201616559

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201616559 A

(43)公開日： 中華民國 105 (2016) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：103137134 (22)申請日： 中華民國 103 (2014) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl.： *H01L21/301 (2006.01)* *B23K26/18 (2006.01)*

(71)申請人：碁達科技股份有限公司 (中華民國) GTA ELECTRONICS CO., LTD. (TW)
新北市中和區中正路 788 號 9 樓

(72)發明人：蔡永基 TSAI, YUNG-CHI (TW)

(74)代理人：賴安國；王立成

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 13 頁

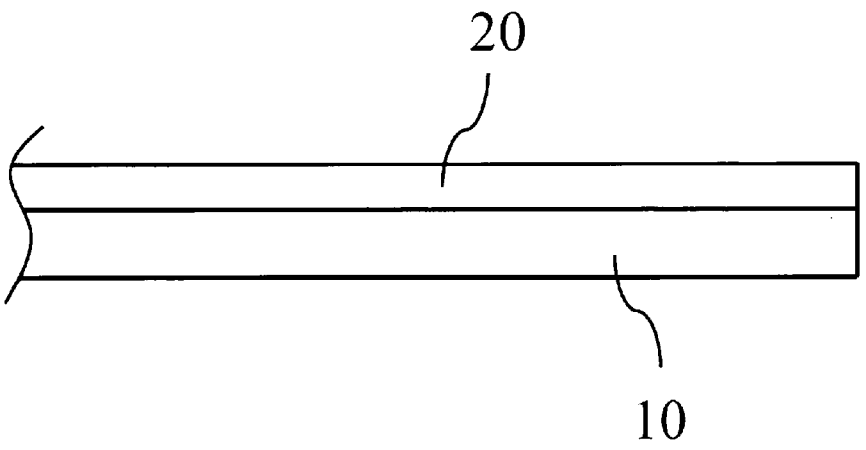
(54)名稱

雷射切割用保護膜組成物及應用

(57)摘要

本發明係提供一種雷射切割用保護膜組成物，其特徵包含：(A)水溶性聚合物以及(B)交聯劑；其中該(A)水溶性聚合物的重量平均分子量(Mw)為 10000~150000，尤其以 12500~125000 最佳。本發明添加交聯劑使水溶性聚合物之官能基間產生交聯反應，可使水溶性聚合物具有較高之熱穩定性。應用於雷射切割製程中，能保護基材較不易沾附細屑，可減少基材污染問題。且因保護膜之熱穩定性提升，於雷射切割時，能增加保護膜之穩定性使其不易衰減並使切割道較平整之功效。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1・・・雷射切割用保護片

10・・・基片

20・・・保護層

【第1圖】

201616559
專利案號：103137134

申請日：103. 10. 28
IPC分類：
H01L 21/301 (2006.01)
B23K 26/18 (2006.01)

201616559

【發明摘要】

【中文發明名稱】　雷射切割用保護膜組成物及應用

【中文】

本發明係提供一種雷射切割用保護膜組成物，其特徵包含：(A)水溶性聚合物以及(B)交聯劑；其中該(A)水溶性聚合物的重量平均分子量(Mw)爲10000~150000，尤其以12500~125000最佳。本發明添加交聯劑使水溶性聚合物之官能基間產生交聯反應，可使水溶性聚合物具有較高之熱穩定性。應用於雷射切割製程中，能保護基材較不易沾附細屑，可減少基材污染問題。且因保護膜之熱穩定性提升，於雷射切割時，能增加保護膜之穩定性使其不易衰減並使切割道較平整之功效。

【指定代表圖】　第1圖

【代表圖之符號簡單說明】

1　雷射切割用保護片

10　基片

20　保護層

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】　雷射切割用保護膜組成物及應用

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種雷射切割用保護膜組成物，尤指一種應用於雷射切割製程所使用之保護膜。

【先前技術】

【0002】半導體晶圓具層合結構，其包含層間絕緣膜及功能性膜堆疊於半導體基板(如，矽)上，而晶圓於切割製程中，於基板上實施與形成各種電路，並且經由表面處理之後，切斷分離(切割)半導體基板後，製造出元件小片(例如半導體元件等)；其中切斷分離製程係藉由沿著其界道(street)之邊界區切割晶圓，使分別設置之電子元件分離，而達到製程目的。但隨著半導體裝置整合度增加且界道寬度變窄，使切割之精準度隨之增加，伴隨而來的熱效應問題(切割道因熱而崩裂、破片等)成爲雷射切割製程中之瓶頸。

