



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105339168 B

(45)授权公告日 2018.05.29

(21)申请号 201480016294.5

(22)申请日 2014.03.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105339168 A

(43)申请公布日 2016.02.17

(30)优先权数据
2013-070295 2013.03.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/058868 2014.03.27

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/157520 JA 2014.10.02

(73)专利权人 琳得科株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 山本大辅 吾妻佑一郎

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 王利波

(51)Int.Cl.
B32B 27/20(2006.01)
B32B 27/00(2006.01)
H01L 21/301(2006.01)
H01L 23/00(2006.01)
H01L 23/29(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开2012-158653 A,2012.08.23,说明书[0009]-[0069]段.

CN 102220092 A,2011.10.19,说明书[0017]-[0021]段和图1.

JP 特开2012-158653 A,2012.08.23,说明书[0009]-[0069]段.

审查员 王倩

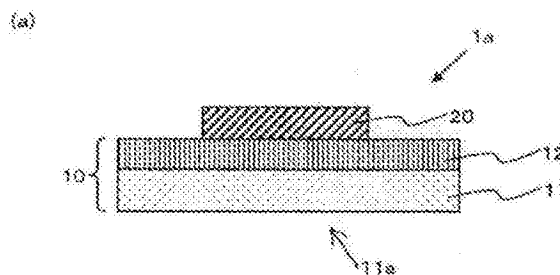
权利要求书2页 说明书25页 附图2页

(54)发明名称

保护膜形成用复合片、带有保护膜的芯片、以及带有保护膜的芯片的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种保护膜形成用复合片(1a),其具备:在基材(11)上具有粘合剂层(12)的粘合片(10)、以及在该粘合剂层(12)的至少一部分上的由保护膜形成用组合物形成的保护膜形成用膜(20),其中,所述保护膜形成用组合物含有包含氮化硼粒子(C1)的无机填料(C),且相对于该保护膜形成用组合物的总量,(C)成分的含量为10~70质量%。所述保护膜形成用复合片(1a)可发挥如下的特别的效果:能够形成散热性及标记性优异的保护膜,并且能够制造可靠性高的带有保护膜的芯片。



1. 一种保护膜形成用复合片,其具备:在基材上具有粘合剂层的粘合片、以及在该粘合剂层的至少一部分上的由保护膜形成用组合物形成的保护膜形成用膜,

所述保护膜形成用组合物含有无机填料(C),所述无机填料(C)包含长径比为8~20的氮化硼粒子(C1)和长径比为1.0~1.3的金属化合物粒子(C2),且相对于该保护膜形成用组合物的总量,(C)成分的含量为10~70质量%,

相对于所述保护膜形成用膜的总体积,所述(C)成分的含量为10~46体积%,

所述金属化合物粒子(C2)的平均粒径为所述保护膜形成用膜的厚度的0.3~0.95倍。

2. 根据权利要求1所述的保护膜形成用复合片,其具有在所述粘合剂层的至少一部分上直接叠层所述保护膜形成用膜的结构。

3. 根据权利要求1或2所述的保护膜形成用复合片,其中,所述基材是包含聚丙烯膜的基材。

4. 根据权利要求1或2所述的保护膜形成用复合片,其中,相对于(C)成分的总量,所述保护膜形成用组合物中(C1)成分的含量为10~80质量%。

5. 根据权利要求1或2所述的保护膜形成用复合片,其中,所述保护膜形成用组合物还含有聚合物成分(A)及固化性成分(B)。

6. 根据权利要求5所述的保护膜形成用复合片,其中,(A)成分是丙烯酸类聚合物,所述丙烯酸类聚合物包含来源于具有碳原子数1~18的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元(a1),且来源于选自含有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯及含有环氧基团的非丙烯酸类单体中的一种以上含有环氧基团的单体的结构单元的含量为0~20质量%。

7. 根据权利要求1或2所述的保护膜形成用复合片,其中,所述保护膜形成用组合物还含有着色剂(D)。

8. 根据权利要求1或2所述的保护膜形成用复合片,其中,所述保护膜形成用膜中含有的(C)成分的含量为10~50体积%。

9. 根据权利要求1或2所述的保护膜形成用复合片,其中,所述粘合剂层是由能量线固化型粘合剂组合物形成的层。

10. 根据权利要求9所述的保护膜形成用复合片,其具有如下结构:具有所述粘合剂层的至少一部分预先通过能量辐射而固化的固化区域,且在该粘合剂层的该固化区域上直接叠层了所述保护膜形成用膜。

11. 根据权利要求1或2所述的保护膜形成用复合片,其中,所述保护膜形成用膜固化而形成的保护膜的导热系数为1.5W/(m·K)以上。

12. 一种带有保护膜的芯片,其在芯片的背面具有保护膜,所述保护膜是权利要求1~11中任一项所述的保护膜形成用复合片的所述保护膜形成用膜固化而形成的。

13. 根据权利要求12所述的带有保护膜的芯片,其中,从所述带有保护膜的芯片的与具有芯片一侧的相反侧测定的保护膜的光泽值为25以上。

14. 一种带有保护膜的芯片的制造方法,该方法包括下述工序(1)~(4),

工序(1):在工件的背面粘贴权利要求1~11中任一项所述的保护膜形成用复合片的保护膜形成用膜,得到带有保护膜形成用膜的工件的工序;

工序(2):将带有保护膜形成用膜的工件或带有保护膜的工件进行切割的工序;

工序(3):使保护膜形成用膜固化的工序;

工序(4):拾取经过工序(1)~(3)而得到的切割后的带有保护膜的工作,从而得到带有保护膜的芯片的工序。

保护膜形成用复合片、带有保护膜的芯片、以及带有保护膜的芯片的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及能够在例如半导体晶片、半导体芯片等工件的背面形成保护膜、能够提高半导体芯片的制造效率的保护膜形成用复合片、具有该复合片的带有保护膜的芯片、以及该带有保护膜的芯片的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,使用被称为所谓倒装(face down)方式的安装法进行了半导体装置的制造。在倒装方式中,使用在电路面上具有凸块等电极的半导体芯片(以下,也简称为“芯片”),将该电极与基板接合。因此,与芯片的电路面相反一侧的面(芯片背面)有时会露出。

[0003] 该露出的芯片背面有时通过由有机膜形成的保护膜进行保护,以带有保护膜的芯片的形式安装到半导体装置中。

[0004] 一般来说,该带有保护膜的芯片可以如下获得:利用旋涂法将液态树脂涂布在晶片背面而形成涂布膜,使该涂布膜干燥及固化而在晶片背面上形成保护膜,然后对带有保护膜的晶片进行切割,从而得到带有保护膜的芯片。

[0005] 然而,由液态树脂形成的保护膜的厚度精度不充分,因此,多数情况下存在所得到的带有保护膜的芯片的成品率降低的问题。

[0006] 作为能够形成厚度精度良好的保护膜的材料,例如在专利文献1中公开了一种保护膜形成用片,其具有保护膜形成层,所述保护膜形成层包含热固性成分和能量线固化性成分中的至少一种、以及粘合剂聚合物成分。

[0007] 但是,伴随着近年来安装有半导体芯片的半导体装置的高密度化及该半导体装置制造工序的高速化,半导体装置的发热成为了问题。由于半导体装置的发热,存在如下问题:半导体装置变形而成为故障、破损的原因,或者导致半导体装置运算速度的降低、误动作而使半导体装置的可靠性降低等。因此,对于安装到高性能的半导体装置中的半导体芯片,要求具有优异的散热特性。

[0008] 另外,应用于半导体芯片中的保护膜还要求与作为电路形成材料的铜箔等、以及抗蚀层、工件等被粘附物具有良好的粘接性。

[0009] 从散热性、以及与工件等被粘附物的粘接性的观点考虑,由专利文献1公开的保护膜形成用片形成的保护膜仍不充分。

[0010] 作为使散热性提高的保护膜的形成材料,本申请人提出了一种芯片用保护膜形成用片,其具有剥离片和形成在该剥离片上的保护膜形成层,其中,该保护膜形成层含有粘合剂聚合物成分、固化性成分、以及作为无机填料的金属化合物,且该保护膜形成层的导热系数为 $0.5\sim 8.0\text{W/m}\cdot\text{K}$ (参照专利文献2)。

[0011] 在该芯片用保护膜形成用片的保护膜形成层中,作为无机填料配合的金属化合物承担了提高保护膜形成层固化而形成的保护膜的导热性的作用。该芯片用保护膜形成用片可以在芯片背面简便地形成均匀性高、导热性良好的保护膜。

- [0012] 现有技术文献
[0013] 专利文献
[0014] 专利文献1:日本特开2002-280329号公报
[0015] 专利文献2:日本特开2012-158653号公报

发明内容

- [0016] 发明要解决的课题
- [0017] 但是,专利文献2公开的芯片用保护膜形成用片的保护膜形成层固化而形成的保护膜的与粘贴有工件等的面相反侧的面的光泽值低,在提高激光标记性方面有改进的余地。
- [0018] 另外,对于专利文献2公开的芯片用保护膜形成用片而言,为了使待形成的保护膜的散热性提高,需要增加该片的保护膜形成层中无机填料的配合量。但是,具有配合了大量无机填料的保护膜形成层固化而形成的保护膜的半导体芯片在安装到半导体装置中的情况下,由于反复放热和冷却引起的温度变化,会产生下述新的问题:在与保护膜的接合部产生浮起或剥离、裂纹,芯片的可靠性下降。
- [0019] 本发明的目的在于提供一种能够形成散热性及标记性优异的保护膜、并且能够制造可靠性高的带有保护膜芯片的保护膜形成用复合片、具有该复合片的带有保护膜的芯片、以及该带有保护膜的芯片的制造方法。
- [0020] 解决问题的方法
- [0021] 本发明人等发现,下述保护膜形成用复合片可解决上述课题,所述保护膜形成用复合片具备:在基材上具有粘合剂层的粘合片、以及在该粘合剂层的至少一部分上的由保护膜形成用组合物形成的保护膜形成用膜,所述保护膜形成用组合物含有特定量的包含氮化硼粒子的无机填料。
- [0022] 即,本发明提供下述[1]~[15]。
- [0023] [1]一种保护膜形成用复合片,其具备:在基材上具有粘合剂层的粘合片、以及在该粘合剂层的至少一部分上的由保护膜形成用组合物形成的保护膜形成用膜,
- [0024] 所述保护膜形成用组合物含有包含氮化硼粒子(C1)的无机填料(C),且相对于该保护膜形成用组合物的总量,(C)成分的含量为10~70质量%。
- [0025] [2]上述[1]所述的保护膜形成用复合片,其具有在所述粘合剂层的至少一部分上直接叠层所述保护膜形成用膜的结构。
- [0026] [3]上述[1]或[2]所述的保护膜形成用复合片,其中,所述基材是包含聚丙烯膜的基材。
- [0027] [4]上述[1]~[3]中任一项所述的保护膜形成用复合片,其中,相对于(C)成分的总量,所述保护膜形成用组合物中(C1)成分的含量为10~80质量%。
- [0028] [5]上述[1]~[4]中任一项所述的保护膜形成用复合片,其中,所述保护膜形成用组合物中的(C)成分包含(C1)成分,同时还包含金属化合物粒子(C2)。
- [0029] [6]上述[1]~[5]中任一项所述的保护膜形成用复合片,其中,所述保护膜形成用组合物还含有聚合物成分(A)及固化性成分(B)。
- [0030] [7]上述[6]所述的保护膜形成用复合片,其中,(A)成分是丙烯酸类聚合物,所述

