



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107210205 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(21)申请号 201680008033.8

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

(22)申请日 2016.02.03

代理人 王利波

(30)优先权数据

2015-021479 2015.02.05 JP

(51)Int.Cl.

H01L 21/301(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B32B 7/02(2006.01)

2017.07.31

B32B 27/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

G09D 7/12(2006.01)

PCT/JP2016/053259 2016.02.03

G09D 201/00(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/125835 JA 2016.08.11

G09J 7/02(2006.01)

G09J 201/00(2006.01)

(71)申请人 琳得科株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 米山裕之 佐伯尚哉 小桥力也

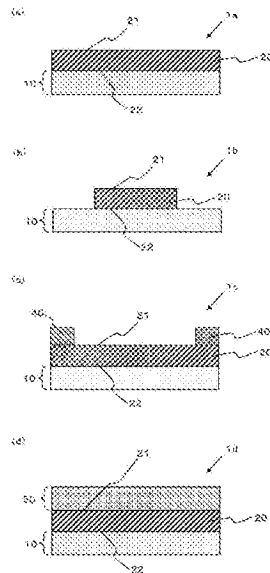
权利要求书1页 说明书26页 附图2页

(54)发明名称

树脂膜形成用复合片、以及带树脂膜的芯片的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种树脂膜形成用复合片,其具有在支撑片上直接叠层有能够形成树脂膜的树脂膜形成用膜的结构,且满足下述要件(I)及(II)。要件(I):将待与硅晶片贴合一侧的所述树脂膜形成用膜的表面(α)贴合在硅晶片上之后,在23℃的环境中、拉伸速度300mm/分及拉伸角度180°的剥离条件(x)下测定的、将该树脂膜形成用膜从该硅晶片剥离所需要的剥离力($\alpha 1$)为0.05~10.0N/25mm;要件(II):在所述剥离条件(x)下测定的、将所述支撑片从与所述支撑片直接叠层一侧的所述树脂膜形成用膜的表面(β)剥离所需要的剥离力($\beta 1$)是剥离力($\alpha 1$)以上的值。



1. 一种树脂膜形成用复合片,其具有在支撑片上直接叠层有能够形成树脂膜的树脂膜形成用膜的结构,且满足下述要件(I)及(II):

要件(I):将待与硅晶片粘贴一侧的所述树脂膜形成用膜的表面(α)粘贴在硅晶片上之后,在23℃的环境中、拉伸速度300mm/分及拉伸角度180°的剥离条件(x)下测定的、将该树脂膜形成用膜从该硅晶片剥离所需要的剥离力($\alpha 1$)为0.05~10.0N/25mm;

要件(II):在所述剥离条件(x)下测定的、将所述支撑片从与所述支撑片直接叠层一侧的所述树脂膜形成用膜的表面(β)剥离所需要的剥离力($\beta 1$)是剥离力($\alpha 1$)以上的值。

2. 根据权利要求1所述的树脂膜形成用复合片,其还满足下述要件(III),

要件(III):由所述树脂膜形成用膜形成树脂膜时,在所述剥离条件(x)下测定的、将所述支撑片从与所述支撑片直接叠层一侧的所述树脂膜的表面(β')剥离所需要的剥离力($\beta 2$)为0.02~5.0N/25mm。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂膜形成用复合片,其中,剥离力($\beta 1$)为0.05~20.0N/25mm。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂膜形成用复合片,其中,所述支撑片是仅由基材构成的片。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂膜形成用复合片,其中,所述支撑片是在基材上具有粘合剂层的粘合片,

该树脂膜形成用复合片具有该粘合片的粘合剂层和所述树脂膜形成用膜的表面(β)直接叠层而成的结构。

6. 根据权利要求5所述的树脂膜形成用复合片,其中,所述粘合剂层是由包含能量线固化型树脂的粘合剂组合物形成的层。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的树脂膜形成用复合片,其中,所述树脂膜形成用膜包含聚合物成分(A)及固化性成分(B)。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的树脂膜形成用复合片,其中,所述树脂膜形成用膜是保护膜或粘接膜的形成材料。

9. 一种带树脂膜的芯片的制造方法,其具有下述工序(1)~(4),

工序(1):在工件的背面粘贴权利要求1~8中任一项所述的树脂膜形成用复合片的工序;

工序(2):对工件进行切割的工序;

工序(3):由树脂膜形成用膜形成树脂膜的工序;

工序(4):拾取经工序(2)而得到的经过了切割的工件,从而得到芯片的工序。

树脂膜形成用复合片、以及带树脂膜的芯片的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂膜形成用复合片、以及使用了树脂膜形成用复合片的带树脂膜的芯片的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,使用了被称为所谓倒装(face down)方式的安装法来进行半导体装置的制造。在倒装方式中,在半导体芯片的电路面上搭载有具有凸块等电极的半导体芯片(以下,也简称为“芯片”),且芯片的电极与基板接合。因此,有时会导致和与基板接合一侧相反侧的芯片的表面(以下,也称为“芯片的背面”)发生剥露。

[0003] 有时在该发生了剥露的芯片的背面形成由有机材料形成的树脂膜,从而以带树脂膜的芯片的形式组装在半导体装置中。对于该树脂膜,还可以为其赋予用于防止在切割工序、封装之后产生裂纹的作为保护膜的功能、用于将所得芯片粘接在晶垫部或另外的半导体芯片等其它构件上的作为粘接膜的功能。

[0004] 一般来说,该带树脂膜的芯片是通过在将包含树脂的组合物的溶液利用旋涂法等涂布在晶片的背面而形成涂膜之后,使该涂膜干燥及固化而形成树脂膜,并对所得带树脂膜的晶片进行切割而制造的。

[0005] 另外,通过将固化性的树脂膜形成用片粘贴于晶片的背面,并在进行晶片切割的前后通过照射能量线或进行加热而使该树脂膜形成用片固化来获得树脂膜,由此也可以制造带树脂膜的晶片、带树脂膜的芯片。

[0006] 作为在这样的芯片的背面、晶片的背面上形成树脂膜的材料,已提出了各种树脂膜形成用膜。

[0007] 例如,在专利文献1中公开了一种芯片保护用膜,其是具有能量线固化型保护膜形成层被2片剥离片夹持而成的结构的芯片保护用膜,所述能量线固化型保护膜形成层包含:包含丙烯酸类共聚物的聚合物成分、能量线固化性成分、染料或颜料、无机填料、及光聚合引发剂。

[0008] 根据专利文献1的记载,该芯片保护用膜能够通过照射能量线而形成激光打标识别性、硬度、以及与晶片的密合性良好的保护膜,并且与现有的芯片保护用膜相比,能够实现工序的简化。

[0009] 另外,专利文献2中公开了一种切割胶带一体型晶片背面保护膜,其具有在基材上具有粘合剂层的切割胶带,并在该切割胶带的粘合剂层上具有经过了着色、且具有给定弹性模量的晶片背面保护膜。

[0010] 根据专利文献2的记载,该晶片背面保护膜在半导体晶片的切割工序中与半导体晶片之间的保持力良好。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2009-138026号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2010-199543号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 然而,在将专利文献1及2中记载的保护膜粘贴于晶片时,可能会发生粘贴在晶片上的保护膜产生错位、或在晶片上附着有异物的状态下以在该晶片上还包含异物的形式粘贴了保护膜的情况。在这样的情况下,有时需要进行将保护膜从晶片上的再剥离(重贴)。

[0017] 然而,在大多情况下,很难将暂时粘贴在晶片上的保护膜完整地再剥离而不会导致晶片上产生残渣。

[0018] 特别是,就专利文献1及2中公开的保护膜而言,如果出于提高粘贴时与晶片之间的密合性、粘贴后与晶片之间的保持力的目的而暂时地粘贴在晶片上,则由于与晶片之间的密合性高,因而进行再剥离是极其困难的。

[0019] 也就是说,如果要强行将暂时粘贴在晶片上的保护膜剥离,则会因施加的力而导致晶片发生破损、或即使剥下了保护膜也会在晶片上残存部分保护膜,无法对该晶片进行再利用。

[0020] 在专利文献1及2中,针对所记载的保护膜,从粘贴时与晶片之间的密合性、粘贴后与晶片之间的保持力的观点出发而进行了研究,但完全没有关于暂时地粘贴在晶片上的保护膜的再剥离性的研究。

[0021] 本发明的目的在于提供再剥离性优异、即使在粘贴于硅晶片上之后也能够剥离的树脂膜形成用复合片、以及使用了该树脂膜形成用复合片的带树脂膜的芯片的制造方法。

[0022] 解决问题的方法

[0023] 本发明人等发现,对于具有在支撑片上直接叠层有树脂膜形成用膜的结构树脂膜形成用复合片,通过对将树脂膜形成用膜从作为被粘附物的硅晶片剥离所需要的剥离力、和将树脂膜形成用膜与支撑片剥开所需要的剥离力进行调整,可以解决上述课题,进而完成了本发明。

[0024] 即,本发明提供下述[1]~[9]。

[0025] [1]一种树脂膜形成用复合片,其具有在支撑片上直接叠层有能够形成树脂膜的树脂膜形成用膜的结构,且满足下述要件(I)及(II),

[0026] 要件(I):将待与硅晶片粘贴一侧的上述树脂膜形成用膜的表面(α)粘贴在硅晶片上之后,在23℃的环境中、拉伸速度300mm/分及拉伸角度180°的剥离条件(x)下测定的、将该树脂膜形成用膜从该硅晶片剥离所需要的剥离力($\alpha 1$)为0.05~10.0N/25mm;

[0027] 要件(II):在上述剥离条件(x)下测定的、将上述支撑片从与上述支撑片直接叠层一侧的上述树脂膜形成用膜的表面(β)剥离所需要的剥离力($\beta 1$)是剥离力($\alpha 1$)以上的值。

[0028] [2]上述[1]所述的树脂膜形成用复合片,其还满足下述要件(III),

[0029] 要件(III):由上述树脂膜形成用膜形成树脂膜时,在上述剥离条件(x)下测定的、将上述支撑片从与上述支撑片直接叠层一侧的上述树脂膜的表面(β')剥离所需要的剥离力($\beta 2$)为0.02~5.0N/25mm。

[0030] [3]上述[1]或[2]所述的树脂膜形成用复合片,其中,剥离力($\beta 1$)为0.05~20.0N/25mm。

[0031] [4]上述[1]~[3]中任一项所述的树脂膜形成用复合片,其中,上述支撑片是仅由基材构成的片。

[0032] [5]上述[1]~[3]中任一项所述的树脂膜形成用复合片,其中,上述支撑片是在基材上具有粘合剂层的粘合片,

[0033] 该树脂膜形成用复合片具有该粘合片的粘合剂层与上述树脂膜形成用膜的表面(β)直接叠层的结构。

[0034] [6]上述[5]所述的树脂膜形成用复合片,其中,上述粘合剂层是由包含能量线固化型树脂的粘合剂组合物形成的层。

[0035] [7]上述[1]~[6]中任一项所述的树脂膜形成用复合片,其中,上述树脂膜形成用膜包含聚合物成分(A)及固化性成分(B)。

[0036] [8]上述[1]~[7]中任一项所述的树脂膜形成用复合片,其中,上述树脂膜形成用膜是保护膜或粘接膜的形成材料。

[0037] [9]一种带树脂膜的芯片的制造方法,其具有下述工序(1)~(4),

[0038] 工序(1):在工件的背面粘贴权利要求1~8中任一项所述的树脂膜形成用复合片的工序;