【0003】晶圓切割製程從利用刀片切割晶圓，演變爲目前典型的雷射切割製程；係爲先沿著界道施以雷射光，藉此形成與切割刀的切割邊緣寬度相稱的溝槽，再用刀片切割晶圓。然而，雷射光沿著晶圓的界道照射時，所產生之熱能被晶圓吸收，導致熱能累積於晶圓上，衍生出切割製程中無可避免之問題。然而，晶圓之層合結構中最上層位置的絕緣膜；其主要材料爲聚醯亞胺(polyimide)，於晶圓雷射切割製程中容易破裂或損害。且熱能易導致晶圓基材的矽熔解或熱分解，因而產生矽蒸氣等問題，凝結並沉積在晶圓表面上。因此，

針對切割晶圓時，若晶圓之保護膜不具耐熱性，則易導致保護膜破裂，而使晶圓切割所產生的噴濺物滲入破裂膜的空隙，由於這些殘留物爲非水溶性，當沾附於晶圓表面上，無法藉由水沖洗掉而成爲晶圓缺陷。

【0004】近年來，發展出僅利用雷射切割晶圓之製程，因其可作爲精密切割方法而備受矚目，該方法所造成之熱損害較少且可實施高精密加工。然而，即使使用此方法，因雷射光的熱度可能使晶圓之絕緣膜發生不良分層。此外，因熱產生之矽蒸氣煙霧，亦可能累積於分層狀態的絕緣膜與晶圓的上表面間，當清洗晶圓的絕緣膜時，此煙霧沉積物將無法去除，而殘留成爲缺陷，造成晶圓上表面污染的問題。

【0005】已知用於解決此問題之技術，例如 TW 200631086 A 號專利揭示一種雷射切割用保護膜劑，其包含一種溶液，此溶液有水溶性樹脂及至少一種選自水溶性染料、水溶性著色劑及水溶性紫外線吸收劑之水溶性雷射光吸收劑溶解於其中，其主要係將如聚乙烯醇、聚乙二醇或纖維素等水溶性樹脂，塗覆於晶圓表面以形成保護膜，然後再實施雷射光之切割製程。因此，晶圓表面受到保護膜之保護，即使矽蒸氣或基板受到雷射照射影響之熱分解產物等殘留物，僅會散佈或凝結沉積在保護膜的表面上，不會沉積在晶片面上。此外，因爲保護膜爲水溶性，其可藉水洗而輕易移除，亦即，以水清洗保護膜的同時，可清除保護膜上的殘留物。

【0006】此外，TW I399402 號專利揭露一種用於晶圓切割之保護膜組成物，其包括至少一選自聚乙基噁唑啉及聚乙烯吡咯烷酮所組成之群組之樹脂、至少一選自水溶性樹脂及酒精性單體所組成之群組之成分、以及一溶劑，例如水或水與有機溶劑之混合物。因此，用於晶圓切割之保護膜組成物具有高熱穩定性，

可防止因切割製程中雷射照射而產生熱解交聯材料，且對晶圓顯示高黏著力，可防止雷射晶圓切割製程中保護膜的分層。再者，該保護膜組成物可形成具適當硬度之保護膜，因此使晶圓切割時，保護膜並不會有破裂的問題。

【0007】 然而，上述之二種方法均係使用水溶性樹脂，通常具有較差之熱穩定性，於晶圓之雷射切割製程中照射雷射後將產生內熱，水溶性樹脂若使用之分子量不夠高，可能會受熱而熱解，對於基材保護效果則會有限。

【0008】 因此，如何開發出具有高熱穩定性，且可防止切割製程中因雷射照射而產生熱解之保護膜組成物，乃是現階段晶圓製造產業亟欲解決之問題。

【發明內容】

【0009】 鑒於上述現有技術的缺憾，發明人有感其未臻於完善，遂竭其心智悉心研究克服，憑其從事該項產業多年累積的經驗，研發出一種雷射切割用保護膜組成物。

【0010】 爲達上述目的，本發明提供一種雷射切割用保護膜組成物，其包含：(A)水溶性聚合物；以及(B)交聯劑；其中該(A)水溶性聚合物的重量平均分子量(Mw)爲 5000~150000，尤其以 12500~125000 最佳。本發明藉由添加交聯劑使高分子間交聯度提升，應用於雷射切割用保護膜時，具有高熱穩定性，並可使用較低分子量水溶性樹脂塗佈，設備機台較易清潔且塗佈可較均勻，可維持使雷射切割時的保護膜強度不衰減之功效。

