(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119234295 A
(43)申请公布日 2024.12.31

(21)申请号 202480002252.X
(22)申请日 2024.04.18
(30)优先权数据
2023-074875 2023.04.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2024/015428 2024.04.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/225161 JA 2024.10.31
(71)申请人 古河电气工业株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 坂井小雪
(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 王博 庞东成
(51)Int.Cl.
H01L 21/301(2006.01)
C09J 7/35(2006.01)
C09J 11/04(2006.01)
C09J 11/06(2006.01)
C09J 163/00(2006.01)
C09J 171/10(2006.01)
H01L 21/52(2006.01)

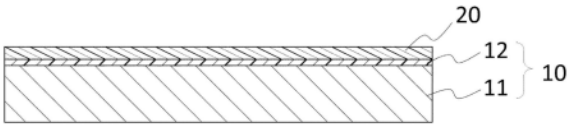
权利要求书1页 说明书19页 附图1页

(54)发明名称

带切晶膜的膜状粘接剂、使用其的电子部件及其制造方法

(57)摘要

一种带切晶膜的膜状粘接剂，其具有：拥有基材和粘合剂层的切晶膜；和配置于该粘合剂层上的膜状粘接剂，上述膜状粘接剂在60℃下的储能模量E1(MPa)和上述切晶膜在60℃下的储能模量E2(MPa)满足E1×E2≥7.0，上述膜状粘接剂的固化物的透光率为60％以上。



CN 119234295 A

1.一种带切晶膜的膜状粘接剂,其具有:拥有基材和粘合剂层的切晶膜;和配置于该粘合剂层上的膜状粘接剂,

所述膜状粘接剂在60℃下的储能模量E1和所述切晶膜在60℃下的储能模量E2满足E1×E2≥7.0,其中,所述储能模量E1和所述储能模量E2的单位为MPa,

所述膜状粘接剂的固化物的透光率为60%以上。

2.如权利要求1所述的带切晶膜的膜状粘接剂,其中,所述膜状粘接剂含有环氧树脂和苯氧基树脂。

3.如权利要求1或2所述的带切晶膜的膜状粘接剂,其中,所述膜状粘接剂含有填充材料,该填充材料的含量为所述膜状粘接剂的全部固体成分的10质量%以下。

4.如权利要求3所述的带切晶膜的膜状粘接剂,其中,所述填充材料的粒径d50为500nm以下。

5.如权利要求1~4中任一项所述的带切晶膜的膜状粘接剂,其中,所述膜状粘接剂含有固化剂,该固化剂为热阳离子聚合引发剂。

6.如权利要求1~5中任一项所述的带切晶膜的膜状粘接剂,其中,E1为0.1MPa~1.0MPa,E2为10MPa~70MPa。

7.一种电子部件的制造方法,该电子部件的制造方法包括:

第1工序,得到依次层积有透明膜状构件和权利要求1~6中任一项所述的带切晶膜的膜状粘接剂的层积体;

第2工序,将所述透明膜状构件和所述膜状粘接剂一体地进行切割,由此在所述切晶膜上得到带粘接剂层的透明膜状芯片;

第3工序,从所述粘接剂层除去所述切晶膜,借由所述粘接剂层对所述带粘接剂层的透明膜状芯片和构成电子部件的其他构件进行热压接;和

第4工序,将所述粘接剂层热固化。

8.如权利要求7所述的电子部件的制造方法,其中,所述电子部件为图像传感器。

9.如权利要求8所述的电子部件的制造方法,其中,所述电子部件具有组装有所述透明膜状芯片作为光电二极管的保护膜的结构。

带切晶膜的膜状粘接剂、使用其的电子部件及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及带切晶膜的膜状粘接剂、使用该带切晶膜的膜状粘接剂的电子部件及其制造方法。

背景技术

[0002] 在数码照相机、数码摄像机等摄影设备中组装有CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor:互补金属氧化膜半导体)图像传感器、CCD(Charge Coupled Device,电荷耦合器件)图像传感器等图像传感器(摄像元件)。图像传感器利用光电二极管对入射的光进行光电转换而转换为电信号,经过信号处理而形成数字图像。在光电二极管的表面根据需要配置滤色器、微透镜等,进而在其表面通常配置玻璃板等透明保护膜。这样的透明保护膜借由膜状粘接剂等被固定化。对于用于图像传感器的透明保护膜的粘接、固定化的粘接剂,要求至少在固化反应后使光充分透过的透明性。

[0003] 膜状粘接剂本身已知有各种组成的物质,不限于图像传感器,被广泛用于电子设备、其构件的制造等。例如,在半导体芯片的制造工序中,使用膜状粘接剂作为粘晶膜。

[0004] 提出了下述方案:将至少在固化反应后显示出足够高的透明性的膜状粘接剂作为与切晶膜的层积结构体(带切晶膜的膜状粘接剂)用于电子部件的制造。例如,专利文献1中记载了一种电子部件的制造方法,其包括:第1工序,得到依次层积有透明膜状构件、在固化反应后显示出足够高的透明性的膜状粘接剂、和切晶膜的层积体;第2工序,将上述透明膜状构件和上述膜状粘接剂一体地进行切割,由此在切晶膜上得到带粘接剂层的透明膜状芯片;第3工序,从上述粘接剂层除去上述切晶膜,借由上述粘接剂层对上述带粘接剂层的透明膜状芯片和构成电子部件的其他构件进行热压接;和第4工序,将上述粘接剂层热固化。作为上述透明膜状构件,可以举出玻璃基板、透明树脂等,将该透明膜状构件如上所述切割为所期望的形状而得到的带粘接剂层的透明膜状芯片例如作为光电二极管的保护膜可以借由上述粘接剂层的固化物组装到电子部件中。

[0005] 另外,上述带切晶膜的膜状粘接剂在半导体芯片的制造工序中也可以用作切晶粘晶膜,以向半导体晶片的切割和通过切割而单片化的半导体芯片赋予粘接剂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2023/026584号

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 在上述切割工序中,可产生不少通过切割而单片化的芯片在切割中从膜状粘接剂剥离的现象(芯片飞出)。本发明人反复进行了研究,结果发现,在为了提高膜状粘接剂的透明性而减少填料等微粒添加剂的混配量的情况下,更容易发生切割工序中的芯片飞出。

[0011] 本发明的课题在于提供一种带切晶膜的膜状粘接剂,其中,膜状粘接剂至少在固

化反应后显示出足够高的透明性,在切割工序中能够有效地抑制芯片飞出。另外,本发明的课题在于提供使用了该带切晶膜的膜状粘接剂的电子部件的制造方法。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明的上述课题通过下述手段得以解决。

[0014] [1]

[0015] 一种带切晶膜的膜状粘接剂,其具有:拥有基材和粘合剂层的切晶膜;和配置于该粘合剂层上的膜状粘接剂,

[0016] 上述膜状粘接剂在60℃下的储能模量E1(MPa)和上述切晶膜在60℃下的储能模量E2(MPa)满足E1×E2≥7.0,

[0017] 上述膜状粘接剂的固化物的透光率为60%以上。

[0018] [2]

[0019] 如[1]所述的带切晶膜的膜状粘接剂,其中,上述膜状粘接剂含有环氧树脂和苯氧基树脂。

[0020] [3]

[0021] 如[1]或[2]所述的带切晶膜的膜状粘接剂,其中,上述膜状粘接剂含有填充材料,该填充材料的含量为上述膜状粘接剂的全部固体成分的10质量%以下。

[0022] [4]