[0039] 工序(2):对工件进行切割的工序;

[0040] 工序(3):由树脂膜形成用膜形成树脂膜的工序;

[0041] 工序(4):拾取经工序(2)而得到的经过了切割的工件,从而得到芯片的工序。

[0042] 发明的效果

[0043] 本发明的树脂膜形成用复合片的再剥离性优异,即使在粘贴于硅晶片之后也能够实现剥离,且能够将剥离后的硅晶片进行再利用。因此,根据使用了本发明的树脂膜形成用复合片的带树脂膜的芯片的制造方法,从生产性及经济性的观点出发具有优势。

附图说明

[0044] [图1]是本发明的一个实施方式的树脂膜形成用复合片的剖面图。

[0045] [图2]是示出了将本发明的一个实施方式的树脂膜形成用复合片粘贴在硅晶片上时的结构的剖面图。

[0046] [图3]是示出了使用本发明的一个实施方式的树脂膜形成用复合片在硅晶片上形成树脂膜时的结构的剖面图。

[0047] 符号说明

[0048] 1a、1b、1c、1d 树脂膜形成用复合片(复合片)

[0049] 10 支撑片

[0050] 20 树脂膜形成用膜

[0051] 21 表面(α)

[0052] 22 表面(β)

[0053] 30 树脂膜

[0054] 31 表面(α')

[0055] 32 表面(β')

[0056] 40 夹具粘接层

[0057]	50	载片
[0058]	100	硅晶片

具体实施方式

[0059] 本说明书中,例如在使用“(甲基)丙烯酸酯”的用语时,表示的是“丙烯酸酯”及“甲基丙烯酸酯”这两者,其它类似用语也同样。

[0060] 另外,所述“能量线”是指例如紫外线、电子束等,优选紫外线。

[0061] [树脂膜形成用复合片的构成]

[0062] 图1是本发明的一个实施方式的树脂膜形成用复合片的剖面图。

[0063] 正如图1中也示出的那样,本发明的树脂膜形成用复合片(以下,也简称为“复合片”)具有在支撑片上直接叠层有能够形成树脂层的树脂膜形成用膜的结构。

[0064] 需要说明的是,关于本发明的复合片的形态,并无特殊限制,可以是例如长条带状、单叶标签等形态。

[0065] 作为本发明的一个实施方式的复合片,可列举如图1(a)所示那样的复合片1a,其具有在支撑片10的表面上直接叠层有树脂膜形成用膜20的结构。

[0066] 作为本发明的一个实施方式的复合片的树脂膜形成用膜20的形状,优选以下形状:与作为被粘附物的硅晶片基本相同的形状、或者能够包含硅晶片的形状。

[0067] 需要说明的是,图1(a)的复合片1a中,支撑片10和树脂膜形成用膜20显示出基本相同的形状,但也可以是如图1(b)所示那样的树脂膜形成用膜20的形状小于支撑片10的形状的复合片1b。

[0068] 另外,作为本发明的一个实施方式的复合片,可列举如图1(c)所示那样的具有环状的夹具粘接层40的复合片1c。

[0069] 环状的夹具粘接层40是出于在与环状框架等夹具粘接时提高相对于该夹具的粘接力的目的而设置的层,其可以由具有基材(芯材)的双面粘合片、或者由粘合剂形成。

[0070] 需要说明的是,在图1(c)所示的复合片1c中,夹具粘接层40被设置于树脂膜形成用膜20的表面(a)21上,但作为本发明的一个实施方式的复合片,也可以形成为如图1(b)所示那样的在复合片1b的支撑片10的表面上设置夹具粘接层40而成的结构。

[0071] 需要说明的是,例如,图1(a)所示的复合片1a所具有的树脂膜形成用膜20的外露的表面(a)21会成为与作为被粘附物的硅晶片的粘贴面。

[0072] 因此,为了防止表面(a)21上的异物附着及受损等,也可以形成为如图1(d)所示那样的在树脂膜形成用膜20的表面(a)21上进一步叠层有载片50的复合片1d,所述载片50的复合片1d在粘贴于硅晶片时能够剥离。

[0073] 图1(d)所示的复合片1d示出的是在图1(a)所示的复合片1a所具有的树脂膜形成用膜20的表面(a)21上设置有载片50的结构。该载片50是为了防止保存时在树脂膜形成用膜20的表面(a)21上附着污垢等而设置的,其在将复合片1d粘贴于硅晶片时被除去。

[0074] 需要说明的是,图1(d)所示的复合片1d所具有的载片50可列举由树脂膜等载片用基材构成的片,优选为对该树脂膜等载片用基材的表面实施了剥离处理的片。

[0075] 另外,与复合片1d的结构同样地,对于图1(b)的复合片1b,也可以以覆盖表面(a)21和支撑片10的表面的方式进一步设置该载片,对于图1(c)所示的复合片1c,也可以以覆

盖表面(α) 21和夹具粘接层40的表面的方式设置该载片。

[0076] 这里,本发明的一个实施方式的复合片所具有的支撑片可以是仅由基材构成的片,也可以是在基材上具有粘合剂层的粘合片。

[0077] 需要说明的是,在使用粘合片作为支撑片的情况下,成为该粘合片的粘合剂层与树脂膜形成用膜20的表面(β) 22直接叠层而成的结构。

[0078] 另外,作为在本发明的一个实施方式中使用的支撑片,也可以是由具有实施了剥离处理的表面的基材构成的片。对于使用了由具有实施了剥离处理的表面的基材构成的片作为支撑片而得到的复合片而言,成为基材的实施了剥离处理的表面与树脂膜形成用膜20的表面(β) 22直接叠层而成的结构。

[0079] [树脂膜形成用复合片的剥离力(α 1)、(β 1)、(β 2)]

[0080] 本发明的树脂膜形成用复合片需要满足下述要件(I)及(II)。

[0081] 条件(I):将待与硅晶片粘贴一侧的上述树脂膜形成用膜的表面(α) 粘贴在硅晶片上之后,在23℃的环境中、拉伸速度300mm/分及拉伸角度180°的剥离条件(x)下测定的、将该树脂膜形成用膜从该硅晶片剥离所需要的剥离力(α 1)为0.05~10.0N/25mm。

[0082] 要件(II):在上述剥离条件(x)下测定的、将上述支撑片从与上述支撑片直接叠层一侧的上述树脂膜形成用膜的表面(β) 剥离所需要的剥离力(β 1)是剥离力(α 1)以上的值。

[0083] 需要说明的是,本说明书中,上述要件(I)、(II)中规定的“剥离力(α 1)”及“剥离力(β 1)”表示的是通过实施例中记载的条件及方法而测得的值。

[0084] 图2是示出了将本发明的一个实施方式的树脂膜形成用复合片粘贴在硅晶片上时的结构的剖面图。

[0085] 对于要件(I)中规定的“剥离力(α 1)”而言,如图2所示那样,规定的是硅晶片100、和与硅晶片粘贴一侧的树脂膜形成用膜20的表面(α) 21之间的边界面 α 1的剥离力。

[0086] 本发明中,剥离力(α 1)需要为0.05~10.0N/25mm。

[0087] 例如,对于专利文献1及2中公开的那样的以往的树脂膜形成用膜而言,多数情况下是出于提高与硅晶片之间的密合性及保持性的目的而设置的,因而进行了用以提高上述剥离力(α 1)的值的材料设计。

[0088] 然而,剥离力(α 1)超过10.0N/25mm时,实际上会导致难以对暂时粘贴在硅晶片上的树脂膜形成用膜进行再剥离。也就是说,在这样的情况下,如果要将粘贴在硅晶片上的该树脂膜形成用膜强行剥离,则认为会导致在硅晶片上残存部分的树脂膜形成用膜、或硅晶片发生破损,无法对该硅晶片进行再利用。

[0089] 因此,在本发明的复合片中,为了得到再剥离性优异、在粘贴于硅晶片之后也能够剥离的复合片,将上述的剥离力(α 1)调整为10.0N/25mm以下。

[0090] 另一方面,上述的剥离力(α 1)低于0.05N/25mm时,存在在粘贴于硅晶片之后,特别是在复合片的端部容易发生翘起或剥离的倾向。

[0091] 从上述观点出发,在本发明的一个实施方式中,剥离力(α 1)优选为0.06~9.5N/25mm、更优选为0.07~9.2N/25mm、再优选为0.1~9.0N/25mm、进一步优选为0.2~8.0N/25mm、更进一步优选为0.5~6.0N/25mm、再进一步优选为0.5~4.0N/25mm、特别优选为0.5~3.0N/25mm。

[0092] 需要说明的是,在本发明的一个实施方式中,作为剥离力(α 1)的调整方法,可列举

例如：对树脂膜形成用膜中所含的聚合物成分、固化性成分、无机填充材料、添加剂等的种类、含量进行适当选择来加以调整的方法。关于具体的剥离力($\alpha 1$)调整方法，可以通过适当考虑在后面叙述的各成分的项目中记载的事项来进行调整。

[0093] 对于要件(II)中规定的“剥离力($\beta 1$)”而言，例如，如图2所示那样，规定的是与上述支撑片10直接叠层一侧的树脂膜形成用膜20的表面(β)22与支撑片10之间的边界面 $\beta 1$ 的剥离力。

[0094] 需要说明的是，在使用粘合片作为支撑片的情况下，该“剥离力($\beta 1$)”规定的是树脂膜形成用膜的表面(β)与作为支撑片使用的粘合片的粘合剂层之间的边界面的剥离力。

[0095] 本发明中，剥离力($\beta 1$)需要为上述剥离力($\alpha 1$)以上的值。

[0096] 如果剥离力($\beta 1$)为小于剥离力($\alpha 1$)的值，则在将粘贴于硅晶片的复合片进行再剥离时，会导致在硅晶片上残存全部或部分的树脂膜形成用膜，从而无法对该硅晶片进行再利用。

[0097] 从进一步提高复合片的再剥离性的观点出发，作为剥离力($\beta 1$)与剥离力($\alpha 1$)之差 $[(\beta 1) - (\alpha 1)]$ ，优选为0.01N/25mm以上、更优选为0.1N/25mm以上、再优选为0.15N/25mm以上、进一步优选为0.2N/25mm以上、更进一步优选为0.5N/25mm以上、特别优选为1.0N/25mm以上。

[0098] 另外，作为剥离力($\beta 1$)与剥离力($\alpha 1$)之差 $[\beta 1 - \alpha 1]$ ，优选为20N/25mm以下、更优选为12N/25mm以下，但从使对切割得到的硅晶片进行拾取时的拾取性良好的观点出发，更优选为8.0N/25mm以下、进一步优选为6.0N/25mm以下、更进一步优选为4.0N/25mm以下、再进一步优选为2.5N/25mm以下。

[0099] 在本发明的一个实施方式中，作为剥离力($\beta 1$)，优选为0.05~20.0N/25mm、更优选为0.2~18.0N/25mm、进一步优选为0.5~16.0N/25mm、更进一步优选为1.0~14.0N/25mm。

[0100] 如果剥离力($\beta 1$)为0.05N/25mm以上，则在将粘贴于硅晶片的复合片进行再剥离时，可以防止在边界面 $\beta 1$ 发生树脂膜形成用膜与支撑片之间分离的现象。