【0011】 本發明所述之保護膜組成物塗佈於欲加工之晶圓表面上，所形成之厚度通常約 100 至 5000 nm，尤以 500~1500 nm 最佳，因其添加交聯劑使高分子間交聯度提升，所使用之水溶性聚合物的重量平均分子量最低僅須爲 5000。

此外，雷射切割用保護膜劑使用較高分子量之高分子時，組成物中須相對使用較多量之溶劑，於塗膜製程固化使溶劑蒸發後，容易造成塗膜厚度不均勻之情形。

【0012】 上述之組成物，其中該(A)水溶性聚合物之結構中至少含有親水性基團，該親水性基團係選自由羥基、環氧乙烷基、醯胺基、胺基、磺酸基、亞磺酸基、羧基及羰基所組成之群組。

【0013】 根據本發明的一個實施例，該(A)水溶性聚合物係選自由聚乙二醇類、聚丙二醇類、聚環氧乙烷類、聚環氧丙烷類、聚醚酯類、聚乙烯基醇類、聚丙烯酸鈉類、聚丙烯醯胺類、聚乙烯基咯烷酮類、羧甲基纖維素、聚四亞甲基二醇類及聚醚酯類所組成之群組。

【0014】 上述之組成物，其中該(B)交聯劑係選自由異氰酸酯系交聯劑、三聚氰胺系交聯劑、環氧系交聯劑、丙烯酸酯系交聯劑、醛類或具有異氰酸酯基之(甲基)丙烯酸酯所組成之群組。

【0015】 上述之組成物，其中以 100 重量份之(A)水溶性聚合物爲基準，該(B)交聯劑爲 1 至 10 重量份，較佳爲 1 至 5 重量份，添加過多時水溶性不佳，需使用熱水清潔設備去除保護膜。

【0016】 上述之組成物，進一步包含選自由界面活性劑、消泡劑、流平劑及溶劑所組成之群組之添加物。界面活性劑選用聚氧乙烯脂類、聚氧乙烯醚類、山梨醇類、山梨醣醇酯類、聚醚類、脂肪醇烷氧基類、硬脂酸類、磺酸類、羧酸類、磷酸鹽類等非離子或陰離子界面活性劑單項或多項配合使用。消泡劑則選用甲基醚類、聚醚酯類、丙二醇類、環氧乙烷與環氧丙烷聚合物、低碳醇類、高級醇類等單項或多項配合使用。流平劑則爲 0.1 至 5 重量份，選用聚氧乙烯醚

類、醇醚類、醋酸鹽類、丙烯酸類、丙烯酸酯類、苯甲酮類、羥基類等單項或多項搭配使用。溶劑則選用醚類、低碳醇類、丙二醇類、醇醚類、羥酸類等單項或多項搭配使用。

【0017】本發明之另一目的爲提供一種雷射切割用保護片，其包括：一基片；以及塗覆於該基片上之上述之雷射切割用保護膜組成物所形成之保護層。

【0018】本發明所述之雷射切割用保護膜組成物可以爲液態之塗覆劑，亦或預先塗覆成型於一基片表面，進一步配合黏著劑層以貼附於晶圓表面，或使用較具黏著性之水溶性聚合物，不使用黏著劑層亦可貼附於晶圓表面，作爲雷射切割用保護片而使用。

【0019】本發明所述之雷射切割用保護膜組成物塗覆於欲加工之晶圓表面上，例如，該晶圓表面上已形成有多個格子圖案的界道所分隔之半導體晶片，之後乾燥此塗層，藉此形成保護膜。保護膜的厚度通常約 100 至 5000 nm，尤以 500~1500 nm 最佳，因欲加工的晶圓表面具有許多凹處及凸處，界道係形成於這些凹處中，如果前述厚度過小，則凸處之保護膜的厚度會過小，使得碎物進入保護膜並沉積於晶片面上；另一方面，非必要的厚度並未有任何優點，僅會導致加工之後以水清洗耗時的缺點。

【0020】爲進一步揭露本發明，以使本發明所屬技術領域者具有通常知識者可據以實施，以下謹以數個實施例進一步說明本發明。然應注意者，以下實施例僅係用以對本發明做進一步之說明，並非用以限制本發明之實施範圍，且任何本發明所屬技術領域者具有通常知識者在不違背本發明之精神下所得以達成之修飾及變化，均屬於本發明之範圍。