丙烯酸类聚合物包含来源于具有碳原子数1~18的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元(a1),且来源于选自含有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯及含有环氧基团的非丙烯酸类单体中的一种以上含有环氧基团的单体的结构单元的含量为0~20质量%。

[0031] [8]上述[1]~[7]中任一项所述的保护膜形成用复合片,其中,所述保护膜形成用组合物还含有着色剂(D)。

[0032] [9]上述[1]~[8]中任一项所述的保护膜形成用复合片,其中,所述保护膜形成用膜中含有的(C)成分的含量为10~50体积%。

[0033] [10]上述[1]~[9]中任一项所述的保护膜形成用复合片,其中,所述粘合剂层是由能量线固化型粘合剂组合物形成的层。

[0034] [11]上述[10]所述的保护膜形成用复合片,其具有如下结构:具有所述粘合剂层的至少一部分预先通过能量辐射而固化的固化区域,且在该粘合剂层的该固化区域上直接叠层了所述保护膜形成用膜。

[0035] [12]上述[1]~[11]中任一项所述的保护膜形成用复合片,其中,所述保护膜形成用膜固化而形成的保护膜的导热系数为1.5W/(m·K)以上。

[0036] [13]一种带有保护膜的芯片,其在芯片的背面具有保护膜,所述保护膜是上述[1]~[12]中任一项所述的保护膜形成用复合片的所述保护膜形成用膜固化而形成的。

[0037] [14]上述[13]所述的带有保护膜的芯片,其中,从所述带有保护膜的芯片的与具有芯片一侧的相反侧测定的保护膜的光泽值为25以上。

[0038] [15]一种带有保护膜的芯片的制造方法,该方法包括下述工序(1)~(4),

[0039] 工序(1):在工件的背面粘贴上述[1]~[12]中任一项所述的保护膜形成用复合片的保护膜形成用膜,得到带有保护膜形成用膜的工件的工序;

[0040] 工序(2):将带有保护膜形成用膜的工件或带有保护膜的工件进行切割的工序;

[0041] 工序(3):使保护膜形成用膜固化的工序;

[0042] 工序(4):拾取经过工序(1)~(3)而得到的切割后的带有保护膜的工件,从而得到带有保护膜的芯片的工序。

[0043] 发明的效果

[0044] 本发明的保护膜形成用复合片能够形成散热性及标记性优异的保护膜,并且能够制造可靠性高的带有保护膜的芯片。

附图说明

[0045] 图1是示出本发明的保护膜形成用复合片的第1~第3构成的保护膜形成用复合片的剖面图。

[0046] 图2是示出本发明的保护膜形成用复合片的第4~第6构成的保护膜形成用复合片的剖面图。

[0047] 符号说明

[0048] 1a、1b、1c、2a、2b、2c 保护膜形成用复合片

[0049] 10、10' 粘合片

[0050] 11 基材

[0051] 11a 基材侧

[0052]	12	粘合剂层
[0053]	12a	固化区域
[0054]	13	能量线遮蔽层
[0055]	20	保护膜形成用膜
[0056]	31	夹具粘接层
[0057]	41	夹具粘接用粘合剂层

具体实施方式

[0058] 在以下的本说明书的记载中，“重均分子量(Mw)”是用凝胶渗透色谱(GPC)法测定的换算成聚苯乙烯的值，具体而言，是基于实施例中记载的方法测得的值。

[0059] 另外，例如“(甲基)丙烯酸酯”是用于表示“丙烯酸酯”及“甲基丙烯酸酯”两者的用语，其它类似用语也相同。

[0060] 此外，在本说明书的记载中，“能量线”是指例如紫外线及电子束等，优选紫外线。

[0061] 需要说明的是，在本发明中所说的组合物中的有效成分是指，从该组合物中所含的成分中除去了水及有机溶剂等溶剂的成分。

[0062] [保护膜形成用复合片]

[0063] 本发明的保护膜形成用复合片是具备在基材上具有粘合剂层的粘合片、以及在该粘合剂层的至少一部分上的由保护膜形成用组合物形成的保护膜形成用膜的复合片。

[0064] 图1及图2是示出本发明的保护膜形成用复合片的构成的一例的保护膜形成用复合片的剖面图。

[0065] 如图1及图2所示，从提高所要形成的保护膜的标记性的观点考虑，本发明的保护膜形成用复合片优选具有在粘合剂层12上的至少一部分直接叠层有保护膜形成用膜20的结构。

[0066] 作为本发明的保护膜形成用复合片的第1构成，可以举出如图1(a)所示在基材11上具有粘合剂层12的粘合片10与在粘合剂层12上的一部分上的保护膜形成用膜20直接叠层而成的保护膜形成用复合片1a。

[0067] 另外，作为本发明的保护膜形成用复合片的第2构成，可以举出如图1(b)所示在粘合剂层12的整个面上直接叠层保护膜形成用膜20而成的保护膜形成用复合片1b。需要说明的是，在该保护膜形成用复合片1b中，保护膜形成用膜20与粘合片10形状相同。

[0068] 需要说明的是，本发明的保护膜形成用复合片只要是保护膜形成用膜20的形状被调整为与半导体晶片等工件基本相同的形状或者能够完全包含工件的形状即可。另外，本发明的保护膜形成用复合片还可以是具备比保护膜形成用膜20大的粘合片10的保护膜形成用复合片1a这样的构成的复合片。

[0069] 作为本发明的保护膜形成用复合片的第3构成，可以举出如图1(c)所示的保护膜形成用复合片1c，该保护膜形成用复合片1c具有如下结构：粘合剂层12为由能量线固化性粘合剂形成的层，该粘合剂层12的至少一部分具有预先通过能量线辐射而固化的固化区域12a，在该固化区域12a上直接叠层有保护膜形成用膜20。

[0070] 需要说明的是，优选在该保护膜形成用复合片1c中固化区域12a以外的粘合剂层的区域未进行能量线的辐射而保持了高粘合力。

[0071] 需要说明的是,为了仅对粘合剂层12中待形成固化区域12a的位置进行能量线的辐射,例如可以在基材11与待形成固化区域12a的位置以外的粘合剂层12的边界通过印刷等来设置能量线遮蔽层13,并从基材侧11a进行能量线的辐射。

[0072] 作为本发明的保护膜形成用复合片的第4构成,可以举出如图2(a)所示的保护膜形成用复合片2a,该保护膜形成用复合片2a具有如下结构:在粘合剂层12上的未叠层保护膜形成用膜20的表面上设置了夹具粘接层31。

[0073] 另外,如图2(b)所示,作为本发明的保护膜形成用复合片的第5构成,还可以是保护膜形成用复合片2b,该保护膜形成用复合片2b具有如下结构:保护膜形成用膜20与粘合片10为相同形状,并且在保护膜形成用膜20的表面的外周部设置有夹具粘接层31。

[0074] 通过设置夹具粘接层31,在保护膜形成用膜20的表面的外周部粘接环状框等夹具时,可以使与该夹具的粘接力变得良好。

[0075] 夹具粘接层31可以由具有基材(芯材)的双面粘合片形成,或者由包含粘合剂的层形成。

[0076] 作为用于形成夹具粘接层31的基材(芯材),可以使用与粘合片10的基材11同样的基材。另外,作为用于形成夹具粘接层31的粘合剂,可以使用与构成粘合片10的粘合剂层12的粘合剂同样的粘合剂。

[0077] 夹具粘接层31的厚度优选为1~80 μm ,更优选为5~60 μm ,进一步优选为10~40 μm 。

[0078] 另外,作为保护膜形成用复合片的第6构成,可以举出如图2(c)所示的具有保护膜形成用膜20和粘合片10'的保护膜形成用复合片2c。该保护膜形成用复合片2c所具有的粘合片10'具有如下结构:具备粘合剂层12,该粘合剂层12的形状能够包含保护膜形成用膜20的形状,并且在基材11与粘合剂层12之间设置有不同于粘合剂层12的夹具粘接用粘合剂层41。

[0079] 夹具粘接用粘合剂层41可以使用与形成粘合剂层12的粘合剂同样的粘合剂,也可以使用不同的粘合剂,优选由粘合力高于粘合剂层12的粘合剂形成。

[0080] 通过设置该夹具粘接用粘合剂层41,在将俯视夹具粘接用粘合剂层41时的区域中不存在粘合剂层12的区域与环状框等的夹具粘接时,可以提高相对于该夹具的粘接性,同时可以控制在保护膜形成用膜20与粘合剂层12的界面的粘接性。其结果,在使用该保护膜形成用复合片2c制造芯片时,可以提高带有保护膜的芯片的拾取操作性。

[0081] 夹具粘接用粘合剂层41的厚度优选为1~50 μm ,更优选为3~40 μm ,进一步优选为3~30 μm 。

[0082] 需要说明的是,在本发明的保护膜形成用复合片中,可以在保护膜形成用膜20、未叠层保护膜形成用膜20而在表面露出的粘合剂层12的表面、夹具粘接层31、以及未叠层粘合剂层12而在表面露出的夹具粘接用粘合剂层41的面上进一步设置剥离片。

[0083] 剥离片可以举出在剥离片用基材的至少一面涂布剥离剂并实施剥离处理而得到的剥离片。

[0084] 作为剥离片用基材,可以举出与后面叙述的构成基材的树脂膜同样的基材。

[0085] 作为剥离剂,可以举出例如:醇酸类剥离剂、聚硅氧烷类剥离剂、含氟类剥离剂、不饱和聚酯类剥离剂、聚烯烃类剥离剂、蜡类剥离剂等。这些当中,从耐热性的观点考虑,优选醇酸类剥离剂、聚硅氧烷类剥离剂、含氟类剥离剂。

[0086] 剥离片的厚度没有特别限制,优选为10~500 μm ,更优选为15~300 μm ,进一步优选为20~200 μm 。

[0087] 以下,对构成本发明的保护膜形成用复合片的基材、粘合剂层、保护膜形成用膜的详细情况进行说明。

[0088] [基材]

[0089] 作为本发明中使用的粘合剂的基材,可以举出例如:聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚丁烯膜、聚丁二烯膜、聚甲基戊烯膜、聚氯乙烯膜、氯乙烯共聚物膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚萘二甲酸乙二醇酯膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯膜、聚氨酯膜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物膜、离聚物树脂膜、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物膜、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物膜、聚苯乙烯膜、聚碳酸酯膜、聚酰亚胺膜、氟树脂膜等树脂膜。

[0090] 需要说明的是,这些树脂膜也可以为交联膜。

[0091] 另外,作为基材,可以是由一种树脂膜形成的单层膜,也可以是2种以上树脂膜叠层而成的多层膜。另外,还可以使用经过着色的树脂膜。

[0092] 这些基材中,优选耐热性优异的树脂膜。

[0093] 保护膜形成用膜为热固性膜,在从粘合片上剥离之前使保护膜形成用膜热固化的情况下,通过使用耐热性优异的树脂膜作为基材,可抑制基材因热而导致的损伤,从而可以抑制在半导体装置的制造过程中产生不良情况。

[0094] 此外,作为本发明中使用的基材,从具有优异的耐热性、以及因具有适度的柔软性而具备膨胀适应性的观点考虑,更优选包含聚丙烯膜的基材。

[0095] 需要说明的是,作为包含聚丙烯膜的基材的构成,可以是仅由聚丙烯膜构成的单层结构,也可以是聚丙烯膜与其它树脂膜形成的多层结构。

[0096] 基材的厚度优选为10~500 μm ,更优选为15~300 μm ,进一步优选为20~200 μm 。

[0097] [粘合剂层]