[0101] 另一方面，如果剥离力($\beta 1$)为20.0N/25mm以下，则可以使对切割得到的硅晶片进行拾取时的拾取性良好。

[0102] 需要说明的是，在本发明的一个实施方式中，作为剥离力($\beta 1$)的调整方法，可列举例如：对树脂膜形成用膜中所含的上述各成分的种类、含量、所使用的支撑片的种类(也包括成为基材的树脂膜的种类、构成剥离层的树脂及添加剂的种类及配合量、构成粘合剂层的树脂及添加剂的种类及配合量)进行适当选择来加以调整的方法。

[0103] 关于具体的剥离力($\beta 1$)的调整方法，可以通过适当考虑在后面叙述的各成分的项目中记载的事项来进行调整。

[0104] 另外，本发明的一个实施方式的复合片优选进一步满足下述要件(III)。

[0105] 要件(III)：由上述树脂膜形成用膜形成树脂膜时，在上述剥离条件(x)下测定的、将上述支撑片从与上述支撑片直接叠层一侧的上述树脂膜的表面(β')剥离所需要的剥离力($\beta 2$)为0.02~5.0N/25mm。

[0106] 需要说明的是，在本说明书中，上述要件(III)中规定的“剥离力($\beta 2$)”表示的是通过在实施例中记载的条件及方法而测定的值。

[0107] 图3是示出了在使用本发明的一个实施方式的树脂膜形成用复合片在硅晶片上形

成树脂膜时的结构的剖面图。

[0108] 对于要件(III)中规定的“剥离力($\beta 2$)”而言,例如,如图3所示那样,规定的是由树脂膜形成用膜形成的树脂膜30的表面(β')32与支撑片10之间的边界面 $\beta 2$ 的剥离力。

[0109] 需要说明的是,在使用粘合片作为支撑片的情况下,该“剥离力($\beta 2$)”规定的是树脂膜的表面(β')与作为支撑片使用的粘合片的粘合剂层之间的边界面的剥离力。

[0110] 如果剥离力($\beta 2$)为0.02N/25mm以上,则在对切割得到的硅晶片进行拾取而得到芯片时,相对于芯片会具有一定程度的保持力,因此可以抑制在即将进行拾取之前芯片零散地分散的现象。

[0111] 另一方面,如果剥离力($\beta 2$)为5.0N/25mm以下,则可以使对切割得到的硅晶片进行拾取时的拾取性良好。

[0112] 从上述观点出发,在本发明的一个实施方式中,上述的剥离力($\beta 2$)优选为0.03~4.0N/25mm、更优选为0.05~2.5N/25mm、进一步优选为0.10~2.0N/25mm、更进一步优选为0.15~1.5N/25mm。

[0113] 另一方面,作为图3所示的硅晶片100与由树脂膜形成用膜形成的树脂膜30的和硅晶片叠层一侧的表面(α')31之间的边界面 $\alpha 2$ 的剥离力($\alpha 2$),没有特别限制,但优选为至少大于上述的剥离力($\alpha 1$)及剥离力($\beta 2$)的值。

[0114] 需要说明的是,在本发明的一个实施方式中,作为剥离力($\beta 2$)的调整方法,没有特别限制,可列举与上述的剥离力($\beta 1$)同样的调整方法。

[0115] 另外,在使用粘合片作为支撑片的情况下,优选使用具有由包含能量线固化型树脂的粘合剂组合物形成的粘合剂层的粘合片。通过照射能量线,容易使粘合剂层的粘合力降低,将剥离力($\beta 2$)调整至上述范围。

[0116] [构成树脂膜形成用复合片的各层]

[0117] 以下,针对构成本发明的一个实施方式的树脂膜形成用复合片的各层进行说明。

[0118] <树脂膜形成用膜>

[0119] 作为本发明的一个实施方式的复合片所具有的树脂膜形成用膜,只要是剥离力($\alpha 1$)及($\beta 1$)在上述范围内的膜即可,但优选为包含聚合物成分(A)及固化性成分(B)的树脂膜形成用膜。

[0120] 需要说明的是,在不破坏本发明效果的范围内,该树脂膜形成用膜也可以在包含成分(A)及(B)的同时,进一步包含选自无机填充材料(C)、着色剂(D)、偶联剂(E)及通用添加剂(F)中的1种以上。

[0121] 以下,针对树脂膜形成用膜中包含的上述成分(A)~(F)进行说明。

[0122] 另外,对于剥离力($\alpha 1$)、($\beta 1$)及($\beta 2$)的值,可以通过将以下各成分中的优选事项适当组合考虑来进行调整。

[0123] [聚合物成分(A)]

[0124] 本说明书中,所述“聚合物成分”是指重均分子量(M_w)为2万以上、且具有至少1种重复单元的化合物。

[0125] 通过使本发明的一个实施方式中使用的树脂膜形成用膜含有聚合物成分(A),可以为其赋予挠性及成膜性,从而使片性状保持性良好。

[0126] 作为聚合物成分(A)的重均分子量(M_w),从上述观点出发,优选为2万以上、更优选

为2万~300万、进一步优选为5万~200万、更进一步优选为10万~150万。

[0127] 需要说明的是,在本说明书的记载中,聚合物成分等的重均分子量(Mw)的值是利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定并换算为标准聚苯乙烯的值,具体而言,是基于实施例中记载的方法而测定的值。

[0128] 相对于树脂膜形成用膜的总质量(100质量%),聚合物成分(A)的含量优选为5~50质量%、更优选为8~40质量%、进一步优选为10~35质量%、更进一步优选为15~30质量%。

[0129] 需要说明的是,在本说明书中,例如,上述的“相对于树脂膜形成用膜的总质量(100质量%)的成分(A)的含量”与“相对于作为树脂膜形成用膜的形成材料的组合物中的有效成分的总质量(100质量%)的成分(A)的含量”同义,对于以下说明的其它成分的含量,也同样。

[0130] 也就是说,在规定各成分的含量时,可以将“相对于树脂膜形成用膜的总质量(100质量%)”的用语替换为“相对于作为树脂膜形成用膜的形成材料的组合物中的有效成分的总质量(100质量%)”的用语。

[0131] 进一步,上述的“有效成分”是指组合物中的除了溶剂等不会以直接或间接的方式对反应以及所形成的片的物性造成影响的物质以外的成分,具体而言,指的是组合物中所含的除了水及有机溶剂等溶剂以外的成分。

[0132] 作为聚合物成分(A),优选包含丙烯酸类聚合物(A1),但也可以包含丙烯酸类聚合物(A1)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)。

[0133] 这些聚合物成分可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0134] 作为相对于本发明的一个实施方式中使用的树脂膜形成用膜中包含的聚合物成分(A)的总质量(100质量%)的丙烯酸类聚合物(A1)的含量,优选为50~100质量%、更优选为60~100质量%、进一步优选为70~100质量%、更进一步优选为80~100质量%。

[0135] (丙烯酸类聚合物(A1))

[0136] 从为树脂膜形成用膜赋予挠性及成膜性的观点出发,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25万~100万。

[0137] 从将剥离力(α_1)、(β_1)及(β_2)调整至上述范围的观点出发,丙烯酸类聚合物(A1)的玻璃化转变温度(Tg)优选为-40℃以上、更优选为-20~50℃、进一步优选为-10~30℃、更进一步优选为0~20℃。

[0138] 需要说明的是,在本说明书中,丙烯酸类聚合物等的玻璃化转变温度(Tg)的值是将利用下述式(1)计算的以绝对温度(单位:K)表示的玻璃化转变温度(Tg_K)换算为摄氏温度(单位:℃)的值。

[0139] [数学式1]

$$[0140] \quad \frac{100}{Tg_x} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2} + \frac{W_3}{Tg_3} + \frac{W_4}{Tg_4} + \dots \quad (1)$$

[0141] [上述式(1)中,W₁、W₂、W₃、W₄···表示构成树脂成分的单体成分的质量分率(质量%),Tg₁、Tg₂、Tg₃、Tg₄···表示构成树脂成分的各单体成分的均聚物的玻璃化转变温

度(单位:K)。

[0142] 作为丙烯酸类聚合物(A1),可列举以(甲基)丙烯酸烷基酯为主成分的聚合物,具体而言,优选为具有源自具有碳原子数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,从将剥离力(α 1)、(β 1)及(β 2)调整至上述范围的观点出发,更优选为具有结构单元(a1)、和结构单元(a1)以外的其它结构单元(a2)的丙烯酸类共聚物。

[0143] 丙烯酸类聚合物(A1)可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0144] 需要说明的是,丙烯酸类聚合物(A1)为共聚物的情况下,该共聚物的形态可以是嵌段共聚物、无规共聚物、交替共聚物、接枝共聚物中的任意形态。

[0145] 从为树脂膜形成用膜赋予挠性及成膜性的观点出发,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、更优选为1~12、进一步优选为1~8。

[0146] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可列举例如:(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。

[0147] 需要说明的是,这些(甲基)丙烯酸烷基酯可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0148] 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,更优选(甲基)丙烯酸甲酯。

[0149] 相对于丙烯酸类聚合物(A1)的全部结构单元(100质量%),丙烯酸类聚合物(A1)中的源自具有碳原子数1~3的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元(a1-1)的含量优选为5~98质量%、更优选为10~95质量%、进一步优选为20~90质量%。

[0150] 需要说明的是,从将剥离力(α 1)、(β 1)及(β 2)调整至上述范围的观点出发,作为本发明的一个实施方式中使用的丙烯酸类聚合物(A1),优选为同时具有源自具有碳原子数1~3的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元(a1-1)、和源自具有碳原子数4~18(优选为4~12、更优选为4~8)的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元(a1-2)的共聚物。

[0151] 作为结构单元(a1-1)与结构单元(a1-2)的含量比[(a1-1)/(a1-2)],优选为1/99~99/1、更优选为10/90~90/10、进一步优选为15/85~85/15。

[0152] 相对于丙烯酸类聚合物(A1)的全部结构单元(100质量%),丙烯酸类聚合物(A1)中的结构单元(a1)的含量优选为50~100质量%、更优选为60~99质量%、进一步优选为70~95质量%。

[0153] 在不破坏本发明效果的范围内,丙烯酸类聚合物(A1)也可以具有除上述结构单元(a1)以外的源自其它单体的结构单元(a2)。

[0154] 作为构成结构单元(a2)的单体,可列举例如:含羟基单体、含羧基单体、含环氧基单体等具有官能团的含官能团单体;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯类单体;乙烯、丙烯、异丁烯等烯烃类单体;苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等芳香族乙烯基单体;丁二烯、异戊二烯等二烯类单体;(甲基)丙烯腈等腈类单体等。

[0155] 作为含羟基单体,可列举例如:(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;乙烯醇、烯丙醇等不饱和醇类等。

[0156] 这些当中,优选(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯。

[0157] 作为含羧基单体,可列举:(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸等。

[0158] 作为含环氧基单体,可列举例如:(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 β -甲基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸(3,4-环氧环己基)甲酯、(甲基)丙烯酸3-环氧环-2-羟基丙酯等含环氧基的(甲基)丙烯酸酯;巴豆酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油基醚等非丙烯酸类含环氧基单体;等等。