[0023] 如[3]所述的带切晶膜的膜状粘接剂,其中,上述填充材料的粒径(d50)为500nm以下。

[0024] [5]

[0025] 如[1]~[4]中任一项所述的带切晶膜的膜状粘接剂,其中,上述膜状粘接剂含有固化剂,该固化剂为热阳离子聚合引发剂。

[0026] [6]

[0027] 如[1]~[5]中任一项所述的带切晶膜的膜状粘接剂,其中,E1为0.1MPa~1.0MPa,E2为10MPa~70MPa。

[0028] [7]

[0029] 一种电子部件的制造方法,该电子部件的制造方法包括:

[0030] 第1工序,得到依次层积有透明膜状构件和[1]~[6]中任一项所述的带切晶膜的膜状粘接剂的层积体;

[0031] 第2工序,将上述透明膜状构件和上述膜状粘接剂一体地进行切割,由此在上述切晶膜上得到带粘接剂层的透明膜状芯片;

[0032] 第3工序,从上述粘接剂层除去上述切晶膜,借由上述粘接剂层对上述带粘接剂层的透明膜状芯片和构成电子部件的其他构件进行热压接;和

[0033] 第4工序,将上述粘接剂层热固化。

[0034] [8]

[0035] 如[7]所述的电子部件的制造方法,其中,上述电子部件为图像传感器。

[0036] [9]

[0037] 如[8]所述的电子部件的制造方法,其中,上述电子部件具有组装有上述透明膜状芯片作为光电二极管的保护膜的结构。

[0038] 本发明中,使用“~”表示的数值范围是指包括在“~”前后记载的数值作为下限值和上限值的范围。

[0039] 本发明中,在记为“~化合物”的情况下,是指“具有~骨架的化合物”。例如“双氰胺化合物”是指,除了双氰胺本身以外,还包含双氰胺所具有的氢原子的至少一部分被取代的方式。

[0040] 发明的效果

[0041] 本发明的带切晶膜的膜状粘接剂中,膜状粘接剂至少在固化反应后显示出足够高的透明性,并且在应用于切割工序的情况下能够有效地抑制芯片飞出。另外,根据本发明的电子部件的制造方法,能够有效地抑制切割工序中得到的透明膜状芯片的芯片飞出,其结果,能够以高生产率得到借由膜状粘接剂的透明的固化物组装有透明膜状芯片的电子部件。

附图说明

[0042] 图1是示意性地示出实施例中制备的带剥离膜的膜状粘接剂的结构的截面图。

具体实施方式

[0043] [带切晶膜的膜状粘接剂]

[0044] 本发明的带切晶膜的膜状粘接剂具有:拥有基材和粘合剂层的切晶膜;和配置于该粘合剂层上的膜状粘接剂。此外,膜状粘接剂在60℃下的储能模量E1(MPa)和切晶膜在60℃下的储能模量E2(MPa)满足E1×E2≥7.0,膜状粘接剂的固化后的透光率为60%以上。

[0045] 通过使储能模量E1和E2满足上述关系,即使在本发明的带切晶膜的膜状粘接剂因切割时刀片的摩擦热而被局部加热的状态(会被加热至60℃左右)下,也可以确保本发明的带切晶膜的膜状粘接剂整体的刚性,能够有效地抑制芯片飞出,并且在固化反应后显示出高透明性,因此作为将透明膜状构件组装到电子部件等中时的粘接剂显示出优异的光学特性。可以认为,由于控制了将切晶膜与膜状粘接剂合并的一体的储能模量,即使使用了因减少微粒添加剂的混配量而使储能模量变得较小的膜状粘接剂层,也可以适当地控制作为切晶膜整体的储能模量,能够抑制切割时的振动等。

[0046] 本发明中,从抑制芯片飞出的方面出发,膜状粘接剂在60℃下的储能模量E1(MPa)和切晶膜在60℃下的储能模量E2(MPa)优选E1×E2≥10.0、更优选E1×E2≥11.0、进一步优选E1×E2≥12.0、特别优选E1×E2≥15.0。上限没有特别限定,通常为50.0≥E1×E2,实际为40.0≥E1×E2。因此,优选50.0≥E1×E2≥7.0、更优选50.0≥E1×E2≥10.0、进一步优选50.0≥E1×E2≥11.0、进一步优选50.0≥E1×E2≥12.0、特别优选40.0≥E1×E2≥15.0。

[0047] 上述膜状粘接剂在60℃下的储能模量E1只要满足上述E1与E2的关系就没有特别限制。E1优选为0.1MPa~1.5MPa、更优选为0.1MPa~1.0MPa、进一步优选为0.2MPa~1.0MPa、进一步优选为0.3MPa~0.9MPa、进一步优选为0.3MPa~0.8MPa。

[0048] 上述切晶膜在60℃下的储能模量E2只要满足上述E1与E2的关系就没有特别限制。E2优选为10MPa~80MPa、更优选为10MPa~70MPa、进一步优选为20MPa~70MPa、进一步优选为25MPa~60MPa、进一步优选为30MPa~50MPa。

[0049] 上述膜状粘接剂在60℃下的储能模量E1可以通过构成膜状粘接剂的成分(树脂、

固化剂、填充材料等)的种类和含量来控制。

[0050] 上述切晶膜在60℃下的储能模量E2可以通过构成切晶膜的成分(构成粘合剂层和基材的树脂)的种类和含量、粘合剂层和基材的厚度等来控制。通常,与粘合剂层相比,基材具有更大的厚度,因此E2具有被基材的特性大幅影响的倾向。从该方面出发,切晶膜所具有的基材在60℃下的储能模量E3优选为10MPa～80MPa、更优选为10MPa～70MPa、进一步优选为20MPa～70MPa、进一步优选为30MPa～60MPa、进一步优选为30MPa～50MPa。

[0051] 上述膜状粘接剂在60℃下的储能模量E1和切晶膜在60℃下的储能模量E2分别可以通过实施例中记载的方法来确定。另外,基材在60℃下的储能模量E3也可以依据切晶膜在60℃下的储能模量E2的确定方法来确定。

[0052] 构成本发明的带切晶膜的膜状粘接剂的膜状粘接剂其固化后的透光率为60％以上。通过使固化后的透射率为60％以上,在固化后能够确保透明性,能够发挥适于透明膜状构件等的粘接的光学特性。此处,本发明中,“透光率为60％以上”是指波长400nm下的透光率为60％以上。波长400nm下的透光率代表全部可见光区域的波长下的透光率。

[0053] “膜状粘接剂的固化物”是指将膜状粘接剂在150℃处理1小时而使其固化的固化物。需要说明的是,本发明或说明书中,在膜状粘接剂的特性的说明中简称为“膜状粘接剂”的情况下,是指热固化前的膜状粘接剂。具体而言,是指在制备膜状粘接剂后未暴露于环氧树脂发生热固化的温度以上的温度的膜状粘接剂。优选为在制备膜状粘接剂后未暴露于25℃以上的温度条件下的膜状粘接剂。需要说明的是,上述说明是为了明确膜状粘接剂的特性,本发明的带切晶膜的膜状粘接剂不限定于膜状粘接剂未暴露于25℃以上的温度条件下。

[0054] 上述膜状粘接剂的固化物的透光率更优选为70％以上、进一步优选为80％以上、进一步优选为85％以上。上述膜状粘接剂的固化物的透光率优选为70％～95％、更优选为80％～92％、进一步优选为85％～90％。