[0098] 作为构成本发明所使用的粘合剂的粘合剂层的粘合剂,可以使用具有高粘合力的粘合剂,也可以使用具有能够将保护膜形成用膜剥离的程度的粘合力的弱粘着性的粘合剂,还可以使用通过能量线辐射而使粘合剂降低的能量线固化性的粘合剂。

[0099] 作为构成该粘合剂层的具体粘合剂,可以举出例如:丙烯酸类粘合剂、橡胶类粘合剂、聚硅氧烷类粘合剂、聚氨酯类粘合剂、乙烯基醚类粘合剂、能量线固化型粘合剂、具有表面凹凸的粘合剂、含有热膨胀成分的粘合剂等。

[0100] 这些当中,从保持所要形成的粘合剂层与保护膜形成用膜之间的层间密合性、在将保护膜形成用复合片用于切割工序时能够有效抑制粘合片剥离的观点考虑,优选丙烯酸类粘合剂。另外,从在想要去除粘合片时能够容易地将粘合片剥离的观点考虑,优选能量线固化型粘合剂。

[0101] 需要说明的是,在使用能量线固化型粘合剂形成粘合剂层的情况下,优选具有该粘合剂层的至少一部分预先辐射能量线而固化的固化区域。通过形成具有这样的固化区域的粘合剂层,如果在该固化区域上直接叠层保护膜形成用膜,则在该保护膜形成用膜的固化过程(特别是通过热来进行固化的过程)中,可抑制保护膜形成用膜的变形、保持平滑性,从而可以形成光泽值高的保护膜。

[0102] 另外,该粘合剂中还可以含有固化性成分、交联剂、增粘树脂、光聚合引发剂、抗氧化剂、稳定剂、软化剂、充填剂、颜料、染料等其它添加剂。

[0103] 作为固化性成分,可以举出与后面叙述的能够在保护膜形成用组合物中含有的固化性成分(B)同样的固化性成分。

[0104] 作为交联剂,可以举出例如:有机多异氰酸酯类交联剂、有机多亚胺类交联剂等,具体可以举出与后面叙述的能够在保护膜形成用组合物中含有的交联剂(F)同样的交联剂。

[0105] 作为增粘树脂,可以举出例如:松香类树脂、氢化松香类树脂、萜烯类树脂、氢化萜烯类树脂、C5馏分共聚而得到的C5系石油树脂、C5系石油树脂的氢化石油树脂、C9馏分共聚而得到的C9系石油树脂、C9系石油树脂的氢化石油树脂等。

[0106] 粘合剂层的厚度优选为1~100 μm ,更优选为3~50 μm ,进一步优选为5~25 μm 。

[0107] <粘合片的制造方法>

[0108] 作为粘合片的制造方法,没有特别限制,例如可如下制造:在上述粘合剂中根据需要配合上述其它添加剂,用有机溶剂进行稀释,制备了粘合剂溶液,然后用公知的方法在基材上涂布该粘合剂溶液而形成涂膜,使该涂膜干燥而形成粘合剂层。

[0109] 需要说明的是,也可以将该粘合剂溶液涂布在上述的剥离片上,在剥离片上形成粘合剂层,然后在该粘合剂层上叠层基材而制成带有剥离片的粘合片。需要说明的是,在粘合片的使用时,去除该剥离片,并在露出在表面的粘合剂层上叠层保护膜形成用膜。

[0110] 作为上述有机溶剂,可以举出例如:甲苯、乙酸乙酯、甲乙酮等。另外,作为粘合剂溶液的固体成分浓度,优选为10~80质量%,更优选为25~70质量%,进一步优选为45~65质量%。

[0111] 作为粘合剂溶液的涂布方法,可以举出例如:旋涂法、喷涂法、棒涂法、刮刀涂布法、辊涂法、刮板涂布法、模涂法、凹版涂布法等。

[0112] [保护膜形成用膜]

[0113] 本发明中使用的保护膜形成用膜由保护膜形成用组合物形成,所述保护膜形成用组合物含有包含氮化硼粒子(C1)的无机填料(C)。保护膜形成用膜具有固化性,优选具有热固化性。

[0114] 保护膜形成用膜具有热固化性的情况下,存在下述倾向:在热固化后,保护膜形成用膜固化而成的保护膜表面的平滑性丧失,保护膜的标记性差。但是,如果是本发明的保护膜形成用复合片,由于可以形成即使在热固化后光泽值也高的保护膜,因此能够制造标记性优异的带有保护膜的芯片。

[0115] 保护膜形成用膜的厚度优选为3~200 μm ,更优选为10~150 μm ,进一步优选为20~100 μm ,更进一步优选为25~70 μm 。

[0116] 保护膜形成用组合物含有包含氮化硼粒子(C1)的无机填料(C),优选进一步含有选自聚合物成分(A)、固化性成分(B)、着色剂(D)及偶联剂(E)中的一种以上。

[0117] 另外,在不损害本发明效果的范围内,该保护膜形成用组合物还可以含有交联剂(F)及通用添加剂(G)。

[0118] 以下,对本发明中使用的保护膜形成用组合物中所含有的各成分进行说明。

[0119] <(A)成分:聚合物成分>

[0120] 从对由保护膜形成用组合物形成的保护膜形成用膜赋予挠性及成膜性，从而使片形状保持性良好的观点考虑，本发明中使用的保护膜形成用组合物优选含有聚合物成分(A)。

[0121] 相对于保护膜形成用组合物中所含有的有效成分的总量(100质量%)，(A)成分的含量优选为5~50质量%，更优选为8~40质量%，进一步优选为10~30质量%，更进一步优选为12~25质量%。

[0122] 作为聚合物成分(A)，优选丙烯酸类聚合物(A1)，也可以使用(A1)成分以外的聚酯、苯氧基树脂、聚碳酸酯、聚醚、聚氨酯、聚硅氧烷、橡胶类聚合物等非丙烯酸类聚合物(A2)。

[0123] 这些聚合物成分可以单独使用、或者组合2种以上使用。

[0124] <(A1)成分:丙烯酸类聚合物>

[0125] 从对由保护膜形成用组合物形成的保护膜形成用膜赋予挠性及成膜性的观点考虑，丙烯酸类聚合物(A1)的重均分子量(Mw)优选为2万~300万，更优选为10万~150万，进一步优选为15万~120万，更进一步优选为25万~80万。

[0126] 从提高由保护膜形成用膜形成的保护膜的粘接性、以及提高使用保护膜形成用复合片制造的带有保护膜的芯片的可靠性的观点考虑，丙烯酸类聚合物(A1)的玻璃化转变温度(Tg)优选为-10~50℃，更优选为-3~40℃，进一步优选为1~30℃，更进一步优选为3~20℃。

[0127] 需要说明的是，在本发明中，丙烯酸类聚合物(A1)的玻璃化转变温度(Tg)的值是将下述式(1)计算得到的绝对温度(单位:K)的玻璃化转变温度(Tg_K)换算为摄氏温度(单位:℃)而得到的值。

[0128] [数学式1]

$$[0129] \quad \frac{100}{Tg_x} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2} + \frac{W_3}{Tg_3} + \frac{W_4}{Tg_4} + \dots \quad (1)$$

[0130] [上述式(1)中，W₁、W₂、W₃、W₄...表示的是构成丙烯酸类共聚物的单体成分的质量分率(质量%)，Tg₁、Tg₂、Tg₃、Tg₄...表示的是丙烯酸类共聚物(A1)的单体成分的均聚物的绝对温度(K)表示的玻璃化转变温度。]

[0131] 作为丙烯酸类聚合物(A1)，可以举出以(甲基)丙烯酸烷基酯为主成分的聚合物，具体来说，优选包含来源于具有碳原子数1~18的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元(a1)的丙烯酸类聚合物，更优选在含有结构单元(a1)的同时还含有来源于含有官能团的单体的结构单元(a2)的丙烯酸类共聚物。

[0132] 需要说明的是，(A1)成分可以单独使用、或者组合2种以上使用。

[0133] 另外，(A1)成分为共聚物的情况下，该共聚物的形态可以为嵌段共聚物、无规共聚物、交替共聚物、接枝共聚物中的任意形态。

[0134] 另外，从提高使用本发明的保护膜形成用复合片制造的带有保护膜的芯片的可靠性的观点、以及提高由保护膜形成用膜形成的保护膜的粘接力的观点考虑，相对于构成丙烯酸类聚合物(A1)的全部结构单元，来源于选自含有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯及含有环氧基团的非丙烯酸类单体中的一种以上含有环氧基团的单体的结构单元的含量优选为0~20质量%，更优选为1~16质量%，进一步优选为3~12质量%。

[0135] 如果来源于含有环氧基团的单体的结构单元的含量为20质量%以下,则在配合固化性成分(B)时,可以抑制难以形成相分离结构的现象。其结果,在使用保护膜形成用复合片制造带有保护膜的芯片的情况下,可抑制因温度变化而导致的在保护膜与芯片的接合部产生浮起、剥离、裂纹等的弊端,可以使带有保护膜的芯片的可靠性变得良好。另外,还可以使由保护膜形成用膜形成的保护膜的粘接力提高。

[0136] 通过使用包含来源于含有环氧基团的单体的结构单元的丙烯酸类聚合物(A1),可以使从带有保护膜的芯片的与具有芯片一侧的相反侧测定的保护膜的光泽值进一步提高,从而能够制造出标记性优异的带有保护膜的芯片,所述带有保护膜的芯片是使用保护膜形成用复合片制造的。

[0137] 作为含有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯,可以举出例如:(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 β -甲基缩水甘油酯、(3,4-环氧环己基)甲基(甲基)丙烯酸酯、3-环氧环-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯等。

[0138] 另外,作为含有环氧基团的非丙烯酸类单体,可以举出例如:丁烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油基醚等。

[0139] 在这些含有环氧基团的单体中,从进一步提高由保护膜形成用膜形成的保护膜的光泽值的观点考虑,优选含有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯,更优选(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0140] 需要说明的是,含有环氧基团的单体相当于上述的含有官能团的单体,来源于含有环氧基团的单体的结构单元包含在上述结构单元(a2)中。

[0141] (结构单元(a1))

[0142] 从对由保护膜形成用组合物形成的保护膜形成用膜赋予挠性及成膜性的观点考虑,构成结构单元(a1)的(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基的碳原子数优选为1~18,从能够避免因丙烯酸类聚合物侧链的结晶性提高导致的操作性降低的观点考虑,更优选为1~8,此外,从提高使用保护膜形成用复合片制造的带有保护膜的芯片的可靠性的观点考虑,进一步优选为1~3。

[0143] 需要说明的是,(甲基)丙烯酸烷基酯的碳原子数越少,其均聚物的玻璃化转变温度越是提高,通过使(甲基)丙烯酸烷基酯的碳原子数为1~3,可以容易地将丙烯酸类聚合物(A1)的玻璃化转变温度(Tg)调整为上述范围。

[0144] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可以举出例如:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等。

[0145] 需要说明的是,这些(甲基)丙烯酸烷基酯可以单独使用,或者组合2种以上使用。

[0146] 这些当中,优选具有碳原子数1~3的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0147] 作为具有碳原子数1~3的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯,从对由保护膜形成用组合物形成的保护膜形成用膜赋予挠性及成膜性的观点、以及提高使用保护膜形成用复合片制造的带有保护膜的芯片的可靠性的观点考虑,优选(甲基)丙烯酸甲酯,更优选丙烯酸甲酯。