[0159] 需要说明的是,具有源自含环氧基单体的结构单元的 M_w 为2万以上的丙烯酸类聚合物虽具有热固性,但并不是固化性成分(B),而是包含在聚合物成分(A)的概念中的成分。

[0160] 从将剥离力(α_1)、(β_1)及(β_2)调整至上述范围的观点出发,本发明的一个实施方式中使用的丙烯酸类聚合物(A1)优选为同时具有结构单元(a1)和具有源自含羟基单体的结构单元(a2-1)的共聚物。

[0161] 相对于丙烯酸类聚合物(A1)的全部结构单元(100质量%),丙烯酸类聚合物(A1)中的源自含羟基单体的结构单元(a2-1)的含量优选为1~40质量%、更优选为2~30质量%、进一步优选为5~25质量%。

[0162] 另外,特别是从将剥离力(α_1)调整至上述范围的观点出发,本发明的一个实施方式中使用的丙烯酸类聚合物(A1)优选为同时具有结构单元(a1)和具有源自腈类单体的结构单元(a2-2)的共聚物。

[0163] 相对于丙烯酸类聚合物(A1)的全部结构单元(100质量%),丙烯酸类聚合物(A1)中的源自腈类单体的结构单元(a2-2)的含量优选为1~40质量%、更优选为2~35质量%、进一步优选为5~30质量%。

[0164] 如果丙烯酸类聚合物(A1)中的源自含环氧基单体的结构单元的含量增加,则存在所得树脂膜形成用膜与硅晶片之间的密合性增高、剥离力(α_1)的值上升的倾向。因此,在本发明的一个实施方式中,丙烯酸类聚合物(A1)中的源自含环氧基单体的结构单元的含量越少越优选。

[0165] 作为丙烯酸类聚合物(A1)中的源自含环氧基单体的结构单元的含量,相对于丙烯酸类聚合物(A1)的全部结构单元(100质量%),优选为0~4质量%、更优选为0~3质量%、进一步优选为0~2质量%、更进一步优选为0质量%。

[0166] 另外,在使用环氧类热固性成分作为后面叙述的固化性成分(B)的情况下,羧基与环氧类热固性成分中的环氧基会发生反应,因此,优选丙烯酸类聚合物(A1)中的源自含羧基单体的结构单元的含量少的情况。

[0167] 在使用环氧类热固性成分作为固化性成分(B)的情况下,相对于丙烯酸类聚合物(A1)的全部结构单元(100质量%),源自含羧基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%。

[0168] 相对于丙烯酸类聚合物(A1)的全部结构单元(100质量%),丙烯酸类聚合物(A1)中的结构单元(a2)的含量优选为1~40质量%、更优选为2~35质量%、进一步优选为5~30质量%。

[0169] (非丙烯酸类聚合物(A2))

[0170] 在本发明中使用的树脂膜形成用膜中,也可以根据需要而含有作为上述丙烯酸类聚合物(A1)以外的 M_w 为2万以上的聚合物成分的非丙烯酸类聚合物(A2)。

[0171] 作为非丙烯酸类聚合物(A2),可列举例如: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。

[0172] 这些非丙烯酸类聚合物(A2)可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0173] 需要说明的是,具有环氧基的Mw为2万以上的苯氧基树脂虽具有热固性,但并不是固化性成分(B),而是包含在非丙烯酸类聚合物(A2)中的成分。

[0174] 作为非丙烯酸类聚合物(A2)的重均分子量(Mw),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。

[0175] [固化性成分(B)]

[0176] 固化性成分(B)是起到使树脂膜形成用膜固化而形成硬质的树脂膜的作用的成分。

[0177] 本发明中使用的树脂膜形成用膜中,作为固化性成分(B),优选包含热固性成分(B1)及能量线固化性成分(B2)中的至少一者,从抑制由树脂膜形成用膜形成的树脂膜的着色的观点、使固化反应充分进行的观点、以及削减成本的观点出发,更优选包含热固性成分(B1)。

[0178] 作为热固性成分(B1),优选含有至少具有会通过加热而发生反应的官能团的化合物,更优选含有具有环氧基的化合物(B11)。

[0179] 另外,作为能量线固化性成分(B2),优选含有具有会通过照射能量线而发生反应的聚合性官能团的化合物(B21)。

[0180] 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。

[0181] (热固性成分(B1))

[0182] 作为热固性成分(B1),优选环氧类热固性成分。

[0183] 作为环氧类热固性成分,优选在使用具有环氧基的化合物(B11)的同时组合使用热固化剂(B12)。

[0184] 需要说明的是,具有环氧基的化合物(B11)及热固化剂(B12)是重均分子量(Mw)小于2万的化合物,是区别于上述聚合物成分(A)的成分。

[0185] 重均分子量(Mw)为2万以上的具有环氧基的化合物及热固化剂包含在聚合物成分(A)中。

[0186] 作为具有环氧基的化合物(B11)(以下也称为“环氧化合物(B11)”),可列举例如:多官能性环氧树脂、双酚A二缩水甘油基醚及其加氢物、邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂等酚醛清漆型环氧树脂、双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。

[0187] 这些环氧化合物(B11)可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0188] 环氧化合物(B11)的重均分子量(Mw)虽小于20,000,但从通过与成分(A)组合使用而抑制形成树脂膜形成用膜的组合物的粘度、提高操作性等的观点出发,优选为10,000以下、更优选为100~10,000。

[0189] 特别是,从将剥离力($\alpha 1$)调整至上述范围的观点出发,在作为树脂膜形成用膜的形成材料的组合物中,作为环氧化合物(B11),优选同时含有在25℃下为液体的环氧化合物和固体的环氧化合物。

[0190] 作为该组合物中包含的液体的环氧化合物与固体的环氧化合物的含量比[液体的

环氧化合物/固体的环氧化合物],从将剥离力(α_1)调整至上述范围的观点出发,优选为5/95~95/5、更优选为10/90~90/10、进一步优选为20/80~80/20、更进一步优选为30/70~70/30。

[0191] 需要说明的是,存在下述倾向:越是增大液体的环氧化合物的比例则剥离力(α_1)的值越大,越是增大固体的环氧化合物的比例则剥离力(α_1)的值越小。

[0192] 相对于成分(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。

[0193] (热固化剂(B12))

[0194] 热固化剂(B12)作为相对于环氧化合物(B11)的固化剂而发挥功能。

[0195] 作为热固化剂,优选1分子中具有2个以上能够与环氧基反应的官能团的化合物。

[0196] 作为该官能团,可列举:酚羟基、醇羟基、氨基、羧基、及酸酐等。这些官能团中,优选酚羟基、氨基、或酸酐,更优选酚羟基及氨基,进一步优选氨基。

[0197] 作为具有酚基的酚类热固化剂,可列举例如:多官能酚醛树脂、双酚树脂、酚醛清漆型酚醛树脂、双环戊二烯型酚醛树脂、XYLOK型酚醛树脂、芳烷基型酚醛树脂等。

[0198] 作为具有氨基的胺类热固化剂,可列举例如:双氰胺(DICY)等。

[0199] 这些热固化剂(B12)可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0200] 热固化剂(B12)的含量相对于环氧化合物(B11)100质量份优选为0.1~500质量份、更优选为1~200质量份。

[0201] (固化促进剂(B13))

[0202] 为了调整树脂膜形成用膜的热固化的速度,也可以使用固化促进剂(B13)。固化促进剂(B13)优选作为热固性成分(B1)而与环氧化合物(B11)组合使用。

[0203] 作为固化促进剂(B13),可列举例如:三亚乙基二胺、苄基二甲基胺、三乙醇胺、二甲基氨基乙醇、三(二甲基氨基甲基)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;四苄基磷鎓四苯硼酸盐、三苄基磷四苯硼酸酯等四苄基硼盐等。

[0204] 这些固化促进剂(B13)可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0205] 从提高由树脂膜形成用膜形成的树脂膜的粘合性、以及提高使用复合片制造的带树脂膜的芯片的可靠性的观点出发,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。

[0206] (能量线固化性成分(B2))

[0207] 作为能量线固化性成分(B2),也可以单独使用具有通过照射能量线而发生反应的聚合性官能团的化合物(B21),但优选在使用化合物(B21)的同时组合使用光聚合引发剂(B22)。

[0208] (具有通过照射能量线而发生反应的官能团的化合物(B21))

[0209] 作为具有通过照射能量线而发生反应的聚合性官能团的化合物(B21)(以下也称为“能量线反应性化合物(B21)”),只要是具有(甲基)丙烯酰基、乙烯基等聚合性官能团的化合物即可,可列举例如:三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、

季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、低聚酯(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类低聚物、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、衣康酸低聚物等。

[0210] 这些能量线反应性化合物(B21)可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0211] 需要说明的是,能量线反应性化合物(B21)是重均分子量(Mw)小于2万的化合物,是区别于上述的聚合物成分(A)的成分。

[0212] 重均分子量(Mw)为2万以上的能量线反应性化合物包含在聚合物成分(A)中。

[0213] 能量线反应性化合物(B21)的重均分子量(Mw)小于20,000,优选为100~15,000、更优选为300~10,000。

[0214] 相对于成分(A)100质量份,能量线反应性化合物(B21)的含量优选为1~1500质量份、更优选为3~1200质量份。

[0215] (光聚合引发剂(B22))

[0216] 通过在使用上述能量线反应性化合物(B21)的同时组合使用光聚合引发剂(B22),可以缩短聚合固化时间,即使减少光线照射量,也能够使树脂膜形成用膜的固化进行。

[0217] 作为光聚合引发剂(B22),可列举例如:苯偶姻化合物、苯乙酮化合物、酰基氧化膦化合物、茂钛化合物、噻吨酮化合物、过氧化物化合物等。

[0218] 作为更具体的光聚合引发剂,可列举例如:1-羟基环己基苯基酮、苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苄基二苯基硫醚、一硫化四甲基秋兰姆、偶氮二异丁腈、联苯、丁二酮、 β -氯蒽醌、2,4,6-三甲基苄基二苯基氧化膦等。

[0219] 这些光聚合引发剂可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0220] 从使树脂膜形成用膜的固化反应充分进行、同时抑制残留物的生成的观点出发,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。

[0221] 相对于树脂膜形成用膜的总质量(100质量%),固化性成分(B)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%。

[0222] 需要说明的是,固化性成分(B)的含量是上述的包含环氧化合物(B11)、热固化剂(B12)及固化促进剂(B13)的热固性成分(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。

[0223] [无机填充材料(C)]

[0224] 本发明的一个实施方式中使用的树脂膜形成用膜优选进一步包含无机填充材料(C)。

[0225] 通过包含无机填充材料(C),能够将由树脂膜形成用膜形成的树脂膜的热膨胀系数调整至适当的范围,使带树脂膜的芯片的热膨胀系数达到最优化,由此能够提高组装有该芯片的半导体装置的可靠性。另外,还能够降低由树脂膜形成用膜形成的树脂膜的吸湿率。

[0226] 作为无机填充材料(C),可列举例如:二氧化硅、氧化铝、滑石、碳酸钙、氧化钛、氧化铁、碳化硅、氮化硼等的粉末、将这些材料进行球形化而成的珠子、单晶纤维及玻璃纤维

等。

[0227] 这些无机填充材料(C)可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0228] 这些无机填充材料中,优选二氧化硅及氧化铝。

