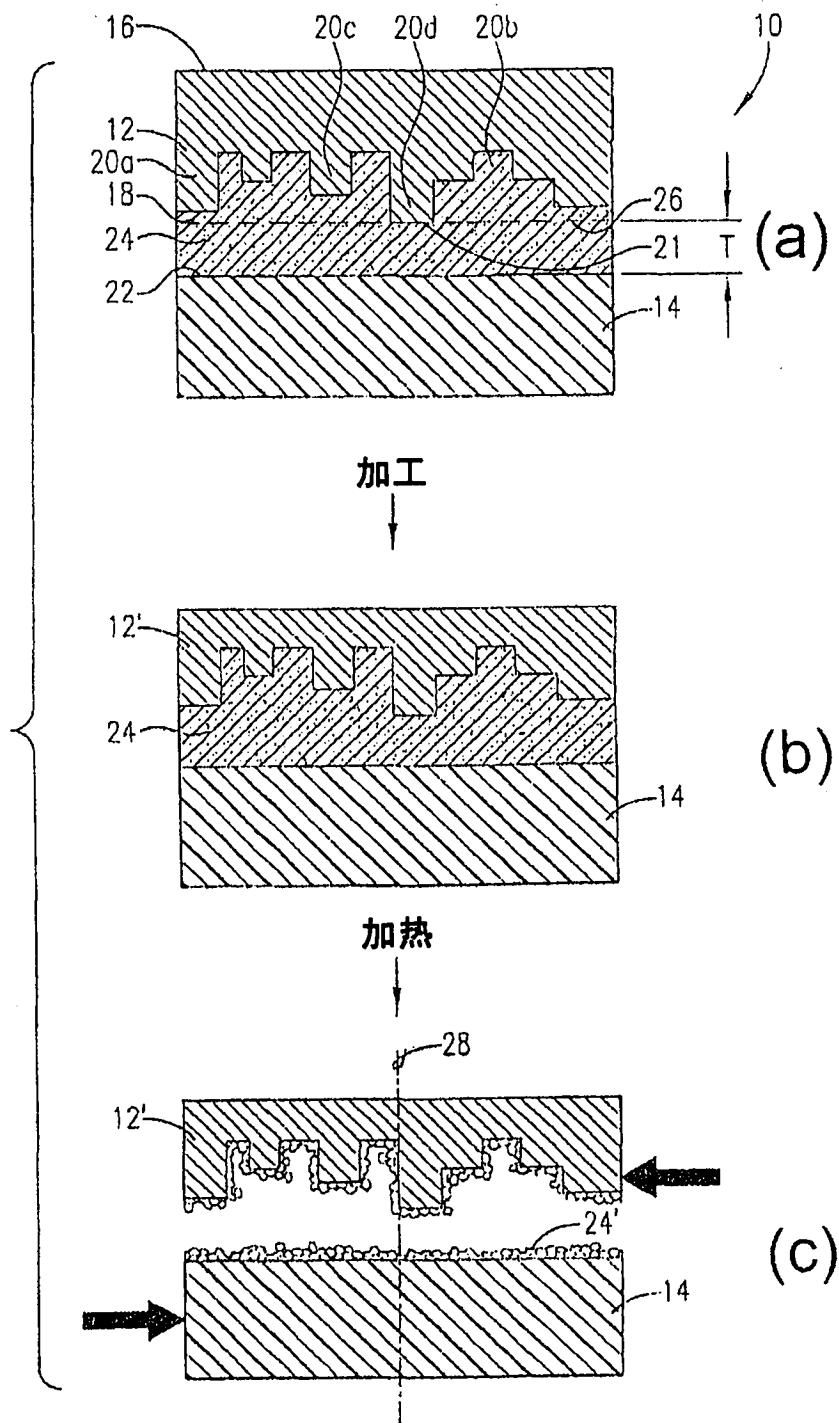


图 1