【圖式簡單說明】

【0021】

第1圖係爲本發明實施例三之雷射切割用保護片

【實施方式】

【0022】 爲充分瞭解本發明之目的、特徵及功效，茲藉由下述具體之實施例，對本發明做一詳細說明，說明如後：

【0023】 下文將提供根據本發明之雷射切割用保護膜之實施說明與下表：

	實施例1 (重量份)	實施例2 (重量份)	比較例1 (重量份)	比較例2 (重量份)	比較例3 (重量份)
PVA 分子量約13K	20	0	20	20	0
PVA 分子量約119K	0	20	0	0	0
PVA 分子量約250K	0	0	0	0	20
戊二醛	1	1	0	15	1
測試結果					
塗佈外觀	平整	平整	平整	平整	不平整 波浪紋
水溶性(1分鐘內)	水溶	水溶	水溶	不水溶	不水溶
矽污沉積	無	無	微量	無	微量

【0024】 **實施例一**

【0025】 製得下列組成之保護膜水溶液：

【0026】 首先取水溶性樹脂以聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)20 g (分子量約 13K)溶解於 100 ml 水中，再添加交聯助劑戊二醛(Glutaraldehyde) 1 g。前述保護膜水溶液以旋轉塗佈的方式塗覆於矽晶圓上，並經乾燥於矽晶圓上形成厚度爲 500~1300 nm 的保護膜，再將塗佈完成之矽晶圓置於雷射加工設備上，進行雷射加工後使用純水洗去保護膜並觀察矽晶圓上雷射加工的周遭情況，無矽污沉積，且加工後的界面寬度與雷射設定參數直徑相仿，顯示並不受保護膜塗層影響。

【0027】 **實施例二**

【0028】 同實例一方式與重量份製備保護膜水溶液，但另改選用分子量約 119K之聚乙烯醇。使用與實例一雷同的方式塗佈與評估保護膜，該保護膜可使用純水洗淨、無矽污沉積且加工後的界面寬度與雷射設定參數直徑相仿。

【0029】 **比較例一**

【0030】 同實例一方式與重量份製備保護膜水溶液，但不添加交聯劑。使用與實例一雷同的方式塗佈與評估保護膜，得使用純水洗去該保護膜，但易觀察矽晶圓雷射加工的周遭有矽污沉積，且切割道有燒灼現象。

【0031】 **比較例二**

【0032】 同實例一方式與重量份製備保護膜水溶液，但交聯劑改爲15 g。使用與實例一雷同的方式塗佈與評估保護膜，使用常溫之純水不易洗去該保護膜；需使用熱水，但雷射加工周遭無明顯切割道燒結物與殘留之現象。

【0033】 **比較例三**

【0034】 同實例一方式與重量份製備保護膜水溶液，但選用分子量約250K之聚乙烯醇，使用與實例一雷同的方式塗佈與評估保護膜，使用常溫之純水不易洗去保護膜；需使用熱水，且因膜厚不均勻造成切割道不平整、燒結物與矽污殘留增量現象。

【0035】 **實施例三**

【0036】 同實例一方式與重量份製備保護膜水溶液，將該保護膜水溶液塗覆於一基片之上，形成雷射切割用保護片。

【0037】 實施例三之雷射切割用保護片係如第 1 圖所示，該雷射切割用保護片 1 包括：一基片 10；以及塗覆於該基片上之雷射切割用保護膜組成物所形成之保護層 20，該保護層 20 之厚度爲 500 至 1500 nm。

【0038】 如上所述，本發明完全符合專利三要件：新穎性、進步性和產業上的可利用性。以新穎性和進步性而言，本發明藉由提供一種雷射切割用保護膜組成物，藉由添加交聯劑使高分子間交聯度提升，應用於雷射切割用保護膜時，具有高熱穩定性，並可使塗佈時較不易污染設備機台，且可維持使雷射切割時的保護膜強度不衰減之功效；就產業上的可利用性而言，利用本發明所衍生的產品，當可充分滿足目前市場的需求。

【0039】 本發明在上文中已以較佳實施例揭露，然熟習本項技術者應理解的是，該實施例僅用於描繪本發明，而不應解讀爲限制本發明之範圍。應注意的是，舉凡與該實施例等效之變化與置換，均應設爲涵蓋於本發明之範疇內。因此，本發明之保護範圍當以下文之申請專利範圍所界定者爲準。

【符號說明】

【0040】

1　雷射切割用保護片

10　基片

20　保護層

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種雷射切割用保護膜組成物，其特徵在於包含：

(A)水溶性聚合物；以及

(B)交聯劑；

其中該(A)水溶性聚合物的重量平均分子量(Mw)係爲10000~150000。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該(A)水溶性聚合物的重量平均分子量(Mw)係爲12500~125000。

【第3項】 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該(A)水溶性聚合物之結構中至少含有一親水性基團，該親水性基團係選自由羥基、環氧乙烷基、醯胺基、胺基、磺酸基、亞磺酸基、羧基及羰基所組成之群組。