[0229] 作为无机填充材料(C)的平均粒径,优选为0.01~50 μm 、更优选为0.05~30 μm 、进一步优选为0.1~10 μm 。

[0230] 需要说明的是,在本发明中,无机填充材料(C)的平均粒径是使用激光衍射散射式粒度分布测定装置而测定的值,是指体积中值粒径(D₅₀)。

[0231] 相对于树脂膜形成用膜的总质量(100质量%),无机填充材料(C)的含量优选为15~80质量%、更优选为20~75质量%、进一步优选为30~70质量%、更进一步优选为40~65质量%、特别优选为45~60质量%。

[0232] 需要说明的是,存在越是增大树脂膜形成用膜中的无机填充材料的含量,则剥离力(α_1)及(β_1)的值(特别是剥离力(β_1)的值)越小的倾向。

[0233] [着色剂(D)]

[0234] 本发明的一个实施方式中使用的树脂膜形成用膜优选进一步包含着色剂(D)。

[0235] 通过使树脂膜形成用膜含有着色剂(D),在将具有由树脂膜形成用膜形成的树脂膜的半导体芯片组装到设备中时,能够屏蔽由周围的装置产生的红外线等,从而防止半导体芯片的误工作。

[0236] 作为着色剂(D),可使用有机或无机的颜料及染料。

[0237] 作为染料,例如酸性染料、活性染料、直接染料、分散染料、阳离子染料等中的任意染料均可以使用。

[0238] 另外,作为颜料,没有特殊限制,可以从公知的颜料中适当选择使用。

[0239] 这些当中,从对电磁波、红外线的屏蔽性良好、且可进一步提高基于激光打标法的识别性的观点出发,优选黑色颜料。

[0240] 作为黑色颜料,可列举例如:炭黑、氧化铁、二氧化锰、苯胺黑、活性炭等,但从提高半导体芯片的可靠性的观点出发,优选炭黑。

[0241] 需要说明的是,这些着色剂(D)可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0242] 相对于树脂膜形成用膜的总质量(100质量%),着色剂(D)的含量优选为0.01~30质量%、更优选为0.05~25质量%、进一步优选为0.1~15质量%、更进一步优选为0.15~5质量%。

[0243] [偶联剂(E)]

[0244] 本发明的一个实施方式中使用的树脂膜形成用膜优选进一步包含偶联剂(E)。

[0245] 通过包含偶联剂(E),对于所得由树脂膜形成用膜形成的树脂膜,可以在不破坏耐热性的情况下使其耐水性也得到提高。

[0246] 作为偶联剂(E),优选为与成分(A)、成分(B)所具有的官能团发生反应的化合物,更优选为硅烷偶联剂。

[0247] 作为硅烷偶联剂,可列举例如: 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-6-(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-6-(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、乙烯基三乙氧基硅烷、咪唑硅烷等。

[0248] 这些偶联剂(E)可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0249] 作为偶联剂(E),优选低聚物型偶联剂。

[0250] 作为也包括低聚物型偶联剂的偶联剂(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。

[0251] 需要说明的是,通过含有偶联剂(E),可以认为,由于会与树脂膜形成用膜中的聚合物成分(A)、作为被粘附物的硅晶片的表面、树脂膜形成用片中任选包含的无机填充材料(C)的表面结合而使粘接性、凝聚性提高,因此剥离力($\alpha 1$)的值也增加。

[0252] 因此,从将剥离力($\alpha 1$)、($\beta 1$)及($\beta 2$)调整至上述范围的观点出发,特别是从调整剥离力($\alpha 1$)的观点出发,优选偶联剂(E)的含量少的情况。

[0253] 从上述观点出发,相对于树脂膜形成用膜的总质量(100质量%),偶联剂(E)的含量优选为0.01~4质量%、更优选为0.05~2质量%、进一步优选为0.10~1.5质量%、更进一步优选为0.15~1质量%。

[0254] [通用添加剂(F)]

[0255] 在本发明的一个实施方式中使用的树脂膜形成用膜中,在不破坏本发明效果的范围内,除了上述成分以外,还可以根据需要而含有通用添加剂(F)。

[0256] 作为通用添加剂(F),可列举例如:交联剂、流平剂、增塑剂、抗静电剂、抗氧剂、离子捕获剂、吸气剂、链转移剂等。

[0257] 这些通用添加剂(F)各自的含量相对于树脂膜形成用膜的总质量(100质量%)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%。

[0258] <树脂膜形成用膜的制造方法>

[0259] 作为本发明的一个实施方式的树脂膜形成用膜的制造方法,没有特别限制,可利用公知的方法来制造。

[0260] 例如,在制备包含上述各成分的树脂膜形成用组合物之后,适当加入有机溶剂进行稀释,得到树脂膜形成用组合物的溶液。然后,将该树脂膜形成用组合物的溶液利用公知的涂布方法涂布在图1中所示的支撑片10、10'上而形成涂膜,并使该涂膜干燥,由此可形成树脂膜形成用膜。

[0261] 作为用于制备树脂膜形成用组合物的溶液的有机溶剂,可列举例如:甲苯、乙酸乙酯、甲乙酮等。

[0262] 配合有机溶剂的情况下的树脂膜形成用组合物的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%。

[0263] 作为涂布方法,可列举例如:旋涂法、喷涂法、棒涂法、刮刀涂布法、辊涂法、辊刀涂布法、刮涂法、模涂法、凹版涂布法等。

[0264] 该树脂膜形成用膜可以为单层、也可以为2层以上的多层结构。

[0265] 在制造2层以上的多层结构的树脂膜形成用膜时,例如,通过在2片以上的支撑片上分别涂布树脂膜形成用组合物的溶液而形成涂膜,并将形成的各涂膜叠合而进行涂膜的

叠膜,然后进行干燥,由此可以制造由多层结构构成的树脂膜形成用膜。

[0266] 需要说明的是,本发明的一个实施方式的复合片所具有的树脂膜形成用膜的厚度可根据用途而适当设定,优选为3~300 μm 、更优选为5~250 μm 、进一步优选为7~200 μm 。需要说明的是,树脂膜形成用膜为多层结构的情况下,也优选其总厚度在上述范围内。

[0267] <支撑片>

[0268] 作为本发明的一个实施方式中使用的支撑片,可列举仅由基材构成的片、在基材上具有粘合剂层的粘合片。

[0269] 本发明的一个实施方式的复合片所具有的支撑片是起到防止在树脂膜形成用片的表面附着灰尘等的剥离片、或用于在切割工序等中对树脂膜形成用片的面进行保护的切割片等的作用的片材。

[0270] 作为支撑片的厚度,可根据用途而适当选择,但从为复合片赋予充分的挠性、使相对于硅晶片的粘贴性良好的观点出发,优选为10~500 μm 、更优选为20~350 μm 、进一步优选为30~200 μm 。

[0271] 需要说明的是,就上述的支撑片的厚度而言,不仅包含构成支撑片的基材的厚度,在具有粘合剂层的情况下,还包含这些层或膜的厚度。

[0272] (基材)

[0273] 作为构成支撑片的基材,优选为树脂膜。

[0274] 作为该树脂膜,可列举例如:低密度聚乙烯(LDPE)膜、直链低密度聚乙烯(LLDPE)膜等聚乙烯膜、乙烯-丙烯共聚物膜、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。

[0275] 本发明的一个实施方式中使用的基材可以是由1种树脂膜构成的单层膜,也可以是将2种以上树脂膜叠层而成的叠层膜。

[0276] 另外,在本发明的一个实施方式中,也可以使用对上述的树脂膜等基材的表面实施表面处理而得到的片作为支撑片。

[0277] 这些树脂膜也可以是交联膜。

[0278] 另外,还可以使用对这些树脂膜进行着色而得到的片、或实施印刷而得到的片等。

[0279] 进一步,树脂膜可以通过挤出成型将热塑性树脂制成片而得到的膜,也可以是经过拉伸的膜,还可以使用将固化性树脂利用给定方法进行薄膜化及固化后制成片而得到的膜。

[0280] 这些树脂膜中,从耐热性优异、且由于具有适度的柔软性而具有膨胀适应性、还容易保持拾取适应性的观点出发,优选包含聚丙烯膜的基材。

[0281] 需要说明的是,作为包含聚丙烯膜的基材的结构,可以是仅由聚丙烯膜构成的单层结构,也可以是由聚丙烯膜和其它树脂膜构成的多层结构。

[0282] 树脂膜形成用膜为热固性的情况下,构成基材的树脂膜具有耐热性,由此可抑制由热引起的基材的损伤,从而能够抑制在半导体装置的制造工艺中不良状况的发生。

[0283] 作为支撑片,在使用仅由基材构成的片的情况下,作为该基材与树脂膜形成用膜

的表面(β)接触的面表面张力,从将剥离力($\beta 1$)调整至上述范围的观点出发,优选为20~50mN/m、更优选为23~45mN/m、进一步优选为25~40mN/m。

[0284] 作为构成支撑片的基材的厚度,优选为10~500 μm 、更优选为15~300 μm 、进一步优选为20~200 μm 。

[0285] (粘合片)

[0286] 作为在本发明的一个实施方式中用作支撑片的粘合片,可列举在上述的树脂膜等基材上具有由粘合剂形成的粘合剂层的粘合片。

[0287] 作为粘合剂层的形成材料即粘合剂,可列举包含粘合性树脂的粘合剂组合物,该粘合剂组合物中可以进一步含有上述的交联剂、增粘剂等通用添加剂。

[0288] 作为该粘合性树脂,在着眼于该树脂的结构的情况下,可列举例如丙烯酸类树脂、氨基甲酸酯类树脂、橡胶类树脂、有机硅类树脂、乙烯基醚类树脂等,在着眼于该树脂的功能的情况下,可列举例如能量线固化型粘合剂等。

[0289] 在本发明的一个实施方式中,从将剥离力($\beta 2$)调整至上述范围的观点、以及使拾取性良好的观点出发,优选具有由包含能量线固化型树脂的粘合剂组合物形成的粘合剂层的粘合片。

[0290] 作为能量线固化型树脂,只要是具有(甲基)丙烯酸基、乙烯基等聚合性基团的树脂即可,但优选为具有聚合性基团的粘合性树脂。

[0291] 另外,从将剥离力($\beta 1$)及($\beta 2$)调整至上述范围的观点出发,优选包含丙烯酸类树脂的粘合剂。

[0292] 作为该丙烯酸类树脂,优选为具有源自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元(x1)的丙烯酸类聚合物,更优选为具有结构单元(x1)、和源自含官能团单体的结构单元(x2)的丙烯酸类共聚物。

[0293] 作为上述(甲基)丙烯酸烷基酯所具有的烷基的碳原子数,优选为1~18、更优选为1~12、进一步优选为1~8。

[0294] 作为该(甲基)丙烯酸烷基酯,可列举与构成上述结构单元(a1)的(甲基)丙烯酸烷基酯相同的那些(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0295] 需要说明的是,(甲基)丙烯酸烷基酯可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0296] 相对于丙烯酸类聚合物的全部结构单元(100质量%),结构单元(x1)的含量通常为50~100质量%、优选为50~99.9质量%、更优选为60~99质量%、进一步优选为70~95质量%。

[0297] 作为上述含官能团单体,可列举例如:含羟基单体、含羧基单体、含环氧基单体等,各个单体的具体例可列举与作为构成结构单元(a2)的单体而示例的相同的那些单体。