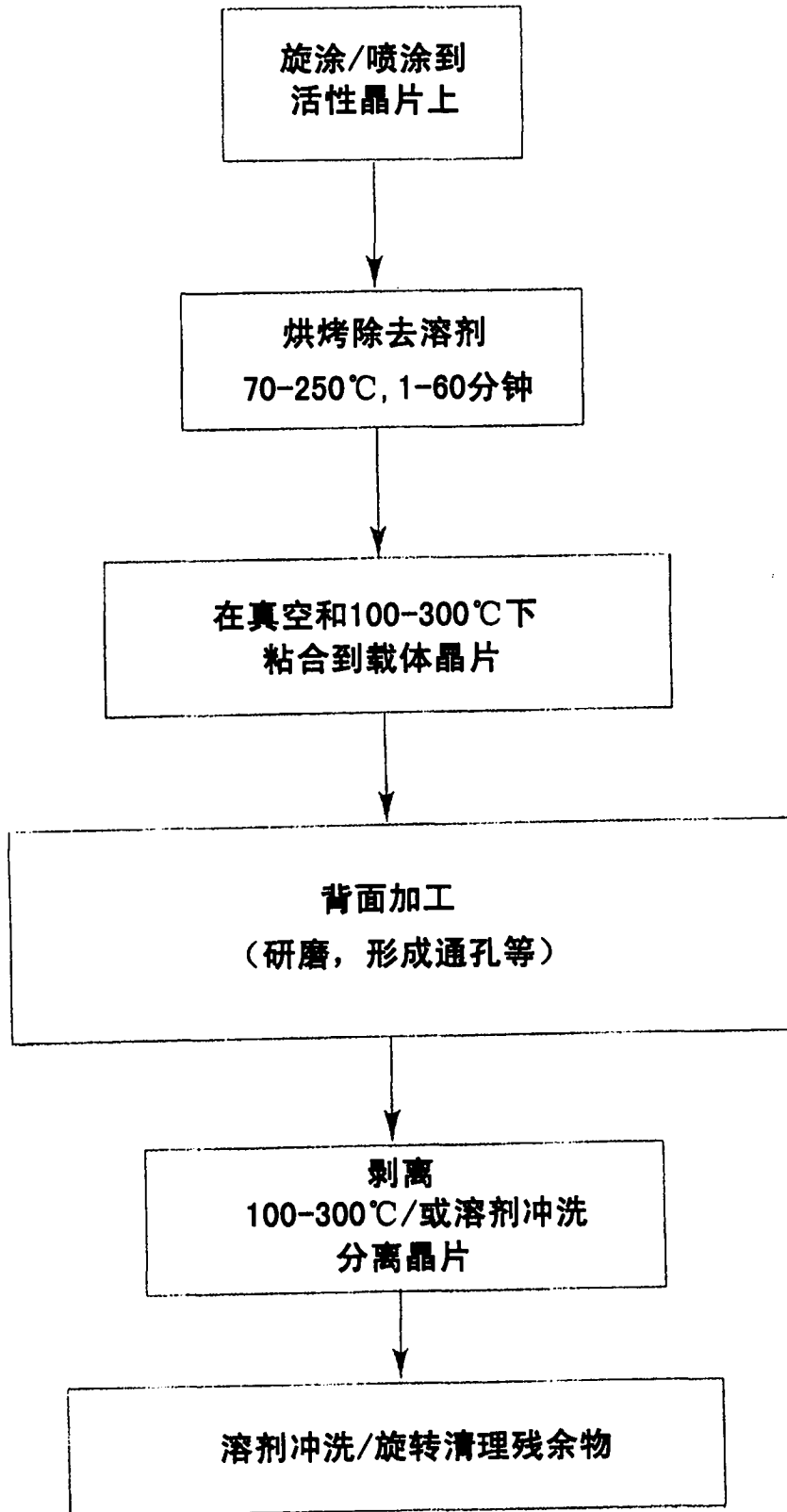


图 2