[0055] 上述膜状粘接剂的固化物的透光率通过实施例中记载的方法来确定。

[0056] 上述膜状粘接剂的固化物的透光率可以通过膜状粘接剂的成分(树脂、固化剂、填充材料等)的种类和含量来控制。填充材料不仅含量、其粒径也会影响透光率。

[0057] 固化前的膜状粘接剂的透明性没有限定,可以是透明的,也可以是不透明的。因此,固化前的膜状粘接剂在波长400nm下的透光率可以为60％以上,也可以小于60％。

[0058] 以下,对本发明的带切晶膜的膜状粘接剂进行更具体的说明。

[0059] <切晶膜>

[0060] 构成本发明的带切晶膜的膜状粘接剂的切晶膜具有基材和粘合剂层。

[0061] 基材和粘合剂层只要在层积而制成切晶膜后与膜状粘接剂组合时满足上述E1和E2,则对材料、组成没有特别限制。

[0062] -基材-

[0063] 基材可以由各种树脂材料构成。其中,优选由选自聚烯烃树脂和聚氯乙烯树脂中的树脂材料构成。这些树脂材料还优选具有交联结构。有助于交联结构的形成的键可以为共价键,也可以为基于离子性相互作用的键,还可以为氢键。

[0064] 作为上述聚烯烃树脂,可以举出聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚-1-丁烯、聚-4-甲基-1-戊烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物(乙烯-丙

烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等)、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、离聚物树脂等α-烯烃的均聚物或共聚物的树脂或它们的混合物等。

[0065] 特别优选利用由金属离子产生的凝聚力将高分子制成凝聚体的合成树脂即离聚物树脂,例如可示例出将乙烯-(甲基)丙烯酸二元共聚物或乙烯-(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸烷基酯三元共聚物用金属离子交联而成的离聚物树脂。这些树脂在均匀扩张性方面适于扩展工序。上述离聚物树脂中包含的金属离子没有特别限定,可以举出锌离子、钠离子等。锌离子从溶出性低且低污染性的方面出发是优选的。

[0066] 通常,离聚物树脂与没有金属离子的树脂相比,对拉伸的复原力大,在扩展工序后的被拉伸的状态下施加热时的收缩应力大。因此,离聚物树脂在能够实施热收缩工序的方面是优选的,所述热收缩工序通过加热收缩除去扩展工序后在带产生的松弛,使带张紧而稳定地保持各个晶片芯片间的间隔。

[0067] 另外,除了上述离聚物树脂以外,还优选使选自比重0.910以上且小于0.930的低密度聚乙烯、比重小于0.910的超低密度聚乙烯和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物中的树脂交联而成的热塑性交联树脂。

[0068] 作为交联的方法,可以举出对上述树脂照射电子束等能量射线的方法。这样的热塑性交联树脂由于交联部位和非交联部位共存于树脂中,因此具有一定的均匀扩张性。另外,这样的热塑性交联树脂在分子链的构成中几乎不含氯原子,因此即使对使用后不需要的带进行焚烧处理,也不会产生二噁英或其类似物之类的氯化芳香族烃,环境负担也小。通过适当调整对上述聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物照射的能量射线的量,能够得到具有充分的均匀扩张性的树脂。

[0069] 基材可以为单层,也可以为多层。

[0070] 基材优选为乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物的离聚物树脂。

[0071] 作为基材的厚度,没有特别限制,厚度优选为50μm～200μm、更优选为60μm～160μm、进一步优选为70μm～150μm。

[0072] -粘合剂层-

[0073] 构成本发明的粘合带的粘合剂层只要具有在切割工序中不发生后述透明膜状构件(被粘接体)与膜状粘接剂的层积体的剥离的程度的保持性以及在拾取时能够与带粘接剂的透明膜状芯片剥离的特性,就没有特别限定。

[0074] 构成粘合剂层的粘合剂只要显示上述特性就没有特别限定,可以适当使用切晶膜用途中使用的通常的粘合剂,例如丙烯酸系粘合剂、橡胶系粘合剂等。其中,优选能量射线固化性的粘合剂。若为能量射线固化性粘合剂,则通过在拾取工序前使其固化,拾取变得容易。此处,能量射线是指紫外线那样的光线或电子束等电离性放射线。

[0075] 作为构成粘合剂层的粘合剂,可以没有特别限制地使用作为切割用粘合带的粘合剂使用的通常的粘合剂。作为粘合剂的成分、特性、制造方法,例如可以参照日本专利第6928852号公报的段落[0039]～[0076]、日本专利第6989561号公报的段落[0033]～[0052]的记载、日本特开2023-13022号公报的段落[0031]～[0057]的记载等。

[0076] 构成粘合剂层的粘合剂优选含有(甲基)丙烯酸类树脂作为基础聚合物的丙烯酸系粘合剂等,更优选包含(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸中的至少任一者作为构成成分的丙烯酸系粘合剂。(甲基)丙烯酸烷基酯优选进一步在侧链导入有辐射固化性基团,进

一步优选加成有具有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯。粘合剂可以进一步含有辐射固化性的低聚物,例如可以含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物等。

[0077] 粘合剂层可以含有固化剂。作为固化剂,可以举出多异氰酸酯化合物等。

[0078] 另外,粘合剂层可以含有光聚合引发剂。

[0079] 作为粘合剂层的厚度,没有特别限制,厚度优选为2μm～35μm、更优选为5μm～30μm、进一步优选为5μm～20μm。

[0080] <膜状粘接剂>

[0081] 对构成本发明的带切晶膜的膜状粘接剂的膜状粘接剂进行说明。

[0082] 膜状粘接剂只要在与切晶膜组合时满足上述E1和E2,并且该膜状粘接剂的固化物的透光率为60%以上,则可以使用通常的膜状粘接剂。

[0083] 膜状粘接剂优选含有环氧树脂和高分子成分,更优选含有环氧树脂和氨基甲酸酯树脂、或环氧树脂和苯氧基树脂,进一步优选含有环氧树脂和苯氧基树脂。

[0084] 膜状粘接剂能够含有填充材料。但是,从提高透光性的方面出发,膜状粘接剂包含填充材料时的填充材料的含量优选为膜状粘接剂的全部固体成分的30质量%以下,更优选为20质量%以下、进一步优选为10质量%以下、进一步优选为5质量%以下。

[0085] 膜状粘接剂通常含有固化剂。

[0086] 本发明的优选方式中,膜状粘接剂优选包含环氧树脂、高分子成分、固化剂。该情况下,如上所述,可以含有填充材料。对各成分进行说明。

[0087] -环氧树脂-

[0088] 上述环氧树脂为具有环氧基的热固化型的树脂,环氧当量为1000g/eq以下。环氧树脂可以为液体、固体或半固体中的任一种。本发明中,液体是指软化点小于25℃,固体是指软化点为60℃以上,半固体是指软化点处于上述液体的软化点与固体的软化点之间(25℃以上且小于60℃)。作为本发明中使用的环氧树脂,从获得能够在适宜的温度范围(例如60℃～120℃)达到低熔融粘度的膜状粘接剂的方面出发,优选软化点为100℃以下。需要说明的是,本发明中,软化点是通过软化点试验(环球式)法(测定条件:依照JIS-K7234 1986年)测得的值。

[0089] 本发明中使用的环氧树脂中,从提高热固化体的交联密度的方面出发,环氧当量优选为150g/eq～800g/eq。需要说明的是,本发明中,环氧当量是指包含1克当量的环氧基的树脂的克数(g/eq)。