[0298] 需要说明的是,这些单体可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0299] 相对于丙烯酸类聚合物的全部结构单元(100质量%),结构单元(x2)的含量通常为0~40质量%、优选为0.1~40质量%、更优选为1~30质量%、进一步优选为5~20质量%。

[0300] 另外,作为本发明的一个实施方式中使用的丙烯酸类树脂,可以是使具有上述结构单元(x1)及(x2)的丙烯酸类共聚物进一步与具有能量线聚合性基团的化合物反应而得到的能量线固化型丙烯酸类树脂。

[0301] 作为具有能量线聚合性基团的化合物,只要是具有(甲基)丙烯酸酯基、乙烯基等聚合性基团的化合物即可。

[0302] 使用包含丙烯酸类树脂的粘合剂的情况下,从将剥离力(B1)及(B2)调整至上述范围的观点出发,优选在含有丙烯酸类树脂的同时还含有交联剂。

[0303] 作为该交联剂,可列举例如:异氰酸酯类交联剂、亚胺类交联剂、环氧类交联剂、噁唑啉类交联剂、碳化二亚胺类交联剂等,从将剥离力(B1)及(B2)调整至上述范围的观点出发,优选异氰酸酯类交联剂。

[0304] 相对于上述粘合剂中所含的丙烯酸类树脂的总质量(100质量份),交联剂的含量优选为0.01~20质量份、更优选为0.1~15质量份、进一步优选为0.5~10质量份、更进一步优选为1~8质量份。

[0305] 通过在作为基材的上述树脂膜上利用公知的涂布方法涂布粘合剂,并使所形成的涂膜干燥而形成剥离膜,由此可以得到由实施了剥离处理的基材构成的支撑片。

[0306] 需要说明的是,对于粘合剂,也可以进一步加入稀释溶剂而制成溶液形态、或制成乳液的形态。

[0307] 需要说明的是,为了使作为基材的树脂膜与粘合剂层之间的粘接强固,也可以根据需要对树脂膜的欲设置粘合剂层的面实施基于喷砂、溶剂处理等的凹凸化处理;电晕放电处理、电子束照射、等离子体处理、臭氧处理、紫外线照射处理、火焰处理、铬酸处理、热风处理等氧化处理;及底涂处理等。

[0308] 作为粘合片的粘合剂层的表面张力,从将剥离力(B1)调整至上述范围的观点出发,优选为20~50mN/m、更优选为23~45mN/m、进一步优选为25~40mN/m。

[0309] 粘合剂层的厚度优选为1~100 μm 、进一步优选为2~80 μm 、特别优选为3~50 μm 。

[0310] <夹具粘接层>

[0311] 夹具粘接层可以由具有基材(芯材)的双面粘合片形成、或者由粘合剂形成。

[0312] 作为该基材(芯材),可列举能够用作上述基材的树脂膜,优选为聚丙烯膜、及聚氯乙烯膜。

[0313] 另外,作为上述粘合剂,可列举与作为上述粘合片的粘合剂层的形成材料的粘合剂相同的粘合剂。

[0314] 夹具粘接层的厚度优选为1~200 μm 、更优选为5~100 μm 、进一步优选为10~70 μm 。

[0315] <载片>

[0316] 作为载片,只要是在使用时能够剥离的材料即可,没有特别限制,可列举能够用作上述基材的树脂膜、在该树脂膜的表面上实施了剥离处理而得到的片等。

[0317] 载片的厚度没有特别限制,优选为1~200 μm 、更优选为5~150 μm 、进一步优选为10~100 μm 。

[0318] [树脂膜形成用复合片的用途]

[0319] 本发明的一个实施方式的复合片能够粘贴于倒装方式的芯片用半导体晶片、半导体芯片等工件的背面而在工件上形成树脂膜。该树脂膜具有保护半导体晶片、半导体芯片等工件的背面的作为保护膜的功能。例如,在粘贴于半导体晶片的情况下,树脂膜具有补强晶片的功能,因此能够防止晶片的破损等。

[0320] 本发明的一个实施方式的复合片的由树脂膜形成用膜形成的树脂膜还能够赋予

作为粘接膜的功能。粘接膜通常被粘贴于半导体晶片的背面等,在经过切割工序而被切割成一个一个的芯片之后,被载置(焊接)于基板等的给定的被粘附部,经过热固化工序而被用于半导体芯片的粘接固定。

[0321] 另外,本发明的一个实施方式的复合片在进行刀片切割、激光切割时可作为用于固定半导体晶片等工件的片使用,无需另外贴合切割片进行切割,能够简化半导体装置的制造工序。

[0322] 此外,在所谓的DBG(dicing before grinding)法(通过从半导体晶片的电路面侧形成比欲获得的芯片厚度深的槽、并从半导体晶片的背面侧进行至少到达槽的薄化处理,从而得到芯片组的方法)中,也可以使用本发明的复合片,可以将其粘贴于经过了单片化的芯片组而使用。

[0323] [带树脂膜的芯片的制造方法]

[0324] 以下,针对使用本发明的一个实施方式的复合片制造带树脂膜的芯片的方法的一例进行说明。

[0325] 例如,作为本发明的一个实施方式的带树脂膜的芯片的制造方法,可列举具有下述工序(1)~(4)的基于刀片切割的方法。

[0326] 工序(1):在工件的背面粘贴本发明的一个实施方式的树脂膜形成用复合片的工序

[0327] 工序(2):对工件进行切割的工序

[0328] 工序(3):由树脂膜形成用膜形成树脂膜的工序

[0329] 工序(4):拾取经工序(2)而得到的经过了切割的工件而得到芯片的工序

[0330] 需要说明的是,在本发明的一个实施方式的带树脂膜的芯片的制造方法中,工序(1)之后的工序(2)~(4)的顺序不受限定,例如,可以是“工序(1)、(2)、(3)、(4)”的顺序,也可以是“工序(1)、(3)、(2)、(4)”的顺序,还可以是“工序(1)、(2)、(4)、(3)”的顺序。

[0331] <工序(1)>

[0332] 工序(1)是在硅晶片等工件的背面粘贴本发明的一个实施方式的复合片的树脂膜形成用膜的工序。

[0333] 本工序中使用的工件可以是硅晶片,另外,也可以是镓及砷等的化合物半导体晶片。此外,对于半导体晶片而言,也可以在其表面形成电路、同时对其背面进行适当磨削等,从而使其厚度达到50~500 μm 左右。

[0334] 这里,本发明的复合片的再剥离性优异,因此在本工序中,在工件和复合片的粘贴未能顺利进行的情况下,可以进行重贴。也就是说,即使在工件的背面上暂时粘贴了复合片的树脂膜形成用膜,也能够将该复合片从工件上彻底地剥离。由于在剥离复合片后的工件的表面不易产生树脂膜形成用膜的残渣,因此能够实现该工件的再利用。

[0335] <工序(2)>

[0336] 工序(2)是将工件连同其表面形成的电路一起进行切割,从而对芯片进行加工的工序。

[0337] 需要说明的是,作为本工序中进行切割的对象物的工件可以是经过工序(1)而得到的带树脂膜形成用膜的工件,也可以是在工序(1)之后先经过工序(3)而得到的带树脂膜的工件。

[0338] 需要说明的是,工件的切割可利用公知的方法进行。

[0339] 这里,在工序(1)之后经过本工序的情况下,得到经过了切割的带树脂膜形成用膜的工件,并在其后的工序(3)中由树脂膜形成用膜形成树脂膜,从而可得到经过了切割的带树脂膜的工件。

[0340] 另一方面,在工序(1)之后经过工序(3)的情况下,在本工序中,进行带树脂膜的工件的切割,从而可得到经过了切割的带树脂膜的工件。

[0341] <工序(3)>

[0342] 工序(3)是由粘贴于工件的复合片的树脂膜形成用膜形成树脂膜的工序。

[0343] 通常,树脂膜是使树脂膜形成用膜固化而形成的,但如果树脂膜形成用膜自身具有保护膜、粘接膜的功能,则也可以直接将未固化的树脂膜形成用膜作为树脂膜。

[0344] 需要说明的是,所形成的树脂膜可以是完全发生了固化的膜,也可以是部分发生了固化的膜,但优选为完全发生了固化的膜。

[0345] 就树脂膜形成用膜的固化而言,根据树脂膜形成用膜中所含的固化性成分的种类,可以通过热固化及基于能量线的照射的固化中的任意固化方式来进行。

[0346] 作为进行热固化的情况下的条件,固化温度优选为100~150℃,固化时间优选为1~3小时。

[0347] 另外,作为进行基于能量线的照射的固化的情况下的条件,可根据所使用的能量线的种类而适当设定。例如,在使用紫外线的情况下,照度优选为170~250mw/cm²,光量为600~1000mJ/cm²。

[0348] <工序(4)>

[0349] 工序(4)是对经工序(2)而得到的经过了切割的工件利用筒夹(collet)等通用机构进行拾取而得到芯片的工序。通过经过本工序,可得到经过了单片化的芯片。

[0350] 在工序(3)中使树脂膜形成用膜固化而形成了树脂膜的情况下,如果从树脂膜的表面(β')剥离上述支撑片所需要的剥离力(β_2)的值在上述范围,则拾取适应性良好,能够使带树脂膜的芯片的生产性提高。

[0351] 需要说明的是,关于从未固化的树脂膜形成用膜的表面剥离支撑片所需要的剥离力的值,也优选为与上述的剥离力(β_2)相同的范围。

[0352] 在使用了由未固化的树脂膜形成用膜与作为支撑片的粘合片叠层而成的复合片的情况下,该粘合片优选为具有由包含能量线固化型树脂的粘合剂组合物形成的粘合剂层。

[0353] 只要是具有这样的粘合剂层的粘合片,则可以通过在本工序的拾取作业之前照射能量线而使粘合剂层的粘合力降低,从而获得良好的拾取性。可以认为,通过这样地照射能量线,容易将从未固化的树脂膜形成用膜的表面剥离该粘合片所需要的剥离力的值调整为与上述的剥离力(β_2)同样地范围。

[0354] 对于经过以上工序而得到的带树脂膜的芯片而言,可以通过以倒装方式安装在基材等上而制造半导体装置。另外,对于树脂膜具有作为粘接膜的功能的带树脂膜的芯片而言,也可以通过粘接在晶垫部或其它的半导体芯片等其它构件上(芯片搭载部上)而制造半导体装置。

[0355] 实施例

[0356] 在以下的记载中,各成分的重均分子量(Mw)及玻璃化转变温度(Tg)是通过以下所示的方法测定或算出的值。

[0357] <重均分子量(Mw)>

[0358] 使用凝胶渗透色谱装置(东曹株式会社制、制品名“HLC-8220GPC”)在下述的条件下进行测定,使用了经标准聚苯乙烯换算而测定的值。

[0359] (测定条件)

[0360] • 色谱柱:“TSK guard column HXL-H”“TSK gel GMHXL($\times 2$)”“TSK gel G2000HXL”(均由东曹株式会社制造)