【第4項】 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該(B)交聯劑係戊二醛。

【第5項】 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該(B)交聯劑係選自由異氰酸酯系交聯劑、三聚氰胺系交聯劑、環氧系交聯劑、丙烯酸酯系交聯劑或具有異氰酸酯基之(甲基)丙烯酸酯所組成之群組。

【第6項】 如申請專利範圍第1至4項中任一項所述之組成物，其中以100重量份之(A)水溶性聚合物爲基準，該(B)交聯劑爲0.1至10重量份。

【第7項】 如申請專利範圍第1至4項中任一項所述之組成物，其進一步包含選自由界面活性劑、消泡劑、流平劑及溶劑所組成之群組之添加物。

【第8項】 如申請專利範圍第7項所述之組成物，其中該界面活性劑係選自由聚氧乙烯脂類、聚氧乙烯醚類、山梨醇類、山梨醣醇酯類、聚醚類、脂肪醇烷

氧基類、硬脂酸類、磺酸類、羧酸類、磷酸鹽類等非離子或陰離子界面活性劑所組成之群組。

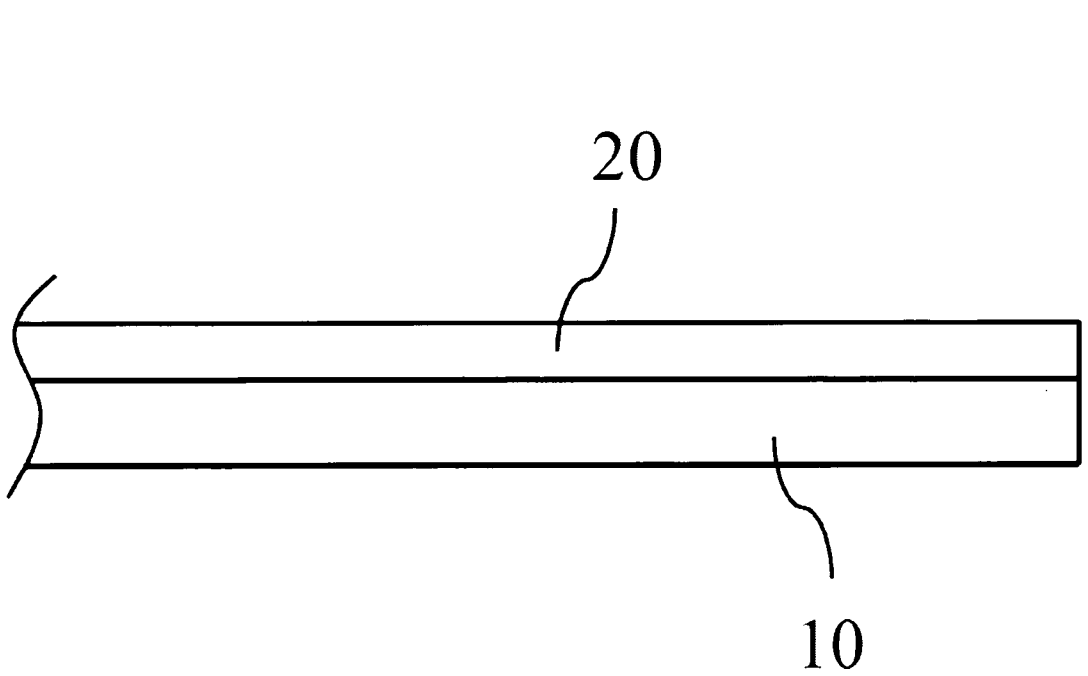
【第9項】 如申請專利範圍第7項所述之組成物，其中該消泡劑係選自由甲基醚類、聚醚酯類、丙二醇類、環氧乙烷與環氧丙烷聚合物、低碳醇類、高級醇類所組成之群組。

【第10項】 如申請專利範圍第7項所述之組成物，其中該流平劑爲0.1至5重量份，係選自由聚氧乙烯醚類、醇醚類、醋酸鹽類、丙烯酸類、丙烯酸酯類、苯甲酮類、羥基類所組成之群組。

【第11項】 如申請專利範圍第7項所述之組成物，其中該溶劑係選自由醚類、低碳醇類、丙二醇類、醇醚類、羥酸類所組成之群組。

【第12項】 一種雷射切割用保護片，其包括：一基片；以及塗覆於該基片上之如申請專利範圍第1至11項中任一項所述之雷射切割用保護膜組成物所形成之保護層，該保護層厚度爲100至5000 nm。

【發明圖式】



【第1圖】