[0148] 另外,从提高使用保护膜形成用复合片制造的带有保护膜的芯片的可靠性的观点考虑,来源于具有碳原子数4以上的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元相对于构成丙

烯酸类聚合物(A1)的全部结构单元的含量优选为0~12质量%,更优选为0~10质量%,进一步优选为0~7质量%,更进一步优选为0~3质量%。

[0149] 相对于构成丙烯酸类聚合物(A1)的全部结构单元,结构单元(a1)的含量优选为50质量%以上,更优选为60~99质量%,进一步优选为65~95质量%,更进一步优选为70~90质量%。

[0150] 另外,从提高使用保护膜形成用复合片制造的带有保护膜的芯片的可靠性的观点考虑,结构单元(a1)中来源于具有碳原子数1~3的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元的含量优选为80~100质量%,更优选为90~100质量%,进一步优选为97~100质量%,更进一步优选为100质量%。

[0151] (结构单元(a2))

[0152] 作为构成结构单元(a2)的含有环氧基团以外的官能团的单体,可以举出例如:含有羧基的单体、含有羟基的单体、含有酰胺基的单体、含有氨基的单体、含有氰基的单体、含有酮基的单体、具有含氮原子的环的单体、含有烷氧基甲硅烷基的单体等。这些当中,优选含有羟基的单体。

[0153] 这些含有官能团的单体可以单独使用,或者组合2种以上使用。

[0154] 作为含有羟基的单体,可以举出例如:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯类;乙烯基醇、烯丙基醇等不饱和醇类等。

[0155] 这些当中,优选(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯,更优选丙烯酸2-羟基乙酯。

[0156] 另外,通过使用含有羧基的单体,在丙烯酸类聚合物(A1)中导入羧基,在保护膜形成用膜含有作为固化性成分(B)的能量线固化性成分的情况下,可以使(B)成分与(A)成分的相容性良好。

[0157] 作为含有羧基的单体,可以举出(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸等。

[0158] 需要说明的是,使用环氧类热固化性成分作为后面叙述的固化性成分(B)的情况下,由于羧基与环氧类热固化性成分中的环氧基团反应,因此优选来源于含有羧基的单体的结构单元的含量少者。

[0159] 使用环氧类热固化性成分作为固化性成分(B)的情况下,相对于构成丙烯酸类聚合物(A1)的全部结构单元,来源于含有羧基的单体的结构单元的含量优选为0~10质量%,更优选为0~5质量%,进一步优选为0~2质量%,更进一步优选为0质量%。

[0160] 相对于构成丙烯酸类聚合物(A1)的全部结构单元,结构单元(a2)的含量优选为0~40质量%,更优选为5~30质量%,进一步优选为8~25质量%,更进一步优选为10~20质量%。

[0161] (结构单元(a3))

[0162] 需要说明的是,在不损害本发明效果的范围内,本发明中使用的丙烯酸类聚合物(A1)还可以含有上述结构单元(a1)及(a2)以外的来源于其它单体的结构单元(a3)。

[0163] 作为其它单体,可以举出例如:乙酸乙烯酯、苯乙烯、乙烯、 α -烯烃等。

[0164] 相对于构成丙烯酸类聚合物(A1)的全部结构单元,结构单元(a3)的含量优选为0~10质量%,更优选为0~5质量%,进一步优选为0~2质量%,更进一步优选为0质量%。

[0165] < (A2) 成分:非丙烯酸类树脂>

[0166] 本发明中使用的保护膜形成用组合物还可以根据需要含有作为上述丙烯酸类聚合物(A1)以外的树脂成分的非丙烯酸类树脂(A2)。

[0167] 作为非丙烯酸类树脂(A2),可以举出例如:聚酯、苯氧基树脂、聚碳酸酯、聚醚、聚氨酯、聚硅氧烷、橡胶类聚合物等。

[0168] 这些树脂可以单独使用,或者组合2种以上使用。

[0169] 非丙烯酸类树脂(A2)的重均分子量优选为2万以上,更优选为2万~10万,进一步优选为2万~8万。

[0170] 非丙烯酸类树脂(A2)虽然可以单独使用,但通过与上述丙烯酸类聚合物(A1)组合使用,使用粘贴在被粘附物上的保护膜形成用复合片而在被粘附物上形成保护膜后,可以容易地将粘合片剥离,同时可以抑制孔隙等的产生。

[0171] 将非丙烯酸类树脂(A2)与上述丙烯酸类聚合物(A1)组合使用的情况下,从上述观点考虑,非丙烯酸类树脂(A2)与丙烯酸类聚合物(A1)的质量比 $[(A2)/(A1)]$ 优选为1/99~60/40,更优选为1/99~30/70。

[0172] 需要说明的是,在构成丙烯酸类聚合物(A1)的结构单元中,包含来源于含有环氧基团的单体的结构单元的情况下的丙烯酸类聚合物(A1)、具有环氧基团的苯氧基树脂具有热固化性,但它们并不是固化性成分(B),它们包含在聚合物成分(A)的概念中。

[0173] < (B) 成分:固化性成分>

[0174] 从使由该组合物形成的保护膜形成用膜固化而形成硬质的保护膜的观点考虑,本发明中使用的保护膜形成用组合物优选同时含有聚合物成分(A)和固化性成分(B)。

[0175] 作为固化性成分(B),优选使用热固化性成分(B1)或能量线固化性成分(B2),也可以将它们组合使用。如上所述,在保护膜形成用膜具有热固化性的情况下,可理想地发挥出本发明的保护膜形成用复合片的作用效果,因此,保护膜形成用组合物优选含有热固化性成分(B1)。

[0176] 热固化性成分(B1)至少含有具有在加热的作用下发生反应的官能团的化合物。

[0177] 另外,能量线固化性成分(B2)含有具有通过能量线辐射而发生反应的官能团的化合物(B21),在受到紫外线或电子束等能量线的辐射时会发生聚合固化。

[0178] 这些固化性成分所具有的官能团彼此发生反应而形成三维网状结构,由此实现固化。

[0179] 从通过与聚合物成分(A)组合使用,抑制用于形成保护膜形成用膜的膜形成用组合物的粘度而使操作性提高等观点考虑,固化性成分(B)的重均分子量(Mw)优选为10,000以下,更优选为100~10,000。

[0180] (热固化性成分(B1))

[0181] 作为热固化性成分(B1),优选环氧类热固化性成分。

[0182] 环氧类热固化性成分优选使用将具有环氧基团的化合物(B11)与热固化剂(B12)组合而成的环氧类热固化性成分。

[0183] 作为具有环氧基团的化合物(B11)(以下,也称为“环氧化合物(B11)”),可以举出例如:多官能类环氧树脂、双酚A缩水甘油醚及其氢化物、邻甲酚酚醛清漆环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、联苯型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、亚苯基骨架型环

氧树脂等分子中具有2官能以上的环氧化合物等。

[0184] 这些环氧化合物(B11)可以单独使用,或者组合2种以上使用。

[0185] 相对于聚合物成分(A)100质量份,环氧化合物(B11)的含量优选为1~500质量份,更优选为3~300质量份,进一步优选为10~150质量份,更进一步优选为20~120质量份。

[0186] (热固化剂(B12))

[0187] 热固化剂(B12)作为环氧化合物(B11)的固化剂发挥作用。

[0188] 作为热固化剂,优选在1分子中具有2个以上能够与环氧基团反应的官能团的化合物。

[0189] 作为该官能团,可以举出酚羟基、醇羟基、氨基、羧基及酸酐等。这些当中,优选酚羟基、氨基或酸酐,更优选酚羟基或氨基,进一步优选氨基。

[0190] 作为具有酚羟基的酚类固化剂,可以举出例如:多官能类酚醛树脂、联苯酚、酚醛清漆型酚醛树脂、二环戊二烯类酚醛树脂、XYLOK型酚醛树脂、芳烷基酚醛树脂等。

[0191] 作为具有氨基的胺类热固化剂,可以举出例如双氰胺(DICY)等。

[0192] 这些热固化剂(B12)可以单独使用,或者组合2种以上使用。

[0193] 相对于环氧化合物(B11)100质量份,热固化剂(B12)的含量优选为0.1~500质量份,更优选为1~200质量份。

[0194] (固化促进剂(B13))

[0195] 为了调整保护膜形成用膜的热固化速度,还可以使用固化促进剂(B13)。固化促进剂(B13)优选作为热固化性成分(B1)与环氧化合物(B11)组合使用。

[0196] 作为固化促进剂(B13),可以举出例如:三亚乙基二胺、苄基二甲胺、三乙醇胺、二甲氨基乙醇、三(二甲氨基甲基)苯酚等叔胺类;2-甲基咪唑、2-苄基咪唑、2-苄基-4-甲基咪唑、2-苄基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苄基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑等咪唑类;三丁基磷、二苄基磷、三苄基磷等有机磷类;四苯基磷四苯基硼酸盐、三苄基磷四苯基硼酸盐等四苯基硼盐等。

[0197] 这些固化促进剂(B13)可以单独使用,或者组合2种以上使用。

[0198] 从提高由保护膜形成用膜形成的保护膜的粘接性、以及提高使用保护膜形成用复合片制造的带有保护膜的芯片的可靠性的观点考虑,相对于环氧化合物(B11)及热固化剂(B12)的总量100质量份,固化促进剂(B13)的含量优选为0.01~10质量份,更优选为0.1~6质量份,进一步优选为0.3~4质量份。

[0199] (能量线固化性成分(B2))

[0200] 作为能量线固化性成分(B2),可以单独使用具有通过能量线辐射而发生反应的官能团的化合物(B21),但优选将化合物(B21)与光聚合引发剂(B22)组合使用。

[0201] 需要说明的是,本发明中所说的能量线是指紫外线或电子束等,优选紫外线。

[0202] (具有通过能量线辐射而发生反应的官能团的化合物(B21))

[0203] 作为具有通过能量线辐射而发生反应的官能团的化合物(B21)(以下,也称为“能量线反应性化合物(B21)”,可以举出例如:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、低聚酯丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯类低聚物、环氧丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、衣康酸低聚物等。