[0090] 环氧树脂的重均分子量通常优选小于10000、更优选为5000以下。下限值没有特别限制,实际为300以上。

[0091] 重均分子量是由GPC(凝胶渗透色谱)分析得到的值。

[0092] 作为环氧树脂的骨架,可以举出例如苯酚酚醛清漆型、邻甲酚酚醛清漆型、甲酚酚醛清漆型、双环戊二烯型、联苯型、芴双酚型、三嗪型、萘酚型、萘二酚型、三苯甲烷型、四苯基型、双酚A型、双酚F型、双酚AD型、双酚S型和三羟甲基甲烷型等。其中,从获得树脂的结晶性低、且具有良好外观的膜状粘接剂的方面出发,优选三苯甲烷型、双酚A型、甲酚酚醛清漆型、或邻甲酚酚醛清漆型。它们可以单独使用1种,或者将2种以上组合使用,优选三苯甲烷型和双酚A型的组合。

[0093] 在构成膜状粘接剂的成分(具体而言,溶剂以外的成分、即固体成分)的总含量100

质量份中,环氧树脂的含量优选为25质量份～80质量份、更优选为30质量份～80质量份、进一步优选为30质量份～70质量份、进一步优选为40质量份～70质量份。通过使含量为上述优选的范围内,能够提高保存稳定性和透明性。另外,通过为上述优选的上限值以下,可抑制低聚物成分的生成,在略微的温度变化时能够难以发生膜状态(膜粘性等)的变化。

[0094] 在环氧树脂和高分子成分的总含量100质量份中,环氧树脂的含量优选为30质量份～70质量份、更优选为30质量份～60质量份。

[0095] -高分子成分-

[0096] 作为上述高分子成分,只要是在形成膜状粘接剂时抑制常温(25℃)下的膜粘性(即使少量的温度变化,膜状态也容易变化的性质),并赋予充分的粘接性和成膜性(膜形成性)的成分即可。可以举出例如天然橡胶、丁基橡胶、异戊二烯橡胶、氯丁橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚丁二烯树脂、聚碳酸酯树脂、热塑性聚酰亚胺树脂、6-尼龙或6,6-尼龙等聚酰胺树脂、苯氧基树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚氨酯树脂等。这些高分子成分可以单独使用,或者可以将两种以上组合使用。作为高分子成分,优选苯氧基树脂和聚氨酯树脂中的至少一种。

[0097] 高分子成分的重均分子量为10000以上。上限值没有特别限制,实际为5000000以下。

[0098] 上述高分子成分的重均分子量是由利用GPC[凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography)]的聚苯乙烯换算求出的值。以下,具体的高分子成分的重均分子量的值也相同。

[0099] 另外,上述高分子成分的玻璃化转变温度(Tg)优选小于100℃、更优选小于90℃。下限优选为0℃以上、更优选为10℃以上。因此,高分子成分的玻璃化转变温度(Tg)优选为0℃以上且小于100℃。

[0100] 上述高分子成分的玻璃化转变温度是以升温速度0.1℃/分钟利用差示扫描量热计(DSC)测定的玻璃化转变温度。更详细而言,以升温速度0.1℃/分钟升温至-100℃～100℃,将JIS K7121:2012“塑料的转变温度测定方法”的外推玻璃化转变起始温度作为玻璃化转变温度。以下,具体的高分子成分的玻璃化转变温度的值也相同。

[0101] 需要说明的是,本发明中,环氧树脂和高分子成分中的苯氧基树脂等能够具有环氧基的树脂是指,环氧当量为1000g/eq以下的树脂被分类为环氧树脂,环氧当量超过1000g/eq的树脂被分类为高分子成分。

[0102] (苯氧基树脂)

[0103] 苯氧基树脂由于结构与环氧树脂类似,因此从相容性良好的方面出发,优选作为高分子成分。若含有苯氧基树脂,则能够发挥粘接性也优异的效果。

[0104] 苯氧基树脂可以通过常规方法得到。例如,苯氧基树脂可以通过双酚或联苯酚化合物与环氧氯丙烷之类的环氧卤丙烷的反应、液态环氧树脂与双酚或联苯酚化合物的反应而获得。

[0105] 苯氧基树脂的重均分子量优选为10000以上、更优选为10000～100000。

[0106] 另外,苯氧基树脂中少量残存的环氧基的量以环氧当量计优选为5000g/eq以上。

[0107] 苯氧基树脂的玻璃化转变温度(Tg)优选小于100℃、更优选小于90℃。下限优选为0℃以上、更优选为10℃以上。因此,苯氧基树脂的玻璃化转变温度(Tg)优选为0℃以上且小

于100℃。

[0108] (聚氨酯树脂)

[0109] 聚氨酯树脂是在主链中具有氨基甲酸酯(氨基甲酸酯)键的聚合物。聚氨酯树脂具有来自多元醇的结构单元和来自多异氰酸酯的结构单元,还可以具有来自多羧酸的结构单元。聚氨酯树脂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0110] 聚氨酯树脂的Tg通常为100℃以下、优选为60℃以下、更优选为50℃以下、也优选为45℃以下。

[0111] 聚氨酯树脂的重均分子量没有特别限制,通常使用在5000～500000的范围内的聚氨酯树脂。

[0112] 聚氨酯树脂可以通过常规方法合成,另外,也可以从市场获得。作为能够用作聚氨酯树脂的市售品,可以举出Dynaleo VA-9320M、Dynaleo VA-9310MF、Dynaleo VA-9303MF(均为TOYOCHEM公司制)等。

[0113] 相对于环氧树脂100质量份的高分子成分的含量优选为1质量份～250质量份、更优选为10质量份～180质量份、进一步优选为40质量份～150质量份。通过使含量为这种范围,能够调整固化前的膜状粘接剂的刚性和柔软性。膜状态变得良好(膜粘性降低),也能够抑制膜脆弱性。

[0114] 在环氧树脂和高分子成分的总含量100质量份中,高分子成分的含量优选为30质量份～70质量份、更优选为40质量份～70质量份。

[0115] -固化剂-

[0116] 固化剂是影响本发明中规定的上述透光率的控制的成分。考虑到上述透光率的控制,优选选择上述固化剂。

[0117] 作为固化剂,可以举出例如胺类、酸酐类和多元酚类等。从膜状粘接剂的保存稳定性的方面出发,优选使用潜在性固化剂。作为潜在性固化剂,可以举出例如双氰胺化合物、咪唑化合物、固化催化剂复合系多元酚化合物、酰肼化合物、三氟化硼-胺络合物、胺酰亚胺化合物、多胺盐、以及它们的改性物或微胶囊型的潜在性固化剂,它们可以单独使用1种,或者可以将2种以上组合使用。其中,优选使用双氰胺化合物、咪唑化合物和酰肼化合物中的至少1种。

[0118] 潜在性固化剂可以为热阳离子聚合引发剂,更优选具有锍阳离子作为阳离子成分、具有SbF_6^-或PF_6^-作为阴离子成分的热阳离子聚合引发剂。

[0119] 从显示出充分的固化速度、且确保固化后的透明性的方面出发,相对于环氧树脂100质量份的固化剂的含量优选为0.5质量份～50质量份、更优选为1质量份～40质量份、进一步优选为1质量份～30质量份、进一步优选为1质量份～10质量份、进一步优选为1质量份～5质量份。