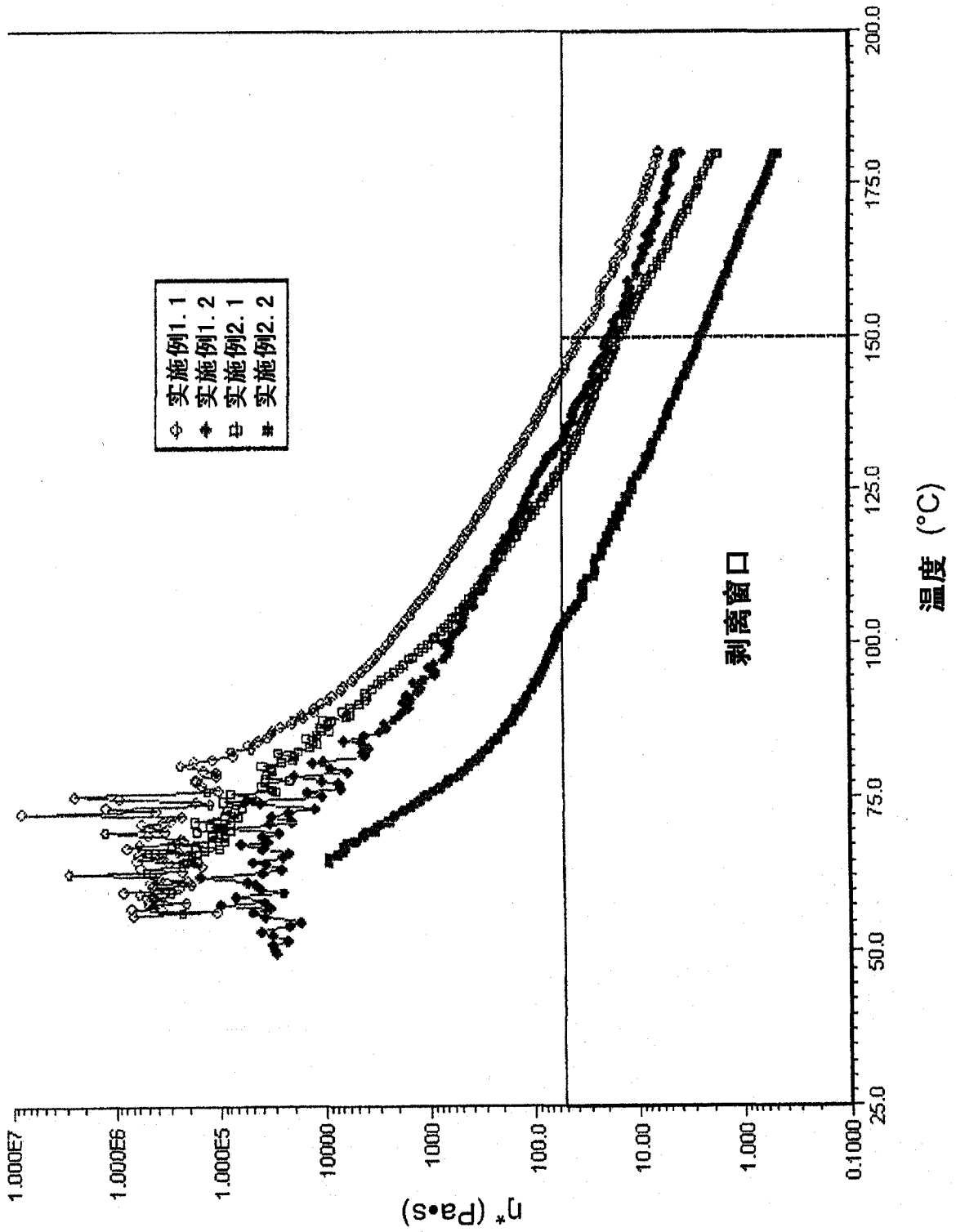


图 3