- [0204] 这些能量线反应性化合物(B21)可以单独使用,或者组合2种以上使用。
- [0205] 需要说明的是,能量线反应性化合物(B21)的重均分子量(Mw)优选为100~30,000,更优选为300~10,000。
- [0206] 对于能量线反应性化合物(B21)的含量而言,相对于聚合物成分(A)100质量份,优选含有1~1500质量份,更优选为3~1200质量份。
- [0207] (光聚合引发剂(B22))
- [0208] 通过将上述能量线反应性化合物(B21)与光聚合引发剂(B22)组合使用,可以缩短聚合固化时间,即使光线辐射量少,也可以进行保护膜形成用膜的固化。
- [0209] 作为光聚合引发剂(B22),可以举出例如:二苯甲酮、苯乙酮、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚、苯酰苯甲酸、苯酰苯甲酸甲酯、安息香双甲醚、2,4-二乙基噻唑酮、 α -羟基环己基苯基甲酮、苄基二苯基硫醚、一硫化四甲基秋兰姆、偶氮二异丁腈、二苯甲酰、联苄、二乙酰、1,2-二苯基甲烷、2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮、2,4,6-三甲基苄基二苯基氧化膦及 β -氯蒽醌等。
- [0210] 这些光聚合引发剂(B22)可以单独使用,或者组合2种以上使用。
- [0211] 从充分进行固化反应,并且抑制残留物的生成的观点考虑,相对于能量线反应性化合物(B21)100质量份,光聚合引发剂(B22)的含量优选为0.1~10质量份,更优选为1~5质量份。
- [0212] 相对于本发明的保护膜形成用组合物所含的有效成分的总量(100质量%), (B)成分的含量优选为5~50质量%,更优选为8~40质量%,进一步优选为10~30质量%,更进一步优选为12~25质量%。
- [0213] 需要说明的是,在本发明中所说的上述(B)成分的含量是指,包含上述环氧化合物(B11)、热固化剂(B12)及固化促进剂(B13)的热固化性成分(B1)、以及包含能量线反应性化合物(B21)及光聚合引发剂(B22)的能量线固化性成分(B2)的总含量。
- [0214] <(C)成分:无机填料>
- [0215] 本发明的保护膜形成用组合物含有包含氮化硼粒子(C1)的无机填料(C)。
- [0216] 通过含有无机填料(C),可以使由保护膜形成用膜形成的保护膜的导热系数提高。此外,通过包含氮化硼粒子(C1)作为(C)成分,可以进一步提高该保护膜的导热系数,从而能够有效地扩散安装有带有保护膜的半导体芯片的半导体装置的发热。
- [0217] 需要说明的是,由不含(C1)成分的组合物形成的保护膜与铜箔、抗蚀层等被粘附物的粘接性提高,但存在导热系数下降、散热性差的倾向。
- [0218] 另外,作为无机填料(C),从提高由保护膜形成用膜形成的保护膜的导热系数的观点、以及提高该保护膜的粘接性的观点考虑,优选在含有(C1)成分的同时进一步含有金属化合物粒子(C2)。
- [0219] 通过在保护膜形成用膜中同时含有(C1)成分和金属化合物粒子(C2),保护膜在厚度方向的导热系数进一步提高,并且保护膜的粘接性也提高。
- [0220] 相对于本发明的保护膜形成用组合物所含的有效成分的总量(100质量%), (C)成分的含量为10~70质量%,优选为20~67质量%,更优选为30~64质量%,进一步优选为40~62质量%,更进一步优选为45~60质量%。
- [0221] (C)成分的含量低于10质量%时,由保护膜形成用膜形成的保护膜的导热性降低,

该保护膜的散热性差。另一方面, (C) 成分的含量超过70质量%时, 存在下述倾向: 使用保护膜形成用复合片制造的带有保护膜的芯片的保护膜因温度变化而产生变形, 在该保护膜与芯片的接合部产生浮起、剥离、裂纹, 带有保护膜的芯片的可靠性降低。

[0222] 另外, 从提高由保护膜形成用膜形成的保护膜的导热性及粘接性、以及提高使用保护膜形成用复合片制造的带有保护膜的芯片的可靠性的观点考虑, 相对于该保护膜形成用膜的总体积(100体积%), 本发明的保护膜形成用膜中所含的(C)成分的含量优选为10~50体积%, 更优选为16~46体积%, 进一步优选为22~42体积%, 更进一步优选为26~39体积%。

[0223] 如果(C)成分的含量为10体积%以上, 则存在保护膜的导热系数提高的倾向。另一方面, 如果(C)成分的含量为50体积%以下, 则保护膜的粘接性变得良好, 并且带有保护膜的芯片的可靠性也提高。

[0224] 需要说明的是, 上述保护膜形成用膜中(C)成分的含量(单位: 体积%)的值表示的是(C)成分的计算体积相对于计算体积的合计的比例, 所述计算体积由构成保护膜形成用膜的原料的比重与配合质量(有效成分比)算出。

[0225] (氮化硼粒子(C1))

[0226] 对于本发明的保护膜形成用膜而言, 通过含有氮化硼粒子(C1)作为无机填料(C), 即使其含量较少, 也能够提高该保护膜形成用膜固化而成的保护膜的导热性, 从而使该保护膜的散热性变得良好。另外, 不使(C)成分相对于保护膜形成用组合中所含的有效成分的总量的含量过大, 还可以提高使用保护膜形成用复合片制造的带有保护膜的芯片的可靠性。

[0227] 作为氮化硼粒子(C1)的形状, 优选具有各向异性的粒子, 作为其具体的形状, 优选具有选自板状、针状及鳞片状中的至少一种形状。

[0228] 需要说明的是, 在本发明中, 所谓“各向异性形状”是指粒子的长径比[(长轴数均粒径)/(短轴数均粒径)]为2以上的形状。

[0229] 从提高由保护膜形成用膜形成的保护膜的导热系数的观点考虑, 氮化硼粒子(C1)的长径比[(长轴数均粒径)/(短轴数均粒径)]优选为2以上, 更优选为2~30, 进一步优选为5~25, 更进一步优选为8~20, 特别优选为10~15。

[0230] 需要说明得是, 在本发明中, 用于计算(C)成分(包括(C1)及(C2)成分)的长径比的长轴数均粒径和短轴数均粒径的值是对于在透射电子显微镜照片中随机选出的20个粒子的长轴粒径及短轴粒径进行测定, 并以各自的算数平均值计算出的数均粒径。

[0231] 氮化硼粒子(C1)的平均粒径优选为3~30 μm , 更优选为5~25 μm , 进一步优选为8~20 μm , 更进一步优选为10~16 μm 。

[0232] 需要说明的是, 在本发明, (C)成分(包括(C1)及(C2)成分)的平均粒径的值是对在透射电子显微镜照片中随机选出的20个粒子的长轴粒径进行测定, 并以其算数平均值计算出的数均粒径。

[0233] 从对由保护膜形成用膜形成的保护膜有效地赋予均匀的导热性的观点考虑, 氮化硼粒子(C1)的粒径分布(CV值)优选为5~40%, 更优选为10~30%。

[0234] 需要说明得是, 在本发明中, (C)成分(包括(C1)及(C2)成分)的粒径分布(CV值)的值是如下求得的值: 进行电子显微镜观察, 对200个粒子的长轴粒径进行测定, 求出长轴粒

径的标准偏差,并使用上述平均粒径的值计算出(长轴粒径的标准偏差)/(平均粒径),将计算得到的值作为(C)成分的粒径分布(CV值)。

[0235] 氮化硼粒子(C1)在长轴方向的导热系数优选为60~400W/(m·K),更优选为100~300W/(m·K)。

[0236] 另外,氮化硼粒子(C1)的密度优选为1.5~5.0g/cm³,更优选为2.0~4.0g/cm³,进一步优选为2.2~3.0g/cm³。

[0237] 相对于本发明的保护膜形成用组合物的总量(100质量%), (C1)成分的含量优选为10~40质量%,更优选为12~30质量%,进一步优选为14~26质量%,更进一步优选为16~22质量%。

[0238] 如果(C1)成分相对于保护膜形成用组合物的总量的含量为10质量%以上,则可以使由保护膜形成用膜形成的保护膜的导热系数提高,从而能够制成散热性优异的保护膜。另一方面,如果(C1)成分相对于保护膜形成用组合物的总量的含量为40质量%以下,则能够使由保护膜形成用膜形成的保护膜的粘接性变得良好。

[0239] 另外,相对于(C)成分的总量(100质量%), (C1)成分的含量优选为10~80质量%,更优选为13~65质量%,进一步优选为15~50质量%,更进一步优选为20~39质量%。

[0240] 如果(C1)成分相对于(C)成分的总量的含量为10质量%以上,则可以使由保护膜形成用膜形成的保护膜的导热系数提高,从而能够制成散热性优异的保护膜。另一方面,如果(C1)成分相对于(C)成分的总量的含量为80质量%以下,则能够使由保护膜形成用膜形成的保护膜的粘接性变得良好。

[0241] (金属化合物粒子(C2))

[0242] 作为金属化合物粒子(C2),可以举出例如:氧化铝粒子、氧化锌粒子、氧化镁粒子、钛粒子等。这些当中,从提高由保护膜形成用膜形成的保护膜的导热系数的观点、以及提高该保护膜的粘接性的观点考虑,优选氧化铝粒子、氧化锌粒子、氧化镁粒子等金属氧化物粒子,更优选氧化铝粒子。

[0243] 作为金属化合物粒子(C2)的形状,从提高由保护膜形成用膜形成的保护膜的导热系数的观点、以及提高该保护膜的粘接性的观点考虑,优选球状的金属化合物粒子。

[0244] 在此,从上述观点考虑,金属化合物粒子(C2)的长径比[(长轴数均粒径)/(短轴数均粒径)]优选为1.0~1.3,更优选为1.0~1.2,进一步优选为1.0~1.1,更进一步优选为1.0~1.1。

[0245] 金属化合物粒子(C2)的平均粒径优选为保护膜形成用膜的厚度的0.3~0.95倍,更优选为0.35~0.85倍,进一步优选为0.40~0.75倍,更进一步优选为0.45~0.65倍。

[0246] 如果为0.3倍以上,则可以提高由保护膜形成用膜形成的保护膜的导热系数。另一方面,如果为0.95倍以下,则可以使该保护膜的平滑性变得良好。

[0247] 作为具体的金属化合物粒子(C2)的平均粒径,从上述观点考虑,优选为10~40 μ m,更优选为12~35 μ m,进一步优选为15~30 μ m,更进一步优选为17~25 μ m。

[0248] 从提高由保护膜形成用膜形成的保护膜的导热系数、并且使该保护膜的粘接性提高的观点考虑,金属化合物粒子(C2)的粒径分布(CV值)优选为5~40%,更优选为10~30%。

[0249] (C2)成分和(C1)成分的质量比[(C2)/(C1)]优选为1/2~7/1,更优选为1/1~6/1,

进一步优选为1.2/1~5/1,更进一步优选为1.5/1~4/1,再进一步优选为1.7/1~3/1。

[0250] 如果该质量比为1/2以上,则可以提高由保护膜形成用膜形成的保护膜的导热系数,并且可以使该保护膜的粘接性也得到提高。另一方面,如果该质量比为7/1以下,则可以抑制所得到的保护膜形成用组合物的增稠,从而可形成平滑的保护膜。

[0251] 相对于保护膜形成用组合物中所含的有效成分的总量(100质量%), (C2) 成分的含量优选为20~60质量%,更优选为25~55质量%,进一步优选为30~52质量%,更进一步优选为33~50质量%。

[0252] ((C1)、(C2) 成分以外的无机填料)

[0253] 需要说明的是,保护膜形成用组合物中还可以含有(C1)及(C2)成分以外的其它无机填料作为(C)成分。

[0254] 作为其它无机填料,可以举出例如:二氧化硅粒子、碳化硅粒子、单晶纤维、玻璃纤维等。这些当中,优选二氧化硅粒子。

[0255] 需要说明的是,相对于保护膜形成用组合物中(C)成分的总量(100质量%), (C1)及(C2)成分的总含量优选为70~100质量%,更优选为80~100质量%,进一步优选为90~100质量%,更进一步优选为95~100质量%。