[0120] -填充材料-

[0121] 填充材料只要能够实现上述透光率,则可以没有特别限制地使用膜状粘接剂中通常可使用的填充材料。填充材料优选为无机填充材料。

[0122] 作为无机填充材料,可以举出例如二氧化硅、粘土、石膏、碳酸钙、硫酸钡、氧化铝(alumina)、氧化铍、氧化镁、碳化硅、氮化硅、氮化铝、氮化硼等陶瓷类、铝、铜、银、金、镍、铬、铅、锡、锌、钯、焊料等金属、或合金类、碳纳米管、石墨烯等碳类等各种无机粉末。

[0123] 作为填充材料,优选二氧化硅。

[0124] 填充材料的粒径(d50)没有特别限定,从提高透光性的方面出发,优选为500nm以下。粒径优选为1nm～500nm、更优选为10nm～500nm、进一步优选为10nm～499nm、进一步优选为10nm～450nm、进一步优选为10nm～350nm、进一步优选为10nm～200nm、进一步优选为10nm～100nm。粒径(d50)是所谓的中值粒径,是指通过激光衍射散射法测定粒度分布,在累积分布中将颗粒的总体积设为100%时达到50%累积时的粒径。

[0125] -其他成分-

[0126] 除了环氧树脂、固化剂、高分子成分、填充材料以外,膜状粘接剂还可以在无损本发明效果的范围内进一步含有离子捕获剂(离子捕捉剂)、固化催化剂、粘度调节剂、抗氧化剂、阻燃剂和着色剂等。例如,可以包含国际公开第2017/158994号的其他添加物。

[0127] 需要说明的是,从粘接可靠性的方面出发,膜状粘接剂优选不含有染料、颜料等着色剂。另外,也优选为不含有填充材料的形态。

[0128] 膜状粘接剂中包含的环氧树脂和高分子成分的总含量优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上、进一步优选为70质量%以上、也优选为80质量%以上。

[0129] -膜状粘接剂的厚度-

[0130] 膜状粘接剂的厚度没有特别限制,可以根据目的适当设定。膜状粘接剂的厚度例如能够为1μm～30μm,也优选为1μm～25μm、也优选为1μm～20μm、也优选为2μm～20μm、也优选为3μm～20μm、也优选为4μm～20μm。膜状粘接剂的厚度可以通过接触/线性量规方式(台式接触式厚度测量装置)进行测定。

[0131] <带切晶膜的膜状粘接剂的制造>

[0132] 带切晶膜的膜状粘接剂的制造方法只要能够形成将切晶膜和膜状粘接剂层积而成的结构就没有特别限制。

[0133] 例如,在经脱模处理的剥离衬垫上涂布包含粘合剂的涂布液,进行干燥,由此形成粘合剂层,将粘合剂层与基材贴合,由此得到依次层积有基材、粘合剂层、剥离衬垫的层积体。另外,在剥离膜(与剥离衬垫含义相同,但为了方便,此处改变表述)上涂布膜状粘接剂形成用组合物,进行干燥而在剥离膜上形成膜状粘接剂。接着,将剥离衬垫剥离,使粘合剂层露出的切晶膜与膜状粘接剂接触,将切晶膜与膜状粘接剂贴合,由此可以得到依次层积有基材、粘合剂层、膜状粘接剂、剥离膜的带切晶膜的膜状粘接剂。

[0134] 上述切晶膜与粘晶膜的贴合优选在加压条件下进行。

[0135] 在上述切晶膜与膜状粘接剂的贴合中,切晶膜的形状只要能够覆盖环形框的开口部就没有特别限制,优选为圆形。膜状粘接剂的形状也只要能够覆盖晶片的背面就没有特别限制,优选为圆形。切晶膜优选为大于膜状粘接剂且在粘接剂层的周围具有粘合剂层露出的部分的形状。这样,优选将裁剪成所期望的形状的切晶膜和膜状粘接剂贴合。

[0136] 如上所述制作的带切晶膜的膜状粘接剂在使用时将剥离膜剥离后使用。

[0137] 对膜状粘接剂的形成进一步进行说明。

[0138] 膜状粘接剂可以通过使用将构成膜状粘接剂的各成分在环氧树脂实际上不发生热固化的温度下混合而成的组合物(膜状粘接剂形成用组合物(清漆))进行成膜而得到。混合的顺序没有特别限定。例如,可以根据需要将环氧树脂、高分子成分等树脂成分与溶剂一起混合,然后混合固化剂。该情况下,只要在环氧树脂实际上不发生热固化的温度下进行固

化剂存在下的混合即可,不存在固化剂的情况下的树脂成分的混合可以在更高温度下进行。

[0139] 使用上述膜状粘接剂形成用组合物的成膜例如可以通过在经脱模处理的基材(也称为脱模膜或剥离膜)上涂布膜状粘接剂形成用组合物,并根据需要使其干燥而形成。

[0140] 作为脱模膜,只要作为所得到的膜状粘接剂的覆盖膜发挥功能即可,可以适当采用通常的脱模膜。可以举出例如经脱模处理的聚丙烯(PP)、经脱模处理的聚乙烯(PE)和经脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。

[0141] 作为涂布方法,可以适当采用通常的方法,可以举出例如使用辊式刮刀涂布机、凹版涂布机、模涂机和反向涂布机等的方法。

[0142] 关于干燥,只要不使环氧树脂实质上固化而从膜状粘接剂形成用组合物中除去有机溶剂得到膜状粘接剂即可,例如,可以通过在80℃~150℃的温度下保持1分钟~20分钟来进行。

[0143] 膜状粘接剂可以为在至少一个面上贴合上述脱模膜等而成的方式。此时,脱模膜并不构成膜状粘接剂,视为层积于膜状粘接剂。即,在膜状粘接剂的至少一个面上贴合上述脱模膜等而成的方式中,在说明膜状粘接剂的厚度的情况下,该厚度不包括脱模膜等的厚度。即,本发明中,膜状粘接剂的厚度为源自膜状粘接剂形成用组合物的层的厚度。

[0144] 从更可靠地抑制环氧树脂的热固化的方面出发,膜状粘接剂优选在使用前在10℃以下的温度条件下保存。

[0145] 本发明的带切晶膜的膜状粘接剂可以进一步层积有脱模膜等。

[0146] 本发明的带切晶膜的膜状粘接剂通过制成这样的层积膜,能够在该层积膜的膜状粘接剂侧密合例如透明保护膜等透明膜状构件(被粘接体),将其借由切晶膜进行固定化,将上述透明膜状构件连同膜状粘接剂一起切断(切割)成所期望的尺寸。其结果,能够在切晶膜上得到切断成所期望的尺寸的带粘接剂层的透明膜状芯片。接着,可以将带粘接剂层的透明膜状芯片从切晶膜剥离,借由粘接剂层将透明膜状芯片组装入电子部件。通过热压接等进行向该电子部件的组装,接着将粘接剂层热固化,由此能够伴随固化反应、例如固体状的固化剂发生反应等提高粘接剂的透明性。

[0147] 上述热压接的条件在环氧树脂实际上不发生热固化的温度下进行。若举出一例,可以举出70℃、压力0.3MPa左右的条件。

[0148] 上述热固化反应在膜状粘接剂的热固化起始温度以上进行即可。热固化起始温度根据所使用的环氧树脂、高分子成分和环氧固化剂的种类而不同,不能一概而论,例如优选为100℃~180℃,从实现短时间的固化的方面出发,更优选为140℃~180℃。若温度低于热固化起始温度,则存在热固化反应无法充分进行、粘接剂层的强度降低的倾向。另一方面,若固化反应的温度过高,则存在膜状粘接剂中的固化剂和添加剂等在固化反应中挥发而容易发泡的倾向。另外,固化处理的时间例如优选为10分钟~120分钟。