[0361] • 柱温:40°C

[0362] • 展开溶剂:四氢呋喃

[0363] • 流速:1.0mL/min

[0364] <玻璃化转变温度(Tg)>

[0365] 使用了由上述式(1)算出的值。

[0366] 实施例1~9、比较例1

[0367] 将表1所示的种类及配合量(有效成分比)的各成分进行混合,并利用甲乙酮进行稀释,制备了固体成分浓度61质量%的树脂膜形成用膜的树脂膜形成用组合物的溶液。

[0368] 然后,在由具有实施了剥离处理的表面的树脂膜构成的载片(琳得科株式会社制、商品名“SP-PET3811”、厚度:38 μ m)的实施了剥离处理的表面上,涂布该树脂膜形成用组合物的溶液,并于120°C进行了2分钟干燥处理。然后,在该载片上形成厚度25 μ m的树脂膜形成用膜,制作了由载片及树脂膜形成用膜构成的叠层体(1)。

[0369] 然后,在叠层体(1)的树脂膜形成用膜上贴合表1所示种类的支撑片(I)~(VII)中的任意支撑片,制作了依次叠层有支撑片、树脂膜形成用膜及载片的叠层体(2)。

[0370] 需要说明的是,在使用支撑片(I)、(II)、(IV)~(VII)的情况下,该树脂膜形成用膜和这些支撑片的粘合剂层以直接叠层的方式贴合,从而制作了叠层体(2)。

[0371] 实施例及比较例的树脂膜形成用组合物的制备中使用的表1中记载的各成分的详情如下所述。

[0372] <聚合物成分>

[0373] • (A-1):由丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸正丁酯(BA)及丙烯腈(AN)形成的丙烯酸共聚物(Mw=85万、Tg=12°C)。

[0374] • (A-2):由丙烯酸甲酯(MA)及丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)形成的丙烯酸共聚物(MA/HEA=85/15(质量%)、Mw=37万、Tg=6°C)。

[0375] • (A-3):由丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸正丁酯(BA)、丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)及甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)形成的丙烯酸共聚物(MA/BA/HEA/GMA=70/10/15/5(质量%)、Mw=80万、Tg=-1°C)。

[0376] <固化性成分>

[0377] • (B-1):双酚A型环氧树脂(三菱化学株式会社制、商品名“JER828”、25°C下为液体、相当于环氧化合物(B11)的化合物)。

[0378] • (B-2):双酚A型环氧树脂(三菱化学株式会社制、商品名“JER1055”、25°C下为固体、相当于环氧化合物(B11)的化合物)。

[0379] • (B-3) : 双环戊二烯型环氧树脂 (DIC (株) 制、商品名“Epiclon HP-7200HH”、25℃下为固体、相当于氧化合物 (B11) 的化合物)。

[0380] • (B-4) : 胺系固化剂 (ADEKA (株) 制、商品名“Adeka Hardener 3636AS”、相当于热固化剂 (B12) 的化合物)。

[0381] • (B-5) : 固化促进剂 (四国化成工业株式会社制、商品名“CUREZOL 2PHZ”、相当于固化促进剂 (B13) 的化合物)。

[0382] <无机填充材料>

[0383] • (C-1) : 二氧化硅填料 (Admatechs 公司制、商品名“SC2050MA”)。

[0384] <着色剂>

[0385] • (D-1) : 炭黑 (三菱化学株式会社制、商品名“#MA650”)。

[0386] <硅烷偶联剂>

[0387] • (E-1) : 硅烷偶联剂 (Nippon Unicar (株) 制、商品名“A-1110”)。

[0388] 另外, 实施例及比较例中使用的表1中记载的支撑片的详情如下所述。

[0389] • 支撑片 (I) :

[0390] 在厚度80 μm 的聚丙烯膜 (三菱树脂株式会社制) 的一侧表面上具有由粘合剂 (i) 形成的厚度90 μm 的粘合剂层的粘合片 (粘合剂层的表面的表面张力=30mN/m)。

[0391] 该粘合剂 (i) 包含由丙烯酸2-乙基己酯 (2EHA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、及丙烯酸2-羟基乙酯 (HEA) 形成的丙烯酸类树脂 (2EHA/MMA/HEA=60/30/10 (质量%)、 $M_w=50$ 万) 100质量份 (固体成分)、及3官能苯二亚甲基二异氰酸酯类交联剂 (Mitsui Takeda Chemical (株) 制、商品名“Takenate D110N”) 10质量份 (固体成分)。

[0392] • 支撑片 (II) :

[0393] 在厚度80 μm 的聚丙烯膜 (三菱树脂株式会社制) 的一侧表面上具有由粘合剂 (ii) 形成的厚度90 μm 的粘合剂层的粘合片 (粘合剂层的表面的表面张力=33mN/m)。

[0394] 该粘合剂 (ii) 包含由丙烯酸2-乙基己酯 (2EHA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、及丙烯酸2-羟基乙酯 (HEA) 形成的丙烯酸类树脂 (2EHA/MMA/HEA=60/30/10 (质量%)、 $M_w=50$ 万) 100质量份 (固体成分)、及3官能苯二亚甲基二异氰酸酯类交联剂 (Mitsui Takeda Chemical (株) 制、商品名“Takenate D110N”) 5质量份 (固体成分比)。

[0395] • 支撑片 (III) :

[0396] 仅由厚度80 μm 的聚丙烯膜 (三菱树脂株式会社制、表面张力=35mN/m) 构成的支撑片。

[0397] • 支撑片 (IV) :

[0398] 在厚度80 μm 的聚丙烯膜 (三菱树脂株式会社制) 的一侧表面上具有由能量线固化型粘合剂 (iii) 形成的厚度90 μm 的粘合剂层的粘合片。

[0399] 该能量线固化型粘合剂 (iii) 包含: 使将丙烯酸2-乙基己酯 (2EHA) 40质量份、乙酸乙烯酯 (VAc) 40质量份、丙烯酸2-羟基乙酯 (HEA) 20质量份共聚而得到的预聚物 (2EHA/VAc/HEA=40/40/20 (质量%)) 进一步与甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯21.4质量份 (使甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯的异氰酸根合基相对于HEA的羟基100摩尔%为80摩尔%的量) 反应而得到的能量线固化型丙烯酸类共聚物 (重均分子量:60万) 100质量份 (固体成分); 以及3官能苯二亚甲基二异氰酸酯类交联剂 (Mitsui Takeda Chemical (株) 制、商品名“Takenate

D110N”)5质量份(固体成分)。

[0400] • 支撑片(V) :

[0401] 在厚度80 μ m的聚丙烯膜(三菱树脂株式会社制)的一侧表面上具有由粘合剂(iv)形成的厚度10 μ m的粘合剂层的粘合片(粘合剂层的表面的表面张力=33mN/m)。

[0402] 该粘合剂(iv)包含由丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸甲酯(MA)及丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)形成的丙烯酸类树脂(BA/MA/HEA=60/30/10(质量%)、 $M_w=80$ 万)100质量份(固体成分)、及3官能苯二亚甲基二异氰酸酯类交联剂(Mitsui Takeda Chemical(株)制、商品名“Takenate D110N”)1质量份(固体成分)。

[0403] • 支撑片(VI) :

[0404] 在厚度80 μ m的聚丙烯膜(三菱树脂株式会社制)的一侧表面上具有由粘合剂(v)形成的厚度10 μ m的粘合剂层的粘合片(粘合剂层的表面的表面张力=29mN/m)。

[0405] 该粘合剂(v)包含由丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)及丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)形成的丙烯酸类树脂(2EHA/MMA/HEA=50/40/10(质量%)、 $M_w=80$ 万)100质量份(固体成分)、及3官能苯二亚甲基二异氰酸酯类交联剂(Mitsui Takeda Chemical(株)制、商品名“Takenate D110N”)10质量份(固体成分)。

[0406] • 支撑片(VII) :

[0407] 在厚度80 μ m的聚丙烯膜(三菱树脂株式会社制)的一侧表面上具有由粘合剂(vi)形成的厚度10 μ m的粘合剂层的粘合片(粘合剂层的表面的表面张力=33mN/m)。

[0408] 该粘合剂(vi)包含由丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸甲酯(MA)及丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)形成的丙烯酸类树脂(BA/MA/HEA=60/30/10(质量%)、 $M_w=80$ 万)100质量份(固体成分)、及3官能苯二亚甲基二异氰酸酯类交联剂(Mitsui Takeda Chemical(株)制、商品名“Takenate D110N”)2质量份(固体成分)。

[0409] 使用实施例及比较例中制作的叠层体(1)及(2),利用以下方法进行了剥离力(α_1)、(β_1)、及(β_2)的测定。另外,使用叠层体(2),利用以下方法进行了相对于硅晶片的再剥离性的评价。这些结果如表1所示。

[0410] <剥离力(α_1)的测定>

[0411] 在叠层体(1)的外露的树脂膜形成用膜的表面上粘贴作为衬带的粘合带(琳得科株式会社制、商品名“PET25PLShin”、在厚度25 μ m的PET膜上具有包含丙烯酸类树脂的厚度20 μ m的粘合剂层的粘合片),并裁切为横25mm \times 纵150mm的大小,制作了试验用样品。

[0412] 将该试验样品的载片除去,使用层压机(Fuji株式会社制、制品名“LAMIPACKER LPD3214”)将外露的树脂膜形成用膜的表面与实施了干式抛光研磨的硅晶片(直径:6英寸、厚度:500 μ m)的表面进行粘贴,并静置30分钟。

[0413] 静置后,使用精密万能试验机(株式会社岛津制作所制、制品名“Autograph AG-IS”),以剥离角度180 $^\circ$ 、测定温度23 $^\circ$ C、拉伸速度300mm/分进行拉伸试验,测定了将上述衬带及试验样品一起从硅晶片剥离时的载荷。

[0414] 测定长度设为100mm,将测定的最初10mm和最后10mm从有效值中去除。将所得测定值中的最大值作为剥离力(α_1),记载于表1。

[0415] <剥离力(β_1)的测定>

[0416] 将叠层体(2)裁切为横25mm \times 纵150mm的大小,除去载片,将露出树脂膜形成用膜

的表面的样品作为试验样品。

[0417] 将由聚甲基丙烯酸甲酯形成的支撑板和该试验样品的外露的树脂膜形成用膜的表面经由双面胶带(在由聚对苯二甲酸乙二醇酯形成的厚度25 μm 的基材的两面分别具有由丙烯酸类粘合剂形成的厚度10 μm 的粘合剂层的双面胶带)进行贴合,并静置30分钟。

[0418] 需要说明的是,该双面胶带是具有在拉伸试验时能够将支撑板与树脂膜形成用膜固定的粘合力的胶带。

[0419] 静置后,使用精密万能试验机(株式会社岛津制作所制、制品名“Autograph AG-IS”),以剥离角度180°、测定温度23℃、拉伸速度300mm/分进行拉伸试验,测定了从树脂膜形成用膜的表面(β)将支撑片(I)~(IV)中的任意支撑片剥离时的载荷。

[0420] 测定长度设为100mm,将测定的最初10mm和最后10mm从有效值中去除。将所得测定值中的最小值作为剥离力(β_1),记载于表1。

[0421] <剥离力(β_2)的测定>

[0422] 将叠层体(2)裁切为横25mm \times 纵150mm的大小,除去载片,将露出树脂膜形成用膜的表面的样品作为试验样品。

[0423] 使用层压机(Fuji株式会社制、制品名“LAMIPACKER LPD3214”)将外露的树脂膜形成用膜的表面与实施了干式抛光研磨的硅晶片(直径:6英寸、厚度:500 μm)的表面进行粘贴,并静置30分钟。