[0256] <(D)成分:着色剂>

[0257] 保护膜形成用组合物优选进一步含有着色剂(D)。

[0258] 通过含有着色剂(D),在将具有由保护膜形成用膜形成的保护膜的半导体芯片安装到机器中时,能够屏蔽周围装置产生的红外线等,可以防止半导体芯片的误动作。

[0259] 作为着色剂(D),可以使用有机或无机的颜料及染料。

[0260] 作为染料,可以使用例如:酸性染料、活性染料、直接染料、分散染料、阳离子染料等任意的染料。

[0261] 另外,作为颜料,没有特别限制,可以从公知的颜料中适当选择使用。

[0262] 这些当中,从对电磁波、红外线的屏蔽性良好、并且进一步提高由激光标记法带来的辨识性的观点考虑,优选黑色颜料。

[0263] 作为黑色颜料,可以举出例如:炭黑、氧化铁、二氧化锰、苯胺黑、活性炭等,从提高半导体芯片的可靠性的观点考虑,优选炭黑。

[0264] 需要说明的是,上述着色剂(D)可以单独使用,或者组合2种以上使用。

[0265] 着色剂(D)的平均粒径优选为1~200nm,更优选为5~100nm,进一步优选为10~50nm。

[0266] 相对于保护膜形成用组合物中所含的有效成分的总量(100质量%), (D)成分的含量优选为0.1~30质量%,更优选为0.5~25质量%,进一步优选为1.0~15质量%,更进一步优选为1.2~5质量%。

[0267] <(E)成分:偶联剂>

[0268] 保护膜形成用组合物优选进一步含有偶联剂(E)。

[0269] 通过含有偶联剂(E),由保护膜形成用膜形成的保护膜中的聚合物成分与作为被粘附物的半导体芯片表面、填充材料表面键合,可以使粘接性、凝聚性提高。另外,不会损害该保护膜的耐热性,且能够使耐水性提高。

[0270] 作为偶联剂(E),优选与(A)成分、(B)成分所具有的官能团反应的化合物,更优选

硅烷偶联剂。

[0271] 作为硅烷偶联剂,可以举出例如: γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -脲丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基甲基二甲氧基硅烷、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、三乙酰氧基乙烯基硅烷、三甲基硅咪唑等。

[0272] 偶联剂(E)可以单独使用,或者组合2种以上使用。

[0273] 作为(E)偶联剂,优选低聚物型的偶联剂。

[0274] 包括低聚物型的偶联剂在内的偶联剂(E)的分子量优选为100~15000,更优选为150~10000,进一步优选为200~5000,更进一步优选为250~3000,再进一步优选为350~2000。

[0275] 相对于本发明的保护膜形成用组合中所含的有效成分的总量(100质量%), (E)成分的含量优选为0.1~20质量%,更优选为0.15~10质量%,进一步优选为0.2~5质量%,更进一步优选为0.25~2质量%。

[0276] <(F)成分:交联剂>

[0277] 在本发明使用的保护膜形成用组合中含有丙烯酸类共聚物作为(A)成分的情况下,可以进一步含有交联剂(F),所述丙烯酸类共聚物包含来源于上述含有官能团的单体的结构单元(a2)。

[0278] 通过含有该交联剂,与上述丙烯酸类共聚物的官能团进行交联反应而形成网状结构,从而可以使所得到的保护膜形成用膜的凝聚力及粘接力提高。

[0279] 作为交联剂(F),可以举出例如:有机多异氰酸酯化合物、有机多亚胺化合物等。

[0280] 作为有机多异氰酸酯化合物,可以举出例如:芳香族多异氰酸酯化合物、脂肪族多异氰酸酯化合物、脂环族多异氰酸酯化合物及这些有机多异氰酸酯化合物的三聚物、以及这些有机多异氰酸酯化合物与多元醇化合物反应而得到的异氰酸酯封端氨基甲酸酯预聚物等。

[0281] 作为有机多异氰酸酯化合物,可以举出例如:2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1,3-苯二亚甲基二异氰酸酯、1,4-苯二亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、3-甲基二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二环己基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、赖氨酸异氰酸酯及它们的多元醇加合物等。

[0282] 作为有机多亚胺化合物,可以举出例如:N,N'-二苯基甲烷-4,4'-双(1-氮丙啶甲酰胺)、三羟甲基丙烷-三- β -氮丙啶基丙酸酯、四羟甲基甲烷-三- β -氮丙啶基丙酸酯及N,N'-甲苯-2,4-双(1-氮丙啶甲酰胺)三亚乙基三聚氰胺等。

[0283] 相对于聚合物成分(A)100质量份,交联剂(F)的含量优选为0.01~20质量份,更优选为0.1~10质量份,进一步优选为0.5~5质量份。

[0284] 需要说明的是,在本发明中,对于构成保护膜形成用膜的成分的含量形式来说,在以聚合物成分(A)的含量为基准来确定的情况下,聚合物成分(A)为经过交联的丙烯酸类

聚合物时,作为其基准的含量是进行交联之前的丙烯酸类聚合物的含量。

[0285] <(G)成分:通用添加剂>

[0286] 在不损害本发明效果的范围内,本发明的保护膜形成用组合物还可以根据需要含有剥离剂、流平剂、增塑剂、防静电剂、抗氧剂、离子捕捉剂、吸气剂、链转移剂等通用添加剂(G)。

[0287] 上述通用添加剂(G)各自的含量可以根据需要在不损害本发明效果的范围内适当调整,但相对于本发明的保护膜形成用组合物中所含的有效成分的总量(100质量%)优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为3质量%以下。

[0288] <保护膜形成用膜的制造方法>

[0289] 作为本发明的保护膜形成用片的制造方法,没有特别限制,可以通过公知的方法来制造。例如可以如下制造:在上述保护膜形成用组合物中加入有机溶剂,形成保护膜形成用组合物的溶液的形态,用公知的涂布方法将该溶液涂布在上述剥离片上形成涂布膜,然后使其干燥而形成保护膜。

[0290] 作为所使用的有机溶剂,可以列举:甲苯、乙酸乙酯、甲乙酮等。

[0291] 配合了有机溶剂的情况下,保护膜形成用组合物溶液的固体成分浓度优选为10~80质量%,更优选为20~70质量%,进一步优选为30~65质量%。

[0292] 作为涂布方法,可以列举例如:旋涂法、喷涂法、棒涂法、刮刀涂布法、辊涂法、辊刀涂布法、刮板涂布法、模涂法、凹版涂布法等。

[0293] [保护膜形成用复合片的物性、用途]

[0294] 另外,本发明的保护膜形成用复合片可以通过将上述粘合片的粘合剂层与保护膜形成用膜贴合来制造。

[0295] 本发明的保护膜形成用复合片的保护膜形成用膜固化而成的保护膜的导热系数优选为 $1.5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上,更优选为 $1.7\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上,进一步优选为 $2.0\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上,更进一步优选为 $2.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上,再进一步优选为 $2.5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上。

[0296] 需要说明的是,保护膜的导热系数是指通过实施例记载的方法测得的值。

[0297] 本发明的保护膜形成用复合片的保护膜形成用膜可以在被粘附物上形成保护膜。保护膜形成用膜被粘贴在倒装方式的芯片用半导体晶片、半导体芯片等工件的背面,并通过适当的方法固化而作为密封树脂的代替品具有对半导体晶片、半导体芯片等工件的背面进行保护的功能。例如,在粘贴在半导体晶片上的情况下,由于保护膜具有对晶片进行增强的功能,因此可以防止晶片的破损等。

[0298] 另外,本发明的保护膜形成用复合片可以在进行刀片切割时作为用于固定半导体晶片等工件的片材使用,而无需另行贴合切片来进行切割,从而可以简化半导体装置的制造工序。

[0299] 另外,本发明的保护膜形成用复合片可以用于所谓的预先切割法(在半导体晶片的电路面一侧形成比想要得到的芯片的厚度深的沟槽,从半导体晶片的背面侧进行薄化处理并至少到达沟槽,由此获得芯片组的方法)中,也可以粘贴在进行了切片化而得到的芯片组上使用。

[0300] [带有保护膜的芯片]

[0301] 本发明的带有保护膜的芯片是在芯片用半导体晶片、半导体芯片等工件的背面粘

贴本发明的保护膜形成用复合片而成,并具有该保护膜形成用复合片的保护膜形成用膜固化而成的保护膜。

[0302] 需要说明的是,本发明的带有保护膜的芯片所具有的保护膜可以完全固化,也可以部分固化,但优选完全固化。

[0303] 对于本发明的带有保护膜的芯片所具有的保护膜而言,从带有保护膜的芯片的与具有芯片一侧的相反侧测定的保护膜的光泽值优选为25以上,更优选为30以上。如果该光泽值为25以上,则能够形成标记性优异的带有保护膜的芯片。

[0304] 需要说明的是,带有保护膜的芯片的保护膜的光泽值可以如后面的实施例所述使用进行固化处理而形成了保护膜的切割之前的带有保护膜的工件测定。

[0305] 可认为从带有保护膜的芯片的与具有芯片一侧相反侧测定的保护膜的光泽值与带有保护膜的工件的与具有工件一侧相反侧测定的保护膜的光泽值基本相同。

[0306] 本发明的带有保护膜的芯片具有导热性高、光泽值高的保护膜,因此散热性优异,标记性也优异,并且由于能够抑制因温度变化而在芯片和保护膜的接合部产生浮起、剥离、裂纹,因此可靠性优异。

[0307] 可以通过以倒装方式将带有保护膜的芯片安装于基板等上来制造半导体装置。另外,也可以通过将带有保护膜的芯片粘接在晶垫部或其它半导体芯片等其它构件上(芯片搭载部上)来制造半导体装置。

[0308] [带有保护膜的芯片的制造方法]

[0309] 作为本发明的带有保护膜的芯片的制造方法,没有特别限制,优选例如具有下述工序(1)~(3)的利用刀片切割的方法。

[0310] 工序(1):在工件的背面粘贴本发明的保护膜形成用复合片的保护膜形成用膜,得到带有保护膜形成用膜的工件的工序

[0311] 工序(2):将带有保护膜形成用膜的工件或带有保护膜的工件进行切割的工序

[0312] 工序(3):使保护膜形成用膜固化的工序

[0313] 工序(4):拾取经过工序(1)~(3)而得到的切割后的带有保护膜的工件,从而得到带有保护膜的芯片的工序

[0314] 需要说明的是,在本发明的带有保护膜的芯片的制造方法中,工序(2)及(3)的顺序没有限定,可以按照工序(1)、(2)、(3)、(4)的顺序制造带有保护膜的芯片,也可以按照工序(1)、(3)、(2)、(4)的顺序制造带有保护膜的芯片。

[0315] <工序(1)>

[0316] 工序(1)是在半导体晶片等工件的背面粘贴本发明的保护膜形成用复合片的保护膜形成用膜,从而得到带有保护膜形成用膜的工件的工序。

[0317] 在此,半导体晶片可以是硅晶片,另外,也可以为镓-砷等化合物半导体晶片。另外,半导体晶片可以在其表面形成电路,并且对其背面进行适当磨削等而使其厚度为50~500 μm 左右。

[0318] <工序(2)>

[0319] 工序(2)是对带有保护膜形成用膜的工件或带有保护膜的工件进行切割,连同形成在工件表面的电路一起进行切割,从而加工成芯片的工序。

[0320] 需要说明的是,本工序中进行切割的对象物可以是经过工序(1)而得到的带有保

护膜形成用膜的工件,也可以是工序(1)之后先经过工序(3)而得到的带有保护膜的工件。

[0321] 需要说明的是,工件切割可以按照公知的方法进行。

[0322] 这里,在工序(1)之后经过本工序的情况下,得到切割后的带有保护膜形成用膜的工件,在接下来的工序(3)中,使保护膜形成用膜固化,得到切割后的带有保护膜的工件。