[0149] 关于上述实施方式,根据本发明,提供如下所示的电子部件的制造方法。

[0150] 一种电子部件的制造方法,该电子部件的制造方法包括:

[0151] 第1工序,得到依次层积有透明膜状构件和本发明的带切晶膜的膜状粘接剂的层积体;

[0152] 第2工序,将上述透明膜状构件和上述膜状粘接剂一体地进行切割,由此在上述切

晶膜上得到带粘接剂层的透明膜状芯片;

[0153] 第3工序,从上述粘接剂层除去上述切晶膜,借由上述粘接剂层对上述带粘接剂层的透明膜状芯片和构成电子部件的其他构件进行热压接;和

[0154] 第4工序,将上述粘接剂层热固化。

[0155] 通过上述制造方法得到的电子部件包含透明膜状芯片借由膜状粘接剂的热固化体组装于电子部件中的结构。

[0156] 本发明中,“透明膜状芯片”是指加工成所期望的形状的透明膜。典型的是,为了将玻璃基板、透明树脂等透明膜状构件组装入电子部件而切割成所期望的形状。

[0157] 作为上述电子部件的一例,可以举出图像传感器(摄像元件)。该情况下,组装于上述电子部件中的透明膜状芯片优选为光电二极管的保护膜。

[0158] 需要说明的是,以上对透明膜状构件的一个优选实施方式进行了说明,本发明除了本发明中规定的内容以外,不受这些实施方式的任何限定。例如,作为上述电子部件,也优选可以举出光学透镜、光纤、光波导、光隔离器和半导体激光等光学器件中使用的构件等。

[0159] 实施例

[0160] 基于实施例和比较例更具体地说明本发明,但本发明并不限定于下述实施方式。

[0161] 在下述记载中,室温是指25℃。另外,“MEK”为甲基乙基酮,“PET”为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0162] 作为各实施例和比较例,制备出图1所示的带剥离膜的膜状粘接剂。

[0163] [切晶膜的制作]

[0164] <基材的准备>

[0165] (基材X)

[0166] 将乙烯-甲基丙烯酸共聚物的锌离聚物树脂(商品名:Himilan 1855、Du Pont-Mitsui Polychemicals株式会社制)在200℃熔融,使用挤出机制作厚度90μm的基材X。对基材X的单面实施电晕处理。

[0167] (基材Y)

[0168] 将乙烯-甲基丙烯酸共聚物的锌离聚物树脂(商品名:Himilan AM7326、Du Pont-Mitsui Polychemicals株式会社制)在200℃熔融,使用挤出机制作厚度90μm的基材Y。对基材Y的单面实施电晕处理。

[0169] (基材Z)

[0170] 将乙烯-甲基丙烯酸共聚物(商品名:NUCREL N0200H、Du Pont-Mitsui Polychemicals株式会社制)在200℃熔融,使用挤出机制作厚度90μm的基材Z。对基材Z的单面实施电晕处理。

[0171] <切晶膜A>

[0172] 使丙烯酸丁酯65质量份、丙烯酸2-羟基乙酯25质量份和丙烯酸10质量份进行自由基聚合,进而一边滴加甲基丙烯酸2-异氰酸乙酯一边使其反应,得到重均分子量80万的丙烯酸共聚物。相对于该丙烯酸共聚物100质量份,加入作为固化剂的多异氰酸酯3质量份、作为光聚合引发剂的1-羟基-环己基-苯基-酮1质量份并混合,得到粘合剂层组合物。

[0173] 接着,将粘合剂层组合物以干燥膜厚为10μm的方式涂布在经脱模处理的剥离衬垫

上,在120℃干燥3分钟,得到粘合剂层。将该粘合剂层贴合在基材X的实施了电晕处理的面上,制作带剥离衬垫的具有基材和粘合剂层的切晶膜A。

[0174] <切晶膜B>

[0175] 将所使用的基材变更为基材Y,除此以外与切晶膜A同样地制作切晶膜B。

[0176] <切晶膜C>

[0177] 将所使用的基材变更为基材Z,除此以外与切晶膜A同样地制作切晶膜C。

[0178] [带切晶膜的膜状粘接剂的制作]

[0179] 以下示出膜状粘接剂的制备中使用的成分。

[0180] <使用材料>

[0181] (环氧树脂)

[0182] • 828(双酚A型环氧树脂、三菱化学株式会社制、环氧当量190g/eq、比重1.17)

[0183] • ST-3000(氢化双酚A型环氧树脂、日铁化学材料株式会社制)

[0184] • YDCN-703(甲酚酚醛清漆型环氧树脂、东都化成株式会社制、环氧当量210g/eq、分子量1200、软化点80℃)

[0185] (苯氧基树脂)

[0186] • 1256(苯氧基树脂、三菱化学株式会社制、环氧当量7500g/eq)

[0187] (氨基甲酸酯树脂)

[0188] • Dynaleo VA-9320M(氨基甲酸酯树脂溶液、重均分子量:120000、Tg:39℃、常温弹性模量:594MPa、溶剂:MEK/IPA混合溶剂、TOYOCHEM株式会社制)(表中记为VA-9320M)

[0189] (丙烯酸类树脂)

[0190] • SG-P3(丙烯酸类树脂、Nagase ChemteX株式会社制、重均分子量85万、玻璃化转变温度10℃)

[0191] (固化剂)

[0192] • 2PHZ-PW(咪唑系固化剂、四国化成株式会社制)

[0193] • SI-150(热阳离子聚合引发剂、三新化学株式会社制)

[0194] (酚醛树脂)

[0195] • Milex XLC-LL(酚醛树脂、三井化学株式会社制、羟基当量175g/eq)

[0196] (填充材料)

[0197] • RY-200(纳米二氧化硅填料、日本AEROSIL株式会社制、粒径(d50):12nm、莫氏硬度:7Mohs、热导率:1W/m • K)

[0198] • SO-C2(二氧化硅填料、Admafine株式会社制、比重2.2g/cm^3、莫氏硬度:7Mohs、粒径(d50)500nm、比表面积6.0m^2/g)

[0199] <实施例1>

[0200] (膜状粘接剂的制作)

[0201] 将环氧树脂(商品名:828、三菱化学株式会社制、双酚A型环氧树脂、环氧当量190g/eq、比重1.17)50质量份和苯氧基树脂(商品名:1256、三菱化学株式会社制、双酚A型苯氧基树脂、环氧当量7500g/eq)50质量份在1000ml的可拆式烧瓶中在温度110℃下与MEK一起加热搅拌2小时,得到树脂清漆。接着,将该树脂清漆移至其他的烧瓶容器中,加入固化剂(商品名:2PHZ-PW、咪唑系固化剂、四国化成株式会社制)1质量份,在室温下搅拌混合1小

时后,进行真空脱泡,得到混合清漆。进而,将所得到的混合清漆涂布到厚度38μm的经脱模处理的PET膜(剥离膜)上,在130℃加热干燥10分钟,形成长300mm、宽300mm、厚度20μm的膜状粘接剂层。所得到的带剥离膜的膜状粘接剂在10℃以下保存。在上述干燥后,环氧树脂未固化(以下,在没有特别提及的情况下,在其他实施例和比较例中也相同)。