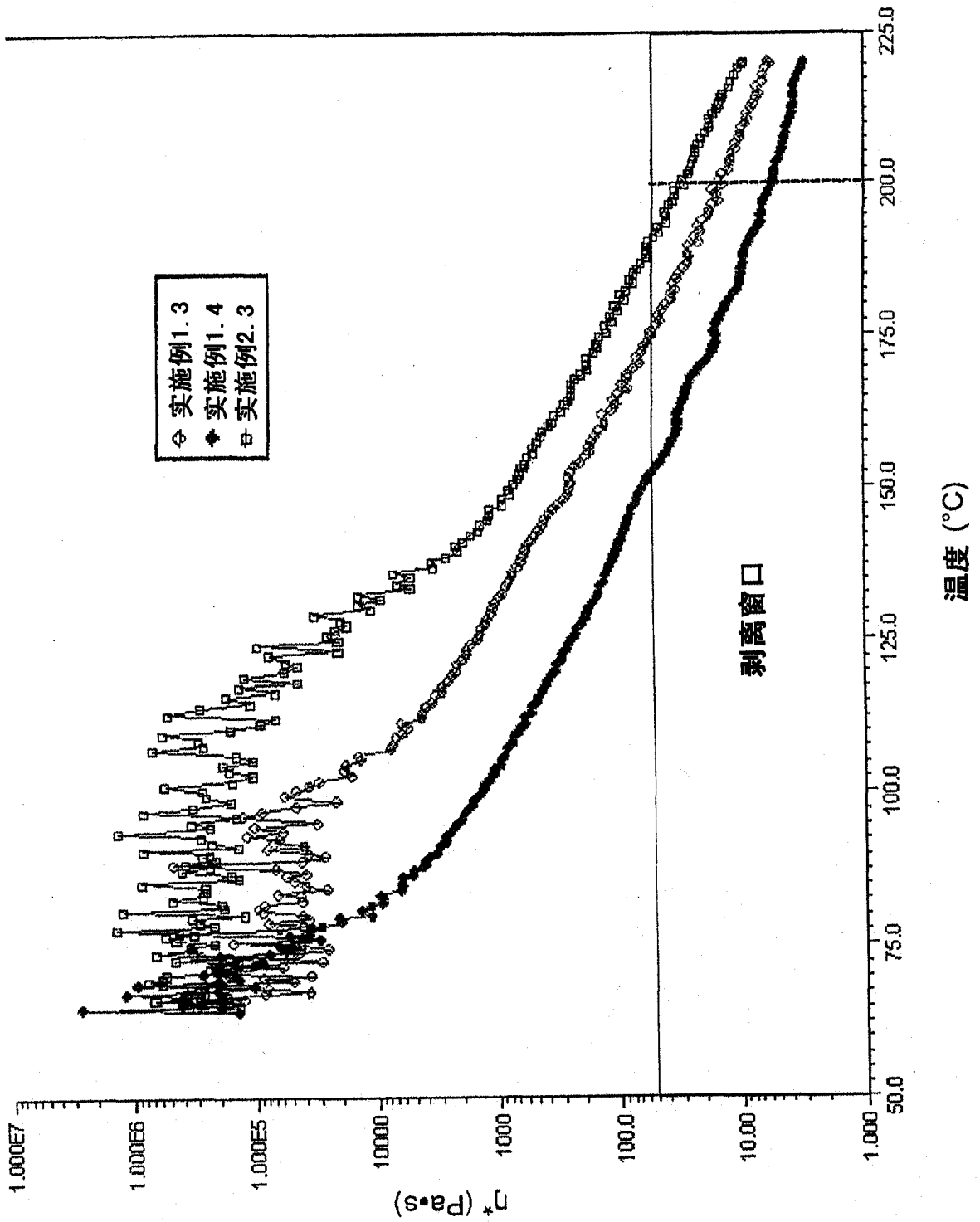


图 4