[0323] 另一方面,在工序(1)之后经过工序(3)的情况下,利用本工序对工序(3)得到的带有保护膜的工件进行切割,得到切割后的带有保护膜的工件。

[0324] <工序(3)>

[0325] 工序(3)是使保护膜形成用膜固化而形成保护膜的工序。

[0326] 保护膜形成用膜可以通过热和/或辐射能量线而固化。

[0327] 作为通过加热进行固化时的条件,固化温度优选为 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$,固化时间 优选为 $1\sim 3$ 小时。

[0328] 另外,作为通过辐射能量线进行固化时的条件,可根据所使用的能量线的种类适当设定。例如,使用紫外线的情况下,照度优选为 $170\sim 250\text{mw}/\text{cm}^2$,光量优选为 $600\sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0329] <工序(4)>

[0330] 工序(4)是利用开口夹等通用装置将经过工序(1)~(3)而得到的切割后的带有保护膜的工件进行拾取,从而得到带有保护膜的芯片的工序。

[0331] 通过经过本工序,得到切片化后的背面具有保护膜的半导体芯片(带有保护膜的芯片)。

[0332] 实施例

[0333] 在以下的记载中,各成分的重均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)是按照以下所示的方法测得的值。

[0334] <重均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)>

[0335] 使用凝胶渗透色谱装置(东曹株式会社制造,制品名“HLC-8220GPC”)、在下述条件下进行测定,并使用了换算成标准苯乙烯的值。

[0336] (测定条件)

[0337] • 色谱柱:“TSK guard column HXL-H”“TSK gel GMHXL($\times 2$)”“TSK gel G2000HXL”(均为东曹株式会社制造)

[0338] • 柱温: 40°C

[0339] • 展开溶剂:四氢呋喃

[0340] • 流速: $1.0\text{mL}/\text{min}$

[0341] 制造例1

[0342] (粘合片(1)的制作)

[0343] 使用了丙烯酸类共聚物(1),该丙烯酸类共聚物(1)是在具有来源于丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)、乙酸乙烯酯(VAc)和丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)的结构单元的聚合物(2EHA/VAc/HEA=40/40/20(质量%)、 $M_w=60$ 万)的侧链所具有的羟基100摩尔%上加成80摩尔%甲基丙烯酸2-异氰酸基乙酯而得到的。

[0344] 相对于该丙烯酸类共聚物(1)100质量份,配合液态的双酚A型环氧树脂(三菱树脂株式会社制造,商品名“jER828”)5.3质量份(有效成分比)、光聚合引发剂(BASF公司制造,

商品名“Trugacure 184”) 3.0质量份(有效成分比)、以及亚苄基二异氰酸酯类交联剂(TOYO CHEM公司制造, 商品名“BHS8515”) 0.5质量份(有效成分比), 加入作为有机溶剂的甲乙酮, 制备了固体成分浓度30质量%的粘合剂溶液(1)。

[0345] 然后, 使用辊式涂布机在用聚硅氧烷进行了剥离处理的剥离片(琳得科株式会社制造, 商品名“SP-PET381031”, 厚度38 μm)的剥离处理面上涂布上述粘合剂溶液(1), 并使得干燥后的厚度为10 μm , 形成了涂布膜。

[0346] 接着, 将所形成的涂布膜在110 $^{\circ}\text{C}$ 下实施2分钟干燥处理, 形成了未固化的粘合剂层, 然后, 在该粘合剂层的露出面上贴合作为基材的厚度80 μm 的聚丙烯膜, 从剥离片侧进行紫外线照射(照度220 mW/cm^2 、光量200 mJ/cm^2), 使未固化的该粘合剂层固化, 制作了粘合片(1)。

[0347] 实施例1~5及比较例1~4

[0348] (1) 保护膜形成用组合物的制备

[0349] 配合表2所示种类及配合量的(A)~(E)成分, 制备了保护膜形成用组合物, 然后加入甲乙酮溶液, 使得有效成分浓度为61质量%, 得到了保护膜形成用组合物的溶液。

[0350] 需要说明的是, 表2所示的各成分的配合量是以保护膜形成用组合物的总量为100质量份(有效成分)时的质量比(有效成分比)。

[0351] 表2所示的(A)~(E)成分的具体情况如下所述。

[0352] <(A)成分: 聚合物成分>

[0353] 使用了下述表1所示的(A-1)~(A-4)的丙烯酸类聚合物。需要说明的是, 表1中(A)成分的玻璃化转变温度(T_g)是将用上述式(1)计算出的绝对温度(单位:K)的玻璃化转变温度(T_{gk})换算成摄氏温度(单位: $^{\circ}\text{C}$)而得到的值。

[0354] [表1]

	聚合物成分(A)				
	单体成分*1(质量%)			Mw	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
	MA	HEA	GMA		
[0355] A-1	85	15	0	40万	4
A-2	85	5	10	40万	11
A-3	85	10	5	40万	9
A-4	85	0	15	40万	14

[0356] *1: 单体成分的简称如下。

[0357] MA = 丙烯酸甲酯

[0358] HEA = 丙烯酸2-羟基乙酯

[0359] GMA = 甲基丙烯酸缩水甘油酯

[0360] <(B)成分: 固化性成分>

[0361] (热固化性成分(环氧化合物))

[0362] 使用的是将以下的(b1)~(b3)的环氧树脂按照(b1)/(b2)/(b3) = 60/10/30(质量比)混合而得到的环氧树脂混合物。

[0363] • (b1): 商品名“BPA328”, 日本触媒株式会社制造, 液态的双酚A型环氧树脂。

[0364] • (b2): 商品名“EPIKOTE 1055”、三菱化学株式会社制造, 固态的双酚A型环氧树

脂。

[0365] • (b3) :商品名“HP7200HH”,DIC公司制造,二环戊二烯型环氧树脂。

[0366] (热固化剂)

[0367] • “DICY” :商品名,三菱化学株式会社制造,双氰胺。

[0368] (固化促进剂)

[0369] • “2PH-Z” :商品名,四国化成工业株式会社制造,2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑。

[0370] < (C1) 成分:氮化硼粒子>

[0371] • “UHP-2” :商品名,昭和电工株式会社制造,板状的氮化硼粒子、平均粒径11.8 μ m、长径比11.2、长轴方向的导热系数200W/(m·K)、密度2.3g/cm³。

[0372] < (C2) 成分:金属化合物粒子>

[0373] • “CB-20A” :商品名,昭和电工株式会社制造,球状的氧化铝粒子,长径比:1.0、平均粒径20 μ m。

[0374] < (D) 成分:着色剂>

[0375] • “MA-600B” :商品名,三菱化学株式会社制造,炭黑,平均粒径20nm。

[0376] < (E) 成分:硅烷偶联剂>

[0377] • “X-41-1056” :商品名,信越化学工业株式会社制造,低聚物型硅烷偶联剂,甲氧基当量17.1mmol/g、分子量500~1500。

[0378] (2) 保护膜形成用膜的制作

[0379] 使用辊式涂布机在用聚硅氧烷进行了剥离处理的剥离片(琳得科株式会社制,商品名“SP-PET381031”,厚度38 μ m)的剥离处理面上涂布上述保护膜形成用组合物的溶液,并使得干燥后的厚度为40 μ m,形成了涂布膜。

[0380] 接着,将所形成的涂布膜在110 $^{\circ}$ C下实施2分钟干燥处理,形成了厚度40 μ m的保护膜,然后在该保护膜的露出面上贴合另外准备的与上述同种类的剥离片,制作了保护膜形成用膜。

[0381] (3) 保护膜形成用复合膜的制作

[0382] 在实施例1~5中,分别将制造例1中制作的粘合片(1)及上述保护膜形成用膜的剥离片剥离,将粘合片的粘合剂层与保护膜形成用膜的保护膜贴合在一起,制作了保护膜形成用复合膜。

[0383] 需要说明的是,在比较例1~3中,未进行粘合片与保护膜形成用膜的贴合,保持保护膜形成用膜原样。

[0384] 以下,将实施例1~5及比较例4的保护膜形成用复合片、以及比较例1~3的保护膜形成用膜统称为“保护膜形成用(复合)片”。

[0385] (4) 带有保护膜的半导体芯片的制造

[0386] 将如上述那样制作的保护膜形成用(复合)膜的剥离片剥离,使用Mounter(对于实施例1~5及比较例4而言,使用的是琳得科株式会社制造的商品名“Adwill RAD-2700”;对于比较例1~3而言,使用的是琳得科株式会社制造的商品名“Adwill RAD-3600F/12”)一边加热一边将剥离片剥离后的保护膜形成用(复合)膜粘贴在经过#2000研磨的硅晶片(直径:200mm、厚度:280 μ m)的研磨面上,得到了带有保护膜的硅晶片。需要说明的是,对于比较例1~3,在粘贴保护膜形成用膜之后,将残留的剥离片剥离。

[0387] 接着,将该带有保护膜的硅晶片投入到130℃的环境下2小时,使保护膜完全固化。然后,仅对比较例1~3的表面露出的保护膜侧粘贴切割胶带(琳得科株式会社制造,商品名“Adwill D-676H”)。

[0388] 然后,使用切割装置(DISCO Inc.制造,制品名“DFD651”)将该带有保护膜的硅晶片切割成3mm×3mm的尺寸,得到了带有保护膜的半导体芯片。

[0389] 按照下述方法对于以上制作的保护膜形成用(复合)片及带有保护膜的半导体芯片的物性进行了测定及评价,其结果示于表2。

[0390] 需要说明的是,表2中的“保护膜形成用膜中(C)成分的含量(单位:体积%)”的值表示的是(C)成分的计算体积相对于计算体积的总计的比例,所述计算体积由作为构成保护膜形成用膜的原料的(A)~(E)成分的比重与配合质量(有效成分比)算出。

[0391] (1) 保护膜的导热系数的测定方法

[0392] 将实施例及比较例中制作的保护膜形成用膜的一个剥离片剥离,投入到130℃的环境下2小时,使保护膜完全固化后,将另一个剥离片剥离,利用热扩散率-导热系数测定装置(ai-Phase公司制造,商品名“ai-Phase Mobile 1u”)测定单独的保护膜的热扩散率,由下述计算式(1)计算出导热系数。需要说明的是,单独的固化保护膜的比热通过DSC法计算,密度通过阿基米德法计算。

[0393] 计算式(1):导热系数(W/m·K)=热扩散率×密度×比热

[0394] (2) 带有保护膜的晶片(芯片)的光泽值

[0395] 使用Mounter(对于实施例1~5及比较例4而言,使用的是琳得科株式会社制造的商品名“Adwill RAD-2700”;对于比较例1~3而言,使用的是琳得科株式会社制造的商品名“Adwill RAD-3600F/12”)、将剥离片剥离后的保护膜形成用(复合)片一边加热到70℃一边粘贴在经过#2000研磨的硅晶片(直径200mm、厚度280μm)的研磨面上。

[0396] 接着,对于实施例1~5及比较例4,在130℃下进行2小时加热,由此使保护膜形成用膜固化,在硅晶片上形成保护膜,然后将粘合片剥离。

[0397] 另外,对于比较例1~3,将另一剥离片剥离,然后在130℃下进行2小时加热,由此使保护膜形成用膜固化,在硅晶片上形成了保护膜。

[0398] 然后,使用光泽仪(日本电色工业株式会社制造,制品名“VG 2000”)、按照JIS Z 8741标准从与具有硅晶片一侧的相反侧测定保护膜表面的60度镜面光泽度,将测定值作为保护膜的光泽值。