[0202] (带切晶膜的膜状粘接剂的制作)

[0203] 接着,将上述带剥离衬垫的切晶膜B裁剪成能够以覆盖环状框的开口部的方式贴合的圆形。另外,将上述带剥离膜的膜状粘接剂裁剪成能够覆盖晶片背面的圆形。

[0204] 使用辊压机,在载荷0.4MPa、速度1.0m/min的条件下,将从如上所述裁剪的带剥离衬垫的切晶膜B中剥离剥离衬垫而露出的切晶膜B与如上所述裁剪的带剥离膜的膜状粘接剂贴合,制作依次层积有基材、粘合剂层、膜状粘接剂和剥离膜的带切晶膜的膜状粘接剂。该带切晶膜的膜状粘接剂在具有基材和粘合剂层的切晶膜的粘合剂层上形成有膜状粘接剂。另外,该带切晶膜的膜状粘接剂中,切晶膜大于膜状粘接剂,在膜状粘接剂的周围具有切晶膜露出的部分。

[0205] <实施例2>

[0206] 在实施例1的膜状粘接剂的制作中,使用1质量份的SI-150代替2PHZ-PW作为固化剂,在混合清漆中加入3质量份的RY-200作为填充材料,除此以外与实施例1同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0207] <实施例3>

[0208] 在实施例1的膜状粘接剂的制作中,在混合清漆中加入11质量份的RY-200作为填充材料,除此以外与实施例1同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0209] <实施例4>

[0210] 在实施例2的膜状粘接剂的制作中,在混合清漆中加入5质量份的SO-C2代替RY-200作为填充材料,除此以外与实施例2同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0211] <实施例5>

[0212] 在实施例2的带切晶膜的膜状粘接剂的制作中,使用切晶膜A作为切晶膜,除此以外与实施例2同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0213] <实施例6>

[0214] 在实施例3的带切晶膜的膜状粘接剂的制作中,使用切晶膜A作为切晶膜,除此以外与实施例3同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0215] <实施例7>

[0216] 在实施例4的带切晶膜的膜状粘接剂的制作中,使用切晶膜A作为切晶膜,除此以外与实施例4同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0217] <实施例8>

[0218] 在实施例5的膜状粘接剂的制作中,使用氨基甲酸酯树脂溶液(VA-9320M)150质量份(其中氨基甲酸酯树脂50质量份)代替苯氧基树脂(1256)作为高分子成分,使混合清漆中的固化剂为2PHZ-PW 1质量份,加入RY-200 35质量份作为填充材料,除此以外与实施例5同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0219] <实施例9>

[0220] 在实施例5的膜状粘接剂的制作中,使用50质量份的ST-3000代替828作为环氧树脂,除此以外与实施例5同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0221] <实施例10>

[0222] 在实施例5的膜状粘接剂的制作中,在混合清漆中加入20质量份的RY-200作为填充材料,除此以外与实施例5同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0223] <实施例11>

[0224] 在实施例5的膜状粘接剂的制作中,使树脂清漆中的828的混配量为30质量份,使1256的混配量为70质量份,除此以外与实施例5同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0225] <实施例12>

[0226] 在实施例2的膜状粘接剂的制作中,使树脂清漆中的828的混配量为60质量份,使1256的混配量为40质量份,除此以外与实施例2同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0227] <比较例1>

[0228] 在实施例1的带切晶膜的膜状粘接剂的制作中,使用切晶膜A作为切晶膜,除此以外与实施例1同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0229] <比较例2>

[0230] 在比较例1的膜状粘接剂的制作中,在混合清漆中加入80质量份的SO-C2作为填充材料,除此以外与比较例1同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0231] <比较例3>

[0232] 在实施例1的膜状粘接剂的制作中,使用18质量份的YDCN-703代替828作为环氧树脂,使用100质量份的丙烯酸类树脂(SG-P3)代替苯氧基树脂(1256)作为高分子成分,使用1质量份的2PHZ-PW和15质量份的Milex XLC-LL作为固化剂,除此以外与实施例1同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0233] <比较例4>

[0234] 在比较例3的膜状粘接剂的制作中,使YDCN-703的混配量为50质量份,使SG-P3的混配量为250质量份,不混配2PHZ-PW而使用50质量份的Milex XLC-LL作为固化剂,在混合清漆中加入35质量份的SO-C2作为填充材料,除此以外与比较例3同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0235] <比较例5>

[0236] 在实施例2的带切晶膜的膜状粘接剂的制作中,使用切晶膜C作为切晶膜,除此以外与实施例2同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0237] <比较例6>

[0238] 在实施例3的带切晶膜的膜状粘接剂的制作中,使用切晶膜C作为切晶膜,除此以外与实施例3同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0239] <比较例7>

[0240] 在实施例4的带切晶膜的膜状粘接剂的制作中,使用切晶膜C作为切晶膜,除此以外与实施例4同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0241] <比较例8>

[0242] 在实施例8的带切晶膜的膜状粘接剂的制作中,使用切晶膜C作为切晶膜,除此以外与实施例8同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0243] 〈比较例9〉

[0244] 在实施例9的带切晶膜的膜状粘接剂的制作中,使用切晶膜C作为切晶膜,除此以外与实施例9同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0245] 〈比较例10〉

[0246] 在实施例10的带切晶膜的膜状粘接剂的制作中,使用切晶膜C作为切晶膜,除此以外与实施例10同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0247] 〈比较例11〉

[0248] 在实施例11的带切晶膜的膜状粘接剂的制作中,使用切晶膜C作为切晶膜,除此以外与实施例11同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0249] 〈比较例12〉

[0250] 在实施例12的带切晶膜的膜状粘接剂的制作中,使用切晶膜C作为切晶膜,除此以外与实施例12同样地得到带剥离膜的膜状粘接剂和带切晶膜的膜状粘接剂。

[0251] 对于上述各实施例和比较例中得到的带剥离膜的膜状粘接剂和切晶膜A～C,如下确定膜状粘接剂在60℃下的储能模量和切晶膜在60℃下的储能模量。

[0252] [膜状粘接剂的储能模量的测定]

[0253] 从各实施例和比较例中得到的带剥离膜的膜状粘接剂中剥离剥离膜,使用层压机在70℃下将膜状粘接剂层积至厚度0.5mm。将该层积体切成5mm宽,作为测定样品。使用动态粘弹性测定装置RSAIII(TA Instruments制),测定在夹头间距离20mm、频率10Hz的拉伸条件下,以升温速度5℃/min的条件从25℃升温至80℃时的膜状粘接剂的粘弹性行为,求出60℃下的储能模量E1。

[0254] [切晶膜的储能模量的测定]

[0255] 将切晶膜A～C分别切成5mm宽,作为测定样品。使用动态粘弹性测定装置RSAIII(TA Instruments制),测定在夹头间距离20mm、频率10Hz的拉伸条件下,以升温速度5℃/min的条件从25℃升温至80℃时的切晶膜的粘弹性行为,求出60℃下的储能模量E2。

[0256] 需要说明的是,测定基材单独在60℃下的储能模量,结果与切晶膜的储能模量大致相同。

[0257] 对于上述各实施例和比较例中得到的带切晶膜的膜状粘接剂,如下评价膜状粘接剂的固化后的透光率和芯片飞出。

[0258] [膜状粘接剂的固化物的透光率测定]