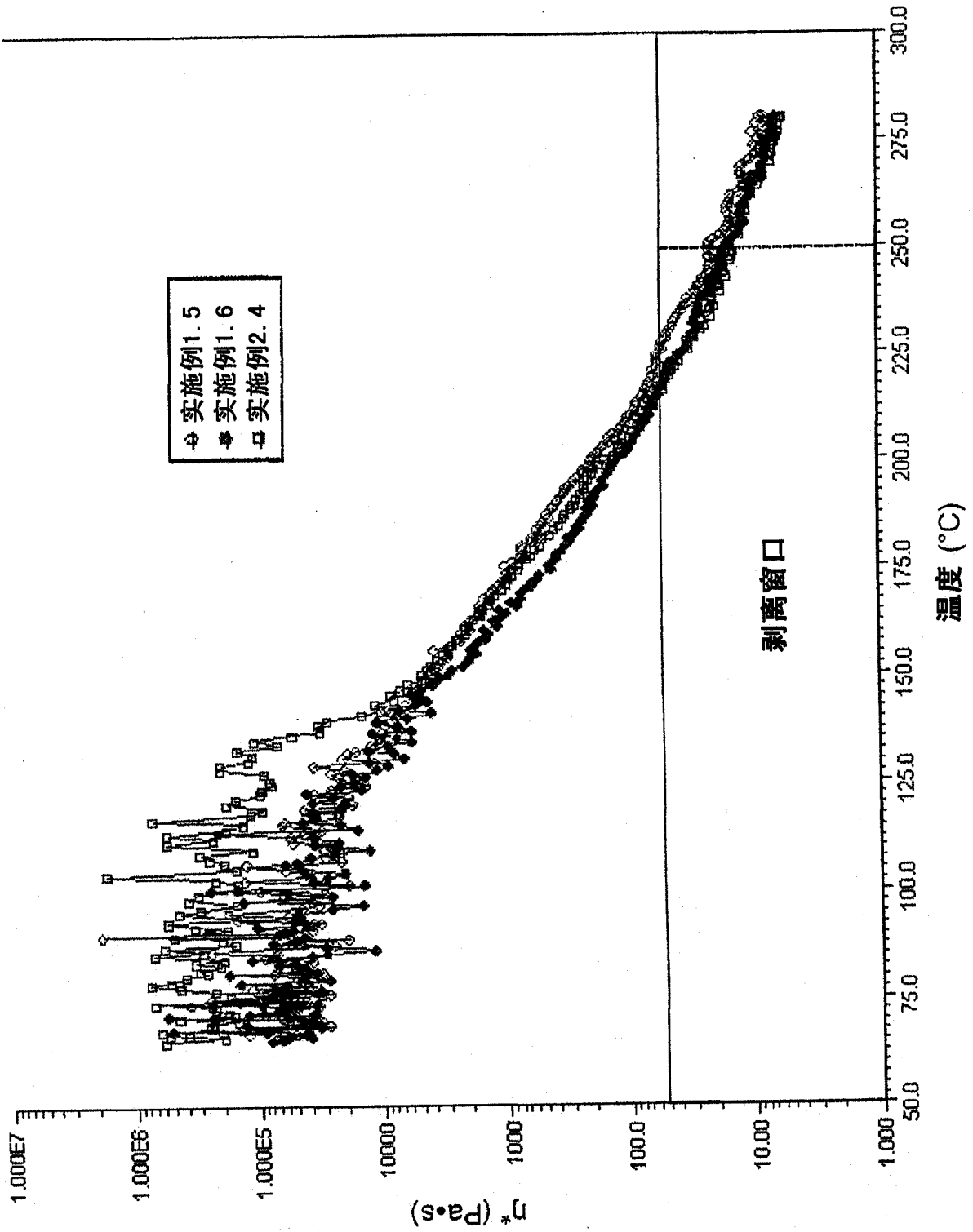


图 5