[0399] (3) 可靠性的评价方法

[0400] 将25个所制作的带有保护膜的半导体芯片设置在冷热冲击装置(ESPEC公司制造,制品名“TSE-11A”)内,以“在-40℃保持10分钟,然后在125℃保持10分钟”为1个循环,重复进行1000次。

[0401] 然后,对于从冷热冲击装置中取出的带有保护膜的半导体芯片,通过使用扫描超声波探伤装置(Hitachi Kenki Fine Tech公司制造,制品名“Hye-Focus”)对带有保护膜的半导体芯片的截面进行观察,判定在半导体芯片与保护膜的接合部是否有浮起、剥离、裂纹,将看到了浮起、剥离、裂纹的半导体芯片判断为NG。通过25个带有保护膜的半导体芯片中的NG的半导体芯片的个数对可靠性进行了评价。

[0402]

表2

	保护膜形成用复合片(重量份)*1											保护膜形成用复合片厚			评价项目			
	(A)成分				(B)成分			(C1)成分	(C2)成分	(B)成分	(E)成分	总计	复合片重量(重量%)	有无复合片	保护膜形成用复合片重量(重量%)	导热系数(λ/0.1K)	光透过率	可靠度(90度/25)
	A-1	A-2	A-3	A-4	环氧化合物	DICY	邻位双酚A	聚碳酸酯	聚碳酸酯	聚碳酸酯	聚碳酸酯							
	重量	重量	重量	重量	重量	重量	重量	重量	重量	重量	重量							
实施例1	19.0	-	-	-	19.0	0.46	0.46	10.0	46.8	1.9	0.38	100.0	58.8	有	32.4	1.7	35	0/25
实施例2	19.0	-	-	-	19.0	0.46	0.46	19.6	38.2	1.9	0.28	100.0	58.8	有	36.0	2.5	28	0/25
实施例3	-	18.0	-	-	19.0	0.46	0.46	19.8	39.2	1.9	0.38	100.0	58.8	有	36.0	2.5	33	0/25
实施例4	-	-	19.0	-	19.0	0.46	0.46	19.6	39.2	1.9	0.38	100.0	58.8	有	36.0	2.5	34	0/25
实施例5	-	-	-	18.0	19.0	0.46	0.46	19.6	38.2	1.9	0.38	100.0	58.6	有	36.0	2.5	33	2/25
比较例1	19.0	-	-	-	19.0	0.46	0.46	19.6	39.2	1.9	0.38	100.0	58.8	无	36.0	2.5	2	0/25
比较例2	15.7	-	-	-	15.7	0.38	0.38	0.0	65.9	1.8	0.31	100.0	65.9	无	36.0	1.3	2	0/25
比较例3	8.9	-	-	-	8.9	0.21	0.21	0.0	80.7	0.91	0.18	100.0	80.7	无	55.1	3.8	1	25/25
比较例4	10.3	-	-	-	10.3	0.25	0.25	19.6	58.0	1.95	0.21	100.0	77.6	有	55.1	4.0	23	25/25

*2:有硫成分比

[0403] 对于使用实施例1~5的保护膜形成用复合片形成的保护膜而言,其导热系数高、散热性优异。另外,使用该保护膜形成用复合片制造的带有保护膜的晶片从具有晶片(芯

片) 一侧测定的保护膜的光泽值高, 认为该保护膜的标记性优异。此外, 使用该保护膜形成用复合片制造的带有保护膜的半导体芯片的可靠性也良好。

[0404] 另一方面, 比较例1~3的保护膜形成用片由于不具有粘合片, 使用该保护膜形成用膜制造的带有保护膜的晶片的从具有晶片(芯片) 一侧测定的保护膜的光泽值低, 认为该保护膜的标记性差。

[0405] 另外, 与实施例相比, 由比较例2的保护膜形成用片形成的保护膜的导热系数低、散热性也没有充分提高。

[0406] 由比较例3的保护膜形成用片形成的保护膜由于含有大量氧化铝粒子, 导热系数得到提高, 但使用该保护膜形成用片制造的带有保护膜的芯片的可靠性明显降低。

[0407] 由比较例4的保护膜形成用复合片的保护膜形成用膜形成的保护膜的导热系数及光泽值均良好, 但由于该保护膜中(C) 成分的含量多, 因此使用该保护膜形成用复合片制造的带有保护膜的芯片的可靠性明显降低。

[0408] 工业实用性

[0409] 本发明的保护膜形成用复合片作为用于对半导体芯片的背面进行保护的保护膜的形成材料是合适的。

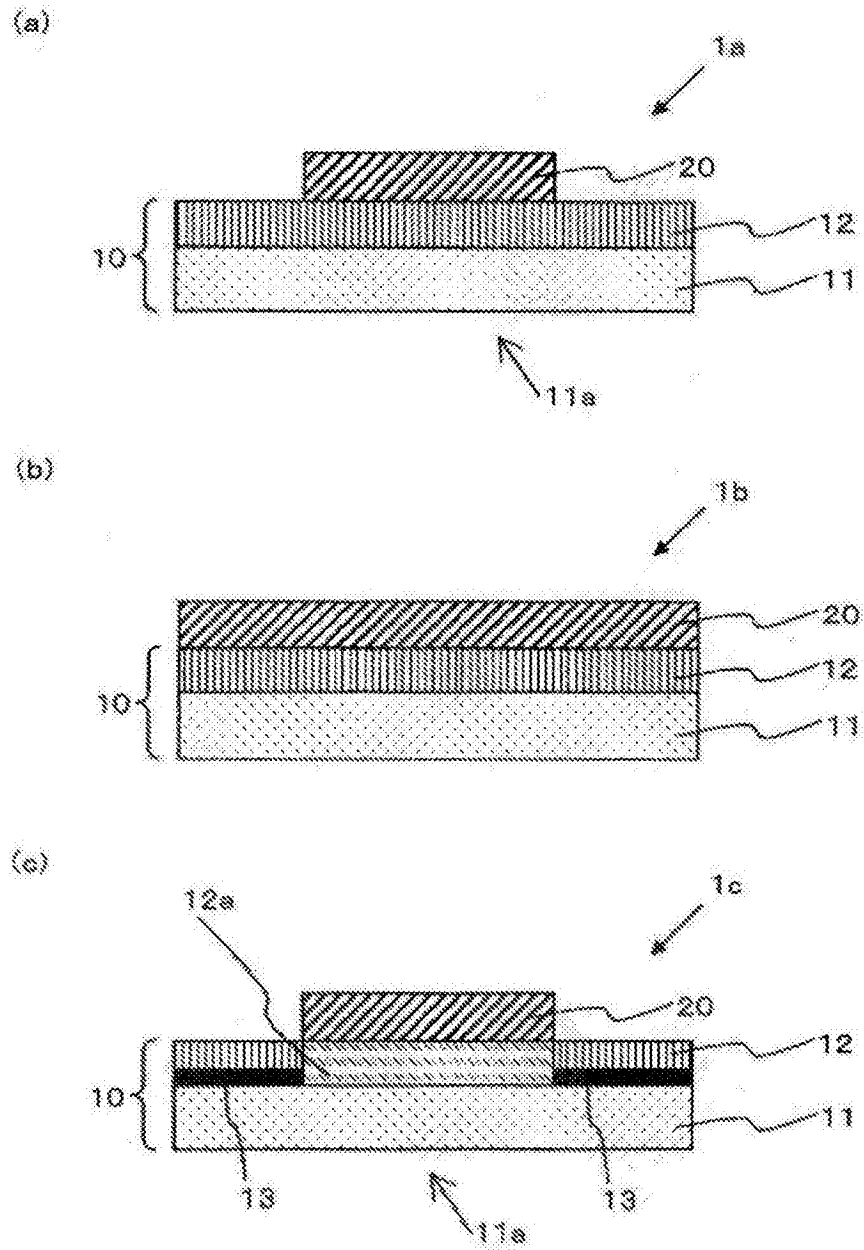


图1

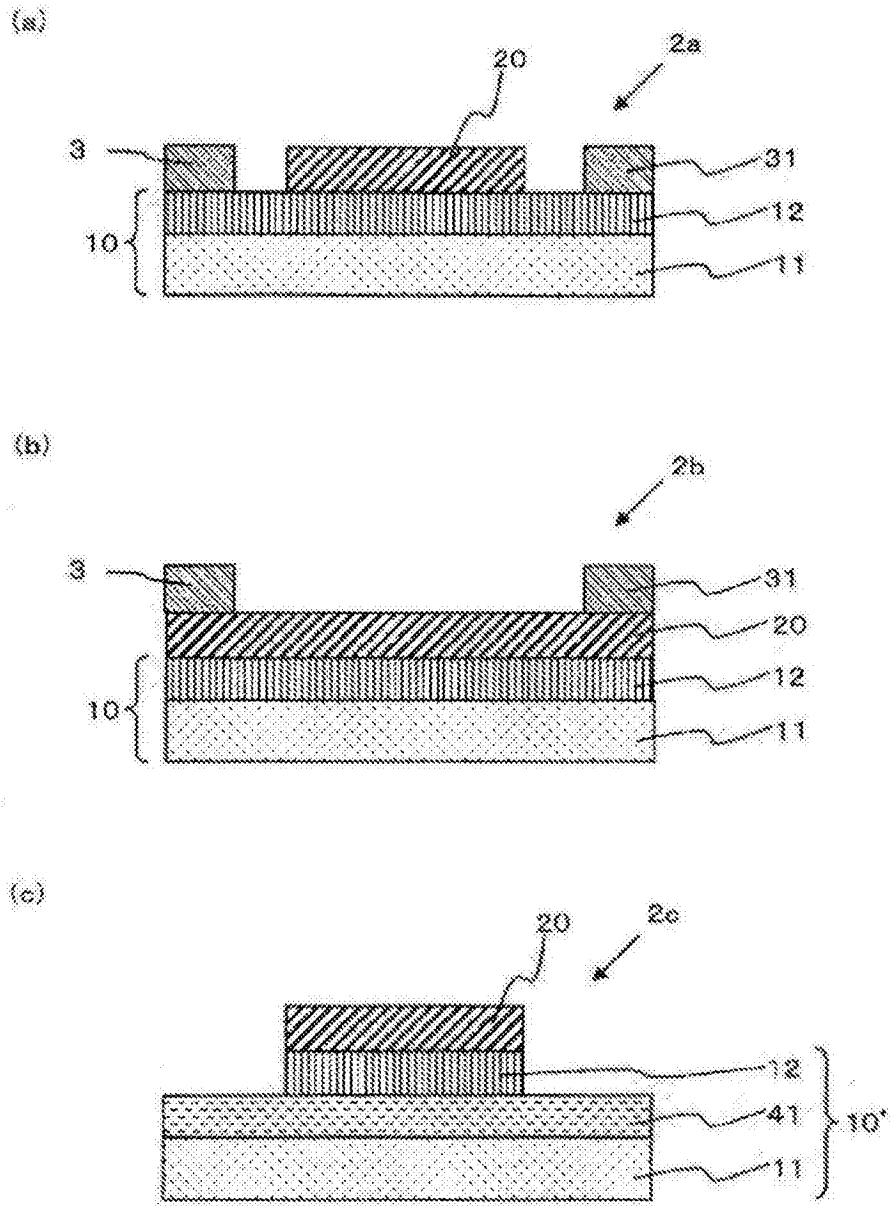


图2