[0259] 将带切晶膜的膜状粘接剂在150℃加热固化1小时后,剥离切晶膜,对于膜状粘接剂单独的平行光线透射率,使用分光光度计(日立高新技术公司制、分光光度计U-4100型固体资料测定系统)测定波长范围200nm～1100nm的范围,利用波长400nm的平行光线透射率进行评价。

[0260] [芯片飞出评价]

[0261] 首先,利用手动层压机(商品名:FM-114、Technovision公司制),在温度70℃、压力0.3MPa下,以膜状粘接剂层相接的方式,将各实施例和比较例中得到的带切晶膜的膜状粘接剂粘接至玻璃晶片(材质D263、10cm见方、厚度100μm)的一个面。之后,使用该手动层压机

在室温、压力0.3MPa下使切割框(商品名:DTF2-8-1H001、DISCO公司制)粘接至膜状粘接剂的未粘接上述玻璃晶片的区域。接着,使用设置有双轴划片刀(Z1:NBC-ZH2050(27HEDD)、DISCO公司制、Z2:NBC-ZH127F-SE(BC)、DISCO公司制)的切割装置(商品名:DFD-6340、DISCO公司制),按照形成尺寸2mm×2mm的方式从玻璃晶片侧实施切割。通过该切割,得到2500个芯片。在切割后的样品中,统计芯片飞出(剥离)的芯片的个数,计算出相对于整体芯片数的芯片飞出发生率(芯片飞出的芯片的个数/整体的芯片数×100)。将所得到的芯片飞出发生率代入下述评价基准进行评价。

[0262] -评价基准-

[0263] AA:芯片飞出发生率为0%

[0264] A:芯片飞出发生率小于全部芯片的1%

[0265] B:芯片飞出发生率为全部芯片的1%以上且小于3%

[0266] C:芯片飞出发生率为全部芯片的3%以上

[0267] 将上述结果汇总示于下表。下表中,表示环氧树脂、高分子成分、固化剂、填充材料的各混配量的数值为质量份。空白栏表示不含有该成分。“填充材料含量”一栏中记载了膜状粘接剂的全部固体成分中的填充材料的含量。

[0268]

[表 1-1]

表 1

			实施例											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
膜状粘接剂	环氧树脂	828	50	50	50	50	50	50	50	50		50	30	60
		ST-3000									50			
		YDCN-703												
	高分子成分	1256	50	50	50	50	50	50	50		50	50	70	40
		VA-9320M								50				
		SG-P3												
	固化剂	2PHZ-PW	1		1			1		1				
		SI-150		1		1	1		1		1	1	1	1
		Milex XLC-LL												
	填充材料	RY-200		3	11		3	11		35	3	20	3	3
		S0-C2				5			5					
	填充材料含量[wt%]		0	3	10	5	3	10	5	26	3	17	3	3
切晶膜			B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	B
60°C下的储能模量	膜状粘接剂 E1 (MPa)		0.2	0.4	0.6	0.7	0.4	0.6	0.7	0.3	0.4	1.0	0.5	0.3
	切晶膜 E2 (MPa)		50	50	50	50	30	30	30	30	30	30	30	50
	E1×E2 (MPa)^2		10.0	20.0	30.0	35.0	12.0	18.0	21.0	9.0	12.0	30.0	15.0	15.0
切晶时的芯片飞出评价			A	AA	AA	AA	AA	AA	AA	B	AA	AA	AA	AA
膜状粘接剂的固化物的透射率[%]			90	85	73	70	85	73	70	60	93	65	85	85

[0269]

表 1(续)

			比较例											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
膜状粘接剂	环氧树脂	828	50	50			50	50	50	50		50	30	60
		ST-3000									50			
		YDCN-703			18	50								
	高分子成分	1256	50	50			50	50	50		50	50	70	40
		VA-9320M								50				
		SG-P3			100	250								
	固化剂	2PHZ-PW	1	1	1			1		1				
		SI-150					1		1		1	1	1	1
		Milex XLC-LL			15	50								
	填充材料	RY-200					3	11		35	3	20	3	3
		S0-C2		80		35			5					
	填充材料含量[wt%]		0	44	0	9	3	10	5	26	3	17	3	3
切晶膜			A	A	B	B	C	C	C	C	C	C	C	C
60℃下的储能模量	膜状粘接剂 E1 (MPa)		0.2	1.3	0.2	0.9	0.4	0.6	0.7	0.3	0.4	1.0	0.5	0.3
	切晶膜 E2 (MPa)		30	30	50	50	6	6	6	6	6	6	6	6
	E1×E2 (MPa)^2		6.0	39.0	10.0	45.0	2.4	3.6	4.2	1.8	2.4	6.0	3.0	1.8
切晶时的芯片飞出评价			C	AA	A	AA	C	C	C	C	C	C	C	C
膜状粘接剂的固化物的透射率[%]			90	35	30	20	85	73	70	60	93	65	85	85

[表 1-2]

[0270] 比较例1的带切晶膜的膜状粘接剂不满足储能模量的关系E1×E2≥7.0。该比较例1的带切晶膜的膜状粘接剂在切割时发生芯片飞出。

[0271] 比较例2～4的带切晶膜的膜状粘接剂中,膜状粘接剂的固化物的透光率为35%以下,未显示出充分的透明性。认为原因之一在于,比较例2由于填充材料的量过多,比较例3和4中丙烯酸类树脂与环氧树脂不相容。

[0272] 比较例5～12的带切晶膜的膜状粘接剂不满足储能模量的关系E1×E2≥7.0。这些比较例5～12的带切晶膜的膜状粘接剂在切割时发生芯片飞出。

[0273] 与此相对,满足本发明规定的实施例1～12的带切晶膜的膜状粘接剂满足E1×E2≥7.0,膜状粘接剂的固化物的透光率为60％以上。可知:若使用这些带切晶膜的膜状粘接剂,则在切割工序中能够有效地抑制芯片飞出,另外,在固化反应后显示出足够高的透明性。

[0274] 结合其实施方式对本发明进行了说明,但本申请人认为,只要没有特别指定,则本发明在说明的任何细节均不被限定,应当在不违反所附权利要求书所示的发明精神和范围的情况下进行宽泛的解释。

[0275] 本申请要求基于2023年4月28日在日本进行专利提交的日本特愿2023-074875的优先权,将其参照于此并将其内容作为本说明书记载内容的一部分引入。

[0276] 附图标记说明

[0277] 10 切晶膜

[0278] 11 基材

[0279] 12 粘合剂层

[0280] 20 膜状粘接剂

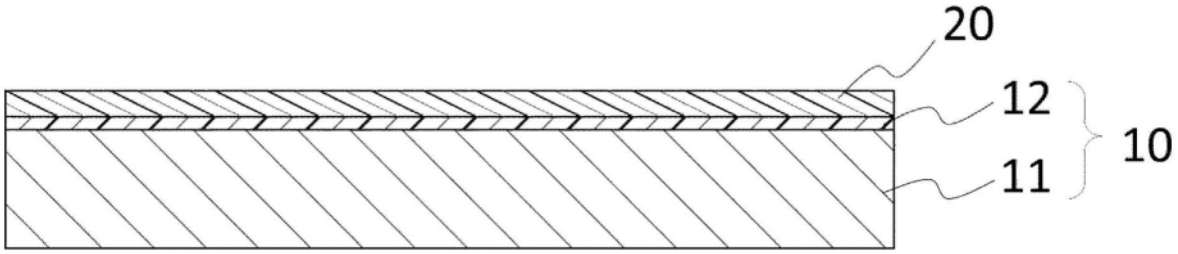


图1