[0424] 静置后,于130℃进行2小时加热,使树脂膜形成用膜固化而形成树脂膜,与剥离力(β_1)的测定同样地进行,测定了从该树脂膜的表面(β')将支撑片(I)~(IV)剥离时的载荷。

[0425] 需要说明的是,对于实施例4,在形成树脂膜之后,使用UV照射装置(琳得科株式会社制、商品名“RAD2000m/8”)照射紫外线(照度:220mW/cm²、光量:190mJ/cm²)后,进行了上述测定。

[0426] 测定长度设为100mm,将测定的最初10mm和最后10mm从有效值中去除。将所得测定值中的最小值作为剥离力(β_2),记载于表1。

[0427] <相对于硅晶片的再剥离性的评价>

[0428] 将叠层体(2)裁切为横25mm \times 纵150mm的大小,除去载片,将露出树脂膜形成用膜的表面(β)的样品作为试验样品。

[0429] 使用层压机(Fuji株式会社制、制品名“LAMIPACKER LPD3214”)将外露的树脂膜形成用膜的表面与实施了干式抛光研磨的硅晶片(直径:6英寸、厚度:500 μm)的表面进行粘贴,并静置30分钟。

[0430] 静置后,使用精密万能试验机(株式会社岛津制作所制、制品名“Autograph AG-IS”),以剥离角度180°、测定温度23℃、拉伸速度300mm/分从硅晶片将该试验样品(支撑片及树脂膜形成用膜)剥离,对于在硅晶片的表面上是否附着有树脂膜形成用膜的一部分进行了肉眼观察。在此基础上,根据下述基准对相对于硅晶片的再剥离性进行了评价。

[0431] • “A+”:在硅晶片的表面上未观察到树脂膜形成用膜的附着物。

[0432] • “A”:在硅晶片的表面上未观察到树脂膜形成用膜的直径5mm以上的附着物,虽然极少地确认到了直径小于5mm的附着物,但为能够利用醇等充分除去程度。

[0433] • “B”:在硅晶片的表面上未观察到树脂膜形成用膜的直径10mm以上的附着物,虽然确认到了少许直径小于10mm的附着物,但为能够利用醇等充分除去程度。

[0434] • “C”：在硅晶片的表面上确认到了树脂膜形成用膜的直径10mm以上的附着物，并且也难以利用醇等除去。

[0435]

表 1

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	比较例1
树脂膜形成用组合物的组成 (质量份) *1	聚合物成分	A-1 150 (26.0)	-	150 (26.0)	150 (26.0)	150 (23.9)	150 (28.6)	150 (26.0)	150 (22.8)	150 (29.6)	-
		A-2	150 (26.0)	-	-	-	-	-	-	-	-
		A-3	-	-	-	-	-	-	-	-	150 (26.0)
		B-1	60 (10.4)	60 (10.4)	60 (10.4)	60 (10.4)	10 (1.7)	60 (10.4)	10 (1.7)	60 (10.4)	60 (10.4)
		B-2	10 (1.7)	10 (1.7)	10 (1.7)	10 (1.7)	60 (10.4)	10 (1.7)	10 (1.7)	60 (10.4)	10 (1.7)
无机填充材料		B-3	30 (5.2)	30 (5.2)	30 (5.2)	20 (5.2)	30 (5.2)	30 (5.2)	30 (5.2)	30 (5.2)	30 (5.2)
		B-4	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)
		B-5	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)
		C-1	320 (55.4)	320 (55.4)	320 (55.4)	320 (55.4)	370 (64.1)	250 (43.3)	400 (69.3)	250 (43.3)	320 (55.4)
		D-1	1.2 (0.2)	1.2 (0.2)	1.2 (0.2)	1.2 (0.2)	1.2 (0.2)	1.2 (0.2)	1.2 (0.2)	1.2 (0.2)	1.2 (0.2)
硅烷偶联剂		E-1	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)	2 (0.3)
	支撑片的种类	支撑片 (I)	支撑片 (II)	支撑片 (III)	支撑片 (IV)	支撑片 (I)	支撑片 (IV)	支撑片 (V)	支撑片 (VI)	支撑片 (VII)	支撑片 (I)
	剥离力(α1)	0.7	1.2	0.7	0.7	0.07	0.7	0.7	0.08	0.9	11.0
	剥离力(β1)	1.0	2.0	2.0	11.0	0.3	11.0	19.0	0.08	19.0	0.5
	剥离力(β2)	0.4	1.0	1.5	4.0	0.2	3.0	4.0	0.03	4.5	0.4
评价	相对于硅晶片的再剥离性	B	A	A	A+	A	B	A+	B	A	C

*1: 表中的 () 内的数值表示相对于保护膜形成用组合物的总量 (100 质量份) 的组成比 (单位: 质量份)。

[0436] 由表1可知,与比较例1的树脂膜形成用膜相比,在作为本发明的一个实施方式的实施例1~9中制作的树脂膜形成用膜的再剥离性优异。

[0437] 工业实用性

[0438] 本发明的一个实施方式的树脂膜形成用复合片适宜作为保护半导体芯片的背面的保护膜的形成材料、或能够粘接于晶垫部或其它部位上的粘接膜的形成材料。

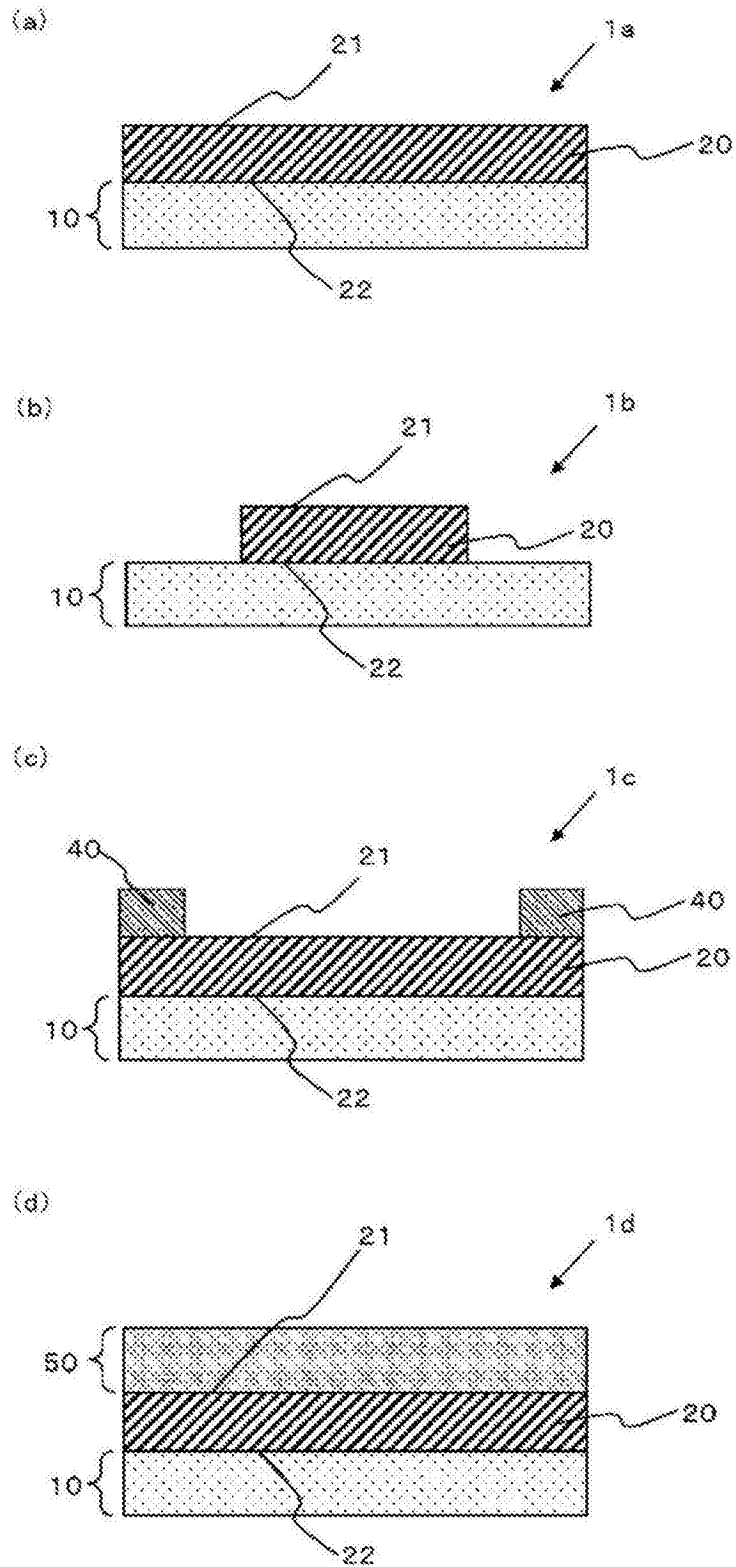


图1

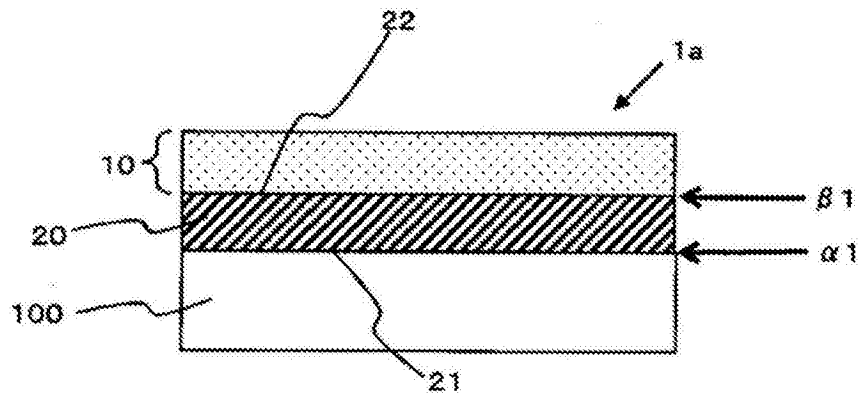


图2

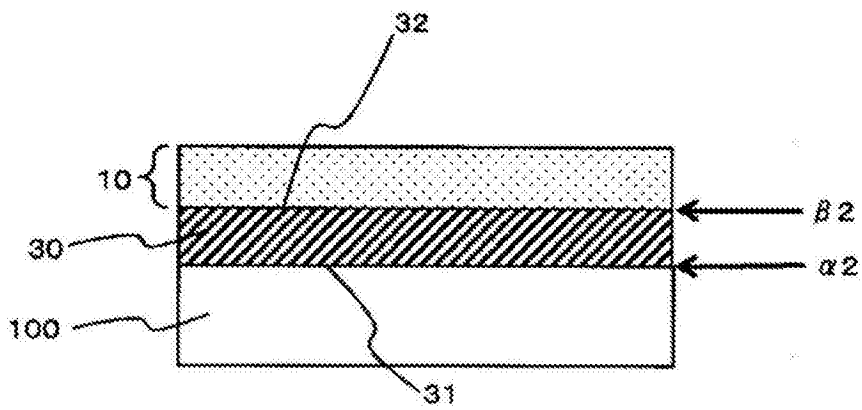


图3